



**Sonderuntersuchungsprogramm
„PCB-Belastung im Umfeld von
silikonverarbeitenden Betrieben“**
Untersuchungsbericht
zum Löwenzahn-Screening
Teilbericht Rhede

2020

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Fachbereich 31 Immissionswirkungen Leibnizstraße 10 45659 Recklinghausen Recklinghausen (26.05.2020)
Autorin	Dr. Katja Hombrecher katja.hombrecher@lanuv.nrw.de 0201/7995 – 1186
Mitwirkende	Dr. Ralf Both, Marcel Buss, Alexandra Müller-Uebachs, Mario Rendina, Jürgen Schmidt (alle FB 31), Udo van Hauten (FB 32), FB 33 (Gesundheitliche Bewertung), FB 44 (Analytik)
Informationendienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext

Inhalt

1	Einleitung	4
2	Methodik	5
3	Ergebnisse der Pflanzenuntersuchungen	7
3.1	PCB _{gesamt} -Gehalte.....	9
3.2	Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)	11
3.3	Dioxine und Furane (PCDD/F)	13
4	Bewertung der Ergebnisse	14
5	Zusammenfassung und weiteres Vorgehen.....	14
6	Literatur.....	15

1 Einleitung

Im Jahr 2019 wurden im Umkreis eines silikonkautschukproduzierenden Betriebes in Ennepetal immissionsbedingte Einträge von PCB in Nahrungspflanzen ermittelt, die zu einschränkenden Verzehrempfehlungen führten. Bei den in Ennepetal untersuchten Löwenzahn- und Grünkohlpflanzen konnten die durch den Betrieb unbeabsichtigt freigesetzten PCB-Kongeneren 47, 51 und 68 nachgewiesen werden. Die erhöhten PCB_{gesamt}-Gehalte, die zu den Verzehrempfehlungen führten, beruhten hauptsächlich auf einem Eintrag dieser bei der Silikonproduktion freigesetzten PCB-Kongeneren.

Aufgrund dieser Erkenntnisse und der entsprechenden Erlasse des MULNV vom 22.11.2019 und 26.11.2019 führte das LANUV eine landesweite Recherche über silikonverarbeitende Betriebe, die zur Vernetzung das chlorhaltige organische Peroxid Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid (BDCBP) einsetzen, durch. Bei der Decarboxylierung des chlorhaltigen Vernetzers werden potenziell die PCB-Kongeneren 47, 51 und 68 freigesetzt (s. LANUV-Berichte vom 11.12.2019 und 07.02.2020). Dabei wurden weitere sieben Betriebe identifiziert, die derzeit potenziell PCB emittieren könnten.

Auf der 2. Dienstbesprechung „PCB-emittierende Betriebe in NRW“ am 11.03.2020 im MULNV wurde das hier beschriebene Sonderuntersuchungsprogramm mit den betroffenen Kreisen, den kreisfreien Städten, den Bezirksregierungen und dem MULNV abgestimmt. Dabei sollte im Umkreis aller sieben noch nicht untersuchten Betriebe ein Löwenzahnscreening durchgeführt werden. Mit Erlass des MULNV vom 16.03.2020 wurden die Probennahmen aufgrund der Pandemiemaßnahmen zeitlich um 6 Tage nach vorne verschoben.

So wurden zwischen dem 17.03.2020 und 23.03.2020 im Umkreis aller sieben Betriebe insgesamt 28 Löwenzahnproben entnommen, küchenfertig aufbereitet und auf ihre PCB-Gehalte analysiert. Ziel der Untersuchung war zu ermitteln, ob es immissionsbedingte Einträge der PCB-Kongeneren 47, 51 und 68 in die untersuchten Pflanzen gegeben hat, und abzuschätzen, wie weit diese Belastung reicht. Dabei wurden insbesondere sensible Nutzungen, wie Schulen und Kindergärten sowie Kleingartenanlagen und Hausgärten berücksichtigt. Die ermittelten PCB-Gehalte in den Löwenzahnpflanzen sollten zum einen mit dem für diese Pflanze vorliegendem Orientierungswert für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH) verglichen und zudem überschlägig gesundheitlich bewertet werden.

Im Folgenden werden die Vorgehensweise sowie die Ergebnisse der Untersuchung in **Rhede** und deren Bewertung aus dem Jahr 2020 detailliert dargestellt.

