



Sachstand

Einzelfragen zu Messungen von Polychlorierten Biphenylen (PCB)

Einzelfragen zu Messungen von Polychlorierten Biphenylen (PCB)

Aktenzeichen: WD 8 - 3000 - 037/18

Abschluss der Arbeit: 27. April 2018

Fachbereich: WD 8: Umwelt, Naturschutz, Reaktorsicherheit, Bildung und
Forschung

Die Wissenschaftlichen Dienste des Deutschen Bundestages unterstützen die Mitglieder des Deutschen Bundestages bei ihrer mandatsbezogenen Tätigkeit. Ihre Arbeiten geben nicht die Auffassung des Deutschen Bundestages, eines seiner Organe oder der Bundestagsverwaltung wieder. Vielmehr liegen sie in der fachlichen Verantwortung der Verfasserinnen und Verfasser sowie der Fachbereichsleitung. Arbeiten der Wissenschaftlichen Dienste geben nur den zum Zeitpunkt der Erstellung des Textes aktuellen Stand wieder und stellen eine individuelle Auftragsarbeit für einen Abgeordneten des Bundestages dar. Die Arbeiten können der Geheimschutzordnung des Bundestages unterliegende, geschützte oder andere nicht zur Veröffentlichung geeignete Informationen enthalten. Eine beabsichtigte Weitergabe oder Veröffentlichung ist vorab dem jeweiligen Fachbereich anzuzeigen und nur mit Angabe der Quelle zulässig. Der Fachbereich berät über die dabei zu berücksichtigenden Fragen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	4
2.	Polychlorierte Biphenyle	5
2.1.	Dioxin-like PCB (dl-PCB)	7
2.2.	Nicht-dioxin-like PCB (ndl-PCB)	8
2.3.	Zur Messproblematik von PCB Kongeneren	9
2.4.	PCB im Wasser	10
3.	Zu PCB-52	11
4.	Ausgewählte wissenschaftliche Publikationen zum Thema „PCB im Wasser“	12
5.	Einzelne Aspekte von PCB im Bergbau	15

1. Einleitung

Sogenannte „Polychlorierte Biphenyle“ (PCB) gelangen seit langem weltweit - oftmals zusammen mit Dioxinen - immer wieder in die Schlagzeilen. Im Gegensatz zu Dioxinen wurde PCB früher in großen Mengen industriell erzeugt. 1929 war PCB erstmals synthetisiert und danach weltweit in großen Stil produziert worden. Seit den 80er Jahren ist in den meisten Ländern PCB verboten. In Deutschland ist das Herstellen und Inverkehrbringen von PCB seit 1989 vollständig verboten: Zunächst hatten die zahlreichen negativen Eigenschaften von PCB zu einem Verbot von PCB in offenen Systemen im Jahr 1978 geführt. Seit 1989 gibt es ein vollständiges Verkehrs- und Anwendungsverbot (1989 PCB-Verbots-Verordnung, 1993 Übernahme in die Chemikalien-Verbots-Verordnung). Ein zentrales globales Abkommen zur Beendigung oder Einschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung von PCB ist das Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe. Es wird auch als Stockholm-Konvention oder POP-Konvention bezeichnet. Die Konvention wurde im Mai 2001 abgeschlossen und trat am 17. Mai 2004 in Kraft. Dennoch und trotz aller Maßnahmen des Umweltschutzes kommt PCB aufgrund der Langlebigkeit und Stoffeigenschaften weiterhin in der Umwelt vor, insbesondere in Böden und Sedimenten angereichert, und kann in die Nahrungskette von Mensch und Tier gelangen. Die akute Toxizität für Mensch und Tier wird zwar als gering eingeschätzt¹. Es kann aber langfristig durch Speicherung im Körperfett zu Störungen des Immunsystems und anderer Organfunktionen kommen.² Lebensmittel mit vergleichsweise hohen PCB-Werten können beispielsweise fettreichere Fischarten³ aus Binnengewässern sein. Die Schadstoffbelastung hängt von der Wasserqualität ab, die je nach Lebensraum stark unterschiedlich sein kann.

In der vorliegenden Dokumentation wird zunächst einleitend auf einzelne Charakteristika von PCB eingegangen und Aspekte der Messproblematik sowie das Vorkommen von PCB im Wasser im Allgemeinen angesprochen. Sodann wird auf Forschungsergebnisse und einzelne Fakten des nicht-dioxin-like PCB-52 eingegangen, ausgewählte Publikation zum Thema PCB im Wasser dargestellt und Literatur zu PCB im Bergbau zusammengetragen.

1 Quelle: http://www.chemie.de/lexikon/Polychlorierte_Biphenyle.html [zuletzt abgerufen am 12. April 2018].

2 Einleitende Informationen finden sich auf einer Informationsseite des „Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit“: Polychlorierte Biphenyle (PCB), Birgit, Zimmermann vom 26.04.2012, im Internet abrufbar unter: <https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/chemie/kontaminanten pcb/> [zuletzt abgerufen am 12. April 2018].

