

## 6.06 Polychlorierte Dibenzodioxine/-furane

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 69-83; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 35-37; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 59-62  
Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 35a und b, 36, 37, 38a und b, 39, 40a und b sowie 41 [PBDD/PBDF]

### **I. Allgemeine Angaben**

Als „Dioxine“ wird üblicherweise die Gruppe der polychlorierten Dibenzo(1,4)dioxine (PCDD) unter Einschluss der polychlorierten Dibenzofurane (ohne Dioxin-Ring; PCDF) sowie der polybromierten Dibenzodioxine und -furane (PBDD und PBDF) verstanden.

Bei den Dioxinen handelt es sich um z.T. hochtoxische organische Halogen-Verbindungen (Chlor- und Brom-Verbindungen) ohne praktische Anwendung, die als Nebenprodukte und Verunreinigungen bei chlorchemischen Synthesen und aus Anwendung von bromierten Flammenschutzmitteln sowie bei thermischen Prozessen einschl. Verbrennungsprozessen auftreten. Sie sind ubiquitär verbreitet. Durch das Seveso-Unglück 1976, Arbeitsunfälle (u.a. BASF 1953 und Boehringer-Ingelheim 1954/56) sowie ihre Anwendung als Entlaubungsmittel im Vietnam-Krieg („Agent Orange“: Dioxin-kontaminierte Chlorphenoxyessigsäuren) wurden sie in der Öffentlichkeit weit bekannt und gewannen Symbolcharakter als chlorchemische Gifte. Aufgrund ihrer Eigenschaften (persistent, akkumulierend, ökotoxisch und humantoxisch) stellen sie bis heute ein wichtiges Umweltproblem dar. (Vgl. als Übersicht Ballschmiter/Bacher 1996)

*2,3,7,8-substituierte PCDD/PCDF:* Die unterschiedliche Halogensubstitution führt bei den insgesamt 210 chlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen zu variierenden Molekülstrukturen und Stoffeigenschaften. Am giftigsten sind das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD) sowie weitere 16 ebenfalls lateral in 2,3,7,8-Position substituierte PCDD/PCDF, die auf Grund ihrer Struktur eine hohe Bindungsaffinität zum sog. „Ah-Rezeptor“ im Zellinneren besitzen und darüber vermittelt die Gen-Expression der DNS beeinflussen. Die Umweltgehalte der 17 Verbindungen dieser „2,3,7,8-Klasse“ werden auch zu einem gewichteten Wert als sog. toxische Äquivalente (TEQ) zusammengefasst.

In den Orientierenden Messungen der Jahre 1992-2003 wurden die Konzentrationen der 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Kongenere (17 Verbindungen) sowie die Homologengruppen (Summenwerte pro Chlorierungsstufe) gemessen, ferner 1994 auch 2,3,7,8-substituierte polybromierte Dibenzodioxine und -furane (15 Verbindungen) und die entsprechenden Homologengruppen.

*PCDD/PCDF-Gehalt und Toxizitätsäquivalente:* Bei den Konzentrationsangaben ist prinzipiell zu unterscheiden zwischen dem *PCDD/PCDF-Gehalt*, der als Summe aller gemessenen Kongenere erhalten wird, und den *Toxizitätsäquivalenten (TEQ)*, die ein Maß für die toxische Potenz des Kongenerengemischs darstellen. Da nicht alle 17 PCDD/PCDF-Kongenere gleich toxisch sind, wird mithilfe von Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) die Toxizität der einzelnen Kongenere in Relation zu 2,3,7,8-TCDD gesetzt (vgl. Ballschmiter/Bacher 1996). Aufgrund verschiedener Berechnungsmodelle gelangt man für die TEF zu unterschiedlichen Zahlenwerten: Auf Basis der TEF

von BGA/UBA (1984) resultieren die sog. *TE-Werte*, auf Basis des NATO-CCMS-Modells (1988) die *I-TEQ-Werte* (Internationale Toxizitätsäquivalente).

Im vorliegenden Bericht werden die I-TEQ-Werte für den Langfristvergleich herangezogen (so auch die Bund-Länder-AG Dioxine; vgl. UBA 2002).

1997 wurde von der WHO und IPCS eine revidierte und erweiterte Liste mit teilweise veränderten TEFs für Dioxine und Furane und neuen TEFs für dioxinähnliche Substanzen unter Einschluß von 12 polychlorierten Biphenylen festgelegt (WHO-TEFs bzw. WHO-TEQ). Bei den Dioxinen wurde das 1,2,3,7,8-PeCDD mit einem TEF von 1 – bei NATO-CCMS: 0,5 – neu bewertet; die TEFs von OCDD und OCDF wurden um den Faktor 10 auf 0,0001 abgesenkt. 1998 wurde außerdem ein neuer TDI-Wert von 1-4 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag für PCDD/PCDF *und* dioxinähnliche PCBs festgelegt. Es ist also zu berücksichtigen, dass damit die Dioxine/Furane nur noch einen Teil der zu begrenzenden TEQ-Gesamtbelastung ausmachen. (Vgl. Johnke et al. 2001)

## II. Verfügbare Messdaten

<b>Übersicht 6.06.1: PCDD/PCDF und PBDD/PBDF – Messdaten 1992-2003</b>			
<b>Probenahmeort: Ortstyp/Matrix</b>	<b>Stoffgruppe /Parameter</b>	<b>Jahre</b>	<b>Anmerkungen</b>
<b>1. Oberflächen-Gewässer:</b>			
Schwebstoff	PCDD/PCDF (17 Kongenere; Summenwerte)	1992-1998	Zwischen sieben und 23 Oberflächen-Gewässer; davon drei einschl. Main/Bischofsheim durchgehend beprobt.
		1999-2003	Main/Bischofsheim
		1995-1998	Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
Schwebstoff	PBDD/PBDF (15 Kongenere; Summenwerte)	1994	Main/Bischofsheim
Sediment	PCDD/PCDF (17 Kongenere; Summenwerte)	1992, 1994, 1997, 1998	Rhein und Fulda (1992), Main
		1996, 1997	Einzelmessungen Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau
<b>2. Kommunale Kläranlagen:</b> Klärschlamm	PCDD/PCDF (17 Kongenere; Summenwerte)	1992, 1994	3 KA, davon eine nur 1994
<b>3. Industrielle Kläranlagen:</b> Klärschlamm	PCDD/PCDF (17 Kongenere; Summenwerte)	1992, 1994-1998	8 IKA, davon eine durchgehend beprobt.

