



Möglichkeiten der gesundheitlichen Bewertung von PCB-Immissionen im Umfeld eines Silikonherstellers

ÖGD-Tagung, 11.03.2021

Knut Rauchfuss

**Weißer Flocken = Dichlorbenzoesäure
mit hohem PCB Gehalt**

Eintrag von PCB in die Umwelt

PCB entsteht nicht auf natürliche Art und Weise!

Gezielte Produktion (früher):

- Baustoffe (z. B. Fugenmassen, Farbanstriche)
- Elektrogeräte (z. B. Kondensatoren, Transformatoren, Leuchtstoffröhren)
- Hydraulik-Öle (v. a. im Bergbau)



Stockholm Convention

Heute:

- Belastungen aus früherer Zeit (z. B. Gebäude, Grubenwasser, Umweltmedien)
- Recyclingbetriebe (v.a. Entsorgung Elektrogeräte)
- **Unbeabsichtigte Produktion (z. B. bei der Silikonherstellung)**



Umweltverhalten von PCB

- biologisch nahezu nicht abbaubar
- mit steigender Anzahl angehängter Chloratome (Chlorierung):
 - Abnahme von Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit und Reaktivität
 - Anstieg von Fettlöslichkeit, biologischer bzw. geologischer Anreicherung und Beständigkeit
 - Halbwertszeit beim Menschen (je nach Kongener) von Tagen bis zu mehreren Jahrzehnten
- insbesondere hochchlorierte Kongenere reichern sich in der Nahrungskette an
- in allen Umweltmedien überall verbreitet
- in Umweltproben aus aller Welt auffindbar (große Konzentrationsunterschiede!)



Feststellung der PCB-Belastung

Gesamt-PCB

alle (ggf. 209) vorhandenen PCBs zu analysieren wird in der Praxis kaum durchgeführt

- Leitverbindungen oder **Indikator-Kongenerne**
- basierend auf klassischen Belastungen mit industriellen Mischungen
- berücksichtigt unterschiedliches Transfer-/Anreicherungsverhalten der einzelnen Kongenerne in unterschiedlichen Umweltmedien

Bewertung in der Umweltmedizin

(Humanblut)

(\sum PCB 138, 153, 180) x 2

Bewertung im Verbraucherschutz

(Lebensmittel / Futtermittel)

\sum PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

Bewertung im Immissionsschutz und im Abfallrecht

(versch. Matrices)

(\sum PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) x 5

Bewertung im Bodenschutz

(nutzungsdifferenziert)

\sum PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180, (118)



„Non-Aroclor“ PCBs: PCB 47(48,75), 51, 68

1994

Formation of polychlorobiphenyls in silicone rubber

A. Peckham¹, J. Jan²

2015

Unintentional PCB in chlorophenylsilanes as a source of contamination in environmental samples

Kazuo Inoue^{1,2,3,4}, S. M. Taseer^{5,6,7}

2015

Quantum chemical investigation on the mechanism and kinetics of OH radical-initiated atmospheric oxidation of PCB-47

Yanhu Sun¹, Qingfeng Zhang^{2,3,4}, Hai Wang^{5,6,7}, Wenling Wang⁸

2018

Emissions of Tetrachlorobiphenyls (PCBs 47, 51, and 68) from Polymer Resin on Kitchen Cabinets as a Non-Aroclor Source to Residential Air

Nicholas J. Herkert¹, Jacob C. Jahnke and Ken C. Hornbuckle^{2*}

2019

High Abundance of Unintentionally Produced Tetrachlorobiphenyls (PCB47/48/75, 51, and 68) in the Atmosphere at a Regional Background Site in East China

Shuduan Mao, Gan Zhang¹, Shizhen Zhao, Jun Li, Xin Liu, Zhiheng Cheng, Guangcai Zhong, Riffat Naseem Malik and Xiang Liu



