

Bericht über das Untersuchungsvorhaben
„Dioxine und PCB in Böden, Pflanzen, Futter- und Lebensmitteln in
Überschwemmungsgebieten in NRW 2009“

1 Veranlassung

Eine Vielzahl unterschiedlicher Untersuchungen der vergangenen Jahre hat zu der Erkenntnis geführt, dass in Böden einiger Überschwemmungsgebiete die Gehalte an Dioxinen und PCB höher sind als die Gehalte nicht überschwemmungsbeeinflusster Bereiche. Auf der Grundlage der Untersuchungen der Pflanzen aus Flussauen in NRW ist nicht auszuschließen, dass Überschreitungen von Höchstgehalten oder Aktionsgrenzwerten für Dioxine und/oder dl-PCB der Futtermittelverordnung auftreten können. Darüber hinaus haben Untersuchungen von Schaffleisch und -lebern sowie Rindfleisch und -lebern gezeigt, dass nicht nur bei Tieren aus dem Bereich überschwemmungsbeeinflusster Flächen, sondern auch bei Tieren, die nicht in Bereichen bekannter Belastungsschwerpunkte gehalten wurden, Auslösewert- und Höchstgehaltsüberschreitungen von Dioxinen und/oder dl-PCB auftreten können. Das trifft insbesondere für Schafleber zu.

2 Untersuchungskonzept und Durchführung

Das LANUV hat daher 2009 ein umfassendes Untersuchungsprogramm zur Ermittlung und Bewertung der PCDD/F-, Indikator-PCB und dl-PCB- Gehalte von Böden, Grünlandaufwuchs sowie Futter- und Lebensmitteln in ausgewählten Überschwemmungsgebieten in NRW in Zusammenarbeit mit den für die Überwachung zuständigen Behörden der Kreise und kreisfreien Städte durchgeführt. Eine wichtige Zielstellung war dabei auch, Hinweise zum Transferverhalten der Stoffe aus Böden in Pflanzen und u.U. auch in Weidetiere (Schafe, Rinder) zu ermitteln.

Dazu wurden 29 Grünlandstandorte in Überschwemmungsgebieten verschiedener Fließgewässer (Rhein, Ruhr, Wupper, Lippe, Ems, Sieg, Rur, Werse) und 12 nicht überschwemmte Vergleichsstandorte untersucht (Abb. 1). Bei sieben der insgesamt 41 Standorte lagen Informationen über erhöhte PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Tieren vor. Fünf dieser Flächen (Standorte 115, 116, 117, 118 und 120) werden von zwei Landwirten in Duisburg bewirtschaftet, bei denen im Rahmen von Lebensmittelkontrollen Überschreitungen der Höchstgehalte nach EU-Kontaminantenverordnung (EG Nr. 1881/2006, Anh. Abschn. 5) in Fleisch und Lebern von Rindern festgestellt worden waren. Es wurden vier Weiden außerhalb von Überschwemmungsgebieten und eine Weide im Überschwemmungsgebiet des Rheins untersucht. Zwei weitere Standorte in Duisburg (Standorte 141 und 142) wurden in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, weil dort Überschreitungen der Höchstgehalte in Schaffleisch und -lebern aufgetreten waren. Eine Weide liegt im Überschwemmungsgebiet des Rheins und eine weitere im Überschwemmungsgebiet der Ruhr.

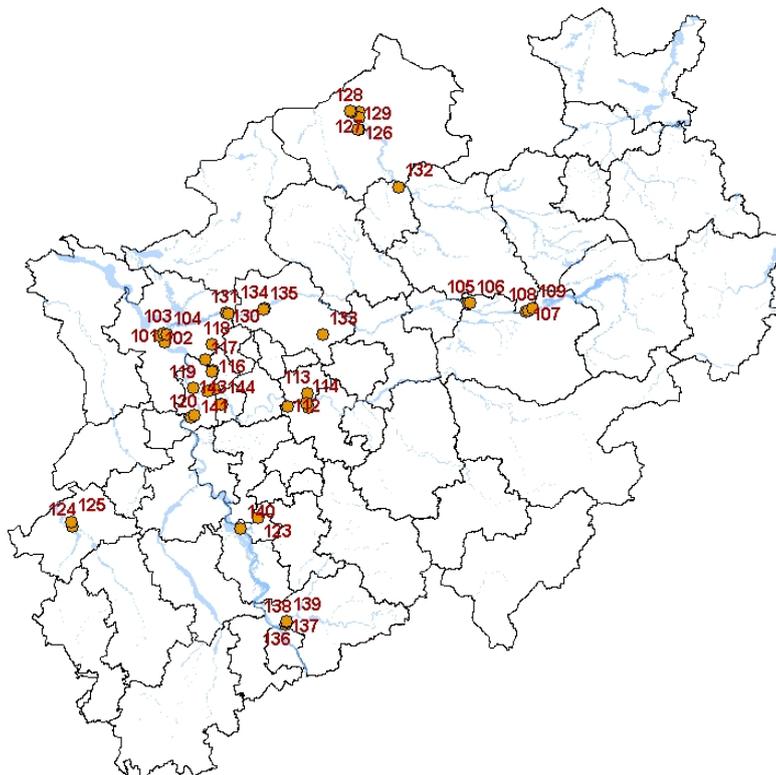


Abb. 1: Untersuchungsstandorte NRW

Aus Untersuchungen von Böden in Überschwemmungsgebieten ist bekannt, dass kleinräumig deutliche Unterschiede in den Bodengehalten auftreten können. Um die

Bodengehalte mit den Gehalten im Grünlandaufwuchs vergleichen zu können, wurden daher an jedem Standort auf einer ausgewählten Teilfläche (20m x 20m) Bodenproben aus 0-10 cm Tiefe und auf der gleichen Teilfläche Grünlandaufwuchsproben (AW) jeweils als flächenrepräsentative Mischprobe entnommen. Die Grünlandaufwuchsproben wurden verschmutzungsarm beerntet; der Aufwuchs wurde mit Hilfe einer Schere ca. 5 cm über der Geländeoberfläche abgeschnitten.

An allen Standorten wurden darüber hinaus von den jeweils zuständigen Kreisordnungsbehörden in Abstimmung mit dem FB 82 des LANUV Futtermittelproben (FM) nach Futtermittelkontrollplan von der gesamten Fläche entnommen. Um einen Vergleich der Ergebnisse der Untersuchung von Grünlandaufwuchs und Futtermittel der jeweiligen Fläche zu ermöglichen, erfolgte die Entnahme der Grünlandaufwuchs- und der Futtermittelprobe bei Weidenutzung jeweils am gleichen Tag; bei Heu- oder Silage-Produktion erfolgte die Probenahme des Grünlandaufwuchses einige Tage vor dem betrieblich durchgeführten Grasschnitt. Die entsprechende Futtermittelprobe wurde zeitlich versetzt vor der letzten Behandlung (Pressen) bzw. Einlagerung der Futtermittel entnommen. Grünlandaufwuchs und Futtermittel wurden im Frühjahr vor der ersten Nutzung der Fläche beprobt.

Bei der Konzeption des Untersuchungsvorhabens war vorgesehen, dass bei Überschreitung des Aktionsgrenzwertes bzw. des Höchstgehaltes für PCDD/F oder dl-PCB in den Futtermittelproben die zuständigen Lebensmittelüberwachungsämter ermitteln sollten, welche Tiere (Schafe, Rinder) mit den dort erzeugten Futtermitteln gefüttert wurden. Von diesen Tieren sollten dann durch die zuständige Behörde Proben (Muskelfleisch und Leber) bei der Schlachtung entnommen und untersucht werden. Bei Tieren, die der Milcherzeugung dienen, sollten zuerst Milchproben entnommen werden. Erst bei erhöhten Gehalten in der Milch sollten dann auch Proben von Muskelfleisch und Leber bei der Schlachtung entnommen werden.

Alle Boden-, Grünlandaufwuchs-, Futtermittel- und Lebensmittel-Proben wurden auf ihre Gehalte an PCDD/F, Indikator-PCB und dl-PCB untersucht. Ergänzend wurden die Schwermetallgehalte der Boden-, Grünlandaufwuchs- und Futtermittelproben ermittelt. In Futtermitteln wurde darüber hinaus auch der Anteil an salzsäureunlöslicher Asche als Indikator für mögliche äußerliche Verschmutzungen bestimmt. Die Untersuchungen auf Schwermetalle sind nicht Gegenstand des vorliegenden Berichtes.

3 Ergebnisse

3.1 Validierung der Analysenergebnisse

Die Boden- und Grünlandaufwuchsproben wurden im Auftrag des LANUV im Labor der Fa. Eurofins in Hamburg analysiert, die Analyse der Futter- und Lebensmittelproben erfolgte im Labor des Chemischen Veterinäruntersuchungsamtes Münsterland-Emscher-Lippe (CVUA-MEL) in Münster. Durch Vergleichsanalysen von Pflanzen- und Bodenproben wurde auch unter Einbeziehung des LANUV-Labors die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet.

3.2 Bewertung der Analysenergebnisse unter Berücksichtigung der Kongenere und der Toxizitätsäquivalente

Um eine für alle untersuchten Medien einheitliche Beurteilung sicherzustellen, wurde für PCDD/F und dl-PCB auf das übliche und im Rahmen von Risikobewertungen und Kontrollmaßnahmen eingeführte Konzept der Toxizitätsäquivalenzfaktoren der WHO von 1998 zurückgegriffen. Bei der Ermittlung der Toxizitätsäquivalente (TEQ) wurden für die Boden-, Aufwuchs-, Futter- und Lebensmittelproben jeweils die Gehalte aller Kongenere berücksichtigt. Bei Kongeneren mit Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze wurde bei der Berechnung des TEQ der Wert der Bestimmungsgrenze herangezogen (upper bound).

Da die Toxizitätsäquivalente sowohl für PCDD/F als auch für dl-PCB häufig stark von einzelnen Kongeneren bestimmt werden, ist deren alleinige Beurteilung insbesondere bei der Betrachtung von Wirkungszusammenhängen nicht ausreichend. Insbesondere bei weiterführenden Untersuchungen zum Schadstofftransfer kann es dabei durch die unterschiedliche Wichtung von Einzelstoffen zu erheblichen Fehleinschätzungen kommen. Zusätzlich wurden daher in den folgenden Kapiteln für alle Medien auch Auswertungen für jeweils alle Kongenere sowie für Gruppen bestimmter Einzelstoffe (z.B. Summenwerte für Dioxine, Furane, dl- oder ndl-PCB in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad) durchgeführt.

3.3 Böden

3.3.1 PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte bezogen auf Toxizitätsäquivalente

Bei den Böden sind, bezogen auf Toxizitätsäquivalente, sowohl für PCDD/F als auch für dl-PCB Unterschiede zwischen den Standorten in den Überschwemmungsgebieten und den Referenzstandorten erkennbar (Tab. 1).

Die höchsten Gehalte wurden in Böden von Standorten im Überschwemmungsgebiet von Ruhr und Wupper sowie in Böden von einigen Standorten am Rhein nachgewiesen. Die Bodengehalte der Überschwemmungsgebiete von Lippe, Ems, Sieg, Rur und Werse liegen für PCDD/F im Bereich bzw. geringfügig oberhalb der Gehalte der Referenzstandorte. Die ermittelten PCDD/F-Gehalte liegen im Bereich der Gehalte aus Untersuchungen der damaligen LÖLF in Überschwemmungsgebieten aus den 1990er Jahren (FISStoBo). Dabei ist zu berücksichtigen, dass ältere Daten zu PCDD/F-Gehalten in Böden, ebenso wie Beurteilungswerte der BBodSchV, TE-Faktoren der I-TE-Berechnung (NATO/CCMS) als Bezugsgröße aufweisen. Ein unmittelbarer Vergleich ist deshalb nicht möglich, weil für das vorliegende Untersuchungsprogramm aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Futtermitteln und Lebensmitteln auf die TEQ-Berechnung nach WHO (1998) zurückgegriffen wurde.