In den Orientierenden Messungen wurden für PCDD/PCDF hauptsächlich *Schwebstoffwerte* bestimmt (vgl. Übers. 6.06.1). Die meisten Werte liegen aus den Jahren 1992 bis 1998 vor (zwischen sieben und 24 Messwerte/Jahr). 1999-2003 wurde - im Rahmen des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein - nur noch der Main bei Bischofsheim beprobt. Insgesamt waren 23 Fließgewässer (ohne Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau 1995-1998) in das Messprogramm einbezogen. *Sedimentdaten* kommen aus Rhein und Fulda (1992) und aus dem Main (1992; 1994,

1997, 1998), jeweils von mehreren Messstellen. Daneben wurden kommunale (1992/1994) und industrielle (1992; 1994-1998) *Klärschlämme* untersucht. Eine industrielle Kläranlage wurde im genannten Zeitraum durchgehend beprobt.

Ferner wurden 1994 Schwebstoff-Proben aus dem Main/Bischofsheim auf polybromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF) untersucht.

### **III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität**

#### *1. Umwelteinträge und Vorkommen*

Die Stoffklasse der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane besteht aus 75 PCDD-Kongeneren und 135 PCDF-Kongeneren. Theoretisch ist eine gleich große Zahl von PBDD/PBDF möglich. PCDD/PCDF werden bei Verbrennungsprozessen in Gegenwart von chlorierten Verbindungen und bei der Herstellung und Verarbeitung sowie Anwendung bestimmter chlorierter organischer Verbindungen als unbeabsichtigte Nebenprodukte gebildet. Als Emissionsquellen wurden in der Vergangenheit neben Verunreinigungen aus chlorchemischen Produkten wie PCP und PCB u.a. Anlagen zur Kabelverschmelzung, Sinteranlagen, NE-Metall-Recyclinganlagen, MVAs, Hausbrandfeuerung, Krematorien, die Verwendung von Scavengern in bleihaltigem Benzin sowie die Verwendung zahlreicher chlorhaltiger Verbindungen nachgewiesen (BMU 1996). Dioxine entstehen auch beim Bleichen von Zellstoff-Rohstoffen mit Chlor, weswegen die Zellstoff- und Papierindustrie in der Vergangenheit eine gewässerrelevante PCDD/PCDF-Quelle war. Auf Grund der seit Ende der achtziger Jahre verfügbaren Regulierungsmaßnahmen (s.u.) haben eine Reihe dieser Eintragsquellen, u.a. MVAs, an Bedeutung verloren. In der Bundesrepublik stellen thermische Prozesse bei der Metallerzeugung und -verarbeitung, insbesondere Sinteranlagen, nach wie vor die Hauptemissionsquellen dar (vgl. UNEP Chemicals 1999).

PBDD/PBDF entstehen bei Verbrennungsprozessen ebenfalls als unerwünschte Nebenprodukte im Spurenbereich und werden in einigen organischen Chemikalien (z.B. Tribromphenol) und bromierten Flammenschutzmitteln, besonders polybromierten Diphenylethern, als Verunreinigungen gefunden (BAuA 1998).

Die Dioxine sind ubiquitär verbreitet. Sie liegen stets als Gemische verschiedener Dioxine vor, die in der Umwelt als Begleitverbindungen bzw. Verunreinigungen anderer Stoffe auftreten. Für den Eintrag in die Oberflächengewässer spielen die trockene und nasse Deposition aus der Luft eine wichtige Rolle, aber daneben auch Abwässer und der Abfluss von befestigten Oberflächen. Einzeluntersuchungen zeigen, dass die Hauptdioxinquelle für die Kontamination von Klärschlamm- und Oberflächenwasserproben Verbrennungsprozesse und damit der Luftpfad sind (Gühr et al. 1991; Horstmann et al., 1993; Götz et al. 1996). Koch (2003) kommt bei der Quellenuntersuchung von Dioxinen und Furanen in Sielhäuten anhand ihrer Homologen- und Isomerenzusammensetzung zu dem Ergebnis, dass die Hauptquelle für die Summe von PCDD/PCDF der Eintrag von Pentachlorphenol ist, dass die Mehrzahl der PCDD/PCDF-Homologen, insbesondere der niederchlorierten, aber aus Verbrennungsquellen stammt. Insofern ist gerade für die toxischen Kongenere (TCDD/TCDF) ein größerer Einfluß der Verbrennungsquellen anzunehmen. PBDD/PBDF treten ebenfalls bei thermischen Prozessen auf (Verbrennung von mit bestimmten bromierten Flammenschutzmitteln ausgerüsteten Materialien wie Kunststoffen und Elektronikschrott; vgl. Übersicht bei Leisewitz/Schwarz 2001).

## 2. Regulierung und Eintragsminderung

Eine Reihe von gesetzlichen Maßnahmen vom Ende der achtziger, Anfang der neunziger Jahre (u.a. Gefahrstoffverordnung von 1986 mit Grenzwerten für PCDD/PCDF in Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen; die PCP- und die PCB-Verbotsverordnungen von 1989; die 17. BImSchV von 1990 mit Emissionsgrenzwerten für Dioxine bei MVA und das Verbot von Scavengern in Kfz-Kraftstoffen 1991 sowie die Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung von 1994 Grenzwertverschärfung und Ausweitung auf 17 PCDD/PCDF) führten zu einer Minderung der Dioxineinträge in die Umwelt. Seit Ende der achtziger Jahre ist ein Rückgang der Dioxinbelastung (Indikator: Dioxingehalte in der Frauenmilch) zu beobachten (BMU 1996).