Berechnung von PCB_{gesamt} im Umfeld von Silikonherstellern

- Summe der 6 Indikator-PCB x Faktor + **PCB 47 + PCB 51 + PCB 68**

- Summe der Tri- bis Decachlorbiphenyle



Neurotoxizität von PCB

<p>Beobachtungen am Menschen</p>	<p><u>Kinder (nach perinataler Exposition):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • 15 Geburtskohorten aus acht Ländern • in 11 Kohorten belastungsabhängig Störungen der motorischen und psychomotorischen Entwicklung in versch. Altersgruppen • Belastungsabhängige Beeinträchtigung des Hörvermögens bei Zwölfjährigen in slowakischer Kohorte <p><u>Arbeitsplatzstudien:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • subjektive Beschwerden aber keine neurologischen Fehlfunktionen; • verminderte Nervenleitgeschwindigkeit, kogn. Defizite • Erhöhte Parkinson Inzidenz <p><u>Yusho/Japan & Yu-Cheng/Taiwan:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Entwicklungsstörungen • verminderte Nervenleitgeschwindigkeit (Kausalität unsicher) <p><u>FischesserInnen Great Lakes (Michigan):</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Kognitive Defizite • Vorzeitige Gedächtnisalterung 	<p>Ayotte et al. 2003; Boucher et al. 2009, 2011; Daniels et al. 2003; Darvill et al. 2000; Deprés et al. 2005; Gladen et al. 1988, 1991; Goodman et al. 2010; Grandjean et al. 2001, 2003; Gray et al. 2005; Hertz-Picciotto et al. 2008; Hsu et al. 2005; Huisman et al. 1995; Jacobson et al. 1985, 1990, 1996, 2000, 2002, 2003; Koopman-Esseboom et al. 1994, 1996; Korrick et al. 2001; LUA 2006; Longenecker et al. 2006; Lonky et al. 1996; Nakajima et al. 2006; Pan et al. 2009; Park et al. 2007ab, 2009, 2010; Patandin et al. 1999; Plusquellec et al. 2010; Ribas-Fito et al. 2003; Rogan et al. 1986ab, 1991; Sagiv et al. 2008, 2010; Saint-Amour et al. 2006; Schantz et al. 2003; Steuerwald et al. 2000; Stewart et al. 2000, 2003, 2005, 2008; Suzuki et al. 2010; Tmavec et al. 2008ab; Vreugdenhill et al. 2002, 2004ab; Walkowiak et al. 2001; Wilhelm et al. 2008ab; Winneke et al. 1998, 2005</p> <p>Broding et al. 2008; Emmett et al. 1988ab; Fischbein et al. 1979; Peper et al. 2005; Smith et al. 1982</p> <p>Singer 1988; Troster et al. 1991</p> <p>Corrigan et al. 1998; Seegal 2004; Steenland et al. 2006</p> <p>Chen et al. 1985, 1992, 1994; Chia & Chu 1984, 1985; Guo et al. 2004; Kuroiwa et al. 1969</p> <p>Fitzgerald et al. 2008; Mergler et al. 1998; Newman et al. 2009; Schantz et al. 1999, 2001</p>
<p>Beobachtungen im Tierversuch</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Verzögerung der motorischen und psychomotorischen Reifung bei Rhesusaffen und Ratten 	<p>Übersichtsarbeiten und Berger et al. 2001; Chu et al., 1996a,b, 1998; Eriksson & Frederiksson 1996; Holene et al. 1998, 1999; Levin et al. 1988; Longnecker 2006; Overmann et al. 1987; Porterfield 2000; Rice 1999, 2005; Rice & Hayward 1997, 1999; Schantz et al. 1989, 2001; Seegal et al. 2005; Stewart et al. 2000</p>