3 Mit dem Fettanteil steigt der PCB-Gehalt.

2. Polychlorierte Biphenyle

Polychlorierte Biphenyle (PCB) gehören zu einer Stoffgruppe, die chemisch ähnlich wie Dioxine aufgebaut sind. Insgesamt umfasst die Gruppe 209 Kongenere^{4,5}. Eine vollständige Liste unter Angabe der CASRN⁶ und des IUPAC Namens⁷ sind auf den Internetseiten der United States Environmental Protection Agency abrufbar.⁸

Die Toxizität der PCB veranlasste die EU, einen entsprechenden Rechtsrahmen für den Umgang zu schaffen. „Im Jahr 2001 verabschiedete die Europäische Union eine **Strategie zu Dioxinen und PCB**, die darauf abzielt, den Grad der Umweltbelastung durch diese Substanzen sowie deren Gehalt in Lebens- und Futtermitteln zu reduzieren, um so ein hohes Maß an Schutz für die öffentliche Gesundheit zu gewährleisten“⁹:

Food Contaminants – Dioxins and PCB - Europäische Kommission¹⁰

„Im Jahr 2001 legte die Europäische Kommission erstmals **Höchstgehalte** für Dioxine fest, die seit 2006 auch für dioxinähnliche PCB gelten. Mit Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 und Verordnung (EU) Nr. 277/2012 wurden diese Höchstgehalte [...] angepasst und außerdem Höchstgehalte für nicht dioxinähnliche PCB in Lebens- bzw. Futtermitteln festgelegt. Diese Verordnungen berücksichtigen aktuelle Daten zum Vorkommen von Dioxinen und PCB in Lebens- und Futtermitteln, die 2010 in zwei wissenschaftlichen Überwachungsberichten der EFSA veröffentlicht wurden,

4 „Kongenere sind chemische Stoffe mit der gleichen chemischen Grundstruktur, aber mit einer unterschiedlichen Anzahl und Stellung von substituierten (gebundenen) Atomen (bei Dioxinen, Furanen und PCB sind es Chloratome). Kongenere können unterschiedliche chemische, physikalische und toxikologische Eigenschaften haben. Sie treten meist als Gemisch auf.“ Quelle: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/me-dien/1968/publikationen/170210_uba_hg_dioxine_bf.pdf [zuletzt abgerufen am 12. April 2018].

5 Eine Analyse der polychlorierten Biphenyle (PCB) durch Glas-Capillar-Gas-Chromatographie aus dem Jahr 1980 findet sich in K. Ballschmiter, M. Zell: Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography; Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie January 1980, Volume 302, Issue 1, pp 20–31.

6 Chemical Abstracts Service (CAS) Registry Number (RN).

7 International verbindlich vereinbarten Richtlinien der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) zur international einheitlichen Bezeichnungsweisen für chemische Verbindungen.

8 United States Environmental Protection Agency: Table of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Congeners; im Internet abrufbar unter: <https://www.epa.gov/pcbs/table-polychlorinated-biphenyl-pcb-congeners> [zuletzt abgerufen am 12. April 2018].

9 EFSA: Informationsseite im Internet zu „Dioxine und PCB“, ohne Datum, im Internet abrufbar unter: <https://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/dioxins-and-pcbs> [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

10 Europäische Kommission: Informationsseite zu Dioxinen und PCBS, im Internet abrufbar unter: https://ec.europa.eu/food/safety/chemical_safety/contaminants/catalogue_en [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

sowie ein wissenschaftliches Gutachten der EFSA über das Vorkommen von nicht dioxinähnlichen PCB in Lebens- und Futtermitteln“:¹¹

Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 der Kommission zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln¹²,

Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Kommission zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte für Dioxine und polychlorierte Biphenyle¹³.

„Die **Überwachung der Dioxin- und PCB-Gehalte in Lebensmitteln liegt in der Zuständigkeit der Mitgliedstaaten**. Im Jahr 2010 beauftragte die Europäische Kommission die EFSA, kontinuierlich alle vorliegenden Daten zu Dioxinen und PCB in Lebens- und Futtermitteln zusammenzutragen und auszuwerten. Ferner veröffentlicht die EFSA im Rahmen dieses Mandats alle zwei Jahre einen Bericht mit einer Analyse dieser Daten“¹⁴:

Empfehlung der Kommission vom 16. November 2006 für das Monitoring der Hintergrundbelastung von Lebensmitteln mit Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und nicht dioxinähnlichen PCB¹⁵.

Im Mai 2015 veröffentlichte die EFSA eine wissenschaftliche Stellungnahme. Verschiedene Organisationen hätten Risikobewertungen von Dioxinen durchgeführt, die zu einer Reihe von gesundheitsbezogenen Richtwerten geführt hätten. In ihrer Stellungnahme werden die Ansätze des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses (SCF), des Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) und der United States Environmental Protection Agency (US EPA) und eine Ableitung eines Zahlengrenzwertes untersucht. Laut EFSA kamen SCF und JECFA zu dem Schluss, dass die kritischen Studien zur Ableitung eines gesundheitsbezogenen Richtwerts (HBGV) Tierversuche waren, während die US-EPA die menschlichen Daten auswählte. Die Organisationen leiten aufgrund verschiedener Herangehensweise unterschiedliche Empfehlungen hinsichtlich unbedenklicher Konzentrationen (sogenannten „gesundheitsbasierten Richtwerten“)

11 EFSA: Informationsseite im Internet zu „Dioxine und PCB“, ohne Datum, im Internet abrufbar unter: <https://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/dioxins-and-pcbs> [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

12 VERORDNUNG (EU) Nr. 1259/2011 DER KOMMISSION vom 2. Dezember 2011; im Internet abrufbar unter: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:320:0018:0023:DE:PDF> [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

13 VERORDNUNG (EU) Nr. 277/2012 DER KOMMISSION vom 28. März 2012; im Internet abrufbar unter: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:091:0001:0007:DE:PDF> [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

14 EFSA: Informationsseite im Internet zu „Dioxine und PCB“, ohne Datum, im Internet abrufbar unter: <https://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/dioxins-and-pcbs> [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