Eine vorläufige Bilanzierung für die Jahre 1994-2001 ergibt eine weitere Reduktion der PCDD/PCDF-Emissionen (Richter/Johnke 2002). Die hessischen Immissionsmessungen zu Dioxinen und PCB zeigen für den Zeitraum 1990-2000 einen deutlichen Rückgang der Dioxinbelastung und einen weniger ausgeprägten, offenbar erst 1994 einsetzenden Rückgang der PCB-Belastung (Büchen et al. 2002).

Die genannte Tendenz geht ebenfalls aus dem 3. und 4. Bericht der von der 34. Umweltministerkonferenz 1990 eingerichteten Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE hervor (Basler 2002; UBA 2002). Danach haben sich in der Bundesrepublik in den neunziger Jahren die winterlichen Spitzenbelastungen sowie die Dioxinaufnahme über die Nahrung etwa halbiert. Letztere lag 1996/98 beim Erwachsenen im Durchschnitt bei 0,7 pg WHO-TEQ pro kg Körpergewicht und Tag. Jedoch ist teilweise eine Stagnation oder leichter Anstieg der Dioxinbelastung festzustellen. Der Dioxingehalt in der Frauenmilch ist seit Anfang der 90er Jahre um rd. 60 Prozent zurückgegangen. Die tägliche Dioxin-Aufnahme eines Säuglings beim Stillen ist mit 57 pg WHO-TEQ pro kg Körpergewicht jedoch nach wie vor sehr hoch (UBA 2002).

In dem bis 1998 reichenden Datenbestand der Arbeitsgruppe DIOXINE für PCDD/PCDF in Schwebstoffen (Rhein bei Kleve/Bimmen und Bad Honnef) zeigt sich im Gegensatz zum Luftbereich, zum Klärschlamm und zur Humanbelastung noch kein eindeutiger Rückgang der Dioxinbelastung. Resuspension aus dem Sediment wird hier als Ursache der anhaltenden Kontamination angenommen. Für Klärschlamm wird eine kontinuierliche Abnahme von etwa 42 ng I-TEQ/Kg TS (1990, Median) auf etwa 17 ng I-TEQ/kg TS (1997) genannt. (UBA 2002).

Verschiedene Autoren interpretieren die Ergebnisse von Sedimentkernuntersuchungen dahingehend, dass die seit Beginn der Industrialisierung stark angestiegenen PCDD/PCDF-Einträge in den letzten Jahren und Jahrzehnten leicht abgenommen hat (Übersicht: Koch 2003).

Die Kommission der Europäischen Gemeinschaften geht in ihrer 2001 verabschiedeten „Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle“ ebenfalls davon aus, dass die Maßnahmen zur Begrenzung der Dioxinfreisetzungen zu einer beträchtlichen Verringerung der Aufnahme von PCDD/PCDF durch Menschen seit Mitte der achtziger Jahre geführt haben. Diese Tendenz lässt seit 1995 allerdings nach, und es wurden z.T. sogar wieder ansteigende Werte beobachtet. Die EU hält weitere Maßnahmen zur Reduktion der Dioxin-Belastung für dringend erforderlich (EU-Kommission 2001).

Die PCDD/PCDF gehören zu den 12 Stoffen der 2004 in Kraft getretenen POP-Konvention (Stockholm-Konvention 2001).

### 3. Stoffeigenschaften, Toxizität

Verteilungsverhalten: PCDD/PCDF sind schwerflüchtig. Mit steigender Anzahl von Cl-Atomen im Molekül nehmen ihr Dampfdruck und ihre Wasserlöslichkeit ab. Zugleich steigt ihre Lipophilie. Die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der PCDD/F liegen bei  $\log K_{ow} \approx 5-9$ , die Wasserlöslichkeit liegt im Mikrogramm- bzw. Nanogramm-Bereich pro L (Übersicht: Ballschmiter/Bacher 1996).

Die geringe Wasserlöslichkeit und die hohen Sorptionskoeffizienten ( $\log K_{oc} = 6,4 - 8,4$ ; Götz et al. 1994) führen dazu, dass die PCDD/F in Oberflächengewässern überwiegend an Partikel gebunden vorliegen. Der schwebstoffgebundene PCDD/F-Anteil in zwei Elbe-Proben wurde zu 99,8 Prozent bestimmt (Götz et al. 1994).

Bei Betrachtung von Homologenprofilen ist zu beachten, dass sich Wasserlöslichkeit und  $\log K_{ow}$  von nieder- und höherchlorierten PCDD/PCDF deutlich unterscheiden und deshalb z.B. eine Anreicherung höherchlorierter Homologen im Sediment erfolgen kann (vgl. Koch 2003).

*Abbaubarkeit:* Die PCDD/PCDF sind in der Umwelt *schwer abbaubar* (Übersicht: Ballschmiter/Bacher 1996; Wittich 1998). Zwar wird ein (abiotischer) photolytischer Abbau und ein Abbau durch Photooxidantien grundsätzlich nachgewiesen. Da die Dioxine in der Umwelt jedoch hochgradig adsorbiert vorliegen, verläuft der photolytische Abbau nur sehr langsam. Der Abbau durch Photooxidantien ist für partikelgebundene Dioxine gegenüber den Austragsmechanismen aus der Atmosphäre (nasse und trockene Deposition) zu vernachlässigen. Gleiches gilt für den hydrolytischen Abbau (chemisch stabil gegen hydrolytische Zersetzung und extrem geringe Wasserlöslichkeit).

Die (berechnete) Halbwertszeit von 2,3,7,8-TCDD im Oberflächenwasser liegt bei 600 Tagen (Büchen et al. 1991).