Bei den dl-PCB wurden in den Überschwemmungsgebieten von Ruhr, Wupper sowie in Böden einiger Standorte am Rhein, an der Sieg und an der Lippe sowie an dem Standort an der Werse deutlich, um bis zu einem Faktor von 4-5 gegenüber den Referenzstandorten erhöhte Gehalte festgestellt. Die dl-PCB-Gehalte der Überschwemmungsgebiete von Ems und Rur liegen dagegen im Bereich bzw. geringfügig oberhalb der Gehalte der Referenzstandorte.

An den Referenzstandorten wurden PCDD/F- und PCB-Gehalte nachgewiesen, die in Abhängigkeit von der siedlungsstrukturellen Zuordnung (Verdichtungsraum bzw. ländlicher Raum) im Bereich der Hintergrundwerte für Grünlandstandorte in NRW (Landesumweltamt NRW, 2003) liegen. Gefahrenbezogene Beurteilungswerte für Grünlandböden liegen für PCDD/F und dl-PCB nicht vor. Am Standort 123 wird der Maßnahmenwert von 200 µg/kg Boden für die Summe der 6 Indikator-PCB überschritten.

Tab. 1: PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Böden aus Überschwemmungsgebieten und nicht überschwemmten Referenzstandorten im ländlichen Raum, Verdichtungsraum und Ballungskern in NRW [ng TEQ_{WHO-1998}/kg TM]

Fließgewässer	Anzahl Standorte	PCDD/F			dl-PCB			PCDD/F + dl-PCB		
		Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median	Min	Max
Rhein	6	13,10	7,50	54,00	2,39	1,14	11,90	15,15	9,96	65,90
Ruhr	4	35,90	17,80	65,90	8,52	6,40	13,20	45,70	24,23	76,50
Wupper	1		42,90	42,90		15,70	15,70		58,60	58,60
Lippe	7	8,63	3,42	26,10	1,59	0,61	10,70	9,96	4,03	36,80
Ems	4	5,56	1,30	20,80	1,12	0,19	4,72	6,67	1,49	25,52
Sieg	4	9,22	8,72	14,90	3,81	2,64	4,98	12,92	11,57	19,88
Rur	2		4,30	18,00		0,59	0,67		4,89	18,67
Werse	1		12,60	12,60		4,06	4,06		16,66	16,66
Referenzstandorte (ländlicher Raum)	6	2,69	1,67	6,58	0,66	0,25	1,09	3,37	2,10	7,67
Referenzstandorte (Verdichtungsraum)	3	7,64	5,81	10,50	1,30	0,95	1,49	9,13	7,11	11,45
Referenzstandorte (Ballungskern)	3	14,10	11,00	17,30	2,41	1,24	2,48	16,58	12,24	19,71

3.3.2 Kongenerenspezifische Darstellung der PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte

In Übereinstimmung mit den Auswertungen zu TEQ-Gehalten (Kap. 3.3.1) zeigt auch der Vergleich der Gehalte der Kongenere in den Überschwemmungsgebieten höhere Gehalte sowohl an PCDD/F-Kongenere (Abb. 2 und 3) als auch an Indikator-PCB-Kongenere (Abb. 4) und dl-PCB-Kongenere (Abb. 5). Dabei sind innerhalb der Überschwemmungsgebiete erhebliche Streuungen festzustellen.

Die statistischen Auswertungen werden graphisch in Form von Box-Whisker-Plots in den nachfolgenden Abbildungen 2 - 5 dargestellt. In den Grafiken werden für die Überschwemmungsgebiete und die Vergleichsstandorte die zentralen statistischen Kennwerte der Verteilung dargestellt. Dabei bezeichnet die rechteckige „Box“ das obere und untere Quartil und umfasst damit 50 % der vorhandenen Daten. Innerhalb der Box wird der Medianwert gesondert gekennzeichnet. Die Länge der sich an die Box anschließenden vertikalen Linien (Whisker) kann bis zum 1,5 fachen Interquartilabstand reichen; sofern darüber hinausreichende Ausreißer (>1,5 faches Interquartil) und Extremwerte (>3 faches Interquartil) vorkommen, werden diese durch o und * gekennzeichnet.

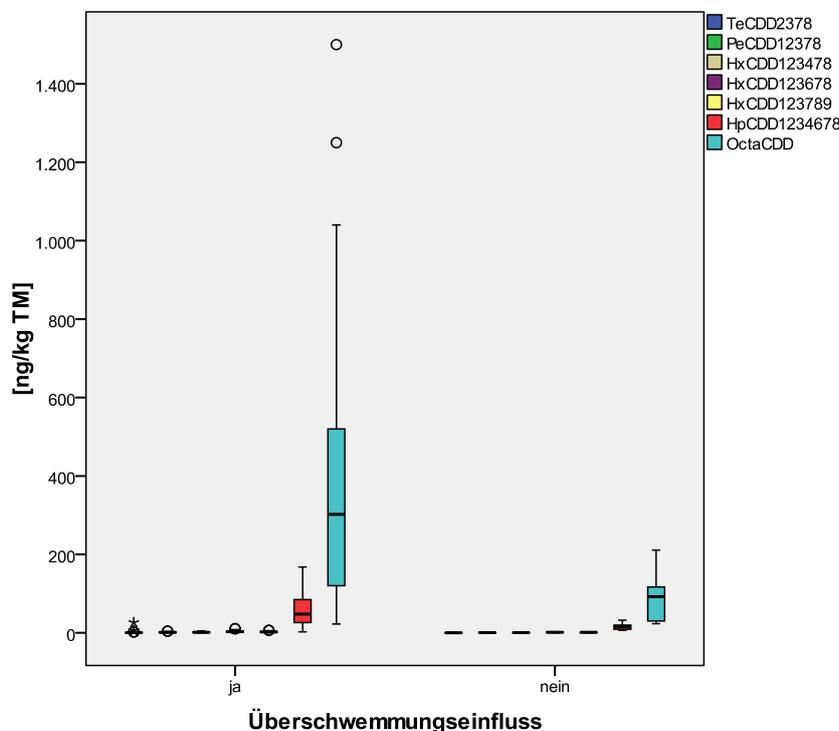


Abb. 2: Gehalte an PCDD-Kongenere [ng/kg TM] in Böden von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

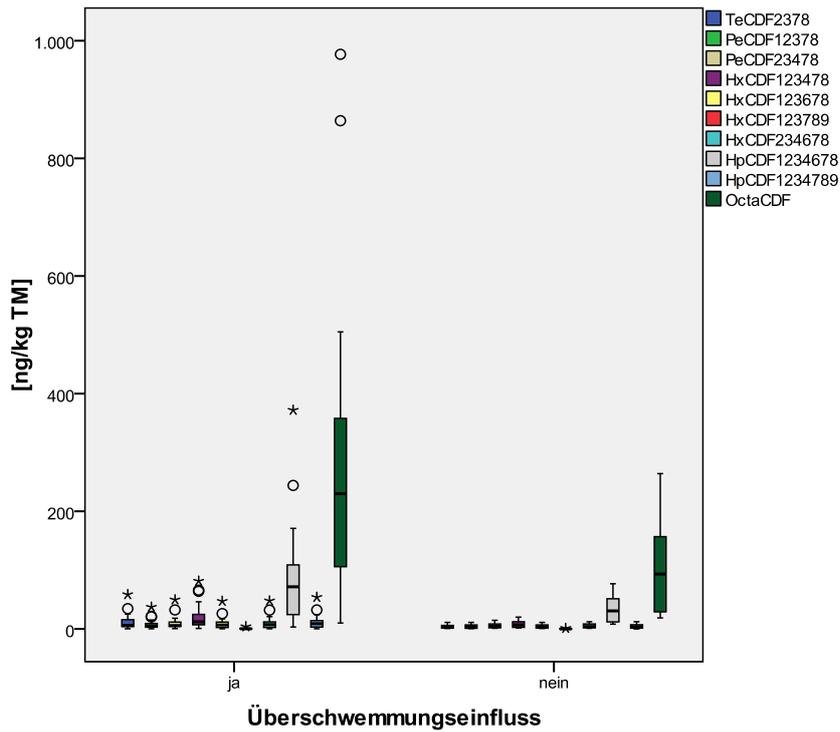


Abb. 3: Gehalte an PCDF-Kongeneren [ng/kg TM] in Böden von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

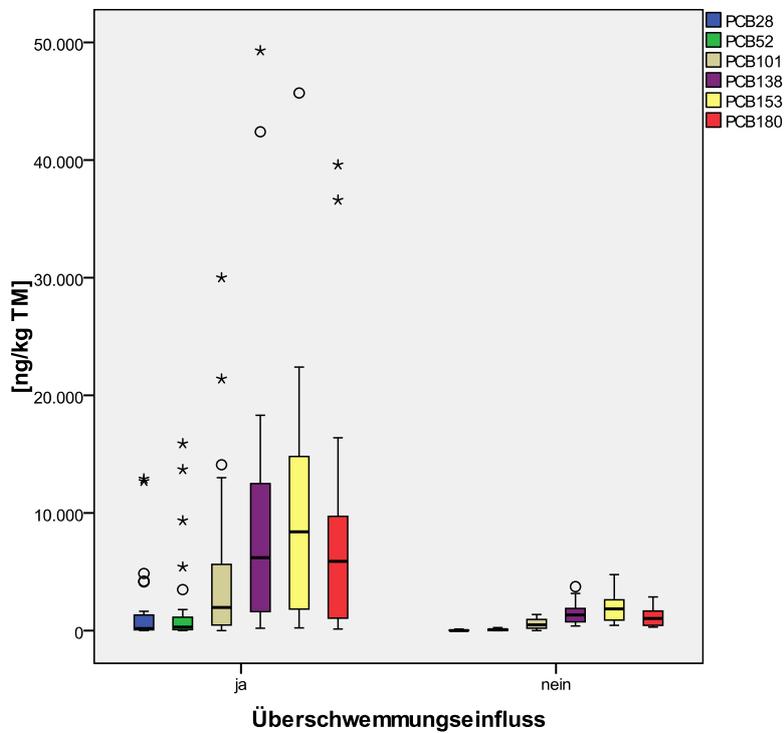


Abb. 4: Gehalte an Indikator-PCB-Kongeneren [ng/kg TS] in Böden von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

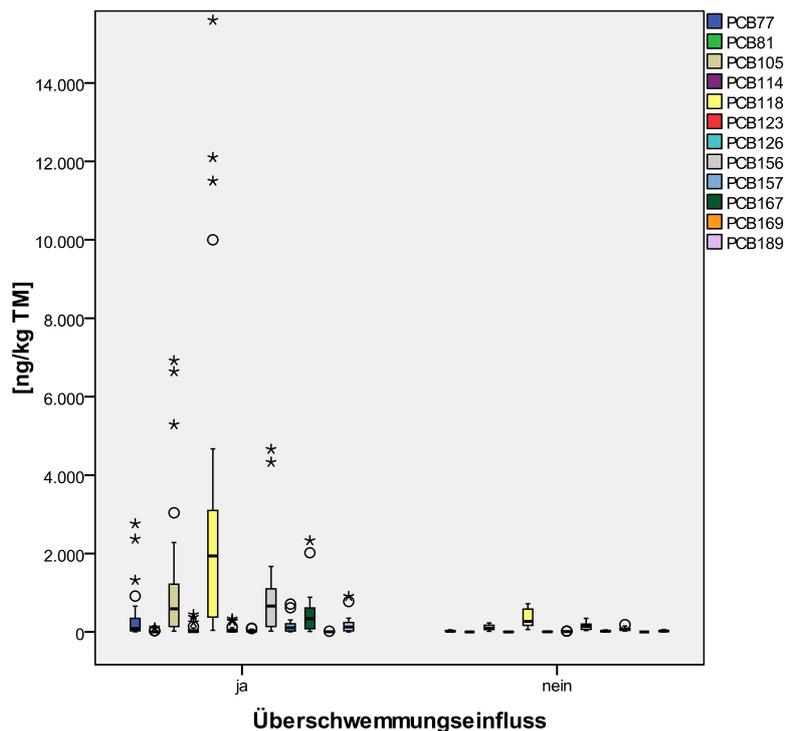


Abb. 5: Gehalte an dl-PCB-Kongeneren [ng/kg TM] in Böden von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

Die Stoffgehalte nahezu aller Kongenere der Bodenprobe des Standortes 123 (Überschwemmungsgebiet der Wupper) wurden als Extremwerte ausgewiesen, so dass diese von den obigen Darstellungen ausgeschlossen wurden.

