

TEXTE

65/2017

Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen zur Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung

Abschlussbericht

TEXTE 65/2017

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3715 65 423 0
UBA-FB 002475

Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen zur Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung

von

Alexander Potrykus, Elisabeth Zettl, Milos Milunov
BiPRO GmbH, München

Ulrich Quass
IUTA e.V., Duisburg


Peter Filzmoser
Institut für Stochastik und Wirtschaftsmathematik, TU Wien

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

BiPRO GmbH
Grauertstraße 12
81545 München

Abschlussdatum:

Dezember 2016

Redaktion:

Fachgebiet IV 2.1 Informationssysteme Chemikaliensicherheit
Janek Kubelt, Gerlinde Knetsch

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, August 2017

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3715 65 423 0 finanziert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Im Zuge des Forschungsvorhabens wurde die Wissensgrundlage zu bestimmten POPs und POP-Kandidaten, insbesondere den dl-PCBs und ausgewählten PCB Ersatzstoffen, namentlich SCCP, PBDE und HBCD für die jeweiligen Stoffe und Stoffgruppen recherchiert und detailliert dargestellt.

Mit dem Ziel, die Ursachen für deren ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt und die Mechanismen und Ausbreitungspfade besser zu verstehen, wurden die Zusammenhänge zwischen Quellen, Pfaden und Senken und Verbleib in der Umwelt diskutiert. Die Ergebnisse tragen dazu bei, zukünftig Schadstoffquellen und Kontaminationsursachen besonders der Umwelt aber auch von Lebensmitteln leichter ausfindig machen zu können, eine zügige Ursachenaufklärung zu ermöglichen sowie Maßnahmen zu ermöglichen, um das Belastungsrisiko von POPs und deren Ersatzstoffen in der Umwelt zu verringern.

Relevante Länderbehörden und Institutionen wurden um die Bereitstellung von Daten zu dl-PCB, SCCP, PBDE und HBCD aus Messprogrammen gebeten, die im Rahmen dieses Projekts für eine Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder geeignet sind. Zusätzlich wurden die im Rahmen der Literaturrecherche identifizierten Publikationen nach geeigneten Messdaten überprüft und ggf. die Autoren nach Originaldaten gefragt. Der Fokus der zu untersuchenden Kompartimente lag dabei auf der Technosphäre, der Luft (Immission, Deposition und Emission) und pflanzlichen Biota. Der Datenbestand der POP-Dioxin-Datenbank konnte erheblich erweitert werden. Insgesamt wurden Daten von ca. 1.800 Proben erfasst.

Um mögliche Verursacher (Quellen oder Quellprozesse) für die Kontamination von Umweltproben zu identifizieren, wendet man in der Regel statistische Verfahren zum Mustervergleich von Stoffprofilen an. Seit einigen Jahren stellt die Statistik für derartige Auswertungen spezielle Verfahren der sogenannten „Kompositionsdaten-Statistik“ (CoDa) zur Verfügung, die allerdings bisher nur selten eingesetzt werden. Im Rahmen des Projektes wurde ein besonderes Augenmerk auf die Erprobung dieser Verfahren anhand der in der POP-Dioxin-Datenbank verfügbaren Daten gelegt.

Abstract

In the course of the research project the knowledge base of specific POPs and POP-candidates, particularly dl-PCBs and selected PCB substitutes, namely SCCP, PBDE and HBCD, was investigated and presented in detail for the substances and substance groups.

The interrelations between their sources, paths and sinks and their fate in the environment were discussed in order to comprehend their ubiquitous appearance as well as the mechanisms and paths of dispersal. The results will facilitate the identification of sources and causes of contamination, in particular of the environment, but also of food. Furthermore the results will support a more rapid clarification of contamination causes and measures to reduce the risk of exposure to POPs and their substitutes.

Relevant federal state authorities and institutions were asked to provide data on dl-PCB, SCCP, PBDE and HBCD from monitoring programs that are appropriate for inclusion in the POP-Dioxins-Database of the German Federation and States within this project. The publications identified during the literature research were examined for appropriate measurement data and, as the case may be, the authors were asked for the original data. The focus was put on the technosphere, the air (ambient concentrations, deposition and emission) and plant biota. The data stock of the POP-Dioxins Database could be extended considerably. In total, data of around 1,800 samples were added.

In order to identify possible causes for contamination (sources or source processes) of environment samples, the method of pattern matching of substance profiles is commonly applied. In recent years

specific statistical methods were developed to improve the so called “Composition Data-Statistics” (CoDa). Nevertheless, these methods have only been applied rarely. Within the scope of this project particular focus was put on testing the applicability of these methods on the basis of the available data of the POP-Dioxins-Database.

Inhaltsverzeichnis

Berichtskennblatt	3
Report Cover Sheet	4
Kurzbeschreibung	5
Abstract.....	5
Abbildungsverzeichnis	10
Tabellenverzeichnis.....	14
Abkürzungsverzeichnis.....	16
Zusammenfassung	18
Summary.....	31
1 Hintergrund und Zielsetzung	42
2 Projektstatus	46
2.1 Projekttreffen und Workshop.....	46
2.2 Auswahl der zu untersuchenden Stoffe/Stoffgruppen.....	47
2.2.1 Im Vorhaben ausgewählte Stoffe/Stoffgruppen	47
2.2.2 Stoffe/Stoffgruppen, die nach Vorrecherche nicht im Fokus des Vorhabens stehen	51
2.2.2.1 Dechloran Plus	51
2.2.2.2 PCN	52
2.2.2.3 HCBD	54
2.3 Recherchen zur Darstellung des Wissensstandes zur Belastung der Umwelt mit PCB und deren Ersatzstoffen.....	55
2.4 Arbeiten zur Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder	55
3 Zusammenfassung und Darstellung des Wissenstandes zur Belastung der Umwelt mit PCB und ausgewählten Ersatzstoffen	56
3.1 Wissensstand dl-PCB (PCB).....	57
3.1.1 Hintergrundinformationen.....	57
3.1.2 Quellen, Pfade und Senken.....	60
3.1.3 Diskussion der Zusammenhänge.....	83
3.2 Wissensstand SCCP (CP)	86
3.2.1 Hintergrundinformationen.....	86
3.2.2 Quellen, Pfade und Senken.....	92
3.2.3 Diskussion der Zusammenhänge.....	105
3.3 Wissensstand Polybromierte Diphenylether (PBDE).....	107
3.3.1 Hintergrundinformationen.....	107

3.3.2	Quellen, Pfade und Senken.....	112
3.3.2.1	Quellen	113
3.3.2.2	Pfade, Senken und Eliminierung	116
3.3.2.3	Zeitreihen und Trends	122
3.3.3	Diskussion der Zusammenhänge.....	124
3.4	Wissensstand HBCD.....	126
3.4.1	Hintergrundinformationen.....	126
3.4.2	Quellen, Pfade und Senken.....	129
3.4.3	Diskussion der Zusammenhänge.....	145
4	Recherche, Evaluierung und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder	148
4.1	Recherche von Datensätzen zur Erweiterung des Datenbestandes.....	148
4.1.1	Identifikation geeigneter Ansprechpartner.....	148
4.1.2	Akquise geeigneter Daten.....	149
4.2	Qualitätssicherung und Datenaufbereitung.....	154
4.3	Datenaufnahme.....	154
4.4	Datenauswertung.....	155
4.4.1	Methoden zum Mustervergleich von Kongeneren-Profilen	156
4.4.1.1	Methoden für paarweisen Profilvergleich	157
	<i>Visueller Profilvergleich</i>	157
	<i>Verhältnissbildung nach innerer Normierung</i>	158
	<i>Distanzberechnung gemäß Kompositionsdaten-Statistik (CoDa):</i>	161
4.4.1.2	Methoden zur Analyse von Datengruppen	162
	<i>Covarianz-basierte Methoden gemäß Kompositionsdaten-Statistik (CoDa)</i>	162
4.4.2	Analyse von Referenz-Quellmustern für PCB.....	163
4.4.2.1	Datenbasis und Auswertesoftware	163
4.4.2.2	Aufbereitung der Datenbasis „Referenzprofile“	163
4.4.2.3	Referenzmuster für technische PCB-Mischungen	165
4.4.2.4	Klassifizierung thermische und nicht-thermische PCB-Emissionsquellen	174
4.4.3	Analyse von Referenz-Quellmustern für PCDD/F.....	177
4.4.3.1	Abgleich von Prüfdaten mit Referenz- bzw. Quelldaten	180
4.4.4	Auswertungen von PCB-Immissionen und Depositionen	184
4.4.4.1	Darstellung von Zeitreihen und Trends für PCB-Immission und Deposition	189
	Methoden und Vorgehensweise.....	190
	Lineare Trends der PCB-Immission.....	191

	Lineare Trends der PCB-Deposition.....	194
	Nicht-lineare Trendauswertung.....	195
4.4.4.2	Klassifizierung von PCB Depositions- und Immissionsdaten bezogen auf die Standorttypisierung	197
4.4.5	Diskussion und vorläufiges Fazit zur Referenzmuster-Analyse und -zuordnung	198
5	Schlussfolgerungen.....	200
6	Anhänge.....	205
6.1	Anhang 1 – Identifizierte Länderbehörden und Institutionen	205
6.2	Anhang 2 – Für die Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder relevante Publikationen	208
6.3	Anhang 3 –Publikationen/Messprogramme, die Messdaten zu POPs enthalten, aber nicht im Fokus des Projekts lagen.....	220
6.4	Anhang 4 – Liste der priorisierten Publikationen und Datenlieferungen	222
6.5	Anhang 5 – Grafische Darstellungen der linearen Trendauswertungen für PCB-Deposition und –Immission nach Einzel-Messorten.....	228
6.6	Anhang 6 – Ableitung der Standardisierten Identitäts Distanz.....	236
6.7	Anhang 7 – Ergebnisprotokoll Workshop.....	238
7	Quellenverzeichnis.....	249

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Struktur des dl-PCB Kongeners 126	58
Abbildung 2 Zeitliche Entwicklung des Anteils des verbleibenden Gebäudebestandes aus den 1950er bis 1970er Jahren in % (Abschätzung auf Grundlage von [Weimann et al. 2013]).....	65
Abbildung 3 dl-PCB-Konzentration in der Außenluft von 2001-2011 als WHO ₂₀₀₅ - TEQ an den Messstationen Erfurt und Essen [Behnke et al. 2014].....	72
Abbildung 4 Zeittrend für dl-PCB (WHO ₁₉₉₈ -TEQ) in Kiefern- und Fichtentrieben an den Messstellen Warndt und Dübener Heide (Abbildung aus: [Rappolder et al. 2007]).....	73
Abbildung 5 Durchschnittliche Luftkonzentration von dl-PCB an sieben Standorten in Niedersachsen nach [Ribbeck et al. 2012].....	74
Abbildung 6 dl-PCB-Kongenerenprofil in der Luft, gemessen in einer katalanischen Kleinstadt im Jahr 2007 von [Martinez et al. 2010].....	74
Abbildung 7 Typisches Bodenkongenerenprofil von dl-PCB und PCDD/F im Überflutungsbereich der Ems [Ribbeck et al. 2012].....	76
Abbildung 8 Typisches Bodenkongenerenprofil von dl-PCB und PCDD/F in Bodenproben aus nicht überfluteten Gebieten [Ribbeck et al. 2012].....	77
Abbildung 9 Kritische Gehalte von dl-PCB in Aufwuchs und Boden für Rinder aus extensiver Tierhaltung bei einem Bodenanteil im Futter von 3% [Weber et al. 2015] (siehe dort S. 114).....	78
Abbildung 10 Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ in Weidelgras- und Grünkohlproben an verschiedenen Standorten in Bayern [Körner et al. 2007]	81
Abbildung 11: Schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für dl-PCB; wichtigste Pfade für die Aufnahme durch den Menschen durch rote Pfeile dargestellt.....	85
Abbildung 12 SCCP-Konzentrationen in Abfällen.....	94
Abbildung 13 SCCP-Konzentrationen in der Luft.....	96
Abbildung 14 SCCP-Konzentrationen in Gewässern	97
Abbildung 15 SCCP-Konzentrationen in Böden.....	98
Abbildung 16 SCCP-Konzentrationen in Sedimenten.....	99
Abbildung 17 SCCP-Konzentrationen in pflanzlichen Biota (Baumnadeln und - rinde).....	100
Abbildung 18 SCCP-Konzentrationen in Fischen.....	101
Abbildung 19 SCCP-Konzentrationen in Meeressäugern.....	102
Abbildung 20 SCCP-Konzentrationen in Vögeln.....	103
Abbildung 21 SCCP-Konzentrationen in Muttermilch	104

Abbildung 22	SCCP: Pfade und Senken.....	106
Abbildung 23	Strukturen ausgewählter Kongenere von Deca-, Octa, Hexa- und Penta-BDE [AT-UBA 2008].....	108
Abbildung 24	Anzahl der Studien mit Daten zu PBDE-Konzentrationen in verschiedenen Umweltkompartimenten [Vonderheide et al. 2008].....	115
Abbildung 25	Häufigkeitsverteilung der PBDE-Kongenere in der BVL-Lebensmittelüberwachung.....	121
Abbildung 26	Tägliche PBDE-Aufnahme durch Inhalation von Luft und Staub Erwachsener in verschiedenen Ländern im Vergleich zur Aufnahme über die Nahrung in verschiedenen Ländern.....	122
Abbildung 27	Schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für PBDE; wichtigste Pfade für die Aufnahme durch den Menschen durch rote Pfeile dargestellt.....	125
Abbildung 28	Strukturformel HBCD.....	126
Abbildung 29	Abschätzung des künftigen jährlichen Anfalls von HBCD in EPS und XPS Abfällen aus dem Baubereich von 2014 bis 2064 (in Tonnen; Quelle [Potrykus et al. 2015]).....	130
Abbildung 30	Schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für HBCD; wichtigste Pfade für die Aufnahme durch den Menschen durch rote Pfeile dargestellt.....	147
Abbildung 31	dl-PCB-Kongenereprofile zweier Emissionsproben.....	158
Abbildung 32	Beispiel für einen Profilabgleich nach der Methode der inneren Normierung.....	159
Abbildung 33	Standardisierte Identitäts-Distanz (SID): X-Y-Plots der Profile.....	160
Abbildung 34	Visualisierung des unbereinigten Referenzprofil-Datenbestandes.....	164
Abbildung 35	Illustration der Datenbereinigungsschritte (Beispiel dl-PCB für „Produkte“).....	165
Abbildung 36	Profil Datensätze für technische PCB-Mischungen in der Referenzprofil-Sammlung.....	166
Abbildung 37	Visualisierung der Subdatenmatrix „technische PCB“ (unbereinigt).....	167
Abbildung 38	Profile der techn. PCB-Mischungen (Indikator-PCB und Homologensummen).....	168
Abbildung 39	Ergebnis der PCA für technische PCB-Mischungen (Homologensummen).....	170
Abbildung 40	Ergebnis der CoDa-PCA (Indikator bzw. dl-PCB) für die bereits anhand der Homologensummen vorgruppierten technischen PCB-Mischungen.....	171
Abbildung 41	Visualisierung der Datenmatrix „techn. PCB, dl-Kongenere“.....	172
Abbildung 42	Ergebnis der CoDa-PCA für alle auswertbaren dl-PCB-Profile.....	173

Abbildung 43 Visualisierung der Referenzprofil-Datenmatrix dl- und Indikator-Kongenerere	174
Abbildung 44 Loading und Score-plot für die ersten beiden Hauptkomponenten aus der PCA CoDa-Analyse	175
Abbildung 45 Zentrale PCB-Profile der Referenz-Klassen „Emissionen“ und „Produkte“	177
Abbildung 46 Normierte Mahalanobis-Distanzen für die Emissionsgruppen (Gesamtdaten).....	179
Abbildung 47 Zentrale Kongenerenprofile der sechs PCDD/F-Emissions-Datengruppen.....	180
Abbildung 48 Kongenerenprofile der Testdaten (Deposition in Nähe Sinteranlage [Cosemans et al. 2011]).....	181
Abbildung 49 Zentrale PCDD/F-Kongenerenprofile der Metallindustrie - Untergruppen	183
Abbildung 50 Profile der ausgewählten Straßenstaubproben [Klees et al. 2015a].....	183
Abbildung 51 Visualisierung der Datenmatrix für PCB-Immission- und Deposition	185
Abbildung 52 Zeitliche Entwicklung der Messorte und PCB-Immission.....	187
Abbildung 53 Zeitliche Entwicklung der Messorte und PCB-Deposition	188
Abbildung 54 Linear geschätzte Trends der PCB-Immission an ländlichen Messorten.....	192
Abbildung 55 Linear geschätzte Trends der PCB-Immission an ländlichen Messorten.....	192
Abbildung 56 Linear geschätzte Trends der PCB-Immission an (vor)städtischen Messorten.....	192
Abbildung 57 Linear geschätzte Trends der PCB-Immission an industriell beeinflussten Messorten.....	193
Abbildung 58 Linear geschätzte Trends der PCB-Deposition an ländlichen Messorten.....	194
Abbildung 59 Linear geschätzte Trends der PCB-Deposition an (vor)städtischen Messorten.....	194
Abbildung 60 Linear geschätzte Trends der PCB-Deposition an industriellen Messorten.....	195
Abbildung 61 Vergleich der linearen mit der nichtlinearen Trendschätzung für den Messort Dortmund.....	196
Abbildung 62 Robust ermittelte zentrale Kongenerenprofile (Indikator-PCB).....	198
Abbildung 63 Lineare Trendauswertung für ländliche Messorte (Immission)	228
Abbildung 64 Lineare Trendauswertung für städtische Messorte (Immission)	228
Abbildung 65 Lineare Trendauswertung für ländliche Messorte (Deposition)	229

Abbildung 66 Lineare Trendauswertung für vorstädtische Messorte (Deposition).....	230
Abbildung 67 Lineare Trendauswertung für vorstädtische/industrieeinflusste Messorte (Deposition, Gesamt-PCB).....	231
Abbildung 68 Lineare Trendauswertung für vorstädtische/industrieeinflusste Messorte (Deposition, dl-PCB).....	232
Abbildung 69 Lineare Trendauswertung für städtische Messorte (Deposition, Gesamt-PCB).....	233
Abbildung 70 Lineare Trendauswertung für städtische Messorte (Deposition, dl- PCB).....	234
Abbildung 71 Lineare Trendauswertung für industrielle Messorte (Deposition, Gesamt-PCB).....	235
Abbildung 72 Geometrische Zusammenhänge zur Ableitung des SID	236

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einsatzgebiete von PCB ([Stroh 2008], Seite 2).....	48
Tabelle 2 Frühere Anwendungsbereiche von PCB in Deutschland - gegliedert nach offenen und geschlossenen Systemen [Behnke et al. 2014].....	48
Tabelle 3: Übersicht zur Relevanz geprüfter Stoffe/Stoffgruppen und deren Relevanz im Forschungsvorhaben (von 1 sehr hohe Relevanz – 3 niedrige Relevanz; 0 – nicht relevant für das Projekt).....	50
Tabelle 4: Anteil (%) der dl-PCB an der PCB-Gesamtkonzentration in Clophen (A-30 bis A-60)- und Aroclormischungen (Ar-1061 bis Ar-1262) nach [Takasuga et al. 2006].....	62
Tabelle 5: Anteil [%] am verbleibenden PCB Bestand aus offenen Anwendungen in Gebäuden in Dänemark (Berechnungen auf Grundlage von [COWI und Grontmij 2013]	65
Tabelle 6: Gesamt-Input PCB-haltiger Abfälle in 1.000 t in Deutschland im Berichtsjahr 2013 unterteilt nach Anlagenart und Abfallschlüsselnummer.....	71
Tabelle 7: SCCP in Produkten [EU-Markt 2016].....	93
Tabelle 8: Chemisch-physikalische Identität von Penta-, Octa- und DecaBDE.....	107
Tabelle 9: Kongenere ausgewählter PBDE [AT-UBA 2008].....	108
Tabelle 10: Zusammensetzung kommerzieller PBDE-Mischungen (in Prozent) ...	109
Tabelle 11: Konzentrationen verschiedener PBDE-Kongenere in Innenraumluft und Staub deutscher Haushalte	117
Tabelle 12: HBCD-Gehalte von Stäuben in Innenräumen nach verschiedenen Autoren.....	131
Tabelle 13: Gemessene HBCD-Konzentrationen in Abfallströmen (Quelle: [Potrykus et al. 2015])	133
Tabelle 14: HBCD-Gehalte in mg/kg von Autoschredderrückständen (ASR) nach verschiedenen Quellen.....	134
Tabelle 15: Übersicht über gemessene HBCD-Konzentrationen in Klärschlamm.	134
Tabelle 16: Übersicht über gemessene HBCD-Konzentrationen in Luft.....	135
Tabelle 17: Übersicht über verschiedene berichtete HBCD-Konzentrationen in tierischen Biota	143
Tabelle 18: Anzahl kontaktierter Institutionen und deren Rückmeldungen.....	150
Tabelle 19: Anzahl kontaktierter Autoren, die Messdaten publiziert haben und deren Rückmeldungen.....	151
Tabelle 20: Quellen, Typen und Anzahl verfügbarer und grundsätzlich geeigneter Messdatensätze	151
Tabelle 21: Qualitätsprüfungskriterien für POP-Daten.....	154
Tabelle 22 In die POP-Dioxin-Datenbank eingespeiste Daten nach Sphäre und Kompartiment.....	154

Tabelle 23 In die POP-Dioxin-Datenbank eingespeiste Daten (einzelwerte und Datensätze) nach Stoffklasse	155
Tabelle 24 Misklassifikationstabelle für die analysierten PCDD/F-Emissionsdaten	178
Tabelle 25 Scores der Testdaten auf die diskriminierten Emissionsgruppen	181
Tabelle 26 Misklassifikationstabelle für die analysierten PCDD/F-Emissionsdaten (Metallindustrie)	182
Tabelle 27 Scores der Testdaten auf die drei Metallindustrie-Gruppen	182
Tabelle 28 Mittlere jährliche Änderungsraten der TEQ-Belastung seit 2005 für Messorte mit Langzeitbeobachtungen (aus [Quass et al. 2015])	189
Tabelle 29: Messort-Klassifizierung für Trendanalysen der PCB-Immissions- und Depositionswerte	190
Tabelle 30 Anzahl der Daten und Messorte sowie mediane PCB-Belastung der analysierten Datengruppen	197
Tabelle 31 Misklassifikation bei der Diskriminanzanalyse der PCB-Immissionsdaten	197
Tabelle 32 Misklassifikation bei der Diskriminanzanalyse der PCB-Depositionsdaten	198

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AN	Auftragnehmer
AT	Österreich (lat.: Austria)
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BFR	Bromierte Flammschutzmittel (engl.: brominated flame retardants)
BG	Bestimmungsgrenze
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BiPRO	Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen
BLAG	Bund-Länder-Arbeitsgruppe
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CoDa	Kompositionsdaten (compositional data)
CP	Chlorparaffine
DB	Datenbank
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DecaBDE	Decabromdiphenylether
DK	Dänemark
dl-PCB	Dioxinähnliche PCB (engl.: dioxin like PCBs)
dw	Trockenmasse (engl.: dry weight)
ECHA	Europäische Chemikalienagentur (engl.: European Chemicals Agency)
EFRA	Europäischer Verband der Flammschutzmittel-Hersteller (eng. European Flame Retardants Association)
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EPS	Expandiertes Polystyrol
FA	Faktorenanalyse
FKZ	Forschungskennzahl
HBCD	Hexabromcyclododecan
HCBD	Hexachlorbutadien
HIPS	High Impact Polystyrene
ID	Identitäts-Distanz
IT	Italien
IUTA	Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.
KSS	Kühlschmierstoffe
LCCP	Langkettige Chlorparaffine (engl.: long chain chlorinated paraffins)
Lfu	Landesamt für Umwelt

LRTAP	Weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (engl.: long-range trans-boundary air pollution)
MAD	Maximal Akzeptierte Distanz
MCCP	Mittelkettige Chlorparaffine (engl.: medium chain chlorinated paraffins)
OctaBDE	Octabromdiphenylether
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PCA	Hauptkomponentenanalyse (principal components analysis)
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzo-p-furane
PCN	Polychlorierte Naphtaline
PE	Polyethylen
PentaBDE	Pentabromdiphenylether
POP	Persistente organische Schadstoffe (engl.: Persistent Organic Pollutants)
POPRC	Persistent Organic Pollutant Review Committee (wissenschaftliches Komitee unter dem Stockholmer Übereinkommen zur Evaluierung zur Listung vorgeschlagenen Chemikalien)
PS-E	Polystyrol, expandiert (Überbegriff für Polystyrol Hartschäume welcher EPS und XPS umfasst)
PVC	Polyvinylchlorid
REACH	EU-Chemikalienverordnung REACH (engl.: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
SCCP	Kurzkettige Chlorparaffine (engl.: short-chained chlorinated paraffins)
SID	Standardisierte Identitäts-Distanz
SÜ	Stockholmer Übereinkommen
TEQ	Toxizitätsäquivalente (engl.: toxic equivalency factor)
UFOPLAN	Umweltforschungsplan
UNECE	Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen (engl.: United Nations Economic Commission for Europe)
XPS	Extrudiertes Polystyrol

Zusammenfassung

Hintergrund und Zielsetzung

POPs

Persistente organische Schadstoffe (engl. Persistent Organic Pollutants, kurz POPs) sind chemische Substanzen, welche nach ihrem Eintrag lange in der Umwelt verbleiben und über Nahrungsketten – insbesondere im Fettgewebe – stark akkumulieren und so schließlich Konzentrationen erreichen, die schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt haben. POPs haben darüber hinaus das Potential zum weiträumigen Transport. Sie können sich über Luft und Meeresströmungen weltweit verbreiten. Zu den POPs zählen unter anderem polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD, PCDF), polychlorierte Biphenyle (PCB), dl PCB und in jüngerer Zeit auch persistente Ersatzstoffe für PCB, wie chlorierte Paraffine, insbesondere kurzkettige Chlorparaffine (engl. short chain chlorinated paraffins – SCCP).

Das Stockholmer Übereinkommen zu persistenten organischen Schadstoffen und das POP-Protokoll unter dem UNECE LRTAP-Übereinkommen erkennen die besondere Problematik von POPs und die Notwendigkeit an, internationale Aktivitäten mit Blick auf POPs mit dem Ziel zu unternehmen, Produktion, Verwendung und Freisetzungen von POPs zu reduzieren bzw. zu beenden.

Ersatzstoffe

Mit der Erkenntnis negativer Auswirkungen von Chemikalien mit POP-Eigenschaften auf Mensch und Umwelt begann der Einsatz von Ersatzstoffen. Es wurde festgestellt, dass die Ersatzstoffe ähnlich gefährliche Eigenschaften wie die zu ersetzenden Stoffe haben können. Ersatzstoffe wie Chlorparaffine und bestimmte bromierte Flammenschutzmittel wie polybromierte Diphenylether und HBCD kommen bereits, ähnlich wie PCN, PCB und Dioxine, ubiquitär in der Umwelt vor.

Handlungsbedarf

Deutschland hat in den letzten Jahren verstärkt Aktivitäten bezüglich POPs entwickelt, um ihre Quellen und Senken zu identifizieren und die Gefahren durch die POPs zu reduzieren.

Ziel der Aktivitäten in Form mehrerer Fachgespräche und Studien war es, neue Erkenntnisse über Quellen und Eintragspfade, und damit Ursachen der Belastung von Umwelt und Lebensmitteln mit Dioxinen und PCB sowie Möglichkeiten zur Verringerung der Belastung zu erlangen. Zusätzlich wurden Senken und das Verhalten der POPs und ihrer Ersatzstoffe untersucht.

Bund und Ländern liegen Untersuchungsergebnisse zu PCDD/F, PCB und dioxinähnlichen PCB sowie weiteren chlororganischen Verbindungen aus Monitoring- und Überwachungsprogrammen sowie anlassbezogenen Projekten vor, die für die Ursachenaufklärung von Belastungen und Pfadbetrachtungen eine wertvolle Datenbasis bilden. In Deutschland wird die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder gepflegt, in die Daten von Vorläuferprojekten eingepflegt wurden und die zur Ursachenaufklärung herangezogen werden kann.

