

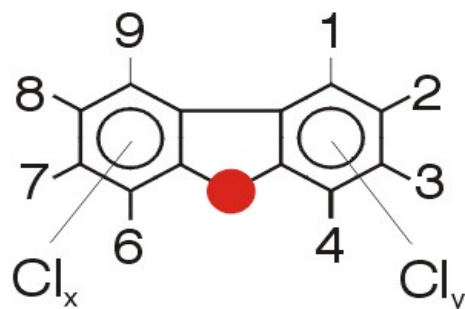
Dr. Stephan Hamm



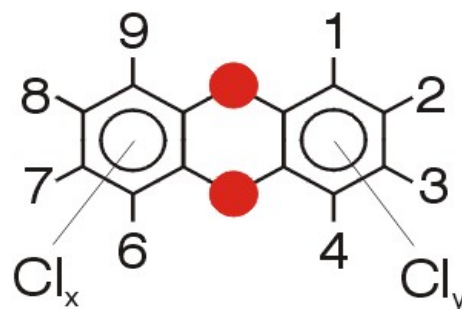
“Erweiterung der Dioxin-TEQ Betrachtung um dioxinähnliche PCB”

Vortrag im Rahmen des BUA Workshops „Auf den Spuren von Spuren“
Münster, 7. September 2015





PCDF
Polychlorierte Dibenzofurane



PCDD
Polychlorierte Dibenzo(p)dioxine

$$x = 0 - 4; y = 0 - 4; 1 \leq x + y \leq 8$$

Homologue group of PCDF/Ds	Number of Chlorine atoms	Number of PCDF Isomers (2,3,7,8-subst. Congeners)	Number of PCDD Isomers (2,3,7,8-subst. Congeners)
MonoCDF/Ds	1	4 (-)	2 (-)
DiCDF/Ds	2	16 (-)	10 (-)
TriCDF/Ds	3	28 (-)	14 (-)
TetraCDF/Ds	4	38 (1)	22 (1)
PentaCDF/Ds	5	28 (2)	14 (1)
HexaCDF/Ds	6	16 (4)	10 (3)
HeptaCDF/Ds	7	4 (2)	2 (1)
OctaCDF/Ds	8	1 (1)	1 (1)
	Congeners	135 (10)	75 (7)

Anzahl möglicher
Isomere (Kongenerere)
pro Chlorierungsgrad

7 polychlorierte Dibenzo(p)dioxine (PCDD)

2378-TetraCDD

12378-PentaCDD

123478-HexaCDD

123678-HexaCDD

123789-HexaCDD

1234678-HeptaCDD

12346789-OctaCDD

10 polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)

2378-TetraCDF

12378-PentaCDF

23478-PentaCDF

123478-HexaCDF

123678-HexaCDF

123789-HexaCDF

234678-HexaCDF

1234678-HeptaCDF

1234789-HeptaCDF

12346789-OctaCDF

Wirkmechanismus der PCDD/F am Beispiel 2378-TCDD (1)

Die toxische Wirkung der PCDD/F beruht auf der Eigenschaft als Ligand an den sog. Ah-Rezeptor binden zu können

Ah-Rezeptor = Arylhydrocarbon Rezeptor (Dioxin-Rezeptor)

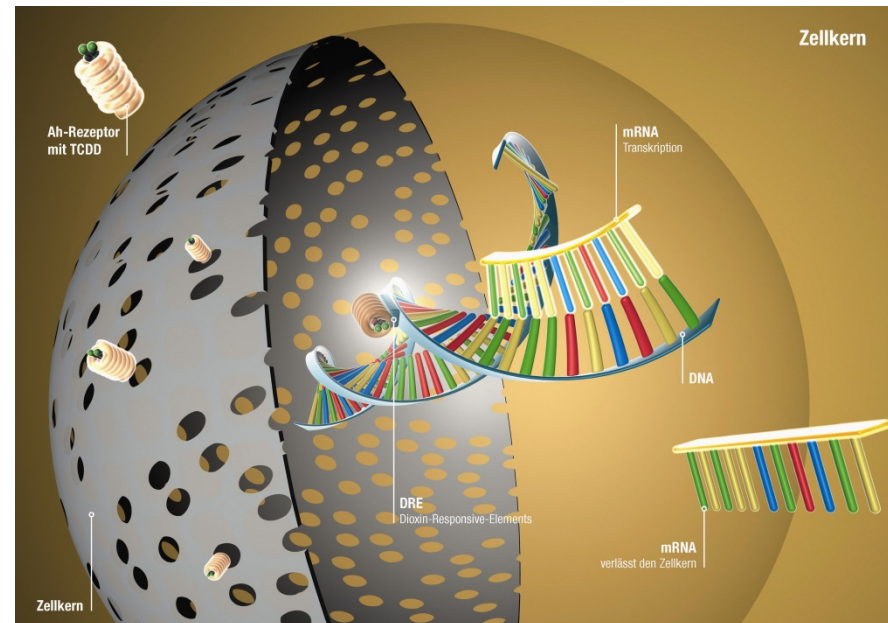
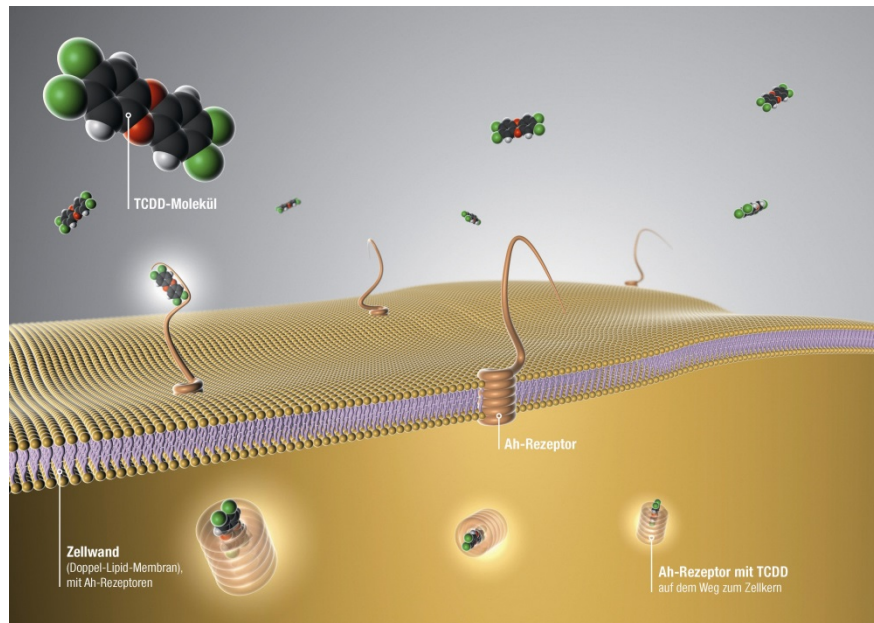
Die höchste Bindungsaktivität haben die 2378-substituierten planaren Dioxin und Furan Kongenere (z.B. 2378-TCDD)

Nach Bindung der PCDD/F und Aktivierung des Substrat-Rezeptor-Komplexes dringt dieser in den Zellkern ein

Im Zellkern dockt der Komplex an eine von vielen dioxinempfindlichen Bindungsstellen der DNA, den sog.