Vergleiche der Mittelwerte über t-Tests zeigen signifikante Unterschiede für die PCDD/F-Kongenere (außer 2,3,7,8-TCDD) sowie nahezu aller PCB-Kongenere im Hinblick auf den Überschwemmungseinfluss.

Für alle PCDD/F- und auch PCB-Kongenere zeigen die Untersuchungsergebnisse im Boden allgemein hohe Korrelationen innerhalb der jeweiligen Stoffgruppe. Das deutet auf gleiche oder ähnliche Eintragspfade und Anreicherungsmechanismen einerseits für PCB und andererseits für PCDD/F hin. Ausnahmen finden sich unter den eher niedrigchlorierten PCB (bis zu tetrachlorierten PCB) und dem Tetrachlor-Dibenzodioxin. Diese sind mit vielen der anderen Stoffe nicht oder nur schwach signifikant korreliert. Möglicherweise ist das verursacht durch unterschiedliche Verlagerungs- oder Abbauprozesse. Schwächere Korrelationen finden sich allgemein zwischen den PCB- und PCDD/F-Gehalten.

3.4 Grünlandaufwuchs

3.4.1 PCDD/F-und dl-PCB-Gehalte bezogen auf Toxizitätsäquivalente

Bei den Pflanzen sind, bezogen auf Toxizitätsäquivalente, sowohl für PCDD/F als auch für dl-PCB keine auffälligen Unterschiede zwischen den Standorten in den Überschwemmungsgebieten und den Referenzstandorten erkennbar (Tab. 2).

Für die Bewertung der in den Grünlandaufwuchsproben ermittelten Gehalte werden hilfsweise die Beurteilungswerte der Futtermittelverordnung herangezogen. Diese Werte beziehen sich auf Toxizitätsäquivalente (TEQ) auf Basis der WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) aus dem Jahr 1998 (Van den Berg et al., 1998). Es ist jedoch ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass es sich auf Grund der spezifischen Probennahme von Teilflächen (20 m x 20 m, weitgehend verschmutzungsfreie Beerntung) nicht um futtermittelrechtlich zu beurteilende Partien handelt.

Die Gehalte der Pflanzenproben aller Standorte in Überschwemmungsgebieten (jeweils bezogen auf 88%TM) liegen mit Werten zwischen 0,16 und 0,59 ng PCDD/F-TEQ_{WHO-1998}/kg TM unterhalb des Höchstgehaltes der Futtermittelverordnung von 0,75 ng/kg PCDD/F-TEQ_{WHO-1998}/kg und mit 0,09 – 0,39 ng/kg PCB-TEQ_{WHO-1998}/kg TM unter Berücksichtigung des Analysenspielraums unterhalb des Aktionsgrenzwertes von 0,35 ng/kg PCB-TEQ_{WHO-1998}/kg. Der Höchstgehalt der Futtermittelverordnung von 1,25 ng/kg für PCDD/F und dl-PCB wird von keiner Probe überschritten. Unterschiede bei den Referenzstandorten bezüglich der Zuordnung zu siedlungsstrukturellen Einheiten wurden im Gegensatz zu den Bodenproben nicht nachgewiesen.

Tab. 2: PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Grünlandaufwuchs (88%TM) aus Überschwemmungsgebieten und nicht überschwemmten Referenzstandorten im ländlichen Raum, Verdichtungsraum und Ballungskern in NRW [ng TEQ_{WHO-1998}/kg TM]

Fließgewässer	Anzahl Standorte	PCDD/F			dl-PCB			PCDD/F + dl-PCB		
		Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median	Min	Max
Rhein	6	0,32	0,23	0,58	0,21	0,17	0,26	0,52	0,41	0,84
Ruhr	4	0,31	0,29	0,59	0,24	0,12	0,39	0,58	0,44	0,88
Wupper	1		0,33	0,33		0,22	0,22		0,55	0,55
Lippe	7	0,28	0,16	0,32	0,11	0,09	0,26	0,38	0,26	0,58
Ems	4	0,32	0,30	0,33	0,10	0,09	0,14	0,42	0,41	0,46
Sieg	4	0,32	0,30	0,33	0,12	0,10	0,13	0,44	0,40	0,46
Rur	2		0,31	0,31		0,09	0,09		0,40	0,40
Werse	1		0,32	0,32		0,10	0,10		0,42	0,42
Referenzstandorte (ländlicher Raum)	6	0,32	0,23	0,47	0,13	0,08	0,30	0,45	0,32	0,71
Referenzstandorte (Verdichtungsraum)	3	0,32	0,30	0,32	0,12	0,10	0,13	0,4	0,43	0,44
Referenzstandorte (Ballungskern)	3	0,38	0,31	0,42	0,17	0,15	0,20	0,55	0,46	0,61

3.4.2 Kongenerenspezifische Darstellung der PCDD/F- und PCB-Gehalte

Auch bei Betrachtung der Kongenere sind die z.T. recht deutlichen Unterschiede der Bodengehalte zwischen überschwemmten und nicht überschwemmten Flächen für die Pflanzengehalte nicht eindeutig nachzuweisen (Abb. 6 – 9). Bei den PCDD/F-Kongeneren weist die Referenzfläche 105 extrem hohe Werte auf, die daher in die Darstellungen nicht mit aufgenommen wurden. Statistische Mittelwertsvergleiche sind auf Grund der hohen Anzahl von Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze nicht möglich. Es bleibt dennoch festzustellen, dass insbesondere innerhalb überschwemmungsbeeinflusster Gebiete mit erheblichen Streuungen und vereinzelt erhöhten Pflanzengehalten gerechnet werden muss.

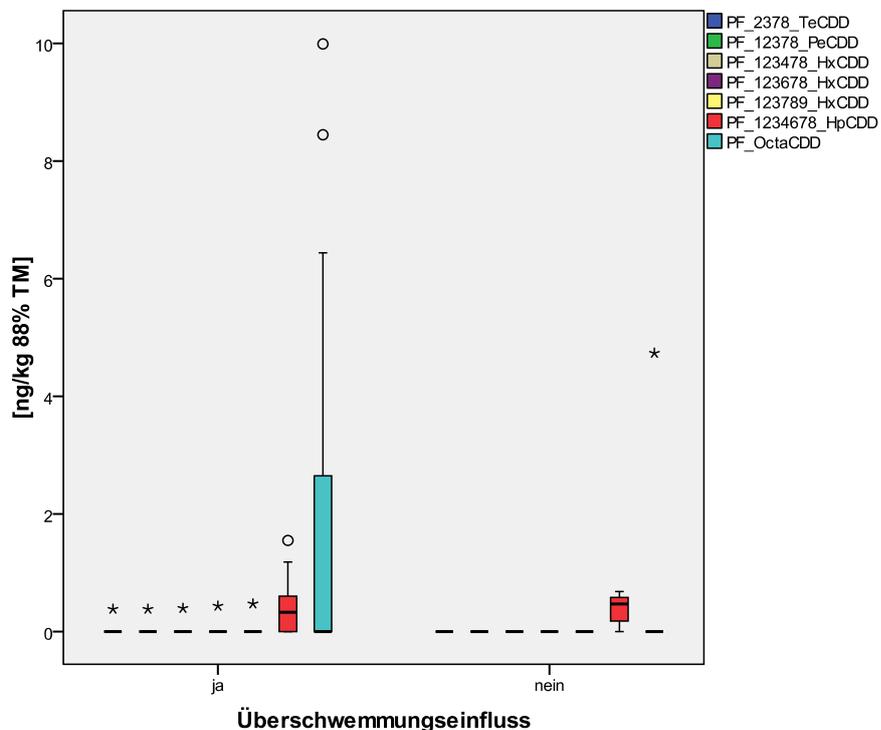


Abb. 6: Gehalte an PCDD-Kongeneren [ng/kg (88% TM)] in Aufwuchsproben von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

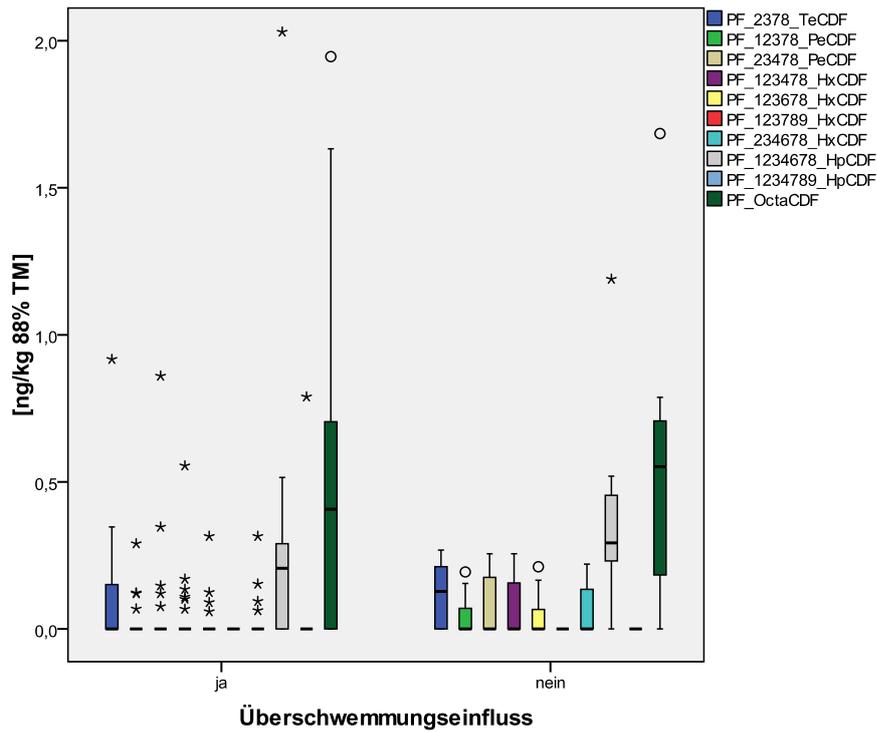


Abb. 7: Gehalte an PCDF-Kongeneren [ng/kg (88% TM)] in Aufwuchsproben von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

