



Bürgerinitiative „Sauberes Grundwasser  
in Siedlung und Elzstraße“  
z.Hd. Herrn Dr. A. Winski  
Siedlung 7  
79 331 Teningen

Freiburg, 21. September 2013

# **FIUC-Bericht 2013 – 25**

## **Gutachterliche Stellungnahme zu Schadstoffen**

### **aus Naturkeller-Bodenprobe und Wasserprobe aus Gartenhandbrunnen**

**FIUC-Probenbezeichnung: Nr. 12670, 13671, 12672**

**Materialuntersuchung ohne Vor-Ort-Begutachtung**

#### **1. Auftragshintergrund**

Am 05.06.2013 erhielt unser Institut vom Auftraggeber zunächst zwei Wasserproben (je ca. 2 Liter) überbracht. Nach Diskussion des Falles erhielten wir zudem am folgenden Tag eine Probe Erdmaterial aus einem Naturkeller in Köndringen.

Nach Angaben des Auftraggebers Herrn Winski für die Bürgerinitiative stammt das Wasser aus einem Handbrunnen in der Elzstraße, die Erdprobe aus einem Naturkeller in der Siedlung. Unter dieser Siedlung befindet sich ein seit den 1980-er Jahren festgestellter mit PCB (polychlorierten Biphenylen) belasteter Grundwasserschaden. Zur Auswirkung auf die dort nun befindlichen Häuser gibt es widersprüchliche Aussagen. Es liegen vom Landratsamt festgestellte Informationen

weiter Seite 2

einschließlich einiger Gutachten vor, die belegen, dass die inzwischen sehr ausgedehnte unterirdische Schadstofffahne durch die seit Ende der 1980-er Jahre andauernde hydraulische Überwachung und Sanierung des ehemaligen FRAKO GmbH Geländes Teningen keine Schadensbehebung erfahren hat, also die Schadstoffe nicht sicher durch Adsorption festgehalten werden und/oder nicht aus dem Untergrund entfernt wurden und somit das Problem insgesamt unvermindert besteht.

Die Fragestellung des Auftrages sollte prüfen, ob die Möglichkeit einer Verschleppung von PCB oder deren (auch wasserlöslicheren und somit mobileren) Abbauprodukten z.B. in Brunnenwasser und wohnraumnahe Erde vorhanden sei und wenn möglich eine toxikologische Einschätzung näherungsweise vorzunehmen.

### Hinweis:

Dieser Bericht weicht bewusst von den üblichen Formen und Erläuterungen eines Prüfberichtes anderer analytischer Arbeiten im Sinne der DIN-Normen ab, um den Anforderungen des Auftraggebers hinsichtlich Verständlichkeit, Kosten und medizinischer Verwertbarkeit entsprechen zu können.

Insbesondere wurde auch ein Abschnitt mit ausführlicher Darstellung der PCB-Bewertung eingefügt, weil die uns vorliegenden Akten darauf schließen ließen, dass nahezu alle Beteiligten noch nicht über ausreichende Kenntnisse über die Hintergründe der toxikologischen Bewertung verfügen.

## 2. **Bezeichnungen, Aussehen und Geruch der Proben**

Die Probenbezeichnungen sind wie folgt:

**12670** - 1. Lauf Brunnenwasser 3 x 0,7 l Probenahmegefäße

**12671** - 2. Lauf Brunnenwasser 3 x 0,7 l Probenahmegefäße

**12672** - Bodenprobe 200 Gramm (nach Entfernung Grobmaterial), aus Naturkeller

Auffällig war die schwach bräunliche Farbe der Brunnenwasserproben. Beim Aufbereiten der Wasserproben (Ansäuern) fand eine Ausfällung von braunem Schlamm statt, sowie ein deutlicher Geruch nach H<sub>2</sub>S.

Die Bodenprobe 12672 war im überbrachten Zustand farblich und geruchlich unauffällig.

### 3. Methodendiskussion

Standardmäßig werden PCB-Belastungen mit Hilfe der Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometer (GC-MS) auf eine Liste von 6 Einzelsubstanzen untersucht, die Prof. Ballschmiter (Ulm) in den 1970er Jahren als repräsentative für PCB in Trafoölen gefunden hatte.

Schon kurz danach veröffentlichte der TÜV Bayern die Kritik, dass diese sechs „Ballschmiter-PCB“ nicht die toxikologisch relevanten Komponenten typischer PCB-Belastungen oder gar Altlasten darstellen. Trotzdem setzte sich die Messung dieser „Ballschmiter-PCB“ als allgemeines Bewertungskriterium in den Folgejahren durch.