2 Methodik

An jedem Standort wurden in zuvor mit den Behörden abgestimmten Bereichen ca. 300 g frische Löwenzahnblätter entnommen. Bei der Auswahl der Messpunkte für die Probenahme spielte zum einen die Hauptwindrichtung, zum anderen das Vorhandensein von sensiblen Nutzungen, wie Schulen, Kindergärten, Kleingartenanlagen und Hausgärten eine Rolle.

Die entnommenen Löwenzahnblätter sind in den Wochen vor der Probenahme aus den überwinterten Rosetten gewachsen und konnten auf diese Weise ca. vier Wochen immissionsbedingte Einträge akkumulieren. Dies entspricht der Expositionsdauer der für die Bestimmung des Orientierungswertes für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH) angezogenen Löwenzahnpflanzen, so dass eine gute Vergleichbarkeit der ermittelten Gehalte mit dem OmH gegeben ist.

Im LANUV erfolgte die küchenfertige Aufarbeitung der Proben zu einer homogenen Mischprobe je Messpunkt. Das Pflanzenmaterial wurde gründlich gewaschen, schockgefroren und anschließend gefriergetrocknet. Nach dem Vermahlen und homogenisieren wurde es zur Bestimmung der PCB-Gehalte an das LANUV-Labor übergeben. Es wurden die sechs sogenannten Indikator-PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 sowie die für die Silikonproduktion typischen Kongenere 47, 51 und 68 untersucht. Die Summe PCB_{gesamt} wird ermittelt, indem die Summe der sechs Indikator-PCB mit dem Faktor fünf multipliziert wird und die Gehalte der drei PCB 47, 51 und 68 dazu addiert werden. Außerdem wurden auch die sogenannten dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) sowie die Polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) analysiert.

Im Umkreis der Fa. Kromberg & Schubert Cable & Wire, Wiegenkamp 21 in Rhede wurden am 20.03.2020 an drei Messpunkten Löwenzahnproben entnommen (s. Abbildung 1):

- MP 40:** Wiesenstreifen im Kreuzungsbereich Krommerter Weg, Tünter Heide, Wohnsiedlung, ca. 280 m Entfernung (W) von der Fa. Kromberg & Schubert
- MP 41:** Wiesenstreifen im Wendehammer Münsterstraße, Mühlenweg, Wohnsiedlung, ca. 360 m Entfernung (NO) von der Fa. Kromberg & Schubert
- MP 42:** Straßenrandstreifen am Wiegenkamp 23 - 31, ca. 150 m Entfernung (OSO) von der Fa. Kromberg & Schubert

