

Untersuchung der Immissionsbelastung durch die PCB-Kongenere PCB-47, PCB-51, PCB-68 in Ennepetal

30-Monatsbericht Februar 2020 bis Juli 2022

Untersuchungsbericht 45.1-ENPT-30/2023

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Fachbereich 45, FG 45.1 Luftqualitätsüberwachung Sonderstoffe, Hochtoxische Stoffe; Umweltradioaktivität Leibnizstraße 10 45659 Recklinghausen Recklinghausen, im Februar 2023
Autor	Dr. Ulrich Quass ulrich.quass@lanuv.nrw.de 02361/305 – 1265
Mitwirkende	Sabine Magdt, Dina Klütt, Corinna Bogatzki, Angelika Gerlach, Sabine Schroer, Alexander Kleer, Hartmut Ristow, Anas Satari, Michele Loscher (alle FB 45)
Informationendienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext

Inhalt

1.	Anlass der Messungen	4
2.	Grundlegende Informationen zu PCB.....	4
2.1.	Technische PCB	4
2.2.	Indikator-PCB	4
2.3.	Dioxinähnliche PCB	5
2.4.	„Non-Aroclor“ PCB	5
2.5.	Hintergrundbelastung mit PCB 47,51,68	5
3.	Durchführung der Messungen	6
3.1.	Auswahl der Messorte	6
3.2.	Betrachtete Schadstoffgruppen.....	8
3.3.	Messverfahren	8
3.4.	Außenluftkonzentrationen und Depositionen für PCB6x5 und PCB-47, -51, -68	9
4.	Auswertungen.....	17
4.1.	Höhe der Messwerte im Vergleich zum NRW-Hintergrund.....	17
4.2.	Verhältnis PCBSIL zu PCB52	17
4.3.	Windrichtungsbezogene Betrachtung der Außenluft-konzentrationen für PCB 47, 51, 68	19
5.	Fazit und Schlussfolgerungen.....	23
6.	Weiteres Vorgehen.....	24
7.	Anhang: Windrichtungsverteilungen	25

1. Anlass der Messungen

Im Nachgang zu einer Emission von weißen, flockenartigen Partikeln im Nahbereich der Fa. BIW Isolierstoffe in Ennepetal-Oelkinghausen stellte sich im Frühjahr 2019 heraus, dass bei dem von BIW angewandten Herstellungsprozess für Silikonkautschuk bestimmte polychlorierte Biphenyle (PCB) entstehen und mit der Abluft aus der Anlage in die Umwelt gelangen können. Sowohl in Bodenproben als auch in Bioindikatoren (Löwenzahn und Grünkohl) konnten diese PCB-Einzelkongenere, die entsprechend der Klassifikation nach Ballschmiter und Zell¹ als PCB-47, PCB-51 und PCB-68 bezeichnet werden, in Mengen nachgewiesen werden, die in der Größenordnung und z. T. auch deutlich über der Summe aller übrigen PCB lagen. Aufgrund der Bioindikator-Befunde wurde vermutet, dass die PCB zu wesentlichen Teilen auch gasförmig ausgetragen werden. Daher erfolgen seit Februar 2020 an zwei Messpunkten Untersuchungen der PCB-Außenluftkonzentration sowie an diesen und einem weiteren Messpunkt auch Depositionsmessungen. Die Ergebnisse dieser monatlichen Messungen wurden jeweils zeitnah den zuständigen Behörden übermittelt und der Öffentlichkeit bisher in zwei zusammenfassenden Berichten (nach sechs bzw. zwölf Monaten Messzeit) zugänglich gemacht. Parallel dazu erfolgte eine Berichterstattung über die weiteren Untersuchungen mit Bioindikatoren (Grünkohl), auf deren Grundlage ggf. Verzehrempfehlungen ausgesprochen wurden.

2. Grundlegende Informationen zu PCB

2.1. Technische PCB

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind eine chemische Stoffgruppe, die insgesamt 209 Einzelsubstanzen (Kongenere) umfasst, die durch eine gleichartige Grundstruktur bei jeweils verschiedenem Chlorierungsmuster gekennzeichnet sind. Um eine einfache Zuordnung zu ermöglichen, werden sie nach Ballschmiter und Zell (BZ) durchnummeriert. PCB wurden seit den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts in großem Maßstab als technische Mischungen hergestellt und unter verschiedenen Handelsnamen vertrieben (z. B. in Deutschland: Chlophen, in USA: Aroclor). Die technischen PCB dienen einer Vielzahl von Zwecken, die man in „geschlossene“ Anwendungen (z. B. als Isoliermaterial in Kondensatoren und Transformatoren) und „offene“ Anwendungen (z. B. in Anstrichen oder als Weichmacher in Fugendichtungen) bezeichnet. Die Anwendung und schließlich auch die Produktion von PCB wurde in den späten 80er Jahren weltweit verboten. Noch immer sind jedoch PCB-haltige Produkte in Gebrauch, insbesondere in älteren Gebäudebeständen, aber auch z. B. in Elektroaltgeräten.

2.2. Indikator-PCB

Technische PCB-Gemische enthielten ca. 160 der 209 möglichen Kongenere in unterschiedlichen Anteilen. Nur wenige PCB-Kongenere haben dabei Massenanteile zwischen 1 und 10 Prozent, die meisten Kongenere liegen z. T. deutlich darunter. Sechs der PCB-Kongenere mit den höchsten Massenanteilen (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 180) wurden daher in Deutschland² als PCB-Leitsubstanzen oder auch „Indikator-PCB“ festgelegt, die bei PCB-Analysen regelmäßig gemessen werden. Die Summe dieser sechs Kongenere („PCB₆“) umfasst ca. 20% der in den technischen Mischungen insgesamt vorhandenen PCB-Masse. Diese lässt sich somit als Fünffaches der PCB₆ abschätzen (EN 12766-2), was in der Regel einen eher pessimalen Wert ergibt. Dieser Wert, „PCB₆ x 5“, wird in vielen Regularien auch als PCB_{gesamt} bezeichnet. Verschiedene Regularien beziehen

¹ K. Ballschmiter, M. Zell: Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, (1980), DOI 10.1007/BF00469758.

² In manchen europäischen Regelwerken wird als weiteres Indikator-PCB noch das Kongener BZ 118 hinzugezogen, welches ebenfalls mit einigen Prozent zur PCB-Masse beiträgt.

sich auf diesen PCB_{gesamt} -Wert, andere wiederum verwenden nur die PCB_6 ohne Faktor 5 als Grundlage für die Bewertung.

2.3. Dioxinähnliche PCB

Unter den weiteren PCB-Kongeneren in den technischen Mischungen, die im Vergleich zu den Indikator-PCB geringere Massenanteile aufweisen, finden sich 12 sog. dioxin-ähnliche Kongenere („dioxin-like“, „dl-PCB“). Diese Kongenere haben aufgrund ihres Chlorierungsmusters eine Molekülgeometrie, die derjenigen der polychlorierten Dibenzodioxine bzw. -furane (PCDD/F) ähnelt, und können in Folge dessen auch ähnliche toxikologische Effekte hervorrufen. Für die dl-PCB liegen, wie für die PCDD/F, toxikologisch begründete Gewichtungsfaktoren (TEF toxicity equivalence factors) vor, die es ermöglichen, PCDD/F und dl-PCB gemeinsam in einer gewichteten Summe als Toxizitätsäquivalente³ (TEQ) zu bewerten. Die letzte Liste solcher TE-Faktoren wurde von der WHO 2005 veröffentlicht, weshalb Ergebnisdaten in der Regel als „WHO₂₀₀₅-TEQ“ berichtet werden.

2.4. „Non-Aroclor“ PCB

Die Abschätzung der Gesamt-PCB-Masse in einer Probe über die Berechnung $PCB_6 \times 5$ ist nur dann zielführend, wenn die Herkunft der gemessenen PCB überwiegend auf die Anwendung der technischen PCB-Mischungen zurückgeführt werden kann. Prozesse, die einzelne PCB-Kongenere spezifisch entstehen lassen und dazu führen, dass diese Kongenere erheblich höhere Massenanteile in den untersuchten Proben haben als in den technischen Mischungen, werden durch diese einfache Hochrechnung nicht adäquat erfasst. Treten derartige PCB-Kongenere in deutlich höherem Anteil auf, als für die technischen Mischungen zu erwarten, müssen sie daher zu der als $PCB_6 \times 5$ ermittelten „Basisbelastung“ hinzuaddiert werden. Beispiele für derartige, im internationalen Sprachgebrauch als „non-Aroclor-PCBs“ bezeichneten Kongenere, sind das zweifach chlorierte PCB-11 (entsteht bei der Produktion bestimmter Farbpigmente) und die im vorliegenden Untersuchungsprogramm adressierten vierfach chlorierten PCB-47, PCB-51- und PCB-68, die als Nebenprodukt bei der Vernetzung von Silikonkautschuk mit chlorhaltigen Benzoylperoxiden entstehen. Die Summe dieser drei Kongenere wird im Folgenden als PCB_{SIL} bezeichnet.

2.5. Hintergrundbelastung mit PCB 47,51,68

Der typische Massenanteil der drei PCB_{SIL} -Kongenere (inklusive ggf. analytisch nicht abtrennbarer weiterer Kongenere⁴) in den technischen PCB-Mischungen ist variabel und entspricht gemäß Literaturangaben⁵ in Summe ungefähr dem Massenanteil des (ebenfalls vierfach chlorierten) Indikator-PCB-52. Für Proben, die nicht durch Emissionen aus der Silikonkautschukverarbeitung beeinflusst sind, wird daher ein $PCB_{\text{SIL}}/PCB-52$ -Verhältnis von ca. 1:1 erwartet. Diese Relation wurde im Zuge des vorliegenden Untersuchungsprogramms anhand von Messdaten anderer NRW-Messstationen (bisheriger Zeitraum: Februar 2021 bis Juni 2022) überprüft. Die Auswertung der $PCB_{\text{SIL}}/PCB-52$ -Verhältnisse ergab dabei Spannweiten (1-Perzentil bis 99-Perzentil⁶) für die Außenluft zwischen 0,29 und 1,5 (Mittelwert: 0,56, N=130)

³ Die Toxizitätsäquivalente beziehen sich dabei auf das „Seveso-Dioxin“ 2,3,7,8-TCDD, für welches der TEF auf 1 gesetzt wird.