15 Europäische Kommission: Empfehlung der Kommission vom 16. November 2006 für das Monitoring der Hintergrundbelastung von Lebensmitteln mit Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und nicht dioxinähnlichen PCB; im Internet abrufbar unter: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32006H0794:DE:NOT> [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

ab. Angesichts der unterschiedlichen Ansätze, die in den Bewertungen der Behörden verwendet wurden, erscheint es laut EFSA angebracht, eine umfassende Risikobewertung in Hinblick auf die Gesundheit von Mensch und Tier bezüglich des Vorkommens von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Lebens- und Futtermitteln durchzuführen.¹⁶

2.1. Dioxin-like PCB (dl-PCB)

Von den 209 Kongeneren zeigen 12 dioxinähnliche Eigenschaften und werden daher als „**dioxin-like PCB (dl-PCB)**“ bezeichnet. Dieses sind die Kongenere mit den Nummern: PCB-77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189. Als PCB mit der giftigsten dioxinähnlichen Wirkung gilt PCB-126.¹⁷

Nomenklatur aller dl-PCB Kongenere:

PCB number	Structure
<i>non-ortho PCB</i>	
77	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl
81	3,4,4',5-tetrachlorobiphenyl
126	3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl
169	3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl
<i>mono-ortho PCB</i>	
105	2,3,3',4,4'-pentachlorobiphenyl
114	2,3,4,4',5-pentachlorobiphenyl
118	2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl
123	2',3,4,4',5-pentachlorobiphenyl
156	2,3,3',4,4',5-hexachlorobiphenyl
157	2,3,3',4,4',5'-hexachlorobiphenyl
167	2,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl
189	2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl

Table 1.
Nomenclature of DL-PCB
congeners and assigned TEF
by WHO in 1997 and 2005,
respectively (Van den Berg et
al. 1998, 2006)

Quelle: The Danish Environmental Protection Agency: Evaluation of health hazards by exposure to Polychlorinated bi-phenyls (PCB) and proposal of a health-based quality criterion for soil Environmental Project No. 1485, 2014; Autoren: John Christian Larsen Elsa Nielsen Julie Boberg Marta Axelstad Petersen; ISBN no. 978-87-93026-17-9.

16 EFSA, Pressemeldung: Neue Risikobewertung zu Dioxinen geplant, so EFSA, vom 29. Mai 2015; im Internet abrufbar unter: <https://www.efsa.europa.eu/de/press/news/150529> [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

17 Seite 8 in: Umweltbundesamt: Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten, Hintergrund, Februar 2017; im Internet abrufbar unter: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1968/publikationen/170210_uba_hg_dioxine_bf.pdf [zuletzt abgerufen am 12. April 2018]. (UBA 2017)

Das Umweltbundesamt hat im Februar 2017 ein umfassendes Hintergrundpapier zum Thema „Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten“ veröffentlicht.¹⁸ In einem Kapitel (8.3) wird auf die Belastung der Gewässer eingegangen. Es wird berichtet, dass an einzelnen Stellen Belastungswerte¹⁹ oberhalb der europäischen Umweltqualitätsnormen (UQN) festgestellt wurden.

2.2. Nicht dioxinähnliche PCB, non-dioxin-like PCB (ndl-PCB)

Alle anderen PCB-Kongenere zeigen hingegen keine dioxinähnlichen Eigenschaften und ein anderes toxikologisches Profil. Sie werden daher als „**nicht-dioxinähnliche PCB (engl. non dioxin like PCB, ndl-PCB)**“ bezeichnet. Zur Problematik, die toxikologischen Wirkungen von ndl-PCB zu charakterisieren, äußert sich das Bundesinstitut für Risikobewertung in einer Stellungnahme aus dem Jahr 2012 wie folgt:

„Die ndl-PCB sind mit den toxikologisch weitaus potenteren dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) und Dioxinen vergesellschaftet anzutreffen. Deshalb ist eine ausschließliche Zuordnung der toxischen Wirkungen zu den ndl-PCB in der Regel schwierig. In Tierversuchen mit individuellen ndl-PCB Kongeneren wurde hauptsächlich über Schilddrüseneffekte, Leberveränderungen, neuronale Effekte, Immuntoxizität sowie endokrine Veränderungen und reproductionstoxikologische Effekte berichtet. Als empfindlichste Zielorgane gegenüber einer ndl-PCB-Exposition wurden dabei die Leber und die Schilddrüse identifiziert. **Ein toxikologischer Grenzwert kann für ndl-PCB nicht abgeleitet werden.** Zum einen liegen zu wenige Daten zu einzelnen ndl-PCB Kongeneren vor und zum anderen kann nicht immer ausgeschlossen werden, dass auch dl-PCB oder Dioxine in den Testsubstanzen vorhanden waren, so dass eine spezifische Aussage darüber, welcher Effekt auf welche Substanz zurückzuführen ist, nicht getroffen werden kann.“²⁰

18 UBA: Hintergrundpapier: Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten; Februar 2017, im Internet abrufbar unter: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1968/publikationen/170210_uba_fg_dioxine_bf.pdf [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