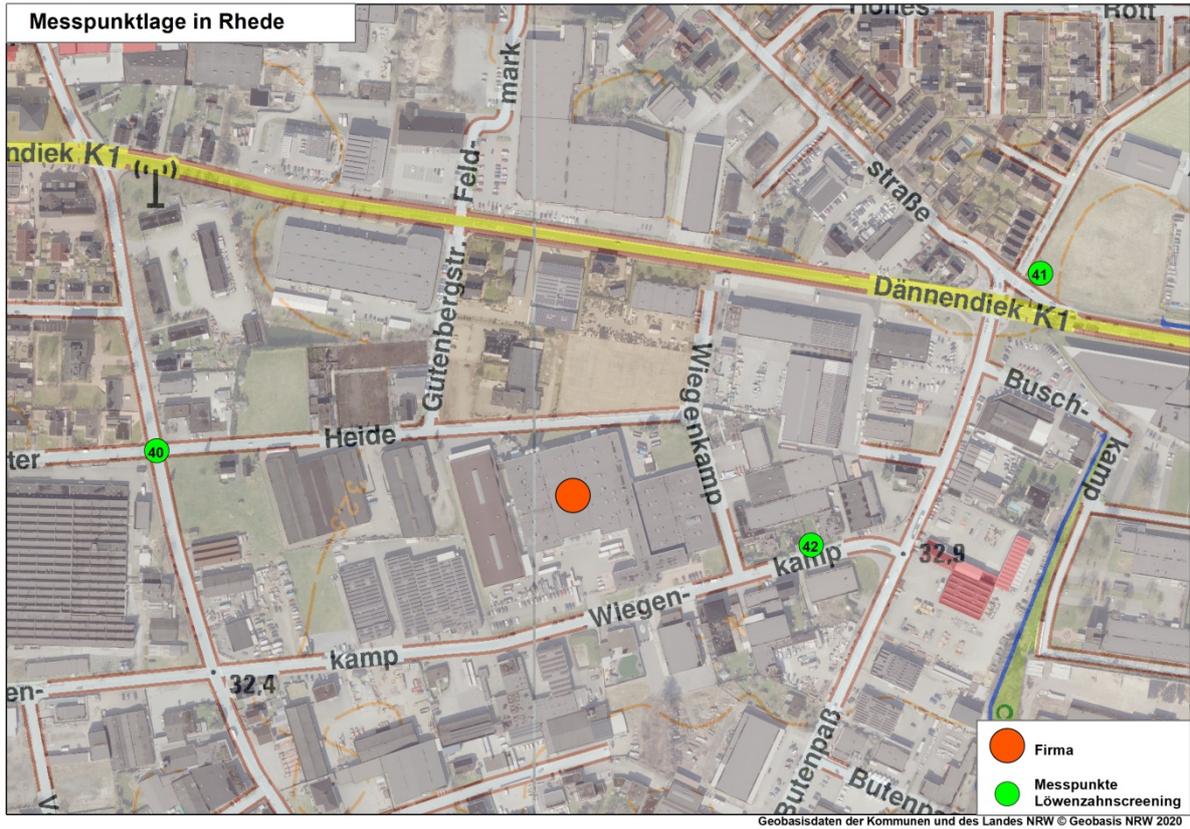


Abbildung 4: Messpunkte des Löwenzahnscreenings in Rhede

3 Ergebnisse der Pflanzenuntersuchungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Löwenzahnscreenings vom 20.03.2020 in Rhede für jeden der untersuchten Messpunkte beschrieben und mit der Hintergrundbelastung in NRW verglichen. Die Werte der Hintergrundbelastung für die einzelnen Schadstoffe basieren auf einer Auswertung von Messdaten von Hintergrundstandorten in NRW. Dazu wurde der sogenannte Orientierungswert für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH entsprechend Richtlinie VDI 3857 Blatt 2) von in Pflanzcontainern exponierten Löwenzahnpflanzen herangezogen (2016 – 2018, n = 30 - 57). Messwerte, die den OmH abzüglich der Standardunsicherheit des Verfahrens überschreiten, werden als Hinweis auf eine vorliegende Immissionsbelastung durch die untersuchte Substanz gewertet (Richtlinie VDI 3857 Blatt 2).

Folgende Parameter wurden analysiert bzw. berechnet:

Gesamtsumme PCB (PCB_{gesamt})

Die Gesamtsumme der polychlorierten Biphenyle in einer Probe (PCB_{gesamt}) setzt sich aus insgesamt 209 Einzelkomponenten, den sogenannten Kongeneren, zusammen. Diese sind nach ihrem Chlorierungsgrad durchnummeriert von PCB 1 mit einem gebundenen Chloratom bis PCB 209 mit 10 Chloratomen.

Da die Bestimmung der 209 PCB-Kongenerere einen unverhältnismäßig hohen Aufwand darstellt, wurde Mitte der 1980er Jahre durch das Bundesgesundheitsamt vorgeschlagen, nur die 6 PCB-Kongenerere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 als Indikator-Kongenerere zu bestimmen und zu quantifizieren. Die Gehalte dieser 6 Indikator-PCB werden als Summe mit dem Faktor 5 multipliziert und repräsentieren nach LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall) die PCB_{gesamt}-Gehalte. Im Normalfall bildet diese Konvention sehr gut den tatsächlichen PCB_{gesamt}-Gehalt aller 209 Kongenerere in Nahrungspflanzen ab.

Da bei der Silikonkautschukherstellung nur ganz bestimmte Kongenerere (PCB 47, 51, 68) emittiert werden, wurden die Gehalte dieser Kongenerere in den Löwenzahnproben zusätzlich bestimmt.