Mitte der achtziger Jahre sprach der Verfasser dieses vorliegenden Gutachtens Zeilen den damaligen Präsidenten des Umweltbundesamtes, Dr. v. Lersner, auf den Widerspruch zwischen behördlicher Praxis und wissenschaftlicher Erkenntnis an. Dieser erwiderte, man habe eben damals keine andere veröffentlichte Methode gehabt, aber schnell handeln müssen. Es sei doch allen Fachleuten klar, dass die quantitativen Aussagen auf dieser Basis nur eingeschränkt toxikologisch verwertbar seien.

Aus der Sicht des Unterzeichners und aus heutiger Expertensicht hat sich diese Einschätzung nicht bewahrheitet. Vielmehr haben wir die Situation, dass allenfalls der Messwert nach Ballschmiter mit dem Faktor 5 multipliziert einen ungefähren Wert für die Summe der 29 wichtigen PCB aus dem Produkt Ascarel der Fa. Bayer darstellt und insoweit dieser als bessere Gesamtbelastung verwendet wird.

Eine ganz ähnliche Entwicklung hat die Eigendynamik der nicht wissenschaftlich begründbaren Verwendung eines Basiswertes bei den PAK genommen, wo die zur Beurteilung des Steinkohle-Teeranteils entwickelte Analytik (von der US-amerikanischen EPA 1976 veröffentlicht) von 16 unpolaren PAK für die Gesamtbelastung aus bis zu 1400 Einzelsubstanzen verwendet wird.

In beiden Fällen hat die deutsche Bodenschutzverordnung bei entsprechendem Verdacht ergänzende Untersuchungen vorgesehen, die in der Praxis aber fast nie angewendet werden, was wohl daran liegen dürfte, dass in den unteren Fachbehörden selten Chemiker entscheiden, während die tatsächliche Fachkompetenz in den oberen Landesbehörden konzentriert ist.

Im Rahmen eines F&E Projekts des Umweltbundesamtes wird zur Zeit von Dr. Roland Weber und einem Konsortium von drei Instituten die Relevanz von PCB und Dioxinen in der Umwelt in Bezug auf Lebensmittelkontamination untersucht. Hierbei zeigt sich vor allem die Relevanz der dioxinähnlichen PCB (s.a. UBA Fachgespräch, 08. Februar 2013, Bonn). Innerhalb dieses Projektes wird durch UBA-Fachgespräche auch die Kompetenz der Behörden erweitert.

Festzuhalten ist, dass Prof. Ballschmiter selbst „seine“ PCB nicht als toxikologisches Maß betrachtete, sondern als Indikator für die ursprüngliche Menge an Original-PCB, wie es von der Industrie geliefert wurde. Trotzdem setzte sich die Messung dieser „Ballschmiter-PCB“ als allgemeines Bewertungskriterium in den Folgejahren durch.

Dieses allgemein angewandte „Ballschmiter-Verfahren“ ist also naturgemäß nicht geeignet, Metaboliten, also Abbauprodukte der PCB z.B. in Boden oder Pflanzen, zu beurteilen.

Bei PCB ist der prinzipielle Abbauweg und damit die Zwischenstufen relativ gut bekannt, und zwar findet im Wesentlichen im Boden eine – vermutlich biokatalytisch unterstützte – Substitution von Chloratomen gegen Hydroxyl-Gruppe statt. Dabei entstehen als Zwischenprodukte „Hydroxylierte PCB“, die polarer sind als die Ausgangssubstanzen und damit besser wasserlöslich werden.

Ökologisch betrachtet hat das Vor- und Nachteile: zum einen steigt die Abbauwahrscheinlichkeit, zum andern die Verfrachtung gerade in Organismen, was infolge höherer Exposition eine insgesamt höhere effektive Toxizität zur Folge hat.

Über tierische Nahrungsmittel werden überwiegend persistente PCB-Verbindungen aufgenommen. Anders ist es bei Kontakt mit technischen PCB-Mischungen: Der größte Anteil der in technischen PCB-Mischungen vorhandenen PCB ist in Mensch und Tier nicht persistent, sondern wird mehr oder weniger schnell verstoffwechselt. Dies ist jedoch keine Entgiftung, denn die von Mikroorganismen oder im Menschen gebildeten PCB-Abbauprodukte sind toxisch. Hydroxylierte PCB und andere PCB-Metaboliten wirken auf das Hormonsystem und andere körpereigenen Botenstoffe und können zu einer Vielzahl negativer Effekte führen. Die (Langzeit-)Auswirkungen betreffen insbesondere auch Kinder von Müttern, die PCB ausgesetzt waren. Verschiedene gesundheitliche Auswirkungen auf z.B. den menschlichen Hormonhaushalt sind wissenschaftlich belegt.