19 Ebd., Seite 20: „An ausgewählten Standorten der Flussgebiete Rhein, Elbe und Donau zeigen Daten der Umweltprobenbank seit 1995 die Belastung von Fischen mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB. Hier werden jährlich Brassen, die in der Regel 8 bis 12 Jahre alt sind, an insgesamt 17 Standorten von Rhein, Saar, Donau und Elbe mit den Nebenflüssen Saale und Mulde sowie aus dem Belauer See beprobt. Analysiert werden homogenisierte Brassenfilets (Muskelhomogenate). Das sind Mischproben aus den Filets von 20 Brassen. 2014 lagen die Belastungen mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB der Brassen von sechs Flächen oberhalb der UQN. An neun Flächen waren die Werte geringer. In Brassen aus dem Stechlinsee, der als unbelastet anzusehen ist (Referenzgewässer), liegen die Gehalte etwa bei einem Zehntel der UQN. Daten aus dem Jahr 2014 zeigen Überschreitungen der Qualitätsnorm in Fischen aus dem Rhein, der Donau, der Saale und der Saar. Typisch sind insbesondere für die Donau und die Saar die im Verhältnis zu den Dioxinen deutlich höheren Gehalte an dl-PCB, wodurch die dl-PCB-TEQ bis zu 90% zur Überschreitung der Norm beitragen. Die Auswertungen der Umweltprobenbank zeigen, dass das Verhältnis von Dioxinen zu PCB generell standortspezifisch ist und sich seit 1995 kaum geändert hat. Der Trendvergleich zeigt abnehmende Trends in Brassen der Saar, des Rheins und der Elbe, sowie eine unklare Tendenz an der Donau.“

20 Quelle: BfR: Nicht-dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle (ndl-PCB) in Hühnereiern aus Niedersachsen Stellungnahme 020/2012 des BfR vom 9. Mai 2012; im Internet abrufbar unter: <http://www.bfr.bund.de/cm/343/nicht-dioxinähnliche-polychlorierte-biphenyle-ndl-pcb-in-huehnereiern-aus-niedersachsen.pdf> [zuletzt abgerufen am 12. April 2018].

Auf seinem achtzigsten Treffen bewertete der Gemeinsame FAO/WHO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe die Toxizität von nicht-dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen (ndl-PCB)²¹. Man kam zu dem Schluss, dass keiner der verfügbaren Studien zu den ndl-PCB (hierbei sind die Indikator PCB PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180 sowie PCB 128 gemeint) sich eigne, um gesundheitsbezogene Richtwerte abzuleiten oder die relative-toxische Potenz der ndl-PCB gegenüber einer Referenzverbindung zu bewerten. Daher wurde ein Vergleichsansatz mit den minimalen Effektdosen entwickelt, um die Margen der Exposition (MOEs) als Orientierungshilfe für das Gesundheitsrisiko beim Menschen aufzustellen.

2.3. Zur Messproblematik von PCB-Kongeneren

In einer durch die dänische Umweltagentur (The Danish Environmental Protection Agency) beauftragten Studie aus dem Jahr 2014 wird detailliert auf die Problematik der Messung einzelner PCB-Kongenere eingegangen.²² Prinzipiell ist es möglich, alle 209 PCB-Kongenere durch Gaschromatographie zu bestimmen. Hierbei handelt es sich aber um eine teure und zeitaufwändige Prozedur. Deswegen werden in aller Regel nur eine geringe Anzahl von PCB-Kongeneren analysiert und als Indikator für den Gesamtgehalt an PCB angesehen. Zur Frage, inwieweit diese Analysen für den Gesamtgehalt aussagekräftig sind, sind eine ganze Reihe Forschungsstudien durchgeführt worden. So fanden Schulte und Malisch (1984)²³, dass die Summe von PCB-138, 153 und 180 im Durchschnitt 61% des menschlichen Körpers betragen. Sie schlugen vor, zur Abschätzung der PCB-Belastung die Summenkonzentration mit dem Faktor 1,64 zu multiplizieren. Dieser Faktor wird von weiteren Studien gestützt. Allerdings gilt der Faktor 1,64 bei Lebensmitteln tierischen Ursprungs als umstritten. Beck und Mathar (1985)²⁴ schlugen eine Fokussierung der Analysen auf sechs PCB-Kongenere (PCB-28, 52, 101, 138, 153 und 180) vor. Die sechs einzelnen Kongenere wurden nicht aus toxikologischer Sicht ausgewählt, sondern als Indikatoren für verschiedene PCB-Muster in unterschiedlichen Probentypen. Diese sechs Kongenere werden oft als „Indikator-PCB“ bezeichnet. Weitere Untersuchungen haben ein weiteres PCB-Kongener, das dl-PCB 118, als siebten Indikator benannt. Die Analyse der ausgewählten sechs oder sieben Kongenere findet sich inzwischen in zahlreichen Rechtsvorschriften wieder. Dabei sind die Abschätzungen

21 Siehe hierzu die Publikation: WHO: Safety evaluation of certain food additives and contaminants Supplement 1: Non-dioxin-like polychlorinated biphenyls <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/246225/9789241661713-eng.pdf;jsessionid=8FA306950CD072FBDB89DDC293D398D3?sequence=1> und: http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/fr/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fwork-space.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FMeetings%252FCX-735-11%252FWD%252Fc11_13.pdf [zuletzt abgerufen am 17. April 2018].

22 Ebd., Seite 10f.

23 Schulte E and Malisch R (1984). Calculation of the real PCB content in environmental samples. II. Gas chromatographic determination of the PCB concentration in human milk and butter. Z Anal Chem 319, 54-59.