Die Aufklärung der Ursachen für Dioxin-, PCB- und deren Ersatzstoffeinträge in die Umwelt und somit in die Nahrungskette stellt nach wie vor ein komplexes Problem mit erheblichem Klärungsbedarf dar. Die Ergebnisse der durchgeführten Aktivitäten zeigen, dass noch erheblicher Forschungsbedarf bezüglich der Quellen, Pfade, Senken, Ursachen der Einträge in Mensch und Umwelt, Verbleib in der Umwelt von POPs und deren Ersatzstoffen, deren Verhalten und des Handlungsbedarfs besteht.

Dies gilt insbesondere für PCB-Ersatzstoffe, da hier immer noch ein großer Mangel an Informationen und pfadbezogener Ursachenaufklärung besteht. Insbesondere fehlt es immer noch an Messdaten

und zugehörigen Metadaten aus der Technosphäre (z.B. Produkte, Gemische, Erzeugnisse, Bedarfsgegenstände), um mögliche Schadstoffquellen identifizieren und das Risiko für Umwelt und Mensch zukünftig verringern zu können.

Die aktuelle atmosphärische Hintergrundbelastung und daraus folgende Belastung von Umweltkompartimenten verdeutlicht, dass auch weiterhin nach bislang unterschätzten und unbeachteten Quellen und Eintragungspfaden insbesondere von dl-PCB in die Umwelt und in die Nahrungskette gesucht werden muss.

Im vorliegenden Bericht werden neben den dl-PCB auf Grundlage von Vorrecherchen die als besonders relevant erachteten PCB-Ersatzstoffe SCCP, PBDE und HBCD genauer betrachtet.

Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Hauptziel des Projektes ist es, die vorhandene Wissensgrundlage zu POPs und besonders zu deren Ersatzstoffen zu erweitern. Mögliche Quellen insbesondere von dl-PCB und PCB-Ersatzstoffen sowie weiterer ausgewählter POPs sollen identifiziert und deren Verbleib in der Umwelt untersucht werden. Das Projekt soll dazu beitragen, zukünftig Schadstoffquellen und Kontaminationsursachen besonders von der Umwelt aber auch von Lebensmitteln leichter ausfindig zu machen, eine zügige Ursachenaufklärung zu ermöglichen und damit das Belastungsrisiko von POPs und deren Ersatzstoffen in die Umwelt zu verringern. Der Fokus der zu untersuchenden Kompartimente liegt dabei auf der Technosphäre, der Luft (Immission, Deposition und Emission) und pflanzlichen Biota. Die im Laufe des Projektes akquirierten und priorisierten Daten (inklusive Metadaten), sollen den Bestand der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder erweitern. Zu diesem Zweck sollen diese qualitätsgesichert in die POP-Dioxin-Datenbank überführt werden.

Wissenstand zur Belastung der Umwelt mit PCB und ausgewählten Ersatzstoffen

DL-PCB (PCB)

Ursache der Umweltbelastung

Die Belastung der Umwelt erfolgt über die Atmosphäre und wird vor allem aus ehemals kommerziell hergestellten PCB-Mischungen verursacht. Die Belastung der Atmosphäre stammt zum größten Teil aus Primäremissionen und nicht aus der Re-emission aus Böden oder Pflanzen. Die ungewollte Herstellung von dl-PCBs z.B. aus thermischen oder chemischen Prozessen wird als vergleichsweise gering eingeschätzt.

Kommerzielle PCB-Mischungen wurden in geschlossenen Systemen z.B. als Isolieröle bzw. offen z.B. in Fugenmassen oder Anstrichen verwendet. Aktuelle Emissionen aus der ehemaligen Anwendung von PCBs in geschlossenen Anwendungen werden als gering erachtet, weil die PCB aus diesen Anwendungen zum größten Teil bereits systematisch entsorgt wurden oder nicht mehr rückholbar in die Umwelt gelangt sind. Sie können heute allerdings noch als lokale Quelle relevant sein und (zu einem als gering eingeschätzten Anteil) zur Gesamtbelastung der Atmosphäre beitragen (siehe z.B. [Klees et al. 2015a; Klees et al. 2015b]).

Die PCB Emissionen mit der heute größten Relevanz resultieren laut [Weber et al. 2015] aus den ehemaligen offenen Anwendungen, welche heute noch in Gebäuden und sonstigen Bauwerken enthalten sind. Weber et al. begründen ihre Einschätzung plausibel und schätzen, dass 50 bis 80 % der in offenen Anwendungen eingesetzten PCB Mengen noch heute im Verkehr sind. Nach Einschätzung des Projektteams dürften die Mengen eher im unteren Bereich dieser Abschätzung oder sogar darunter liegen. Ein entsprechendes Inventar für PCBs aus offenen Anwendungen in Gebäuden und sonstigen Bauwerken, welches eine Grundlage für eine verlässliche Abschätzung liefern könnte, liegt für Deutschland nicht vor. Weiterhin gehen Weber et al. von Freisetzungsraten von PCB aus Gebäuden von etwa 0,06% pro Jahr aus. Sie belegen dies mit entsprechenden Freisetzungsraten, die von

[Sundahl et al. 1999] und [Csiszar et al. 2014] und in eigenen Untersuchungen von [Weber et al. 2015] berichtet wurden. Um die Verlässlichkeit der jährlichen Emissionsrate zu verbessern, wären weitere Informationen hilfreich.

Die vorliegenden Informationen legen nahe, dass die noch in Verkehr befindlichen PCB haltigen Materialien aus der offenen Anwendung (Fugenmassen und Anstriche) die aktuell wichtigste Belastungsquelle für die Atmosphäre und weiterer Umweltkompartimente darstellt. Dies wird durch erhöhte Belastungswerte in und um belastete Gebäude und Gebäudekomplexe und Städte bestätigt (siehe z.B. [Diefenbacher et al. 2016] und [Weber et al. 2015]). PCB emittieren aus Gebäudefugen und Anstrichen langsam und kontinuierlich. Sie können ebenfalls, bei unsachgemäßen Sanierungs- und Abbrucharbeiten, z.B. durch Abschleifen und Abstrahlen PCB-haltiger Materialien, in erhöhtem Maße freigesetzt werden. Grundsätzlich stellen Bau- und Abbruchabfälle, die PCB enthalten, eine potentielle Quelle für die Belastung der Umwelt mit PCB dar. Solche Abfälle sind als gefährliche Abfälle einzustufen und entsprechend zu behandeln.

In den USA fanden [Hu und Hornbuckle 2010] PCB in organischen Azo- und Phthalocyanin-Farbpigmenten. Die Autoren vermuten chlorierte Lösemittel im Herstellungsprozess dieser Farbpigmente als Ursache der Entstehung von PCB. Laut [Weber et al. 2015] können auch die im Herstellungsprozess verwendeten Pigmente selbst belastet sein¹. In welchem Umfang PCB in bestimmten Farbpigmenten in Deutschland vorkommen und ob dies auch für Punktquellen in Deutschland relevant sein könnte (z.B. Betriebe die entsprechende Farben herstellen oder verwenden) ist unklar.

Status der Umweltbelastung

Durch historische Einträge gelangten PCB überwiegend über die Atmosphäre in die verschiedenen Umweltkompartimente. Sie sind dort überwiegend in Böden und Sedimenten gespeichert aber auch in pflanzlichen und tierischen Biota enthalten. An Standorten die von einer dl-PCB-Quelle beeinflusst werden, sind erhöhte Werte möglich. Messergebnisse belegen die Gegenwart von dl-PCB in der Atmosphäre, Böden, Sedimenten, Pflanzen und Tieren. Die Bioakkumulierbarkeit der dl-PCB führt zu einer Anreicherung in der Nahrungskette. Was die Belastung tierischer Biota durch dl-PCB betrifft, so nahm der Gehalt an dl-PCB zwar ab, aber bewegt sich zum Teil immer noch auf hohem Niveau, beispielsweise in Meerestieren oder in Wildschweinen. In etwa seit der Jahrtausendwende lässt sich kein eindeutiger allgemeiner Trend der dl-PCB Belastung in Deutschland feststellen.

Pfade

PCB aus primären Quellen gelangen über atmosphärische Deposition in Böden und auf die Oberflächen von Pflanzen. Niederchlorierte PCB-Kongenere haben kürzere Lebenszeiten in der Luft, so dass sich beim atmosphärischen Transport das anteilige Verhältnis zugunsten der höher chlorierten PCB verschiebt.

Eine Exposition von Pflanzen über die Gasphase durch eine Revolatilisierung von dl-PCB aus Böden ist beschränkt und sinkt mit zunehmendem Chlorierungsgrad der Kongenere. Dieser Prozess spielt nur für niederchlorierte PCB-Kongenere eine gewisse Rolle. Ein Transfer von dl-PCB auf Pflanzen kann allerdings über die trockene Deposition von belasteten Bodenpartikeln erfolgen, sowie über den Transport von Partikeln in Regen- und Spritzwasser. Aufnahmemechanismen für dl-PCB in Pflanzen sind artspezifisch. Ergebnisse zu Gras indizieren, dass höher chlorierte PCB-Kongenere länger in Gras verbleiben. Es ist möglich, dass sie daher z.B. von Schafen oder Rindern bevorzugt mit der Nahrung aufgenommen werden. Untersuchungen an Weidelgras zeigen, dass der Transfer für dl-PCB effizienter ist als für PCDD/F. Die dl-PCB tragen hierbei einen ähnlich relevanten Anteil zum Gesamt-TEQ der Pflanzen bei wie die PCDD/F.

¹ Siehe [Weber et al. 2015] u.A. Kapitel 9.3.5.1

Bei tierischen Biota spielt je nach Art die Aufnahme von dl-PCB über kontaminierten Boden, sowie über die Nahrung in Form pflanzlicher (z.B. Gras) oder tierischer Biota (Räuber) eine Rolle.

Die dl-PCB-Aufnahme durch den Menschen erfolgt zu über 90% über tierische Lebensmittel wie Fleisch, Eier und Milch. In Lebensmitteln tierischen Ursprungs, beispielsweise von Rind, Schaf und Legehennen weisen insbesondere Tiere aus extensiver Haltung hohe Belastungswerte auf.

Abbildung 11 zeigt eine schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für dl-PCB ausgehend von den primären Quellen der Technosphäre (heute u.U. insbesondere PCB aus offenen Anwendungen aber auch aus relevanten Industrieanlagen). Die nach derzeitigem Erkenntnisstand wichtigsten Pfade für die Aufnahme durch den Menschen sind durch rote Pfeile dargestellt.

Sich ergebender Forschungs- und Handlungsbedarf bezüglich dl-PCB ist in Kapitel 3.1.3 formuliert.

SCCP (CP)

Ursache der Umweltbelastung

Die Belastung der Umwelt mit SCCP stammt aus deren Verwendung in der Technosphäre. Im Allgemeinen sind Herstellung, Lagerung, Transport und industrieller Einsatz von SCCP und SCCP-haltigen Produkten als mögliche Quellen relevant. Auch wenn der direkte Einsatz von SCCP in Europa in den letzten Jahren stark gesunken ist (derzeit nur noch in Gummiförderbändern für den Untertagebergbau und Dicht- und Klebstoffen eingesetzt), werden SCCP immer in einer Reihe unterschiedlicher Produkten noch auf dem Europäischen Markt nachgewiesen (überwiegend in importierten Produkten). Des Weiteren stellen Abfälle, Recyclate und recycelte Erzeugnisse mögliche Quellen für SCCP dar. Es sind jedoch nur wenige Messergebnisse zu SCCP Gehalten in Abfällen und Recyclaten verfügbar.

Der Hauptpfad für die Ausbreitung von SCCP ist die Luft. Als weitere wichtige Pfade werden in der Literatur Abwasser und Wasser genannt. Lebensmittel werden in der Regel als Hauptursache der Exposition des Menschen angesehen, doch auch Inhalation (von Innenraumluft) und dermale Aufnahme können wichtige SCCP Expositionspfade sein.

Status der Umweltbelastung

SCCP kommen in der Umwelt weit verbreitet vor. Sie wurden in allen Regionen der Erde in der Atmosphäre nachgewiesen, mit den höchsten gemessenen Konzentrationen in Asien. Mehrere Literaturstudien zu SCCP Vorkommen in unterschiedlichen Umweltkompartimenten bestätigen die weite Verbreitung von SCCP in der Umwelt. SCCP wurden in ähnlichen Konzentrationen wie andere bekannte POP-Substanzen in der Arktis nachgewiesen. Verglichen mit Dioxinen oder PCBs, liegen jedoch vergleichsweise wenige Informationen zu SCCP Gehalten in der Umwelt vor. Es existieren nur wenige Langzeitstudien/Monitoringstudien für SCCP. Trotz teilweise zeitlich abnehmender Konzentrationen ist ein allgemein rückläufiger Trend der SCCP Gehalte nicht feststellbar.

Die begrenzte Informationsgrundlage zum Status der Umweltbelastung ist möglicherweise u.a. auf die schwierige Analytik von CP zurückzuführen. Insbesondere bestehen Unsicherheiten bei der Bestimmung von SCCP in Gegenwart anderer CP. Im Allgemeinen existieren nur wenige Studien zu MCCP und LCCP. Die quantitative Analyse von SCCP in Gegenwart von MCCP wird derzeit als sehr problematisch angesehen.

Pfade

Aus den Quellen der Technosphäre gelangen SCCP nach kurzer Zeit aus der Atmosphäre oder über Abwasser in Gewässer und Boden. Es wird weiter angenommen, dass SCCP über den Boden in pflanzliche Biota und dann tierische Biota gelangen und insbesondere über die Nahrungsaufnahme zur Ex-

position des Menschen führen (siehe Abbildung 22). Weitere mögliche Expositionswege für Menschen sind die dermale Aufnahme über SCCP haltige Produkte und die Inhalation von SCCP über die Luft und/oder Hausstaub (siehe Abbildung 22).

Sich ergebender Forschungs- und Handlungsbedarf bezüglich SCCP ist in Kapitel 3.2.3 formuliert.

PBDE

Ursache der Umweltbelastung (Quellen)

Es gibt keine natürlichen PBDE Quellen. Die Ursache der Belastung von Mensch und Umwelt mit PBDE liegt in der globalen Verwendung von kommerziellen PBDE-Mischungen in erheblichen Mengen bis in die Gegenwart. PBDE wurden aus der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von PBDE-haltigen Produkten sowie dem Umgang mit den resultierenden Abfällen in die Umwelt eingetragen und kommen weit verbreitet in den Umweltkompartimenten vor.

Die wichtigsten technischen PBDE-Gemische sind kommerziell verfügbares PentaBDE, OctaBDE und DecaBDE. Das Inverkehrbringen von PentaBDE und OctaBDE ist in der EU verboten. Kommerzielle Penta- und OctaBDE Mischungen werden daher bereits seit längerem nicht mehr verwendet. Die meisten gebrauchten Penta- und OctaBDE haltigen Produkte sind bereits in der Vergangenheit als Abfall angefallen und behandelt/entsorgt worden. Es ist nicht zu erwarten, dass Penta- und OctaBDE in größeren Mengen noch in Recyclaten und recycelten Erzeugnissen vorkommt. Die Relevanz in der Technosphäre wird in den kommenden Jahren noch weiter sinken. DecaBDE wird fortgesetzt als Flammschutzmittel bei Elektro- und Elektronikgeräten und Textilien in großem Umfang eingesetzt, wobei die Verwendungsmengen in Europa bereits deutlich zurückgehen. Dies trägt zur andauernden Emission von DecaBDE, und durch abiotische und biotische Debromierung, zum fortgesetzten Eintrag niedriger chlorierter BDE in die Umwelt bei. Emissionsquellen der Technosphäre sind insbesondere Herstellung, Lagerung, Transport und Verwendung von DecaBDE und DecaBDE-haltigen Produkten, Abfällen und Recyclaten. Da DecaBDE bereits als POP-Kandidat zur Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen vorgeschlagen ist, kann angenommen werden, dass die Relevanz in den kommenden Jahren weiter sinken wird.

Status der Umweltbelastung

Die Gegenwart von PBDE in sowohl biotischen als auch abiotischen Proben belegt ihr ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt. Verschiedene Kongenere wurden in Luft, Klärschlamm, Sedimenten, Böden, Wasser, aquatischen Organismen (Wale, Delphine, Robben und Fischen), Vögeln (die sich von Fischen ernähren), Raubvögeln, menschlichem Blut, Fettgewebe und Muttermilch nachgewiesen. In biotischen Proben wurden mehrheitlich nieder-bromierte Penta- und OctaBDE Kongenere nachgewiesen. Ursachen hierfür sind wahrscheinlich die hohe Bioverfügbarkeit, ihr Potenzial für Bioakkumulation sowie die Degradation höher bromierter BDEs zu niedriger bromierten Verbindungen (Debromierung). Bei der Debromierung von DecaBDE in der Umwelt entstehen toxisch und bioakkumulativ kritischere Kongenere.

Im bayerischen Alpenraum wurde festgestellt, dass die PBDE-Depositionsraten in den Jahren 2008 bis 2010 deutlich höher (Faktor 1,5 bis 2,5) als in den Jahren 2005 bis 2007 waren. Es wird allerdings generell angenommen, dass die PBDE-Belastung der Luft in den nächsten Jahren proportional zum Vorkommen in Produkten sinken wird. Im Vergleich zu den primären Emissionsquellen sind die sekundären PBDE-Emissionen aus kontaminierten Böden und Oberflächengewässern vernachlässigbar. Für Böden, Sedimente und Pflanzen deuten die vorliegenden Informationen auf sinkende PBDE Belastungswerte hin (Ausnahme: DecaBDE). Die PBDE-Konzentrationen sowohl im Menschen als auch in tierischen Biota unterliegen i.d.R. ansteigenden Trends.

Pfade

Emissionsquellen der Technosphäre sind die Herstellung, Lagerung, Transport und Verwendung von DecaBDE und DecaBDE-haltigen Produkten, Abfällen und Recyclaten. Aus der Technosphäre erfolgt die Ausbreitung in der Umwelt insbesondere über die Luft aber auch über Wasser und Abwasser in die weiteren Umweltkompartimente. Generell sind alle PBDE stark lipophil und hydrophob. Das führt u.a. zu höheren Auffindungsraten insbesondere in Fetten in der Nahrungskette und an festen Partikeln. Die Verbreitung der PBDE in der Umwelt über kurze und weite Strecken ist durch deren Präsenz in den Umweltkompartimenten auch in entlegenen Regionen nachgewiesen. Durch abiotische und biotische Debromierung von DecaBDE entstehen in der Umwelt fortgesetzt niedriger bromierte BDE.

Atmosphärische Deposition ist ein wichtiger Pfad für die Belastung von Böden und pflanzlichen Biota. Es wird angenommen, dass die pflanzlichen Biota die Kontamination der atmosphärischen Gasphase widerspiegeln. Pflanzen nehmen PBDE auch über den Boden auf. Untersuchungen zum Aufnahmemechanismus von PBDE bei Pflanzen weisen auf artspezifische Unterschiede hin. Die Nahrungsaufnahme von kontaminiertem Pflanzengewebe kann ein wichtiger Expositionspfad sein. Generell können PBDE über die Pflanzen in die Nahrungskette und in Tiere gelangen, wo sie sich hauptsächlich in Fettgewebe anreichern.

Verschiedene Arten der Humanexposition für PBDE sind bekannt. Zu diesen zählen Nahrungsaufnahme, Inhalation kontaminierter Luft, Aufnahme von Staub insbesondere von Hausstaub und dermale Aufnahme. Die hauptsächlichste Exposition des Menschen erfolgt durch die Aufnahme von Nahrungsmitteln sowie über Produkte, die PBDE enthalten. Insbesondere Nahrungsmittel, die einen hohen Fettgehalt aufweisen wie z.B. Fisch, Fleisch oder Milchprodukte, enthalten erhöhte PBDE-Konzentrationen.

Aus Erzeugnissen und Abfällen können Partikel entstehen oder ausgewaschen werden oder PBDE verflüchtigen während der Nutzungs- und Abfallphase. Inhalation von Innenraumlufte, von Staub und direkter Hautkontakt führen zur Aufnahme von PBDE in den menschlichen Organismus. Die Exposition über Innenraumlufte kann bei besonderen Expositionssituationen (z.B. am Arbeitsplatz, in Elektromärkten oder Elektrorecyclinganlagen) relevant sein. Die einzelnen Pfade und deren Bedeutung für die Belastung des Menschen mit PBDE können sich je nach Verbindung/Zusammensetzung und Individuen innerhalb einer Region bereits unterscheiden. Die Aufnahme von PBDE in Deutschland durch die Pfade Staub und Innenraumlufte scheint deutlich geringer zu sein als in anderen EU-Ländern und weltweit.

Abbildung 27 zeigt eine schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für PBDE ausgehend von den primären Quellen der Technosphäre. Die nach derzeitigem Erkenntnisstand wichtigsten Pfade für die Aufnahme durch den Menschen sind durch rote Pfeile dargestellt.

Sich ergebender Forschungs- und Handlungsbedarf bezüglich PBDE ist in Kapitel 3.3.3 formuliert.

HBCD

Ursache der Umweltbelastung

Es gibt keine natürlichen HBCD-Quellen. Die Ursache der Belastung von Mensch und Umwelt liegt in der globalen Verwendung von HBCD in erheblichen Mengen seit den 1960er Jahren bis in die Gegenwart. Aktuell gehen die Verwendungsmengen in Deutschland, Europa und global zurück. Die Verwendung wird in naher Zukunft global beendet werden. HBCD wurde aus der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von HBCD haltigen Produkten sowie dem Umgang mit den resultierenden Abfällen in die Umwelt eingetragen und kommt weit verbreitet in den Umweltkompartimenten vor. Die Hauptanwendung als Flammschutzmittel in geschäumten Dämmstoffplatten begann in den 1980er Jahren. Daneben wurde HBCD in Verpackungen, Elektrogeräten und Textilien verwendet. Selbst wenn HBCD künftig nicht mehr eingesetzt wird, kann das Vorkommen der entsprechenden Produkte

in den Abfallströmen insbesondere aus langlebigen Bauprodukten noch lange in der Zukunft als Ursache der Umweltbelastung von Bedeutung sein.

Status der Umweltbelastung

Besonders hohe Konzentrationen wurden in höheren Trophieebenen nachgewiesen. So wurde HBCD z.B. in marinen Säugern, Wanderfalken und Fischen in erheblichen Konzentrationen gemessen. HBCD ist in der arktischen Umwelt ubiquitär vorhanden. In zahlreichen Studien werden i.d.R. zeitlich ansteigende Trends berichtet. Entsprechend der höheren Verwendungsmengen von HBCD in Europa sind die in der Umwelt gefundenen Konzentrationen in Europa höher als in Nordamerika oder im Asia-tisch-Pazifischen Raum. Grundsätzlich variieren die gefundenen Umweltkonzentrationen. Sie sind in der Nähe von Punktquellen (Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von HBCD) und im urbanen Raum in der Regel höher als in Hintergrundbelastungssituationen.

Pfade

HBCD emittiert aus den Quellen der Technosphäre in Luft und Wasser und wird über kurze und weite Strecken in weitere Umweltmedien transportiert. Der Großteil des in der Luft befindlichen HBCD absorbiert an Partikel und nur ein kleiner Anteil befindet sich in der Gasphase. Die Wasserlöslichkeit der HBCD Stereoisomere nimmt in der Reihe α -HBCD, β -HBCD und γ -HBCD ab. HBCD akkumuliert und reichert sich in Nahrungsketten an. Während technische Gemische überwiegend γ -HBCD aber auch α -HBCD und β -HBCD enthalten, liegen in der Umwelt wegen verschiedener Gründe häufig andere Verhältnisse vor: In der Luft findet sich häufig überwiegend α -HBCD und γ -HBCD, in Wasser überwiegend α -HBCD (höchste Löslichkeit), in Böden und Sedimenten überwiegend γ -HBCD, in tierischen Biota und Menschen dominiert α -HBCD.

Die Exposition des Menschen und anderer Biota erfolgt durch die Aufnahme von HBCD über Nahrung, Staub, Luft, Textilien, EPS- und XPS-Produkte sowie elektronische Geräte. Die Aufnahme kann dermal, oral und durch Inhalation von Partikeln oder Gasen erfolgen. Für die Exposition von Menschen am Arbeitsplatz sind insbesondere die direkte dermale Aufnahme und die Inhalation von Staub von Belang. Die allgemeine Exposition von Menschen erfolgt insbesondere über fetthaltige Nahrungsmittel tierischen Ursprungs wie Fleisch und Fisch. Auch Eier und Gemüse können zur Exposition beitragen. Für Kinder die gestillt werden, erfolgt die wesentliche Exposition über die Muttermilch. Neben der nahrungsbezogenen Exposition wird auch die Aufnahme von HBCD über Innenraumluft und insbesondere von Staub als relevant angesehen.

Abbildung 30 zeigt eine schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für HBCD ausgehend von den primären Quellen der Technosphäre. Die nach derzeitigem Erkenntnisstand wichtigsten Pfade für die Aufnahme durch den Menschen sind durch rote Pfeile dargestellt.

Sich ergebender Forschungs- und Handlungsbedarf bezüglich HBCD ist in Kapitel 3.4.3 formuliert.

Recherche, Evaluierung und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Neben der Aktualisierung der Wissensbasis wurde im Vorhaben auch angestrebt, den in der POP-Dioxin-Datenbank vorhandenen Datenbestand zu Gehalten von PCB- und PCB-Ersatzstoffen zu erweitern. Aufbauend auf einer umfassenden Literaturrecherche wurden hierfür Behörden, Forschungsinstitute und Autoren entsprechender Fachartikel kontaktiert und um Datenbereitstellung gebeten.

Der Schwerpunkt dieser Anfragen lag auf Kompartimenten der Techno- und Geosphäre (Luft, pflanzliche Biota, Produkte, Abfälle, Klärschlamm, Abwasser). Daten zu Humanproben und Lebensmitteln wurden nicht abgefragt. Zusätzlich zu den PCB und PCB-Ersatzstoffen (CP, PBDE, HBCD) wurden auch PCDD/F mit berücksichtigt, wenn diese im Zusammenhang mit einer der anderen Stoffklassen

aus den gleichen Proben bestimmt worden waren. Der geographische Fokus lag dabei auf Deutschland und Europa, in Einzelfällen wurden aber auch Daten aus den USA oder Asien berücksichtigt.

Insgesamt wurden Daten von ca. 1.800 Proben erfasst, wovon die Mehrzahl (ca. 1.100) aus Immissions- und Biomonitoringprogrammen stammte. Jeweils mehr als 100 Proben waren weiterhin den Kompartimenten Deposition, Klärschlamm und Innenraumluft zugeordnet, die restlichen Proben (Anzahlbereich 11 bis 97) verteilten sich auf die anderen Kompartimente. Bezogen auf die Stoffgruppen lieferten alle Proben zusammengekommen 20.990 PCB-Werte, 11.799 Werte PCDD/F-Werte sowie 2.588 Werte zu PCB-Ersatzstoffen.

Statistische Datenauswertung

Ein weiterer Fokus des Vorhabens lag auf der Erprobung spezieller multivariater Auswerteverfahren auf der Basis der Zusammensetzungsprofile von Einzelproben bzw. Probengruppen. Hierzu wurden einerseits Verfahren gesucht, die einen Ähnlichkeitsabgleich zwischen Einzelproben, beispielsweise zwischen einer kontaminierten Umweltprobe und der Zusammensetzung potentieller sekundärer Quellen erlauben. Andererseits widmeten sich die Untersuchungen der Fragestellung, ob man größere Datenbestände hinsichtlich bekannter Unterscheidungsmerkmale anhand ihrer typischen Zusammensetzungen voneinander unterscheiden kann.

Für die Einzelprobenabgleiche wurde zum einen auf ein spezielles Distanzmaß, die sogenannte „Standardisierte Identitäts-Distanz“ zurückgegriffen, die kürzlich im Zusammenhang mit ähnlichen Fragestellungen in der Feinstaubanalytik vorgestellt wurde [Belis et al 2015, Pernigiotti et al, 2016]. Diese spezielle Distanzberechnung erlaubt es, auch in erster Näherung die geschätzte Gesamtunsicherheit der zu vergleichenden Profile zu berücksichtigen. Darüber hinaus ist sie unempfindlich gegenüber unvollständigen Profilen. Durch Festlegung einer geeigneten Bezugsgröße lässt sich schließlich einen Wertebereich für die Distanz zwischen 0 (maximale Unähnlichkeit) und 1 (Identität) festlegen, der eine Aussage über die prozentuale Übereinstimmung der verglichenen Profile erlaubt.