DRE = Dioxin-Response-Elements

Die DNA wird daraufhin durch messenger-RNA (m-RNA) an bestimmten Stellen abgelesen ("Transskription"). Die m-RNA trägt die Information für ein Genprodukt in das Cytoplasma



Wirkmechanismus der PCDD/F am Beispiel 2378-TCDD (2)

Die transkribierten mRNAs bewirken im Cytosol der Zelle, die Bildung verschiedener Proteine und Enzyme, die zu einer Vielzahl von biologischen Effekten führen

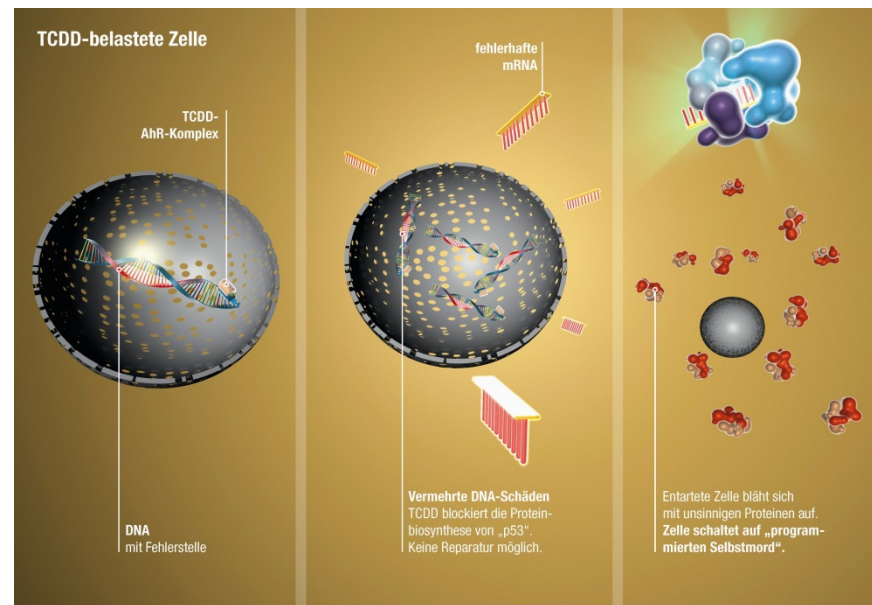
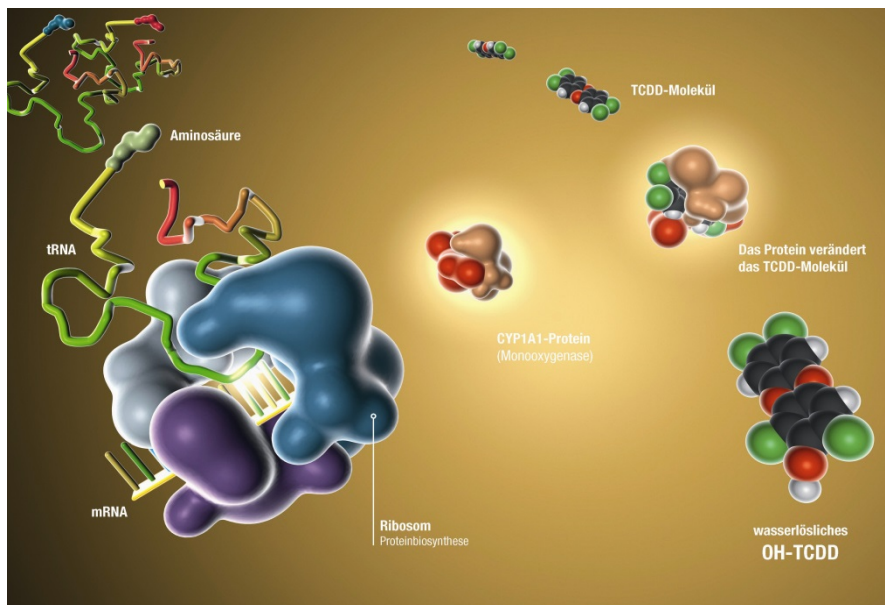
Insbesondere wird spezifisch das für den Fremdstoffabbau zuständige CYP1A-Protein (Cytochrom P₄₅₀-abhängige Monooxygenasen) neu gebildet (Biomarkerfunktion)

2378-TCDD ist der stärkste bekannte Induktor für CYP1A
Der Abbau von TCDD verläuft über einen Cl-shift und anschließender Hydroxylierung; Abbau ist beim Menschen extrem langsam, d.h. TCDD ist im Körper "persistent"

DNA-Schäden werden in normalen Zellen durch das sog. p53-Protein erkannt und eine Reparatur veranlasst.

Das AhR-gebundene TCDD an der DNA kann die Reparatur-Gene blockieren und verhindert somit die Reparatur einer defekten DNA, oder anders gesagt: TCDD unterdrückt die natürliche Immunreaktion !

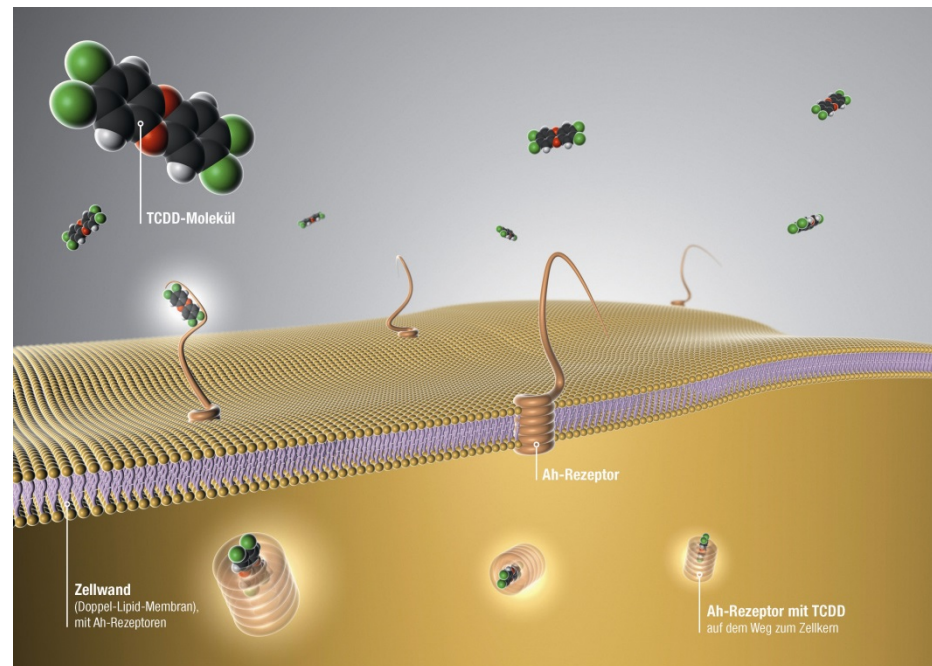
Nun schalten die Zellen auf den programmierten Selbstmord, aber das AhR gebundenes TCDD blockiert den Auslöser und aus einer entarteten Zelle kann ein Tumor und letztendlich Krebs entstehen.