Eine Bewertung der Toxizität liegt im Falle Teningen nicht vor.

Will man als analytischer Chemiker nun diesem Mangel abhelfen, wie das die Bodenschutzverordnung vorsieht, stößt man auf enorme Schwierigkeiten:

- es gibt keine Liste von relevanten 100% eindeutigen Analysemethoden zur Dokumentation von umfassenden komplexen Wirkpfaden Schadstoff-Boden-Wasser-Organismus
- es gibt zwar Verfahren - wie HPLC-MS - aber keine käuflichen standardisierten Vergleichssubstanzen

- Toxizität der meisten Einzelsubstanzen sind (weitgehend) unbekannt oder noch in neuerer Forschung in Bearbeitung
- sehr hohe Komplexität der Abbauprodukte und deren Mobilität bzw. temporärer Immobilität in verschiedenen Medien unter diversen hydrologischen und bodenchemischen Gegebenheiten, diverse Transfer- und Verteilungsphänomene
- enorme Kosten für jeden Messpunkt.

#### **4. DSC-Non-target-Untersuchung als Halaren-Gruppen-Screening**

Neben der sehr aufwendigen Methodik der HPLC-MS-Analytik, die genaue Strukturinformationen liefert, gibt es für die Überprüfung auf halogenhaltige Substanzen, insbesondere aromatische („Halarene“) auch die Möglichkeit, dünnschichtchromatographisch auf nicht nach Einzelstoffen differenzierte Anwesenheit zu testen.

Diesen Weg haben wir im Hinblick auf die Aussagenrelevanz im Verhältnis zu den entstehenden Kosten gewählt.

Diese Dünnschicht-Chromatographie (DSC) basiert auf DIN 38 409 H 13, wird jedoch ergänzt durch eine Silberionenbehandlung (Indikation der Reaktivität, insbesondere von Halogenverbindungen). Als Elutionsmittel verwendeten wir Ethanol, dessen Lösungsverhalten sehr breitbandig ist. Das Eluat (von 100 mg je 1 ml) wurde dann weiter untersucht.

Die Trennplatte entspricht der Fragestellung, und zwar wurde im System Cyclohexan/Essigsäure/ Ethylacetat (90:5:5) auf Kieselgel gearbeitet.

Die Funktion des Tests wird durch parallele Analyse einer Probe von 1 µg TeCP-Na sichergestellt. Die Erfassungsgrenzen liegen je nach Einzelsubstanz bei dieser Behandlung bei 1 bis 10 mg/kg.

Zur Kurzerläuterung des Rf-Wertes und seiner Bedeutung:

Das Konzept der sogenannten elutropen Reihe, bei der prinzipiell die Auswahl der Lösungsmittel entsprechend der Polarität bzw. der Permittivität geordnet sind, versucht eine Reduktion der Eigenschaften der Substanzen bei der Chromatographie auf einen einzigen Parameter zu erreichen. Das ist in etlichen Fällen sinnvoll aber nicht immer zielführend. In den weiterführenden Fragestellungen kann man die Selektivität chromatographischer Trennungen weiter optimieren, unter Berücksichtigung der spezifischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen (denen der Probe, des Laufmittels und der Adsorbentien). Beispiele sind Parameter, die die Fähigkeit von Laufmittelmolekülen als Akzeptor in Wasserstoffbrückenbindungen oder als Donor charakterisieren. Das ist auch der Grund dafür, dass es in heiklen Fragestellungen erforderlich ist, drei statt

zwei Lösungsmittel für eine Mischung zu verwenden, wie es im FIUC-Institut seit mehr als 25 Jahren angewendet wird. Ein weiterer Erkenntnisgewinn über die Dimension Polarität hinaus kann somit erreicht werden, mittels der adäquaten Lösemittelgemischanpassung (Erhöhung der Elutionsselektivität).

### **Ergebnis des DSC-Screenings:**

#### ***Hinweis:***

Aufgrund des unerwarteten Todes des Institutsleiters Dipl.-Chem. Hans-Dieter Stürmer am 22.09.13, konnte die Präzisierung bzw. genauere Quantifizierung der detektierten Substanzen nicht im vorgesehenen Maße erfolgen bzw. so präzise wiedergegeben werden, wie analysiert.

Die physikalische Auswertung (UV-Licht 254 und 366 nm) zusammen mit der chemischen Umsetzung (mit Silbernitrat-Lösung) ergab:

H.-D. Stürmer hatte die überwiegenden DSC-Screening-Signale im Brunnenwasser eindeutig als hydroxylierte PCBs / Metaboliten identifiziert. Ursprüngliche PCB-Komponenten seien in sehr untergeordnetem Maße vorhanden.