Um sicher zu gehen, dass bei der Analyse alle relevanten PCB-Kongenerere ermittelt wurden und um herauszufinden, welcher Summenwert die Gesamtsumme der PCB am besten abbildet, wurden in vorhergehenden Untersuchungen in Ennepetal verschiedene Löwenzahnproben in einem externen Labor auf alle 209 Kongenerere nachanalysiert. Insgesamt bestätigten die externen Analysen den Befund des LANUV in Ennepetal, dass die PCB-Belastung der untersuchten Proben durch den Eintrag von PCB 47 dominiert wurde. Dieses Kongenerere allein lag in ca. zwei- bis vierfacher Konzentration gegenüber der Summe der 6 Indikator-PCB x 5 vor. Die externen Analysen der Löwenzahnproben zeigen auch, dass außer den bereits betrachteten Kongenereren 47, 51, und 68 keine weiteren relevanten Kongenerere gefunden wurden.

Dementsprechend wurden zur Bewertung der PCB_{gesamt}-Gehalte in den Löwenzahnpflanzen die Gehalte der PCB 47, 51 und 68 zusätzlich bestimmt und zu der Summe der 6 Indikator-PCB x Faktor 5 addiert.

Da die Kongenere PCB 47, 51 und 68 üblicherweise nicht in der ubiquitär in NRW vorhandenen PCB-Belastung enthalten sind, wurden diese Kongenere in der Vergangenheit auch nicht analysiert. Für diese Kongenere kann daher kein Hintergrundwert für NRW angegeben werden.

Um dennoch eine Beurteilung bezüglich der Hintergrundbelastung durchführen zu können, wurden auch die Summen der Tri- bis Decachlorbiphenyle aufgeführt, für die Hintergrundwerte vorliegen.

Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)

In den Löwenzahnpflanzen wurden auch die sogenannten „dioxinähnlichen“ PCB (dl-PCB) erfasst. Dabei handelt es sich um 12 PCB-Kongenere, die aufgrund ihrer Struktur ähnlich wie Dioxine und Furane wirken, weshalb die Weltgesundheitsorganisation (WHO) ihnen ebenfalls Toxizitätsäquivalenz-Faktoren (TEF) zugeordnet hat. Diese 12 dl-PCB werden als Summe in der Einheit ng TEQ_{WHO2005}/kg Frischmasse (kurz: ng TEQ/kg FM) angegeben. Für dl-PCB in pflanzlichen Lebensmitteln gibt es einen EU-Auslösewert von 0,10 ng TEQ/kg FM (Empfehlung der EU-Kommission vom 11.09.2014 zur Änderung des Anhangs der Empfehlung 2013/711/EU zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln).

Dioxine und Furane (PCDD/F)

Zusätzlich zu den Untersuchungen auf PCB wurden in den Löwenzahnpflanzen auch die Gehalte der Polychlorierten Dibenzo-Dioxine und –Furane (PCDD/F) ermittelt. Für PCDD/F gibt es ebenfalls einen EU-Auslösewert von 0,30 ng TEQ/kg FM (Empfehlung der EU-Kommission vom 11.09.2014 zur Änderung des Anhangs der Empfehlung 2013/711/EU zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln).

3.1 PCB_{gesamt}-Gehalte

Berechnet man die Summe der 6 Indikator-PCB und multipliziert diese mit dem Faktor 5, wie es normalerweise üblich ist, so betragen die Gehalte zwischen 0,47 µg/kg in der Frischmasse (= FM) am Messpunkt 41 und 0,90 µg/kg FM am Messpunkt 40 (s. Tabelle 1 und Abbildung 2). Die Gehalte an allen Messpunkten in Rhede liegen damit alle deutlich unterhalb des Orientierungswertes für den maximalen Hintergrundgehalt (OmH) für NRW von 2,2 µg/kg FM. Dementsprechend liegen an diesen Messpunkten keine höheren immissionsbedingten Einträge an Indikator-PCB vor als anderswo in NRW.

Tabelle 1: Gehalte an PCB_{gesamt} als Summe der 6 Indikator-PCB x 5, als Summe der 6 Indikator-PCB x 5 zuzüglich der Summe der PCB 47, 51, 68 sowie als Homologensumme der Tri- bis Decachlorbiphenyle in Löwenzahn an den Messpunkten in Rhede

Messpunkte	PCB _{gesamt} 6 PCB x 5 [µg/kg FM]	PCB _{gesamt} 6 PCB x 5+ PCB 47, 51, 68 [µg/kg FM]	PCB _{gesamt} Tri – Decachlorbiphenyle [µg/kg FM]
MP 40	0,90	0,96	0,67
MP 41	0,47	0,63	0,53
MP 42	0,65	0,82	0,67
OmH NRW	2,2	-	1,7