Einige toxikologische und ökotoxikologische Aspekte der „Dioxine“

- Das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo(p)dioxin (TCDD, Seveso Dioxin) gilt allgemein als eine der toxischsten jemals synthetisierten Verbindungen (auch natürlich vorkommend)
Akute Toxizität: KCN 10.000 x < **TCDD** 10.000 x < Tetanus-Toxin (LD50)
- **Chronische Toxizität:** Als Folge andauernder Einwirkung geringer PCDD/F Dosen werden beim Menschen verschiedene Effekte beobachtet: Beeinträchtigung des Immunsystems und des Hormonhaushalts, reproduktionstoxische Wirkung, krebserzeugende Wirkung (TCDD)
- Dioxine sind auf Grund ihrer ungewöhnlich hohen chemischen und biologischen Stabilität als **persistent** einzustufen (—> PCDD/F und PCB gehören zu den sog. **POPs** "Persistent Organic Pollutants") und haben wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit und hohen Lipophilie ein großes Potenzial zur **Bioakkumulation** und **Biomagnifikation**
- Mensch, Säugetiere und Fisch akkumulieren „Dioxine“ vornehmlich in der **Leber** und im **Fettgewebe**. Beim Menschen erfolgt die Aufnahme der „Dioxine“ zu **ca. 95 % über die Nahrung**. Die Hauptquelle sind tierische Nahrungsmittel wie Fisch, Eier, Milch oder Käse
- Das Europäische „Scientific Committee on Food“ (SCF) hat 2001 für eine tolerable wöchentliche Aufnahme von "Dioxinen" einen **TWI von 14 pg TEQ/kg Körpergewicht** formuliert
- In 2002 war laut SCF davon auszugehen, dass noch ein beträchtlicher Teil der europäischen Bevölkerung den **TWI-Wert überschreitet**. Daraus resultierte eine stringente europäische Gesetzgebung zur **Begrenzung der „Dioxine“ in Lebensmitteln und Futtermitteln**. Aktuell kann nach dem Bundesinstitut für Risikobewertung (**BfR**) für Deutschland von einer täglichen oralen Aufnahme von 1 -2 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag ausgegangen werden

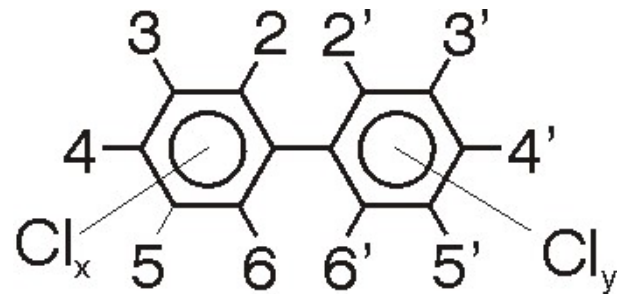
- Können weitere Umweltkontaminanten an den Ah-Rezeptor binden und damit ebenfalls das toxische Wirkprofil der Dioxine/Furane entfalten ?
- Wenn ja, wie ist deren Relevanz im Verhältnis zu der durch PCDD/F verursachten Toxizität ?



- **Dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dl-PCB)**
 - Das dioxin-toxische Potential einiger PCB Kongenere war schon länger bekannt
 - In 1997 erstmals Ableitung allgemein akzeptierter TE-Faktoren für 12 PCB durch die WHO
 - In der Folge zunehmende Einbeziehung der dl-PCB in gesetzliche Regelungen
 - In 2005 Revision der TE-Faktoren für PCDD/F und dl-PCB durch die WHO

- „Kandidaten“ mit möglicherweise relevantem dioxinähnlichen toxischen Potential
nach Van den Berg et. al 2006 und U.S. EPA 2010
 - **PCB 37 (3,4,4'-Trichlorbiphenyl)**
 - **Polybromierte Dibenzo(p)dioxine und Dibenzofurane (PBDD/F)**
 - **Gemischthalogenierte Dibenzo(p)dioxine und Dibenzofurane (PHDD/F)**
 - **Polybromierte Biphenyle (PBB)**
 - **Polychlorierte und polybromierte Naphthaline**

- **Relevanz-Betrachtung hier: dioxinähnliche PCB**

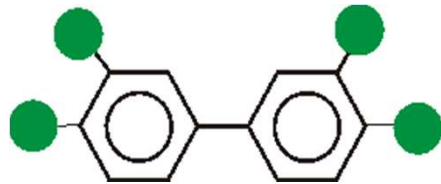


Polychlorierte Biphenyle (PCB) $0 \leq x \leq 5; 0 \leq y \leq 5; 1 \leq x + y \leq 10$

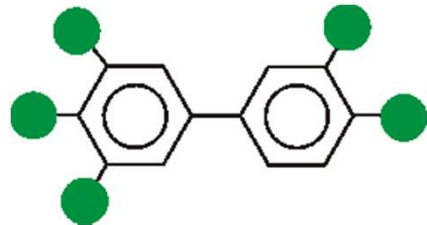
Homologue group	Number of Chlorine atoms (x + y)	Number of possible PCB Isomers (PCB isomers with TEFs)
Monochlorobiphenyls	1	3
Dichlorobiphenyls	2	12
Trichlorobiphenyls	3	24
Tetrachlorobiphenyls	4	42 (2)
Pentachlorobiphenyls	5	46 (5)
Hexachlorobiphenyls	6	42 (4)
Heptachlorobiphenyls	7	24 (1)
Octachlorobiphenyls	8	12
Nonachlorobiphenyls	9	3
Decachlorobiphenyls	10	1
	Congeners	209

Anzahl möglicher
Isomere (Kongenere)
pro Chlorierungsgrad

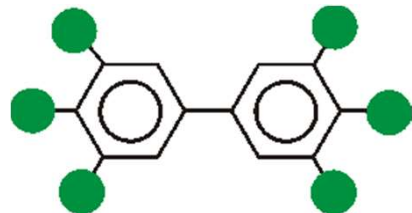
non-ortho PCB bzw. coplanare PCB bzw. dioxinähnliche PCB



PCB # 77 (3,3',4,4'-TetraCB)



PCB # 126 (3,3',4,4',5-PentaCB)



PCB # 169 (3,3',4,4',5,5'-HexaCB)

12 dioxinähnliche PCB Kongenere

Dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle (dl-PCB)*	
non-ortho PCB	
PCB 77	3,3',4,4' – Tetrachlorbiphenyl
PCB 81	3,4,4',5 – Tetrachlorbiphenyl
PCB 126	3,3',4,4',5 – Pentachlorbiphenyl
PCB 169	3,3',4,4',5,5' – Hexachlorbiphenyl
mono-ortho PCB	
PCB 105	2,3,3',4,4' – Pentachlorbiphenyl
PCB 114	2,3,4,4',5 – Pentachlorbiphenyl
PCB 118	2,3',4,4',5 – Pentachlorbiphenyl
PCB 123	2',3,4,4',5 – Pentachlorbiphenyl
PCB 156	2,3,3',4,4',5 – Hexachlorbiphenyl
PCB 157	2,3,3',4,4',5' – Hexachlorbiphenyl
PCB 167	2,3',4,4',5,5' – Hexachlorbiphenyl
PCB 189	2,3,3',4,4',5,5' – Heptachlorbiphenyl

* auch WHO-PCB genannt

TE-Faktoren für PCDD/F und dioxinähnliche-PCB

Polychlorierte Dioxine (PCDD)	NATO/ CCMS I-TEF, 1988	WHO-TEF 1997/98	WHO-TEF 2005
2378-TetraCDD	1	1	1
12378-PentaCDD	0,5	1	1
123478-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
123678-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
123789-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1234678-HeptaCDD	0,01	0,01	0,01
OctaCDD	0,001	0,0001	0,0003
Polychlorierte Furane (PCDF)			
2378-TetraCDF	0,1	0,1	0,1
12378-PentaCDF	0,05	0,05	0,03
23478-PentaCDF	0,5	0,5	0,3
123478-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
123678-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
123789-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
234678-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1234678-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
1234789-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
OctaCDF	0,001	0,0001	0,0003

TEF = Toxizitätsäquivalent-Faktor

Dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle (PCB)	WHO-TEF 1997/98	WHO-TEF 2005
non-ortho PCB		
PCB 77	0,0001	0,0001
PCB 81	0,0001	0,0003
PCB 126	0,1	0,1
PCB 169	0,01	0,03
mono-ortho PCB		
PCB 105	0,0001	0,00003
PCB 114	0,0005	0,00003
PCB 118	0,0001	0,00003
PCB 123	0,0001	0,00003
PCB 156	0,0005	0,00003
PCB 157	0,0005	0,00003
PCB 167	0,00001	0,00003
PCB 189	0,0001	0,00003

