

Oktober 2008

## **Dioxine/Furane (PCDD/PCDF) und coplanare PCB (dl-PCB) in niedersächsischen Gewässersedimenten**

### **Allgemeines**

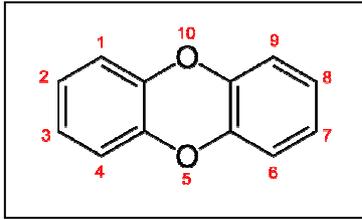
Die Stoffgruppe der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und polychlorierten Dibenzofurane, auch als Dioxine/Furane bekannt oder PCDD/PCDF bezeichnet, gelangte insbesondere im Jahr 1976 in den Brennpunkt der Öffentlichkeit, als im italienischen Seveso nach einem Unfall aus einem Reaktor einer Chemiefabrik 2,3,7,8-Tetrachlorbenzodioxin (sog. „Seveso-Dioxin“) ausgetreten war und an exponierten Personen Chlorakne festgestellt wurden. Viele der Seveso-Opfer erkrankten später an Krebs oder Diabetes.

Die Stoffgruppe der Dioxine umfasst 75 Kongenere, die der Furane 135. Dioxine/Furane haben keine technische Bedeutung und werden deshalb nicht gezielt industriell hergestellt. Sie sind jedoch bis zu einem bestimmten Grad technisch unvermeidbar (sog. „unerwünschte Kontaminanten“). Dioxine/Furane entstehen überwiegend bei Verbrennungsprozessen, wie z.B. bei Müllverbrennungsanlagen, mit fossilen Brennstoffen betriebenen Kraftwerken, bei der Metallgewinnung/-Verarbeitung und bestimmten chemischen Prozessen.

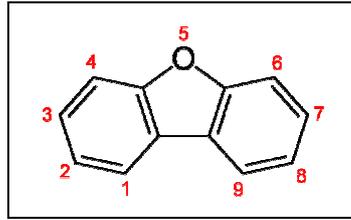
Dagegen wurden von den polychlorierten Biphenylen (PCB), deren Stoffgruppe 209 Kongenere beinhaltet, bis 1990 weltweit über 1,5 Millionen Tonnen produziert. Etwa die Hälfte dieser Menge gelangte in die Umwelt. Da PCB sehr stabil, schwer entflammbar und elektrisch nicht leitend sind, wurden sie in der Vergangenheit u.a. in Transformatoren, Kondensatoren, Leuchtstofflampen, Waschmaschinen bis hin als Additiv in Dichtungsmassen (z.B. Straßenbau) verwendet. Nach einer Massenvergiftung mit PCB-kontaminierten Lebensmitteln 1968 in Japan wurden Herstellung und Anwendung von PCB 1978 zuerst in offenen Systemen und 1989 generell verboten.

Die coplanaren PCB (auch dl-PCB genannt) weisen deshalb eine dioxinähnliche Wirkung auf, weil an den ortho-Kohlenstoffatomen der Verknüpfung der beiden Phenylringe keine Chloratome sondern Wasserstoffatome gebunden sind. Hierdurch liegen die beiden Ringe fast in derselben Ebene (coplanare Konformation; siehe auch unten aufgeführte Strukturformel).

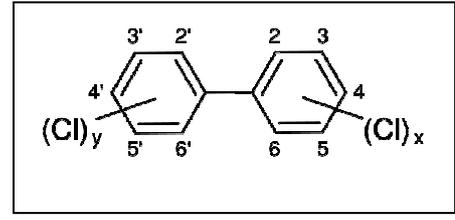
Dioxine/Furane und PCB haben die Eigenschaften weniger akut als vielmehr – bereits in geringen Mengen - chronisch toxisch zu wirken. Sie schädigen das Immunsystem und stehen im Verdacht sowohl krebserregend als auch endokrin (hormonähnlich) wirksam zu sein. In der Umwelt sind sie sehr schwer abbaubar, dadurch äußerst langlebig und weltweit (ubiquitär) verbreitet. Zudem weisen diese Schadstoffe ein starkes Bioakkumulationspotential auf und haben die Eigenschaft, sich weit überwiegend in Gewässersedimenten/ Schwebstoffen anzureichern. Unter diesem Aspekt führen Gewässeruntersuchungen in Sedimenten zu wesentlich aussagekräftigeren Resultaten als in Wasserproben.