24 Beck, H. and Mathar, W. 1985. Analysenverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCBEinzelkomponenten in Lebensmitteln. Bundesgesundhbl 28:1-12.

unterschiedlich zu bewerten, abhängig davon, ob es sich um Lebensmittel (besonders fettreiche Lebensmittel) oder beispielsweise Raumluft handelt.²⁵

2.4. PCB im Wasser

Die vorherrschende Quelle von PCB in Oberflächengewässer ist die atmosphärische Ablagerung. Allerdings kommt sedimentgebundenes PCB auch durch Wiederauflösung zustande. PCB im Wasser wird durch Diffusion und Strömung transportiert. Höher chlorierte Kongenere sorbieren²⁶ mit größerer Wahrscheinlichkeit als niedrig chlorierte, die dazu neigen, sich zu verflüchtigen. Auch werden sie durch Konzentration in der Biota dem Wasser entzogen.²⁷ PCB neigt dazu, sich in Sedimenten wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit anzureichern. Vorläufige Schätzungen der Halbwertszeiten der Degradation in der Natur beziffern Halbwertszeiten in Wasser und Sedimenten von ca. 30 Jahren bis hin zu um die 200 Jahre.²⁸ Die Konzentration im Trinkwasser ist zumeist niedrig (im Allgemeinen unter 0,1 µg/l).²⁹

In der Schweiz wurde, ausgehend von der Beobachtung, dass in einzelnen Schweizer Fliessgewässern eine erhöhte Belastung mit polychlorierten Biphenylen (PCB) festgestellt worden war und die dafür verantwortlichen Emissionsquellen zunächst unbekannt waren, eine Studie zur Evaluation einer geeigneten Methode zur Messung der Konzentrationen von PCB und Dioxinen auf längeren Fliessstrecken in Gewässern in Auftrag gegeben. Diese wurde 2016 unter dem Titel „Messung von PCB und Dioxinen in Fliessgewässern“ veröffentlicht.³⁰ Hierin heisst es in Hinblick auf den Zustand der Belastung in Fliessgewässern in der Schweiz: „In Fischen aus der Saane im Kanton Freiburg wurden im Jahr 2007 stark erhöhte Gehalte an dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) gemessen. Die Werte übertrafen die damals gültigen Höchstgehalte der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV) für dl-PCB und Dioxine von 8 pg WHO-TEQ/g Frischgewicht (FG) zum Teil um mehr als das Zehnfache. Diese alarmierend hohen Gehalte waren Anlass für eine Erhebung über die Belastung von Schweizer Gewässern mit PCB und Dioxinen. In einer Analyse

25 Siehe hierzu Seite 11 in: The Danish Environmental Protection Agency: Evaluation of health hazards by exposure to Polychlorinated bi-phenyls (PCB) and proposal of a health-based quality criterion for soil Environmental Project No. 1485, 2014; Autoren: John Christian Larsen Elsa Nielsen Julie Boberg Marta Axelstad Petersen; ISBN no. 978-87-93026-17-9.

26 Sorption: Anreicherung eines Stoffes.

27 ATSDR (2000). Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (Update). U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

28 MST (2000). Substance flow analysis for dioxins in Denmark. Environmental project no. 570. Erik Hansen (COWI). Ministry of Environment and Energy, Danish Environmental Protection Agency.

29 ATSDR 2000 und siehe hierzu auch Seite 14 in: The Danish Environmental Protection Agency: Evaluation of health hazards by exposure to Polychlorinated bi-phenyls (PCB) and proposal of a health-based quality criterion for soil Environmental Project No. 1485, 2014; Autoren: John Christian Larsen Elsa Nielsen Julie Boberg Marta Axelstad Petersen; ISBN no. 978-87-93026-17-9.

30 Bundesamt für Umwelt BAFU: Messung von PCB und Dioxinen in Fliessgewässern; 2016; im Internet abrufbar unter: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/chemikalien/publikationen-studien/publikationen/messung-pcb-dioxinen-fliessgewaessern.html> [zuletzt abgerufen am 18. April 2018].

von 1300 Datensätzen zeigte sich zunächst, dass der Grossteil der Fische aus Schweizer Gewässern nicht übermäßig mit PCB und Dioxinen belastet ist. Insbesondere ist die Belastung der in den Handel gelangenden Speisefische Egli (Flussbarsch) und Felchen aus Schweizer Mittelseen unproblematisch. Im Verlauf der Untersuchungen wurden jedoch in Fischen aus weiteren Gewässern ebenfalls erhöhte PCB-Gehalte festgestellt. So wurden in Fischen aus der Birs im Abschnitt zwischen Choindez (Kanton Jura) und Münchenstein (Kanton Basel-Landschaft) Konzentrationen von bis zu 60 pg WHOTEQ/g FG gemessen. Im Gegensatz zur Situation in der Saane, wo die ehemalige Deponie «La Pila» als Kontaminationsquelle bereits identifiziert worden war, war die PCB-Quelle im Bereich der Birs zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt.³¹ Ziel der Studie war die Ableitung und Evaluation einer geeigneten Beprobungsmethode für die Zukunft. „Die erarbeitete Methodenempfehlung sollte die künftige Beprobung von Oberflächensedimenten standardisieren und somit durch eine einheitliche Durchführung reproduzierbare Resultate liefern, so dass ein Vergleich der Sedimentbelastung von unterschiedlichen Standorten möglich ist.“³²

3. Zu PCB-52

In der bereits erwähnten dänischen Studie zu PCB aus dem Jahre 2014³³ werden Fakten zur Toxizität von PCB-52 wie folgt zusammengetragen³⁴:

PCB-52 findet sich als Verunreinigung in der menschlichen Milch, wird aber von der EFSA als „geringfügig“ bewertet (EFSA 2005³⁵). Eine mittlere Konzentration von 0,32 ng PCB-52/g Fett in der Muttermilch würde einer mittleren (Median) menschlichen Körperbelastung von 0,064 µg/kg Körpergewicht entsprechen, unter der Annahme, dass der menschliche Körper 20% Fett enthalte. Tanabe et al. (1981)³⁶ berichten über die Eliminationshalbwertszeit bei männlichen Wistar-Ratten von 0,89 Tagen.