Gesamt-TEQ Betrachtung; Beispiel Emission

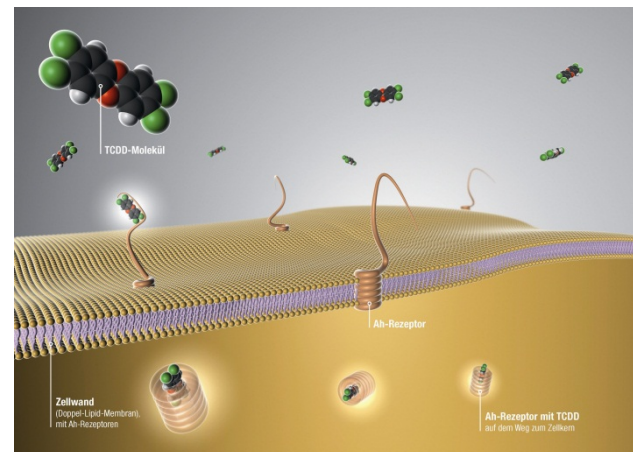
TEQ = Toxizitätsäquivalent

Polychlorierte Dioxine (PCDD)	WHO-TEF 1997/98	Abgas-Konzentration ng/m ³	TEQ-Konzentration ng TEQ/m ³
2378-TetraCDD	1	0,000263	0,000263
12378-PentaCDD	1	0,000600	0,000600
123478-HexaCDD	0,1	0,000900	0,0000900
123678-HexaCDD	0,1	0,00193	0,000193
123789-HexaCDD	0,1	0,00146	0,000146
1234678-HeptaCDD	0,01	0,00923	0,0000923
OctaCDD	0,0001	0,00968	0,00000968
Polychlorierte Furane (PCDF)			
2378-TetraCDF	0,1	0,0153	0,00153
12378-PentaCDF	0,05	0,00686	0,000343
23478-PentaCDF	0,5	0,00678	0,00339
123478-HexaCDF	0,1	0,00754	0,000754
123678-HexaCDF	0,1	0,00389	0,000389
123789-HexaCDF	0,1	0,00051	0,0000513
234678-HexaCDF	0,1	0,00275	0,000275
1234678-HeptaCDF	0,01	0,00930	0,0000930
1234789-HeptaCDF	0,01	< 0,0019	0,0
OctaCDF	0,0001	0,0117	0,00000117
PCDD/F-WHO-TEQ		0,0886	0,00820

Polychlorierte Biphenyle (PCB)	WHO-TEF 1997/98	Abgas-Konzentration ng/m ³	TEQ-Konzentration ng TEQ/m ³
PCB 77	0,0001	0,0903	0,00000903
PCB 81	0,0001	0,0200	0,00000200
PCB 126	0,1	0,0129	0,00129
PCB 169	0,01	< 0,0063	0,0
PCB 105	0,0001	0,119	0,0000119
PCB 114	0,0005	0,0134	0,00000669
PCB 118	0,0001	0,336	0,0000336
PCB 123	0,0001	0,0140	0,00000140
PCB 156	0,0005	0,0254	0,0000127
PCB 157	0,0005	< 0,0125	0,0
PCB 167	0,00001	0,0163	0,000000163
PCB 189	0,0001	< 0,0125	0,0
PCB-WHO-TEQ		0,648	0,00137

Parameter	WHO-TEQ Wert	TEQ-Anteil
PCDD/F-TEQ	0,00820 ng TEQ/m³	86 %
PCB-TEQ	0,00137 ng TEQ/m³	14 %
Gesamt-TEQ	0,00957 ng TEQ/m³	100 %

- Auf der Basis der toxikologischen Eigenschaften unterscheidet man bei den PCB zwischen zwei Gruppen:
- **nicht dioxinähnliche PCB** (ndl-PCB zeigen keine relevante Dioxin Toxizität, haben aber ein anderes toxikologisches Profil ! die ndl-PCB werden in der Regel über die 6 Indikator PCB erfasst)
 - **dioxinähnliche PCB** (12 Kongenere mit relevanter Dioxin Toxizität)



Konzentration der 6 Ballschmitter PCB* in technischen Gemischen des Typs Clophen und Aroclor und Faktoren zur Abschätzung des Gesamt PCB-Gehaltes auf der Basis dieser 6 Kongenere

* auch als Indikator PCB, DIN PCB, ICES-6 oder ndl-PCB bezeichnet

Indicator PCB	Concentration %							
	Clophen Type				Aroclor Type ³			
	A 30	A 40	A 50	A 60	1016	1242	1254	1260
PCB 28	14.8	7.41	0.61	0.02	18.0	16.1	0.33	0.14
PCB 52	2.74	7.48	6.69	2.61	8.30	3.87	7.81	0.48
PCB 101	0.95	2.70	7.14	5.06	0.06	0.86	10.1	3.93
PCB 138	1.20	0.65	6.70	13.4	< 0.04	0.15	6.48	10.7
PCB 153	0.70	0.47	6.23	12.1	< 0.04	0.13	4.62	7.53
PCB 180	0.21	0.39	1.02	6.28	< 0.04	0.01	0.66	10.24
Sum of 6 PCBs	20.6	19.1	28.4	39.5	26.4	21.1	30.0	33.0
Factor of total PCB calculation								
Factor to total PCB ^{1,2}	4.85	5.23	3.52	2.53	3.79	4.73	3.33	3.03
Mean factor to total PCB	4.03 ± 1.24				3.72 ± 0.74			
Factor according to LAGA/EN12766-2 to total PCB	5							

[1] : According to a former analysis of LAGA, factors between 6.7 and 2.4 were found for the Clophen types

[2] : A more recent investigation of Y. Ishikawa (2004) found factors between 5.3 and 2.6 for the Clophen Types and between 2.9 and 5.4 for the Aroclor Types (except for Aroclor 1268)

[3] : Estimation of total PCB content by means of 6 Indicator PCBs is not applicable to Aroclor 1268 contaminations due to the presence of mainly Octa- to DecaCBs

Quelle: P. A. Behnisch, Nicht-, mono- und di-ortho-chlorierte PCB, UFO Band 321, Eberhard-Karls Universität Tübingen, 1997

Konzentrationsanteile der 6 ndl- und 12 dl-PCB in ungebrauchten technischen PCB Gemischen des Typs Clophen sowie PCDD/F- und dl-PCB TEQ-Anteile in diesen Gemischen

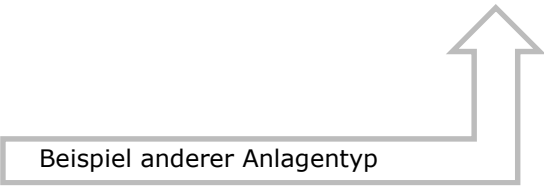
Parameter	Einheit	Clophen A-30	Clophen A-40	Clophen A-50	Clophen A-60
Σ 6 ndl-PCB (Lit. 1)	%	15,0	14,7	24,9	38,9
Σ 12 dlPCB (Lit. 1)	%	0,85	3,34	11,3	3,54
PCDD/F-WHO-TEQ ²⁰⁰⁵ (Lit. 2)	mg/kg	0,00834	0,0856	0,325	1,56
PCB-WHO-TEQ ²⁰⁰⁵ (Lit.1)	mg/kg	0,481	10,7	15,5	1,08
Σ PCDD/F-PCB-WHO-TEQ ²⁰⁰⁵	mg/kg	0,489	10,8	15,8	2,64
TEQ-Anteile					
PCDD/F-TEQ	%	1,7	0,8	2,1	59,1
dl-PCB-TEQ	%	98,3	99,2	97,9	40,9