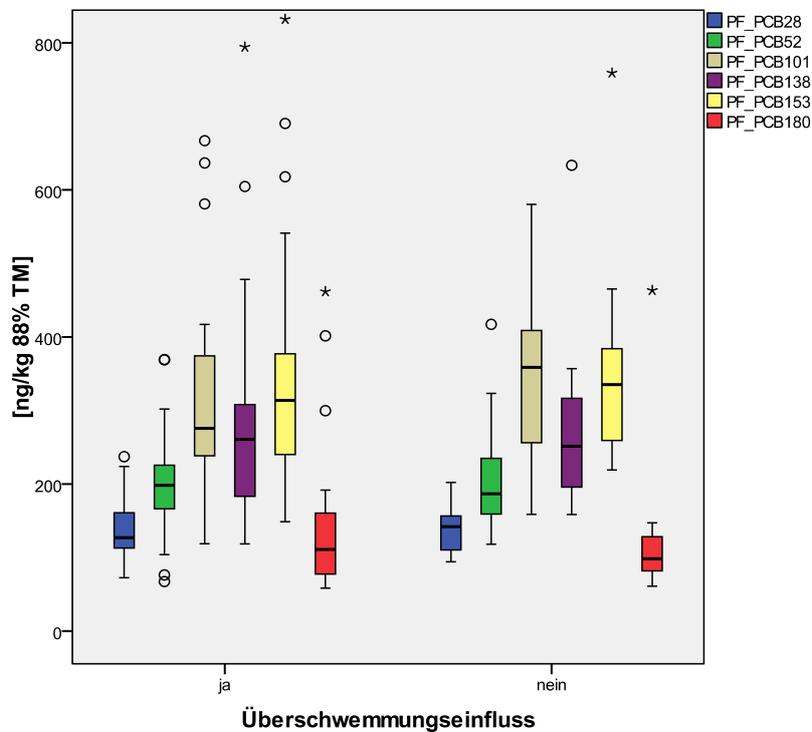


Abb. 8: Gehalte an Indikator-PCB-Kongeneren [ng/kg (88% TM)] in Aufwuchsproben von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

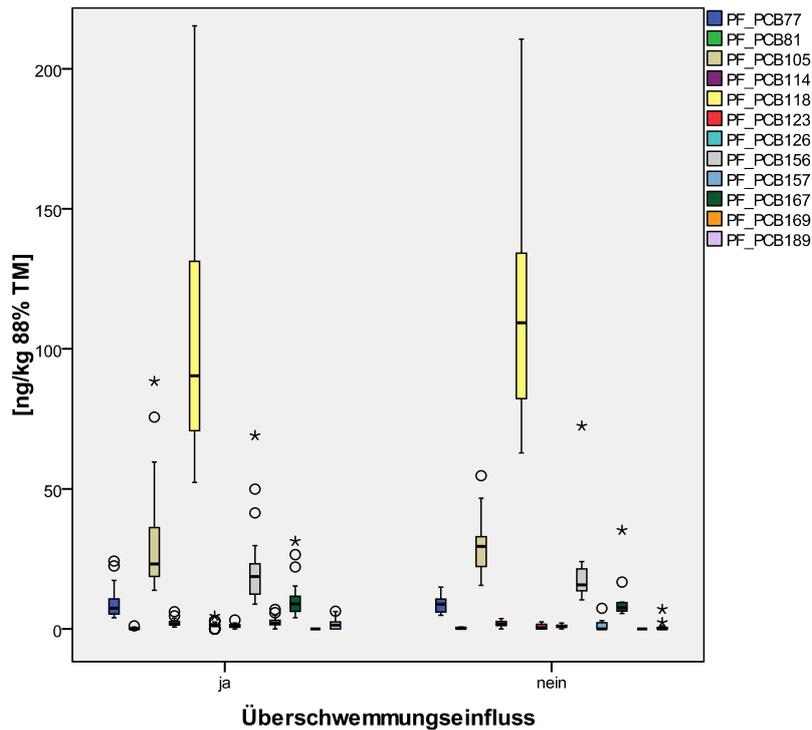


Abb. 9: Gehalte an dl-PCB-Kongeneren [ng/kg (88% TM)] in Aufwuchsproben von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

Die PCB-Gehalte der Aufwuchsproben sind untereinander in einem sehr hohen Maße korreliert. Das deutet auf ähnliche Aufnahmemechanismen für alle PCB hin. Zwischen den PCB- und PCDD/F-Gehalten der Pflanzen finden sich jedoch praktisch keine Korrelationen, was als Hinweis auf Unterschiede im Aufnahmemechanismus der beiden Stoffgruppen interpretiert werden kann. Diese Interpretation wird unterstützt durch die Tatsache, dass für PCB im Allgemeinen deutlich höhere Transferfaktoren gegenüber den PCDD und PCDF nachzuweisen sind (siehe Kapitel 3.5). Unter Berücksichtigung der Vorgehensweise bei der Pflanzenprobenahme, die eine im Vergleich zur üblichen Futtermittelbeprobung weitgehend verschmutzungsfreie Ernte simuliert, kann der Rückschluss gezogen werden, dass im Hinblick auf einen Transfer zur Pflanze bei PCB auch Mechanismen, die nicht mit einer äußerlichen Verschmutzung in Zusammenhang stehen, eine Rolle spielen können. Ob hier jedoch Faktoren, die zu einer pflanzlichen Stoffaufnahme über die Wurzeln oder aber über die Gasphase führen, von Bedeutung sind, lässt sich aus den vorliegenden Ergebnissen nicht nachweisen.

Zur Prüfung und Quantifizierung möglicher Transferbeziehungen zwischen Boden und Pflanzen, und um mögliche Einflussfaktoren identifizieren zu können, wurden

Regressionsanalysen der PCDD/F- und dl-PCB-Kongenere für Boden-Aufwuchs-Wertepaare durchgeführt. Als unabhängige Variablen gingen die Bodengehalte, die TOC-Gehalte und die pH-Werte in die Berechnungen ein. Die Berechnungen lassen nur sehr schwache Zusammenhänge erkennen. Lediglich für einzelne PCB-Kongenere zeigt der Bodengehalt einen signifikanten Einfluss auf die Pflanzengehalte, dies allerdings mit sehr geringen Bestimmtheitsmaßen zwischen 0,11 und 0,25. Neben den Bodengehalten haben TOC-Gehalt und pH-Wert praktisch keinen systematischen Einfluss auf die Pflanzengehalte.

3.5 Futtermittel

3.5.1 PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte bezogen auf Toxizitätsäquivalente

Ein unmittelbarer Vergleich der Futtermittelproben aus überschwemmungsbeeinflussten Gebieten mit den außerhalb von Überschwemmungseinflüssen gelegenen Referenzstandorten ist nicht möglich, da es auf Grund der Ergebnisse als sehr wahrscheinlich anzusehen ist, dass die Nacherntebehandlung zu Konservierungszwecken bei der Heu- und Silageproduktion zur Veränderung der Stoffgehalte beitragen. So weisen Heu- und Silageproben allgemein höhere Werte als die Weidegrasproben auf. Heuproben konnten jedoch im Rahmen dieses Untersuchungsprogrammes von den Referenzflächen nicht gewonnen werden. Lediglich die gegenüber den Referenzproben leicht erhöhten PCDD/F-Gehalte der Weidegrasproben aus dem Überschwemmungsgebiet des Rheins können als Hinweis darauf gedeutet werden, dass ein Einfluss der Lage (innerhalb bzw. außerhalb überschwemmungsbeeinflusster Gebiete) auf die Schadstoffgehalte im Futtermittel vorhanden sein könnte.

Tab. 3: PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Futtermittel (88%TM) aus Überschwemmungsgebieten und nicht überschwemmten Referenzstandorten im ländlichen Raum, Verdichtungsraum und Ballungskern in NRW [ng TEQ_{WHO-1998}/kg] (Zahlen **rot** markiert: Überschreitung des jeweiligen Aktionsgrenzwertes)

Fließgewässer	Anzahl Standorte	PCDD/F			dl-PCB			PCDD/F + dl-PCB			Futtermittel
		Median	Min	Max	Median	Min	Max	Median	Min	Max	
Rhein	4	0,19	0,11	0,51	0,15	0,08	0,23	0,34	0,19	0,73	Weidegras
Rhein	2		0,34	0,90		0,38	0,71		0,70	1,61	Heu
Ruhr	2		0,08	0,28		0,08	0,20		0,16	0,48	Weidegras
Ruhr	2		0,19	0,31		0,27	0,52		0,46	0,82	Heu
Wupper	1		0,09	0,09		0,07	0,07		0,16	0,16	Weidegras
Lippe	3	0,11	0,10	0,15	0,08	0,06	0,17	0,19	0,16	0,32	Weidegras
Lippe	2		0,11	0,22		0,18	0,20		0,31	0,40	Heu
Lippe	2		0,14	0,38		0,10	0,34		0,24	0,73	Grassilage
Ems	1		0,14	0,14		0,06	0,06		0,20	0,20	Weidegras
Ems	3	0,06	0,06	0,08	0,10	0,07	0,10	0,16	0,13	0,17	Heu
Sieg	4	0,09	0,07	0,24	0,13	0,10	0,18	0,21	0,18	0,42	Heu
Rur	2		0,08	0,20		0,06	0,15		0,15	0,35	Heu
Werse	1		0,24	0,24		0,21	0,21		0,45	0,45	Heu
Referenzstandorte (ländlicher Raum)	5	0,14	0,08	0,20	0,12	0,06	0,16	0,27	0,14	0,32	Weidegras
Referenzstandorte (Verdichtungsraum)	1		0,07	0,07		0,06	0,06		0,12	0,12	Grassilage
Referenzstandorte (Ballungskern)	2		0,09	0,17		0,07	0,10		0,16	0,27	Weidegras

Bei keiner der untersuchten Futtermittelproben (Gehalte sind bezogen auf 88%TM) wurde der Höchstgehalt für PCDD/F von 0,75 ng TEQ/kg sowie der Höchstgehalt für die Summe der PCDD/F und dl-PCB von 1,25 ng TEQ/kg unter Berücksichtigung des probenspezifischen Analysenspielraumes überschritten (Tab. 3). Bei einer Heuprobe von einem Standort im Überschwemmungsgebiet des Rheins in Duisburg wurden mit einem Gehalt von 0,90 ng TEQ/kg der Aktionsgrenzwert für PCDD/F von 0,5 ng TEQ/kg und mit einem Gehalt von 0,71 ng TEQ/kg der Aktionsgrenzwert für dl-PCB von 0,35 ng TEQ/kg überschritten. Bei einer weiteren Heuprobe aus dem Überschwemmungsgebiet der Ruhr in Duisburg wurde mit einem Gehalt von 0,52 ng TEQ/kg ebenfalls eine Überschreitung des Aktionsgrenzwertes für dl-PCB festgestellt. Nach Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch sind bei einer Überschreitung des Aktionsgrenzwertes Recherchen zur Ursachenermittlung einzuleiten. Die zuständige Kreisordnungsbehörde hat dies inzwischen veranlasst.

3.5.2 Kongenerenspezifische Darstellung der PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte

Deutlichere Unterschiede zwischen Überschwemmungsgebieten und Referenzflächen werden bei der Auswertung der Kongenere in den Futtermittelproben erkennbar (Abb. 10 - 13). Bei der Auswertung der PCB-Gehalte wurden die Extremwerte der im Überschwemmungsgebiet des Rheins liegenden Fläche 140 nicht berücksichtigt.