Als eine weitere Möglichkeit des Profilabgleichs wurden verschiedene Korrelationsverfahren betrachtet. Dabei zeigte sich, dass eine Kombination der bekannten Pearson-Korrelation, die sehr empfindlich auf eine ungleichmäßige Verteilung der Daten innerhalb des Konzentrationsbereiches der Profilkomponenten bzw. auf hohe Ausreißer reagiert mit robusteren Korrelationsverfahren (Spearman-Rang der Daten-Korrelation und Quadranten-Korrelation) vorteilhaft für die Beurteilung der Profilübereinstimmung sein kann. Da sich auch die Korrelationskoeffizienten zwischen 0 und 1 bewegen, ist hiermit unmittelbar eine Aussage zur prozentualen Übereinstimmung zweier Profile möglich.

Die zuvor erwähnten Distanz- bzw. Ähnlichkeitsmaße berücksichtigen allerdings nicht, dass es zur statistischen Analyse von Probenzusammensetzungen mittlerweile spezielle Verfahren gibt, die unter dem Oberbegriff „Kompositionsdatenstatistik (CoDa-Statistik)“ zusammengefasst werden können. CoDa Verfahren nutzen entweder spezielle Ähnlichkeits-Metriken, wie z.B. die Aitchison-Distanz, oder der Analyse mit herkömmlichen Auswerteverfahren vorgelagerte Datentransformationen (Logratio-Funktionen). Hierzu zählen die Transformation in centered logratio (clr)-Koeffizienten (unter Beibehaltung der ursprünglichen Anzahl der Profilkomponenten) und die Transformation in isometrischen logratio (ilr)-Koordinaten (unter Verminderung der Variablenzahl um 1). Für die Anwendung dieser Datentransformationen in Zusammenhang mit standardmäßigen multivariaten Verfahren wie Principal Components Analysis (PCA), Clusteranalysen und Diskriminanzanalysen (DA) stehen in der Programmierumgebung „R“ ausgearbeitete Funktionspakete zur Verfügung. Diese berücksichtigen z. T. zusätzlich Schätzverfahren, die robust gegenüber (Kompositions)ausreißern sind.

Im Rahmen des Vorhabens wurden die CoDa-basierten Verfahren auf verschiedene Datenbestände angewendet:

- ▶ Mittels CoDA-PCA wurden die in der POP-Dioxin-Datenbank als „Referenzprofile“ abgelegten Profildaten von technischen PCB-Mischungen (Aroclor, Kaneclor, Clophene, Chlorofen und Sovol) daraufhin untersucht, ob sie sich in wenige Grundtypen entsprechend dem Chlorierungsgrad zusammenfassen lassen. Dies war möglich für jene Profile, für die Daten zu den Indikator-PCB und/oder PCB-Homologensummen vorliegen. Die Analyse der Profile, für die ausschließlich Informationen zu den dl-PCB vorhanden sind, ergibt die PCA eine vom Chlorierungsgrad unabhängige, separate Gruppierung.
- ▶ Der gesamte Bestand der „PCB-Referenzprofile“² wurde zusammen mit den verfügbaren Profilen von thermischen Emissionsquellen einer CoDa-basierten Diskriminanzanalyse bezogen auf die beiden unterzogen. Es zeigte sich, dass eine Unterscheidung der thermischen Emissionsprofile von den nicht-thermischen Profilen in Produkten und Zubereitungen mit relativ geringer Fehlerquote möglich ist. Eine weitergehende Diskriminierbarkeit innerhalb dieser beiden Klassen (thermische/nicht-thermische Profile) scheitert allerdings an der geringen Zahl an PCB-Messdaten für die meisten der vorhandenen Untergruppen
- ▶ Eine weitere CoDa-basierte Diskriminanzanalyse wurde mit den thermischen PCDD/F-Emissionsprofilen durchgeführt. Hintergrund war die Fragestellung, ob sich die Zusammensetzungen der Profile für vordefinierte Emissions-Gruppen (Anlagen der Metall-Industrie, Feuerungsanlagen, Zementanlagen, Krematorien, Hausbrandfeuerungen, Sonstige) genügend unterscheiden, um ggf. für kontaminierte Umweltproben Aussagen zu dem wahrscheinlichsten Verursacher zu ermöglichen. Das Ergebnis der CoDa-LDA zeigte relativ hohe Misklassifikationsraten von über 50% für alle Verbrennungsprozesse; lediglich für Metallindustrie- und Zementanlagen konnten Misklassifikationen von weniger als 25% erzielt werden. Ein Testfall mit Depositionsdaten, die im unmittelbaren Umfeld einer Eisenerzsinteranlage angefallen waren ergab entsprechend eine hohe Zuordnungswahrscheinlichkeit dieser Proben zur „Metall“-Gruppe, und speziell auch zur Untergruppe der Sinteranlagen. Im Gegensatz dazu konnten stärker durch Mischquellen beeinflusste Straßenstaubproben, selbst in der Nähe von industriellen Anlagen gewonnen, nicht eindeutig einer bestimmten Emissionsgruppe zugeordnet werden.
- ▶ Schließlich wurde auch der insgesamt sehr umfangreiche Datenbestand der Indikator-PCB-Immissions- und Depositionsmessungen daraufhin untersucht, ob sich klare, CoDa-statistisch unterscheidbare Profile für Proben ergeben, die an unterschiedlichen Messort-Typen (ländlich, städtisch, industriell) erhoben worden sind. Die Misklassifikationsraten von 37% bis 58% der CoDa-LDA zeigten jedoch, dass die Messort-Typisierung kein gutes Unterscheidungsmerkmal darstellt. Allenfalls lassen sich Proben aus dem ländlichen Bereich von solchen, die durch städtische/industrielle Quellen beeinflusst sind, diskriminieren.

In Ergänzung zu den speziellen CoDa-Auswertungen wurden die PCB-Immissions- und Depositionsdaten einer Trendauswertung (Zeitraum 1990 bis 2013) unterzogen. Auch für diese Auswertungen wurde für quantitative Ergebnisse eine robuste lineare Trendschätzungsfunktion (Theil-Sen-Verfahren) angewendet. Die Trendermittlung wurde einerseits Messortspezifisch, andererseits anhand der nach Stationstypus (ländlich/städtisch/industriell) aggregierten Daten durchgeführt.

Bedingt durch vergleichsweise wenig verfügbare Daten zur PCB-Immission im ländlichen Bereich sind die hierfür ermittelten Trends (jährliche Abnahme um 14,5 pg/m³ Gesamt PCB, jedoch Zunahme um 0,18 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³) als sehr unsicher zu betrachten. Für städtische und industriell geprägte Messorte ist die Datenbasis insgesamt deutlich besser. Die Langzeit-Trendauswertungen ergaben hier in keinem Fall zunehmende Belastungen, sondern für Gesamt-PCB jährliche Abnahmen um

² Dieser Datenauszug aus der POP-Dioxin-Datenbank umfasst die PCB-Daten der technischen PCB-Mischungen selbst sowie von Zubereitungen und Erzeugnissen, denen entweder technische PCB zugemischt wurden oder in denen PCB produktionsbedingt als Kontamination enthalten sind. Diese Profile bilden somit potentielle, (nicht-thermische) primäre oder sekundäre PCB-Quellen ab.

45 (städtisch) bzw. 41 (industriell) pg/m³. Die jährlichen Änderungsraten für WHO₂₀₀₅-TEQ lagen bei 0 bzw. -0,44 pgTEQ/m³.

Analoge Ergebnisse (geringe Zunahme der Belastungen an ländlichen Messorten, geringe bis moderate Abnahme an städtischen und industriellen Messorten) wurden auch für die PCB-Depositionen erhalten.

Die Betrachtung der überregional aggregierten Daten verdeckt jedoch ggf. die dem allgemeinen Trend mitunter entgegengesetzten zeitlichen Entwicklung an spezifischen Messorten. Eine nicht-lineare Anpassung der Messdaten der städtischen Messortes in Dortmund zeigt bei insgesamt fallendem Langzeittrend beispielsweise zwei deutliche zwischenzeitliche Anstiege der Gesamt-PCB-Deposition, die von den zuständigen Behörden letztlich auf erhöhte industrielle Emissionsaktivitäten zurückgeführt werden konnten.

Schlussfolgerungen

Am 18. November 2016 wurden die Projektergebnisse bei einem Workshop in den Räumen des Umweltbundesamtes in Berlin in einem breiten Teilnehmerkreis präsentiert und diskutiert (siehe Kapitel 2.1). Aus den im Bericht dargestellten Projektergebnissen lassen sich, in Verbindung mit den bei dem Workshop durchgeführten Diskussionen, folgende Schlussfolgerungen ableiten:

PCB

- ▶ dl-PCB und bestimmte PCB-Ersatzstoffe haben in der Technosphäre nach wie vor eine hohe Relevanz und kommen in der Umwelt ubiquitär vor (siehe Kapitel 3).
- ▶ Aktuelle Emissionen von dl-PCB bedingen eine seit Jahren stagnierende atmosphärische Belastung die teilweise zu hohen Belastungswerten in Umwelt und Nahrung führt (siehe Kapitel 3.1.2).
- ▶ Große Flächen mit pflanzlichem Aufwuchs (Wald, Weideflächen) stellen effiziente Depositionsflächen für PCB und andere POPs dar (große Oberfläche, lipophile Pflanzenoberflächen). Daher führt die atmosphärische PCB-Belastung insbesondere bei bestimmten freilebenden Wildtieren (Rehe, Gämsen) und bei Tieren aus extensiver Haltung (Rinder, Schafe und Legehennen) zu vergleichsweise hohen Belastungswerten.
- ▶ Die am Workshop³ dargestellten Ergebnisse bestätigen erhebliche Belastungswerte mit dl-PCB in Bioindikatoren, freilebenden Wildtieren und für den Verzehr bestimmten Damwildfleisch (siehe Kapitel 2.1).
- ▶ Bei der Verbreitung von PCBs und bestimmten Ersatzstoffen handelt es sich um ein noch immer aktuelles und langfristiges Problem, auf das mit effizienten und koordinierten Maßnahmen reagiert werden sollte (siehe Kapitel 3 und Workshopdiskussion).
- ▶ Aktivitäten im Umweltbereich sollten mit solchen im Lebensmittelbereich abgestimmt werden (Relevanz für die Kontamination tierischer Produkte aus extensiver Tierhaltung; Schnittstelle Umwelt – Lebensmittel).
- ▶ Frühere offene Anwendungen im Bestand von Gebäuden und sonstigen Bauwerken stellen wohl die wichtigste aktuelle Emissionsquelle dar (siehe Kapitel 3.4.2 sowie beim Workshop vorgestellte Ergebnisse – z.B. hohe dl-PCB Belastung im städtischen Raum indiziert Belastung aus historischen offenen Anwendungen).
- ▶ PCB-Punktquellen (aus offenen und geschlossenen Anwendung wie z.B. auch Anlagen zur Behandlung von Elektroschrott), können zu hoher dl-PCB Belastung tierischer Biota, unter anderem auch von Nutztieren, führen. Technosphärische Quellen sollten genau identifiziert werden.
- ▶ Bei den untersuchten PCB Ersatzstoffen liegt oft eine grundsätzlich ähnliche Problematik vor (hohe Relevanz in der Technosphäre – häufige Verwendung in Bauwerken und ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt; siehe Kapitel 3.2 bis 3.4). Informationen als Entscheidungsgrundlagen

³ <https://www.umweltbundesamt.de/service/termine/abschluss-ws-zu-ursachen-pfaden-trends-von-pops-in>

für Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen in die Umwelt sollten frühzeitig erhoben und ausgewertet werden (z.B. Informationen zu Quellen, Stoffströmen, Emissionsquellen).

- ▶ Es ist das Ziel des UBA, Monitoringdaten direkt in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder aufzunehmen. Um dieses Ziel zu erreichen, sollte eine möglichst flächendeckende Kooperation mit allen beteiligten Akteuren, die Messungen durchführen oder auf anderem Wege geeignete Daten beitragen können, etabliert werden.
- ▶ Ein effizientes Datenmanagement, basierend auf einer gut strukturierten Datengrundlage, ist erforderlich. Hierzu ist eine effiziente Zusammenarbeit zwischen den beteiligten Institutionen wie BVL, BfR, UBA, weiteren Bundesbehörden bzw. -ministerien sowie mit den Länderbehörden nötig und sollte auf der Grundlage der bereits bestehenden Zusammenarbeit ausgebaut und verbessert werden.
- ▶ Eine qualitätsgesicherte Einspeisung von Daten in die POP-Dioxin-Datenbank erfordert neben gut strukturierten und einfach zu erstellenden Übergabeformaten insbesondere auch angemessene Personalressourcen sowohl im Umweltbundesamt als auch bei Datenlieferanten. In diesem Zusammenhang erscheint es sinnvoll zu prüfen, ob die Datentransformation aus den Originalformaten in die Lieferformate sowie die Qualitätsprüfung durch geeignete externe Dienstleister durchgeführt werden kann.
- ▶ Um Ursachen und Zusammenhänge nachhaltig analysieren zu können, bedarf es einer wirkungsvollen Monitoringstrategie z.B. in Form einer
 - a) abgestimmten Zusammenarbeit des Bundes mit den Ländern z.B. nach dem Vorbild des Dioxin Referenzmessprogrammes
 - b) vom Bund koordinierten Monitoringstrategie zum Beispiel gestützt auf die Umweltprobenbank des Bundes; die Umweltprobenbank könnte als zentrales, langfristig und strategisch angelegtes bundesweites Grundmonitoringinstrument eingesetzt werden.
- ▶ Bestehende langfristige Monitoringaktivitäten zu POPs liefern wertvolle Entscheidungsgrundlagen für mögliche Maßnahmen zum Management von POPs. Solche Aktivitäten sollten, soweit möglich und sinnvoll, fortgeführt werden. Gravierende Lücken im Monitoring bestehen insbesondere hinsichtlich der Immissions- und Depositionsbelastung an quellfernen Standorten im ländlichen und regionalen Hintergrund.
- ▶ Die Quellenzuordnung ist nach wie vor oft unklar, die Datengrundlage zur Ursachenaufklärung ist weiterhin verbesserungswürdig. Spezifischer Handlungs- und Forschungsbedarf ist im Bericht aufgeführt (jeweils am Ende der Kapitel 3.1.3, 3.2.3, 3.3.3 und 3.4.3).
- ▶ (Weiter)-Entwicklung von chemischen Multimedia- und Transportmodellen zur Beschreibung der Verteilung emittierter PCB/PCB-Ersatzstoffe auf die verschiedenen Umweltkompartimente.
- ▶ Durchführung konkreter messtechnischer Untersuchungen zur Freisetzung von PCB aus größeren Verdachtsquellen bzw. -bereichen (z. B. Abriss/Sanierungs-Baustellen, Schrottschlagsplätze) zur Ermittlung realistischer Emissionsraten.

PCB-Ersatzstoffe

- ▶ Bezüglich SCCP bezieht sich der identifizierte Forschungs- und Handlungsbedarf insbesondere auf (1) die Verbesserung/Vereinfachung der SCCP Analytik und die Durchführung von Laborübergreifenden Versuchen, (2) die bessere Charakterisierung der SCCP Quellen (z.B. Gummiförderbänder, Verdampfungsverluste von SCCP-haltigen Produkten, SCCP-Gehalt in Abfällen und Recyclaten), (3) die Klärung des Emissionspotentials von Deponien, (4) Verteilung und Verbleib von SCCP, MCCP und LCCP in der Umwelt und insbesondere in pflanzlichen Biota, (5) die Notwendigkeit für repräsentatives langfristig angelegtes Monitoring, (6) die Klärung der Eignung pflanzlicher Biota als Indikatoren lokaler Belastungen sowie (7) die Klärung der Relevanz von Inhalation (von Innenraumluft) und dermalen Aufnahme als Expositionspfade für den Menschen (siehe Kapitel 3.2.3).

- ▶ Bezüglich PBDE bezieht sich der identifizierte Forschungs- und Handlungsbedarf insbesondere auf (1) den Mangel an Daten zum Vorkommen und der Degradation von BDE209 in der Außenluft (in diesem Zusammenhang besteht auch Bedarf für geeignete Messmethoden), (2) die Klärung von Vorkommen und Verhalten von PBDEs in Oberflächengewässern, Klärschlamm und Boden, (3) die Klärung der Aufnahme von PBDE durch Pflanzen und deren Rolle für den Eintrag in die Nahrungskette (4) die Klärung der zeitlichen Entwicklung der Belastung von Umwelt und Mensch (siehe Kapitel 3.3.3).
- ▶ Bezüglich HBCD bezieht sich der identifizierte Forschungs- und Handlungsbedarf insbesondere auf (1) HBCD in Abfällen und Rezyklaten als zukünftige potentielle Quelle für die Belastung der Umwelt, (2) praktikable Methoden zur Identifizierung HBCD-haltiger Materialien (3) Klärung, ob neben der Aufnahme über die Nahrung auch andere Expositionsbedingungen in Deutschland relevant sind, (4) die Klärung der Zusammenhänge, wie es zur Belastung der tierischen Biota kommt und deren Relevanz und (5) die Klärung der zeitlichen Entwicklung der Belastung von Umwelt und Mensch (siehe Kapitel 3.4.3).

Statistische Methoden zur Klassifizierung und Identifizierung von Profildaten

- ▶ Für Fragestellungen, die durch einen Vergleich der Probenzusammensetzungen (Kongenerenprofile, „Fingerprints“) beantwortet werden können, stehen viele multivariate Methoden zur Verfügung. Die in diesem Vorhaben durchgeführten Methodenerprobungen haben gezeigt, dass insbesondere die Kompositionsdatenanalyse eine geeignete und verbesserte statistische Methode zum Mustervergleich von Kongenerenprofilen mittels Diskriminanzanalyse und somit zur Klassifizierung und Identifizierung von dl-PCB-Quellen darstellt. Im Vergleich mit den üblichen statistischen Methoden, die je nach Datenlage durchaus auch zum Ziel führen können, erreicht man bei Berücksichtigung der CoDa-Eigenschaften eine sicherere und bessere Interpretierbarkeit.
- ▶ Die Qualität der derzeit in der POP-Dioxin-Datenbank vorhandenen Daten ist im Hinblick auf Vollständigkeit der Profile und Umfang der Daten jedoch oft unzureichend, um die Leistungsfähigkeit der optimierten Methoden voll ausnutzen zu können. Bei zukünftigen Erweiterungen der Datenbasis in der POP-Dioxin-Datenbank sollten diese Anforderungen soweit wie möglich bereits bei der Dateneinspeisung berücksichtigt werden.
- ▶ Die im Rahmen des Vorhabens verbesserte statistische Methode für die Kompositionsdatenanalyse steht zur Verfügung und kann für Einzelfragen angewendet werden (siehe Kapitel 4.4).

Auf der Grundlage der Ergebnisse des Vorläuferprojekts [Weber et al. 2015] wird Forschungs- und Handlungsbedarf bezüglich PCB im Detail diskutiert (siehe [Weber et al. 2015] Anhang 2, Kapitel 3).

In diesem Zusammenhang schlagen [Weber et al. 2015] die Überprüfung bestimmter Gesetze und Verordnungen und bestimmte Maßnahmen vor (siehe [Weber et al. 2015], Anhang 2, Kapitel 3). Ein zentrales Defizit in bestehenden Gesetzen und/oder in deren Umsetzung besteht insbesondere darin, dass oft nur die geschlossenen Anwendungen explizit erwähnt sind, obwohl die Emissionen aus den ehemaligen offenen Anwendungen für die Umweltkontamination (und Humanexposition) aktuell eine höhere Relevanz haben (siehe [Weber et al. 2015]).

Frühere offene Anwendungen im Bestand von Gebäuden und sonstigen Bauwerken stellen die wichtigste aktuelle Emissionsquelle dar. Das größte Verminderungspotential können daher Maßnahmen entfalten, die gezielt auf die Verringerung der Freisetzung von PCBs aus der ehemaligen Verwendung von PCBs in offenen Anwendungen abzielen. Dazu würden Inventarisierungen der offenen Anwendungen sowie bestehender Punktquellen und darauf aufbauende Maßnahmen zur Beseitigung der Emissionsquellen hilfreich sein. Jedoch ist zu überprüfen, inwiefern eine Inventarisierung aufgrund des derzeitigen Wissensstandes möglich und effektiv ist.

Aus Umweltsicht ist klar, dass alle Maßnahmen, die zu einer Vermeidung oder Verminderung der Freisetzung von PCBs in die Umwelt beitragen, grundsätzlich sinnvoll sind. Solche Maßnahmen werden langfristig zu einer geringeren atmosphärischen Belastung führen. In der Folge führt es zu einer verringerten Belastung anderer Umweltmedien einschließlich pflanzlicher und tierischer Biota.

Summary

Background and purpose

POPs

Persistent organic pollutants (POPs) are chemical substances, which remain in the environment for a long time after their release and accumulate within the food chain, especially in fatty tissues. Consequently they can reach concentrations that can have a negative impact on the human health and the environment. Furthermore POPs have the potential for long-range transport and can spread worldwide via air and oceanic currents. POPs include e.g. polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD, PCDF), polychlorinated biphenyls (PCB), dl PCB and, recently, persistent substitutes for PCB, such as chlorinated paraffins, especially short chain chlorinated paraffins (SCCP).

The Stockholm Convention on persistent organic pollutants and the POP-Protocol under the UNECE LRTAP Convention recognize the particular concerns related to POPs and the necessity for international activities in regard to POPs aiming at reducing and eliminating the production, use and release of POPs.

Substitutes

The awareness of negative consequences of chemicals with POP characteristics for humans and the environment led to the use of substitutes. It was determined that the substitutes may have hazardous characteristics similar to the substances to be substituted. Substitutes such as chlorinated paraffins and certain brominated flame retardants such as polybrominated Diphenylether (PBDE) and HBCD already occur in the environment ubiquitously, similar to PCN, PCB and dioxins.

Need for action

Germany has developed POP-related activities in the last years in order to identify their sources and sinks and reduce the hazards caused by POPs.

Several discussions and studies were undertaken aiming at obtaining further knowledge about sources and paths and thus causes of the exposure of dioxins and PCB to the environment and food and how the exposure can be reduced. Besides, sinks and behavior of POPs and their substitutes were examined.

Federation and States have access to data for PCDD/F, PCB and dl PCB and further organochlorides from monitoring and observation programs as well as occasion-related projects that serve as a valuable data basis for the clarification of causes of exposure and consideration of paths. The POP-Dioxins Database of the German Federation and States is maintained in Germany. It has been populated with data from precursor projects. The data base can be used for the clarification of causes.

The clarification of causes for the release of dioxins, PCB and their substitutes to the environment and the food chain is still a complex issue with a considerable need for clarification. The results of performed activities reveal that there is still a significant need for research regarding the sources, paths, sinks, causes for exposure to humans and the environment, the fate of POPs and their substitutes in the environment, their behavior and the need for action.

This especially applies to PCB substitutes due to the lack of information and the need for clarification in regard to the paths. Measurement data and corresponding metadata for the technosphere (products, mixtures, items for daily use) for the identification of possible sources of contaminants and the reduction of the risk for the environment and humans in the future are very scarce.

The current atmospheric background levels and the corresponding pollution of environmental compartments show that, so far underestimated and unnoticed, sources and contamination paths especially of dl-PCB need to be taken into consideration.

This report examines dl-PCB as well as PCB substitutes considered relevant such as SCCP, PBDE and HBCD.

Purpose of the research project

The main objective of this project is to enhance the existing data basis on POPs and especially their substitutes. Possible sources particularly of dl-PCB and PCB substitutes as well as further selected POPs shall be identified and examined for their fate in the environment. The project shall contribute to detect sources of contaminants and causes for contamination of the environment and also of food more easily in the future. It shall allow for faster clarification of causes and therefore reduce the risk of environmental contamination through POPs and their substitutes. The focus was put on the technosphere, the air (ambient concentrations, deposition and emission) and plant biota. The data that has been acquired and prioritized during the project (including metadata) shall extend the existing inventory of the POP-Dioxins-Database of the German Federation and States. For that purpose the data shall be transferred to the dioxins database ensuring the quality.

State of knowledge

dl-PCB (PCB)

Cause for environmental pollution

The contamination of the environment happens through the air and is caused by formerly produced commercial PCB mixtures. The contamination of the atmosphere originates from primary emissions to a great part, other than re-emission from soils and plants. The unintended production of dl-PCB through thermal or chemical processes is estimated to be comparatively minor.

Commercial PCB mixtures were applied in closed systems as isolation oils or in open systems as sealant or coating, respectively. Current emissions from the former use of PCB in closed systems are estimated to be minor because PCB from closed applications had already been disposed of systematically or has entered the environment irreversibly. Anyhow, they can be relevant nowadays as local sources and contribute (to a small part) to the total pollution of the atmosphere (see e.g. [Klees et al. 2015a; Klees et al. 2015b]).

PCB emissions with the greatest relevance nowadays result from former open applications which are still contained in buildings as stated by [Weber et al. 2015]. The authors reason their assessment plausibly and estimate that 50 to 80% of the PCB amounts from open applications are still present. The project team estimates that the amount is in the lower part of the estimation or even below that. There is no inventory available for Germany that summarizes PCB from open applications in buildings and allows for a reliable assessment. Further, Weber et al. assume that PCB from buildings is released with a rate of around 0,06% per year. They substantiate this assumption with according release rates stated by [Sundahl et al. 1999] and [Csiszar et al. 2014] and identified rates from their own investigations. Further information would be helpful for the improvement of the reliability of such release rates.

Available information suggest that the amount of PCB that originates from open systems application (sealant or coating) currently constitutes the most important source of contamination of the air and other compartments. This fact is confirmed by increased contamination values in and around contaminated buildings and cities (see [Diefenbacher et al. 2016] and [Weber et al. 2015]). PCB either emit slowly and continuously from sealants and coatings or is released in great quantities during incorrect reconstruction and demolition activities i.e. grinding or blasting of materials containing PCB.

Principally, reconstruction and demolition waste containing PCB constitutes a potential source of contamination of the environment and shall be classified as hazardous waste and therefore need to be treated accordingly.

In the US [Hu und Hornbuckle 2010] found PCB in organic azocyanine and phthalocyanine paint pigments. As a cause for the finding of PCB the authors assume the use of chlorinated solvents in the manufacturing process of those paint pigments. According to [Weber et al. 2015] even the pigments used in this process themselves can be contaminated. It is uncertain to what extent PCB occur in specific paint pigments in Germany and whether this can constitute a relevant point source in Germany (i.e. factories that manufacture or use these paints).

Status of environmental pollution

Through historic releases PCBs predominantly got to the environmental compartments through the atmosphere and are stored in soils and sediments as well as in plant and animal biota. It is possible that values can be increased at locations that are influenced by a dl-PCB source. Measurement results prove that dl-PCBs occur in the atmosphere, soils, sediments, plants and animals. The bioaccumulation of dl-PCB results in an enrichment in the food chain. The contamination levels of animal biota with dl-PCB have decreased over time but are still on a very high level e.g. in marine animals and wild boars. Post-millennial, no definite general time trend of dl-PCB contamination in Germany can be determined.

Paths

PCB from primary sources get to soils and surfaces of plants through atmospheric deposition. Due to reduced life times of lower chlorinated PCB congeners in the air, the ratio is shifted in favor of the higher chlorinated PCB during atmospheric transport.

Exposure of plants through the gaseous phase by re-volatilization of dl-PCB from soils is limited and decreases with increasing chlorination degree of the congeners and therefore is only an issue for lower chlorinated PCB congeners. A transfer of dl-PCB to plants is indeed possible through dry deposition of contaminated soil particles as well as through the transport of particles within rain- and splash water. Uptake mechanisms of plants for dl-PCB are species-dependent. Results on grass indicate that higher chlorinated PCB congeners remain in grass for a longer period. Consequently, these congeners can be ingested by sheep and cattle. Studies on perennial ryegrass show that the transfer of dl-PCB is more efficient than the transfer of PCDD/F. The dl-PCBs contribute to the total TEQ of the plants with a similarly significant part as PCDD/F.