Quellen: Lit. 1: Takasuga, T et al., „Isotope dilution analysis of PCBs in transformer oil and global commercial PCB formulations by HRGC/HRMS“, Chemosphere 62, 2006
 Lit. 2: Fiedler, H., „Industrielle Quellen von PCDD/PCDF“ Organohalogen Compounds 6, 1991

**Orientierende Werte zum Anteil der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ
in verschiedenen Kompartimenten der Umwelt und der Nahrungskette**

	Emission MVAs und ähnliche Anlagen	Immission Schwebstaub und Depositionen	Boden Oberboden	Pflanze Gemüse, pflanzl. Futtermittel	Kuhmilch Rohmilch, Milchprodukte, Butter	Fisch ohne Aal	Frauenmilch
PCDD/F-TEQ	>> 80 %	> 60 %	70-80 %	45-83 %	44 %	8-48 %	48 %
dl-PCB-TEQ	<< 20 %	< 40 %	20-30 %	17-55 %	56 %	52-92 %	52 %
	Bei anderen Anlagentypen und therm. Prozessen im Einzelnen auch höhere dl-PCB- Anteile möglich	In Fällen besonderer lokaler PCB-Quellen auch höhere dl-PCB- Anteile möglich	Schwankungs- breite mittlerer Werte aus Deutschland	Schwankungs- breite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median EU 1998-2008	Schwankungs- breite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median Deutschland 2000-2009

Emission von Schredderanlagen als Beispiel für Anlagentypen mit signifikant anderer Dioxin/dl-PCB TEQ-Verteilung

Emission		Schredderanlage1	Schredderanlage 2	Schredderanlage 3	TEQ-Verteilung
MVAs und ähnliche Anlagen					
PCDD/F-TEQ	>> 80 %	12 %	16 %	8 %	PCDD/F-TEQ
dl-PCB-TEQ	<< 20 %	88 %	84 %	92 %	dl-PCB-TEQ
Bei anderen Anlagentypen und therm. Prozessen im Einzelnen auch höhere dl-PCB-Anteile möglich					

**Orientierende Werte zum Anteil der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ
in verschiedenen Kompartimenten der Umwelt und der Nahrungskette**

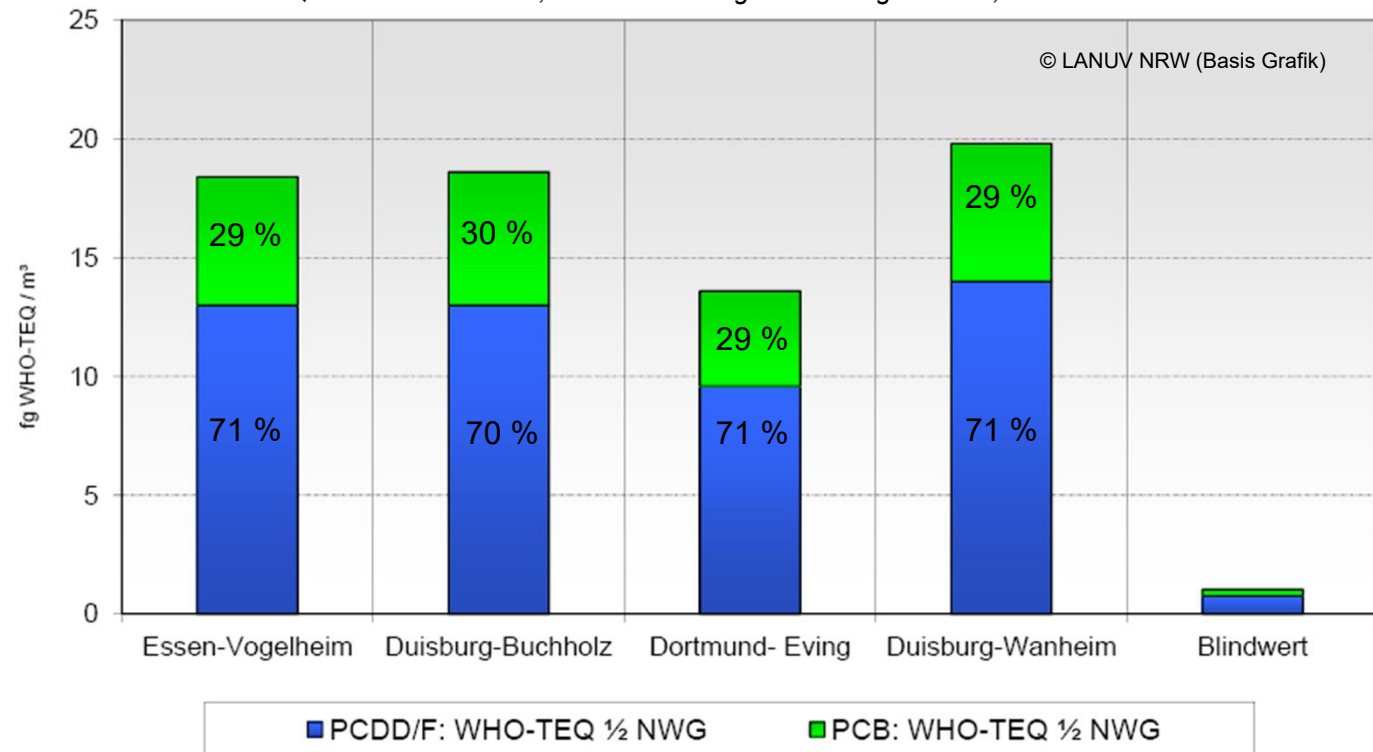
	Emission MVAs und ähnliche Anlagen	Immission Schwebstaub und Depositionen	Boden Oberboden	Pflanze Gemüse, pflanzl. Futtermittel	Kuhmilch Rohmilch, Milchprodukte, Butter	Fisch ohne Aal	Frauenmilch
PCDD/F-TEQ	>> 80 %	> 60 %	70-80 %	45-83 %	44 %	8-48 %	48 %
dl-PCB-TEQ	<< 20 %	< 40 %	20-30 %	17-55 %	56 %	52-92 %	52 %
	Bei anderen Anlagentypen und therm. Prozessen im Einzelnen auch höhere dl-PCB- Anteile möglich	In Fällen besonderer lokaler PCB-Quellen auch höhere dl-PCB- Anteile möglich	Schwankungs- breite mittlerer Werte aus Deutschland	Schwankungs- breite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median EU 1998-2008	Schwankungs- breite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median Deutschland 2000-2009

PCDD / PCDF und PCB in der Außenluft
Jahresmittelwerte 2014 in fg WHO-TEQ_(PCDD/PCDF/PCB) / m³

Zielwert der LAI: 150 fg WHO-TEQ_(PCDD/PCDF/PCB) / m³

Quelle: LANUV NRW, Pressemitteilung vom 8. August 2015; Stand 04.03.2015

© LANUV NRW (Basis Grafik)