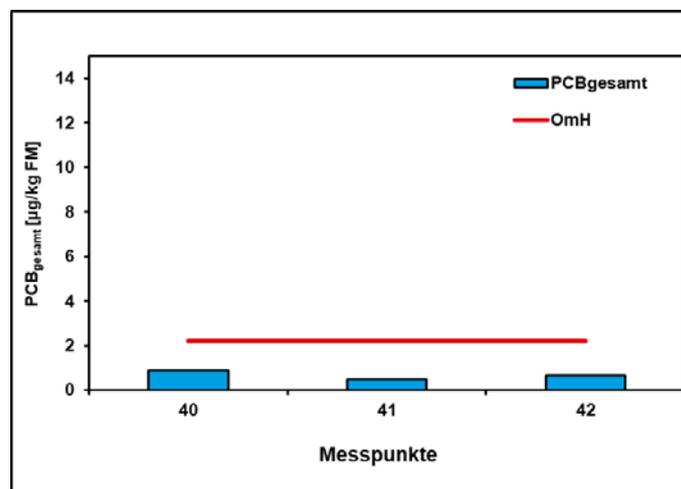


Abbildung 2: PCB_{gesamt}-Gehalte als Summe der 6 Indikator-PCB*5 in Löwenzahn an den Messpunkten in Rhede, OmH NRW [µg/kg FM]

Berechnet man den PCB_{gesamt}-Gehalt als Summe der 6 Indikator-PCB x 5 zuzüglich der bei der Silikonkautschukproduktion freigesetzten PCB 47, 51 und 68, ergeben sich Gehalte zwischen 0,63 µg/kg FM am Messpunkt 41 und 0,96 µg/kg FM am Messpunkt 40 (s. Tabelle 1 und Abbildung 3). In Abbildung 3 ist zu erkennen, dass es an allen Messpunkten geringfügige Einträge dieser PCB-Kongenere gegeben hat, die auch gut mit der vorherrschenden Windrichtung übereinstimmen (s. Abbildung 4). Der Messpunkt 40 westlich

der untersuchten Firma zeigt etwas geringere Einträge als die Messpunkte, die östlich bzw. nordöstlich der Fa. liegen, allerdings auf einem insgesamt sehr niedrigen Niveau.

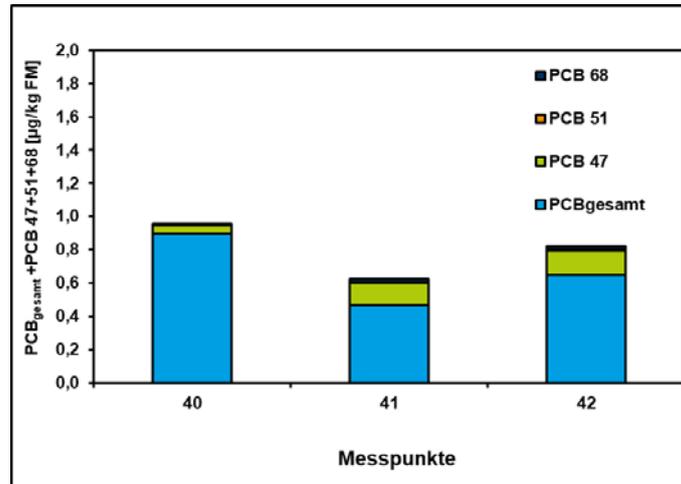


Abbildung 3: PCB_{gesamt}-Gehalte als Summe der 6 Indikator-PCB*5 zuzüglich der Summe der PCB 47, 51, 68 (gestapelte Säulen) in Löwenzahn an den Messpunkten in Rhede [µg/kg FM]