⁴ Eine vollständige chromatographische Auftrennung aller 209 PCB-Kongenere ist nahezu unmöglich. Dies führt dazu, dass einige chromatographische Peaks Anteile mehrerer PCB-Kongenere enthalten können (Co-Elution). Im Fall von PCB-47 co-eluierten auf der vom LANUV verwendeten Trennkapillare die Kongenere PCB-48, PCB-65 und PCB-75. Diese Kongenere entstehen nicht bei der Silikonkautschuk-Verarbeitung aus dem peroxidischen Vernetzer, waren aber in geringen Anteilen in technischen PCB-Mischungen vorhanden und sind somit in den Hintergrund-Werten für PCB_{SIL} enthalten.

⁵ G. Schulz-Bull und G. Petrick (1989): Complete characterization of PCB congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography–electron capture detection. Environ. Sci. Technol. 23, 852-859

⁶ 1% der Verhältniswerte am unteren und oberen Ende der Verteilung wurden für die Auswertung ausgeschlossen, um zufallsbedingte Ausreißer zu eliminieren. Betroffen waren davon vier Werte für die Außenluft mit $PCB_{\text{SIL}}/PCB52$ -Verhältnissen von 0,23 / 0,28 / 1,54 bzw. 3,11. Für die Deposition fielen Proben mit Verhältniswerten von 0,11 / 1,15 / 1,21 und 1,30 heraus.

bzw. für die Deposition von 0,12 bis 1,0 (Mittelwert 0,44, N=239). Für einen sicheren Nachweis von zusätzlichen Einträgen der „non-Aroclor-PCB“ aus der Silikonkautschukverarbeitung kann somit ein $PCB_{SIL}/PCB-52$ -Verhältnis von ≥ 2 herangezogen werden.

3. Durchführung der Messungen

3.1. Auswahl der Messorte

Die Messorte wurden anhand der Ergebnisse der Voruntersuchungen (Boden, Löwenzahn, Grünkohl), der langjährigen (modellierten) Windrichtungsverteilung sowie folgenden Fragestellungen ausgewählt:

- Welche Belastung der Atemluft besteht im Nahbereich der Emissionsquelle und damit für Personen, die sich längere Zeit im Bereich der benachbarten Firmen aufhalten (Belegschaft, Besuch)?
- Wie hoch ist die Belastung der Atemluft im nahegelegenen Wohngebiet Büttenberg, insbesondere mit Blick auf Orte mit höherer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Kindern (Kindergärten, Schulen)?
- Passt die Deposition der PCB zu der angetroffenen Verteilung in Böden bzw. Bioindikatoren?

Die Lage der Messorte ist in der Karte (Abbildung 1) dargestellt, weitere Informationen können Tabelle 1 entnommen werden. Bis Mai 2021 wurden 3 Messorte am Büttenberg, im Regenrückhaltebecken nördlich von Oelkinghausen und in kurzer Distanz zu BIW nordöstlich an der Pregelstr. betrieben. Im Mai 2021 wurde der Messpunkt am Büttenberg um ca. 300 m südöstlich an die Ambrosius-Brandt-Str. verlegt, um eine Luft- und Depositionsmessung am exakt gleichen Ort der Grünkohlexpositionen zu ermöglichen. Weiterhin wurde ein vierter Messpunkt westlich von BIW an der Königsfelder Str. eingerichtet, um ggf. auch Emissionen bei Wind aus Nordost (wesentliche Nebenwindrichtung) erfassen zu können.

Im Verlauf des Untersuchungsprogramms stellte die Fa. BIW ihre Produktion sukzessive auf die Verwendung chlorfreier Vernetzer um; ab Juli 2021 wurde schließlich die restliche Produktion mit chlorhaltigem Vernetzer in die Fa. LSF ausgelagert, die unmittelbar westlich benachbart zu BIW angesiedelt ist. Eine Anpassung der Messstandorte bzw. der berücksichtigten Windrichtungssektoren war daher nicht notwendig.

Da die Gehalte in der Deposition an den Messpunkten ENPT1a, ENTP2 und ENPT4 im Laufe der Zeit soweit abnahmen, dass das PCB_{SIL} zu $PCB52$ -Verhältnis in den Unsicherheitsbereich geriet, wurden diese Messungen sukzessive eingestellt und lediglich am Messpunkt ENPT3 bis zum letzten hier berichteten Messmonat durchgehend fortgeführt.

Tabelle 1: Informationen zu den Messorten

Messort- Bezeichnung	Lage	Distanz zu BIW bzw. LFS	Beprobung	Messzeitraum
ENPT1	Privatgrundstück Büttenberg	Ca. 1 km	Außenluft, Deposition	06.02.2020- 17.05.2021
ENPT1a	Regenrückhaltebecken Ambrosius-Brandt-Str.	Ca. 0,85 km	Außenluft, Deposition	28.05.2021- dato
ENPT2	Regenrückhaltebecken Pregelstr. 19-31	Ca. 0,45 km	Deposition	06.02.2020 - 09.08.2021
ENPT3	Firmengelände Pregelstr. 6	Ca. 0,15 km (BIW) Ca. 0,3 km (LFS)	Außenluft Deposition	21.02.2020 – dato 06.02.2020 -
ENPT4	Regenrückhaltebecken Königsfelder Str.	Ca. 0.5 km (BIW) Ca. 0,35 km (LFS)	Außenluft Deposition	17.05.2021 - dato 17.05.2021 -
Meteorologie	Sportplatz Büttenberg	Ca. 1,2 km	Windrichtung und -geschwindigkeit	04.03.2020 - dato

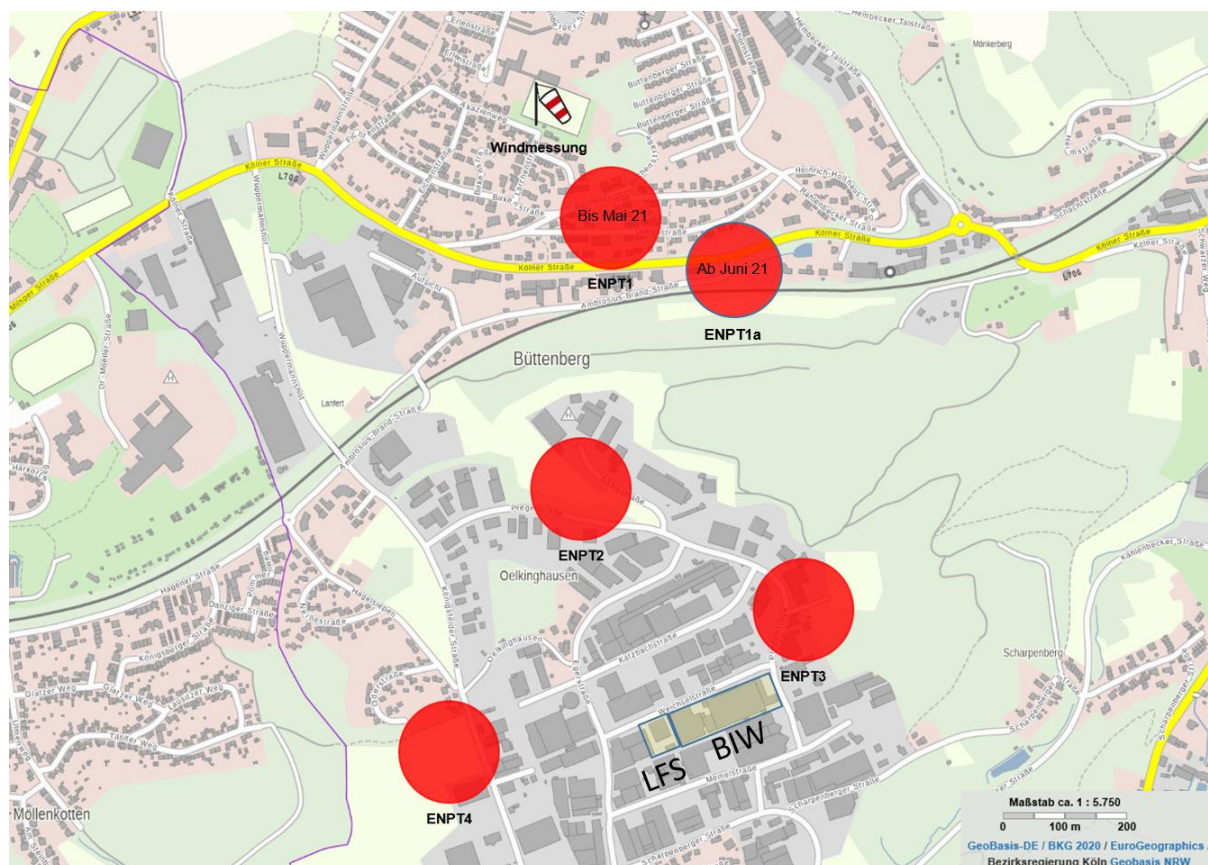


Abbildung 1: Lage der Messorte in Ennepetal-Oelkinghausen bzw. am Büthenberg

3.2. Betrachtete Schadstoffgruppen

Routinemäßig misst das LANUV bei Messungen von persistenten organischen Schadstoffen die sechs Indikator-PCB (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180), zwölf dioxinähnliche PCB (dl-PCB) sowie die 17 toxizitätsbewerteten PCDD/F.