Neurotoxizität von PCB

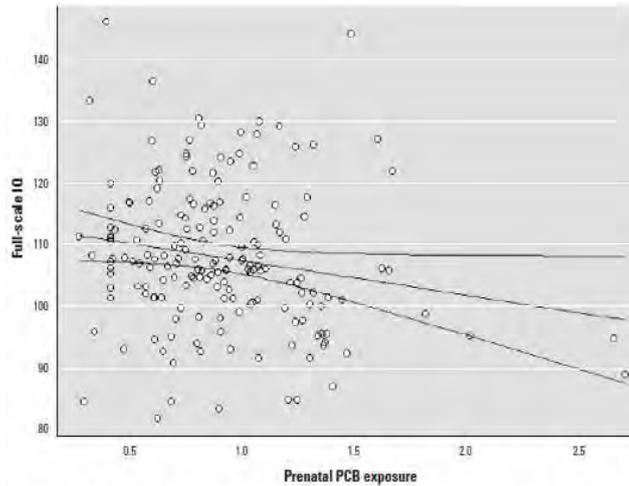


Figure 1. Dose-response regression line and 95% CIs relating full-scale IQ (residualized for the control variables indicated in Table 3) to prenatal PCB exposure, based on the asymptotic normal distribution of the maximum likelihood estimate. The confidence limits flare at both ends of the distribution because the regression line is measured most reliably at the center of the dose-response distribution.

(Jacobson et al. 2002)

Immuntoxizität von PCB

<p>Beobachtungen am Menschen</p>	<p>Kinder nach perinataler Exposition:</p> <ul style="list-style-type: none"> • erhöhte Infektionsneigungen (Schnupfen, Atemwegsinfektionen, Mittelohrentzündung, Windpocken) • verminderte Allergieneigung • verminderte Antikörpertiter nach Impfungen • Verschiebungen bei Lymphozyten-Subpopulationen • verringerte Thymusgröße <p>Erwachsene:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Verschiedentlich unspezifische Verschiebungen bei Lymphozyten-Subpopulationen • Keine Effekte 	<p>Chang et al. 1981; Dallaire et al. 2006; Dewailly et al. 1993, 2000; Heilmann et al. 2003, 2010; Jusko et al. 2010, 2012; Karmaus et al. 2005; Park et al. 2008b; Rogan et al. 1988; Smith 1984; Weisglas-Kuperus et al. 1995, 2000, 2004</p> <p>Daniel et al. 2001; Hagmar et al. 1995; Lawton et al. 1985; Roitt et al. 1987; Svensson et al. 1994</p> <p>Chase et al. 1982; Emmett et al. 1988; Maroni et al. 1981; Smith et al. 1982</p>
<p>Beobachtungen im Tierversuch</p>	<ul style="list-style-type: none"> • verringerte Thymusgröße • verminderte Immunantwort bei Rhesus- und Cynomolgus-Affen • verminderte Immunantwort bei Ziegen • verminderte Immunantwort bei Nagetieren in sehr hohen Dosen 	<p>Arnold et al. 1999; Davis & Safe 1990; Lyche et al. 2006; Tryphonas et al. 1986, 1989, 1991; Zhao et al. 1997 und Übersichtsarbeiten</p>

Immuntoxizität von PCB



(Heilmann et al. 2006)

Reduced Antibody Responses to Vaccinations in Children Exposed to Polychlorinated Biphenyls

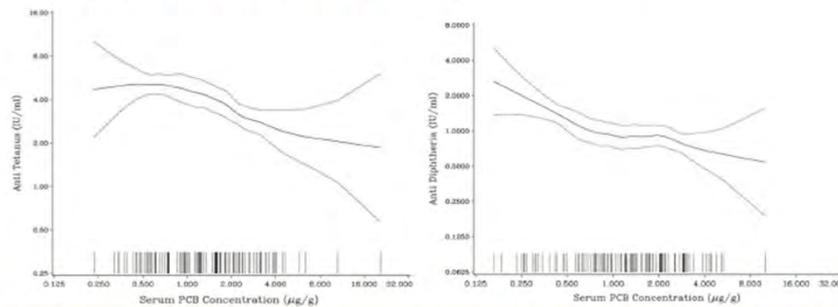


Abbildung 2: Dosis-Wirkungsbeziehung zwischen pränataler PCB-Exposition und Immunantwort für Tetanus- und Diphtherie-Impfungen bei Kindern