Zur östrogenen Wirkung wird angegeben: In Rattenexperimenten konnte unter PCB-52 eine signifikante Zunahme der Gebärmuttergewichte und eine Erhöhung der uterinen 3H-Thymidin-Markierung festgestellt werden. In einer Studie zur Auswirkung von PCB-52 auf Mäuse wurde dies allerdings nicht festgestellt.

31 Ebd., Seite 8.

32 Ebd., Seite 9.

33 The Danish Environmental Protection Agency: Evaluation of health hazards by exposure to Polychlorinated biphenyls (PCB) and proposal of a health-based quality criterion for soil Environmental Project No. 1485, 2014; Autoren: John Christian Larsen Elsa Nielsen Julie Boberg Marta Axelstad Petersen; ISBN no. 978-87-93026-17-9.

34 Übersetzung durch den Autor der vorliegenden Arbeit.

35 EFSA (2005). Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the food chain on a request from the Commission related to the presence of non dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. Adopted on 8 November 2005. The EFSA Journal (2005) 284, 1-137.

36 Tanabe S, Nakagawa Y and Tatsukawa R (1981). Absorption efficiency and biological half-life of individual chlorobiphenyls in rats treated with Kanechlor products. Agric Biol Chem 45, 717-726.

In der dänischen Studie³⁷ wird berichtet, dass keine Auswirkungen auf das Immunsystem bei weiblichen Sprague Dawley Ratten festgestellt werden konnte. Auch ein Trend zur Reduzierung von B-Zellen erreichte keine statistische Signifikanz. Allerdings wurden spezifische Effekte (Rückgang der Lymphozyten und B-Zellen) durch die Kombination mit einem anderen Kongener verstärkt.

Im Mausexperiment konnten Veränderungen im spontanen motorischen Verhalten, Lernen, Gedächtnis und Gehirn-Biochemie festgestellt werden. Im Rattenexperiment zeigten neurologische Studien, dass in den Nachkommen Veränderungen durch PCB-138 und 180 auftreten, aber nicht durch PCB-52. PCB-52 beeinträchtigte die Motorik und Koordination.

Spezifische gesundheitliche Auswirkungen von PCB-52 in Abhängigkeit einer bestimmten Konzentration in Oberflächengewässern konnten im Rahmen dieses Sachstandes nicht gefunden werden.

In der Oberflächengewässerverordnung (2016) Anlage 6³⁸ ist PCB-52 mit folgenden Werten für oberirdische Gewässer im Binnen- und Küstenbereich sowie in Übergangsgewässern angegeben:

Jahresdurchschnittskonzentration der Umweltqualitätsnorm in der Wasserphase: 0,0005 µg/L,

Jahresdurchschnittskonzentration der Umweltqualitätsnorm in Schwebstoffen und Sediment: 0,002 mg/kg (Trockensubstanz).

4. Ausgewählte wissenschaftliche Publikationen zum Thema „PCB im Wasser“

Polychlorinated biphenyls (PCB) and proposal of a health-based quality criterion for soil³⁹

Die dänische EPA hat eine Dokumentation für ein gesundheitsbezogenes Qualitätskriterium im Boden für PCB in Auftrag gegeben. Hierbei wurden schwerpunktmässig diejenigen PCB-Kongener untersucht, die in kontaminierten Böden relevant sind: Diese waren in der beauftragten Studie PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153 und 180. In dieser Studie wird wie bereits in der vorliegenden Arbeit an verschiedenen Stellen zitiert, auf Aspekte der Messproblematik von PCB, auf das allgemeine Vorkommen in der Umwelt, Toxizität, rechtliche Regulierungen und die Charakterisierung einzelner ausgewählter PCB eingegangen.

³⁷ The Danish Environmental Protection Agency: Evaluation of health hazards by exposure to Polychlorinated biphenyls (PCB) and proposal of a health-based quality criterion for soil Environmental Project No. 1485, 2014; Autoren: John Christian Larsen Elsa Nielsen Julie Boberg Marta Axelstad Petersen; ISBN no. 978-87-93026-17-9.

³⁸ BGBL. I 2016,1410 – 1413; Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) Anlage 6 (zu § 2 Nummer 6, § 5 Absatz 5 Satz 1 und 2, § 10 Absatz 2 Satz 1) Umweltqualitätsnormen für flussgebietsspezifische Schadstoffe zur Beurteilung des ökologischen Zustands und des ökologischen Potenzials https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/anlage_6.html [zuletzt abgerufen am 17. April 2017].

³⁹ The Danish Environmental Protection Agency: Evaluation of health hazards by exposure to Polychlorinated biphenyls (PCB) and proposal of a health-based quality criterion for soil Environmental Project No. 1485, 2014; Autoren: John Christian Larsen Elsa Nielsen Julie Boberg Marta Axelstad Petersen; ISBN no. 978-87-93026-17-9.

Contaminant levels in the European eel (*Anguilla anguilla*) in North Rhine-Westphalian rivers⁴⁰

In dieser Studie wurden insgesamt 119 Aale von 13 Probenahmestellen auf polychlorierte Dibenz-p-Dioxine und Furane (PCDD/PCDF), polychlorierte Biphenyle (PCB), polybromierte Diphenylether (PBDEs), Quecksilber, Perfluorooctansulfonat (PFOS) und Hexachlorbenzol (HCB) untersucht. Nordrhein-Westfälische Aale zeigen einen sehr hohen Anteil an Schadstoffen, der mit dem anderer Aale anderer europäischer Gewässer vergleichbar ist. Die Schadstoffbelastung von Aalen aus Nordrhein-Westfalen ist zwar für einige Schadstoffe rückläufig, aber immer noch sehr hoch. Aufgrund der hohen Schadstoffgehalte sind laut Autoren der Publikation Aale aus den untersuchten Flüssen nicht geeignet für menschliche Ernährung. Darüber hinaus bewegen sich die Konzentrationen endokrin wirksamer Schadstoffe wie PCB, PCDD/PCDFs und PBDEs in den Aalen in einem Bereich, der schädliche Auswirkungen auf die Aalpopulationen haben könnte. Die mit Abstand höchsten PCB-Konzentrationen wurden für Aale aus der Ruhr (mittlere Konzentrationen von 1.630 ng/g) ermittelt, ein Gebiet mit Bergbau-Vergangenheit, so die Autoren.⁴¹