Strukturformel: Dioxine



Furane

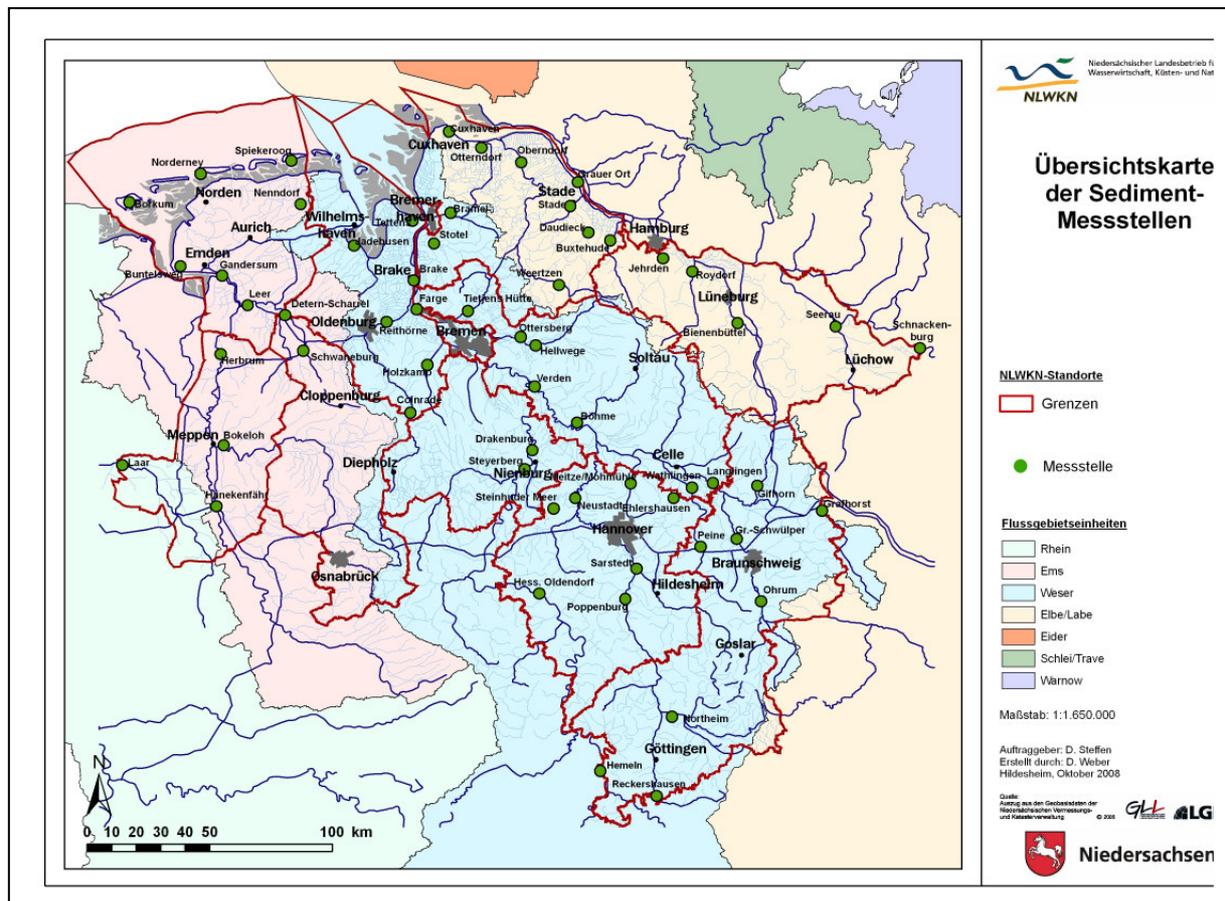


PCB

Aufgrund des geschilderten Sachverhalts stellte sich aus Gründen der Vorsorge die Frage, wie hoch die Belastung der niedersächsischen Gewässer mit Dioxinen/Furanen und coplanaren PCB einzuschätzen ist. Aus diesem Grund wurde im Jahr 2006 vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz ein Monitoringprogramm konzipiert und sind dementsprechende Untersuchungen durchgeführt worden, die im Folgenden dargestellt werden.

## Monitoringkonzept

Im Jahr 2006 ist an insgesamt 59 Messstellen, die sowohl im Binnen- als auch Küstenbereich gelegen sind, jeweils eine Sedimentprobe entnommen und auf Dioxine/Furane und coplanare PCB untersucht worden. Der folgend aufgeführten Übersichtskarte kann die Lage der Messstellen entnommen werden.



Übersichtskarte der Sediment-Messstellen

Bei der Probenahme, die mittels eines van-Veen-Bodengreifers oder Edelstahlöffels erfolgte, wurde darauf geachtet dem Gewässer möglichst feinkörniges und rezentes (junges) Sediment zu entnehmen.

Es erfolgte eine Untersuchung der Gesamtsedimentproben mittels HRGC/HRMS auf die folgend aufgeführten Stoffe bzw. Kongenere.