In animal biota, depending on the species, the uptake of dl-PCB via contaminated soils, vegetable food (i.e. grass) or animal biota (predator) is an issue.

The dl-PCB uptake by humans happens via products of animal origin such as meat, eggs and milk at over 90%. In regard to food of animal origin such as cattle, sheep and laying hens, especially animals from extensive livestock farming show high contamination values.

Abbildung 11 shows a schematic illustration of the significant paths and sinks of dl-PCB coming from the primary source technosphere (PCB from open applications and from relevant industrial facilities). The most relevant paths of human uptake are illustrated by red arrows.

The need for research and action in regard to dl-PCB is further considered in chapter 3.1.3.

SCCP (CP)

Cause for environmental pollution

The contamination of the environment with SCCP results from the use within the technosphere. In general, known sources are the manufacture, storage, transport and industrial use of SCCP and products containing SCCP. Even though the direct use of SCCP in Europe has decreased in the last years (currently solely used in rubber conveyer belts for underground mining and sealants/adhesives), SCCP can still be found in different products on the European market (predominantly in imported goods). Other possible sources of SCCP are wastes, recyclates and recycled products. However, there are only few measurement results of SCCP concentrations in wastes and recyclates.

The main path for the dispersal of SCCP is the air. Other important paths are water and waste water as mentioned in the literature. The main cause for exposure of humans is food but also inhalation (of indoor air) and dermal uptake can be relevant SCCP exposure paths.

Status of environmental pollution

SCCPs occur widespread in the environment. They have been identified in the atmosphere in all regions of the world. The highest concentrations were found in Asia. This widespread occurrence of SCCP in the environment is confirmed by several literature studies on the occurrence of SCCP in different environmental compartments. SCCPs have been found in the arctic with concentrations similar to other known POP substances. However, there is few information on SCCP concentrations in the environment in comparison to dioxins and PCB. Only few long-term studies/monitoring studies for SCCP exist. Despite the partially temporally decreasing concentrations no general decreasing time trend of SCCP concentrations is detectable.

The limited information basis on the status of environmental pollution might be affiliated to the difficult analytics of CP. There are difficulties in the identification of SCCP in the presence of other CP especially. In general, there are only few studies on MCCP and LCCP. The quantitative analysis of SCCP in the presence of MCCP is considered problematic.

Paths

From sources of the technosphere, SCCPs quickly get to soils and waterbodies through the atmosphere or waste water. Further, it is assumed that SCCPs get to animal biota via the SCCP uptake of plant biota and consequently cause an exposure of humans via food. Other exposure paths for humans are dermal uptake through products containing SCCP and inhalation of SCCP via air and/or indoor dust (Abbildung 22).

The need for research and action in regard to SCCP is further considered in chapter 3.2.3.

PBDE

Cause for environmental pollution

There are no known natural sources of PBDE. The cause for the contamination of humans and the environment with PBDE is the global use of commercial PBDE mixtures in great quantities until now. PBDEs were released to the environment from the manufacture, processing and use of products containing PBDE and handling of the corresponding wastes and occur widespread in environmental compartments.

The most important technical PBDE mixtures are commercially available pentaBDE, octaBDE and decaBDE. It has been prohibited in the EU to place pentaBDE and octaBDE on the market. Consequently, commercial pentaBDE and octaBDE mixtures have not been used for a while. Most of the former products containing pentaBDE and octaBDE have already been treated and disposed of as waste. It is not expected that pentaBDE and octaBDE still arise in recyclates and recycled goods in great quantities and the relevance of the technosphere will further decrease in the years ahead. The use of decaBDE as a flame retardant for electrical and electronic equipment and textiles is still ongoing in great quantities, although the amount used in Europe has already decreased. This contributes to the

continuous emission of decaBDE and release of lower chlorinated BDEs into the environment through biotic and abiotic debromination. Sources of emissions in the technosphere are the manufacture, storage, transport and use of decaBDE and products containing decaBDE, their waste and recyclates. Regarding the proposal to list decaBDE as a POP candidate within the Stockholm Convention, it can be assumed that the relevance will decrease in the years ahead.

Status of environmental pollution

The presence of PBDE in both, biotic and abiotic samples, proves their ubiquitous occurrence in the environment. Different congeners could be detected in the air, sewage sludge, sediments, soils, water, aquatic organisms (whales, dolphins, seals and fish), birds (that subsist on fish), predator birds, human blood, fatty tissue and breast milk. In biotic samples mainly lower brominated penta- and octaBDE congeners were detected. This can be caused by high bioavailability, their potential for bioaccumulation and degradation of higher brominated BDEs to lower brominated compounds (debromination). During debromination of decaBDE, toxic and more critical congeners in regard to their bioaccumulation potential emerge.

In the Bavarian alps it was determined that PBDE deposition rates from 2008 to 2010 were higher (factor 1,5 to 2,5) than from 2005 to 2007. Generally, it is assumed that in the years ahead the PBDE contamination of the air will decrease proportional to the occurrence in products and that the secondary PBDE emissions from contaminated soils and water bodies are negligible in comparison to the primary emission sources. The available information indicate decreasing PBDE contaminations for soils, sediments and plants (except for decaBDE). The PBDE concentrations in both humans and animal biota show increasing trends.

Paths

Emission sources of the technosphere are the manufacture, storage, transport and use of decaBDE, products containing decaBDE, waste and recyclates. The dispersal from the technosphere to the environment happens via air and also via water and waste water into other compartments. In general, all PBDEs are strongly lipophilic and hydrophobic which leads to their detection especially in fats in the food chain and solid particles. Their presence in compartments in the environment even in remote regions proves the dispersal of PBDEs over short and long distances. Lower brominated BDEs continuously emerge through biotic and abiotic debromination of decaBDE.

Atmospheric deposition is an important path for the contamination of soils and plant biota. It is assumed that plant biota reflect the contamination of the atmospheric gaseous phase. Plants also absorb PBDEs from the soil. Investigations on the uptake mechanisms of PBDE used by plants indicate species-dependent differences. Food uptake of contaminated plant tissue can be an important exposure path. In general, PBDEs can get to the food chain and animals via plants and accumulate especially in fatty tissues.

There are several known types of human exposure to PBDE including food uptake, inhalation of contaminated air, uptake of dust especially indoor dust and dermal uptake. The main exposure of humans is caused by the uptake of food and other products that contain PBDE. Food with high fat content in particular such as fish, meat or dairy products, show increased PBDE concentrations.

Particles can emerge and be eroded from products and wastes or PBDEs can evaporate during the use and waste phase. The uptake of PBDE to the human organism is caused by the inhalation of indoor air and dust and direct dermal contact. The exposure to indoor air can be relevant in specific exposure situations (i.e. workplace, market place for electric appliances or facilities for recycling of electric appliances). The paths and their importance for the contamination of humans with PBDE can dif-

fer even within a region depending on the compounds and composition and the individual. The uptake of PBDE in Germany via dust and indoor air seems to be lower than in other European countries and worldwide.

Abbildung 27 shows a schematic illustration of the significant paths and sinks of PBDE from the primary sources of the technosphere. The most important paths for human uptake are illustrated by red arrows.

The need for research and action in regard to PBDE is further considered in chapter 3.3.3.

HBCD

Cause for environmental pollution

There are no known natural sources of HBCD. The cause for the contamination of humans and the environment with HBCD is the global use of HBCD in great quantities from the 1960s to the present. The use quantities are decreasing in Germany, Europe and globally and the use will terminate globally in the near future. HBCD was released to the environment from the manufacture, processing and use of products containing HBCD and the handling of the corresponding wastes and occurs widespread in environmental compartments. The main application as flame retardant in foamed insulating plates began in the 1980s. HBCD was also used in packaging, electric appliances and textiles. Even if HBCD won't be applied in future, the occurrence of the corresponding products in the waste streams especially from durable constructional products can be a continuing source of environmental contamination.

Status of environmental pollution

Particularly high concentrations could be detected in higher trophic levels. HBCD was detected at considerable concentrations i.e. in marine mammals, peregrines and fish. It occurs ubiquitously in the arctic environment. Many studies generally report increasing time trends. Due to the high amount of use in Europe the concentrations detected in Europe are higher than in North America or the Asian-Pacific area. Basically, the concentrations vary and show higher values than the background contamination when close to point sources (factories for the manufacture and processing of HBCD) and in urban areas.

Paths

HBCD emits from sources of the technosphere to the air and water and is transported to other environmental media over short and long distance. The majority of HBCD in the air adsorbs to particles and a smaller part is present in the gaseous phase. The water solubility of the HBCD stereoisomers decreases in the following order: α -HBCD > β -HBCD > γ -HBCD. HBCD accumulates in the food chain. Whereas technical mixtures contain mostly γ -HBCD but also α -HBCD and β -HBCD, different ratios can be found in the air due to several causes: in the air mainly α -HBCD and γ -HBCD are found, in water mostly α -HBCD (highest solubility), in soils and sediments mostly γ -HBCD and in biota and humans α -HBCD is predominant.

The exposure of humans and other biota happens through the uptake of HBCD via food, dust, air, textiles, EPS- und XPS-products as well as electric appliances. The uptake can happen dermally, orally and via inhalation of particles or gas. For the exposure of humans at the workplace especially direct dermal uptake and inhalation of dust are relevant. General exposure of humans happens, in particular, via fatty food of animal origin such as meat and fish. Additionally, eggs and vegetables can contribute to the exposure. For breast fed children the exposure is caused especially by the breast milk. In addition to the exposure via food uptake, the uptake of HBCD via indoor air and dust in particular is relevant.

Abbildung 30 shows a schematic illustration of the significant paths and sinks of HBCD from the primary sources of the technosphere. The most important paths for human uptake are illustrated by red arrows.

The need for research and action in regard to HBCD is further considered in chapter 3.4.3.

Research, evaluation and enhancement of the data stock of the POP-Dioxins Database of the German Federation and States

In addition to updating the knowledge basis, this project also aimed for the enhancement of the data basis of the POP-Dioxins Database in regard to concentrations of PCB and PCB substitutes. Based on a thorough literature research public authorities, research institutes and authors of articles were contacted and asked to provide data.

The focus of the requests was put on the compartments of the technosphere and geosphere (air, plant biota, products, wastes, sewage sludge, waste water). Data on human samples and food was not requested. In addition to PCB and PCB substitutes (CP, PBDE, HBCD) also PCDD/F were considered in case they were detected in the same samples related to the other mentioned substances. The geographic focus was put on Germany and Europe, in individual cases data from the US or Asia were considered, too.

In total, data of around 1,800 samples were captured whereof the majority (1,100) originated from ambient concentration and biomonitoring programs. Further, more than 100 samples could be assigned to each of the compartments deposition, sewage sludge and indoor air. All the other samples (amount range 11 to 97) are allocated to the other compartments. In regard to the substance classes, all samples provided 20,990 values for PCB, 11,799 values for PCDD/F and 2,588 values for PCB substitutes.

Statistical data evaluation

A further focus of the project was to explore special multivariate methods based on the compositional profiles of single samples and sample groups, respectively. On the one hand, this included procedures to evaluate the compositional similarity of samples, e.g. to compare contaminated samples from environmental compartments with potential secondary sources. On the other hand, procedures were sought to discriminate larger groups of samples based on their typical compositions in accordance with a-priori known characteristics.

As regards the single sample comparisons, the recently proposed “Standardized Identity Distance” [Belis et al. 2015; Pernigotti et al. 2016] was examined. This special distance metric allows for the consideration of an estimated overall uncertainty of the profiles to be compared. In addition it is insensitive for incomplete profiles. Finally, a metric range between zero (maximal dissimilarity) and one (identity) can be obtained by definition of a suitable reference value, hence providing a “percent match” statement of profile similarity.

Further investigations were made with regard to correlation methods. A combination of the well-known Pearson’s correlation, which is sensitive against an uneven distribution of data within the concentration range of profile components and high outliers, with more robust metrics (Spearman’s rank correlation or quadrant correlation) proved to be advantageous. With correlation coefficients always being defined to cover a range between zero and one again the evaluation of percent match values is feasible.

However, all mentioned distance/similarity metrics don’t take into account the fact that special statistical methodologies exist for the analysis of sample compositions, being summarized as “compositional data statistics (CoDa statistics)”. CoDa methods either apply special distance metrics like the Aitchison distance or pre-analysis data transformations (log ratio functions). The latter in particular

comprise on the one hand the transformation to centered logratio (clr) coefficients (maintaining the original number of variables) and on the other hand the calculation of isometric logratio (ilr) coordinates (under reduction of the variable number by one). To use these data transformations in connection with standard statistical procedures like principal component analysis (PCA) or discriminant analysis (DA) special program packages are available for the script-based environment of “R”. These packages additionally may include outlier –insensitive, robust estimation procedures.

In the project, CoDa based procedures were applied to a number of different data sets:

- „Reference profiles“ comprising data on technical PCB mixtures (Aroclors, Kanechlors, Clophenes, Chlorfen and Sovol) were analysed by CoDa-PCA in order to check if they could be grouped into a few basic profile types according to the degree of chlorination. It turned out that this was possible for those profiles with data on PCB homologues or indicator PCB. In case of profiles with data only on dl-PCB a different grouping pattern was found being independent of the chlorination degree.
- The entire subset of “PCB reference profiles” comprising the two classes of “products” (technical PCB, sealants, oils, chemicals) and “emissions” (emission profiles from thermal installations) was subjected to a CoDa-based discriminant analysis. The result showed that the two classes can be distinguished with a relatively low misclassification rate. Further discrimination within the classes according to sub-groups was however hindered by the low number of observations for most of the sub-groups.
- Another CoDa-discriminant analysis was applied to PCDD/F emission data of thermal installations to check if the profile composition of pre-defined emission categories (metal industries, combustion installations, cement installations, cremation, domestic heating and other) is sufficiently characteristic to allow the assessment of likely causes for the contamination of environmental samples. Linear CoDa-DA revealed high misclassification rates of above 50% for all combustion-related processes. Lower misclassification rates of below 25% could be found only in case of metal industries and cement production. Test profiles taken from deposition data which were obtained close to an iron ore sintering plant were successfully assigned to the group of metal industries, and the sub-group of sintering plants, respectively. On the contrary, urban road dust samples, being influenced by a mixture of sources, could not be assigned unequivocally to one of the emission groups, even in case the samples were collected close to industrial areas.
- Finally, the entire data subset of PCB deposition and ambient air measurements was evaluated to answer the question, if typical profiles exist depending on the classification of measurement site (rural, urban, industrial) which can be discriminated by CoDa statistics. Misclassification rates obtained ranged from 37% to 58% revealed that the site classification in general does not provide a good parameter of discrimination. At best, rural sites can be distinguished from those sites being closer to urban/industrial sources.

A complementary non-CoDa analysis was made to evaluate the trends of PCB concentrations in ambient air and deposition for the period 1990 to 2013. Again, robust linear trend estimators (Theil-Sen approach) were used to reveal quantitative results on the annual increase or decrease. Trend calculations were carried out in a site-by-site approach as well as after aggregation of data according to site classification (rural/urban/industrial).

For rural areas, the trend values retrieved for this site type (annual decrease by 14.5 pg/m³ total PCB, but increase by 0.18 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³) must be considered as highly uncertain due to relatively low number of measurement data on ambient air concentrations monitored at source-distant locations. Data availability is much better in case of urban and industrially influenced areas. Trend calculation for the long term in no case revealed an increase. In case of total PCB average annual reduction

by 45 pg/m³ (urban sites) and 41 pg/m³ (industrial sites) were obtained. As regards WHO₂₀₀₅-TEQ, the annual rates were calculated to be zero and -0.44 pg TEQ/m³, respectively.

Similar results (low increase at rural sites, low to moderate decrease at urban and industrial sites) were obtained for PCB deposition, too.

It should be noted however that evaluation of aggregated data may hide trends at particular sites which could be of opposite direction. As an example, fitting the – overall decreasing - total PCB deposition data of a site located in the city of Dortmund by a non-linear smoothing line shows two significant intermediate peaks, which later could be assigned by the responsible authorities to increased industrial activities.

Conclusions

On 18th November 2016 the results of the project were presented to and discussed with a large group of participants during a workshop that took place at the Federal Environment Agency in Berlin (see chapter 2.1). The project results demonstrated in this report in combination with the workshop discussions allow to draw the following conclusions:

PCB

- ▶ dl-PCB and specific PCB substitutes still have a high relevance in the technosphere and occur ubiquitously in the environment (see chapter 3).
- ▶ Current emissions of dl-PCB induce a stagnant atmospheric concentration that partly leads to high contamination levels of the environment and food (see chapter 3.1.2).
- ▶ Large areas of plants (forest, pasture land) exhibit an efficient deposition areas for PCB and other POPs (high surface, lipophilic plant surfaces). Hence, the atmospheric exposure to PCB leads to relatively high contamination levels in specific free-living wild animals (deer, chamois) and animals from extensive livestock farming (cattle, sheep and laying hens).
- ▶ The results that were presented at the workshop confirm the significant dl-PCB contaminations levels in indicator species, free-living wild animals and fallow deer intended for consumption (see chapter 2.1)
- ▶ The dissemination of PCB and specific substitutes still constitutes a current and long-term problem which should be approached using efficient and coordinated measures (see chapter 3 and workshop discussion).
- ▶ Activities related to the environment should be coordinated with those related to food (relevance for the contamination of animal products from extensive livestock farming; interface environment - food).
- ▶ Former open applications in existing buildings are considered the most important current source of releases (see chapter 3.4.2 as well results presented at the workshop -e.g. high dl-PCB contamination levels in urban areas indicate exposure due to historic open applications).
- ▶ PCB point sources (from open and closed applications such as facilities for recycling of electric appliances) can result in high dl-PCB exposure of animal biota including livestock. Sources of the technosphere should be identified thoroughly.
- ▶ With regard to the investigated PCB-substitutes similar concerns exist (high relevance in the technosphere - frequent usage in buildings and ubiquitous occurrence in the environment; see chapter 3.2 to 3.4). Information basis for decisions for possible measures to reduce or eliminate releases should be generated and evaluated at an early stage (e.g. information on sources, substances flows and emission sources).
- ▶ The aim of the Federal Environment Agency is to incorporate the monitoring data directly into the POP-Dioxins-Database of the German Federation and States. In order to achieve the aim a comprehensive cooperation between all stakeholders that perform measurements and provide information needs to be established.

- ▶ An efficient data management system based on a well structured databasis is required. For this purpose an efficient cooperation between the involved institutions such as BVL, BfR, UBA, further federal authorities and ministries, respectively, and the regional authorities is necessary and shall be broadened and improved on the basis of the already existing cooperation.
- ▶ The entry of quality checked data into the POP-Dioxins-Database requires well structured and easy transfer formats as well as appropriate human resources at the Federal Environment Agency and data providers. In this context it appears reasonable to check whether the transfer of data from the original format to the delivery format can be conducted by external contractors.
- ▶ In order to enable a sustainable and efficient analyses of causes and interrelations an effective monitoring strategy is required, considering e.g.
 - a) a coordinated cooperation of the German state with the federal states e.g. according to the example of the Dioxin reference measurement programme.
 - b) a monitoring strategy coordinated by German state e.g. based on the German Environmental Specimen Bank which could be used as central, long-term and strategic nationwide monitoring instrument.
- ▶ Existing long-term monitoring activities on POPs provide valuable basis of decision-making for possible measures for the management of POPs. Such activities should be continued as far as possible and sensible. Severe gaps of monitoring exist regarding the ambient concentration and deposition exposure at remote locations in rural and regional background.
- ▶ The allocation of sources is often vague and the data basis for the clarification of causes needs improvement. Specific need for research and action is considered in the report (each at the end of chapters 3.1.3, 3.2.3, 3.3.3 and 3.4.3).
- ▶ Further development of chemical multimedia and transport models for the characterization of dispersion of emitted PCB/PCB substitutes to environmental compartments.
- ▶ Performance of specific metrological analyses on the release of PCB from large suspected sources and areas (e.g. demolition/reconstruction sites, sites for handling of scrap) for the investigation of realistic emission rates.

PCB substitutes

- ▶ Regarding SCCP the identified need for research and action refers to 1) the improvement/simplification of the SCCP analytics and the performance of laboratory ring tests, 2) a better characterization of products containing SCCP (e.g. rubber conveyer belts, vaporization losses of products containing SCCP, levels of SCCP in waste and recyclates), 3) the clarification of emission potential of disposal sites, 4) dispersal and fate of SCCP, MCCP and LCCP in the environment and especially in plant biota, 5) the necessity for a representative long-term monitoring, 6) the clarification of suitability of plant biota as indicators for local exposition as well as 7) the clarification of the relevance of inhalation (of indoor air) and dermal uptake as exposure paths for humans (see chapter 3.2.3).
- ▶ Regarding PBDE the identified need for research and action refers to 1) the shortage of data on the occurrence and degradation of BDE209 in the air (there is also a need for appropriate measurement methods), 2) the clarification of occurrence and behavior of PBDEs in surface water, sewage sludge and soil, 3) the clarification of PBDE uptake of plants and their role for the contamination of the food chain and 4) the clarification of the temporal development of contamination of the environment and humans (see chapter 3.3.3).
- ▶ Regarding HBCD the identified need for research and action refers to 1) HBCD in waste and recyclates as potential future source for the contamination of the environment, 2) feasible methods for the identification of materials containing HBCD, 3) the clarification whether there are also other relevant exposures in Germany apart from the uptake via food, 4) the clarification of the interrelations of how contamination of animal biota is happening and their relevance and 5) the

clarification of the temporal development of contamination of the environment and humans (see chapter 3.4.3).

Statistical methods for classification and identification of profile data

- ▶ Many multivariate methodologies exist to evaluate data with respect to the composition of samples (congener profiles, “fingerprints”). Method explorations carried out within this project revealed that compositional data statistics (CoDa) provide suitable and improved methods for pattern comparison of congener profiles by means of discriminant analysis, thus facilitating classification and identification of PCB sources. Compared with conventional statistical methods, which – depending on the particular data situation – may also reach the objectives, consideration of CoDa characteristics lead to an improved and safer interpretation.
- ▶ With respect to completeness of profiles and overall data availability the data quality of measurements compiled in the POP-Dioxin data base is frequently insufficient to make full use of the optimized methodologies. Future data collection activities should therefore take this into account, as far as possible already at the start of data import.
- ▶ The improved statistical procedure for compositional data analysis is available and can be applied to particular objectives (see chapter 4.4)

1 Hintergrund und Zielsetzung

POPs

Persistente organische Schadstoffe (engl. Persistent Organic Pollutants, kurz POPs) sind chemische Substanzen, welche nach ihrem Eintrag lange in der Umwelt verbleiben und über Nahrungsketten – insbesondere im Fettgewebe – stark akkumulieren und so schließlich Konzentrationen erreichen, die schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt haben. POPs haben darüber hinaus das Potential zum weiträumigen Transport und können sich über Luft und Meeresströmungen weltweit verbreiten. Zu den POPs zählen unter anderem polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD, PCDF), polychlorierte Biphenyle (PCB), dl PCB und in jüngerer Zeit auch persistente Ersatzstoffe für PCB, wie chlorierte Paraffine, insbesondere kurzkettige Chlorparaffine (engl. short chain chlorinated paraffins – SCCP).

Völkerrechtliche Abkommen

Um das Vorkommen und die negativen Auswirkungen der POPs zu reduzieren, sind einzelne POPs bereits Gegenstand

- ▶ des Stockholmer Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen und/oder
- ▶ des POP-Protokolls unter dem UNECE LRTAP-Übereinkommen.

Beide völkerrechtlichen Abkommen erkennen die besondere Problematik von POPs und die Notwendigkeit an, internationale Aktivitäten mit Blick auf POPs mit dem Ziel zu unternehmen, Produktion, Verwendung und Freisetzungen von POPs zu reduzieren bzw. zu beenden. In diesem Sinn treffen die Abkommen Vorgaben für die Vertragsstaaten zu absichtlich hergestellten POPs, zu unabsichtlich freigesetzten POPs sowie zu POP-haltigen Abfällen. Sowohl das Stockholmer Übereinkommen als auch das POP-Protokoll sind als dynamische Instrumente gestaltet, deren Substanzlisten ständig erweitert werden.

Durch die Umsetzung des Stockholmer Abkommens zu persistenten organischen Schadstoffen sind die Vertragsparteien dazu verpflichtet, die Freisetzung und den Eintrag von POPs in die Umwelt zu unterbinden, bzw. soweit es technisch möglich ist, diesen zu reduzieren.

Folgende POPs sind in den Anhängen des Stockholmer Übereinkommens gelistet:

- ▶ Annex A (Eliminierung): Aldrin, Chlordan, Chlordecon, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexabrombiphenyl, Hexabromcyclododekan, Hexabromdiphenylether und Heptabromdiphenylether, Hexachlorbenzen, Alpha-Hexachlorcyclohexan, Beta-Hexachlorcyclohexan, Lindan, Mirex, Pentachlorbenzen, Polychlorierte Biphenyle, Endosulfan, Tetrabromdiphenylether und Pentabromdiphenylether, Toxaphene
- ▶ Annex B (Beschränkung): DDT
- ▶ Annex C (Unbeabsichtigte Herstellung): Hexachlorbenzen, Pentachlorbenzen, Polychlorierte Biphenyle, polychlorierte Dibenzo-p-dioxine, polychlorierte Dibenzofurane,

Ersatzstoffe

Mit der Erkenntnis negativer Auswirkungen von Chemikalien mit POP-Eigenschaften auf Mensch und Umwelt begann der Einsatz von Ersatzstoffen.

Polychlorierte Naphthaline (PCN) wurden bis zum Beginn der 1980er Jahre aufgrund ihrer chemischen Stabilität in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt. Später wurden die PCN durch polychlorierte Biphenyle (PCB) ersetzt, die danach ihrerseits in einer Reihe von Anwendungen u.a. durch chlorierte Paraffine (CP) substituiert wurden. Dazu zählen z. B. Farben, Schneidöle, Fugenmassen, Flammenschutz für Kunststoffe und andere mehr.

Es wurde festgestellt, dass die Ersatzstoffe ähnlich gefährliche Eigenschaften wie die zu ersetzenden Stoffe haben können. Heute sind die ursprünglich verwendeten PCN als POP Kandidaten zur Listung unter dem Stockholmer Übereinkommen vorgeschlagen und die Listung der kurzkettigen Chlorparaffine (SCCP) wird geprüft. Insbesondere die vorhandene Persistenz und Bioakkumulation von Ersatzstoffen wie CP in der Umwelt spielt gerade auch in Bezug auf Wiederverwertungs- und/oder Kreislaufwirtschaften zunehmend eine Rolle. Am Beispiel des Thuner Sees konnte gezeigt werden, dass die heutige Chlorparaffinkonzentration von 50 bis 60 ng/g, dem dreifachen der PCB-Maximalkonzentration der 1960er Jahre (18 ng/g) entspricht [Iozza et al. 2008]. Das steht in Übereinstimmung mit Forschungsergebnissen der Sedimentdatierung des Greifensees und Bodensees [Zennegg et al. 2007]. Somit scheinen Ersatzstoffe wie Chlorparaffine bereits ähnlich wie PCN, PCB und Dioxine, ubiquitär in der Umwelt vorzukommen.

Nationale Aktivitäten

Deutschland hat in den letzten Jahren verstärkt Aktivitäten entwickelt, um die Problematik der POPs, ihre Quellen und Senken zu identifizieren und die Gefahren durch die POPs zu reduzieren.

Ziel der Aktivitäten in Form mehrerer Fachgespräche und Studien war es, neue Erkenntnisse über Quellen und Eintragspfade, und damit Ursachen der Belastung von Umwelt und Lebensmitteln mit Dioxinen und PCB sowie Möglichkeiten zur Verringerung der Belastung erlangen. Zusätzlich wurden Senken und das Verhalten der POPs und ihrer Ersatzstoffe untersucht.