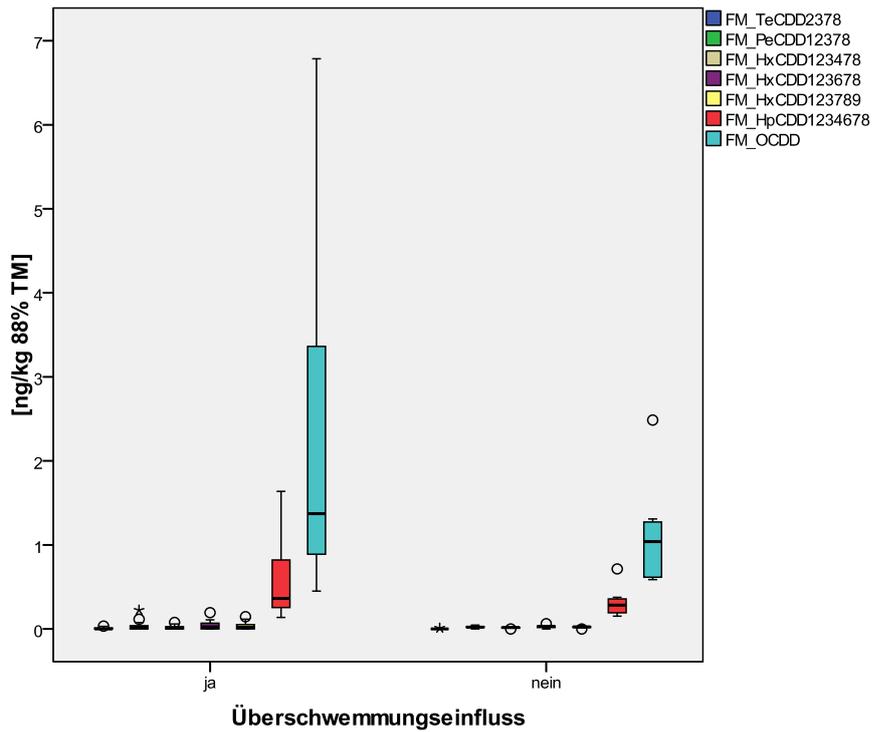


Abb. 10: Gehalte an PCDD-Kongeneren [ng/kg (88% TM)] in Futtermittelproben von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

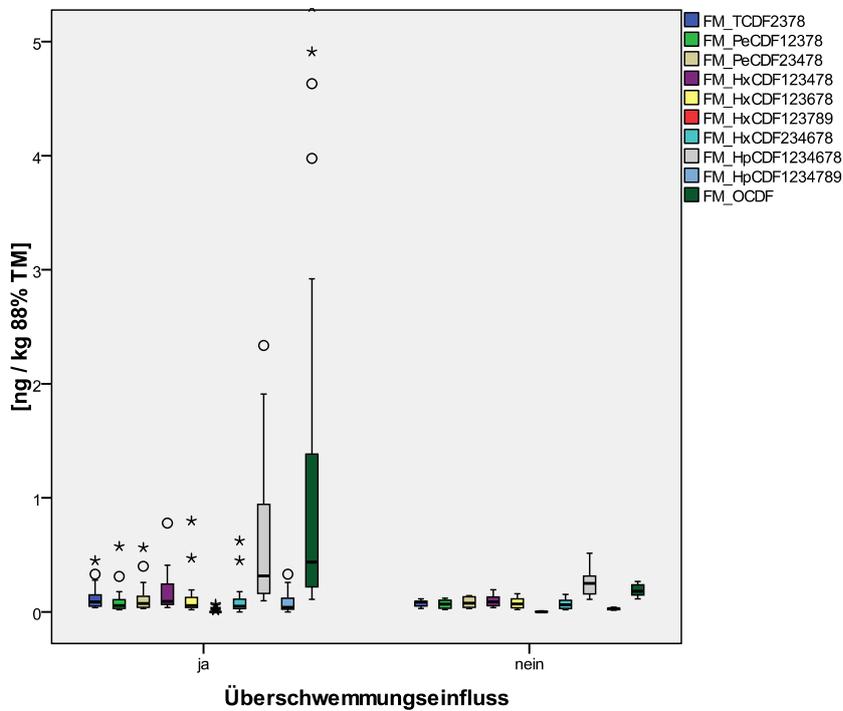


Abb. 11: Gehalte an PCDF-Kongeneren [ng/kg (88% TM)] in Futtermittelproben von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

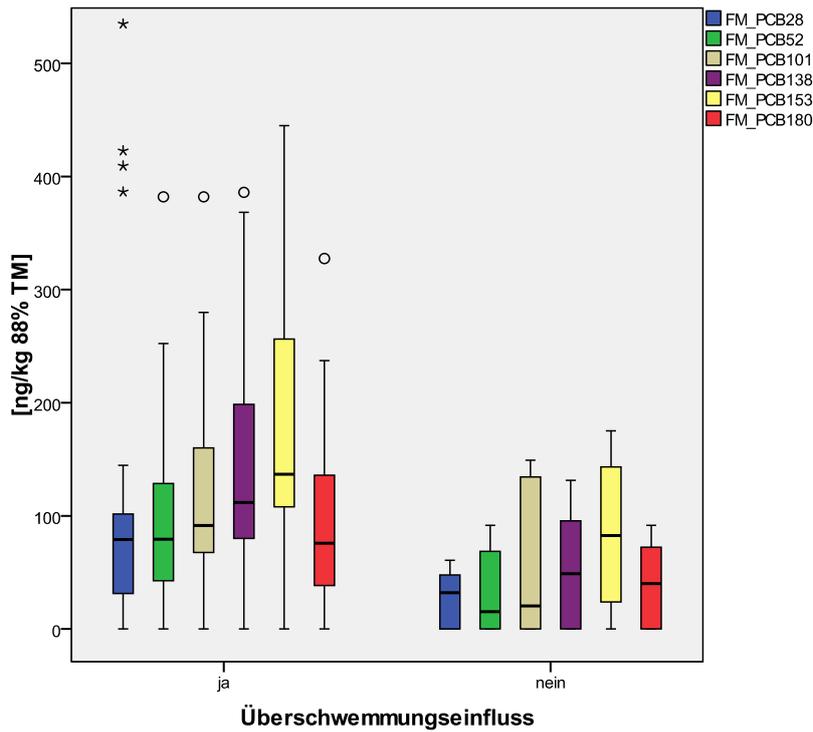


Abb. 12: Gehalte an Indikator- PCB- Kongeneren [ng/kg (88% TM)] in Futtermittelproben von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

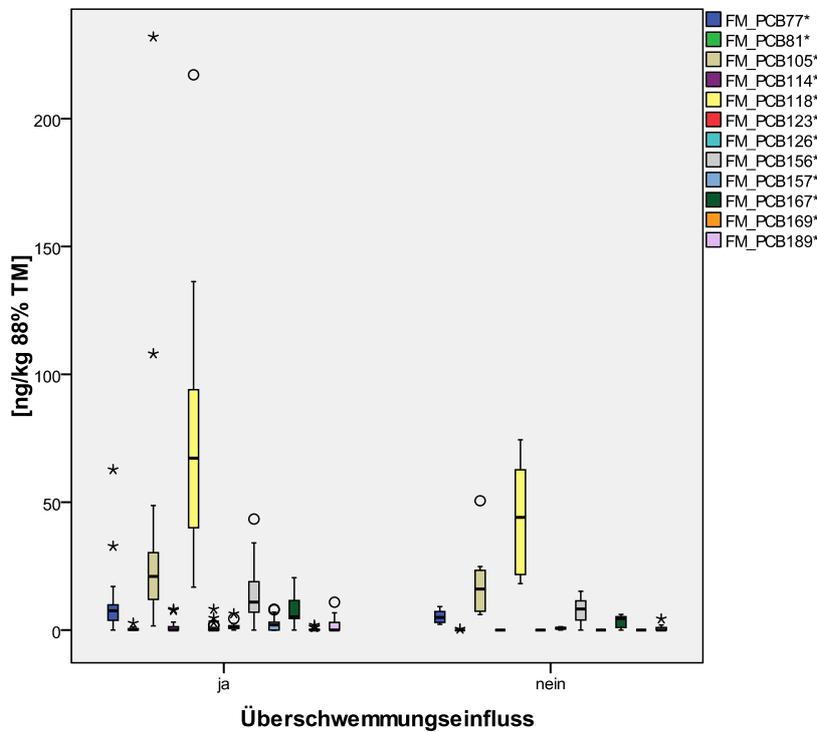


Abb. 13: Gehalte an di-PCB- Kongeneren [ng/kg (88% TM)] in Futtermittelproben von Überschwemmungsgebieten und von Referenzstandorten

Zur Beurteilung der Verschmutzung der Futtermittelproben wird der Gehalt an salzsäureunlöslicher Asche herangezogen. Wie in Abbildung 14 zu erkennen ist, gibt es hier deutliche Unterschiede zwischen den betrachteten Futtermittelarten. Um Verfälschungen zu vermeiden, wurden die Proben differenziert nach Überschwemmungseinflüssen ausgewertet. Da jedoch auf den Referenzstandorten nahezu ausschließlich Weidegrasproben entnommen wurden, konnten diese hier nicht statistisch berücksichtigt werden.

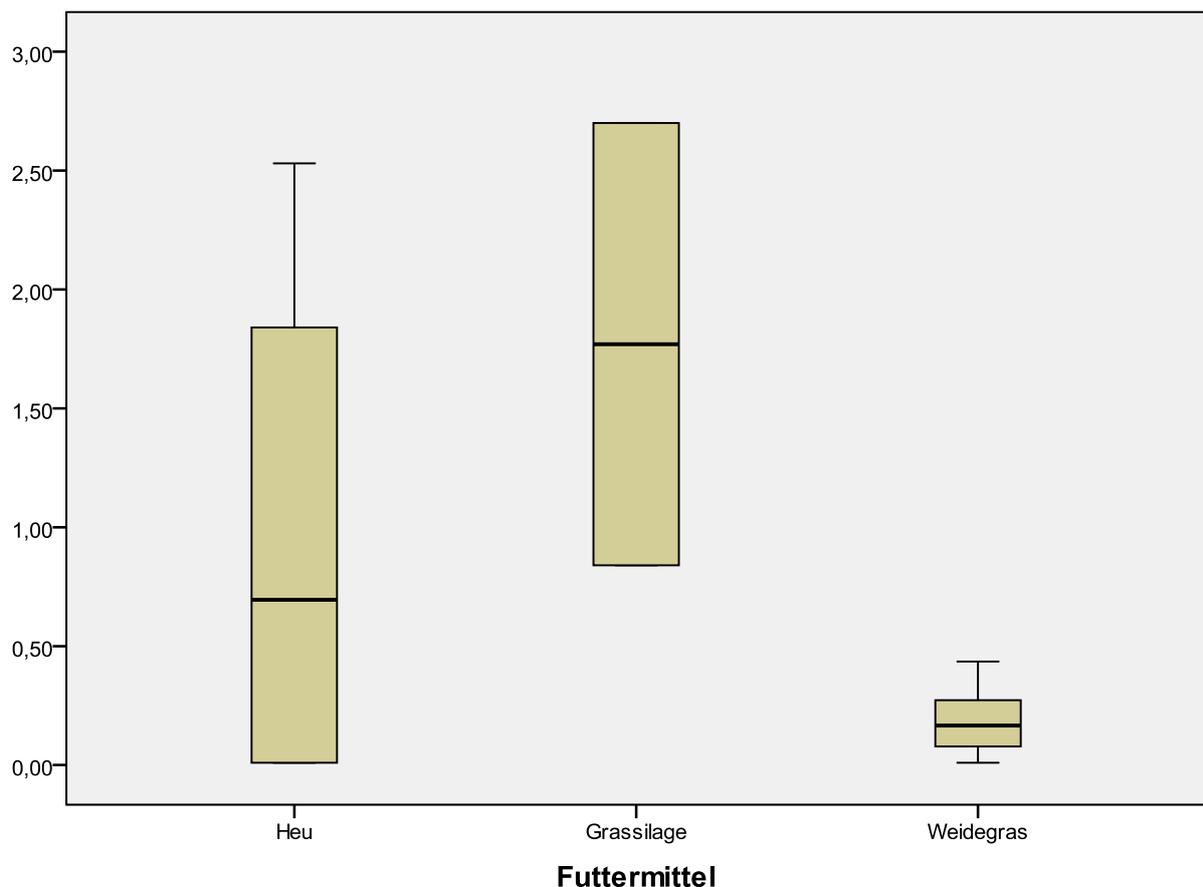


Abb. 14: Aschegehalte [in %] verschiedener Futtermittelarten von Probenahmeflächen innerhalb überschwemmungsbeeinflusster Gebiete

Zum Nachweis eines möglichen Zusammenhangs zwischen Asche- und Schadstoffgehalten in den Futtermittelproben wurden für die einzelnen Kongenere Regressionsanalysen differenziert nach der Futtermittelart (Gras, Heu, Silage) durchgeführt. Für die Heu- und Silageproben konnte kein Zusammenhang festgestellt werden, was möglicherweise an unterschiedlichen Bedingungen bei der Erntetechnik oder der Lagerung des Erntegutes auf dem Feld liegen kann. Darauf deuten auch die relativ hohen Streuungen der Gehalte bei diesen Futtermitteln hin.