Im vorliegenden Untersuchungsprogramm werden zusätzlich die aus der Silikonkautschukverarbeitung stammenden PCB-Kongenerne PCB-47, PCB-51 und PCB-68 (in der Summe als PCB_{SIL} bezeichnet) miterfasst.

Bereits im 12-Monatsbericht wurde dargestellt, dass hinsichtlich der Immissionen von dl-PCB und PCDD/F im hier betrachteten Messgebiet keine Auffälligkeiten festzustellen sind. Die Zielwerte der LAI für die Konzentration bzw. Deposition der PCDD/F und dl-PCB von 150 fg TEQ_{WHO-2005}/m³ bzw. 4 pg TEQ_{WHO-2005}/(m²d) wurden auch weiterhin durchweg eingehalten.

Diese Komponenten können auch nicht durch die Silikonkautschukverarbeitung entstehen; somit werden in diesem Bericht ausschließlich die Messwerte für Indikator-PCB bzw. PCB_{6x5} sowie für die PCB_{SIL}-Kongenerne betrachtet.

3.3. Messverfahren

Die Messungen der PCB-Außenluftkonzentration erfolgen in Anlehnung an die VDI 3498 bzw. VDI 2464 durch aktive Probenahme. Die gasförmigen und partikelgebundenen PCB werden hierbei mittels einer

Kombination aus Glasfaserfilter und Polyurethanschäumen über einen Zeitraum von ca. 30 Tagen anreichernd gesammelt.

Depositionen werden ebenfalls als Monatsproben durch passive Probenahme nach dem sog. „Bergerhoff-Verfahren“ in Anlehnung an die VDI 2090 ermittelt.

Die Feldproben werden im Labor extrahiert und anhand zugegebener interner Standardsubstanzen mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) quantifiziert.

Die meteorologischen Messungen erfolgen mittels eines Ultraschall-Anemometers, das auf einem 10 Meter hohen Mast montiert ist.

3.4. Außenluftkonzentrationen und Depositionen für PCB_{6x5} und PCB-47, -51, -68

Nachfolgend (Tabelle 2 und Tabelle 3) werden die Ergebnisse der PCB-Messungen summarisch für die PCB nach klassischer Berechnung nach EN 12766-2 (PCB_{6x5} = Summe der sechs Indikator-PCB (\sum (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 180) x 5), für die Summe der drei für die Silikonverarbeitung spezifischen PCB_{SIL} (\sum BZ 47, 51, 68), der Gesamt-PCB (PCB_{6x5} + PCB_{SIL}) sowie der PCB_{SIL}/PCB-52-Verhältnisse dargestellt.

Die Zeitverläufe für PCB_{6x5} und PCB_{SIL} (\sum BZ 47, 51, 68) sind für die Außenluftkonzentrationen in den Abbildungen 2 bis 4 und für die Depositionen in den Abbildungen 5 bis 8 wiedergegeben. In den Abbildungen sind zur Orientierung für PCB_{6x5} jeweils auch die Messwertspannen der in NRW typischen Werte für 2021 eingezeichnet.

Tabelle 2: Ergebnisse der Außenluftmessungen

Monat	Außenluft-Konzentrationen in ng/m ³											
	Büttenberg (ENPT1, 1a)				Pregelstr (ENPT3)				Königsteiner Str. (ENPT4)			
	PCB _e x5	PCB _{SIL}	PCB52	Verhältnis PCB _{SIL} zu PCB52	PCB _e x5	PCB _{SIL}	PCB52	Verhältnis PCB _{SIL} zu PCB52	PCB _e x5	PCB _{SIL}	PCB52	Verhältnis PCB _{SIL} zu PCB52
		BZ 47, 51, 68				BZ 47, 51, 68				BZ 47, 51, 68		
Feb 20	0,11	0,58	0,005	121	0,17	4,8	0,006	828				
Mrz 20	0,15	0,15	0,008	19	0,33	1,9	0,009	202				
Apr 20	0,24	0,17	0,017	10	0,38	1,6	0,017	94				
Mai 20	0,28	0,07	0,018	4	0,37	0,75	0,019	39				
Jun 20	0,33	0,12	0,022	5	0,4	3,2	0,022	145				
Jul 20	0,48	0,28	0,025	11	0,66	2,9	0,028	104				
Aug 20	0,59	0,36	0,033	11	0,55	3,0	0,033	91				
Sep 20	0,30	0,35	0,019	18	0,38	3,0	0,023	130				
Okt 20	Ausfall				0,37	4,3	0,014	307				
Nov 20	0,16	0,70	0,009	80	0,25	1,9	0,012	158				
Dez 20	0,12	1,2	0,006	203	0,2	2,0	0,008	247				
Jan 21	0,11	0,24	0,006	42	0,31	3,2	0,012	269				
Feb 21	0,17	0,82	0,008	104	0,34	1,7	0,011	155				
Mrz 21	0,18	0,05	0,009	6	0,36	1,3	0,013	98				
Apr 21	0,16	0,03	0,010	3	0,32	0,50	0,015	33				
Mai 21	0,26	0,09	0,011	8	0,37	0,87	0,017	51	0,23	0,07	0,015	5
Jun 21	0,30	0,10	0,019	5	0,61	0,47	0,028	17	0,37	0,19	0,027	7
Jul 21	0,37	0,08	0,022	4	Ausfall				0,32	0,07	0,023	3
Aug 21	0,29	0,05	0,017	3	0,43	0,64	0,024	27	Ausfall			
Sep 21	0,26	0,08	0,016	5	0,3	0,56	0,019	29	0,31	0,11	0,023	5
Okt 21	0,18	0,08	0,011	8	0,24	0,54	0,013	42	0,18	0,16	0,010	16
Nov 21	0,22	0,07	0,010	7	0,17	0,43	0,009	49	0,16	0,04	0,009	5
Dez 21	0,26	0,04	0,010	5	0,2	0,19	0,008	22	0,24	0,02	0,009	2
Jan 22	0,11	0,07	0,005	14	0,21	0,72	0,008	86	0,19	0,06	0,007	9
Feb 22	0,14	0,05	0,006	8	0,16	0,83	0,007	112	0,10	0,02	0,005	4
Mrz 22	0,15	0,03	0,007	5	0,22	0,27	0,006	43	0,21	0,42	0,013	32
Apr 22	0,15	0,04	0,010	4	0,3	0,22	0,011	20	0,20	0,32	0,015	21
Mai 22	0,31	0,04	0,013	3	0,42	0,68	0,017	40	0,23	0,15	0,014	11
Jun 22	0,28	0,04	0,017	2,0	0,59	0,58	0,023	25	0,32	0,17	0,023	8
Jul 22	0,34	0,03	0,020	1,0	0,64	0,28	0,032	9	0,44	0,09	0,033	3
Mittelwert	0,24	0,21	0,01	16	0,37	2,2	0,017	130	0,31	0,11	0,022	5

Außenluftmessungen Ennepetal
PCB₆x5 (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und PCB Σ BZ 47, 51, 68
Messpunkt 1 (ENPT1) - Privatgrundstück
ab Juni 2021 (ENPT1A) Ambrosius-Brand-Str.

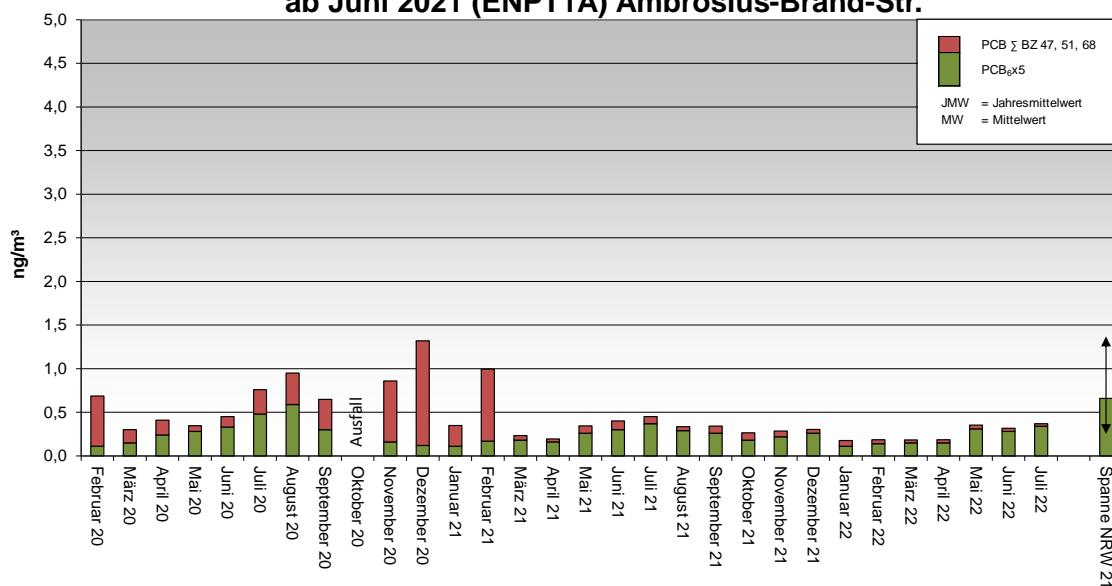


Abbildung 2: ENPT1 Zeitverlauf Außenluftkonzentrationen von PCB₆x5 und PCB_{SIL} (Σ BZ 47, 51, 68)

Außenluftmessungen Ennepetal
PCB₆x5 (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und PCB Σ BZ 47, 51, 68
Messpunkt 3 (ENPT3) - Fa. Herberholz Pregelstr. 6