Links: PCB-Konzentration im mütterlichen Serum und Tetanus-Antikörpertiter im Serum siebenjähriger Kinder.
Rechts: PCB-Konzentration im mütterlichen Serum und Diphtherie-Antikörpertiter im Serum der Kinder im Alter von 18 Monaten.
gestrichelte Linien: 95% Konfidenzintervall

Dosisabhängige gesundheitliche Wirkungen von PCB

Relevanteste Wirkungen:

- **Schädigung des Nervensystems**

- altersabhängig Störungen der motorischen und psychomotorischen **Entwicklung bei Säuglingen und Kleinkindern**
- Beeinträchtigung des Hörvermögens

- **Schädigung des Immunsystems**

- Beeinträchtigung der **kindlichen Körperabwehr**

Sonstige Wirkungen:

- Schädigung von Sexualfunktion und Fruchtbarkeit
- Leberveränderungen
- Schilddrüseneffekte
- Verschlechterung von Blutfettwerten (z. B. Cholesterianstieg)
- Diabetes
- Bluthochdruck
- Krebserzeugende Wirkung

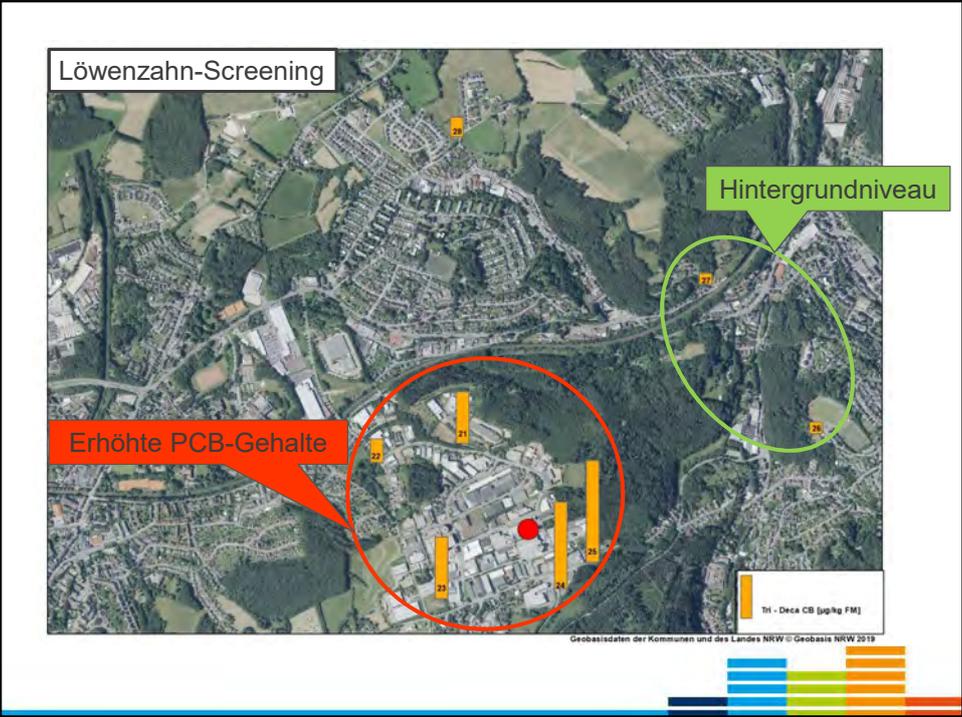
Umweltanalysen in Ennepetal

- ↻ Löwenzahn-Screening
- ↻ Bodenuntersuchungen
- ↻ Emissionsmessungen
- ↻ Nahrungspflanzen
- ↻ Immissionsmessungen