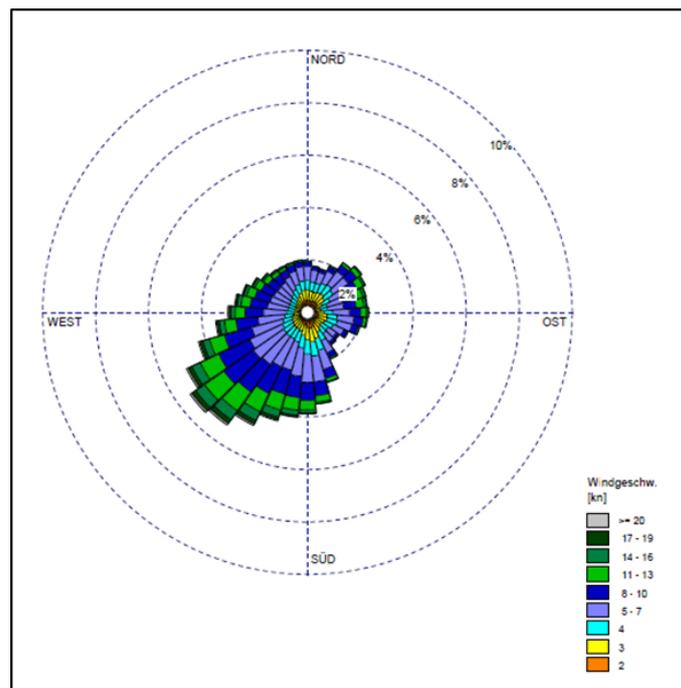


Abbildung 4: langjährige Windrichtungsverteilung (1996 – 2005) in Bocholt [%]

Da es für die Berechnung der PCB_{gesamt}-Gehalte als Summe der 6 Indikator-PCB x 5 zuzüglich PCB 47, 51 und 68 keine Hintergrundgehalte für NRW gibt, wird in Tabelle 1 und Abbildung 5 die Summe der Tri- bis Decachlorbiphenyle dargestellt, die auch diese drei Kongenere berücksichtigt. Diese Summe beträgt zwischen 0,53 µg/kg FM am Messpunkt 41 und 0,67 µg/kg FM an den Messpunkten 40 und 42 und liegt an allen drei Messpunkten deutlich unter dem OmH von 1,7 µg/kg FM.

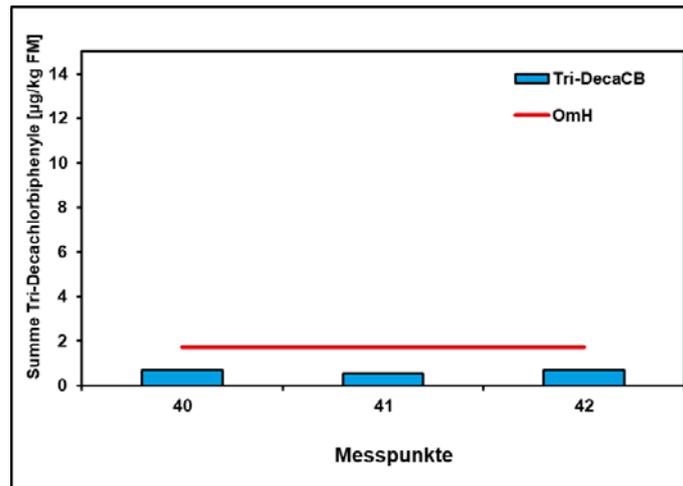


Abbildung 5: PCB_{gesamt}-Gehalte als Summe der Tri- bis Decachlorbiphenyle in Löwenzahn an den Messpunkten in Rhede, OmH NRW [µg/kg FM]

Im Vergleich zu den im Jahr 2019 im Umkreis der Fa. BIW in **Ennepetal** ermittelten Gehalte der bei der Siliconproduktion freigesetzten PCB-Kongenerere in Löwenzahn und Grünkohl waren die in Löwenzahn in Rhede ermittelten Gehalte sehr gering. In Rhede lagen die Gehalte an PCB 47, 51 und 68 zwischen 0,058 und 0,17 µg/kg FM. Dagegen wurden in Ennepetal im Nahbereich der Fa. BIW Gehalte an PCB 47 von bis zu 5,6 µg/kg FM ermittelt (die Gehalte an PCB 51 und 68 wurden hier im Löwenzahn nicht bestimmt).

In Grünkohl wurde in Ennepetal am höchst belasteten Messpunkt sogar ein Gehalt an PCB 47, 51 und 68 von 35 µg/kg FM ermittelt. Diese Unterschiede lassen sich durch einen deutlich höheren Anteil der Siliconproduktion bei der Fa. BIW mit dem chlorhaltigen Vernetzer erklären. Allerdings wurden im Abluftkamin der untersuchten Firma in Rhede auch Anbackungen mit sehr hohen Gehalten an PCB gefunden. Offensichtlich ist es aber im Untersuchungszeitraum nicht zum Eintrag größerer Mengen dieser PCB-Kongenerere in die Löwenzahnpflanzen gekommen.