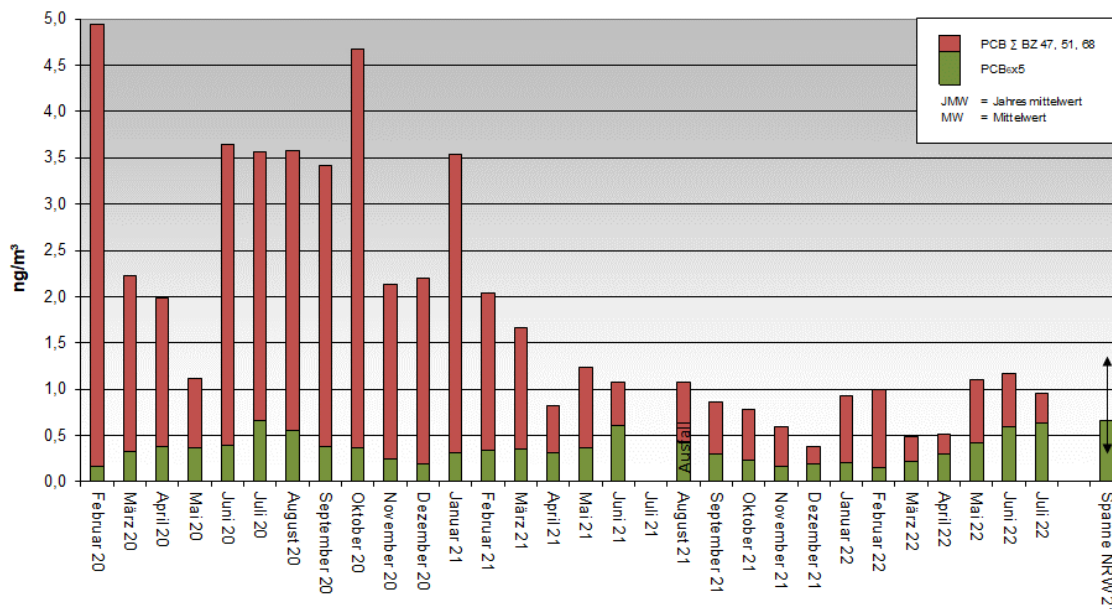


Abbildung 3: ENPT3 Zeitverlauf Außenluftkonzentrationen von PCB₆x5 und PCB_{SIL} (Σ BZ 47, 51, 68)

Außenluftmessungen Ennepetal
PCB_{6x5} (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und PCB Σ BZ 47, 51, 68
Messpunkt 4 (ENPT4) - Königsfelder Str.

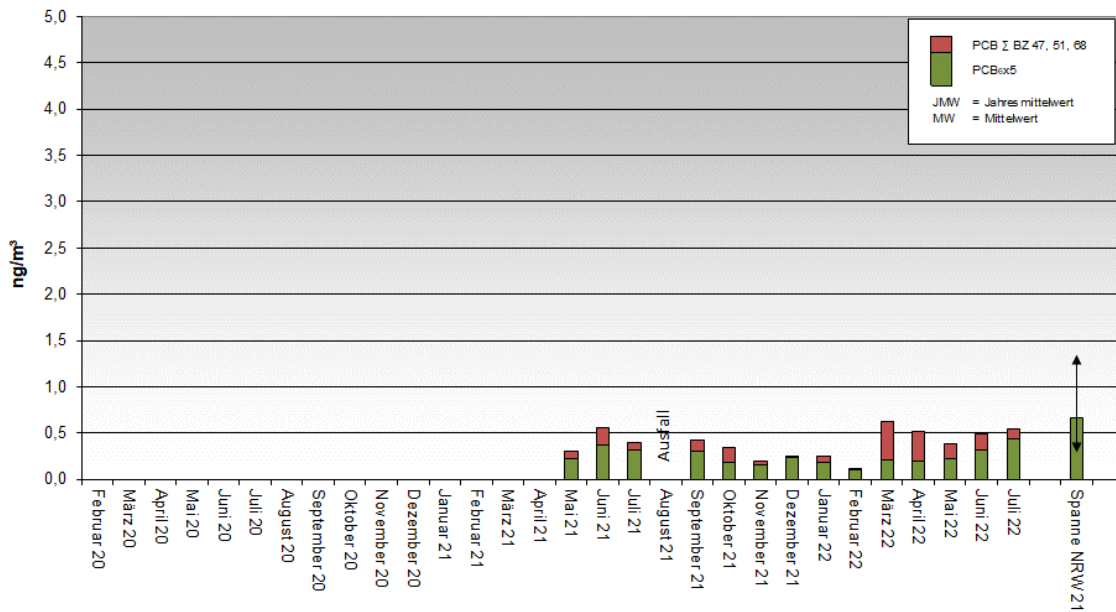


Abbildung 4: ENPT4 Zeitverlauf Außenluftkonzentrationen von PCB_{6x5} und PCB_{SIL} (ΣBZ 47, 51, 68)

Tabelle 3: Ergebnisse der Depositionsmessungen

Monat	Deposition in ng/m³d							
	Büttenberg (ENPT1, 1a)				Regenrückhaltung Pregelstr. 19-31 (ENPT2)			
	PCB _e x5	PCB _{SIL}	PCB52	Verhältnis PCB _{SIL} zu PCB52	PCB _e x5	PCB _{SIL}	PCB52	Verhältnis PCB _{SIL} zu PCB52
BZ 47, 51, 68		BZ 47, 51, 68						
Feb 20	120	2,9	0,68	4,2	57	5,8	0,59	9,8
Mrz 20	50	0,32	0,33	1,0	120	2,4	1,9	1,3
Apr 20	23	0,75	0,24	3,1	70	3,6	1,6	2,3
Mai 20	41	0,20	0,41	0,5	59	0,65	0,85	0,8
Jun 20	24	0,13	0,19	0,7	36	0,58	0,50	1,2
Jul 20	21	0,41	0,21	2,0	31	1,7	0,51	3,3
Aug 20	16	0,34	0,16	2,1	38	1,1	0,69	1,6
Sep 20	18	0,64	0,18	3,6	50	4,5	1,0	4,5
Okt 20	20	0,77	0,22	3,5	20	1,0	0,28	3,5
Nov 20	15	0,91	0,19	4,8	67	4,2	1,3	3,2
Dez 20	12	1,1	0,18	6,1	21	3,3	0,39	8,5
Jan 21	16	2,1	0,19	10,8	20	5,4	0,36	15,1
Feb 21	21	1,5	0,32	4,6	32	7,1	0,67	10,7
Mrz 21	21	0,49	0,25	2,0	54	2,2	0,89	2,5
Apr 21	24	0,86	0,21	4,1	56	0,91	0,92	1,0
Mai 21	80	0,32	0,46	0,7	27	0,67	0,51	1,3
Jun 21	19	0,28	0,24	1,2	32	0,78	0,59	1,3
Jul 21	28	0,35	0,37	0,9	51	1,1	0,76	1,4
Aug 21	22	0,17	0,18	0,9	Messungen eingestellt			
Sep 21	30	0,29	0,45	0,6				
Okt 21	28	0,39	0,46	0,8				
Nov 21	24	0,29	0,25	1,1				
Dez 21	18	0,10	0,23	0,4				
Jan 22	23	0,13	0,21	0,6				
Feb 22	Messungen eingestellt							
Mrz 22								
Apr 22								
Mai 22								
Jun 22								
Jul 22								
Mittelwert	30	0,65	0,28	2,3	47	2,6	0,80	3,3

Tabelle 3 (Forts.): Ergebnisse der Depositionsmessungen

Monat	Deposition in ng/m³d							
	Pregelstr. (ENPT3)				Königsteiner Str. (ENPT4)			
	PCB _e x5	PCB _{SIL}	PCB52	Verhältnis PCB _{SIL} zu PCB52	PCB _e x5	PCB _{SIL}	PCB52	Verhältnis PCB _{SIL} zu PCB52
BZ 47, 51, 68		BZ 47, 51, 68						
Feb 20	66	60	0,46	130				
Mrz 20	120	8,3	1,40	5,9				
Apr 20	42	16	0,47	34				
Mai 20	49	10	0,65	15				
Jun 20	32	16	0,32	51				
Jul 20	30	3,4	0,42	8,1				
Aug 20	23	5,8	0,36	16				
Sep 20	24	4,0	0,29	14				
Okt 20	43	15	0,30	50				
Nov 20	19	5,8	0,25	23				
Dez 20	11	9,1	0,15	61				
Jan 21	18	23	0,23	100				
Feb 21	20	9,1	0,62	15				
Mrz 21	26	6,0	0,45	13				
Apr 21	29	6,5	0,57	11				
Mai 21	21	5,5	0,36	15	22	0,34	0,35	1,0
Jun 21	29	2,0	0,60	3	22	0,53	0,22	2,4
Jul 21	17	1,0	0,26	4	21	0,24	0,22	1,1
Aug 21	43	1,3	0,78	2	15	0,40	0,18	2,2
Sep 21	17	0,7	0,21	3	15	0,25	0,18	1,4
Okt 21	28	1,0	0,30	3	18	0,29	0,23	1,2
Nov 21	31	1,9	0,38	5	24	0,19	0,27	0,7
Dez 21	19	2,1	0,22	9	20	0,07	0,21	0,3
Jan 22	25	4,1	0,33	12	14	0,09	0,15	0,6
Feb 22	24	3,3	0,31	11				
Mrz 22	19	4,4	0,24	19				
Apr 22	29	3,0	0,46	7				
Mai 22	32	5,6	0,40	14				
Jun 22	27	0,4	0,42	0,9				
Jul 22	73	1,3	1,80	0,7				
Mittelwert	33	7,9	0,47	17	19	0,27	0,22	1,2

Depositionsmessungen Ennepetal
PCB_{6x5} (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und PCB Σ BZ 47, 51, 68
Messpunkt 1 (ENPT1) - Privatgrundstück
ab Juni 21 (ENPT1A) Ambrosius-Brand-Str.