Schließlich gehören die Dioxine zu den biotisch schwer abbaubaren Stoffen, ähnlich den PCB. Bakterieller aerober Abbau konnte im Laborexperiment mit adaptierten Kulturen nachgewiesen werden. Die Abbaugeschwindigkeit nimmt mit wachsendem Chlorierungsgrad ab. Sie ist für vergleichbar substituierte PCDD geringer als für entsprechende PCDF. Generell werden PCDD und PCDF mit mehr als vier Chlorsubstituenten nur sehr langsam oder gar nicht abgebaut.

*Anreicherung:* Lipophilie und Stabilität der PCDD/PCDF führen zu Anreicherungen in der Nahrungskette. Für 2,3,7,8-TCDD werden für Tiere in aquatischen Medien (Daphnien, Fische, Schlangen) Bioakkumulationsfaktoren von 2 bis  $6 \times 10^3$  angegeben (Geyer et al. 1987). In höheren Organismen reichern sich die in 2,3,7,8-Stellung substituierten Kongeneren gegenüber den anderen PCDD/PCDF bevorzugt an. Dies wird mit dem erschwerten biotischen (oxidativen) Abbau dieser Kongeneren erklärt, was strukturell darauf zurückzuführen ist, dass keine nichtsubstituierten benachbarten Kohlenstoffatome als Angriffspunkte für den Abbau vorhanden sind. (Übersicht: Ballschmiter/Bacher 1996)

*Toxizität:* Die toxischen Wirkungen der PCDD/PCDF sind vielfach, wobei hinsichtlich

der Effektkonzentrationen große Unterschiede zwischen den verschiedenen Kongeneren bestehen. Die 2,3,7,8-substituierten Kongenere besitzen schon bei äußerst geringen Konzentrationen ein sehr hohes Potential für akute Intoxikation. Schon seit längerem ist bekannt, dass bei Fischen verschiedene Schäden bereits ab 0,1 ng/L 2,3,7,8-TCDD ausgelöst werden können (Götz/Schumacher 1988). Typisch für PCDD/PCDF-Vergiftungen im Tierexperiment sind Hautreizungen („Chlorakne“), ausgeprägter Gewichtsverlust, allgemeine Leberschädigung, neurologische und psychische Störungen sowie immunotoxische Wirkungen (Übersicht: Ballschmiter/Bacher 1996; UNEP Chemicals 1999). Die Symptome bei Tieren und Menschen sind den genannten Übersichten zufolge grundsätzlich ähnlich. Es wird angenommen (Göttlicher et al. 1999; BAuA 1992), dass die die meisten, wenn nicht alle toxischen Schädwirkungen von PCDD und PCDF über den Ah-Rezeptor vermittelt sind.

Es wird, trotz z.T. widersprüchlicher Ergebnisse, allgemein davon ausgegangen, dass 2,3,7,8-TCDD nicht genotoxisch ist (keine Einstufung als mutagen). Dagegen hat es sich, wie auch andere PCDD/PCDF, im Tierversuch als kanzerogen und tumorpromovierend erwiesen. Es wird für den Menschen entsprechend Gefahrstoffverordnung als krebserzeugend Kat.1 eingestuft (BAuA 2002). PCDD/PCDF beeinflussen bei Tieren und Menschen die Fortpflanzungsfähigkeit (Fruchtbarkeit, Geschlechterverhältnis; Beraterkreis Toxikologie 2002). Für verschiedene PCDD und PCDF ist endokrine (antiöstrogene) Wirkung nachgewiesen; am besten untersucht ist auch hier 2,3,7,8-TCDD (vgl. Gülden u.a. 1997).

*Polybromierte Dioxine und Furane:* Analog zu den PCDD/PCDF besitzen die 2,3,7,8-substituierten PBDD/PBDF die höchste Toxizität. Es wird angenommen, dass die polybromierten Verbindungen um den Faktor 5 - 10 schwächer toxisch wirken als die vergleichbaren chlorierten Kongenere. Toxizitätsäquivalente wie für die chlorierten Dioxine und Furane wurden für die bromierten Dioxine zwar bisher nicht veröffentlicht. Jedoch werden auf die bromierten und gemischthalogenierten Dioxine und Furane dieselben TEQ-Faktoren angewandt wie für die chlorierten Kongenere. Insgesamt muss davon ausgegangen werden, dass die PBDD/PBDF nicht oder nur sehr schwach genotoxisch, jedoch krebserzeugend im Tierversuch sind. (BAuA 1998)

#### 4. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Verbindliche Zielwerte für Dioxine gibt es mit Ausnahme der Vorgabe der Klärschlamm-Verordnung von 1992 (Grenzwert von 100 ng TCDD-TEQ je kg Trockengewicht, I-TEQ), nicht. Dem Grenzwert der AbfKlärV entspricht auch der Begrenzungsvorschlag für Dioxine im Entwurf für die Novellierung der europäischen Klärschlammrichtlinie (EU 2000).

#### Übersicht 6.06.2: PCDD/PCDF – Bewertungsgrundlagen

Matrix	Parameter	Zielwert:	Quelle
Klärschlamm	PCDD/PCDF	100 ng (I-TEQ)/kg TS	AbfKlärV 1992; EU 2000*

\* 3. Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (EU 2000, Annex IV)

Für die Bewertung der Dioxin-Gehalte im Schwebstoff wurde von der HLFU 1987 ein Zielwert von 0,01 pg/L 2,3,7,8-TCDD vorgeschlagen (Menzel/Quecke 1987), der auch hier hilfsweise herangezogen wird.

Ferner ist anzumerken, dass die EG-VO 466/2001 (Kontaminanten-VO) einen Höchstgehalt in Lebensmitteln für das Muskelfleisch von Fisch und Fischereierzeug-

nisse incl. deren Verarbeitungserzeugnisse von 4 ng WHO-TEQ/kg Frischgewicht fest (WHO-TEF von 1997: EG 2001) festlegt.

#### IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

##### 1. PCDD/PCDF im Schwebstoff aus hessischen Oberflächengewässern

###### 1.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002 und 2003 wurden Dioxine im Schwebstoff nur im Main bei Bischofsheim bestimmt (zweimal pro Jahr). Die Werte lagen 2002 bei 6,76 und 16,0 ng I-TEQ/kg TS, 2003 bei 5,91 und 15,7 ng I-TEQ/kg TS. Dies entspricht der Größenordnung der Vorjahre (vgl. Tab. 6.06.2). Der zweite, jeweils höhere Wert wurde im September/Oktober bei Niedrigwasser gemessen.

###### 1.2 Vergleich mit den Befunden seit 1992 (ausgewählte Messstellen)

1992 bis 1998 wurden drei Oberflächengewässer kontinuierlich beprobt (vgl. Tab. 6.06.1). Die Werte schwanken jeweils um den MW/Messstelle. Ein Trend ist in dieser Zeitreihe nicht erkennbar. Der Schwarzbach ist im Vergleich zu Main und Lahn stärker Dioxin-belastet.

**Tab. 6.06.1: PCDD/PCDF-Toxizitätsäquivalente im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1992-1998 (ng I-TEQ/kg TS)**

Fließgewässer/Ort	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	MW/Ort
Schwarzbach/Mündung	46,9	16,3	32,7	25,8	38,6	36,4	26,6	32
Main/Bischofsheim <sup>1</sup>	19,4	27,0	20,2	14,7	18,0	14,0	13,4	16
Lahn/Limburg-Staffel	19,3	17,8	16,9	12,3	24,8	17,7	19,7	18

<sup>1</sup> 1992 und 1993: MW aus zwei Werten (rechts/links); 1994: ein Wert (links), 1996 ein Wert (rechts); 1995, 1997 und 1998: MW aus zwei Werten (rechts, Winter/Sommer).

Im Main bei Bischofsheim, der von 1992 bis 2003 durchgehend beprobt wurde, zeigt sich dagegen eine Minderung der Dioxin-Konzentrationen im Schwebstoff. Seit 1997 liegt der jährliche Messwert unter dem MW für die Gesamtperiode (Tab. 6.06.2). Die Abnahme zeigt sich auch, wenn man für jeweils vier Jahre Mittelwerte bildet: sie betragen für 1992-1995 20,3, für 1996-1999 13,9 und für 2000-2003 12,0 ng/kg I-TEQ.

**Tab. 6.06.2: PCDD/PCDF-Toxizitätsäquivalente im Schwebstoff des Main bei Bischofsheim 1992-2003 (ng I-TEQ/kg TS)<sup>1</sup>**

1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW
19,4	27,0	20,2	14,7	18,0	14,0	13,4	10,1	12,7	13,1	11,4 <sup>1</sup>	10,8 <sup>1</sup>	15,4

<sup>1</sup> Werte 1992-1998 sh. Anm. zu Tab. 6.06.1; 1999-2003: MW aus zwei Werten (rechts, Winter/Sommer)

Der Anteil der Furane an der gesamten PCDD/PCDF-Belastung im Main bei Bischofsheim 1992-2003 liegt zwischen 18 und 40 Prozent (MW: 30 Prozent). Dies entspricht der Relation, die bereits früher anhand aller Messwerte der Jahre 1992-1996 für die in dieser Zeit beprobten Gewässer gefunden worden war (HLfU 1997). Für den Schwarzbach (1992-1998) ergibt sich ein ähnlich großer Furananteil (zwischen 17 und 33 Prozent; MW: 29 Prozent). Die unterschiedliche Gesamtbelastung der beiden Gewässer hängt also nicht mit unterschiedlichen Furan- bzw. Dioxin-Anteilen zusammen. Stark erhöhte Furananteile in den Schwebstoffproben aus der Diemel 1993-1998 (Diemel/Mündung: zwischen 51 und 62 Prozent; Diemel/Warburg:

80-82 Prozent 1996-1998) stehen mit Einträgen aus dioxinhaltiger Kupferschlacke der im Diemeltal gelegenen Marsberger Kupferhütte (sog. „Marsberger Kieselrot“) in Verbindung, wie ein Vergleich der Homologenprofile zeigt (HLfU 1997).

Der MW/Ort der Dioxin-Konzentration im Schwebstoff der sieben Fließgewässer, die 1992-1996 kontinuierlich beprobt wurden, schwankt zwischen 8 (Werra/Witzenhausen) und 32 (Schwarzbach/Mündung) ng I-TEQ/kg TS. Die höchsten Konzentrationen wurden in den abwasserreichen Gewässern Schwarzbach und Rodau mit Werten über 25 ng/kgTS gemessen (Tab. 6.06.3). Die PCDD/PCDF Schwebstoff-Konzentrationen der anderen Fließgewässer mit Werten bis max. 20 ng/kg TS können als Bereich interpretiert werden, der für die ubiquitäre Verbreitung der Dioxine kennzeichnend ist. Quartalsbeprobungen von Fulda und Werra 1995 hatten ähnliche Werte ergeben (Fulda: 9-16 ng I-TEQ/kg TS; Werra: 3-11 ng I-TEQ/kg TS). Die Werte variierten innerhalb eines Jahres um den Faktor 2 bzw. 4. Die Langfristdaten aus dem Main/Bischofsheim (Tab. 6.06.2) verweisen mithin auf eine allmähliche Angleichung an diese allgemeine Grundbelastung.