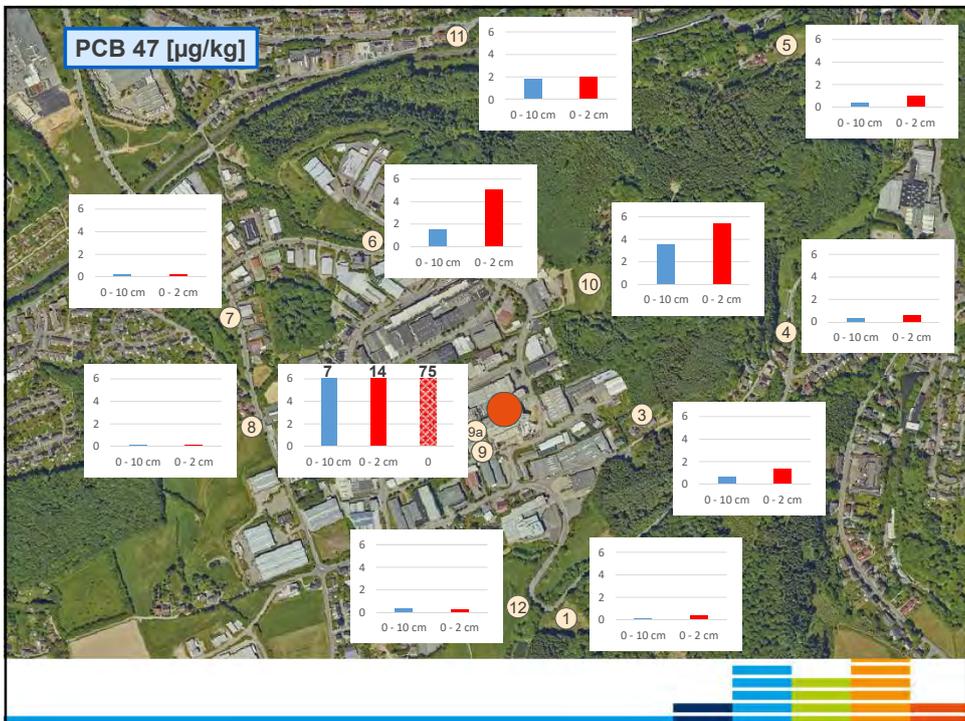
1. Löwenzahn-Screening





2. Bodenprobenahme







3. Bewertung von Emissionsmessungen

(ANECO) - Berichtsnummer 19 0516 E:

(ANECO)
 ANECO Institut für Umweltschutz GmbH & Co.
 Telefon 02141330149 • Telefax 02141330149
 Weberstraße 17 • D-40225 Mönchengladbach • www.aneco.de

Ergebnisprotokoll

über

die Durchführung von

**internen Emissionsmessungen
 in der Abluft einer Extrusionslinie und
 eines Temperofens**

vom 03. - 05.09.2019

bei der Firma

5. Flockenaufnahme durch spielende Kinder



10 kg schweres Kind:
9.000 ng (Σ PCB 47, 51, 68) / kg
Körpergewicht.

Zum Vergleich:
TDI (WHO 2003) 20 ng / kg KG

Tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (TDI)
würde durch die orale Aufnahme
einer einzelnen Flocke
um das 450fache überschritten.

6. Emissions-Minderungsmaßnahmen

- Partikel- Wand
- Cyclone Abscheider
- Kühler und Plattenabscheider
- Kamin-Nasswäscher