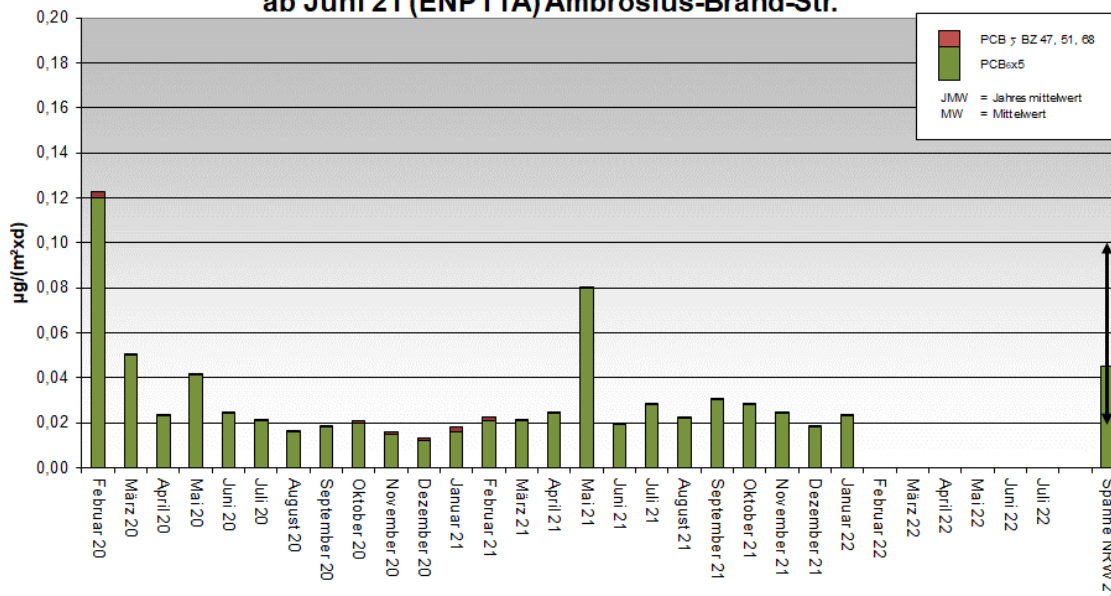


Abbildung 5: ENPT1 Zeitverlauf Depositionswerte von PCB_{6x5} und PCB_{SIL} (Σ BZ 47, 51, 68)
 (Hinweis: im Mai 2021 betrug die Probenahmedauer an dieser Station nur 12 Tage)

Depositionsmessungen Ennepetal
PCB_{6x5} (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und PCB Σ BZ 47, 51, 68
Messpunkt 2 (ENPT2) - Regenrückhaltebecken Pregelstr. 19-31

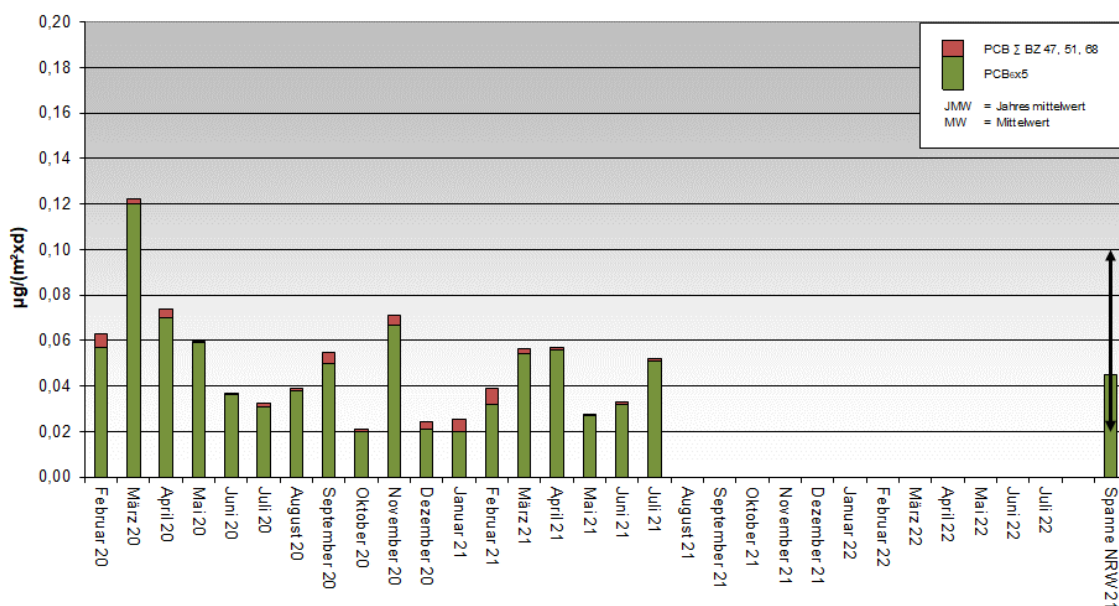


Abbildung 6: ENPT2 Zeitverlauf Depositionswerte von PCB_{6x5} und PCB_{SIL} (Σ BZ 47, 51, 68)

**Depositionsmessungen Ennepetal
PCB_{6x5} (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und PCB Σ BZ 47, 51, 68
Messpunkt 3 (ENPT3) - Fa. Herberholz Pregelstr. 6**

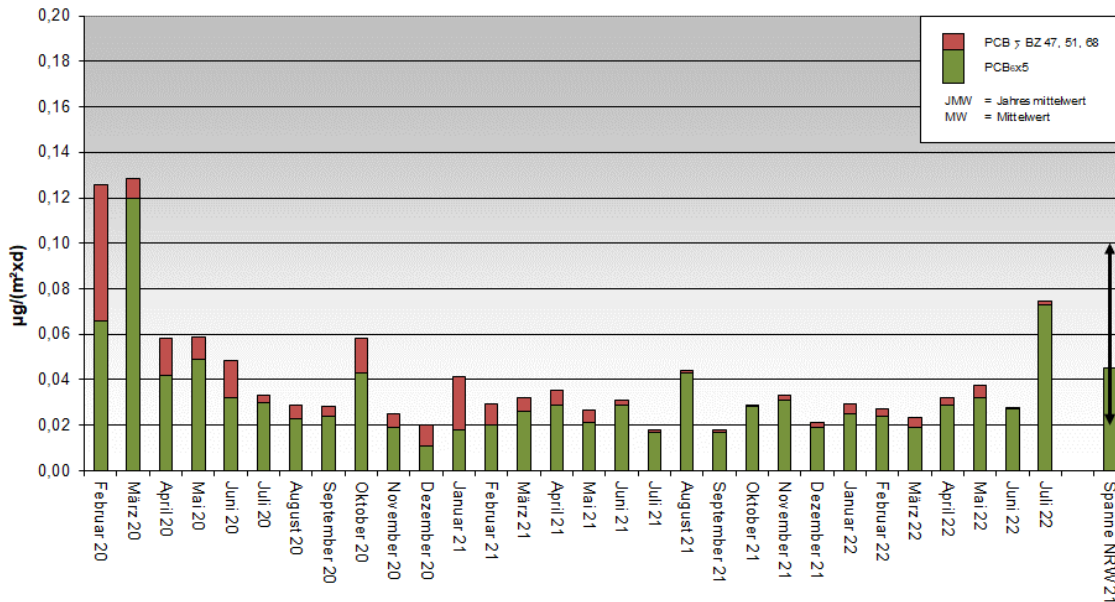


Abbildung 7: ENPT3 Zeitverlauf Depositionswerte von PCB_{6x5} und PCB_{SIL} (Σ BZ 47, 51, 68)

**Depositionsmessungen Ennepetal
PCB_{6x5} (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und PCB Σ BZ 47, 51, 68
Messpunkt 4 (ENPT4) - Königsfelder Str.**

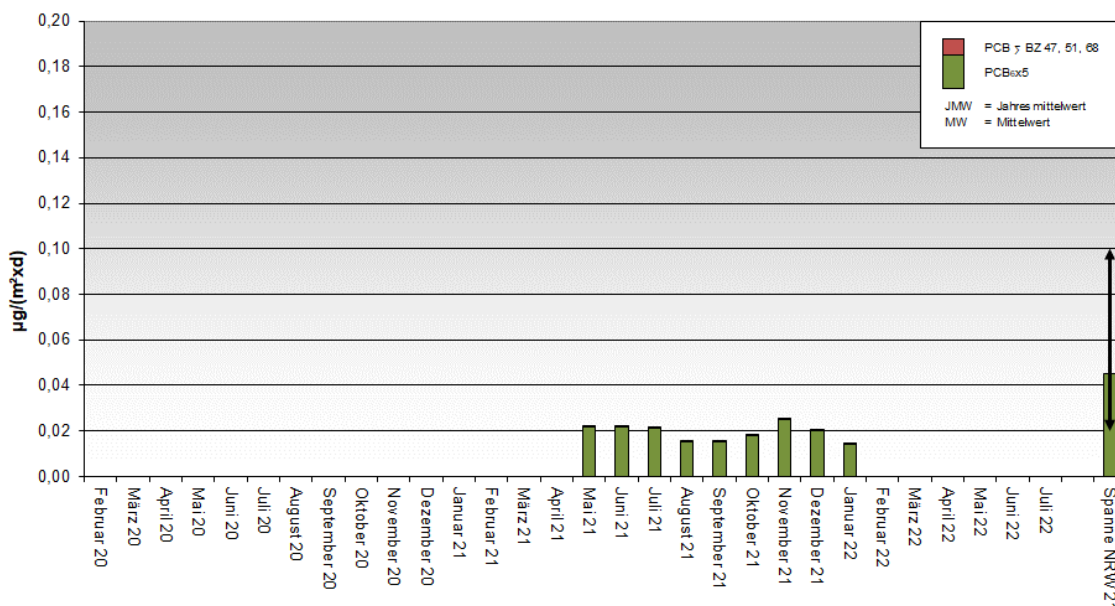


Abbildung 8: ENPT4 Zeitverlauf Depositionswerte von PCB_{6x5} und PCB_{SIL} (Σ BZ 47, 51, 68)

4. Auswertungen

4.1. Höhe der Messwerte im Vergleich zum NRW-Hintergrund

Außenluft:

Die **PCB_{6x5}**-Außenluftkonzentration an den Messpunkten ENPT1, ENPT 3 und ENPT4 ist mit den über die jeweilige Messzeit gemittelten Werten von 0,24 ng/m³, 0,37 bzw. 0,31 ng/m³ vergleichsweise gering und liegt im Bereich der geringsten Jahresmittelwerte anderer nicht spezifisch belasteter Standorte in NRW (Spanne der Jahresmittel Außenluft 2019: 0,43 bis 1,3 ng/m³; 2020: 0,39 bis 0,85 ng/m³, 2021: 0,27 bis 1,4 ng/m³).