**Tab. 6.06.3: PCDD/PCDF-Belastung im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1992-1996 (MW/Ort; Toxizitätsäquivalente)**

Fließgewässer	PCDD/PCDF (ng I-TEQ/kg TS)
Schwarzbach/Mündung	32,1
Rodau/Mündung	29,0
Main/Seligenstadt	13,4
Main/Bischofsheim	19,9
Nidda/Mündung	20,3
Lahn/Limburg-Staffel	18,2
Fulda/Hann. Münden	15,0
Werra/Witzenhausen	8,3

Dass abwasserreiche Kleingewässer stärker belastet sind, unterstreichen die Daten aus dem Sondermessprogramm Rodau/Schwarzbach-Einzugsgebiet für 1995-1998. Hier lagen die Konzentrationen in allen Schwebstoff-Proben z.T. deutlich über 25 ng I-TEQ/kg TS (Tab. 6.06.4).

**Tab. 6.06.4: PCDD/PCDF-Belastung im Schwebstoff stark abwasserbelasteter Kleingewässer in Hessen (Schwarzbach/Rodau-Einzugsbiet) 1995-1998 (Toxizitätsäquivalente, ng I-TEQ/kg TS)**

	1995	1996	1997	1998
Gundbach		29,3		
Geräthsbach/Mündung		87,4	31,4	
Schwarzbach oh. Landgraben	26,3	38,8	21,5	40,2
Landgraben/Mündung	25,9	32,5		
Schwarzbach/Mündung	29,7	38,6	36,4	26,6
Rodau/Mündung	27,0	30,4		

## **2. PCDD/PCDF im Sediment hessischer Oberflächengewässer 1992-1998**

Sedimentproben aus Rhein und Fulda wurden 1992, aus dem Main 1992, 1994, 1997/1998 auf PCDD/PCDF analysiert.

Die Werte im Rheinsediment (1992) lagen bei 18 und 46 ng I-TEQ/kg TS. Von sieben Sedimentwerten aus der Fulda innerhalb der Stadt Fulda (1992) lagen sechs zwischen 4 und 16 ng I-TEQ/kg TS. Ein sehr hoher Wert (127 ng I-TEQ/kg TS) wurde in einer Folgemessung (7 ng/kg TS) nicht wieder erhalten. Als Ursache wurden Einträge eines Textilbetriebes vermutet, der PCP-haltige Imprägniermittel eingesetzt hatte. (HLfU 1997)

Im Main wurden bei Eddersheim (rechtsseitig) 1992 bis 1998 zwischen 415 und 227 ng I-TEQ/kg TS gemessen, also Werte, die etwa das Zehnfache der normalen Schwebstoffbelastung ausmachen. Die im genannten Zeitraum zu registrierende Abnahme der I-TEQ-Werte ist mit einem abnehmenden Furananteil verbunden: 1992 lag der Furananteil mit 77 Prozent extrem hoch, 1994/1997 um 50 Prozent, 1998 bei 20 Prozent, also im „Normalbereich“ der Schwebstoffwerte. Ein erhöhter Furananteil gilt als Hinweis auf Einflüsse von Verbrennungsprozessen oder PCB (Koch 2003). In der Flussmitte des Main bei Eddersheim waren die I-TEQ-Werte 1992 und 1994 mit 50 und 13 ng/kg TS geringer; die Furananteile lagen hier mit 23 bzw. 46 Prozent im Normalverhältnis. Die übrigen acht Werte aus dem Mainsediment (1992/1994) bewegten sich zwischen 5 und 89 ng I-TEQ/kg TS 1992, 1994).

Sediment-Werte aus kleineren, abwasserbelasteten Flüssen lagen bei 22 (Rodau, 1996) bzw. 38 ng I-TEQ/kg TS (Geräthsbach, 1997).

### **3. PCDD/PCDF im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1992-1998**

Die verfügbaren Klärschlammdata sind in Tab. 6.06.5 zusammengefasst.

Aus den Jahren 1992 und 1994 liegen auf PCDD/PCDF untersuchte Klärschlammproben aus *drei kommunalen Kläranlagen* vor (Bad Hersfeld und Fulda Gläserzell 1992 und 1994, Frankfurt/M.-Sindlingen 1994). Die insgesamt fünf verfügbaren I-TEQ-Werte bewegten sich zwischen 9,1 und 27,3 ng/kg TS, lagen mithin unter dem Grenzwert der AbfKlärV von 100 ng I-TEQ/kg TS.

**Tab. 6.06.5: PCDD/PCDF im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen aus Hessen 1992-1998 (Toxizitätsäquivalente)**

3 kommunale KA 1992/1994, zus. 5 Werte	9,1-27,3 ng I-TEQ/kg TS
4-7 industrielle KA 1992, 1994, 1995/1996, zus. 20 Werte	2-245 ng I-TEQ/kg TS
1 industrielle KA 1992, 1994-1998	2-2.540 ng I-TEQ/kg TS

Zwischen 1992 und 1998 wurden von *acht industriellen Kläranlagen* eine durchgehend, die restlichen zeitweilig auf PCDD/PCDF im Klärschlamm beprobt. Die Werte lagen mit einigen Ausnahmen unter 100 ng I-TEQ/kg TS, wobei sie mit einer Spanne von 3-91 ng I-TEQ/kg TS stark streuten. Höhere Werte fanden sich bei I12 (1992: 245 I-TEQ) und I31 (155 I-TEQ, 1994) sowie noch deutlich höhere Werte zeitweilig bei I13 (1994-1996).

Bei I13 wurden 1992 47, 1997 und 1998 2 bzw. 5 ng I-TEQ/kg TS gemessen, d.h. durchschnittliche bzw. niedrige Werte. In den Jahren 1994, 1995 und 1996 lagen die I-TEQ-Werte dagegen bei 2.540, 708 und 400 ng/kg TS. Die hohen Belastungen dieser Jahre gingen insbesondere auf hohe Anteile von 2,3,7,8-TCDF und 2,3,4,7,8-PentaCDF zurück; der Furananteil, der 1992 bei 56, 1998 bei 47 Prozent lag, war 1994

bis 1996 mit 91-99 Prozent extrem hoch. Insgesamt streuten die Furananteile bei den industriellen Klärschlämmen zwischen 2 und 99 Prozent.