Im Gegensatz dazu konnte bei den Weidegrasproben für nahezu alle Kongenere ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Aschegehalten und den PCDD/F- bzw. PCB-Gehalten der Futtermittel festgestellt werden, so dass im Rahmen des Untersuchungsprogrammes für dieses Erntegut ein Einfluss der Verschmutzung auf die Schadstoffgehalte der Futtermittel bestätigt wird.

Der Einfluss der auf äußerliche Verschmutzung zurückzuführenden Aschegehalte auf die Gehalte im Futtermittel kann andere Einflussfaktoren überlagern. Es ist daher auf Basis des vorliegenden Datenbestandes nicht möglich, den Einfluss anderer Faktoren, wie beispielsweise der Stoffkonzentrationen von Böden unmittelbar nachzuweisen.

Allerdings zeigt der Vergleich der Bodenproben, die unabhängig vom Überschwemmungseinfluss jeweils ähnliche Kongenerenverteilungen aufweisen, mit den Pflanzenproben deutliche Verschiebungen hin zu den PCB und den niedrigchlorierten Kongeneren. Diese Beobachtung lässt sich ursächlich mit Unterschieden der Transferfaktoren „Boden-Pflanze“ für die unterschiedlichen Stoffe in Verbindung setzen. Insbesondere für die PCB wurden Transferfaktoren von bis zu „1“ (trichlorierte PCB) nachgewiesen. In Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad sinken diese ab (0,4 für tetrachlorierte PCB bis 0,1 für heptachlorierte PCB), was sich in den prozentualen Kongenerenverteilungen entsprechend widerspiegelt. Ähnlich wie bei den Aufwuchsproben zeigen also auch die Ergebnisse der Futtermittelproben, dass für Einzelstoffe oder Stoffgruppen Hinweise auf einen Transfer Boden-Pflanze vorliegen, die sich nicht nur mit äußerlichen Anlagerungen erklären lassen.

3.6 Auswertungen zur Ermittlung von Zusammenhängen zwischen PCDD/F und PCB-Gehalten in Böden, Pflanzen, Futter- und Lebensmitteln

Zur Ermittlung möglicher Zusammenhänge zwischen den PCDD/F- bzw. PCB-Gehalten in Böden, Grünlandaufwuchs, Futter- und Lebensmitteln war entsprechend dem Konzept vom 06.04.2009 vorgesehen, dass bei Überschreitung der Höchstgehalte für PCDD/F oder dl-PCB in den Futtermittelproben die Tiere, die mit den dort erzeugten Futtermitteln gefüttert wurden, untersucht werden sollten. Da in den untersuchten Futtermitteln jedoch keine Überschreitung der Höchstgehalte festgestellt wurde, wurden Lebensmittelproben von Standorten mit Bodengehalten > 40 ng TEQ/kg und zum Vergleich mit geringen Bodengehalten analysiert. In die Untersu-

chung wurden auch Standorte mit einbezogen, an denen bei Lebensmittelkontrollen Überschreitungen der Höchstgehalte nach EU- Kontaminanten-Verordnung (EG Nr. 1881/2006, Anh. Abschn. 5) festgestellt worden waren (Standorte Nr. 115, 120, 141 und 142). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 und in der Abbildung 15, die zulässigen Höchstgehalte nach EU-Kontaminanten-Verordnung in Tabelle 5 dargestellt.

Insgesamt wurden 43 Lebensmittelproben untersucht. Es handelt sich um sechs Milchproben, 10 Rinderleber- und 11 Rindfleischproben sowie acht Lammfleisch- und acht Lammeleberproben. Von allen untersuchten Lebensmitteln wurden bei den sechs Milchproben die niedrigsten Werte festgestellt. Allerdings stammen diese Proben von Flächen mit eher niedrigen bis mittleren Bodengehalten. In die Untersuchungen mit einbezogen wurden auch Boden-, Futtermittel- und Lebensmittelproben einer Fläche, die zwar im Überschwemmungsgebiet des Rheines liegt, jedoch von den bisherigen Auswertungen ausgenommen wurde, da es sich um eine Rekultivierungsfläche handelt.

Die Konzentration in der Milch lag mit Werten zwischen 0,3 und 0,5 pg PCDD/F- $TEQ_{WHO1998}/g$ Fett deutlich unterhalb des Auslösewertes für PCDD/F von 2 pg PCDD/F- $TEQ_{WHO1998}/g$ Milchfett und mit Werten zwischen 0,3 und 1,2 pg PCB- $TEQ_{WHO1998}/g$ Fett ebenfalls deutlich unterhalb des Auslösewertes von 2 pg PCB- $TEQ_{WHO1998}/g$ Milchfett. Sie stimmen damit gut überein mit Untersuchungen von Rohmilch der nordrhein-westfälischen Molkereien. Bei Überschreitung der Auslösewerte sollen gemäß der Empfehlung 2006/88/EG Untersuchungen zur Ermittlung der Kontaminationsquellen eingeleitet sowie Maßnahmen zur Beschränkung oder Beseitigung der Kontaminationsquelle ergriffen werden. Das Rohmilch-Messprogramm der Molkereien in NRW wird alle vier Jahre durchgeführt. Bei der letzten Untersuchung in 2006 wurden in den Proben Dioxingehalte von 0,3 - 1,0 (Median: 0,5) pg PCDD/F- $TEQ_{WHO1998}/g$ Milchfett nachgewiesen. Für die Summe aus Dioxinen und dl-PCB wurden Gehalte zwischen 0,7 und 2,1 (Median: 1,4) pg PCDD/F/PCB- $TEQ_{WHO1998}/g$ Milchfett ermittelt (CVUA, 2006).

Im Rahmen dieses Untersuchungsprogrammes wurden die geringsten Gehalte in der Milch an einem Standort (127) im Überschwemmungsgebiet der Ems mit mittleren Bodengehalten und geringen Futtermittelgehalten und die höchsten Milchgehalte an einem nicht überschwemmten Standort (102) mit sehr geringen Bodengehalten und ebenso geringen Futtermittelgehalten festgestellt (siehe Tabelle 4).

Tab. 4: PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Böden, Grünlandaufwuchs, Futtermittel [in ng TEQ_{WHO1998}/kg TM; bei Futtermittel bezogen auf 88 % TM] und Lebensmitteln [in pg TEQ_{WHO1998}/g Fett] (Zahlen rot markiert: gesicherte Höchstgehaltsüberschreitungen)

Standort Nr.	Boden			Gras			FM-Art	Futtermittel			LM-Art	Lebensmittel		
	PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F + dl-PCB	PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F + dl-PCB		PCDD/F	dl-PCB-	PCDD/F + dl-PCB		PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F + dl-PCB
101	8,65	4,03	12,68	0,23	0,18	0,41	Weidegras	0,11	0,08	0,19	Kuhmilch	0,47	0,97	1,44
102	2,75	0,96	3,71	0,23	0,09	0,32	Weidegras	0,14	0,13	0,27	Kuhmilch	0,41	1,16	1,57
103	54,00	11,90	65,90	0,31	0,17	0,48	Weidegras	0,17	0,12	0,29	Rinderleber	1,52	1,73	3,24
103	54,00	11,90	65,90	0,31	0,17	0,48	Weidegras	0,17	0,12	0,29	Rindfleisch	0,30	1,03	1,33
104	0,81	0,22	1,03	0,20	0,24	0,44	Weidegras	0,27	0,25	0,52	Kuhmilch	0,42	0,82	1,24
106	4,42	0,88	5,30	0,27	0,08	0,35	Weidegras	0,18	0,08	0,26	Rinderleber	5,09	3,72	8,82
106	4,42	0,88	5,30	0,27	0,27	0,35	Weidegras	0,18	0,08	0,26	Rindfleisch	1,24	2,02	3,26
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rindfleisch	1,69	3,50	5,19
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rinderleber	11,66	11,44	23,10
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rindfleisch	2,73	6,91	9,64
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rinderleber	14,93	16,75	31,68
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rindfleisch	3,57	8,77	12,34
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rinderleber	23,84	17,73	41,57
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rinderleber	13,54	13,06	26,60
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rindfleisch	4,03	7,37	11,40
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rindfleisch	4,38	8,75	13,13
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rinderleber	21,18	17,25	38,43
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rindfleisch	3,47	9,12	12,59
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rinderleber	19,55	23,29	42,84
115	11,00	1,24	12,24	0,38	0,17	0,55	Weidegras	0,17	0,10	0,27	Rinderleber	14,35	10,69	25,04

Standort Nr.	Boden			Gras			FM-Art	Futtermittel			LM-Art	Lebensmittel		
	PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F + dl-PCB	PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F + dl-PCB		PCDD/F-	dl-PCB	PCDD/F + dl-PCB		PCDD/F	dl-PCB	PCDD/F + dl-PCB
120	28,60	2,32	30,92	0,58	0,26	0,84	Weidegras	0,51	0,23	0,74	Rindfleisch	3,38	8,88	12,26
120	28,60	2,32	30,92	0,58	0,26	0,84	Weidegras	0,51	0,23	0,74	Rindfleisch	2,70	8,91	11,61
120	28,60	2,32	30,92	0,58	0,26	0,84	Weidegras	0,51	0,23	0,74	Rindfleisch	3,13	6,94	10,07
120	28,60	2,32	30,92	0,58	0,28	0,84	Weidegras	0,51	0,23	0,74	Rinderleber	6,43	9,31	15,74
122	1,30	0,19	1,49	0,32	0,10	0,42	Weidegras	0,14	0,06	0,20	Kuhmilch	0,36	0,43	0,80
127	20,80	4,72	25,52	0,32	0,14	0,46	Heu	0,06	0,07	0,13	Kuhmilch	0,33	0,34	0,67
131	4,37	0,84	5,21	0,31	0,09	0,40	Heu	0,11	0,20	0,31	Kuhmilch	0,53	0,86	1,39
141	10,70	1,14	11,84	0,30	0,22	0,52	Heu	0,90	0,71	1,61	Lammfleisch 1	3,90	4,44	8,34
141	10,70	1,14	11,84	0,30	0,22	0,52	Heu	0,90	0,71	1,61	Lammleber 1	63,83	25,4	89,23
141	10,70	1,14	11,84	0,30	0,22	0,52	Heu	0,90	0,71	1,61	Lammfleisch 2	0,24	0,88	1,12
141	10,70	1,14	11,84	0,30	0,22	0,52	Heu	0,90	0,71	1,61	Lammleber 2	5,98	6,7	12,68
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammfleisch 3	2,23	2,65	4,88
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammleber 3	41,39	15,74	57,13
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammfleisch 4	2,11	2,57	4,68
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammleber 4	36,07	14,97	51,04
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammfleisch 5	2,78	3,33	6,11
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammleber 5	42,46	14,73	57,19
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammfleisch 6	2,01	2,93	4,94
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammleber 6	41,06	21,93	62,99
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammfleisch 7	1,29	3,99	5,28
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammleber 7	48,71	56,29	105,00
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammfleisch 8	1,40	4,98	6,38
142	65,90	10,60	76,50	0,31	0,39	0,70	Heu	0,31	0,52	0,83	Lammleber 8	50,38	60,29	110,67