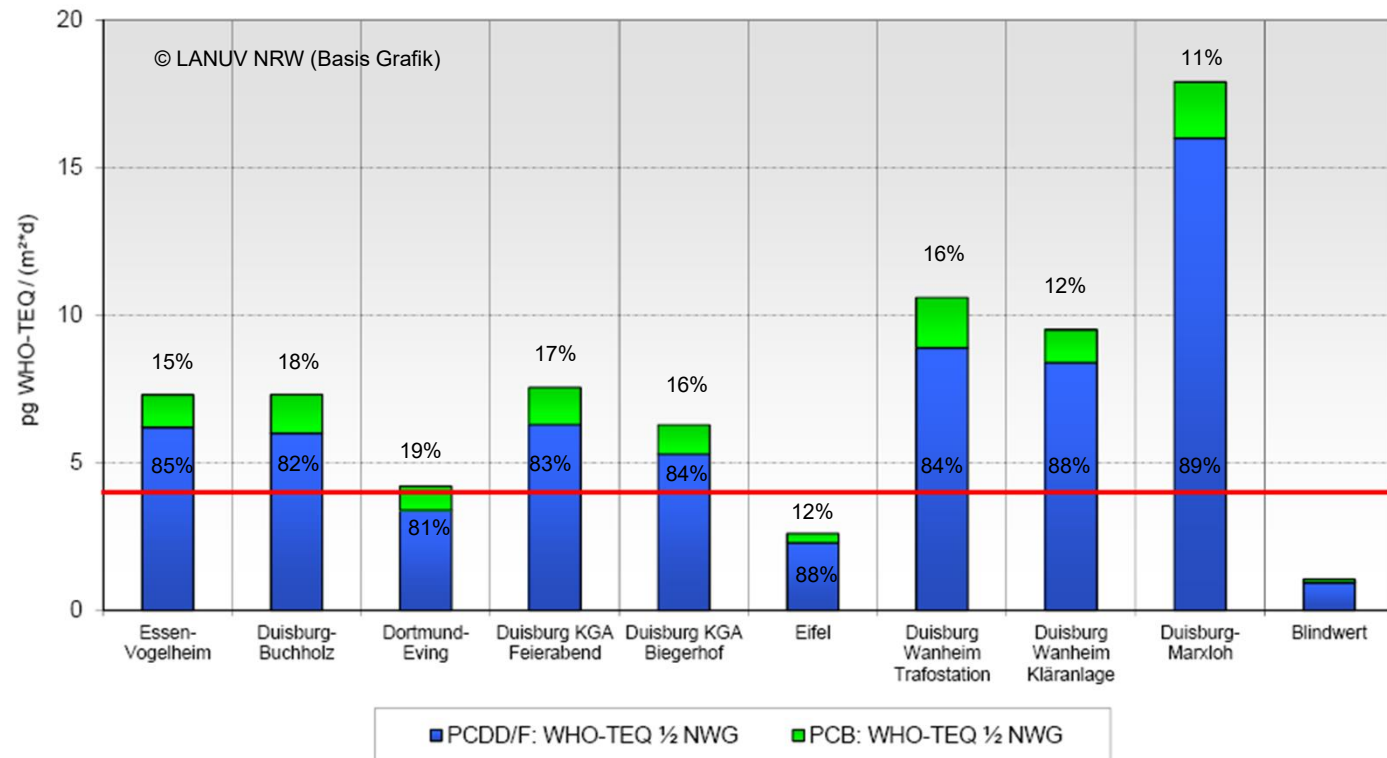


Immission	
Schwebstaub und Depositionen	
> 60 %	PCDD/F-TEQ
< 40 %	dI-PCB-TEQ
In Fällen besonderer lokaler PCB-Quellen auch höhere dI-PCB-Anteile möglich	

PCDD / PCDF und PCB in der Deposition
Jahresmittelwerte 2014 in pg WHO-TEQ_(PCDD/PCDF/PCB) / (m²*d)
Zielwert der LAI: 4 pg WHO-TEQ_(PCDD/PCDF/PCB) / (m²*d)

Quelle: LANUV NRW, Pressemitteilung vom 8. August 2015; Stand 04.03.2015

Immission	
Schwebstaub und Depositionen	
> 60 %	PCDD/F-TEQ
< 40 %	dI-PCB-TEQ
In Fällen besonderer lokaler PCB-Quellen auch höhere dI-PCB-Anteile möglich	



**Orientierende Werte zum Anteil der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ
in verschiedenen Kompartimenten der Umwelt und der Nahrungskette**

	Emission MVAs und ähnliche Anlagen	Immission Schwebstaub und Depositionen	Boden Oberboden	Pflanze Gemüse, pflanzl. Futtermittel	Kuhmilch Rohmilch, Milchprodukte, Butter	Fisch ohne Aal	Frauenmilch
PCDD/F-TEQ	>> 80 %	> 60 %	70-80 %	45-83 %	44 %	8-48 %	48 %
dl-PCB-TEQ	<< 20 %	< 40 %	20-30 %	17-55 %	56 %	52-92 %	52 %
	Bei anderen Anlagentypen und therm. Prozessen im Einzelnen auch höhere dl-PCB- Anteile möglich	In Fällen besonderer lokaler PCB-Quellen auch höhere dl-PCB- Anteile möglich	Schwankungs- breite mittlerer Werte aus Deutschland	Schwankungs- breite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median EU 1998-2008	Schwankungs- breite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median Deutschland 2000-2009

Beispiel: TEQ-Verteilung bei Aalen aus NRW Gewässern

Quelle: Guhl et. Al., Environmental Sciences Europe, 2014, 26:26

		Gewässer NRW	PCDD/F	Σ PCDD/F	ndl PCB als	Mittlerer	Mittlerer
			pg WHO-TEQ/g	+ dl-PCB pg WHO-TEQ/g	Σ 6 Indikator PCB ng/g	TEQ-Anteil PCDD/F %	TEQ-Anteil dl-PCB %
PCDD/F-TEQ dl-PCB-TEQ	Fisch ohne Aal	Rhein Bonn	1.8 ± 0.7	17.0 ± 5.9	253 ± 81	11	89
		Rhein Düsseldorf	1.2 ± 0.7	19.4 ± 7.9	382 ± 152	6	94
		Rhein Rees	4.7 ± 1.8	39.4 ± 12.9	698 ± 269	12	88
		Rhein Emmerich	5.4 ± 2.3	44.7 ± 17.8	982 ± 302	12	88
	8-48 % 52-92 %	Sieg	0.5 ± 0.3	6.3 ± 2.8	165 ± 60	8	92
		Wupper	0.8 ± 0.3	14.7 ± 3.0	369 ± 88	5	95
		Ruhr	2.2 ± 1.2	32.2 ± 16.6	800 ± 318	7	93
		Erft	1.5 ± 0.8	14.5 ± 6.2	301 ± 93	10	90
	Schwankungsbreite mittlerer Werte EU und Deutschland	Lippe	1.1 ± 0.5	25.2 ± 22.4	507 ± 544	4	96
		Niers	2.2 ± 0.5	28.6 ± 6.0	643 ± 197	8	92
		Schwalm	1.00 ± 0.4	12.3 ± 4.0	216 ± 75	8	92
		Rur	2.1 ± 1.2	39.6 ± 26.4	1,630 ± 762	5	95
		Berkel	1.2 ± 1.3	15.8 ± 10.2	357 ± 377	8	92
		Höchstgehalte EU Verordnung Nr. 1259/2011	3,5 pg TEQ/g	10,0 pg WHO TEQ/g	300 ng/g		
		UQN-Biota Richtlinie 2013/39/EU		6,5 ng TEQ/kg			

**Orientierende Werte zum Anteil der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ
in verschiedenen Kompartimenten der Umwelt und der Nahrungskette**

	Emission MVAs und ähnliche Anlagen	Immission Schwebstaub und Depositionen	Boden Oberboden	Pflanze Gemüse, pflanzl. Futtermittel	Kuhmilch Rohmilch, Milchprodukte, Butter	Fisch ohne Aal	Frauenmilch
PCDD/F-TEQ	>> 80 %	> 60 %	70-80 %	45-83 %	44 %	8-48 %	48 %
dl-PCB-TEQ	<< 20 %	< 40 %	20-30 %	17-55 %	56 %	52-92 %	52 %
	Bei anderen Anlagentypen und therm. Prozessen im Einzelnen auch höhere dl-PCB- Anteile möglich	In Fällen besonderer lokaler PCB-Quellen auch höhere dl-PCB- Anteile möglich	Schwankungs- breite mittlerer Werte aus Deutschland	Schwankungs- breite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median EU 1998-2008	Schwankungs- breite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median Deutschland 2000-2009