#### **4. PBDD/PBDF im Schwebstoff vom Main/Bischofsheim 1994**

Einmalig wurden 1994 polybromierte Dibenzodioxine und -furane (15 Kongenere) im Schwebstoff vom Main bei Bischofsheim bestimmt. Der Wert lag bei 229 ng/kg TS, wobei keine PBDD nachweisbar waren.

#### **V. Vergleichswerte**

Zum Vergleich können Befunde zu *PCDD/PCDF in Schwebstoff* von Rhein, Ruhr und Lippe aus den letzten Jahren herangezogen werden. Im Rhein (Messstationen Bad-Honnet und Kleve-Bimmen) wurden 1999-2001 I-TEQ-Werte zwischen 10 und 45 ng/kg TS gemessen. In der Ruhr (Messstation Duisburg) wurden in den Jahren 2000 und 2001 23 bzw. 30 ng/kg TS, in der Lippe bei Wesel 23 bzw. 26 ng/kg TS gefunden (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2002). Die hessischen Werte liegen etwas niedriger als diese Vergleichswerte. Die aus der ersten Hälfte der 90er Jahre verfügbaren Vergleichswerte lagen teils gleich, teils höher als die seinerzeitigen hessischen Werte (vgl. Bericht 1, HLFU 1997).

Aus NRW werden für zwei kommunale Kläranlagen Dioxinbelastungen im *Klärschlamm* (nach Faulung) von ca. 25 bzw. 89 ng I-TEQ/kg TS berichtet (MUNLV 2004), die in der Größenordnung der hessischen Werte bzw. darüber liegen.

#### **VI. Bewertung**

##### *1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen*

Wie o.a. (vgl. Übers. 6.06.2) gibt es in Deutschland keine offiziellen PCDD/PCDF-Richtwerte für die Beurteilung von Gewässern, weder für Wasser noch für Schwebstoff. Deshalb orientiert sich die Bewertung der Dioxin-Schwebstoff-Daten wie in den Vorjahren hilfsweise an dem in der „Bewertungshilfe für Dioxine“ (Menzel/Quecke 1987) von der HLFU vorgeschlagenen Grenzwert von 0,01 pg/L 2,3,7,8-TCDD. Für die Klärschlammbewertung wird der Grenzwert von 100 ng TCDD-TEQ/kg TS der AbfklärV von 1992 zu Grunde gelegt.

Der Main bei Bischofsheim gehörte in der Vergangenheit zu jenen Oberflächengewässern, die stärker mit 2,3,7,8-TCDD belastet waren und eine Konzentration oberhalb oder in der Größenordnung des hilfsweise vorgeschlagenen Grenzwertes aufwiesen. Der 2,3,7,8-TCDD-Gehalt in der *Wasserphase* kann unter Annahme einer vollständigen Schwebstoffbindung aus den Schwebstoffwerten für die Station Bischofsheim errechnet werden (vgl. Tab. 6.06.6).

Der Rechenwert beträgt für die Jahre 1992-1996 zwischen 0,014 und 0,048 pg/L 2,3,7,8-TCDD, für die Jahre 1997-2001 zwischen 0,007 und 0,073 pg/L. Für 2002/2003 errechnen sich Werte zwischen 0,005 und 0,031 pg/L. Mit Ausnahme von vier Werten aus den Jahren 1997, 1998, 1999 und 2003 wurde der provisorische Grenzwert in allen auswertbaren Proben überschritten (vgl. Tab. 6.06.6).

Die Werte für Klärschlämme aus kommunalen Kläranlagen von 1992 und 1994 lagen unter dem Grenzwert der AbfklärV von 100 ng I-TEQ/kg TS.

**Tab. 6.06.6: 2,3,7,8-TCDD-Konzentration in der Gesamtwasserprobe vom Main/Bischofsheim 1992-2003**

Messtermin	Konzentration 2,3,7,8-TCDD (pg/L)		
	>0,01 pg/L	<0,01 pg/L	sonstige
1992 (rechts)	0,014		
1992 (links)	0,044		
1993 (rechts)	0,040		
1993 (links)	0,048		
1994 (rechts)			<BG
1994 (links)	0,041		
1995 (rechts)			<BG
1995 (links)			-
1996 (rechts)	0,018		
1997 (Januar)			<0,014
1997 (September)		<0,008	
1998 (Januar)			<0,012
1998 (August)		<0,007	
1999 (Januar)	0,040		
1999 (August)		0,009	
2000 (Januar)	0,073		
2000 (Oktober) <sup>1</sup>	0,029		
2001 (Januar)	0,028		
2001 (Oktober)	0,014		
2002 (Februar)	0,031		
2002 (September)	0,012		
2003 (Februar)	0,011		
2003 (September)		0,005	

<sup>1</sup> Für Okt. 2000 liegen keine Schwebstoffwerte vor, daher wurde hier der Mittelwert der Schwebstoffgehalte vom 4.9. 2000 und 30.11. 2000 genommen.

## 2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

*Schwebstoff in Oberflächengewässern:* Aus den Orientierenden Messungen liegen Messreihen vor, die für eine größere Zahl von Oberflächengewässern von 1992 bis 1998 und nur für den Messort Main/Bischofsheim von 1992 bis 2003 reichen. In den bis 1998 reichenden Messreihen ist kein Trend ablesbar. Die weiterreichende Messreihe für Bischofsheim lässt eine Abnahme der PCDD/PCDF-Gehalte im Schwebstoff seit der 2. Hälfte der 90er Jahre erkennen. Gegenüber den Vergleichs-Befunden aus NRW (Rhein, Ruhr und Lippe) sind die hessischen Schwebstoff-Werte nicht auffällig, sondern liegen eher etwas niedriger.