Der luftgetragene Anteil der **PCB_{SIL}** führt am Büthenberg zwar im 30-Monats-Mittelwert (Februar 2020 bis Juli 2022) mit 0,21 ng/m³ nahezu zu einer Verdoppelung der vorhandenen PCB_{6x5}-Konzentration, die resultierende mittlere Gesamtbelastung (0,45 ng/m³) liegt aber weiterhin im Bereich des NRW-Spektrums für PCB_{6x5}. In den letzten 12 Monaten lagen die die PCB_{SIL}-Konzentrationen durchgängig unter 0,1 ng/m³ und damit nur noch bei ca 10% bis ca. 30% der PCB_{6x5}-Werte.

Auch im Nahbereich der Quelle am Messpunkt ENPT3 ist ein deutlicher Rückgang der Konzentrationen von **PCB_{SIL}** zu verzeichnen, die dennoch weiterhin mehr als 50% der gesamten PCB-Belastung in der Außenluft ausmachen. Mit insgesamt 0,87 ng/m³ lag die mittlere Gesamtkonzentration in 2022 auch an diesem Messpunkt im Bereich der NRW-typischen Spanne.

Der Zusatzeintrag am Messpunkt ENPT4 fiel demgegenüber deutlich geringer aus.

Deposition:

Die Befunde (Mittelwerte über die jeweilige Messperiode) für **PCB_{6x5}** (19 bis 47 ng/m²d) liegen für die Deposition im unteren Segment des üblichen Wertebereiches für nicht spezifisch belastete Standorte in NRW (Spanne der Jahresmittel 2019: 24 bis 85 ng/m²d; 2020: 34 bis 76 ng/m²d, 2021: 22 bis 100 ng/m²d).

Die Zusatzbelastung der Deposition durch **PCB_{SIL}** ist an den von der Quelle weiter entfernt liegenden Messorten ENPT1 bzw. ENPT2 mit maximal ca. 4% von PCB_{6x5} unbedeutend. Am Messpunkt ENPT3 erhöhen die PCB_{SIL}-Einträge die Deposition der PCB_{6x5} im Messzeit-Mittel um ca. 30%, in den letzten 12 Monaten jedoch unterhalb von 10%. Auch inklusive der PCB_{SIL} liegt die **Gesamt-PCB-Deposition** für ENPT3 im Mittel der letzten 12 Monate mit ca. 32 ng/m²d im typischen NRW-Wertebereich für PCB_{6x5}.

4.2. Verhältnis PCB_{SIL} zu PCB52

Außenluft:

In der Außenluft lagen an allen Messpunkten die mittleren und – mit Ausnahme der letzten beiden Monatswerte an ENPT1a - auch die in den letzten Monaten gemessenen PCB_{SIL}/PCB-52-Verhältnisse deutlich oberhalb des Schwellwertes für die Hintergrundbelastung von 2; die gemessenen PCB_{SIL}-Kongenerne stammen somit überwiegend aus den Anlagenemissionen. Am Messpunkt ENPT3, aber auch am Büthenberg, sind die PCB_{SIL}/PCB-52 Verhältnisse im Verlauf der Untersuchungen, insbesondere seit März 2021 stark rückläufig (vgl. Abbildung 9)

Deposition:

Die mittleren PCB_{SIL}/PCB-52-Verhältnisse in der Deposition lagen an den Messpunkten ENPT1 und ENPT2 bis etwa März 2021 oberhalb des Schwellwertes für die Hintergrundbelastung von 2, danach wurde dieses

Kriterium unterschritten. Daher wurden die Depositionsmessungen an diesen Messpunkten eingestellt. Auch am zusätzlich eingerichteten Messpunkt ENPT4 wurde nur in einem Monat der Verhältnis-Schwellwert von 2 überschritten, so dass auch dort die Messungen nach 10 Messmonaten wieder eingestellt werden konnten. An dem in Hauptwindrichtung gelegenen Messpunkt ENPT3 im Nahbereich von BIW unterschritten erst die Proben von Juni und Juli 2022 erstmals den Schwellwert (vgl. Abbildung 10).

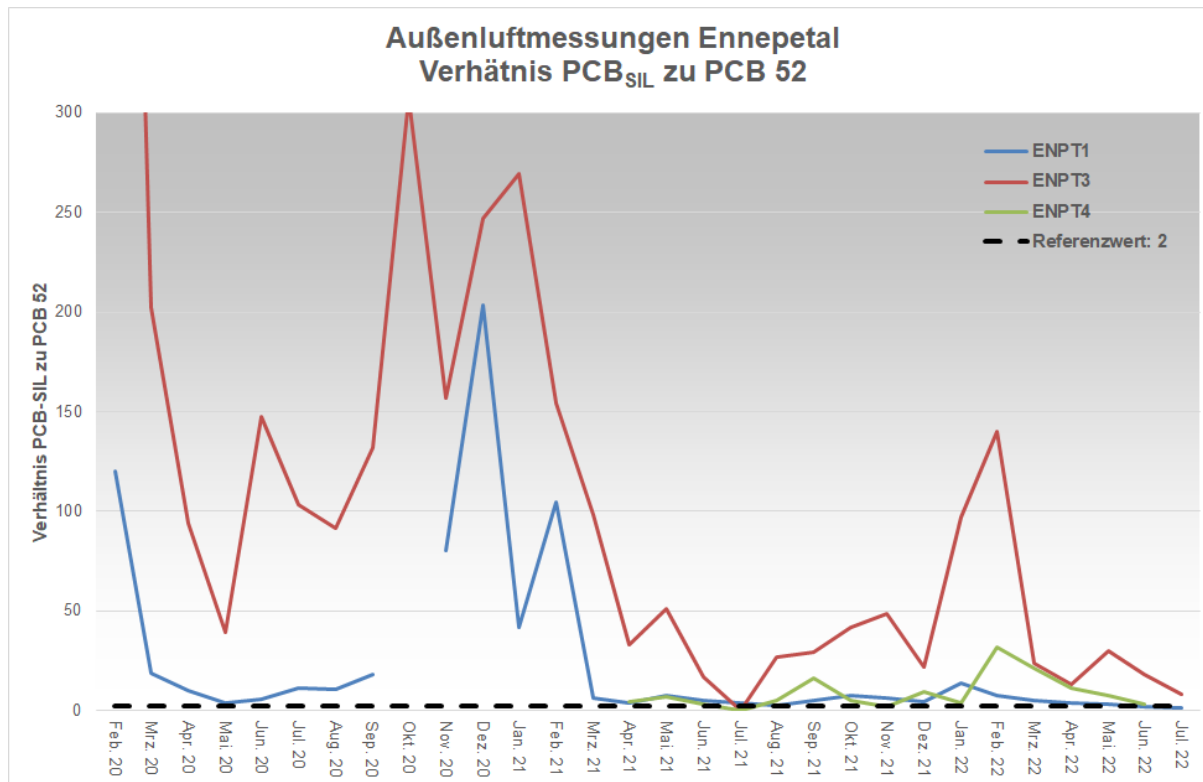


Abbildung 9: Zeitverlauf Verhältnis PCB_{SIL} (ΣBZ 47, 51, 68) zu PCB 52 in Außenluftproben

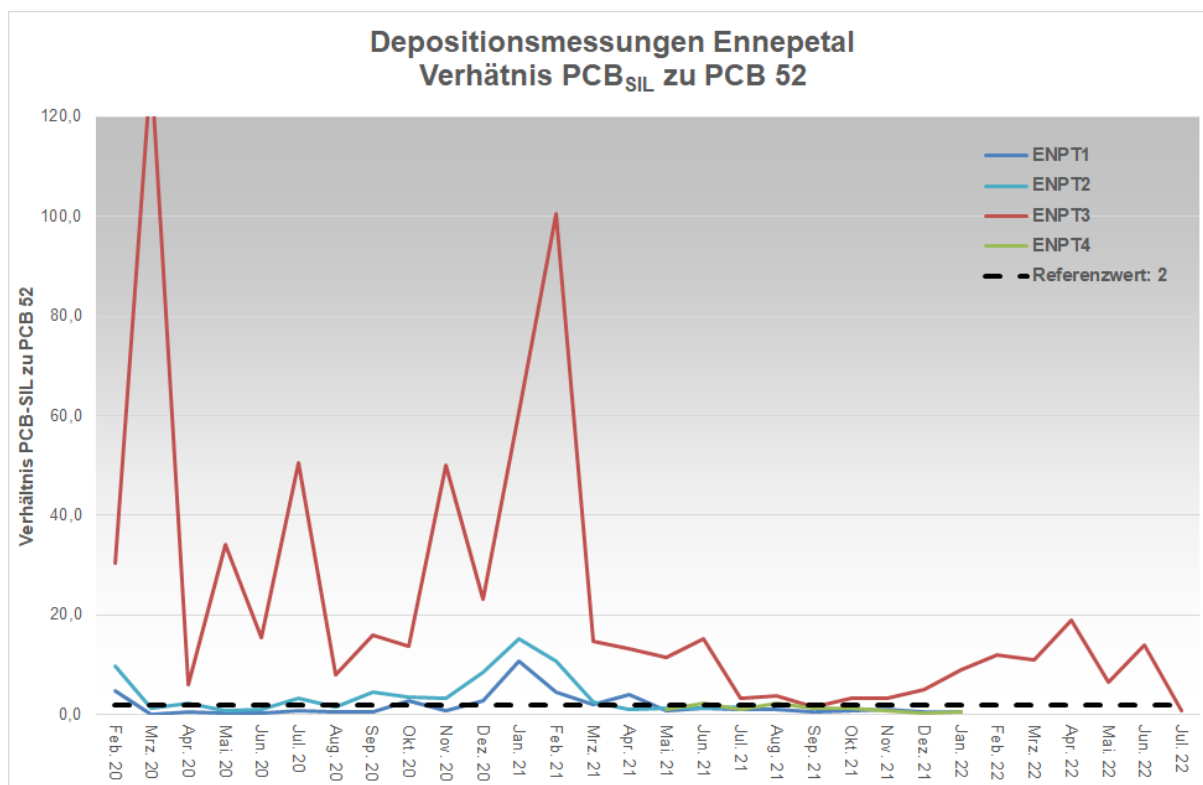


Abbildung 10: Zeitverlauf Verhältnis PCB_{SIL} (Σ BZ 47, 51, 68) zu PCB 52 in Depositionsproben