So startete die Bundesregierung das globale Forschungsprojekt „DIOXIN: "Ursachenaufklärung für Quellen und Senken der Dioxinbelastung“ (FKZ 371265407), das in zwei Teilprojekte aufgeteilt war. In dem Teilprojekt „Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster“ (FKZ37126540702) [Quass et al. 2015] war es das Ziel, die in Bund und Ländern existierenden Informationen über Immissionen, Depositionen und Emissionen von PCDD/F und PCB im Hinblick auf die zu Grunde liegenden Quellprozesse für das Luftkompartiment auszuwerten. Dabei wurden sowohl die in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder vorhandenen als auch zusätzliche im Rahmen des Projektes bei den Ländern erhobene Datenbestände genutzt. Eine umfassendere Zusammenstellung des vorhandenen Wissens wurde in einem zweiten Teilprojekt; „Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung“ (FKZ37126540701) [Weber et al. 2015] realisiert.

Auch in einer vom Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Literaturstudie „Expositionsbetrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB“ (FKZ370972228) [Hennecke et al. 2011] standen Betrachtungen zu Dioxinen und PCB im Mittelpunkt.

Der Abschlussbericht des UFOPLAN-Vorhabens „Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung“ stellt umfangreiche Informationen zur Belastung der Umwelt und von Nutztieren/Lebensmitteln durch PCDD/F und PCB zusammen. Ein wesentliches Ergebnis des Vorhabens war es, dass dl-PCB für die toxische Belastung von tierischen Lebensmitteln eine ähnliche oder sogar größere Rolle spielen können als PCDD/F. Bislang unterschätzte und unbeachtete Quellen und Eintragspfade von dl-PCB und Ersatzstoffen von PCB, z.B. Chlorparaffine, konnten identifiziert, jedoch auf Grund einer unzureichenden Datenlage nur begrenzt verifiziert werden. Für weitere Untersuchung zur Problematik der Belastung der Umwelt mit PCDD/F und PCB und zur Reduktion der Emission und Exposition wurden detailliert Forschungsbedarf und der regulatorische Handlungsbedarf zusammengestellt. Fachgespräche erfolgten in den letzten Jahren unter anderem zu den Themen „Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und PCB“, „Erweiterung und Verbesserung des Datenbestandes der POP-Dioxin-

Datenbank von Bund und Ländern“ und „Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung“. Im Einzelnen fanden das „Fachgespräch Dioxine und PCB: Bessere Daten-Schnellere Aufklärung“ ebenso wie das Fachgespräch „Eintragungspfade von PCB in Rindfleisch“ im Jahr 2013 statt. Ein weiteres Fachgespräch mit dem Titel „Eintragungspfade von PCB in Rindfleisch“ fand 2014 statt.

Bund und Ländern liegen somit Untersuchungsergebnisse zu PCDD/F, PCB und dioxinähnlichen PCB sowie weiteren chlororganischen Verbindungen aus Monitoring- und Überwachungsprogrammen sowie anlassbezogenen Projekten vor, die für die Ursachenaufklärung von Belastungen und Pfadbetrachtungen eine wertvolle Datenbasis bilden.

In Deutschland wird darüber hinaus eine POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder gepflegt, in die Daten der letzten Forschungsprojekte eingepflegt wurden.

Handlungsbedarf

Die Aufklärung der Ursachen für Dioxin-, PCB- und deren Ersatzstoffeinträge in die Umwelt und somit in die Nahrungskette stellt nach wie vor ein komplexes Problem mit erheblichem Klärungsbedarf dar. Die Ergebnisse der durchgeführten Aktivitäten zeigen, dass noch erheblicher Forschungsbedarf bezüglich der Quellen, Pfade, Senken, Ursachen der Einträge in Mensch und Umwelt, Verbleib in der Umwelt von POPs und deren Ersatzstoffen, deren Verhalten und des Handlungsbedarfs besteht.

Dies gilt insbesondere für PCB-Ersatzstoffe, da hier immer noch ein großer Mangel an Informationen und pfadbezogener Ursachenaufklärung besteht. Insbesondere fehlt es immer noch an Messdaten und zugehörigen Metadaten aus der Technosphäre (z.B. Produkte, Gemische, Erzeugnisse, Bedarfsgegenstände), um mögliche Schadstoffquellen identifizieren und das Risiko für Umwelt und Mensch zukünftig verringern zu können.

Bei der Ursachenforschung ist es auch wichtig, die Aktivitäten in anderen Ländern zu betrachten. In Deutschland wurde die Produktion von POPs, die unter dem Stockholmer Übereinkommen gelistet sind, bereits eingestellt. Auch SCCP und MCCP werden in Deutschland bereits seit Mitte der 90er Jahre nicht mehr hergestellt. Davor wurden SCCP von den Firmen Clariant, Höchst und Hüls produziert. Einige wichtige Meilensteine der CP Produktion in Deutschland sind in einem aktuellen Bericht des UBA (siehe [Potrykus et al. 2015]) zusammengestellt. Der geschätzte jährliche Gesamtverbrauch von SCCP in der EU ist im Zeitraum von 1994 bis 2010 von mehr als 13.000 t/a auf etwa 530 t/a zurückgegangen. Angaben zum derzeitigen Jahresverbrauch liegen nicht vor. Angaben zur derzeitigen Produktion von SCCP und verfügbaren Produktionskapazitäten in der EU sind nur beschränkt verfügbar. Aktuelle Informationen zufolge gibt es in der EU insgesamt sechs Hauptproduzenten für chlorierte Paraffine (CP), wobei angenommen wird, dass zumindest die Hälfte dieser auch SCCP herstellt. Als die wichtigsten Europäischen Produzenten der letzten Jahre werden die Firmen Caffaro in Italien, INEOS ChlorVinyls in Großbritannien, Novacke Chemické Závody in der Slowakei und S.C. OLT-QUINO in Rumänien aufgeführt. Die einzige Firma, die ein Registrierungsdossier für SCCP bei der ECHA eingereicht hat, ist INEOS Chlorvinyls aus Großbritannien. Es ist daher davon auszugehen, dass nur noch INEOS Chlorvinyls SCCP in größeren Mengen herstellt (>1.000 t pro Jahr). Aufgrund geringer Nachfrage, besonders in den letzten Jahren, ist nicht klar, ob die anderen Hersteller noch SCCP auf den Europäischen Markt bringen.

Im Gegensatz zur Entwicklung in Deutschland und Europa wurde die CP Weltproduktion in den letzten 10 Jahren um 1.000% gesteigert. Heute werden bereits mehr als 1 Mio. Tonnen pro Jahr vor allem in China und Indien produziert. Dies entspricht der historischen PCB-Gesamtproduktion. Aktuelle Daten zu den Importen/Exporten von Paraffinen liegen jedoch nicht vor. Durch die unbeabsichtigte Entstehung von PCB bei der Produktion von CP bzw. deren Produktion gelangen bereits jetzt rund 100 t ungewollt produzierter PCB in Produkte und stellen somit eine Gefahr für Mensch und Umwelt

dar. Um die Gefahr zu reduzieren, ist ein besseres Verständnis über PCB-Ersatzstoffe analog dem Wissen zu PCB wichtig. Die SCCP werden zurzeit vom POPRC hinsichtlich ihrer Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen evaluiert. Mittel- und langkettige CP sind ebenfalls persistent und bedürfen weiterer Untersuchungen. Die Kenntnislage zu Abbauprodukten und deren Eigenschaften und Wirkungen ist gering.

Dieses Beispiel zeigt, dass die Aufklärung der Quellen, Pfade, Senken und Ursachen für Dioxin-, PCB- und deren Ersatzstoffeinträge weiterhin sehr wichtig ist. Sie stellt nach wie vor ein komplexes Problem dar.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass auch weiterhin nach bislang unterschätzten und unbeachteten Quellen und Eintragspfaden insbesondere von dl-PCB in die Umwelt und in die Nahrungskette gesucht werden muss.

Im vorliegenden Bericht werden neben den dl-PCB auf Grundlage von Vorrecherchen die als besonders relevant erachteten PCB-Ersatzstoffe SCCP, PBDE und HBCD genauer betrachtet.

Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Hauptziel des Projektes ist es, die vorhandene Wissensgrundlage zu POPs zu erweitern. Mögliche Quellen insbesondere von dl-PCB und PCB-Ersatzstoffen sowie weiterer ausgewählter POPs sollen identifiziert und deren Verbleib in der Umwelt untersucht werden. Das Projekt soll dazu beitragen, zukünftig Schadstoffquellen und Kontaminationsursachen besonders von der Umwelt aber auch von Lebensmitteln leichter ausfindig zu machen, eine zügige Ursachenaufklärung zu ermöglichen und damit das Belastungsrisiko von POPs und deren Ersatzstoffen in die Umwelt zu verringern. Der Fokus der zu untersuchenden Kompartimente liegt dabei auf der Technosphäre, der Luft (Immission, Deposition und Emission) und pflanzlichen Biota. Die im Laufe des Projektes akquirierten und priorisierten Daten (inklusive Metadaten) sollen den Bestand der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder erweitern. Zu diesem Zweck sollen diese qualitätsgesichert in die POP-Dioxin-Datenbank überführt werden.

2 Projektstatus

2.1 Projekttreffen und Workshop

Starttreffen

Am 23. September 2015 fand beim Umweltbundesamt in Dessau ein Starttreffen zwischen der fachlichen Begleitung des Umweltbundesamtes und dem Auftragnehmer statt. Bei dem Treffen wurden neben organisatorischen Fragen verschiedene Details zur Bearbeitung des Vorhabens diskutiert.

Es wurde betont, dass trotz einiger bereits durchgeführter Projekte, immer noch Forschungs- bzw. Aufklärungsbedarf bezüglich der Transformationsprozesse von POPs besteht (Quellen, Pfade; Korrelationen, Ursachen, Zusammenhänge) und wie wichtig es hierfür ist, eine vollständige Datenbasis inklusive Metadaten zugrunde liegen zu haben. Aus den Vorgängerprojekten liegen zahlreiche Informationen insbesondere zu Dioxinen und PCB vor. Dennoch ist für viele Stoffe/Stoffgruppen die Datengrundlage noch sehr gering und teils nicht ausreichend, um belastbare Aussagen zu treffen. Neben der Erweiterung der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit neuen Stoffen und vor allem mit neuen Daten ist es das Ziel, neue Erkenntnisse zu Quellen, Pfaden und Ursachen von relevanten Stoffen zu erlangen und belastbare Aussagen treffen zu können.

Das Forschungsvorhaben betrifft als quervernetztes Thema neben dem Fachgebiet IV 2.1 auch andere Fachgebiete im UBA und in anderen Behörden (z.B. im Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit BVL, Bundesinstitut für Risikobewertung BfR u.a.). Das UBA bezog deshalb Vertreter der entsprechenden (Fach)Bereiche und Institutionen im Projektverlauf in die Diskussionen mit ein.

Im Projektfokus stehen insbesondere dl-PCB und PCB Ersatzstoffe, aber auch weitere relevante POPs und POP-Kandidaten. Nach eingehender Diskussion wurde beim Starttreffen vereinbart, folgende Stoffe mit unterschiedlicher Priorität zu betrachten:

- ▶ dl-PCB (höchste Priorität)
- ▶ Chlorparaffine (PCB-Ersatzstoffe; hohe Priorität)
- ▶ PBDE und HBCD (PCB-Ersatzstoffe; mittlere Priorität; Relevanz zu prüfen)
- ▶ Dechloran Plus (PCB-Ersatzstoff; mittlere Priorität; zu diesem Stoff läuft aktuell ein UBA Forschungsvorhaben im Fachbereich II, FG II 2.4; die Ergebnisse aus diesem Vorhaben sollen im weiteren Projektverlauf berücksichtigt werden)
- ▶ PCN, HCBd (keine PCB Ersatzstoffe; nachgelagerte Priorität; kurze Einschätzung der Relevanz soll im Vorhaben gegeben werden)
- ▶ PCP, PCDD/PCDF, gemischt halogenierte Dioxine (keine PCB Ersatzstoffe; werden im Vorhaben nicht weiter betrachtet)

Die Recherchen erfolgten kontinuierlich bis einschließlich Mai 2016 und fokussieren auf bestimmte Kompartimente, insbesondere die Technosphäre (und hier steht insbesondere der Bausektor im Vordergrund), Luft (Immission, Emission, Deposition) und pflanzliche Biota (z.B. Moos, Weidelgras).

Auf der Grundlage der Vorrecherchen und in Abstimmung mit der fachlichen Begleitung beim Umweltbundesamt werden die weiteren Recherchen und Arbeiten zur Erweiterung der POP-Dioxin-Datenbank auf dl-PCB sowie auf die als besonders relevant erachteten PCB-Ersatzstoffe SCCP, PBDE und HBCD fokussiert.

Projekttreffen am 25. Februar 2016

Am 25. Februar 2016 fand beim Umweltbundesamt in Dessau ein 1. Projekttreffen zwischen der fachlichen Begleitung und weiteren Vertretern des Umweltbundesamtes, Vertretern des Bundesamt

für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) und des Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) sowie dem Auftragnehmer statt.

Bei dem Treffen wurde der Stand der Projektbearbeitung und der Datenakquise präsentiert und diskutiert sowie mit allen Beteiligten mögliche Ansätze zur Recherche und die Erwartungen an die Projektergebnisse besprochen.

Projekttreffen am 14. Juni 2016

Am 14. Juni 2016 fand ein weiteres Projekttreffen mit Vertretern des Umweltbundesamtes und einigen externen Experten statt. Bei dem Treffen wurden (1) die Ergebnisse der Literaturrecherche zu den dl-PCB sowie den ausgewählten PCB-Ersatzstoffen, (2) der Stand der Arbeiten zur Erweiterung der POP-Dioxin-Datenbank sowie (3) erste Datenauswertungen präsentiert und diskutiert.

Abschlussworkshop

Am 18. November 2016 wurde ein Workshop in den Räumen des Umweltbundesamtes in Berlin mit folgenden Zielen organisiert:

- Präsentation und Diskussion der Projektergebnisse
- Erfahrungsaustausch über den Stand des Wissens zum Umweltverhalten von PCB-Ersatzstoffen sowie Maßnahmen zu deren Reduzierung in der Umwelt
- Identifizierung von möglichem Handlungsbedarf

Die organisatorische und inhaltliche Vorbereitung wurde mit der fachlichen Begleitung des Umweltbundesamtes abgestimmt.

Informationen zu Programm, Vorträgen, Inhalten und Diskussionen sind dem Ergebnisprotokoll zum Workshop zu entnehmen (siehe Kapitel 6.7: Anhang 7 – Ergebnisprotokoll Workshop).

Auf die auf dem Workshop gehaltenen Vorträge kann unter folgendem Link zugegriffen werden:

<https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine>.

Außerdem steht ein direkter Link⁴ zur Verfügung.

Aus den bei dem Workshop präsentierten Projektergebnissen lassen sich, in Verbindung mit den auf dem Workshop durchgeführten Diskussionen, verschiedene Schlussfolgerungen ableiten (siehe hierzu Kapitel 5- Schlussfolgerungen).

2.2 Auswahl der zu untersuchenden Stoffe/Stoffgruppen

2.2.1 Im Vorhaben ausgewählte Stoffe/Stoffgruppen

Im Fokus des Vorhabens stehen insbesondere dl-PCB und PCB Ersatzstoffe, aber auch weitere relevante POPs- und POP-Kandidaten.

PCB sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, welche in der Natur nicht vorkommen. Sie haben aus technischer Perspektive sehr positive Eigenschaften (z.B. chemisch stabil gegen Licht, Säure, nicht brennbar, nicht korrosiv, gute elektrische Isolierung, schwer flüchtig, etc.) und kamen daher in vielen Bereichen zum Einsatz. Dieselben Stoffeigenschaften machen die PCB jedoch schwer abbaubar, wegen ihrer guten Fettlöslichkeit reichern sie sich in der Nahrungskette an. Zudem sind sie produktionsbedingt mit polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) verunreinigt [Stroh 2008].

⁴ Der direkte Link zu den Veröffentlichungen lautet: <https://www.umweltbundesamt.de/service/termine/abschlussworkshop-pfade-trends-zu-pops-2016>

PCB wurden bis in die 1980er Jahre häufig in Innenräumen verwendet, insbesondere in Bauwerken in Betonfertigbauweise. Zudem wurden sie vor allem in Transformatoren und Kondensatoren, in Hydraulikanlagen als Hydraulikflüssigkeit sowie als Weichmacher in Lacken und Harzen, Dichtungs- und Vergussmassen, Isoliermittel und Kunststoffen verwendet. Das Bayerische Landesamt für Umweltschutz fasst die wichtigsten PCB Einsatzbereiche wie folgt zusammen:

Tabelle 1: Einsatzgebiete von PCB ([Stroh 2008], Seite 2)

Funktion und Einsatz	Beispiele
Dielektrikum, Isolier- und Kühlflüssigkeit in Elektrobauteilen	Transformatoren, Gleichrichter, alte Leuchtstoffröhren (Starter), Kondensatoren, auch in Elektrogeräten (sog. Weiße Ware)
Hydrauliköl	Einsatz v. a. im Bergbau
Weichmacher und Flamm- schutzmittel für Lacke und Harze	Öl-, Emulsions-, Flamm- schutzanstriche, z. B. PU-Anstriche, Chlor- kautschukanstriche. Farben wie Druck-, Dispersions-, Vinylchlorid-, Nitrocellulose-, Epoxydharz-, Polyurethan-, Textil-, Polyvinylacetat- farben. Weitere Einsatzbereiche: Polituren, Überzüge für Silikon- Harz-Filme, Tinten, Beschichtungen von Fußböden, Beton oder Holz
Weichmacher in Kitt- en, Spachtel-, Dichtungs- und Vergussmassen	Dauerelastische Dichtungsmassen in den Fugen zwischen Bauteilen bei Elementbauweise. Auch in Dehn-, Anschluss-, Wand-Decken-Fugen oder Fensterfugen
Weichmacher für Kunst- stoffe	Kabelummantelungen
Schmiermittel	Getriebeöle, Bohröle, Hochdruckpumpenöle, Schraubenfette, Im- mersionenlösungen
Papierbeschichtungsmi- tel	Kohlefreies Durchschlagpapier, Thermopapier, Glasfilterpapier
Insektizide, Pflanzen- schutzmittel	Zusatz als Formulierungshilfsstoff

In einem Hintergrundpapier zu Dioxinen und dl-PCB differenziert das Umweltbundesamt bei der früheren Verwendung von PCB zwischen offenen und geschlossenen Anwendungen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 Frühere Anwendungsbereiche von PCB in Deutschland - gegliedert nach offenen und geschlossenen Systemen [Behnke et al. 2014]

Anwendung in offenen Systemen (29 %):
Schmierstoffe, Zusatzstoffe als Flamm- schutzmittel oder Weichmacher für Lacke, Farben, Kunst- stoffe, Kitte und Wachse
Schneid- und Bohröle in der Metallbearbeitung
Öle in Gasturbinen und Vakuumpumpen
Feuerhemmendes Imprägniermittel in der Elektroindustrie
Flamm- schutzanstrich (Chlor-Kautschuk-Lack) von Holz- faserplatten
Baumaterialien mit Silikon für Dehnfugen
Landwirtschaft als Träger für Insektizide und Pestizide

Anwendung in geschlossenen Systemen (71 %):
Hydraulische Flüssigkeit für Hubwerkzeuge, Hochdruckpumpen und automatische Getriebe im Untertagebau
Dielektrikum in Kondensatoren
Isolier- und Kühlflüssigkeit in Transformatoren

In Deutschland wurde bereits 1978 die Verwendung von PCB in offenen Anwendungen verboten. (PCB-Verbotsverordnung, seit 1993 durch die Chemikalienverbots-Verordnung ersetzt), 2008].

[Peter et al. 1993] listet und bewertet chlorierte Paraffine (Kettenlänge C10-30, Chlorierungsgrad 40-70% Cl) als PCB Substitut für den Einsatz in Kondensatoren (als Kühlmittel bzw. Isolierflüssigkeit). Es werden auch weitere Substitute diskutiert, die als PCB-Ersatzstoffe in Frage kommen. Die UBA-Studie stellt fest, dass Chlorparaffine toxisch auf Fische und Algen und sehr toxisch auf Daphnien wirken. Eine sehr hohe Bioakkumulation wurde festgestellt und insbesondere länger-kettige und höherchlorierte Paraffine werden sehr schwer abgebaut und bleiben in der Umwelt persistent. Aus der Studie geht nicht hervor, inwieweit CP in Kondensatoren zum Einsatz kamen. CP wurden nicht als mögliche PCB Substitute für Transformatoren und Hydraulikflüssigkeiten im Untertagebau in [Peter et al. 1993] berücksichtigt.

PCB Ersatzstoffe sind Stoffe oder Stoffgruppen, die in früheren Anwendungsgebieten von PCB zur Verwendung kommen oder kamen. Aufgrund der Leistungsbeschreibung, der Diskussionen beim Auftaktgespräch, der kurzen Laufzeit des Projektes und der Ergebnisse der Vorrecherchen wurden folgende Stoffe/Stoffgruppen für das vorliegende Forschungsvorhaben ausgewählt:

- dl-PCB
- SCCP
- PBDE
- HBCD

Bezüglich Dechloran Plus wurde beschlossen, im Zuge der Vorrecherche kurz relevante Informationen zu diskutieren und gegebenenfalls die Ergebnisse aus einem aktuellen UBA Vorhaben zur Umweltprobenbank im weiteren Projektverlauf zu berücksichtigen.

PCN und HCBD sind POP Substanzen aber jeweils keine PCB Ersatzstoffe. Ihre Relevanz in der Technosphäre in Deutschland wird als gering eingeschätzt. Auch wenn sie in verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen wurden, wurde in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt beschlossen, sie in diesem Forschungsvorhaben nicht weiter zu untersuchen.

Die Auswahl erfolgte unter Berücksichtigung des Status als PCB Ersatzstoff, als POP Substanz, der Relevanz in Technosphäre und Umwelt sowie des aktuellen Status in der POP-Dioxin-Datenbank. Tabelle 3 gibt eine kurze Übersicht der ausgewählten Stoffe bezüglich dieser Kriterien. Mit höchster Priorität werden dabei dl-PCB untersucht. Mit hoher Priorität SCCP als typische PCB Ersatzstoffe und mit geringerer Priorität werden PBDE und HBCD als Flammenschutzmittel in Kunststoffen untersucht.

Tabelle 3: Übersicht zur Relevanz geprüfter Stoffe/Stoffgruppen und deren Relevanz im Forschungsvorhaben (von 1 sehr hohe Relevanz – 3 niedrige Relevanz; 0 – nicht relevant für das Projekt)

Stoff	Priorität	Information zur Relevanz im Forschungsvorhaben
dl PCB (PCB)	1	Aufgrund der hohen Relevanz und dem erheblichen Klärungsbedarf sollten die dl-PCB in Untersuchungsprogrammen als eigene Stoffgruppe erforscht und die genauen Ursachen, Pfade und Trends der Umweltbelastung evaluiert werden. In der Leistungsbeschreibung und beim Starttreffen wurde klargestellt, dass den dl-PCB bei den Arbeiten im gegenwärtigen Forschungsvorhaben eine sehr hohe Priorität zuzuordnen ist.
CP (SCCP)	2	SCCP sind PCB Ersatzstoffe in typischen Anwendungen (z.B. Schmierstoffe, Weichmacher). SCCP sind POPs nach geltendem EU-Recht und haben aktuell und künftig eine hohe Relevanz in der Technosphäre (in Produkten, Abfällen und Recyclaten). SCCP wurden ubiquitär in der Umwelt nachgewiesen und sind bisher noch nicht in der POP-Dioxin-Datenbank enthalten. Vor diesem Hintergrund werden SCCP in die Untersuchungen des Forschungsvorhabens einbezogen.
PBDE	2	PBDE sind PCB Ersatzstoffe in der Anwendung als Flammschutzmittel. Bestimmte PBDE Kongenere sind unter dem Stockholmer Übereinkommen bereits gelistet bzw. werden derzeit als POP Kandidatensubstanz für die Aufnahme vorgeschlagen. PBDE haben einen breiten Einsatzbereich und werden insbesondere als Flammschutzmittel verwendet. Sie haben eine hohe (aber abnehmende) Relevanz in der Technosphäre und der Umwelt. Die POP-Dioxin-Datenbank enthält bereits Datensätze zu Frauenmilch und Hausstaub. Vor diesem Hintergrund werden PBDE in die Untersuchungen des Forschungsvorhabens einbezogen.
HBCD	2	HBCD ist PCB Ersatzstoff in der Anwendung als Flammschutzmittel. HBCD ist eine POP Substanz die insbesondere in EPS und XPS verwendet wurde. Die Substanz hat aktuell und künftig eine hohe Relevanz in der Technosphäre. HBCD kommt ubiquitär in der Umwelt vor und ist bisher noch nicht in der POP-Dioxin-Datenbank berücksichtigt. Vor diesem Hintergrund wird HBCD in die Untersuchungen des Forschungsvorhabens einbezogen.
Dechloran Plus	3	Dechloran Plus ist PCB Ersatzstoff in der Anwendung als Flammschutzmittel. Dechloran Plus wird in unterschiedlichen Anwendungsbereichen wie z.B. in Kunststoffen als Flammschutzmittel eingesetzt. Ein aktuelles Vorhaben des UBA zur Umweltprobenbank und weitere Quellen zeigen, dass Dechloran Plus als mögliche POP Kandidatensubstanz in der Diskussion ist. Dechloran Plus wurde bereits in verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Grundsätzlich ist Dechloran Plus im Projektzusammenhang relevant. Die Ergebnisse aus einem aktuellen UBA Vorhaben zur Umweltprobenbank werden ggfs. im weiteren Projektverlauf berücksichtigt. Eigene Recherchen unter diesem Forschungsvorhaben (Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen) sind nicht vorgesehen.

Stoff	Priorität	Information zur Relevanz im Forschungsvorhaben
PCN	0	PCN sind kein PCB Ersatzstoff. Die beabsichtigte Verwendung von PCN fand zwischen den 1920 und 1980er Jahren statt. Das Vorkommen aus der früheren beabsichtigen sowie aus der aktuellen unbeabsichtigten Entstehung in der Technosphäre wird als gering eingeschätzt. Umweltmonitoringdaten belegen, dass PCN in der Umwelt vorkommt. In Abstimmung mit dem UBA wurde beschlossen, PCN in diesem Forschungsvorhaben nicht weiter zu untersuchen.
HCBD	0	HCBD ist kein PCB Ersatzstoff. Das Vorkommen aus der früheren beabsichtigen sowie aus der aktuellen unbeabsichtigten Entstehung in der Technosphäre wird als gering eingeschätzt. Umweltmonitoringdaten belegen, dass HCBD in der Umwelt vorkommt. Einige Daten zu HCBD sind bereits in der POP-Dioxin-Datenbank enthalten. In Abstimmung mit dem UBA wurde beschlossen, HCBD in diesem Forschungsvorhaben nicht weiter zu untersuchen.

2.2.2 Stoffe/Stoffgruppen, die nach Vorrecherche nicht im Fokus des Vorhabens stehen

Im Folgenden werden kurz Informationen zur Relevanz der Substanzen dargestellt, die nicht weiter im Fokus des Vorhabens stehen (Dechloran Plus, PCN, HCBD).

2.2.2.1 Dechloran Plus

PCB Ersatzstoff

Dechloran Plus wird als Flammschutzmittel in Kunststoffen eingesetzt und kann in dieser Anwendung als PCB Ersatzstoff gesehen werden.

POP oder POP Kandidat oder POP Eigenschaften und Status unter dem Stockholmer Übereinkommen

Dechloran Plus wird zunehmend in Umweltproben gefunden. Das lässt auf eine hohe Persistenz und auf ein erhebliches Ferntransportpotential schließen. Dechloran Plus wird als globaler Schadstoff mit dem Potential zum weiträumigen Transport diskutiert (siehe z.B. [Vorkamp et al. 2015]). Ein aktuelles Vorhaben des UBA zur Umweltprobendatenbank zeigt, dass Dechloran Plus als mögliche POP Kandidatensubstanz in der Diskussion ist. Aktuell wird Dechloran Plus nicht im Rahmen des Stockholmer Übereinkommens diskutiert. Nach [Bergfald et al. 2011] indizieren die verfügbaren Informationen, dass Dechloran Plus persistent ist, in der Umwelt bioakkumulieren könnte und über weite Strecken transportiert werden könnte. Zur Beurteilung der möglichen Toxizität liegen nicht genügend Daten vor (siehe [Bergfald et al. 2011]).