Polychlorinated biphenyls: New evidence from the last decade⁴²

Der Literaturübersichtsartikel stellt Tier- und Humandaten, die in der U.S. National Library of Medicine zwischen 2000-2010 zitiert wurden, zum Thema polychlorinierte Biphenyle zusammen. Hierbei konstatieren die Autoren, dass in Tierversuchen die Exposition gegenüber einer kommerziellen Mixtur von der PCB (sog. A1221) zu einer signifikanten Veränderung des luteinisierenden Serumhormons führt. Die Auswirkungen waren in der F2-Generation (zweite Nachkommengeneration) stärker ausgeprägt, insbesondere im Hinblick auf die Schwankungen der Hormone und des reproduktiven Gewebes über den gesamten Östrogenzyklus. Morphologische Analysen des Hirngewebes von Ratten, die der Mixtur A1254 ausgesetzt waren, bestätigen frühere Arbeiten, die Wachstums-Auswirkungen gezeigt hatten. Auch eine Auswirkung auf die Prostatagröße und Spermienanzahl durch eine PCB-Exposition wurde berichtet. Die epidemiologischen Daten zeigten einen Zusammenhang zwischen Diabetes mellitus-Prävalenz und erhöhten Konzentrationen von PCB-153. Zusätzlich wurden pränatale PCB-Expositionstudien mit einem kleineren Thymusindex bei der Geburt in Verbindung gebracht und könnten die Immunantwort auf Impfungen bei Kindern und die Resistenz gegen Atemwegsinfektionen negativ beeinflussen. Die Autoren schlußfolgern: Da PCB und ihre Metaboliten potenzielle Gesundheitsrisiken darstellten, sei es wichtig, die mit einzelnen PCB, PCB-Mischungen und PCB-Metaboliten verbundenen Risikofaktoren zu verstehen.

⁴⁰ Barbara Guhl, Franz-Josef Stürenberg, Gerhard Santora: Contaminant levels in the European eel (*Anguilla anguilla*) in North Rhine-Westphalian rivers; Guhl et al. Environmental Sciences Europe 2014, 26:26; im Internet abrufbar unter: <http://www.enveurope.com/content/26/1/26> [zuletzt abgerufen am 17. April 2017].

⁴¹ Ebd., Seite 5/16.

⁴² Obaid Faroone, Patricia Ruiz: Polychlorinated biphenyls: New evidence from the last decade; Toxicol Ind Health. 2015 Jun 8. pii: 0748233715587849.

Dioxins, DL-PCB and NDL-PCB accumulation profiles in livers from sheep and cattle reared in North-western Italy⁴³

Der Mensch ist hauptsächlich durch Erzeugnisse tierischen Ursprungs Dioxinen und dioxinähnlichem PCB ausgesetzt. Insbesondere in Schafprodukten, und hier besonders in der Leber, wurden vergleichsweise hohe dl-PCB-Werte gemessen. In der Studie wurden Schaf- und Rinderleber in Gebieten ohne bekannte Dioxin- oder dl-PCB-Kontaminationsquellen untersucht. Keine der Schaf- und Rinderproben überschritt die aktuellen Maximalgrenzwerte für dl-Verbindungen.⁴⁴ In der Leber von Schafen waren die Werte allerdings bis zu fünf mal höher als bei Kühen. Es konnten keine statistisch signifikanten Unterschiede in der Gesamtzahl der ndl-PCB Kongenere festgestellt werden. Den größten Anteil machten die Penta- und Hexa-chlorierten PCDFs und PCB-126 aus. Die Ergebnisse bestätigen die erhöhte Bioakkumulation in der Schafsleber in Hinblick auf dl-Verbindungen auch bei Mutterschafen, die in Gebieten ohne bekannte Quellen für PCDD/Fs oder DL-PCB aufgezogen wurden.

An overlooked environmental issue? A review of the inadvertent formation of PCB-11 and other PCB congeners and their occurrence in consumer products and in the environment⁴⁵

In dem Übersichtsartikel wird auf PCB-Belastungen in Prozessen der Pigmentherstellung eingegangen. Dabei spielen die PCB: PCB-11, PCB-28, PCB-52, PCB-77 sowie PCB-209 eine besondere Rolle. Neben den Umweltemissionen über Punktquellen, insbesondere im Zusammenhang mit industriellen und kommunalen Abwässern, scheinen der atmosphärische Transport für die globale Verteilung von PCB-11 von Bedeutung zu sein. So sei PCB-11 auch in den polaren Regionen nachgewiesen worden. Die weltweiten Luftkonzentrationen erscheinen relativ gleichmäßig, aber in städtischen und industrialisierten Gebieten seien Maxima gefunden worden. Daten über die Aufnahme und Anreicherung von PCB-11 in der Nahrungskette seien bislang nicht eindeutig. Die Exposition des Menschen könne sowohl durch den direkten Kontakt mit Konsumgütern als auch durch die Allgegenwart von PCB-11 in der Umwelt entstehen.