4.3. Windrichtungsbezogene Betrachtung der Außenluftkonzentrationen für PCB 47, 51, 68

Die Einrichtung zur Windmessung stand ab dem 04. März 2020 zur Verfügung. Auswertungen mit Bezug auf diese Messdaten müssen sich daher auf den 29-Monatszeitraum von März 2020 bis Juli 2022 beschränken.

Von Monat zu Monat variierte die Windrichtungsverteilung beträchtlich (s. Anhang).

Die Windrichtungsverteilung für den Gesamtmesszeitraum März 2020 bis Juli 2022 (Abbildung 11) zeigt, dass im Verlauf der Messmonate der Wind im Wesentlichen aus Süd bis Südwest, sowie aus nordöstlichen Richtungen kam. Wind aus Ostnordost wies dabei sehr häufig nur geringe Windgeschwindigkeiten auf.

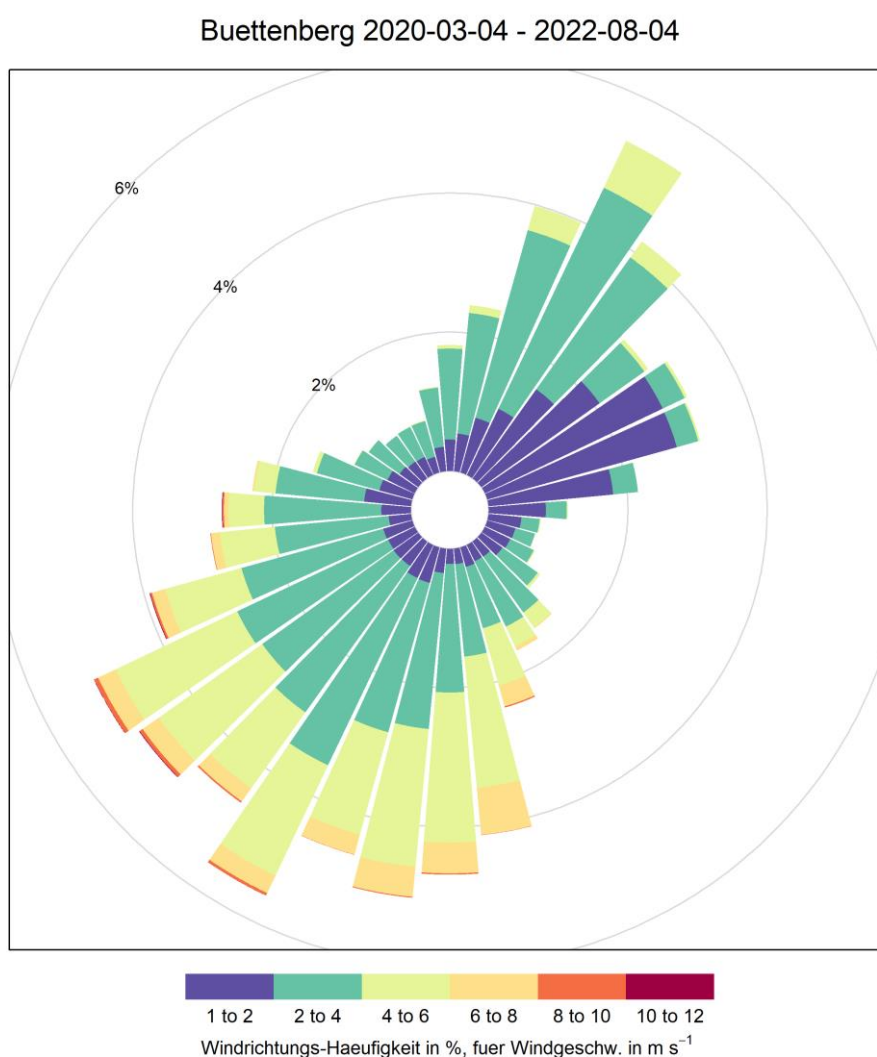


Abbildung 11: Windrichtungsverteilung (prozentuale Häufigkeiten der Stundenmittel) von Beginn der Windmessung März 2020 bis Ende der Probenahme der Probe für Juli 2022, in 10° Sektoren

Die monatliche Zusatzbelastung der Außenluftkonzentration mit PCB_{SIL} an den Messpunkten ENPT1 und ENPT3 variiert einerseits durch ggf. zeitlich nicht konstante Emissionen, andererseits auch in etwa entsprechend der Häufigkeit, in denen der Wind aus den jeweils relevanten Richtungen bezogen auf die relative Lage von Quelle (BIW) und Messort (ENPT1: 155°-175°, ENPT3: 215°-235°, ENPT4: 65°-85°) weht.

Abbildung 12 zeigt den Zusammenhang zwischen der PCB_{SIL}-Konzentration und den Stunden, in denen der Wind aus der jeweils relevanten Richtung kam. Die eingezeichneten Ausgleichsgeraden beziehen sich jeweils auf die in 2020 bzw. die in den Monaten März 2021 bis Juli 2022 gemessenen Daten. Die Messwerte für Januar und Februar 2021 passen jeweils noch zu der linearen Beziehung für 2020.

Aufgrund der unterschiedlichen Distanz zur Emissionsquelle und der damit verbundenen Verdünnung der Emissionen haben die Geradensteigungen für ENPT1 und ENPT3 unterschiedliche hohe Beträge von etwa 6 pg/m³h bzw. ca. 40 pg/m³h in 2020. Die entsprechenden Werte für die Monate März 2021 bis Juli 2022 liegen bei 0,7 pg/m²h bzw. 6,5 pg/m²h und damit etwa eine Größenordnung niedriger.

Ab März 2021 zeigen somit auch die windstundenbezogenen Immissionsmesswerte einen deutlichen Rückgang der PCB_{SIL}-Emissionen.

Die entsprechende Auftragung für den erst ab Mai 2021 betriebenen Messpunkt ENPT4 ergibt mit einer Geradensteigung von 3,5 pg/m²h einen Immissionseinfluss, der zwischen dem der anderen beiden Messpunkte liegt.

Tabelle 4 zeigt die windstundenbezogenen Konzentrationswerte für jede Monatsprobe sowie den Vergleich der Mittelwerte für die Proben aus 2020 mit dem Mittelwert für die Proben aus 2021.

Abbildung 12 Streudiagramme PCB_{SIL}-Konzentrationen versus relevante Windstunden

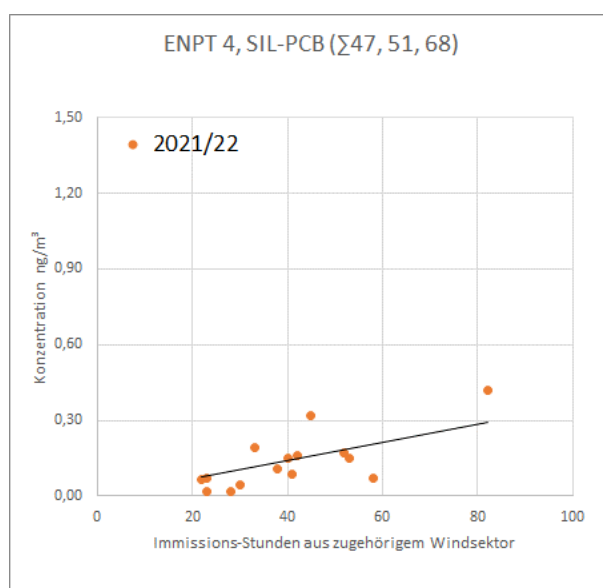
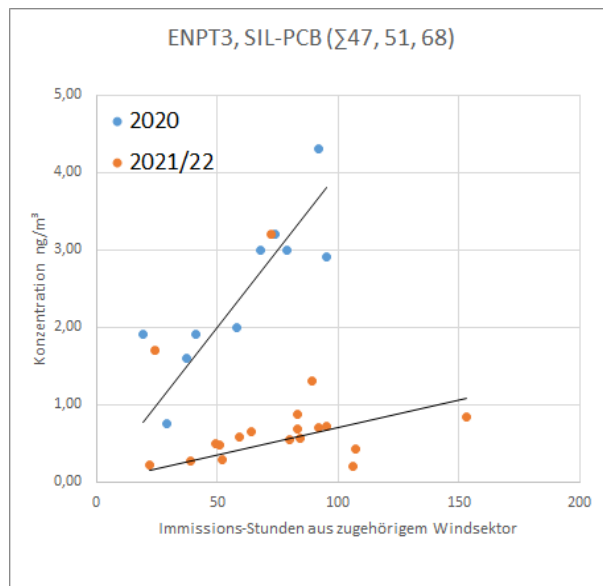
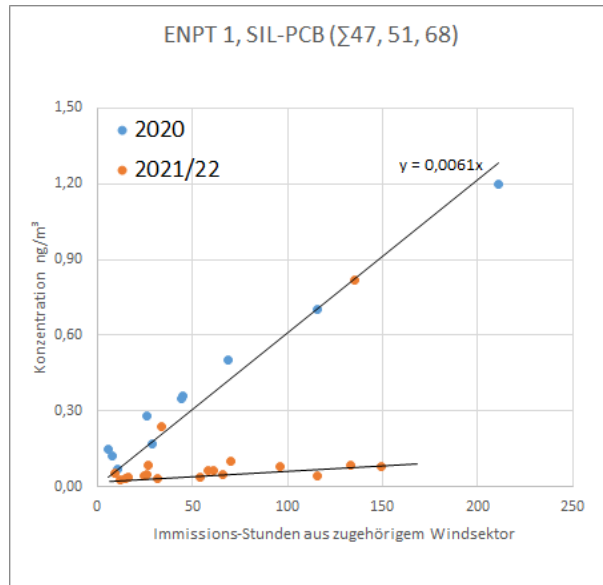