Die Menge der gefundenen Stoffe im Brunnenwasser liegt doch konzentrierter vor als zuerst angenommen, es überlagern sich im DSC-Screening einige Signale dergestalt, daß eine Mengenabschätzung sehr erschwert war und ohne weitergehende differenzierendere Detailanalytik nicht besser darstellbar ist.

Die nachgewiesenen PAK in der Erdprobe verteilen sich über das ganze DSC-PAK-Screening-Spektrum. Hydroxylierte PCB in der Erdprobe sind durch starke überlagernde PAK-Signale unsicher in Menge und Ausmaß zu detektieren.

Der erforderliche nächste Schritt ist die Einzelsubstanzaufklärung als Vorstufe zur toxikologischen Beurteilung.

## **4. Bewertung und Beratung**

Über das Analytikergebnis wurde schon mehrfach telefonisch kurz berichtet, die Konsequenzen verdeutlicht und die ersten Handlungshinweise mitgeteilt.

Die nachgewiesenen besonders intensiv vorkommenden Substanzklassen sind sowohl einzeln als auch in der Mischung gesundheitsschädlich und heute definitiv verboten. Bei den nachgewiesenen Stoffklassen PAK und PCB handelt es sich um eine Gruppe toxikologisch bedeutsamer Carcinogene bzw. Cocarcinogene, d.h. bei längerfristiger Einwirkung auf den menschlichen Organismus kann mit erhöhter Wahrscheinlichkeit eine Krebserkrankung auftreten.

Dabei sind sowohl die hochchlorierten persistenten und bioakkumulativen PCB relevant, wie auch die niederchlorierten PCB, die zum Teil zu Hydroxy-PCB metabolisiert werden und sowohl im Zell- als auch im Tierversuch krebserzeugende Wirkung gezeigt haben.

Des weiteren sollten diese und andere Metaboliten der PCB und deren endokrine Wirkung in die Bewertung (auch der Erkenntnisse aus laufender Forschung) miteinbezogen werden:

Seit 2013 sind PCB in die höchste Carcinogenitätsstufe 1 eingestuft

(vgl. u.a. Publikation: Lauby-Secretan B, Loomis D, Grosse Y, El Ghissassi F, Bouvard V, Benbrahim-Tallaa L, Guha L, Baan R, Mattock H, Straif K (2013) Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. Lancet Oncol. 14(4), S. 287-288).

**Es ist daher das für derartige Stoffe in der Gefahrstoffverordnung (GefStV) verankerte Minimierungsgebot zwingend zu beachten.**

Diese einschlägige Verordnung gilt zunächst direkt für den Arbeitsschutz, allerdings werden diese Bewertungen von der Rechtsprechung als Maßstab für die Anwendung in Wohnräumen/Kellerräumen in noch verschärfter Form analog angewandt (in Kellern meist Lebensmittellagerung! Ggf. auch Gefährdung spielender Kinder oder Spielgerätedepot im Kontaminationsbereich wie z.B. im Keller)

Wir raten dazu, die Hinweise der Verunreinigungen aus dem DSC-Screening wie in den Wasserproben 12671 und 12672 und vergleichbaren Kellern und Handbrunnen dringend fachgerecht und sorgfältig weitergehend zu analysieren und abhängig von weiterer genauerer Einzelsubstanzeanalytik mit angepasstem Spektrum die kontaminierten Böden zu tauschen, sowie bis zur toxikologischen Abklärung die Brunnen vor Trinkwassernutzung und Garten-bewässerung zu sperren.

*Keinesfalls* darf eine solche Belastung toleriert werden, da die Gefahr der Intoxikation mit o.g. Folgeproblematik für Gesundheit und Umwelt besteht.

In den betroffenen Kellern gelagerte Lebensmittel sollten auch auf entsprechende Kontamination hin untersucht werden.

Kinder und Schwangere sollten bis zur Klärung des genaueren lokalen Sachverhaltes aus Gründen des vorsorgenden Gesundheitsschutzes die von Grundwasserhochständen mit Kontaminationsrisiko betroffenen Keller u.a. vergleichbaren Räumlichkeiten nicht betreten, bis durch geeignete vertiefte Folgeuntersuchungen die toxikologische Bewertung vorgenommen werden kann.

Wir bedauern, Ihnen keinen günstigeren Bescheid geben zu können, und wünschen einen erfolgreichen Verlauf der erforderlichen weiteren Analytik des geplanten Dekontaminations- und Bodensanierungsprozesses.

Freiburg, 21. September 2013

**Freiburger Institut für Umweltchemie e.V.**

Dipl.-Chem. H.-D. Stürmer  
Institutsleiter

i.V. Maike Brabenec, Dipl.-Geol  
Stellv. Institutsleiterin