Einbeziehung der dioxinähnlichen PCB in gesetzliche Regelungen

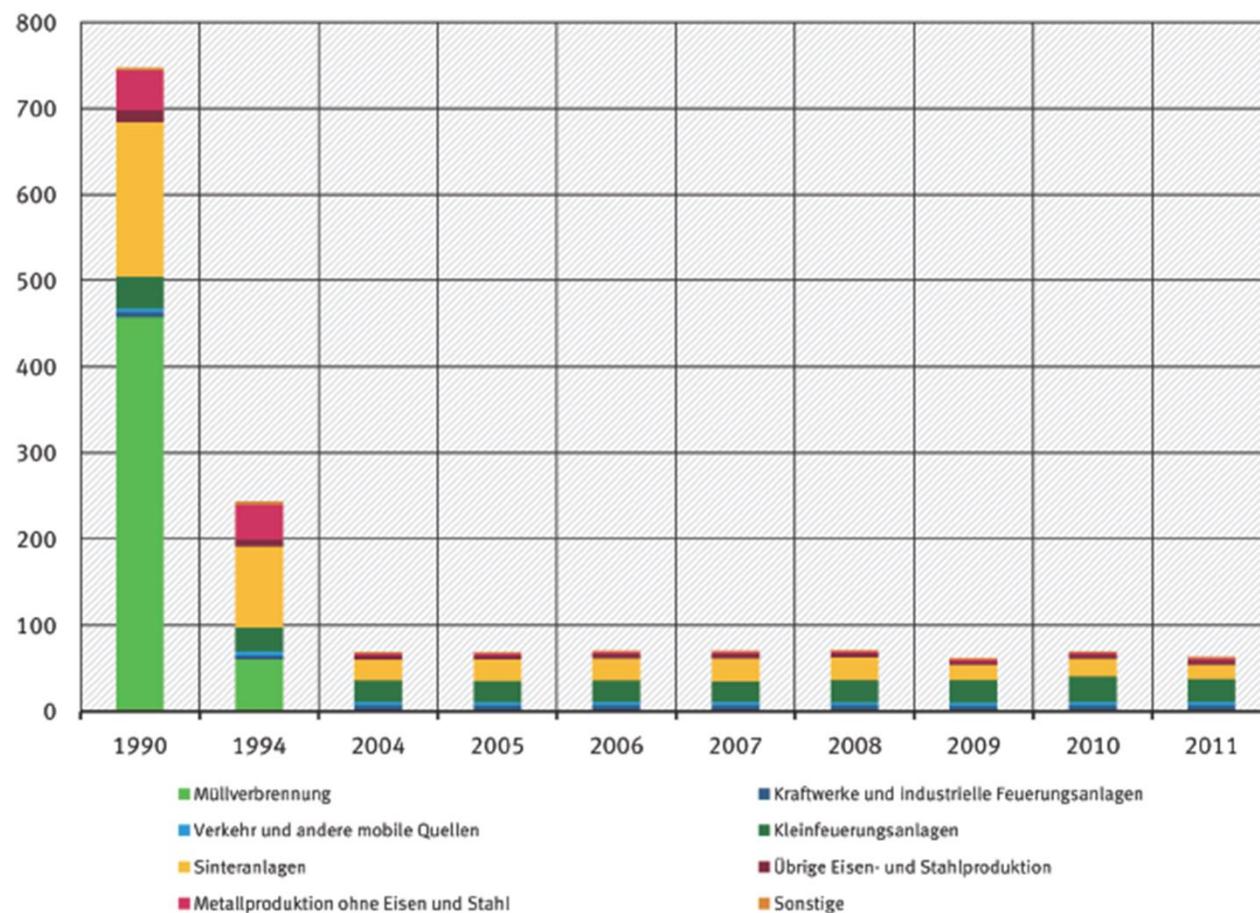


münster
analytical solutions
gmbh

Geregelter Bereich		Regelwerk	Charakter der Regelung	PCDD/F	PCDD/F + dl PCB	ndl PCB (i.d.R. über die 6 DIN PCB)	dl-PCB implementiert in
E & I	Emission	17. BImSchV 13. BImSchV	Emissions-Grenzwert	(0,1 ng I-TEQ/Nm³)	0,1 ng WHO-TEQ/Nm³	—	05.2013 Neuanlagen 01.2016 Bestandsan
	Immission	LAI 2004	Zielwerte als Jahresmittel für die langjährige Luftreinhaltung	—	Außenluft: 150 fg WHO-TEQ/m³	—	2004
			—	Deposition: 4 pg WHO-TEQ/m²*d	—		
Boden	Boden	Bundes-Bodenschutz und Altlastenverordnung BBodSchV	Maßnahme- und Prüfwerte (PCB)	100 / 1000 / 10.000 ng I-TEQ/kg TM	—	Σ 6 PCB 0,2 - 40 mg/kg TM	
	Klärschlamm	Abfallklärverordnung	Grenzwerte für Aufbringung	100 ng I-TEQ/ kg TM	—	0,2 mg/kg TM je Kongener	
	Düngemittel	Düngemittel-Verordnung	Grenzwert für Inverkehrbringen		30 ng WHO-TEQ/kg TM 8 ng WHO-TEQ /kg TM	—	2014 /2015
Aquatischer Bereich	aquatische Biota	Richtlinie 2013/39/EU, UQN	Umwelt-Qualitätsnorm	—	6,5 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht	—	2013
	Abwasser	EU Richtlinie 2010/75 Abwasserverordnung	Emissions-grenzwert	0,3 ng I-TEQ/L	—	—	
Futtermittel Lebensmittel	Futtermittel	Basis-Richtlinie (EG) 2002/32/EG	Höchstgehalte	0,75 - 5 ng WHO-TEQ/kg	1,25 - 20 ng WHO-TEQ/kg	Σ 6 PCB 10 - 175 µg/kg	2006
	Lebensmittel	Basis-Verordnung (EG) Nr. 1881/2006	Höchstgehalte	0,75 - 4,5 pg WHO-TEQ pro g Fett	1,25 - 10 pg WHO-TEQ/kg pro g Fett	Σ 6 PCB 40 - 200 ng/g Fett	2006

Zeitlicher Trend der jährlichen PCDD/F Emissionen in Deutschland entsprechend dem deutschen Emissionsinventar

PCDD/F Emissionen in Gramm Toxizitätsäquivalent (TEQ)