Tabelle 4: Windstundenbezogene Außenluftkonzentrationen für PCB_{SIL}

Monat	PCB SIL (Σ47, 51, 61)								
	ENPT 1/1a			ENPT 3			ENPT 4		
	aus Sektor 155°-175° [h]	Konz. [ng/m³]	bezogene Konzentration [pg/(m³ x h)]*1	aus Sektor 215°-235° [h]	Konz. [ng/m³]	bezogene Konzentration [pg/(m³ x h)]*1	aus Sektor 65° bis 85° [h]	Konz. [ng/m³]	bezogene Konzentration [pg/(m³ x h)]*1
Feb 20									
Mrz 20	6	0,15	25	19	1,90	100			
Apr 20	29	0,17	5,9	37	1,60	43			
Mai 20	11	0,07	6,1	29	0,75	26			
Jun 20	8	0,12	15	74	3,20	43			
Jul 20	26	0,28	11	95	2,90	31			
Aug 20	45	0,36	8,0	79	3,00	38			
Sep 20	44	0,35	8,0	68	3,00	44			
Okt 20	Ausfall			92	4,30	47			
Nov 20	116	0,70	6,0	41	1,90	46			
Dez 20	211	1,20	5,7	58	2,00	34			
Jan 21	34	0,24	7,1	72	3,20	44			
Feb 21	135	0,82	6,1	24	1,70	71			
Mrz 21	9	0,05	6,0	89	1,30	15			
Apr 21	15	0,03	2,3	49	0,50	10			
Mai 21	27	0,09	3,1	83	0,87	10	23	0,07	3,0
Jun 21	70	0,10	1,4	51	0,47	9,2	33	0,19	5,8
Jul 21	96	0,08	0,8	Ausfall			58	0,07	1,3
Aug 21	26	0,05	1,8	64	0,64	10	Ausfall		
Sep 21	149	0,08	0,6	84	0,56	6,7	38	0,11	2,9
Okt 21	133	0,08	0,6	80	0,54	6,8	42	0,16	3,8
Nov 21	58	0,07	1,1	107	0,43	4,0	30	0,04	1,4
Dez 21	116	0,04	0,4	106	0,19	1,8	28	0,02	0,6
Jan 22	61	0,07	1,1	95	0,72	7,6	22	0,07	3,0
Feb 22	66	0,05	0,7	153	0,83	5,4	23	0,02	0,9
Mrz 22	32	0,03	1,1	39	0,27	6,9	82	0,42	5,1
Apr 22	16	0,04	2,3	22	0,22	10,0	45	0,32	7,1
Mai 22	25	0,04	1,8	83	0,68	8,2	40	0,15	3,8
Jun 22	54	0,04	0,7	59	0,58	9,8	52	0,17	3,3
Jul 22	12	0,03	2,2	52	0,28	5,4	41	0,09	2,1
Aug 22	15	0,03	2,0	21	0,27	12,9	52	0,33	6,3
Sep 22	96	0,06	0,6	51	0,33	6,5	71		
Okt 22									
Nov 22									
Dez 22									
Mittel Mrz-Dez 2020		0,38	10		2,5	45			
Mittel 2021		0,14	2,6		0,9	17		0,09	2,7
Mittel 2022		0,04	1,5		0,4	8,5		0,25	4,6

*1: Umrechnung ng in pg (Faktor 1000)

5. Fazit und Schlussfolgerungen

Die Immissionsbelastung (Außenluftkonzentration und Deposition) durch die „traditionellen“ Indikator-PCB (PCB_{6x5}) lag im 30-Monatsmittel Februar 2020 bis Juli 2022 an allen drei Messorten innerhalb des üblichen Wertebereiches der vom LANUV regelmäßig beprobten, vorwiegend im städtischen Hintergrund befindlichen Messpunkte. Im Hinblick auf diese Komponenten kann somit davon ausgegangen werden, dass es im Umfeld der Messorte in Ennepetal keine relevante lokale Quelle für diese Komponenten gibt.

An allen Messorten konnte ein zusätzlicher Eintrag der durch die Silikonkautschukverarbeitung der Fa. BIW bzw. LFS freigesetzten PCB-Kongeneren PCB-47, PCB-51 und PCB-68 (PCB_{SIL}) nachgewiesen werden. Als Kriterium für den Nachweis der Zusatzbelastung wurde das Verhältnis zwischen PCB_{SIL} und dem Indikator-PCB-52 herangezogen. Basierend auf der Spanne der Verhältnismerte für Proben von Standorten, die nicht durch Silikonkautschuk verarbeitende Betriebe belastet sind, wurde für den sicheren Nachweis einer die Hintergrundbelastung übersteigenden PCB_{SIL} -Zusatzbelastung der Verhältnis-Schwellwert $PCB_{SIL}/PCB-52 \geq 2$ festgelegt.

Dieser $PCB_{SIL}/PCB-52$ -Schwellwert wurde für die Außenluftproben im Mittel an allen Messorten überschritten. In Depositionsproben, bei denen der zusätzliche Eintrag der PCB_{SIL} im Vergleich zu PCB_{6x5} generell geringer ist als in den Außenluftkonzentrationen, wurde der $PCB_{SIL}/PCB-52$ -Schwellwert in einzelnen Monaten auch unterschritten. Ein deutlicher Rückgang des $PCB_{SIL}/PCB-52$ -Verhältnisses ist seit März 2021 sowohl in der Deposition wie in der Luftkonzentration zu beobachten; der Schwellwert wird in der Außenluft weiterhin generell, in der Deposition aber nur noch im Nahbereich der Anlage am Messpunkt ENPT3 überschritten. Die Depositionsmessungen an den Messorten ENPT1, ENPT2 und ENPT4 wurden daher sukzessive eingestellt.

Der Rückgang der Zusatzeinträge zeigt sich auch in einem Vergleich der Außenluft-Konzentrationen für Gesamt-PCB ($PCB_{SIL} + PCB_{6x5}$) mit dem für die ersten 12 Messmonate berichteten Wert. Am Messort mit der geringsten Entfernung zur Quelle (ENPT3) wurden im 12-Monatsmittel (Feb 20 bis Jan 21) $3,06 \text{ ng/m}^3$, in den folgenden 18 Monaten dann durchschnittlich $0,98 \text{ ng/m}^3$ gemessen. Seit März 2021 liegen die Gesamt-PCB-Konzentrationen auch im Nahbereich der Anlage unterhalb von 2 ng/m^3 und näherten sich somit im weiteren Verlauf dem NRW-typischen Niveau für PCB_{6x5} .

Die monatlichen Konzentrationswerte der PCB_{SIL} unterliegen an den verschiedenen Messorten bedingt durch wechselnde Windrichtungen erheblichen Schwankungen. Diese Variation kann einen ggf. vorhandenen Trend aufgrund von Veränderungen der Schadstofffreisetzung an der Quelle maskieren. Der Windrichtungseinfluss lässt sich durch Bezug der Monatswerte auf die gemessenen Windstunden für die jeweils relevanten Windrichtungen minimieren. Dabei zeigt sich, dass nach einer sprunghaften Verringerung der stündlichen Immissionsbeiträge zwischen den Monaten März und April 2020 um ca. 50% bis 70% zunächst kein abnehmender Trend erkennbar ist; eine Streudiagramm-Analyse ergibt für das Jahr 2020 entsprechend einen linearen Zusammenhang zwischen PCB_{SIL} -Konzentrationen und den relevanten Windstunden mit hohen bis sehr hohen Korrelationen. Ab März 2021 lassen sich die Messdaten durch lineare Zusammenhänge mit jeweils geringerer Steigung beschreiben, was auf einen deutlichen Rückgang der PCB_{SIL} -Emissionen im Frühjahr 2021 hindeutet.

Die vorstehenden Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Befunden aus den Grünkohl-Proben, die an allen Messpunkten zwischen 2019 und 2021 einen deutlichen Rückgang der Pflanzenbelastung mit den PCB_{SIL} -Kongeneren zeigten. Aufgrund dieser Entwicklung konnte im Februar 2022 die Verzehrempfehlung für den Bereich Büttenberg aufgehoben werden. Im Bereich Oelkinghausen besteht bis auf Weiteres noch eine differenzierte Verzehrempfehlung.

6. Weiteres Vorgehen

Die Außenluftmessungen (und am Messort ENPT3 auch die Depositionsmessungen) werden zunächst solange fortgeführt, bis die Ergebnisse der Grünkohl-Exposition für Herbst 2022 vorliegen⁷.

⁷ Bei Drucklegung dieses Berichtes liegen die Ergebnisse der Grünkohluntersuchungen 2022 bereits vor, die daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen befinden sich noch in der Diskussion der beteiligten Behörden.

7. Anhang: Windrichtungsverteilungen