Relevanz in der Technosphäre

Dechloran Plus wird seit Langem (> 40 a) in Nordamerika und China produziert. Dechloran Plus ist unter REACH mit einer Tonnage von 100 – 1.000 t/a registriert. Aufgrund zunehmender rechtlicher Beschränkungen für andere Flammschutzmittel kann es sein, dass Dechloran Plus als Flammschutzmittel an Bedeutung gewinnt.

Nach Informationen der ECHA wird Dechloran Plus in Polymerzubereitungen und -verbindungen, Halbleitern sowie Klebe- und Dichtmassen verwendet und kommt z.B. in Fahrzeugen, Maschinen, mechanischen Anwendungen, Elektrogeräten, Batterien und Akkumulatoren, Geweben, Textilien, Kleidung und Kunststoffprodukten zum Einsatz.

Relevanz in der Umwelt

Gegenwärtig ist Dechloran Plus das Flammschutzmittel, welches in der Deutschen Bucht am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen wird. Bei einer Screening-Untersuchung wurde es in Bayern in allen untersuchten Klärschlammproben nachgewiesen [Körner et al. 2011].

Aus Studien ist bekannt, dass Dechloran Plus atmosphärisch v.a. partikelgebunden auftritt [Sverko et al. 2011], was die Möglichkeit verbessert, Zeitreihen der atmosphärischen Konzentration durch Bioindikation mittels Nadeltrieben oder ggf. Blattproben zu rekonstruieren. Dies wird auch durch den Nachweis von Dechloran Plus in Rindenproben unterstrichen [Qiu und Hites 2007]. [Vorkamp et al. 2015] fanden Dechloran Plus in arktischer Luft und konnten es in arktischen Biota (Vögel und Säugetiere) nachweisen. Verglichen mit PBDE oder PCB sind die gefundenen Konzentrationen vergleichsweise niedrig (siehe [Vorkamp et al. 2015]).

Status in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

In der Stoffliste der POP-Dioxin-Datenbank ist Dechloran Plus nicht aufgeführt. Es konnten keine Datensätze für die Substanz gefunden werden. Ebenso konnten keine Daten zu Dechloran Plus in der Umweltprobenbank identifiziert werden. Aktuell wird ein Vorhaben des UBA zu Dechloran Plus und der Umweltprobenbank durchgeführt (Fachbereich II, FG II 2.4.).

Schlussfolgerung zur Relevanz in diesem Forschungsvorhaben

Dechloran Plus ist PCB Ersatzstoff in der Anwendung als Flammschutzmittel. Dechloran Plus wird in unterschiedlichen Anwendungsbereichen wie z.B. in Kunststoffen als Flammschutzmittel eingesetzt. Ein aktuelles Vorhaben des UBA zur Umweltprobenbank und weitere Quellen zeigen, dass Dechloran Plus als mögliche POP Kandidatensubstanz in der Diskussion ist. Dechloran Plus wurde bereits in verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Fraglich ist, ob Dechloran Plus alle POP-Eigenschaften erfüllt. Grundsätzlich ist Dechloran Plus im Projektzusammenhang relevant. Die Ergebnisse aus dem aktuellen UBA Vorhaben zur Umweltprobenbank werden ggfs. im weiteren Projektverlauf berücksichtigt. Eigene Recherchen unter diesem Forschungsvorhaben (Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen) sind nicht vorgesehen.

2.2.2.2 PCN

PCB Ersatzstoff

Als Polychlorierte Naphtaline (PCN) bezeichnet man eine Gruppe chemischer organischer Verbindungen von Naphtalinen, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. PCN sind keine PCB Ersatzstoffe. PCN wurden zeitlich früher als PCB eingesetzt.

POP oder POP Kandidat oder POP Eigenschaften und Status unter dem Stockholmer Übereinkommen

PCN sind international anerkannte POPs. Beim 7. Treffen der Vertragsstaaten zum Stockholmer Übereinkommen wurde beschlossen, PCN in das Stockholmer Übereinkommen (Anhang A und C) aufzunehmen.

Relevanz in der Technosphäre

PCN entstehen durch anthropogene Quellen. Auf natürlichen Weg können PCN ggf. bei der Verbrennung von Holz, z.B. bei Waldbränden, entstehen [Canada 2011]. Es finden sich keine Hinweise darauf, dass heutzutage PCN gezielt produziert oder eingesetzt werden. Bis in die 1970er Jahre wurden PCN als „High Production Volume“ Chemikalie mit etwa 9.000 Jahrestonnen in den 1920er Jahren und 150.000 Jahrestonnen in den 1970er Jahren produziert. Mit dem Ende der 1970er Jahre sind die Produktionszahlen signifikant eingebrochen. Geringe Mengen, bis zu 300 Jahrestonnen, wurden noch Anfang der 1980er Jahre von Bayer produziert und für die Herstellung von Farben verwendet. Etwa ab 1983 wurde die Produktion von PCN eingestellt.

PCN wurde in der Vergangenheit in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt, darunter fallen die Isolierung von Kabeln, als Zusatzstoff für Holzschutzmittel, zum Imprägnieren von Papier (z.B. für den Bau von Ölpapierkondensatoren), als Dielektrikum für Kondensatoren, in Produkten zum Umgießen von Elektronik- oder Automobilbauteilen, bei der Herstellung von Präzisions-Gussteilen, in Flammenschutzmitteln, in Härteschutzmasse beim Aufkohlen von Metallen, als Additiv in Maschinenölen, als Zusatz für wasserfeste Metallfarben (z.B. in der Schiffsindustrie), als Additiv für Oberflächenbehandlungen und Galvanisierungen, als Schmiermittel beim Schleifen oder Schneiden, als Testöl zur Bestimmung von Brechungsindizes und als Bindemittel bei der Herstellung von Keramikprodukten [Canada 2011].

PCN werden seit über 30 Jahren nicht mehr produziert oder verwendet. Es ist davon auszugehen, dass der größte Anteil PCN-haltiger Produkte bereits entsorgt worden ist. Aufgrund der großen Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten ist es möglich, dass ein gewisser Anteil an PCN noch in Produkten in Verwendung ist. Es lassen sich aber nur ungenügende Informationen finden, um hier eine Mengenabschätzung durchführen zu können. Aufgrund der begrenzten Lebensdauer relevanter Produkte ist davon auszugehen, dass die noch in Produkten vorhandenen Mengen an PCN gering sind (siehe [Potrykus et al. 2011]).

Abgesehen von der Freisetzung von PCN durch frühere Verwendungen können zahlreiche industrielle Prozesse als potentielle Quelle für die unbeabsichtigte Herstellung von PCN in der Literatur identifiziert werden. Hier spielen vor Allem thermische Prozesse eine entscheidende Rolle. Dazu zählt die

- ▶ Verbrennung von Abfall
- ▶ Herstellung von Sekundär-Kupfer
- ▶ Herstellung von Sekundär-Aluminium
- ▶ Chlor-Alkali Elektrolyse
- ▶ Metallurgische Prozesse zur Herstellung von Magnesium (die Herstellung von Magnesium findet in Deutschland derzeit nicht statt und stellt somit keine potentielle PCN Quelle dar; für weitere Details siehe [Potrykus et al. 2011]).

Die Prüfung dieser thermischen Prozesse in einem UBA Vorhaben hat ergeben, dass PCN bei den Verbrennungsprozessen zwar entstehen kann, mengenmäßig aber nicht relevant ist (siehe [Potrykus et al. 2015]). Diese Einschätzung wird durch die Ergebnisse eines im Januar 2016 veröffentlichten UBA Vorhabens für abfallwirtschaftliche Anlagen in Deutschland bestätigt. So wurden PCN im Abgas von Müllverbrennungsanlagen und Altholzverbrennungsanlagen nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen. Im Abgas einer von vier untersuchten Klärschlammverbrennungsanlagen sowie im Abgas eines von vier untersuchten Krematorien wurden PCN oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen. (Details siehe [Stöcklein et al. 2016]).

Aufgrund der vorliegenden Informationen ist davon auszugehen, dass PCN in der Technosphäre in Deutschland (Produkte, Abfälle, Recyclate, unerwünschte Entstehung) von untergeordneter Relevanz sind.

Relevanz in der Umwelt

Obwohl PCN seit langem nicht mehr beabsichtigt eingesetzt werden, wurden PCN wiederholt in Luft, Sedimenten und Biota nachgewiesen (in Einzelfällen mit rückläufigem Trend) (Details zu Umweltmonitoringdaten siehe [UNEP 2012a]).

Status in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

In der Stoffliste der POP-Dioxin-Datenbank ist PCN nicht aufgeführt. Es konnten keine Datensätze für PCN gefunden werden.

Schlussfolgerung zur Relevanz in diesem Forschungsvorhaben

PCN sind kein PCB Ersatzstoff. Die beabsichtigte Verwendung von PCN fand zwischen den 1920 und 1980er Jahren statt. Das Vorkommen aus der früheren beabsichtigten sowie aus der aktuellen unbeabsichtigten Entstehung in der Technosphäre wird als gering eingeschätzt. Umweltmonitoringdaten belegen, dass PCN in der Umwelt vorkommt. In Abstimmung mit dem UBA wurde beschlossen, PCN in diesem Forschungsvorhaben nicht weiter zu untersuchen.

2.2.2.3 HCBd

PCB Ersatzstoff

HCBd ist eine toxische, bioakkumulierende organische Verbindung aus der Gruppe der aliphatischen ungesättigten Halogenkohlenwasserstoffe. HCBd ist kein PCB Ersatzstoff.

POP oder POP Kandidat oder POP Eigenschaften und Status unter dem Stockholmer Übereinkommen

HCBd ist eine international anerkannte POP Substanz. Beim 7. Treffen der Vertragsstaaten zum Stockholmer Übereinkommen wurde beschlossen, HCBd in das Stockholmer Übereinkommen (Anhang A) aufzunehmen.

Relevanz in der Technosphäre

Anthropogene Quellen von HCBd sind die (historische) gezielte Produktion, die unbeabsichtigte Entstehung in thermischen Prozessen und bei der Synthese von chlororganischen Verbindungen sowie Abfälle aus historischen Anwendungen. Es gibt keine natürlichen Quellen für die Entstehung von HCBd. In Deutschland wird HCBd derzeit nicht gezielt hergestellt oder verwendet bzw. wurde auch noch nie gezielt hergestellt oder verwendet. Seit Ende der 1970er Jahre wird HCBd auch in Europa weder gezielt hergestellt noch verwendet. (siehe [Potrykus et al. 2015])

Bei der Europäischen Chemikalienagentur ECHA ist HCBd unter den vorregistrierten Substanzen gelistet, Deadline für die Registrierung war 2010. Bis dato (10.05.2016) ist kein Antrag auf Registrierung bei der ECHA eingereicht worden. Es liegen also keine Informationen für eine beabsichtigte Verwendung von HCBd vor.

In der Vergangenheit wurde HCBd als Zwischenprodukt für fluorhaltige Schmiermittel und Gummiverbindungen, als Lösemittel für Elastomere, als hitzeübertragende Flüssigkeit, als Kühlmittel in Transformatoren, als Hydraulikflüssigkeit, als Flüssigkeit für Gyroskope (Kreiselvorrichtung), als Adsorptionsmittel für Gasverunreinigungen, als Biozid zur Vermeidung der Algenbildung in Industrie-wasserreservoirs und Kühlwassersystemen sowie in einigen EU-Ländern (Frankreich, Italien, Griechenland und Spanien) als Pflanzenschutzmittel im Weinbau eingesetzt. HCBd wurde ebenfalls als Absorber zum Auswaschen von Kohlenwasserstoffen aus Gasen und der Rückgewinnung von Chlorgasen in der Chlorproduktion sowie bei einigen industriellen Prozessen wie der Herstellung von Aluminium- und Graphitstangen verwendet. (weitere Details zur Herstellung und Verwendung von HCBd siehe [Potrykus et al. 2015])

HCBd kann als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Synthese von chlororganischen Verbindungen, bei Verbrennungsprozessen oder der Produktion von Magnesium unbeabsichtigt entstehen.

Die Relevanz des Vorkommens von HCBd in der Technosphäre in Deutschland wurde in einem UBA Forschungsvorhaben geprüft mit der Schlussfolgerung, dass das Vorkommen in allen geprüften Bereichen (Produkte aus historischen Anwendungen, Klärschlamm, unbeabsichtigte Entstehung aus der Produktion von chlororganischen Verbindungen, Verbrennungsprozessen und der Kunststoffherstellung) nicht relevant ist (siehe [Potrykus et al. 2015]).

Relevanz in der Umwelt

Es gibt nur wenige jüngere Monitoringdaten zum Vorkommen von HCBd in der Umwelt. HCBd wurde in verschiedenen Kompartimenten (Wasser, Luft, Sediment, Boden, Biota), häufig in Verbindung mit

Belastungen durch Punktquellen, nachgewiesen (Details zu Umweltmonitoringdaten siehe [UNEP 2012b]).

Status in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Daten zu HCBd sind in der POP-Dioxin-Datenbank enthalten (Messprogramm Weser; an verschiedenen Standorten an der Weser 1991 – 2005, Kompartiment Wasser (häufig unter Nachweisgrenze; max. 0,003 µg/l) und Sediment (häufig unter Nachweisgrenze, max. 19 µg/kg)).

Schlussfolgerung zur Relevanz in diesem Forschungsvorhaben

HCBd ist kein PCB Ersatzstoff. Das Vorkommen aus der früheren beabsichtigten sowie aus der aktuellen unbeabsichtigten Entstehung in der Technosphäre wird als gering eingeschätzt. Umweltmonitoringdaten belegen, dass HCBd in der Umwelt vorkommt. Einige Daten zu HCBd sind bereits in der POP-Dioxin-Datenbank enthalten. In Abstimmung mit dem UBA wurde beschlossen, HCBd in diesem Forschungsvorhaben nicht weiter zu untersuchen.

2.3 Recherchen zur Darstellung des Wissensstandes zur Belastung der Umwelt mit PCB und deren Ersatzstoffen

Ausgehend von den vorliegenden UBA Forschungsberichten wurde eine gezielte Literaturrecherche zu den ausgewählten Substanzen durchgeführt. Dazu gehört schwerpunktmäßig der UBA-Forschungsbericht von [Weber et al. 2015], der UBA-Forschungsbericht von [Quass et al. 2015], sowie die Literaturstudie [Hennecke et al. 2011]. Zusätzlich wurde Material, das sich aus den UBA-Fachgesprächen der letzten Jahre ergibt, in die Recherche einbezogen. Anschließend wurde nach relevanter Fachliteratur im Internet, z.B. durch die Stichwortsuche von Google Scholar gesucht mit dem Ziel, sowohl Studien zu finden, die neue Datensätze enthalten, als auch Studien, die Erläuterungen im Hinblick auf Quellen, Pfade und Senken der ausgewählten Stoffe liefern. Die Literaturrecherche wurde im Laufe des Projekts kontinuierlich bis einschließlich Mai 2016 durchgeführt.

2.4 Arbeiten zur Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Aufbauend auf den Datenrecherchen der Vorgängerprojekte wurden relevante Länderbehörden und Institutionen um die Bereitstellung von Messprogrammen gebeten, die im Rahmen dieses Projekts für eine Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank geeignet sind und noch nicht in diese aufgenommen wurden. Zusätzlich wurden die im Rahmen der Literaturrecherche identifizierten Publikationen nach geeigneten Messdaten überprüft und ggf. die Autoren nach Originaldaten gefragt. Die Identifizierung von geeigneten Datensätzen wurde Ende Mai abgeschlossen. Die identifizierten Datensätze werden in einem nächsten Schritt weiter auf ihre Eignung zur Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank evaluiert. Die ausführliche Vorgehensweise der Datenrecherche sowie der derzeitige Status sind in Kapitel 4 beschrieben.

3 Zusammenfassung und Darstellung des Wissenstandes zur Belastung der Umwelt mit PCB und ausgewählten Ersatzstoffen

Nachstehend erfolgt eine Darstellung des Wissenstandes zu den ausgewählten Stoffen/Stoffgruppen und folgenden Aspekten (sofern entsprechende Informationen vorliegen):

- POP Status
- Chemische Identität
- Status in der POP Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder
- Relevanz in der Technosphäre
- Relevanz in der Umwelt
- Quellen
- Pfade, Senken und Eliminierung
- Zeitreihen und Trends
- Diskussion der Zusammenhänge

Begriffe

Die Darstellung des Wissenstandes sowie die Diskussion der Quellen, Pfade und Senken erfordert eine klare Abgrenzung der verwendeten Begriffe. Nach dem Verständnis des Projektteams werden die Begriffe in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt wie folgt verstanden:

Primäre Quellen

Als primäre Quellen werden direkte Quellen von POPs aus der Technosphäre betrachtet. Primäre Quellen haben ihre Ursache in der beabsichtigten Verwendung von POPs (z.B. von PCB oder SCCP in Dichtungsmassen oder von PBDE oder HBCD in Kunststoffen) oder in der unbeabsichtigten Entstehung bei Prozessen in der Technosphäre (z.B. von PCBs bei bestimmten thermischen Prozessen). Typische primäre Quellen sind z.B. Produkte oder Abfälle, die POPs beabsichtigt oder unbeabsichtigt enthalten oder Anlagen, in denen mit solchen Produkten oder Abfällen umgegangen wird oder Anlagen, in denen POPs unbeabsichtigt entstehen. Als Abfall wird Klärschlamm im Projektzusammenhang den primären Quellen zugeordnet obwohl Klärschlamm sekundär durch den Eintrag über Luft und Wasser mit POPs belastet ist.

Sekundäre Quellen

Als sekundäre Quellen werden Reservoir von POPs in der Umwelt betrachtet, in die POPs aus anderen Quellen eingetragen wurden und aus denen die POPs wieder ausgetragen werden können. Grundsätzlich können alle (biotischen und abiotischen) Umweltkompartimente wie Luft, Wasser, Boden und Biota oder auch partikelgebundene POPs (z.B. in Hausstaub) eine sekundäre Quelle darstellen. Pfade und Senken stellen jeweils sekundäre Quellen dar, wenn aus ihnen POPs in andere Umweltkompartimente eingetragen werden.

Pfade

Als typische Pfade werden Umweltkompartimente betrachtet, die den Nah- oder Ferntransport von POPs bedingen. Typische Pfade sind Luft oder Wasser, über die POPs über kurze und lange Strecken transportiert werden können. Im Projektzusammenhang wird auch Nahrung und deren Bestandteile (tierische oder pflanzliche Biota, Boden) als Pfad betrachtet, weil die Aufnahme von POPs in tierische

Lebewesen und Menschen häufig im Wesentlichen über die Nahrungsaufnahme erfolgt (z.B. Aufnahme von Pflanzen oder Tieren aber auch unbeabsichtigte Aufnahme von Boden). Grundsätzlich stellt jeder Pfad auch eine sekundäre Quelle dar.

Senken

Als typische Senken werden Umweltkompartimente betrachtet in denen die POPs sich anreichern oder in denen sie zumindest für eine gewisse Zeit verbleiben. Typische Senken sind Böden und Sedimente, tierische und pflanzliche Biota. Grundsätzlich stellt jede Senke auch eine sekundäre Quelle dar.

Reservoir

Primäre, sekundäre Quellen und Senken die POPs enthalten, stellen auch gleichzeitig ein Reservoir für POPs dar, aus dem die POPs in Umweltkompartimente eingetragen werden können.

Eliminierung

Bei der Eliminierung werden die POPs dem Stoffkreislauf entzogen, indem sie zerstört werden. Dies geschieht z.B. bei der Verbrennung von POP-haltigen Abfällen unter geeigneten Bedingungen (z.B. in Abfallverbrennungsanlagen). Entsprechend der Halbwertszeiten von POPs und den jeweiligen Bedingungen erfolgt eine Eliminierung i. d. R. über längere Zeiträume auch durch Zerfallsprozesse in der Umwelt (z.B. werden PCB in der Atmosphäre durch Reaktion mit OH-Radikalen dem Kreislauf entzogen).

3.1 Wissensstand dl-PCB (PCB)

3.1.1 Hintergrundinformationen

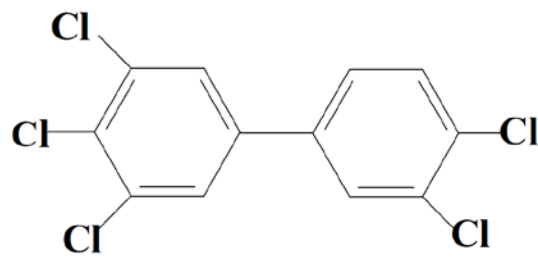
POP-Status

Polychlorierte Biphenyle (PCB), und unter ihnen die dioxinähnlichen PCB (dl-PCB, engl.: dioxinlike), sind aufgrund ihrer POP-Eigenschaften, das heißt wegen ihrer Toxizität, ihrer Bioakkumulation, ihrer Persistenz und ihrer Neigung zum Ferntransport als POP-Substanzen in den Anhängen A (Zerstörung) und C (Unbeabsichtigte Herstellung) des Stockholmer Übereinkommens gelistet.

Chemische Identität

Das chemische Grundgerüst der PCB-Kongenerere besteht aus zwei drehbaren Phenylringen, die über eine C-C-Einfachbindung miteinander verbunden sind. Die allgemeine Summenformel lautet $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, wobei n eine Zahl von 1 bis 10 annimmt. Nach der Anzahl der Chloratome ergeben sich 10 verschiedene Homologe und abhängig von der Position dieser Chloratome 209 PCB-Kongenerere. In der Umwelt wurden bisher mehr als 130 Kongenerere nachgewiesen [LfU Bayern 2016]. Sind die Phenylringe um die C-C-Einfachbindung frei drehbar, ist es energetisch günstig, wenn das PCB-Kongenerere eine planare Molekülgeometrie einnimmt, wie sie auch Dioxine zeigen. Dies ist dann der Fall, wenn im PCB-Molekül an den vier ortho Kohlenstoffatomen (zur Verknüpfung der beiden Phenylringe benachbart) kein Chloratom gebunden ist oder das Kongenerere mono-ortho substituiert ist. Die non- und mono-ortho PCB-Kongenerere besitzen ähnliche Eigenschaften wie die Dioxine und werden aus diesem Grund als dioxinähnliche PCB (dl-PCB) bezeichnet. Zu ihnen gehören die non-ortho Kongenerere PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169 und die mono-ortho Kongenerere PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 156, PCB 157, PCB 167, PCB 189. Beispielhaft ist die Strukturformel von PCB 126 in Abbildung 1 dargestellt.

Abbildung 1 Struktur des dl-PCB Kongeners 126



3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl PCB 126

Status in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

Aufgrund ihrer dioxinähnlichen Eigenschaften geben die dl-PCB Anlass zu verstärkten Untersuchungsanstrengungen, die oft auch unabhängig von der Untersuchung anderer PCB-Kongenerer erfolgt.

In Deutschland betreibt das Umweltbundesamt zusammen mit dem Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) und dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder und führt so Daten zusammen, die im Rahmen von Messprogrammen der Bundesländer, von Universitäten und Forschungsinstituten im In- und Ausland gemessen wurden.

Die POP-Dioxin-Datenbank enthält bereits zahlreiche Datensätze zu PCB einschließlich dl-PCB. Dennoch ist es anzustreben, weitere Datensätze aufzunehmen. Im Vorläuferprojekt [Weber et al. 2015] wurden bereits viele Quellen diesbezüglich ausgewertet und sind zu berücksichtigen. Zudem gibt es Hinweise auf weitere relevante Datensätze.

Die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder umfasst zurzeit knapp 70.000 Einzelmessungen der dl-PCB-Kongenerer aus mehr als 60 benannten Messprogrammen (außer Lebensmittel) [Gärtner und Kubelt 2015 schriftlich]. Bis auf Lebensmittelproben wurden nach 2013 keine dl-PCB-Messergebnisse in die Datenbank aufgenommen. Die letzten Umweltmessprogramme, in deren Rahmen dl-PCB im Jahr 2013 gemessen worden, sind namentlich „Depositionsuntersuchungen des Landes Sachsen-Anhalt“, „PCDD/F- und PCB-Daten einer italienischen Sinteranlage“ und „Bodenbelastung mit anorganischen und organischen Schadstoffen in der Umgebung der Firma Woolrec“.

Relevanz in der Technosphäre

PCB sind eine Gruppe von Industriechemikalien, die vor allem in den 1950er bis Anfang der 1980er Jahre industriell in großen Mengen hergestellt wurden und weltweit als Flammschutzmittel, Weichmacher, Isolierflüssigkeit in Transformatoren und Kondensatoren und als Hydrauliköl zum Einsatz kamen. Insgesamt wurden etwa 1,5 Millionen Tonnen PCB produziert. Die Produktion der westdeutschen Firma Bayer als weltweit zweitgrößter Hersteller belief sich auf circa 159.062 t PCB zwischen 1930 und 1983 [Breivik et al. 2002].

Obwohl seit dem allgemeinen PCB-Verbot in Deutschland 1989 ein großer Teil der PCB fachgemäß entsorgt wurden, kann es noch heute zu einer Umweltbelastung von dl-PCB aus noch vorhandenen Reservoirs der Technosphäre kommen. Nach Einschätzung von Weber et al. stammt der überwiegende Teil des heutigen atmosphärischen PCB-Eintrags aus ehemaligen offenen Anwendungen wie Fugenmassen und andere offene PCB-Anwendungen (vor allem Farbanstrichen und Beschichtun-

gen), die nach Schätzung von Weber et al. zu einem großen Teil (geschätzte 50-80%) noch in Gebäuden und Bauwerken enthalten seien und kontinuierlich PCB emittieren (7 bis 12 t/Jahr; siehe [Weber et al. 2015]). Daneben tragen Emissionen von unbeabsichtigt gebildeten PCB aus Feuerungsanlagen und anderen thermischen Quellen zum aktuellen PCB-Eintrag in die Umwelt bei. Im Vergleich zu den Einträgen aus den offenen PCB Anwendungen wird die Relevanz dieser unbeabsichtigt gebildeten PCB von Weber et al. als gering eingeschätzt (220 kg/Jahr; siehe [Weber et al. 2015]). In Umweltmatrices (Boden, Luft und Gras) werden fast ausschließlich PCB-Kongenerenprofile industriell hergestellter PCB gefunden. Dies belegt nach Ansicht von Weber et al. die Dominanz der industriell hergestellten PCB als Quelle von Emissionen und die geringe Relevanz der thermisch unabsichtlich gebildeten PCB [Weber et al. 2015].

Hier müssen insbesondere Quellen und Pfade von dl-PCB identifiziert werden, die Lebensmittel wie zum Beispiel Rindfleisch betreffen. Dies ist wichtig, da sich in Studien zur Belastung der Umwelt mit Dioxinen und PCB gezeigt hat, dass die dl-PCB einen relevanten Beitrag zum Gesamt-TEQ ausmachen. In einer Untersuchung in Nordrhein-Westfalen im Jahr 2009 zu Dioxinen und PCB in Böden, Pflanzen, Futter- und Lebensmitteln in Überschwemmungsgebieten stellte sich heraus, dass der prozentuale Anteil an dl-PCB am Gesamt-TEQ vom Kompartiment Boden über Futterpflanzen zu Lebensmitteln (Rindfleisch, Rinderleber, Kuhmilch) hin zunimmt [Hembrock-Heger et al. 2013]. In einem weiteren Untersuchungsprogramm aus dem Jahr 2011 [Hartmann et al. 2012] in dem Fleisch von Rindern aus extensiver Tierhaltung beprobt wurde, zeigten sich Überschreitungen der Höchstgehalte für die Summe aus PCDD/F und dl-PCB bei fünf von 30 untersuchten Rindern. Diese Überschreitungen resultierten aus dem mit 59 – 89% hohem Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ.