3.2 Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)

In den Löwenzahnpflanzen wurden auch die sogenannten „dioxinähnlichen“ PCB (dl-PCB) erfasst. Dabei handelt es sich um 12 PCB-Kongenerere, die aufgrund ihrer Struktur ähnlich wie Dioxine und Furane wirken, weshalb die Weltgesundheitsorganisation (WHO) ihnen ebenfalls Toxizitätsäquivalenz-Faktoren (TEF) zugeordnet hat. Diese 12 dl-PCB werden als Summe in der Einheit ng TEQ_{WHO2005}/kg FM (kurz: ng TEQ/kg FM) angegeben. Für dl-PCB in pflanzlichen Lebensmitteln gibt es einen EU-Auslösewert von 0,10 ng TEQ/kg FM.

Tabelle 2: Gehalte an dl-PCB in Löwenzahn an den Messpunkten in Rhede

Messpunkte	dl-PCB [ng TEQ/kg FM]
MP 40	0,027
MP 41	0,010
MP 42	0,015
OmH NRW	0,052

An den untersuchten Messpunkten in Rhede wurden zwischen 0,010 ng TEQ/kg FM am Messpunkt 41 und 0,027 ng TEQ/kg FM am Messpunkt 40 ermittelt (s. Tabelle 2 und Abbildung 6). Damit liegen die dl-PCB-Gehalte an allen drei Messpunkten deutlich unterhalb des OmH in NRW von 0,052 ng TEQ/kg FM und auch unterhalb des EU-Auslösewertes von 0,10 ng TEQ/kg FM.

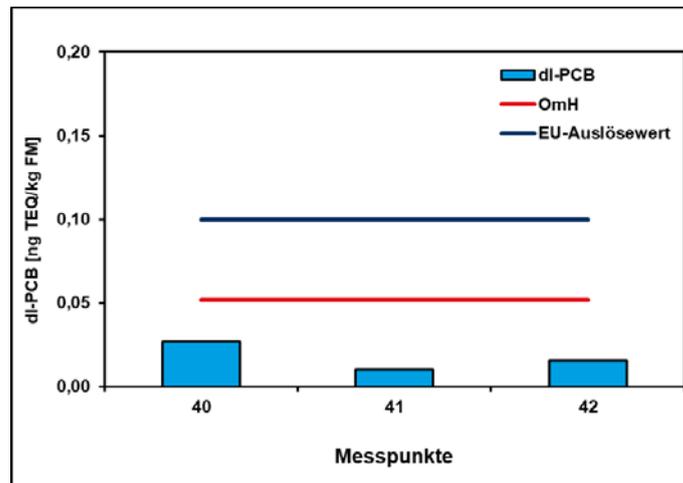


Abbildung 6: dl-PCB-Gehalte in Löwenzahn an den Messpunkten in Rhede, OmH NRW; EU-Auslösewert [ng TEQ/kg FM]

3.3 Dioxine und Furane (PCDD/F)

Zusätzlich zu den Untersuchungen auf PCB wurden in den Löwenzahnpflanzen auch die Gehalte der Polychlorierten Dibenzo-Dioxine und –Furanen (PCDD/F) ermittelt. Für PCDD/F gibt es ebenfalls einen EU-Auslösewert von 0,30 ng TEQ/kg FM.

Tabelle 3: Gehalte an PCDD/F in Löwenzahn an den Messpunkten in Rhede

Messpunkte	PCDD/F [ng TEQ/kg FM]
MP 40	0,0089
MP 41	0,0077
MP 42	0,29
OmH NRW	0,068

An den untersuchten Messpunkten in Rhede wurden an den Messpunkten 40 und 41 mit 0,0089 bzw. 0,0077ng TEQ/kg FM sehr geringe PCDD/F-Gehalte ermittelt, die deutlich unterhalb des OmH in NRW und auch unter dem EU-Auslösewert liegen. Am Messpunkt 42 allerdings wurde in den Löwenzahnpflanzen ein vergleichsweise hoher Gehalt an PCDD/F von 0,29 ng TEQ/kg FM ermittelt, der den OmH deutlich übersteigt (s. Abbildung 7). Dieser Messpunkt liegt mitten im Industriegebiet. Es ist davon auszugehen, dass die Silikonproduktion nicht die Quelle für diesen Eintrag darstellt und es hier eine andere Quelle geben muss.