Dioxine:	Furane:	Coplanare PCB:
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8-TCDF	PCB 77
1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	PCB 81
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	PCB 105
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	PCB 114
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	PCB 118
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF	PCB 123
OCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDF	PCB 126
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	PCB 156
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	PCB 157
	OCDF	PCB 167
		PCB 169
		PCB 189

## Ergebnisse der Untersuchungen

Die Untersuchungsergebnisse werden üblicherweise in Toxizitätsäquivalenten (TEQ) angegeben. Hierbei bewertet man die ermittelten Gehalte der einzelnen Kongenere über festgelegte Faktoren hinsichtlich ihrer Toxizität im Vergleich zum besonders problematischen 2,3,7,8-Tetrachlorbenzodioxin (Faktor 1). Durch eine Summierung dieser umgerechneten Gehalte erhält man die TEQ-Werte, die der unten aufgeführten Tabelle – in Dioxine/Furane (Berechnung nach NATO) und coplanare PCB (nach WHO) unterteilt - entnommen werden können.

Für die genannten Kenngrößen existieren keine gesetzlich verbindlichen Grenzwerte, die beispielsweise den guten chemischen Zustand nach EU-WRRL definieren würden. In der Fachliteratur wird allerdings für Dioxine/Furane ein Orientierungswert „save sediment values“ (Evers, 1996) von 20 ng/kg TEQ und ein Maßnahmewert (Bewertungskomplex Exposition, Calmano, 2001) von 100 ng/kg TEQ genannt.

Wie den Untersuchungsergebnisse entnommen werden kann, wurde hinsichtlich der Dioxine/Furane der Orientierungswert von 20 ng/kg TEQ bei fast sämtlichen 59 untersuchten Messstellen deutlich unterschritten. Lediglich an 3 Messstellen, im tidebeeinflussten Bereich der Elbe (Grauerort und Cuxhaven) und der Schwinge bei Stade, wurde dieser Orientierungswert mit Gehalten von 29 ng/kg TEQ bis 23 ng/kg TEQ zwar formal überschritten, von einer gravierenden Belastung kann sicherlich auch hier nicht die Rede sein. Außerdem ist zu beachten, dass der Feinkornanteil/Anteil an organischer Substanz – an dem i.d.R. bevorzugt Schadstoffe akkumulieren – in diesem Bereich der Elbe natürlicher Weise höher als im Binnenbereich ist. Dieser sog. Korngrößeneffekt kann somit auch zu den gemessenen, vergleichsweise erhöhten Dioxin/Furangehalten in der Unterelbe beitragen haben. Im Hinblick auf die Messstelle Stade ist zu bemerken, dass die Sedimentprobe im tidebeeinflussten Bereich der Schwinge entnommen wurde. Da

die Schwinge nur wenige km unterhalb von Stade in die Tideelbe mündet, dürfte der leicht erhöhte Dioxin/Furangehalt der Schwinge auf den Einfluss der Elbe zurückzuführen sein.

Im Hinblick auf die ermittelten coplanaren PCB-Gehalte, für die ebenfalls keine verbindlichen Sediment-Qualitätsnormen existieren, ist festzuhalten, dass sie größtenteils durchweg geringer als die der Dioxine/Furane sind. Legt man für die Bewertung der PCB-Gehalte den Orientierungswert von 20 ng/kg TEQ zugrunde, so ergeben sich durchweg fast keine Überschreitungen. Lediglich an einer Messstelle, der Fuhse bei Peine, wurde im Sediment ein Gehalt an coplanaren PCB von 74 ng/kg TEQ ermittelt. Bemerkenswert ist, dass der an dieser Messstelle gemessene Dioxin/Furangehalt von lediglich 11 ng/kg TEQ als keineswegs auffällig anzusehen ist.

Im Hinblick auf den oben aufgeführten Maßnahmenwert von 100 ng/kg TEQ ist festzuhalten, dass dieser sowohl bei den Dioxinen/Furanen und coplanaren PCB als auch in der Summe von Dioxinen/Furanen + coplanaren PCB an keiner der betrachteten Messstellen überschritten wurde.

Trotzdem werden diese Schadstoffgruppen auch künftig im Rahmen der Gewässerüberwachung in geeigneter Weise zu betrachten sein. Letztlich auch deshalb, weil nach dem Beschluss des Europäischen Parlaments vom Juni 2008 auch Dioxine zu den 13 Kandidatenstoffen zählen, die darauf zu prüfen sind, ob sie in die Liste der prioritären Stoffe der EU-WRRL zu übernehmen sind. Hierbei wird durch die EU eine verbindliche Gewässer-Umweltqualitätsnorm für Dioxine festzulegen sein, auf die von Seiten der Fachleute schon lange gewartet wird.