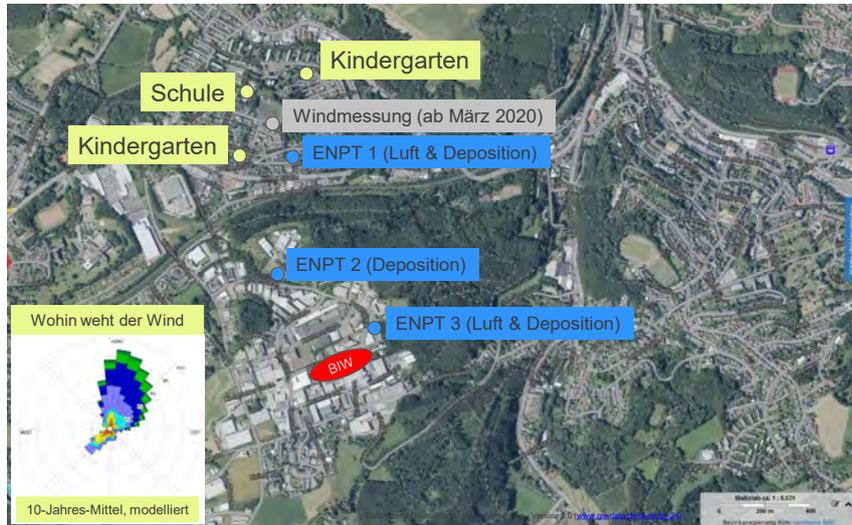
- Umstellung auf alternativen Vernetzer



Ab 2021 keine PCB Immissionen mehr

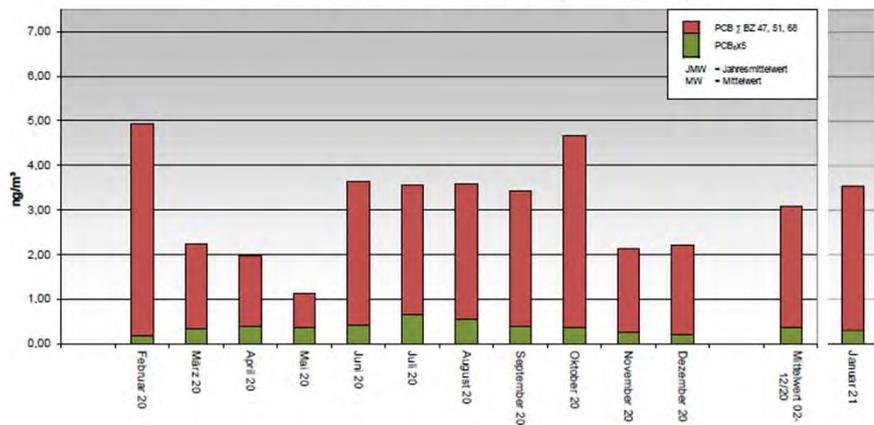
7. Immissionsmessungen

Messorte Luftkonzentration und Deposition (ab Feb 2020)



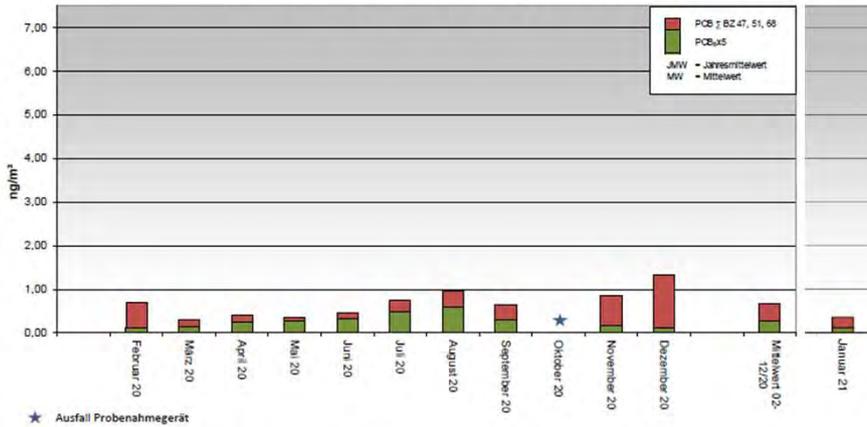
Immissionskonzentrationen Außenluft

Außenluftmessungen Ennepetal
 $PCB_6 \times 5$ (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und $PCB \Sigma$ BZ 47, 51, 68
 Messpunkt 3 (ENPT3) - Fa. Herberholz Pregelstr. 6



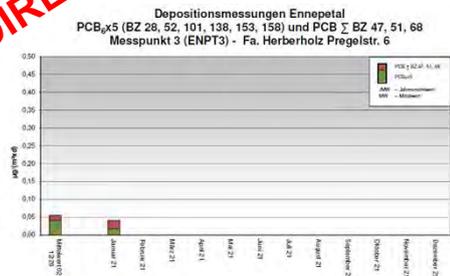
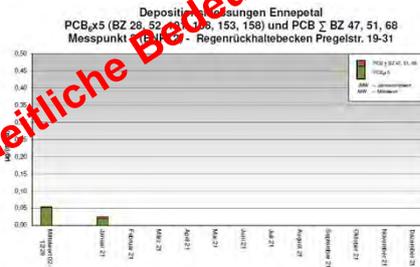
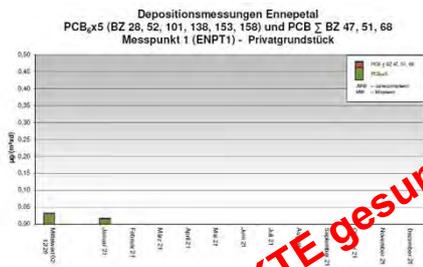
Immissionskonzentrationen Außenluft