Tab. 5: Zulässige Höchstgehalte [pg TEQ_{WHO1998} /g Fett] in Fleisch, Lebern und Fett von Rindern und Schafen sowie Milch nach EU-Kontaminanten-Verordnung (EG Nr. 1881/2006, Anh. Abschn. 5)

Probenmaterial	PCDD/F	PCDD/F + dl-PCB
Fleisch (Rinder, Schafe)	3,0	4,5
Lebern (Rinder, Schafe)	6,0	12,0
Fett (Rinder, Schafe)	3,0	4,5
Rohmilch	3,0	6,0

Tab. 6: Auslösewerte [pg TEQ_{WHO1998} /g Fett] in Fleisch und Lebern von Rindern und Schafen sowie Milch nach Empfehlung 2006/88/EG

Probenmaterial	PCDD/F	dl-PCB
Fleisch (Rinder, Schafe)	1,5	1,0
Lebern (Rinder, Schafe)	4,0	4,0
Rohmilch	2,0	2,0

Die Schaffleisch- und Schafleberproben (siehe Tabelle 4) wurden an zwei Standorten in Duisburg im Überschwemmungsgebiet des Rheins (Standort 141) und der Ruhr (Standort 142) mit Bodengehalten von 11,8 und 76,5 ng/kg entnommen. In den **Schaffleisch**proben wurden Gehalte an Dioxinen von 0,2 – 3,9 pg TEQ/g Fett und dl-PCB-Gehalte von 0,9 - 5,0 pg TEQ/g Fett sowie Gehalte für die Summe aus Dioxinen und dl-PCB von 1,1 – 8,3 pg TEQ/g Fett festgestellt. Von den acht Schaffleischproben überschritten eine Probe den entsprechenden Höchstgehalt für Fleisch von 3,0 pg TEQ/g Fett für Dioxine sowie drei Proben den Höchstgehalt von 4,5 pg TEQ/g Fett für Dioxine + dl-PCB. Sieben Proben überschritten den in der Empfehlung 2006/88/EG aufgeführten Auslösewert von 1,5 pg TEQ/g Fett für PCDD/F und den Auslösewert von 1,0 pg TEQ/g Fett für PCB. Bei der Beurteilung der Messergebnisse wurde jeweils eine probenspezifische analytische Messunsicherheit berücksichtigt.

In den - verglichen mit den Schaffleischproben - deutlich höher belasteten acht **Schafleber**proben wurden Gehalte an Dioxinen von 6,0 – 63,8 pg TEQ/g Fett und dl-PCB-Gehalte von 6,7 – 60,3 pg TEQ/g Fett sowie Gehalte für die Summe aus Dioxinen und dl-PCB von 12,7 – 110,7 pg TEQ/g Fett festgestellt. Von diesen acht Proben

überschritten sieben den Höchstgehalt für Leber von 6,0 pg TEQ/g Fett für Dioxine und den Höchstgehalt von 12,0 pg TEQ/g Fett für Dioxine + dl-PCB.

Beim Vergleich von Fleisch- und Leberproben der Schafe fällt eine Verschiebung der Anteile für PCDD/F und dl-PCB auf. Während bei den Schaffleischproben der relative Anteil der Dioxine am Gesamt-TEQ zwischen 21 und 47% ausmacht, liegt er bei den Schafleberproben zwischen 46 und 74%. Diese Werte stimmen mit den von der European Food Safety Authority (EFSA) veröffentlichten Daten überein (EFSA, 2010). Sowohl bei den von der EFSA erhobenen Daten als auch denen dieses Untersuchungsprogramms weisen die Lebern einen deutlich höheren Anteil an Dioxinen verglichen mit dem Fleisch auf.

Eine differenzierte Betrachtung einzelner Kongenere oder bestimmter Stoffgruppen lässt weitergehende Auffälligkeiten erkennen. Herauszustellen sind dabei die relativ hohen Gehalte an PCB 126 in der Leber der Schafe im Vergleich mit den entsprechenden Fleischproben. Diesem Kongener wird aus wirkungsorientierten Gründen ein deutlich höherer TEF zugerechnet, was demzufolge dazu führt, dass in der Leber gegenüber den Fleischproben mit überproportional hohen TEQ-Werten für die dl-PCB gerechnet werden muss, auch wenn die Summenwerte der dl-PCB-Gehalte häufig in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Auffällig ist auch, dass offensichtlich außerdem Unterschiede in Verteilungs- und Akkumulationsprozessen zwischen strukturell ähnlichen Stoffgruppen möglich sind. So ist bei Schafen festzustellen, dass zwar die Summe der dl-PCB häufig für Leber und Fleisch in ähnlicher Größenordnung liegt, die Indikator-PCB jedoch, und hier insbesondere die hexachlorierten PCB 138 und 153, in der Leber zumeist in weit höheren Konzentrationen zu finden sind. Auch diese Hinweise stützen die Auffassung, dass unter Gesichtspunkten der Wirkungsaufklärung eine Betrachtung der Stoffe lediglich unter Berücksichtigung des TEF-Konzeptes nicht ausreichend ist.

Für die beiden Standorte 141 und 142 (siehe Tabelle 4), für die weiterführende Informationen vorliegen, werden nachfolgend differenziertere Betrachtungen angestellt. Am **Standort 141** wurden auffällig niedrige PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte in Fleisch und Leber eines sechs Monate alten Lammes festgestellt. Dieses Lamm war fünf Monate auf Wanderschaft und hatte nur ca. einen Monat auf der untersuchten Weide im Überschwemmungsgebiet des Rheins in Duisburg gestanden. Ein ca. 8 Monate altes Lamm, das im Gegensatz dazu überwiegend auf dieser Weide stand, weist

deutlich höhere PCDD/F und dl-PCB-Gehalte sowohl im Fleisch als auch in der Leber auf.

Es ist davon auszugehen, dass während der Wanderschaft auch Flächen beweidet wurden, die nicht in überschwemmungsbeeinflussten Bereichen liegen und niedrigere Bodengehalte aufweisen. Es ergeben sich damit aus den Untersuchungen Hinweise darauf, dass es durch das Aufsuchen unterschiedlich belasteter Flächen, das mit der Wanderschaft verbunden ist, zu einer Verringerung der Schadstoffbelastung der Tiere gegenüber einer Haltung ausschließlich im Deichvorland bzw. auf überschwemmungsbeeinflussten Böden kommen könnte.

Als weiterer Einflussfaktor insbesondere im Hinblick auf die Schadstoffverteilung im Körper sowie auf mögliche Anreicherungs- oder Abreicherungsprozesse einzelner Kongenere kommt das Alter der Tiere in Frage. Dazu wurden am **Standort 142** vergleichende Betrachtungen der beiden sechs Monate alten Lämmer 7 und 8 mit dem neun Monate alten Lamm 5 durchgeführt. Während die dl-PCB-Gehalte im Fleisch der Tiere in ähnlicher Größenordnung liegen, kommt es bei den PCDD/F zu einer tendenziellen Zunahme der Konzentrationen mit zunehmendem Alter. Im Gegensatz dazu ist diese Zunahme in der Leber nicht festzustellen. Hier fällt jedoch die deutliche Reduzierung der dl-PCB Gehalte im Verlauf der Zeit auf. Insgesamt deuten die Ergebnisse auf eine tendenzielle Abreicherung der dl-PCB gegenüber den PCDD/F insbesondere in der Leber mit zunehmendem Lebensalter von Schafen hin.

Die 10 Rinderleber- und 11 Rindfleischproben wurden von vier Standorten mit unterschiedlichen Bodengehalten von 12,2 – 65,9 ng PCDD/F+dl-PCB-TEQ_{WHO1998}/kg entnommen.

In den **Rindfleischproben** (siehe Tabelle 4) wurden Gehalte an Dioxinen von 0,3 – 4,4 pg TEQ/g Fett und dl-PCB-Gehalte von 1,0 - 9,1 pg TEQ/g Fett sowie Gehalte für die Summe aus Dioxinen und dl-PCB von 1,3 – 13,1 pg TEQ/g Fett festgestellt. Von den 11 Rindfleischproben überschritten drei Proben den Höchstgehalt nach EU-Kontaminanten-Verordnung für Fleisch von 3,0 pg TEQ/g Fett für Dioxine. Acht Proben überschritten den Höchstgehalt von 4,5 pg TEQ/g Fett für Dioxine + dl-PCB. Acht Proben überschritten den in der Empfehlung 2006/88/EG aufgeführten Auslösewert für PCDD/F von 1,5 pg TEQ/g Fett und 10 Proben den Auslösewert für dl-PCB von 1,0 pg TEQ/g Fett. Bei der Beurteilung der Messergebnisse wurde jeweils eine probenspezifische analytische Messunsicherheit berücksichtigt.

In den 10 **Rinderleberproben** wurden Gehalte an Dioxinen von 1,5 – 23,8 pg TEQ/g Fett und dl-PCB-Gehalte von 1,7 – 23,3 pg TEQ/g Fett sowie Gehalte für die Summe aus Dioxinen und dl-PCB von 3,2 – 42,8 pg TEQ/g Fett festgestellt. Von den 10 Rinderleberproben überschritten sieben Proben den Höchstgehalt nach EU-Kontaminanten-Verordnung für Leber von 6,0 pg TEQ/g Fett für Dioxine sowie acht Proben den Höchstgehalt von 12,0 pg TEQ/g Fett für Dioxine + dl-PCB.

Während bei den Rindfleischproben der relative Anteil der Dioxine am Gesamt-TEQ zwischen 23 und 38% lag, war er bei den Rinderleberproben zwischen 41 und 59%. Der relative Anteil der Dioxine im Vergleich zu den dl-PCB liegt damit jeweils niedriger als bei den Schafen. Die Werte stimmen jedoch gut mit den von der European Food Safety Authority (EFSA) veröffentlichten Daten überein (EFSA, 2010). Sowohl die von der EFSA erhobenen Daten als auch die Ergebnisse dieses Untersuchungsprogramms zeigen wie auch bei den Schafen die Unterschiede zwischen Fleisch und Lebern auf. Bei den Rindern weisen die Lebern ebenfalls einen deutlich höheren Anteil an Dioxinen verglichen mit dem Fleisch auf.

Auch im Hinblick auf die Verteilung einzelner Kongenere in Fleisch und Lebern finden sich bei den Rindern die bei Schafen beobachteten Unterschiede. Es ist festzustellen, dass die Summe der dl-PCB in Fleisch und Leber zwar häufig in ähnlicher Größenordnung liegt, die Leberproben auf Grund der überproportional hohen Gehalte an PCB 126 jedoch häufig deutlich höhere TEQ-Werte aufweisen. Auch die bei den Schafen beschriebene Feststellung, dass Indikator-PCB sich offensichtlich hinsichtlich der Verteilungs- und Akkumulationsprozesse im Körper anders verhalten als dl-PCB, lässt sich, wenn auch nicht in gleichem Maße wie bei Schafen beobachtet, auf Rinder übertragen.

Während alle Proben der Standorte 115 und 120, die mittlere Bodenkonzentrationen aufweisen, die Höchstgehalte für Dioxine + dl-PCB überschreiten, wurden nur relativ niedrige Gehalte in Fleisch und Leber des Rindes gefunden, das auf dem Standort 106 mit relativ niedrigen Bodenkonzentrationen gestanden hat. Dies könnte ebenfalls auf einen möglichen Zusammenhang zwischen den Bodenkonzentrationen und den Gehalten in Fleisch und Lebern von Weidetieren hinweisen. Allerdings wurden an einem anderen Standort mit hohen Bodengehalten die geringsten Gehalte in Rindfleisch und Rinderleber nachgewiesen. Ob das Rind allerdings ausschließlich auf

diesem belasteten Standort gegrast hatte oder es möglicherweise auch geringer belastetes Futter erhalten hat, konnte nicht geklärt werden.