Untersuchungsergebnisse der Sedimentuntersuchungen auf Dioxine/Furane und coplanare PCB – alphabetisch nach Gewässern und Messstellen geordnet

Angabe der Gehalte: Summe Toxizitätsäquivalente (TEQ) Gesamtproben, bezogen auf Trockensubstanz (TS)			Dioxine/Furane (PCDD/PCDF)	Coplanare PCB (dl-PCB)
Messstelle	Gewässer	Datum	ng/kg TS	ng/kg TS
Grafhorst	Aller	18.09.06	0,35	0,11
Langlingen	Aller	19.09.06	2,6	1,3
Verden	Aller	30.05.06	2,5	1,9
Detern-Scharrel	Barsseler Tief	15.05.06	1,0	0,104
Böhme	Böhme	25.09.06	1,0	1,5
Holzcamp	Delme	11.10.06	0,77	0,18
Cuxhaven	Elbe	15.11.06	25	2,1
Grauerort	Elbe	19.10.06	29	0,31
Schnackenburg	Elbe	18.10.06	5,3	0,095
Gandersum	Ems	15.05.06	7,4	0,25
Hanekenfähr	Ems	16.05.06	3,4	2,5
Herbrum	Ems	16.05.06	2,4	0,21
Buxtehude	Este	19.10.06	<	0,034
Peine	Fuhse	18.09.06	11	74
Wathlingen	Fuhse	19.09.06	0,080	1,7
Bramel	Geeste	11.10.06	0,084	0,068
Steyerberg	Gr. Aue	29.05.06	1,4	0,16
Tietjens Hütte	Hamme	11.10.06	0,93	0,25

Angabe der Gehalte: Summe Toxizitätsäquivalente (TEQ) Gesamtproben, bezogen auf Trockensubstanz (TS)			Dioxine/Furane (PCDD/PCDF)	Coplanare PCB (dl-PCB)
Messstelle	Gewässer	Datum	ng/kg TS	ng/kg TS
Nenndorf	Harle	12.10.06	0,39	0,34
Bokeloh	Hase	16.05.06	1,6	0,12
Colnrade	Hunte	11.10.06	0,17	0,080
Reithörne	Hunte	25.09.06	3,9	0,31
Bienebüttel	Ilmenau	18.10.06	0,22	1,5
Sarstedt	Innerste	30.05.06	1,8	0,22
Gifhorn	Ise	18.09.06	0,8	0,060
Seerau	Jeetzel	18.10.06	6,1	3,0
Buntelsweg	Knockster Tief	15.05.06	0,25	0,21
Borkum	Küste	02.08.06	3,0	0,11
Jadebusen	Küste	18.08.06	5,1	0,53
Norderney	Küste	21.08.06	1,0	0,071
Spiekeroog	Küste	17.08.06	1,4	0,050
Tettens	Küste	30.08.06	3,1	0,16
Leer	Leda	15.05.06	7,5	1,5
Neustadt	Leine	25.09.06	0,34	0,29
Poppenburg	Leine	30.05.06	1,3	0,28
Reckershausen	Leine	20.10.06	<	0,036
Roydorf	Luhe	18.10.06	0,26	0,017
Daudieck	Lühe-Aue	19.10.06	7,0	4,1
Stotel	Lune	11.10.06	0,12	0,18
Otterndorf	Medem	19.10.06	0,65	0,76
Ehlershausen	Neue Aue	19.09.06	6,50	2,0
Gr. Schwülper	Oker	18.09.06	3,00	0,43
Ohrum	Oker	18.09.06	12	2,6
Oberndorf	Oste	19.10.06	5,1	0,076
Weertzen	Oste	18.10.06	<	0,040
Northeim	Rhume	20.10.06	0,43	0,16
Stade	Schwinge	19.10.06	23	1,9
Jehrden	Seeve	18.10.06	0,011	0,033
Schwaneburg	Soeste	15.05.06	0,23	0,11
Seemitte	Steinhuder Meer	26.04.06	19	6,1
Laar	Vechte	17.06.06	0,23	0,068
Brake	Weser	03.07.06	3,4	0,24
Drakenburg	Weser	29.05.06	5,2	2,2
Farge	Weser	13.06.06	6,1	2,8
Hemeln	Weser	29.05.06	1,8	0,32
Hessisch Oldendorf	Weser	29.05.06	6,8	3,8
Meitze/Mohmühle	Wietze	19.09.06	<	0,0048
Hellwege	Wümme	11.10.06	<	0,017
Ottersberg	Wümme-Nordarm	30.05.06	0,16	0,10

Dr. Dieter Steffen  
Niedersächsischer Landesbetrieb für  
Wasserwirtschaft,  
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)  
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim  
An der Scharlake 3931135 Hildesheim

Tel.: 05121 - 509 - 207 (oder -0)  
Fax : 05121 - 509 - 196  
e-Mail: [Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de](mailto:Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de)  
Internet: [www.nlwkn.de](http://www.nlwkn.de)