Relevanz in der Umwelt

PCB wurden primär über Produkte in den Verkehr und in die Umwelt eingebracht. Durch historische Einträge gelangten PCB überwiegend über die Atmosphäre in die verschiedenen Umweltkompartimente und sind dort überwiegend in Böden und Sedimenten gespeichert. Sie sind aber auch in pflanzlichen und tierischen Biota enthalten. PCB haben lipophile und hydrophobe Eigenschaften, verhalten sich reaktionsträge und sind als bioakkumulierende Substanzgruppe relativ stabil gegenüber Verstoffwechslung und Ausscheidung. Aufgrund ihrer POP-Eigenschaften finden sich PCB heute ubiquitär in der Umwelt

An Standorten die von einer dl-PCB-Quelle beeinflusst werden, sind erhöhte Werte möglich. Quellferne Hintergrundkonzentrationen hingegen können Aufschluss über die allgemeine, aufgrund der ehemaligen Produktion von PCB nicht zu vermeidende Hintergrundbelastung geben und lassen als Zeitreihen Aussagen über Trends zu. So wurden Hintergrundkonzentrationen im Rahmen einiger Messprogramme für verschiedene Umweltkompartimente in Deutschland bestimmt. Dl-PCB-Gehalte in Graskulturen in Nordrhein-Westfalen beispielsweise betragen 0,19 ng TEQ_{WHO2005}/kg TM⁵ (Median über drei Standorte im Messzeitraum 2004-2013) und in Grünkohl 0,05 ng TEQ_{WHO2005}/kg FM⁶ (Median über neun Standorte Messzeitraum 2004-2013) [LANUV_NRW 2015]. Luftkonzentrationen und Deposition von dl-PCB wurden in Niedersachsen und Bayern bestimmt. In Niedersachsen ergaben sich Jahresmittelwerte (Messzeitraum Dez. 2008-Nov. 2009) der Luftkonzentrationen an Hintergrundstationen zwischen 2,5 und 6,5 fg TEQ_{WHO2005}/m³ und Mittelwerte der Deposition über die Vegetationsperiode Mai – Okt. 2009 von 0,4, und an einer Station 0,5, pg TEQ_{WHO2005}/m²d [Ribbeck et al. 2012]. [Körner et al. 2006] bestimmten in den Jahren 2002 bis 2004 Konzentrationen von dl-PCB an drei bayerischen Standorten (Augsburg, Kulmbach und Grassau) und es ergaben sich im Median

⁵ Gemäß Richtlinie 2002/32/EG liegt der Aktionsgrenzwert für Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs (mit bestimmten Ausnahmen) für dl-PCB bei 0,35 ng/kg (WHO-TEQ) bezogen auf ein Futtermittel mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 12 %

⁶ Gemäß Empfehlung der Kommission 2013/711/EU beträgt der Auslösewert für dl-PCB für Obst, Gemüse und Getreide 0,10 ng/kg Frischgewicht (WHO-TEQ).

Werte in Immissionsproben von 0,0010 bis 0,0020 pg WHO₁₉₉₈-TEQ/m³ und in der Außenluft Konzentrationen von 0,0021 pg WHO₁₉₉₈-TEQ/m³ (Sommermessungen an zwei Standorten). In Niedersachsen durchgeführte Messungen im Jahr 2006 zeigten Konzentrationen von dl-PCB in Flusssedimenten zwischen 0,017 und 6,1 ng WHO₁₉₉₈-TEQ/kg TS. Hintergrundwerte für Oberböden wurden in Hessen bestimmt. Die dl-PCB-Konzentrationen betragen in den Bodenkategorie „landwirtschaftliche Nutzung“ und „Grünland“ jeweils im Median 0,49 ng TEQ_{WHO1998}/kg TM (Stand: 2004) [HLUG 2014].

Aufgrund einiger Lebensmittelskandale in der Vergangenheit und Warnungen zur Exposition von Nutztieren sind die PCB, und unter ihnen im Speziellen die dl-PCB, nicht aus den Schlagzeilen verschwunden. Im Gegensatz zu den Dioxinen, die bei Verbrennungsabläufen unter Anwesenheit von Chlor entstehen und emittiert werden, spielen die Emissionen von dl-PCB aus diesen Prozessen für den aktuellen Eintrag von dl-PCB in die Umwelt keine große Rolle. Bei der Betrachtung des dl-PCB-Bestands in der Umwelt ist nach wie vor die frühere massive Produktion von PCB für industrielle Produkte bis in die 1980er Jahre hinein entscheidend.

3.1.2 Quellen, Pfade und Senken

PCB aus primären Quellen gelangen über atmosphärische Deposition in Böden und auf die Oberflächen von Pflanzen. Bei tierischen Biota spielt je nach Art die Aufnahme von dl-PCB über kontaminierten Boden, sowie über die Nahrung in Form pflanzlicher (z.B. Gras) oder tierischer Biota (Räuber) eine Rolle (siehe [Weber et al. 2015]). Die dl-PCB-Aufnahme durch den Menschen erfolgt zu über 90% über tierische Lebensmittel wie Fleisch, Eier und Milch (siehe [Behnke et al. 2014]). In Lebensmitteln tierischen Ursprungs, beispielsweise von Rind, Schaf und Legehennen zeigten sich in der Vergangenheit häufiger Überschreitungen des EU-Höchstgehaltes für PCDD/F oder die Summe aus PCDD/F und PCB. Besonders betroffen sind Tiere aus extensiver Tierhaltung. Im UBA-Forschungsbericht 3712654071 führten [Weber et al. 2015] aus diesem Grund eine ursächlich angelegte Analyse der Belastung von Nutztieren durch und leiteten kritische PCDD/F- und PCB-Gesamtaufnahmen ab, die zu einer Überschreitung der EU-Höchstgehalte für Fleisch bzw. Ei führen. Die Ergebnisse sind im Unterpunkt *Böden und Sedimente* weiter unten in diesem Kapitel aufgeführt.

Der Aufnahme von dl-PCB durch Nutztiere über die Nahrung ist die Verteilung von dl-PCB und deren Quellen, Pfade und Senken in der Umwelt vorgelagert. Der aktuelle Stand des Wissens zu dieser Verteilung wird im Folgenden dargestellt.

Quellen

Primäre Quelle: Technosphäre

Die primäre Haupteintragsquelle von dl-PCB in die Umwelt in Deutschland und potentiell in die Nahrungskette hat ihre Ursache in der Technosphäre. Nach einer Analyse der Anteile von dl-PCB in verschiedenen kommerziellen Mischungen werden insbesondere vier potentielle technosphärische Quellen betrachtet:

1. Unbeabsichtigte Emissionen aus thermischen und chemischen Prozessen
2. Altbestände von PCB in geschlossenen Anwendungen
3. Altbestände von PCB in offenen Anwendungen
4. Abfälle

Unbeabsichtigte Emissionen aus thermischen und chemischen Prozessen

PCB und somit auch dl-PCB können unbeabsichtigt bei thermischen und chemischen Prozessen entstehen (siehe [Weber et al. 2015]).

PCB werden nach demselben Mechanismus wie die PCDD/F in thermischen Prozessen gebildet. Insgesamt ist auf TEQ-Basis die Menge der thermisch gebildeten PCB gegenüber den industriellen produzierten PCB gering (siehe [Weber et al. 2015]).

Im Rahmen des „European Monitoring and Evaluation Programme“ (EMEP) berichtet das Umweltbundesamt als nationale Koordinierungsstelle über jährliche Emissionen von ausgewählten POPs, die unbeabsichtigt in verschiedenen Sektoren entstehen und in die Umwelt gelangen. Für das Jahr 2013 wurde eine PCB-Gesamtemission aus der Kraftstoffverbrennung im Energiesektor, der Metall- und Mineralindustrie und der Müllverbrennung von gut 230 kg angegeben [UBA 2015a]. Der Anteil der dl-PCB an diesen 230 kg dürfte allerdings gering sein. In einer Studie von [Ishikawa et al. 2007], in der unter anderem dl-PCB im Abgas bei der Verbrennung von Müll als Brennstoff und von Rückständen aus dem Autoschreddern nach Abgasfilterung gemessen wurden, fielen die gemessenen dl-PCB-Konzentrationen gering aus (0,060 pg TEQ/m³ im Abgas von der Müllverbrennung und 5,10 pg TEQ/m³ von Autoschredderrückstände). Die unbeabsichtigt gebildeten PCB in Abfallverbrennung oder Metallproduktion machen laut [Weber et al. 2008] weniger als 5% des Gesamt-TEQ der Emissionen aus diesen Quellen aus. Einzelne Anlagen wie beispielsweise Anlagen der Sekundärmetallindustrie (in die zum Teil industriell produzierte PCB über Kondensatoren, Transformatorenteile oder mit PCB-Farbe behandelte Stahlschrott in die Metallschmelze eingebracht werden) können allerdings als Punktquellen auftreten [Weber et al. 2014]. Erhöhte dl-PCB-Emissionen aus der Sekundärmetallindustrie können ihre Ursache in der unabsichtlichen Bildung von dl-PCB haben oder aus Altbeständen stammen, die in den Produktionszyklus der Stahlwerke gelangt sind. Das BVT-Merkblatt zur Eisen- und Stahlerzeugung der Europäischen Kommission liefert hierzu keine genauen Angaben. Hier wird nur erwähnt, dass die dl-PCB-TEQ-Emissionen aus Sinteranlagen typischerweise 9 – 10% des PCDD/F-TEQ entsprechen und dass durch die Beziehung zwischen dl-PCB- und PCDD/F-Konzentrationen ein gemeinsamer Entstehungsprozess wahrscheinlich ist [Remus et al. 2013].

dl-PCB können unbeabsichtigt in chemischen Prozessen wie bei der Synthese von Organochlorverbindungen (z.B. für die Herstellung von Farbpigmenten, Pestiziden oder Chlorparaffinen (siehe [Weber et al. 2015])) entstehen. Ein Indikator für die unbeabsichtigte Entstehung von PCB kann das Kongener PCB-11 sein, das nicht in üblichen industriellen PCB-Mischungen enthalten ist, aber in Pigmenten und Farbstoffen entdeckt wurde [Grossmann 2013]. Im Jahr 2009 erregten Messungen von PCB-Kongeneren, darunter PCB-11, in Farbpigmenten in den USA Aufmerksamkeit. [Hu und Hornbuckle 2010] fanden PCB in organischen Azo- und Phthalocyanin-Farbpigmenten in 15 von 33 untersuchten Farbpigmenten im Bereich 2 bis 200 ng/g Frischgewicht, unter ihnen auch dl-PCB (Kongener 77, 114 und 123). Die Autoren vermuten chlorierte Lösemittel im Herstellungsprozess dieser Farbpigmente als Ursache der Entstehung von PCB. Die untersuchten Farbpigmente werden unter anderem verwendet, um Farben, Papier, Textilien, Plastik- und Lederprodukte, Kosmetik und Nahrungsmittel zu färben. Neben der direkten Exposition besteht das Risiko, dass sich diese PCB in Abfällen und Recyclingprodukten wie Recyclingpapier wiederfinden [Grossmann 2013]. Nach Informationen in [Weber et al. 2015] ist es auch möglich, dass nicht chlorierte Lösemittel im Herstellungsprozess von Farbpigmenten die Ursache der PCB Belastung sind, sondern dass die im Herstellungsprozess verwendeten Pigmente selbst belastet sein könnten⁷. In welchem Umfang PCB in bestimmten Farbpigmenten in Deutschland vorkommen und sich aus dieser Quelle auch in der Umwelt wiederfinden, bleibt allerdings unklar. Hier besteht Forschungsbedarf.

In Relation zu den großen Mengen an industriell produzierten PCB allerdings werden Emissionen von dl-PCB als ungewollte Nebenprodukte insgesamt als weniger bedeutend eingeschätzt. Die Mehrheit der dl-PCB-Belastungen in der Umwelt stammt demzufolge im Wesentlichen aus noch vorhandenen Altbeständen kommerziell hergestellter PCB-Mischungen.

⁷ Siehe [Weber et al. 2015] u.A. Kapitel 9.3.5.1

Anteil der dl-PCB in kommerziellen Mischungen

Der Anteil der dl-PCB-Kongenere in ehemals produzierten kommerziellen Mischungen variiert abhängig vom jeweiligen Produkt. [Takasuga et al. 2006] analysierten den prozentualen Anteil der dl-PCB am Gesamt-PCB-Gehalt in verschiedenen technischen Mischungen mit den Handelsnamen Clophen (Bayer AG), Aroclor (Monsanto), Kanechlor, Sovol und Chlorofen. Tabelle 4 zeigt die prozentualen Anteile der dl-PCB (non-ortho und mono-ortho) an den PCB-Gesamtkonzentrationen der Clophen- und Aroclormischungen nach [Takasuga et al. 2006].

Tabelle 4: Anteil (%) der dl-PCB an der PCB-Gesamtkonzentration in Clophen (A-30 bis A-60)- und Aroclormischungen (Ar-1061 bis Ar-1262) nach [Takasuga et al. 2006]

	Clophen				Aroclor							
	A-30	A-40	A-50	A-60	Ar-1016	Ar-1221	Ar-1232	Ar-1242	Ar-1248	Ar-1254	Ar-1260	Ar-1262
Non-ortho PCB	0,54	0,64	0,15	0,04	0	0,011	0,16	0,32	0,055	0,10	0,031	0,012
Mono-ortho PCB	0,54	2,9	11	3,5	0,006	0,026	0,069	1,1	2,9	11	1,9	0,66
WHO-TEQ (Durchschnitt)	0,0016				0,00079							
Chlorgehalt (insgesamt)	42,3	48,8	54,7	59,3	42,1	24,4	34,0	43,0	48,2	55,1	60,7	61,9

[Breivik et al. 2002] geben für die die Gesamtproduktion der Clophenmischungen (produziert durch die Bayer AG in den Jahren 1930 – 1983) 159.062 t und für die Gesamtproduktion der Aroclormischungen (produziert durch Monsanto 1930 – 1977) 641.246 t an. Bei einem durchschnittlichen WHO₁₉₉₈-TEQ-Beitrag der dl-PCB in den Clophen- und Aroclormischungen von jeweils 0,0016% und 0,00079% (siehe Tabelle 4) ergeben sich damit jeweils 2,54 t und 5,07 t TEQ. Basierend auf dem Produktionsvolumen von Kanechlor-Produkten in Japan und der Analyse der in Kanechlormischungen enthaltenen dl-PCB schätzen [Takasuga et al. 2005] die daraus resultierenden potentiellen Emissionen auf 112 bis 941 kg WHO₁₉₉₈-TEQ.

Altbestände von PCB in geschlossenen Anwendungen

Eine wichtige Frage ist, welche Menge an Clophen- und Aroclormischungen in Deutschland zum Einsatz kam und heute noch vorhanden ist. Laut [Detzel et al. 1998] wurden etwa zwei Drittel (ca. 48.500 t) der PCB, die in Westdeutschland zur Anwendung kamen, in geschlossenen Systemen eingesetzt. PCB aus geschlossenen Anwendungen sind laut [Weber et al. 2015] zum größten Teil bereits systematisch entsorgt worden oder nicht mehr rückholbar in die Umwelt gelangt.

Frühere industriebedingte Emissionen von PCB finden sich in Böden in Hintergrundgebieten wieder. [Aichner et al. 2013] untersuchten PCB-Konzentrationen in Waldböden an 447 Messstellen in ganz Deutschland. Die höchsten PCB-Konzentrationen an diesen Hintergrundstationen wurden um Industriestandorte in Westdeutschland gefunden, was nach Einschätzung der Autoren vor allem auf Emissionen aus ehemals produzierten PCB-Mischungen in geschlossenen Anwendungen für die Industrie schließen lässt.

Bestimmte Industrieanlagen wie beispielsweise Anlagen zur Behandlung von Abfällen, die PCB aus dem früheren Einsatz in geschlossenen Anwendungen enthalten (z.B. Transformatoren, Kondensatoren, Hydrauliköle), können ein lokales Kontaminationsrisiko darstellen. In Schredderanlagen werden auch heute noch PCB freigesetzt (siehe [Weber et al. 2015]).

[Klees et al. 2015b] untersuchten dl-PCB in Wischproben von Anlagen verschiedener Abfallentsorger, darunter Altöleentsorgung, Metallrecycling, Elektroschrottreycling, Recycling von Transformatoren, eine vorläufige Sondermülldeponie und eine Sondermüllverbrennung. Die gefundenen dl-PCB-Konzentrationen in Arbeitsräumen waren im Vergleich zu Ruheräumen erhöht. Die höchste Konzentration wurde in einer Anlage zur Entsorgung von Transformatoren entdeckt (Indikator-PCB-Konzentrationen von bis zu $1400 \mu\text{g}/\text{m}^2$ (max)).

In einer weiteren Studie von [Klees et al. 2015a] wurde Straßenstaub auf PCB und PCDD/F aus 21 ländlichen, städtischen, städtischen industriell-beeinflussten und industriellen Gebieten in Nordrhein-Westfalen untersucht. Dabei wurden Verteilungen von PCB-Homologen betrachtet, um Quellen zu identifizieren. Es zeigte sich, dass die Proben aus ländlichen, städtischen und städtischen industriell-beeinflussten Standorten ein unterschiedliches Homologenmuster im Vergleich zu Proben aus industriellen Standorten aufweisen. Die Autoren vermuten, dass die Ursache dafür in den Homologenverteilungen von kommerziellen PCB-Mischungen zu finden ist. In diesen kamen laut [Breivik et al. 2002] niederchlorierte PCB häufiger vor als höherchlorierte PCB mit einem Anteil der tri-, tetra- und pentachlorierten Biphenyle an der Gesamtproduktion von mehr als 70%. Die Staubproben aus ländlichen und städtischen Gebieten zeigten typische Muster aus atmosphärischer Deposition der Gegend (Vergleich mit Homolog-Verteilungen aus Duisburg-Wanheim) mit Hexachlorbiphenylen als häufigste PCB-Homologe. Staubproben aus industriellen Messstellen zeigten eine Verteilung, in der niederchlorierte PCB-Homologe häufiger vorkommen (Tetra- und Pentachlorbiphenyl). Aus diesem Grund vermuten die Autoren, dass die Ursache der Belastung in Industrieanlagen zu finden ist und daher mit dem Einsatz von PCB in geschlossenen Anwendungen zusammenhängt.

Ehemalige Industrieanlagen, in denen PCB in geschlossenen Anwendungen eingesetzt wurden, können lokale PCB-Quellen darstellen. In einer Studie in Zürich, in der über die Stadt verteilt, atmosphärische Konzentrationen von Indikator-PCB gemessen wurden, zeigte ein Messstandort auf dem Dach einer Firma, die seit den 1930er Jahren Kondensatoren und Transformatoren herstellte, signifikant erhöhte Konzentrationen im Vergleich zu anderen Messstandorten in Zürich. Einzelne atmosphärische Indikator-PCB wurden in Konzentrationen von mehr als $700 \text{ pg}/\text{m}^3$ im Frühjahr 2011 und mehr als $3 \text{ ng}/\text{m}^3$ im Frühjahr 2013 gemessen. Eine PCB-Belastung an dieser Messstelle durch Austritt von PCB aus beispielsweise Isolierflüssigkeit und eine diffuse Freisetzung ist wahrscheinlich [Diefenbacher et al. 2016].

Um PCB-Depositionen zu messen, die eventuell ihre Ursache in Industrieemissionen haben, wurden in der Industrieregion Straßburg/Kehl ein Jahr lang (2009-2010) mehrere Passiv-Sampler an Standorten installiert, die städtische, vorstädtische, industrielle und ländliche Gebiete abbilden sollen [Gueguen et al. 2013]. Für 19 Messstandorte wurden durchschnittliche Daten und Minimum-Maximum-Konzentrationsbereiche der Summe von 22 PCB-Kongeneren (darunter dl-PCB) gemessen. Die Nachbarschaft zu Standorten mit verstärkter industrieller Aktivität einiger dieser Messpunkte erklärt das Auftreten von räumlicher Variabilität der Daten. Allerdings war es nicht möglich, beobachtete Spitzenwerte direkt mit einer bestimmten Industrieanlage zu korrelieren.

Um abzuschätzen, ob PCB-Belastungen ihren Ursprung in früheren Emissionen aus Industrieanlagen haben, oder ob aktuelle industriebedingte Emissionen für gemessene PCB-Konzentrationen in der Umwelt ursächlich sind, können Konzentrationsverhältnisse zwischen Konzentrationen von stationären Passiven Samplern wie Bäumen und Konzentrationen in der zugeordneten Luft aufschlussreich sein. Das Verhältnis der Konzentrationswerte in Baumrinde zu Konzentrationswerten in der Luft kann ein Indikator für das Alter von PCB-Belastung sein. Ein geringes Verhältnis der Konzentrationen

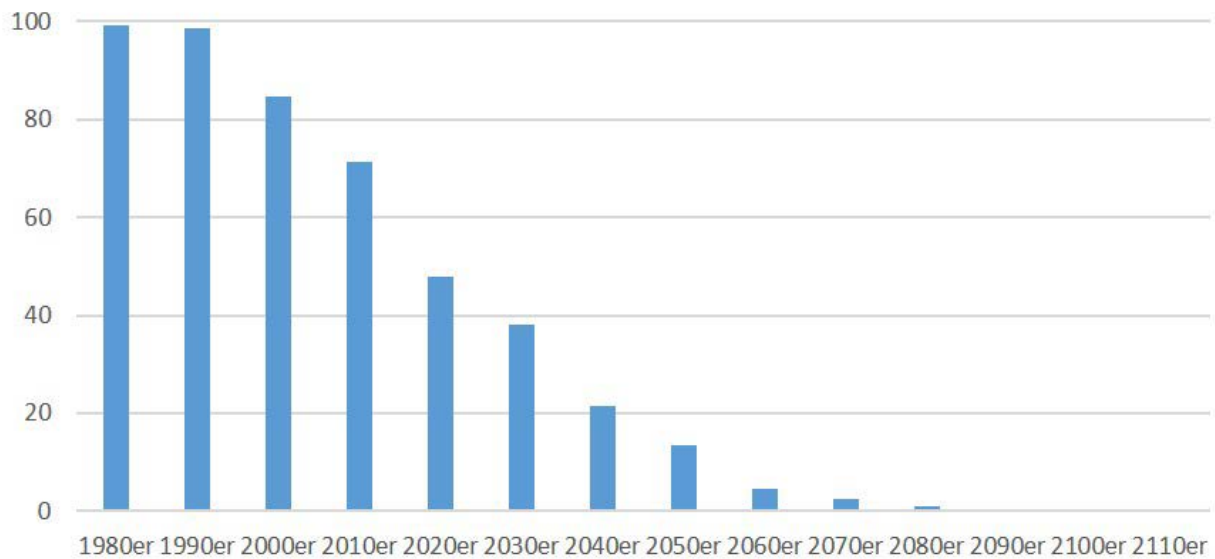
Rinde/Luft deutet auf aktuellere Emissionen hin (siehe [Gueguen et al. 2013]). [Gueguen et al. 2013] fanden geringe Verhältnisse an Messstandorten im Industriehafen von Kehl und vermuten deshalb, dass im Hafengebiet aktuelle industriebedingte Emissionsquellen vorhanden sind.

Altbestände von PCB in offenen Anwendungen

Die Emissionsquelle mit der heute größten Relevanz resultiert laut [Weber et al. 2015] aus den ehemaligen offenen Anwendungen. PCB in offenen Anwendungen in Deutschland, etwa 20.000 t, wurden in Westdeutschland zum größten Teil in PCB-haltigen Fugendichtmassen von Bauwerken als Weichmacher eingesetzt. Weitere 4.000 t PCB fanden in Westdeutschland in Lacken und Farben als Anstriche von Bauwerken Verwendung. In der ehemaligen DDR wurden PCB in offener Anwendung primär für PVC-Anstrichstoffe (840 t) und als Weichmacher in PVC-Ummantelungen von Starkstromkabeln (140 t) verwendet sowie in der optischen Industrie (2,5 t) (siehe [Detzel et al. 1998]). Bei den Dichtungsmassen, die PCB enthalten, handelt es sich meist um Dichtungsstoffe auf Basis von Polysulfid-Polymeren mit dem Handelsnamen Thiokol, denen PCB mit einem PCB-Gehalt zwischen 1 und 40% beigemischt wurden [Benthe et al. 1992]. In den offenen Anwendungen wurden hauptsächlich Clophen A-60-Mischungen verwendet, in Fugenmassen wurden allerdings auch Clophen A-50 und A-40 nachgewiesen [Weber et al. 2015]. [Weber et al. 2015] schätzen die Menge der heute noch vorhandenen PCB in offenen Anwendungen auf 50 bis 80% der ursprünglichen Einsatzmenge. Dies entspricht 12.000 bis 19.200 t PCB, die demnach heute noch in der Substanz von Gebäuden und sonstigen Bauwerken in Fugenmassen und Farbanstrichen enthalten sind. Aus [Takasuga et al. 2006] kann entnommen werden, dass der durchschnittliche WHO-TEQ-Beitrag der gefundenen dl-PCB in den Mischungen Clophen A-30, A-40 und A-50 0,0021% beträgt. Bei noch vorhandenen 12.000 – 19.000 t PCB in Bauwerken ergäbe sich ein TEQ-Gehalt von 252 - 403 kg WHO-TEQ in diesem Reservoir. Die Abschätzungen von [Weber et al. 2015] sind plausibel und gut begründet bzw. mit geeigneter Literatur belegt. Die Annahme, dass 50 bis 80% der eingesetzten Menge noch im Verkehr sind, ist laut [Weber et al. 2015] Ergebnis einer Expertendiskussion.

In einem UFOPLAN Vorhaben werden folgende Standzeiten von Gebäuden angenommen: 2% - 30 Jahre; 40% - 50 Jahre, 30% - 70 Jahre, 20% - 90 Jahre, 8% > 90 Jahre (siehe [Weimann et al. 2013]). Auf dieser Grundlage lässt sich abschätzen wie sich der Anteil des verbleibenden Gebäudebestandes in Deutschland (am insgesamt in den 1950er bis 1970er Jahren errichteten Gebäudebestand; PCB Verbot in offenen Anwendungen Ende der 1970er) entwickelt (siehe Abbildung 2).

Abbildung 2 Zeitliche Entwicklung des Anteils des verbleibenden Gebäudebestandes aus den 1950er bis 1970er Jahren in % (Abschätzung auf Grundlage von [Weimann et al. 2013])



Die Abbildung verdeutlicht, dass in den 2010er Jahren noch etwa 70% und in den 2020er Jahren noch knapp 50% des in den 1950er bis 1970er Jahren errichteten Gebäudebestandes bestehen.

Ursprünglich enthielt der westdeutsche Gebäudebestand ca. 24.000 t PCB. Die Abnahme des Gebäudebestandes ist ein Beitrag zur Reduzierung des PCB Reservoirs in Gebäuden aus offenen Anwendungen. Zum anderen werden bei Umbau und Sanierungsmaßnahmen PCB Quellen aus den fraglichen Gebäuden teilweise beseitigt. Durch die zunehmende Alterung des Gebäudebestandes nimmt der Bedarf für Umbau- und Sanierungsmaßnahmen zu. Es wurden daher z.B. Reparatur- und Instandhaltungsarbeiten oder energetische Sanierungen einschließlich Fensteraustausch, Fassadendämmung durchgeführt, bei denen PCB-haltige Fugenmassen und Anstriche zu einem nicht quantifizierten Anteil aus dem Gebäudebestand entfernt werden.

Nach einer Dänischen Studie tragen in Dänemark insbesondere Fugenmassen in und um Fenster und Türen am stärksten zum verbleibenden PCB Bestand in Gebäuden aus offenen Anwendungen bei (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Anteil [%] am verbleibenden PCB Bestand aus offenen Anwendungen in Gebäuden in Dänemark (Berechnungen auf Grundlage von [COWI und Grontmij 2013])

Material	Anteil [%]
Dichtungen um Fenster und Türen	~ 44
Versiegelte Fenstereinheiten	~21
Dichtungen zwischen sonstigen Bauelementen	~18
Farben	~ 6
Fußböden	~2
Sekundärbelastungen	~9

PCB in Dichtungsmassen zwischen sonstigen Bauelementen tragen nur etwa 18% bei. Es ist davon auszugehen, dass insbesondere Dichtungsmassen zwischen Bauelementen (Dehnfugen) weniger stark von Umbau und Sanierungsmaßnahmen betroffen sind und häufig bis zum Abbruch eines Gebäudes im Gebäude verbleiben. Andere PCB-haltige Materialien (Dichtungen in und um Fenster und Türen, Farben und Fußböden) sind dagegen häufiger von solchen Maßnahmen betroffen.