Außenluftmessungen Ennepetal
 PCB₆x5 (BZ 28, 52, 101, 138, 153, 158) und PCB Σ BZ 47, 51, 68
 Messpunkt 1 (ENPT1) - Privatgrundstück



★ Ausfall Probenahmegerät

Depositionsmessungen



Nur INDIREKTE gesundheitliche Bedeutung

8. Grünkohl: Mai – Aug. 2020

- PCB-Kongenere 47, 51 und 68 konnten weiterhin nachgewiesen werden, insbesondere an den Messpunkten, die nahe an der Fa. BIW liegen
- Gehalte aber deutlich geringer als im Jahr 2019
- Gesamtgehalte an PCB liegen im Bereich des Hintergrundwertes in NRW (keine Überschreitung des OmH).

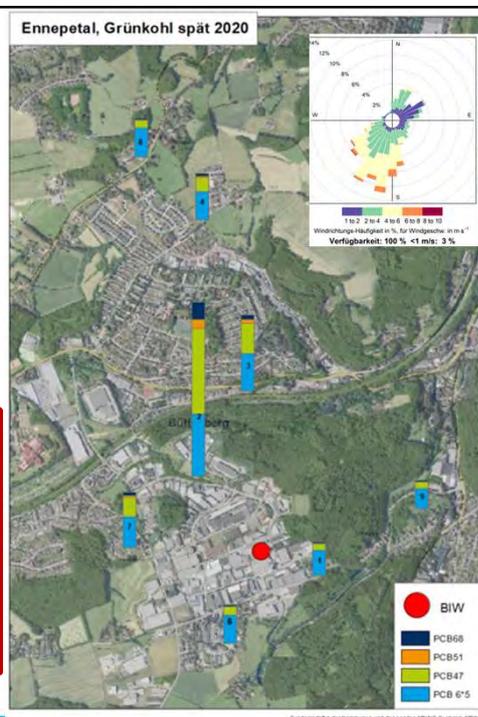
Messpunkte	PCB _{gesamt} 6 PCB x 5 [µg/kg FM]		PCB _{gesamt} 6 PCB x 5+ PCB 47, 51, 68 [µg/kg FM]		PCB _{gesamt} Tri - Decachlorbiphenyle [µg/kg FM]	
	2019	2020	2019	2020	2019	2020
MP 1	1,5	0,99	3,9	1,3	4,0	0,95
MP 2	3,6	1,3	39	1,8	44	1,4
MP 3	3,0	0,99	10	1,1	11	0,81
MP 4	2,0	0,71	7,0	0,80	7,0	0,35
MP 6	1,9	1,4	2,3	1,9	1,8	1,5
MP 7	-	1,5	-	2,1	-	1,5
MP 8	-	1,2	-	1,4	-	0,74
MP 9	-	0,98	-	1,1	-	0,49
OmH NRW	4,1	4,1	-	-	3,2	3,2



9. Grünkohl: Aug. – Nov. 2020

- PCB-Kongenere 47, 51 und 68 konnten weiterhin nachgewiesen werden, insbesondere an den Messpunkten, die nahe an der Fa. BIW liegen
- Gehalte weiterhin geringer als 2019
- **Gehalte wieder höher als im Frühjahr**
- **Hintergrundwert NRW (OmH) und TDI an MP2 und MP3 wieder überschritten**
- **Belastung auf Nahbereich reduziert**