Abschließend wurden Betrachtungen der Kongenerenverteilungen (relative Anteile einzelner Kongenere in %) über alle untersuchten Medien durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass alle Bodenproben unabhängig vom Überschwemmungseinfluss ähnliche Profile aufweisen. Auch die prozentuale Verteilung der PCDD/F- und dl-PCB-Kongenere in den Aufwuchsproben und den Futtermitteln sind unabhängig vom Überschwemmungseinfluss untereinander ähnlich. Wie in Kapitel 3.4.2 dargestellt, sind jedoch bei den Aufwuchs- und Futtermittelproben - verglichen mit den Bodenproben - deutliche Verschiebungen hin zu den PCB einerseits und zu den niedrigchlorierten Kongeneren sowohl bei PCB als auch bei PCDD/F andererseits festzustellen.

Ob die Anreicherung einzelner Stoffe oder Stoffgruppen über die Lösungs- oder Gasphase erfolgt, ist aus den vorliegenden Daten nicht abzuleiten.

Bemerkenswert ist, dass der prozentuale Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ vom Boden über den Grünlandaufwuchs bzw. das Futtermittel zu den Lebensmitteln hin zunimmt. So werden in den Böden 8 – 32% dl-PCB, in Grünlandaufwuchs 23 – 56% dl-PCB, im Futtermittel 30 – 63% und in Lebensmitteln 26 – 79% dl-PCB nachgewiesen. Die Abbildung 15 verdeutlicht diese Tendenz anhand der Darstellung der PCB-Anteile in Boden, Futterpflanze und dem auf der entsprechenden Fläche erzeugtem Lebensmittel (Milch, Lammfleisch, Rindfleisch, Rinderleber). Daten für Lammleber liegen nur von einer Fläche vor, so dass eine Darstellung hierfür nicht sinnvoll ist.

Veränderung der TEQ-Zusammensetzung über verschiedene Umweltproben

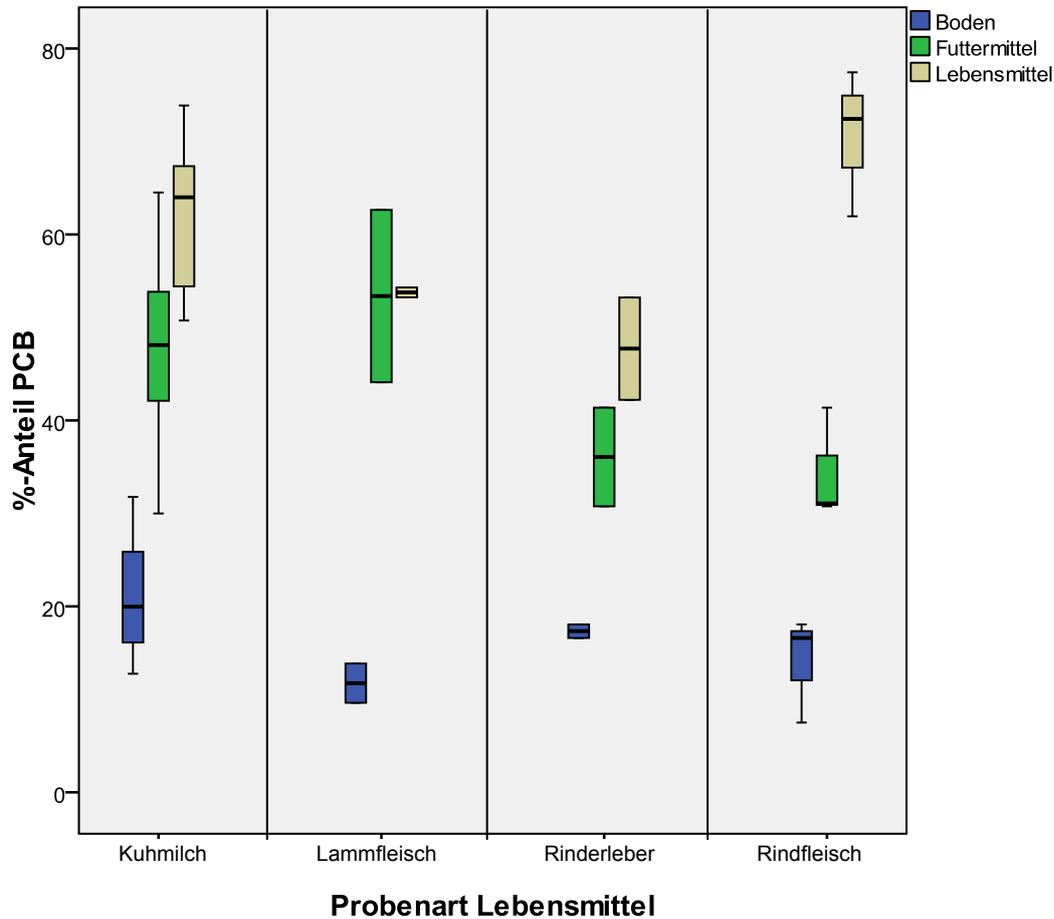


Abb. 15: Zunahme des prozentualen Anteils der dl-PCB am Gesamt-TEQ im Verlauf der Wirkungskette „Boden – Futterpflanze - Lebensmittel“

4 Fazit

Die Ergebnisse dieses Untersuchungsprogramms mit dem Schwerpunkt der Untersuchung belasteter Standorte bestätigen die in anderen Bundesländern ermittelten Ergebnisse. Sieben von acht untersuchten Schafen zeigen Überschreitungen in der Leber der in der Verordnung EG Nr. 1881/2006 festgelegten Höchstgehalte für Dioxine und für die Summe aus Dioxinen und dl-PCB. In drei von acht Schaffleischproben wurden ebenfalls Höchstgehaltsüberschreitungen festgestellt.

Bei den Rinderlebern überschritten 70% der Proben (sieben von zehn Proben) den Höchstgehalt für Dioxine und 80% (acht von zehn Proben) den Höchstgehalt für die Summe aus Dioxinen und dl-PCB. In Rindfleisch wurden bei ca. 73% der Proben

(acht von elf Proben) der Höchstgehalt für die Summe aus Dioxinen und dl-PCB überschritten. Den Höchstgehalt für Dioxine überschritten lediglich drei von 11 Proben. Die Gehalte der untersuchten Milchproben liegen deutlich unterhalb der Auslösewerte für PCDD/F und dl-PCB von jeweils 2 pg TEQ_{WHO1998}/g Milchfett und im Bereich der bei Untersuchungen von Rohmilch der nordrhein-westfälischen Molkereien ermittelten Gehalte.

Die in dem 2009 durchgeführten bundesweiten Schafmonitoring (LAVES, 2010) ermittelten Daten insbesondere zum Anreicherungsverhalten einzelner Dioxin- und dl-PCB-Kongenere in Fleisch und Lebern werden durch das vorliegende Untersuchungsprogramm bestätigt. Insbesondere ist auf das in beiden Auswertungen festgestellte Anreicherungsverhalten des PCB 126 in der Leber der Schafe im Vergleich mit den entsprechenden Fleischproben hinzuweisen. Der hohe TEF des PCB 126 führt dazu, dass in der Leber gegenüber den Fleischproben mit überproportional hohen TEQ-Werten für die dl-PCB gerechnet werden muss, auch wenn die Summenwerte der dl-PCB-Gehalte häufig in einer ähnlichen Größenordnung liegen

Bei den Böden sind sowohl für PCDD/F als auch für PCB Unterschiede zwischen den Standorten in den Überschwemmungsgebieten und den Referenzstandorten erkennbar.

Beim Grünlandaufwuchs konnten dagegen sowohl für PCDD/F als auch für PCB keine auffälligen Unterschiede zwischen den Standorten in den Überschwemmungsgebieten und den Referenzstandorten nachgewiesen werden. Mit vereinzelt erhöhten Werten innerhalb überschwemmungsbeeinflusster Gebiete muss jedoch gerechnet werden.

Auch aus Untersuchungen der Futtermittel im Überschwemmungsgebiet des Rheins lassen sich Hinweise darauf, dass sowohl für PCDD/F als auch für PCB die Gehalte in überschwemmungsbeeinflussten Bereichen erhöht sein können, ableiten. Dies ist möglicherweise auch, insbesondere für PCB jedoch wahrscheinlich nicht ausschließlich auf äußerliche Verschmutzungen bedingt durch anhaftende Bodenpartikel zurückzuführen.

Auch bei hohen PCDD/F- bzw. dl-PCB-Gehalten in Böden wurden keine Höchstgehaltsüberschreitungen in Futtermitteln festgestellt. An zwei Standorten in Duisburg waren Aktionsgrenzwerte in Heuproben überschritten.

Ein direkter Zusammenhang zwischen den PCDD/F- und PCB-Gehalten in Böden und den Gehalten in Aufwuchs- bzw. Futtermittel sowie in Lebensmitteln konnte in diesem Untersuchungsprogramm nicht quantifiziert werden, Hinweise darauf, dass ein Transfer stattfindet, liegen jedoch vor.

Da im Verlauf der Wirkungskette auf Grund selektiver Anreicherungs Vorgänge unterschiedliche Anteile bestimmter Kongenere festgestellt wurden, und auch Unterschiede in Verteilungs- und Akkumulationsprozessen zwischen strukturell ähnlichen Stoffgruppen möglich sind, ist unter Gesichtspunkten der Wirkungsaufklärung eine Betrachtung der Stoffe lediglich unter Berücksichtigung des TEF-Konzeptes nicht ausreichend.

Schon bei den hier an einigen Standorten ermittelten PCDD/F- und dl-PCB-Gehalten im Bereich ubiquitär vorkommender Konzentrationen scheint es möglich zu sein, dass in Abhängigkeit von Haltungsbedingungen oder anderer Einflussfaktoren Gehalte an PCDD/F und dl-PCB in tierischen Lebensmitteln erreicht werden, die über den Auslösewerten oder den Höchstgehalten für diese Stoffe liegen.

Aus den Untersuchungen ergeben sich Hinweise, dass Einflussfaktoren wie beispielsweise das Alter der Tiere oder die Wanderschafthaltung, einen Einfluss auf den PCDD/F- und dl-PCB-Gehalt und deren Verteilung im Körper von Weidetieren haben können.

5 Literatur

2006/88/EG (2006): Empfehlung der Kommission vom 6. Februar 2006 zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln. ABl. L42 vom 14.2.2006, S. 26

Van den Berg, M. et al., WHO 1998 (1998): Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. Environmental Health Perspectives 106 (12), 775-791

Landesumweltamt NRW (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Oberböden Nordrhein-Westfalens. Auswertung aus dem Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastung (FIS StoBo).

http://www.lanuv.nrw.de/boden/bodenschutz/HGW_Internet_2003-3.pdf

European Food Safety Authority EFSA (2010): Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. EFSA Journal 2010, 8 (3), 1385, doi:10.2903/j.efsa.2010.1385

FISStoBo (Fachinformationssystem Stoffliche Bodenbelastungen) LANUV NRW <http://www.gis.nrw.de/fisstobo/recherche/>

CVUA (2006): Chemisches Landes- und Staatliches Veterinäruntersuchungsamt Münster, Jahresbericht 2006

LAVES (2010): Projekt 07 Dioxine und PCB in Leber und Muskulatur von Schafen, Bericht des Landesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Niedersachsen