*Klärschlämme und Sediment:* Für Klärschlämme und Sediment können keine Trendaussagen getroffen werden, da keine langfristigen Reihen vorliegen.

## 3. Zusammenfassende Bewertung

Die hessischen PCDD/PCDF-Befunde im Schwebstoff sind insgesamt nicht auffällig. Der *provisorische Grenzwert* von 0,01 pg/L 2,3,7,8-TCDD für die Gesamtwasserphase wird jedoch regelmäßig überschritten. Die bis in die Gegenwart reichende Messreihe Main/Bischofsheim verweist auf eine Abnahme der PCDD/PCDF-Schwebstoffbelastung seit Mitte der 90er Jahre. Eine Gesamtaussage lässt sich aber anhand dieser einen Langfrist-Messreihe nicht treffen. Die älteren Klärschlammwerte für kommunale Kläranlagen lagen deutlich unterhalb des 100 ng I-TEQ/kg TS-Grenzwertes der Klärschlammverordnung. Demgegenüber wiesen einige industrielle Kläranlagen in der 2. Hälfte der 90er Jahre sehr hohe PCDD/PCDF-Belastung auf.

**VII. Lit.**

- AbfKlärV: Klärschlammverordnung vom 15. April 1992,  
[http://www.umweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/abfklaerv\\_aenderung.pdf](http://www.umweltministerium.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/abfklaerv_aenderung.pdf)
- K. Ballschmiter/R. Bacher, Dioxine. Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane, Weinheim [VCH] 1996
- A. Basler, Dioxine – Daten aus Deutschland, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 14, 2002, S. 118
- BAuA (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin), Erläuterung zu Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen, Ausgabe: Mai 1998, in: Bundesarbeitsblatt H. 5/1998, S. 64-66
- BAuA (Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin), Begründungen zur Bewertung von Stoffen als krebserzeugend, erbgutverändernd und fortpflanzungsgefährdend: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (CAS Nr.: 1746-01-6), Ausgabe: Oktober 2002
- Beraterkreis Toxikologie des AGS (Ausschuß für Gefahrstoffe), Stellungnahme zu 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (CAS-Nr.: 1746-01-6), Reproduktionstoxische Eigenschaften, Stand: 09/2002
- BMU (Bundesumweltministerium), Dioxine in der Umwelt, in: Umwelt, H. 12/1996, S. 440-442
- M. Büchen et al., Dioxine und Furane in der hessischen Umwelt – Meßergebnisse aus Hessen. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt; Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 126, Wiesbaden 1991
- M. Büchen et al., Immissionsbelastung durch Dioxine und PCB-Vergleich der Immissionsentwicklung, in: HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), Jahresbericht 2001, Wiesbaden 2002, S. 51-58
- EG 2001: Verordnung (EG) Nr. 2375/2001 vom 29. November 2001 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr.466/2001, ABI. L 321 vom 6.12.2001, S. 1-5
- EU 2000: Working document on sludge, 3rd draft, Brüssel, 27.4.2000 (ENV.E.3/LM)
- EU-Kommission (Kommission der Europäischen Gemeinschaften), Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle vom 24.10.2001 (Komm[2001]593endgültig)
- H. Geyer et al., Bioakkumulation von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) und anderer polychlorierter Dibenzop-dioxine (PCDDs) in aquatischen und terrestrischen Organismen sowie im Menschen, in: VDI (Hrg.), Dioxin – Eine technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung, Düsseldorf [VDI-Verlag] 1987 (VDI Ber. 634), S. 317-347
- R. Gühr et al., Die Herkunft von polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) bei der Grundbelastung von kommunalen Klärschlämmen, in: Korrespondenz Abwasser 38, 1991, S. 802-805
- M. Göttlicher et al., Cell Cycle Regulation by the Ah Receptor, in: Organohalogen Compounds 42, 1999, S. 267-271
- R. Götz et al., Sampling analysis of water and suspended particulate matter of the river Elbe for polychlorinated dibenzop-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs), in: Chemosphere 28, 1994, S. 63-74
- R. Götz et al., Dioxin (PCDD/F) in the River Elbe – investigations of their origin by multivariate statistical methods, in: Organohalogen Compounds 27, 1996, S. 440-444

- R. Götz, E. Schumacher, Bericht über die Belastung von Gewässern in Hamburg mit chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW), T.2, Hamburger Umweltberichte 25/88 (Hrg. Hamburger Umweltbehörde), Hamburg 1988
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1997: C. Fooken, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU (Hessische Landesanstalt für Umwelt) 1999: C. Fooken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. (1999)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- M. Horstmann et al., Investigations of the origin of PCDD/F in municipal sewage sludge, in: *Chemosphere* 27, 1993, S. 113-120
- B. Johnke et al., Neue Bewertung bei den Toxizitätsäquivalenten für Dioxine/Furane und für PCB durch die WHO, in: *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 13, 2001, S. 175-180
- M. Koch, Quellenermittlung von Schadstoffen in kommunalen Abwässern und Sedimenten, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 246, Düsseldorf 2003
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Bd. II: Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte – anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen, Umweltbundesamt, Texte 26/01, Berlin 2001
- H. M. Menzel, C. Quecke, Bewertungshilfe für Dioxine. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt: Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 53, Wiesbaden 1987
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- St. Richter/B. Johnke, Status of PCDD/F-Emission Control in Germany on the basis of the current legislation and strategies for further action, in: *Chemosphere* 2002, i.E.
- UBA (Umweltbundesamt), Dioxine – Daten aus Deutschland. Daten zur Dioxinbelastung der Umwelt. 3. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE; Dioxin-

Referenzmessprogramm. 4. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, Berlin 2002

UNEP Chemicals (Ed.), Dioxin and Furan Inventories. National and Regional Emissions of PCDD/PCDF, Geneva 1999

R.-M. Wittich (Ed.), Biodegradation of Dioxins and Furans, Austin/Tx [Landes Bioscience] 1998