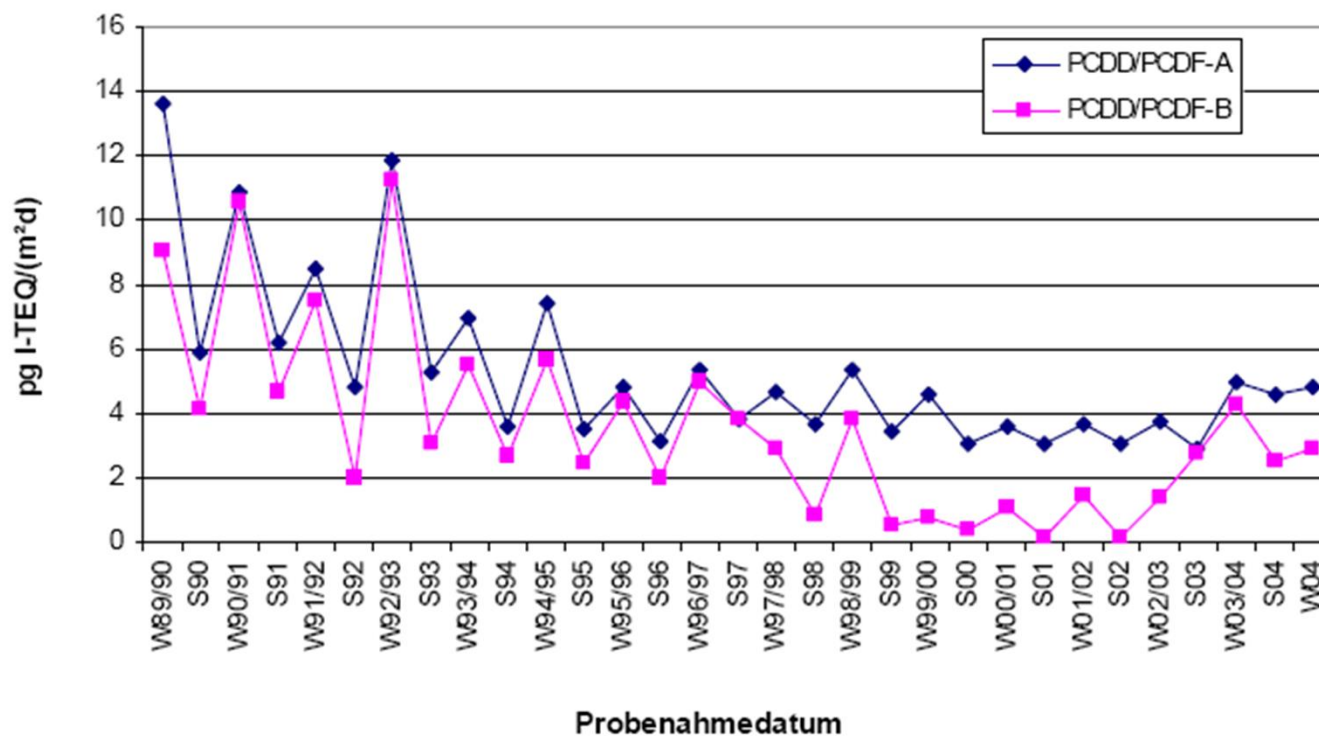


Quelle: Umweltbundesamt, „Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungskette“, Dessau-Roßlau, Januar 2014

Zeitlicher Trend PCDD/F Deposition Deutschland

Zeitliche Entwicklung mit jahreszeitlichen Schwankungen der PCDD/F-Konzentration aus Depositionsproben ohne besondere Belastungssituation (Halbjahresmittelwerte)

Quelle: Dioxine, Daten aus Deutschland, 5. Bericht der Bund-/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine, Umweltbundesamt, 6813 Dessau-Rosslau, 2007



W = Oktober bis März

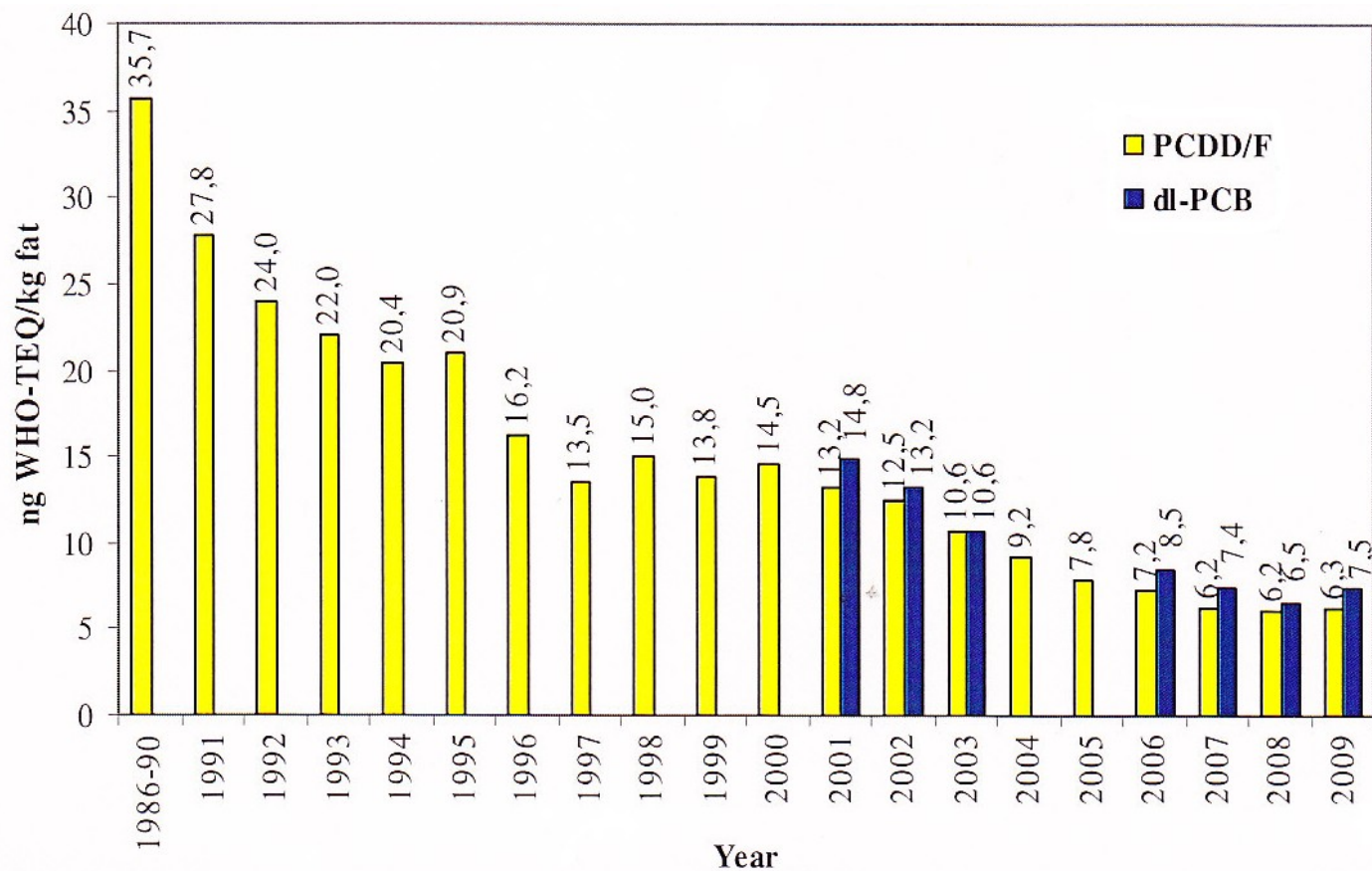
S = April bis September

n = 984

A = TEQ inkl. volle Bestimmungsgrenze für Kongenere < BG

B = TEQ ohne Berücksichtigung der Kongenere < BG

Zeitlicher Trend der PCDD/F- und dl-PCB-Belastung
von Frauenmilch in Deutschland



Quelle:

Vieth B, Albrecht M, Bruns-Weller E, Fromme H, Fürst P, Knoll A, Pydde E, „Time Trends and Current Levels of Dioxins and Dioxin-Like PCBs in Human Milk from Germany.“ Dioxin Symposium 2011, Brüssel, Belgien 2011



Technologiepark Münster
Mendelstraße 11 · D-48149 Münster

Tel.: +49 (0) 251 – 980 – 24 00

Fax: +49 (0) 251 – 980 – 24 01

E-Mail: contact@mas-tp.com

Web: www.mas-tp.com

Besten Dank für Ihre Aufmerksamkeit

C U!