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]		
	2019	2020 früh	2020 spät	2019	2020 früh	2020 spät	2019	2020 früh	2020 spät
MP-1	1,5	0,99	1,4	3,9	1,3	1,9	4,0	0,95	1,3
MP 2	3,6	1,3	3,5	39	1,8	9,8	44	1,4	12
MP 3	3,0	0,99	2,1	10	1,1	4,3	11	0,61	4,3
MP 4	2,0	0,71	1,6	7,0	0,80	2,6	7,0	0,35	1,9
MP 6	1,9	1,4	1,6	2,3	1,9	2,1	1,8	1,5	1,3
MP 7	-	1,5	1,7	-	2,1	3,1	-	1,5	2,6
MP 8	-	1,2	1,6	-	1,4	2,2	-	0,74	1,4
MP 9	-	0,98	1,1	-	1,1	1,6	-	0,49	1,1
OmH NRW	4,1	4,1	4,1	-	-	-	3,2	3,2	3,2



Fazit

- Es wurden in allen Umweltmedien im Untersuchungsgebiet erhöhte Gehalte an PCB 47, 51 und 68 festgestellt.
- Mit zunehmendem Abstand zum Emittenten gehen die Gehalte deutlich zurück.
- Die Fa. BIW konnte eindeutig als Emittent identifiziert werden
- Bodenproben zeigen bei PCB 47 einen eindeutigen Immissionseintrag
- Die PCB Belastungen in Nahrungspflanzen machen Verzehrbeschränkungen erforderlich
- Der Verzehr nur einer einzigen Flocke durch ein spielendes Kind übersteigt sogar die innerhalb eines ganzen Jahres tolerierbare PCB Dosis erheblich
- Immissionsdaten zeigen, dass entgegen den Versprechungen der Fa. auch 2021 weiterhin PCB emittiert wird



Ausblick:

Human-Biomonitoring in 2021



Folgen über Ennepetal hinaus

Bundesgesetzblatt Jahrgang 2021 Teil I Nr. 2, ausgegeben zu Bonn am 20. Januar 2021

69

Erste Verordnung zur Änderung der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen Vom 12. Januar 2021

Auf Grund des § 4 Absatz 1 Satz 3 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2010 (BGBl. I S. 1274) verordnet die Bundesregierung nach Anhörung der beteiligten Kreise:

Artikel 1
Änderung der Verordnung
über genehmigungsbedürftige Anlagen
Anhang 1 Nummer 10.7 der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen in der Fassung der Bekanntmachung vom 31. Mai 2017 (BGBl. I S. 1440) wird wie folgt gefasst:

10.7	Anlagen zum Vulkanisieren von Natur- oder Synthesekautschuk unter Verwendung von		
10.7.1	Schwefel oder Schwefelverbindungen mit einem Einsatz von		
10.7.1.1	25 Tonnen oder mehr Kautschuk je Stunde,	G	
10.7.1.2	weniger als 25 Tonnen Kautschuk je Stunde, ausgenommen Anlagen, in denen weniger als 50 Kilogramm Kautschuk je Stunde verarbeitet werden oder ausschließlich vorvulkanisierter Kautschuk eingesetzt wird,	V	
10.7.2	halogenierten Peroxiden mit einem Einsatz von		
10.7.2.1	25 Tonnen oder mehr Kautschuk je Stunde,	G	
10.7.2.2	weniger als 25 Tonnen Kautschuk je Stunde, ausgenommen Anlagen, in denen weniger als 30 Kilogramm Kautschuk je Stunde verarbeitet werden,	V	*

Artikel 2
Inkrafttreten
Diese Verordnung tritt am ersten Tag des auf die Verkündung folgenden Quartals in Kraft.

Der Bundesrat hat zugestimmt.

Berlin, den 12. Januar 2021

- Identifizierung weiterer 7 „PCB emittierender Betriebe in NRW“
- AK aller betroffenen kommunalen Umweltbehörden, LANUV, MULNV, & BR Düsseldorf
- Löwenzahnuntersuchungen an allen bekannten Standorten
- Teilweise ebenfalls vorsorgliche Verzehrempfehlungen
- Grünkohluntersuchungen