Survey on the presence of non-dioxine-like PCB (NDL-PCB) in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) stranded in south Mediterranean coasts (Sicily, Southern Italy)⁴⁶

43 A. Benedetto et al.: Dioxins, DL-PCB and NDL-PCB accumulation profiles in livers from sheep and cattle reared in North-western Italy; 8. März 2016; <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.101> 0045-6535/© 2016 Elsevier Ltd.

44 Hierbei beziehen sich die Autoren auf die EU-Verordnung: Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006.

45 Katrin Vorkamp: An overlooked environmental issue? A review of the inadvertent formation of PCB-11 and other PCB congeners and their occurrence in consumer products and in the environment; Sci Total Environ. 2016 Jan 15;541:1463-1476. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.019. Epub 2015 Nov 11.

46 G. Cammillieri: Survey on the presence of non-dioxine-like PCBs (NDL-PCBs) in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) stranded in south Mediterranean coasts (Sicily, Southern Italy). Environ Toxicol Chem. 2017 Nov;36(11):2997-3002. doi: 10.1002/etc.3866. Epub 2017 Jul 26.

In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass ndl-PCB in Meeresschildkröten (vor der sizilianischen Küste) zu finden ist und sich diese aufgrund ihrer spezifischen biologischen und ökologischen Eigenschaften als wertvoller Indikator für die Schadstoffbelastung in der Meeresumwelt einsetzen lassen.

5. Einzelne Aspekte von PCB im Bergbau

Die US-amerikanische Environmental Protection Agency hat 2003 einen Konferenzbeitrag⁴⁷ publiziert, in dem von der **Dokumentation PCB-haltiger elektrischer Geräte in untertägigen Bergwerken** während Mineninspektionen der letzten 20 Jahre berichtet wird. PCB-haltige Elektrogeräte seien in Bergwerken auf der ganzen Welt zu finden, weil die elektrischen Systeme in Bergwerken den gleichen allgemeinen Mustern folgten wie in anderen Industrien. Es wird vorhergesagt, dass es **weltweit zu Grundwasser-Kontamination in Bergbaugebieten** kommen werde.

Das Freisetzungspotenzial von PCB wird in einem „**Gutachten zur Prüfung möglicher Umweltauswirkungen des Einsatzes von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlebergwerken in NordrheinWestfalen**“⁴⁸ untersucht. Das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz und das Ministerium für Wirtschaft, Energie, Industrie, Mittelstand und Handwerk in NRW haben Mitte 2015 ein zweiteiliges Gutachten in Auftrag gegeben, „um zu prüfen, ob vom früheren Einsatz von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung (BHV, auch Bergversatz genannt) im Steinkohlenbergbau und von den dort früher eingesetzten PCB-haltigen Betriebsstoffen und entsprechender Ersatzstoffe eine Gefahr für Mensch und Umwelt ausgeht.“⁴⁹ Während der erste Teil 2017 vorgelegt wurde, wird der zweite für Mitte 2018 erwartet. In dem Gutachten heißt es:

„PCB wird über das Grubenwasser auf zweierlei Arten aus den Bergwerken ausgetragen. 1. Der wichtigste Pfad ist das an Feinmaterial (Schweb) partikelgebundene PCB. [...] 2. Darüber hinaus ist PCB auch in geringem Maße im Grubenwasser löslich (ca. 5 ng/L). [...] Der gelöste Anteil an PCB im Grubenwasser kann untertage nicht maßgeblich beeinflusst werden. Auch bei einer „Reinigung“ der wenigen noch zugänglichen Bereiche beim Rückzug ist auf Jahrhunderte noch ausreichend PCB in den Grubenbauen zur Lösung im Grubenwasser vorhanden. Lediglich beim Einstau größerer Flächen an Grubenbauen außerhalb der „PCB-Zeit“ und ohne oder mit geringer PCB-Belastung ergäbe sich wahrscheinlich wieder eine Rücksorption der gelösten PCB aus dem Wasser in das Sediment, da es dann einen Konzentrationsunterschied zwischen dem gelöstem PCB im Grubenwasser, dem PCB-belastetem Schweb und dem PCB-freiem Sediment gibt, der wieder ausgeglichen wird. Der Anteil an partikelgebundenem PCB (Schweb) hängt vor allem von

47 Mine design, operations & Closure Conference, Polson, Montana, April 27- May 1, 2003.

48 Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: Gutachten zur Prüfung möglicher Umweltauswirkungen des Einsatzes von Abfall- und Reststoffen zur Bruch-Hohlraumverfüllung in Steinkohlenbergwerken in NordrheinWestfalen; Januar 2017; Im Internet abrufbar unter: http://www.umweltauswirkungen-utv.de/gutachten_1/Endbericht.pdf

49 Informationen der Landesregierung NRW: Gutachtenentwurf zum Bergversatz und Umweltauswirkung von PCB; vom 13. Januar 2017; im Internet abrufbar unter: <https://www.land.nrw/de/pressemitteilung/landesregierung-legt-gutachtenentwurf-zum-bergversatz-und-umweltauswirkung-von-pcb> [zuletzt abgerufen am 17. April 2017].

der Strömungsgeschwindigkeit des Grubenwassers in den noch offenen Strecken ab. Vor allem durch das schnelle Fließen des Grubenwassers in nicht eingestauten Grubenbereichen werden PCB-belastete Partikel erodiert. Untergeordnet kann es auch in bereits wassergefüllten Strecken bei ungünstigen Verhältnissen (große Fließmengen, kleine Querschnitte) zu höheren Geschwindigkeiten und zur Erosion von Partikeln kommen.“⁵⁰