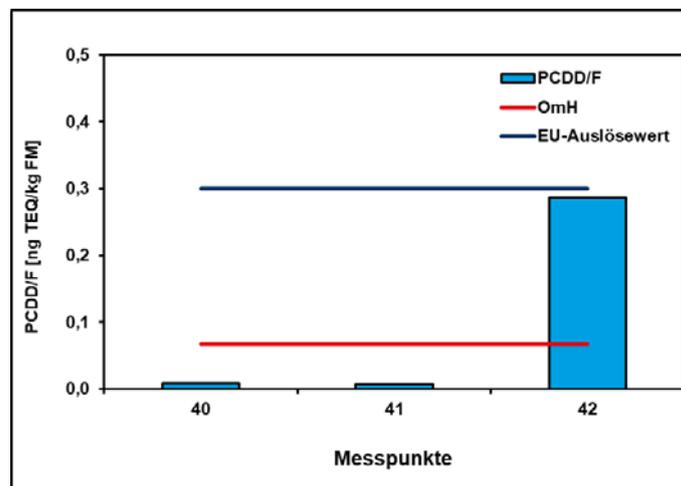


Abbildung 7: PCDD/F-Gehalte in Löwenzahn an den Messpunkten in Rhede, OmH NRW; EU-Auslösewert [ng TEQ/kg FM]

4 Bewertung der Ergebnisse

Die überschlägige Bewertung der PCB_{gesamt}-Gehalte im Umkreis der Fa. Kromberg & Schubert führte zu folgenden Ergebnissen:

Die PCB-Gehalte sind über alle Messpunkte hinweg niedrig und daher gesundheitlich unbedenklich. Es liegen keinerlei Hinweise vor, die eine Einschränkung des Verzehrs von Nahrungspflanzen in der Umgebung Fa. Kromberg & Schubert erforderlich machen.

Die hohe Dioxinbelastung der Löwenzahnprobe an Messpunkt 42 in Rhede gibt keinen Anlass für eine Verzehrsempfehlung, da die Probe nicht in der Nähe potenzieller Anbauflächen für Nahrungspflanzen genommen wurde und die beiden anderen Proben keine erhöhten Dioxinbelastungen zeigen.

5 Zusammenfassung und weiteres Vorgehen

Zusammenfassend ist festzustellen, dass im Untersuchungsgebiet in Rhede im Umkreis der Fa. Kromberg & Schubert am 20.03.2020 an keinem der drei untersuchten Messpunkte in Löwenzahnpflanzen PCB_{gesamt}-Gehalte ermittelt wurden, die den OmH in NRW überschritten und deutliche Einträge der bei der Silikonkautschukproduktion freigesetzten Kongenere 47, 51 und 68 aufwiesen.

Die in Rhede ermittelten Gehalte dieser PCB-Kongenere waren deutlich niedriger als die 2019 in Ennepetal im Umkreis der Fa. BIW in Löwenzahn und Grünkohl ermittelten Gehalte.

Am Messpunkt 42 mitten im Industriegebiet wurde allerdings ein vergleichsweise hoher Eintrag an PCDD/F ermittelt.

Aufgrund dieser Ergebnisse, schlägt das LANUV vor in Rhede ggf. weiterführende Untersuchungen zur Klärung der Quelle für die PCDD/F am Messpunkt 42 durchzuführen.

Weiterführende Untersuchungen zur Immissionsbelastung in Nahrungspflanzen (Grünkohl) hält das LANUV an diesem Standort aber nicht für erforderlich.

6 Literatur

VDI 3857 Blatt 2 (2020): Beurteilungswerte für immissionsbedingte Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen: Orientierungswerte für maximale Hintergrundgehalte ausgewählter anorganischer Luftverunreinigungen, Entwurf, KRdL 2020

Empfehlung der EU-Kommission vom 11.09.2014 zur Änderung des Anhangs der Empfehlung 2013/711/EU zur Reduzierung des Anteils von Dioxinen, Furanen und PCB in Futtermitteln und Lebensmitteln