Genaue Daten zur Reduzierung des PCB-Bestandes durch Umbau und Sanierung liegen nicht vor. Nur allein aufgrund des Rückgangs des Gebäudebestandes (siehe Abbildung 2) lässt sich allerdings schließen, dass der verbleibende aktuelle Bestand jedenfalls niedriger als 70% (16.800 t) der ursprünglich eingesetzten Mengen ist. Im hypothetischen Fall, dass außer den Dehnfugen bereits alle PCB-haltigen Materialien bei Sanierungs- und Umbaumaßnahmen aus dem Gebäudebestand entfernt wurden und in Deutschland ähnliche Relation wie in Dänemark zugrunde liegen, wäre der verbleibende PCB-Anteil in Gebäuden bei etwa 18% des aktuellen Bestandes, also ca. 3.000 t. Geht man unter den gleichen Voraussetzungen von der hypothetischen Annahme aus, dass außer den Dehnfugen 50% der PCB-haltigen Materialien aus dem Gebäudebestand entfernt wurden, wäre der verbleibende PCB-Anteil in Gebäuden niedriger als etwa 10.000 t.

Diese hypothetischen Überlegungen zeigen, dass für Deutschland erhebliche Unsicherheiten und entsprechender Forschungsbedarf bezüglich des aktuellen PCB Reservoirs in Gebäuden und sonstigen Bauwerken bestehen. Die verbliebenen Mengen lassen sich in einem Bereich von mehr als 3.000 und weniger als 17.000 t (oder > 12 und < 70% der eingesetzten Mengen) einschätzen. Die Annahmen von [Weber et al. 2015], dass noch 50 bis 80% der in Verkehr sind erscheint vergleichsweise hoch.

Unabhängig jedoch von der genauen PCB-Menge, die noch in Deutschland in offenen Anwendungen vorhanden ist, behalten PCB-Fugenmassen ihre grundsätzliche Relevanz als allgemeine Quellen für die Hintergrundbelastung sowie als Punktquellen in und um Bauwerke.

Neben Fugendichtungen stellen Farben und Korrosionsschutzanstriche eine weitere wichtige offene Anwendung dar. [Weber et al. 2015] weisen in diesem Zusammenhang vor allem auf Farbanstriche als PCB-Quelle in der Nutztierhaltung hin. An 2 von 11 untersuchten Böden unter Hochspannungsmasten in Bayern wurden erhöhte PCB-Konzentrationen über dem Maßnahmewert (Grünland) für PCB gefunden. Diese sind vermutlich auf PCB-haltige Korrosionsschutzanstriche zurückzuführen [LfU Bayern 2011]. Räume mit Akustik-Deckenplatten (Typ „Wilhelmi“) zeigen in der Regel stark erhöhte PCB-Luftbelastungen, da diese bis circa 1973 mit einer Anstrichfarbe behandelt wurden, die PCB als Flammenschutzmittel enthalten [Weber et al. 2015].

Flächendeckende Untersuchungen die zeigen, wie groß das genaue PCB-Inventar in Gebäuden und sonstigen Bauwerken in Deutschland aktuell noch ist und wie sich dieses über das Land verteilt, gibt es nicht. Eine entsprechende Inventarisierung wurde in der Schweiz durchgeführt. Danach enthielten zum Zeitpunkt der Studie 48% der Gebäude, die zwischen 1950 und 1980 errichtet worden waren, PCB. In 21% der Proben wurden PCB-Konzentrationen von 10 g/kg oder mehr und in 9,6% der Proben sogar 100 g/kg oder mehr entdeckt [Kohler et al. 2005]. Für die Schweiz sind es diese Altlasten in offenen Anwendungen, welche heute das größte PCB-Reservoir bilden und eine diffuse Emissionsquelle an dl-PCB und anderen PCB-Kongeneren darstellen. Für Deutschland dürfte diese Problematik ähnlich sein. Die pro Kopf verwendeten PCB Mengen lagen in Deutschland sogar höher als in der Schweiz (Westdeutschland ca. 375 g/Person, Ostdeutschland ca. 60 g/Person; Schweiz 140 bis 280 g/Person; siehe [Weber et al. 2015]).

Für Dänemark liegen Abschätzungen für den PCB Bestand in Gebäuden vor. Die Gesamte Menge an PCB in Gebäuden wird auf 17 bis 87 Tonnen geschätzt mit den größten Anteilen in Dichtungsmassen und versiegelten Fenstereinheiten. Daten zu historischen Verwendungsmengen in diesen Bereichen

enthält der Bericht nicht (siehe [COWI und Grontmij 2013]). Im Vergleich zu den Schätzungen von [Weber et al. 2015] für Deutschland liegen diese Schätzung für Dänemark erheblich niedriger⁸.

Jedenfalls stellen PCB-haltige Fugenmassen und Anstriche auch heute noch PCB-Quellen dar und PCB werden aufgrund dieser diffusen Emissionsquelle auch in Zukunft in Umweltkompartimente eingetragen. Betroffen sind insbesondere die ehemals größten PCB-anwendenden Länder.

Städte in Ländern, in denen wenige PCB zum Einsatz kamen, sind erwartungsgemäß weniger von PCB-Belastung in offenen Anwendungen betroffen. In Banja Luka, Bosnien und Herzegowina, beispielsweise wurde eine niedrigere pro Kopf PCB-Emission ermittelt als in Zürich oder Chicago, obwohl in Banja Luka in Folge des Bürgerkriegs in Bosnien und Herzegowina viele Häuser verlassen worden waren, welche nun verfallen und eine potentielle PCB-Quelle darstellen könnten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass im ehemaligen Jugoslawien weniger PCB eingesetzt wurden [Gasic et al. 2010].

Das Land mit der größten absoluten Produktionsmenge sind die Vereinigten Staaten. Die Problematik von PCB in Städten ist daher Gegenstand zahlreicher US-amerikanischer Studien.

Für die Stadt Chicago überprüften [Rodenburg und Meng 2013] die PCB-Luftdaten von 1996 bis 2007. Das Ergebnis der Datenanalyse zeigte, dass nicht alle städtischen PCB-Quellen exponentiell abnehmen und dass auch zukünftig in Chicago noch atmosphärische PCB-Konzentrationen zu finden sein werden. In diesem Sinne waren Anstrengungen PCB aus Chicago zu entfernen nur teilweise erfolgreich.

In einer Vorläuferstudie in Chicago wurden Luftproben an 37 über die Stadt verteilten Standorten auch auf PCB-Kongenerenprofile untersucht. Die Kongenerenprofile waren vergleichbar und ähnelten einer Mischung aus Aroclor 1242 und Aroclor 1254. Nach Bereinigung von Temperatureffekten unterscheiden sich Konzentrationen über die Stadt um einen Faktor von 10. Es konnte kein Zusammenhang zwischen erhöhten PCB-Konzentrationen und Stellen gefunden werden, an denen sich potentielle, von der US-EPA registrierte, Emissionsquellen befinden wie beispielsweise Müllaufbereitungsanlagen, Deponien oder Anlagen, auf denen Kondensatoren hergestellt werden. In der Studie wird daher vermutet, dass PCB allgemein über die gesamte Stadt verteilt sind und dass lokale Quellen eine wichtige Rolle spielen [Hu et al. 2010].

In Westeuropa untersuchten [Diefenbacher et al. 2016] in den Jahren 2011 und 2013 atmosphärische Konzentrationen von Indikator-PCB an 23 Messstellen, die sich über die Stadt Zürich verteilen. DI-PCB wurden dabei nicht berücksichtigt, da diese allerdings in Spuren in kommerziellen PCB-Mischungen vorhanden sind (siehe Tabelle 4), ist davon auszugehen, dass sie ebenfalls in Zürich zu finden sein dürften. Es fand sich eine positive Korrelation zwischen Indikator-PCB-Konzentrationen in der Luft und der Anzahl von potentiell mit PCB belasteten Gebäuden (Baujahr zwischen 1955 und 1975) in der näheren Umgebung der Messstellen. Dies bestätigt die These, dass Gebäude, in denen ehemals PCB in offenen Anwendungen eingesetzt wurde, eine anhaltende Quelle darstellen. An einem ländlichen Standort 30 km vom Zentrum der Stadt Zürich entfernt wurden hingegen im Messzeitraum 2013 eine Indikator-PCB-Konzentration gemessen, die 4 mal geringer war als die Mediankonzentration in Zürich.

Auch in anderen Städten wurde ein PCB-Konzentrationsgradient zwischen Stadt und ländlichem Hintergrund beobachtet [Harner et al. 2004; Jamshidi et al. 2007; Menichini et al. 2007]. In den USA wurden ebenfalls Ballungsräume als Quellen von dl-PCB angenommen [Cleverly et al. 2007]. [Choi et al. 2010] werteten Luftdaten an einer Hintergrundstation am südöstlichen Ende des Ontariosees aus. Sie

⁸ Deutschland: 0,15 bis 0,24 kg PCB/Kopf (bei 81 Millionen Einwohnern); Dänemark: 0,003 bis 0,016 kg PCB/Kopf (bei 5,6 Millionen Einwohnern)

kamen zu dem Schluss, dass die städtisch geprägten Regionen um die Großen Seen aller Wahrscheinlichkeit nach den höchsten Anteil an der Emission hatten.

In der bereits oben erwähnten Studie von [Diefenbacher et al. 2016] wurden in der unmittelbaren Umgebung einer Wohnanlage, die Fugenmassen mit einem PCB-Gehalt von 100 g/kg aufwies, signifikant erhöhte PCB Gehalte festgestellt. Daher wurden um die Wohnanlage herum atmosphärische Indikator-PCB-Konzentrationen in räumlicher Auflösung aufgezeichnet. Die höchste Indikator-PCB-Konzentration wurde neben dem Gebäude gemessen. Mit zunehmender Distanz zur Wohnanlage nahm die Indikator-PCB-Konzentration exponentiell ab und erreichte den städtischen Durchschnitt in einem Abstand von 150 bis 300 m. Aus diesen Ergebnissen lässt sich zum einen schließen, dass insgesamt das noch vorhandene PCB-Reservoir in der Gebäudesubstanz in Zürich eine technosphärische Emissionsquelle darstellt. Zum anderen weisen Punktquellen von PCB aus offenen Anwendungen ein relevantes Kontaminationsrisiko auf.

Aus belasteten Gebäudefugenmassen können PCB kontinuierlich über Ausgasung in die Luft gelangen. Für diese konstante diffuse Emission von PCB aus Gebäuden schätzen [Weber et al. 2015] eine jährliche Emissionsrate von 0,06% basierend auf einer Studie in Schweden (siehe [Sundahl et al. 1999]), in Toronto (siehe [Csiszar et al. 2014]) und Berechnungen zur Ausgasung von PCB aus einem belasteten Universitätsgebäude in Tübingen. Diese Emissionsrate ist gut begründet und führt zu dem Ergebnis, dass in Deutschland unter der Annahme, dass noch etwa 10.000 t PCB vorhanden sind, im Jahr 6 t PCB aus Gebäudesubstanz freigesetzt werden. Bei noch vorhandenen 12.000 – 19.000 t PCB in Gebäuden ergibt sich eine Gesamtemission von 7 bis 12 t PCB im Jahr. Multipliziert mit 0,0021%, dem durchschnittlichen Anteil der dl-PCB an den Clophen und Arochlor-Mischungen nach [Takasuga et al. 2006], ergeben sich so 147 bis 252 g WHO-TEQ/Jahr. Für die Stadt Zürich wurde auf Grundlage atmosphärischer Messungen und einem Modell eine Gesamt-PCB-Emission von 600 kg/Jahr abgeschätzt [Gasic et al. 2009], was 12,6 g WHO-TEQ/Jahr entspricht.

Für die Höhe der kontinuierlichen Emissionsrate von PCB aus offenen Anwendungen, ist zudem entscheidend, wie leicht sich die PCB aus dem Reservoir verflüchtigen können. In einem Bottom-Up-Inventory von PCB-Reservoiren in der Stadt Chicago stellten [Shanahan et al. 2015] beispielsweise fest, dass PCB in Farben nur einen Anteil von 0,00001% am Gesamtreservoir ausmachen, aber 1,7% zur jährlichen Gesamtemission beitragen. So können Farben, die PCB enthalten, noch nach vielen Jahren eine Emissionsquelle darstellen, wie auch [Jartun et al. 2009] in einer Studie in der norwegischen Stadt Bergen zeigten. Bei der nicht fachgerechten Sanierung von Gebäuden mit PCB-belasteten Farben besteht die Gefahr, dass durch Abschleifen und Abstrahlen ein hoher Eintrag in die Umwelt erfolgt. Deshalb ist unbedingt darauf zu achten, dass bei der Sanierung anfallender Staub aufgefangen wird, die Einhausung dicht ist und Filtersysteme und Fördereinrichtungen für den Stahlschrott nach der besten verfügbaren Technik ausgeführt werden [Weber et al. 2015]. Ein Fallbeispiel zeigt, dass nicht fachgerecht durchgeführte Sanierungsmaßnahmen erhebliche Auswirkungen haben können. Nach einer Brückensanierung im Frühjahr 2015 wurden in der Elbe historisch hohe PCB-Werte gemessen. Einem Bericht der Hamburger Behörde für Umwelt und Energie vom Juli 2016⁹ zufolge wurde ein Anstieg der PCB-Gehalte um mehr als das 7-fache gegenüber den bisher gemessenen Maximalwerten sowie 40-fach gegenüber den elbetypischen mittleren Befunden am Grenzprofil in Schmilka/H

ung der PCB-Gehalte im deutschen Elbeinzugsgebiet können auf ein in Tschechien hervorgerufenes Schadereignis zurückgeführt werden. Der staatliche Wasserwirtschaftsbetrieb Povodí Labe hat mit seinen Untersuchungen aufgezeigt, dass die in Děčín sowie Schmilka im Jahr 2015 nachgewie-

⁹ Siehe ELSA (2016): PCB in der Elbe – Eigenschaften, Vorkommen und Trends sowie Ursachen und Folgen der erhöhten Freisetzung im Jahr 2015. Behörde für Umwelt und Energie, Projekt Schadstoffsanierung Elbsedimente, Hamburg, S. 78 (verfügbar unter www.dioxindb.de oder www.elsa-elbe.de)

sene PCB-Belastung der Schwebstoffe und Sedimente zu einem erheblichen Teil durch die Freisetzung von abrasivem PCB-haltigem Schutzlack verursacht wurde (Entfernung (Sandstrahlen) des Farbanstrichs einer Eisenbahnbrücke in Ústí nad Labem). Die Untersuchung ergab eine sehr hohe Verunreinigung des Sediments und des Erdreichs auf dem trockenen Teil des Gewässerbetts und am Ufer im Bereich der sanierten Brücke, mit Gehalten für die Summe der 7 PCB-Kongeneren in Höhe von 10.200 µg/kg, 90.200 µg/kg und 115.000 µg/kg. Es ist abzusehen, dass dieses Schadereignis gravierende ökologische Folgen im gesamten Flussverlauf haben wird, die über Jahre andauern werden. Ein wirtschaftlicher Schaden könnte ebenfalls daraus entstehen. Die Qualität der zur Aufrechterhaltung der Seeschiffbarkeit zu baggernden und zu verbringenden Sedimente durch den PCB-Ferntransport in Teilbereichen des Hafens kann möglicherweise derart verschlechtert werden, dass dieses Baggergut aus ökologischen Gründen dann nicht mehr wie bisher im Gewässer umgelagert/verbracht werden kann, sondern deponiert werden müsste, was erhebliche monetäre Auswirkung hätte.

PCB aus belasteten Fugenmassen werden nicht nur in die Außenluft emittiert, sondern beeinträchtigen auch die Innenraumluftqualität. [Frederiksen et al. 2012] untersuchten dazu Wohnungen eines dänischen Wohnkomplexes auf 24 PCB-Kongeneren (darunter dl-PCB), von denen einige PCB-haltige Fugenmassen enthalten und andere unbelastet sind. Dabei wurde in allen Wohnungen mit PCB-Fugen eine erhöhte Raumluftkonzentration festgestellt, die in einigen Fällen sogar die untere dänische Aktionsgrenze von 300 ng/m³ überstieg. Die Summe aller durchschnittlichen Konzentrationen von dl-PCB in der Innenraumluft betrug im belasteten Gebäude 3,2 ng/m³. Die Luftproben enthielten vor allem flüchtige Kongeneren wie PCB-52 und 28, gefolgt von 66, 74 und 101. In den Fugenmassen hingegen überwogen höher chlorierte Kongeneren. Durch eine Hauptkomponentenanalyse wurden vier Gruppen von Kongenerenmustern in den Fugenmassen identifiziert, von denen zwei ungefähr mit der Kongenerenverteilung der PCB-Produkte Aroclor-1232 und Aroclor-1254 übereinstimmten. Eine weitere Gruppe erschien ähnlich wie Aroclor-1242 und die vierte Gruppe passte zu keiner der getesteten kommerziellen PCB-Mischungen. Dies erklären die Autoren mit der oft großen Variabilität der früher eingesetzten Mischungen.

In einer Folgestudie von [Meyer et al. 2013] in derselben belasteten Gebäudeanlage wurde Blutplasma der Bewohner untersucht. Es konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen erhöhten PCB-Konzentrationen in der Innenraumluft und im Blutplasma festgestellt werden. Dies galt für die niederchlorierten und viele der höherchlorierten Kongeneren, selbst nachdem andere Faktoren wie Geschlecht, Alter, Ernährungsgewohnheiten, Stillen und Body-Mass-Index berücksichtigt wurden.

In einer groß angelegten Studie in Toronto untersuchten [Zhang et al. 2011] Innenraumluftkonzentration in 20 Büros und Wohnräumen. Muster von PCB-Kongeneren in der Innenraumluft ähnelten Aroclor 1248, 1232 und 1242 und Profilen von äußeren Fugenmassen. Durch Ventilation kann eine Verringerung der Innenraumluftbelastung erreicht werden. Damit stellen Innenräume auch eine Emissionsquelle von PCB in die Außenluft dar. Die Bestimmung der Enantiomerenanteile von PCB in Birmingham zeigte, dass die dort gemessenen PCB in der Atmosphäre zum größten Teil aus Primäremissionen stammen und nicht aus einer Reemission aus Böden oder Vegetation [Jamshidi et al. 2007]. Weitere Studien für Toronto schätzen die Emission aus Primärquellen (ca. 50 g/Tag) etwa 10-mal höher als die Reemission aus Böden und Vegetation (1-7 g/Tag) [Csiszar et al. 2013] aus [Weber et al. 2015].

Für die Exposition von Menschen ist die fortdauernde Verflüchtigung von PCB aus Fugenmassen, Lacken und Farben vor allem im Hinblick auf die Innenraumluftqualität von Bedeutung. Hier sollten auch Emissionen aus sekundärkontaminierten Materialien in die Innenraumluft als potentielle Expositionsquelle nicht vernachlässigt werden. So kann beispielsweise der Anteil der Möbel an der Gesamtluftbelastung etwa 10 - 15% der Ausgangsbelastung betragen ([Dullin et al. 2003] zitiert in [Weber et al. 2015]). Selbst nach Sanierung von PCB-belasteten Gebäuden und dem vollständigem

Entfernen der Ausgangsquellen kann großflächige Sekundärkontamination noch Jahre später zu erhöhten Raumluftkonzentrationen führen. An Kunststoffe wie PVC, PE und PUR sorbieren PCB besonders stark ([Weis et al. 2010], [Hunt 2013], [Varbelow 2009], zitiert in [Weber et al. 2015]). Aus diesem Grund reichern sich PCB aus der Innenraumluft bevorzugt in beispielsweise Möbeln mit Kunststoffoberfläche oder Computern an. Aber auch sekundär kontaminierte Wandflächen, Fußböden und Decken stellen potentielle Emissionsquellen dar.

In der näheren Umgebung um kontaminierte Gebäude finden sich erhöhte atmosphärische Konzentrationen von PCB auch in der Außenluft (siehe z.B. [Diefenbacher et al. 2016]). Die erhöhten Konzentrationen in der Luft führen dann wiederum zu einer Kontamination von Boden und Umgebung [Sundahl et al. 1999; Astebro et al. 2000; Priha et al. 2005; Herrick et al. 2007; Johansson 2009], zitiert in [Weber et al. 2015]. Eine kontinuierliche Freisetzung in die Umwelt aus beispielsweise Fugenmassen erfolgt im Verhältnis zur vorhandenen Gesamtmasse dennoch relativ langsam. Besonders aufmerksam muss deshalb auch auf Punktquellen geachtet werden, bei denen größere Mengen an PCB schlagartig freigesetzt werden. Technosphärische Punktquellen in Bezug auf offene Anwendungen treten vor allem bei unsachgemäßen Umbau- und Sanierungsarbeiten an belasteten Gebäuden auf. Über entstehenden Baustaub an der Baustelle vor Ort, beziehungsweise die Entsorgung auf Bauschuttdeponien oder sogar Wiederverwendung als Recycling-Baustoff werden PCB in die Umwelt eingetragen. Problematisch ist, dass in vielen Fällen von Gebäuden mit älterem Baujahr das Wissen um und das Bewusstsein für eventuell vorhandene PCB fehlt. Zudem verursacht eine fachgerechte PCB-Sanierung erhöhte Kosten, was in manchen Fällen dazu führen mag, dass Warnungen ignoriert und Vorschriften missachtet werden. Dieses Verhalten ist deswegen ein Problem, weil an vielen PCB-Bauteilen aus den 1950er bis 1980er Jahren zunehmend Schäden an der Bausubstanz auftreten.

Abfälle

Seit dem deutschlandweiten Verbot 1989 sind PCB aus elektrotechnischen Anwendungen in Deutschland (z.B. Kleinkondensatoren in Haushaltsgeräten) zum größten Teil entsorgt worden. Da Haushaltsgeräte oft eine lange Lebensdauer haben, können eventuell auch Haushaltsgeräte mit PCB-haltigen Kleinkondensatoren in den Abfallkreislauf gelangen, die vor 1989 oder in anderen Ländern gekauft wurden. Schredderanlagen, in denen PCB haltige Abfälle behandelt werden sind relevante dl-PCB Emissionsquellen. Biomonitoringdaten von Weidelgras um drei bayerische Schredderanlagen in den Jahren 2005/2006 zeigte, dass die WHO₁₉₉₈-TEQ-Werte von dl-PCB in Trockensubstanz Weidelgras an fast allen Messstandorten den Schwellenwert der üblichen Hintergrundbelastung (ermittelt durch Messungen während drei Zeitabschnitten/Jahr in Graskulturen in sechs ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern während der Jahre 1999 bis 2005) um das 10fache übertreffen. Der Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ lag mit über 60% und teilweise 80-90% für zwei Anlagen auf hohem Niveau [Schädel et al. 2009].

Im Bezug auf Verbrennungsanlagen wurden Emissionsdaten von dl-PCB und anderen POPs aus Abfallverbrennungsanlagen, Klärschlammverbrennungsanlagen, Altholzverbrennungsanlagen und Krematorien im Rahmen eines UBA-Forschungsvorhabens erhoben (siehe [Stöcklein et al. 2016]). Dl-PCB-Konzentrationen im Abgas der verschiedenen Anlagentypen lagen dabei meist unterhalb der Bestimmungsgrenze. Sie überschritten in keinem Fall die Größenordnung deutscher Emissionsgrenzwerte (TA Luft oder 13./17. BImSchV). An vier untersuchten Abfallverbrennungsanlagen beispielsweise betrug die dl-PCB-Konzentration in der Abluft im Median 0,0002 ng WHO₂₀₀₅ TEQ/m³ unter Berücksichtigung von 50% der Bestimmungsgrenze. Diese liegt damit nur etwa zwei Größenordnungen über allgemein in der Außenluft vorhandenen Konzentrationen im fg-Bereich WHO₂₀₀₅ TEQ/m³, wie sie z.B. in Erfurt bestimmt wurden (siehe [Behnke et al. 2014]). Unter der Annahme, dass diese Emissionswerte repräsentativ für Anlagen in Deutschland sind, zeichnet sich somit ein positives Bild der Emissionssituation aus den untersuchten abfalltechnischen Anlagen. Die dl-PCB-Emissionen überschreiten keine geltenden Grenzwerte.

Durch den Rückbau oder Abriss von Gebäuden und sonstigen Bauwerken, die PCB-belastete Dichtungsmassen und Anstriche enthalten, fallen PCB-haltige Abfälle an [UBA 2015b]. Bau- und Abbruchabfälle, die PCB enthalten (z.B. PCB-haltige Dichtungsmassen, PCB-haltige Bodenbeläge auf Harzbasis, PCB-haltige Isolierverglasungen, PCB-haltige Kondensatoren), haben die Abfallschlüsselnummer gemäß AVV 170902*.

PCB haltige Abfälle sind eine potentielle PCB-Emissionsquelle. Das Statistische Bundesamt und die Statistischen Ämter der Länder führen im Rahmen des Umweltstatistikgesetzes (UStatG) Erhebungen durch und werten umweltrelevante Verwaltungsunterlagen aus, um anfallende Abfallmengen zu quantifizieren. In der Abfallstatistik ist auch das Volumen an PCB-haltigen Abfällen, jeweils unterteilt nach Abfallschlüssel und Entsorgungsart, enthalten. Tabelle 6 gibt einen Überblick auf Grundlage von [DESTATIS 2015] für das Berichtsjahr 2013.

Tabelle 6: Gesamt-Input PCB-haltiger Abfälle in 1.000 t in Deutschland im Berichtsjahr 2013 unterteilt nach Anlagenart und Abfallschlüsselnummer

Art der Anlage	Abfallschlüsselnummer				
	130101*	130301*	160209*	160210*	170902*
Abfallentsorgungsanlagen insgesamt	0,1	1,5	2,1	1,2	2,6
Deponien					0,4
Thermische Abfallbehandlungsanlagen	0,1	1,2	0,7		1,1
Sortieranlagen			0,1		
Zerlegeinrichtung für Elektro- und Elektronikaltgeräte			1,0	1,2	
Sonstige Behandlungsanlagen			0,4		0,1

Legende Abfallschlüsselnummern:

- 130101* Hydrauliköle, die PCB enthalten
- 130301* Isolier- und Wärmeübertragungsöle, die PCB enthalten
- 160209* Transformatoren und Kondensatoren, die PCB enthalten
- 1600210* Gebrauchte Geräte, die PCB enthalten oder damit verunreinigt sind, mit Ausnahme derjenigen, die unter 160209 fallen
- 170902* Bau- und Abbruchabfälle

Fazit: Technosphäre als primäre Emissionsquelle

Generell kann davon ausgegangen werden, dass die unbeabsichtigte Entstehung von dl-PCB in thermischen Prozessen in Relation zu Emissionen aus dem noch vorhandenem PCB Gesamtvolumen aus ehemaliger PCB-Produktion gering ist. Der prioritäre Handlungsbedarf entsteht aus PCB-Quellen aus noch vorhandenen Reservoiren.

In Bezug auf geschlossene Anwendungen können Industrieanlagen Punktquellen darstellen, vor allem, wenn sie Bezug zu Produkten haben, in denen ehemals PCB eingesetzt wurden wie Kondensatoren und Transformatoren. Dies sind Anlagen zur Abfallentsorgung, Metall- und Elektroschrottreycling und Schmelzen und Schreddern von Metall. Stahlwerke und Sinteranlagen können ebenfalls pri-

märe Quellen darstellen. Unklar ist, ob Betriebe, in denen bestimmte organische Farbpigmente hergestellt oder verwendet werden, möglicherweise PCB-Punktquellen darstellen. Diesbezüglich besteht Klärungsbedarf.

Das in der Technosphäre aktuell bestehende Hauptreservoir von dl-PCB sind die offenen Anwendungen. Es handelt sich dabei vorwiegend um PCB-Altbestände aus Gebäudefugen und Farben. Hierbei gilt, dass PCB aus Gebäudefugen zum einen langsam kontinuierlich emittieren und dabei Boden und Umgebung von Gebäuden kontaminieren und zum anderen bei unsachgemäßen Sanierungs- und Abbrucharbeiten an der Baustelle oder auf der Bauschuttdeponie erhöht freigesetzt werden können. Anstriche sind vor allem deshalb relevant, weil sie ein hohes Potential besitzen, dass sich aus ihnen PCB leicht verflüchtigen können.

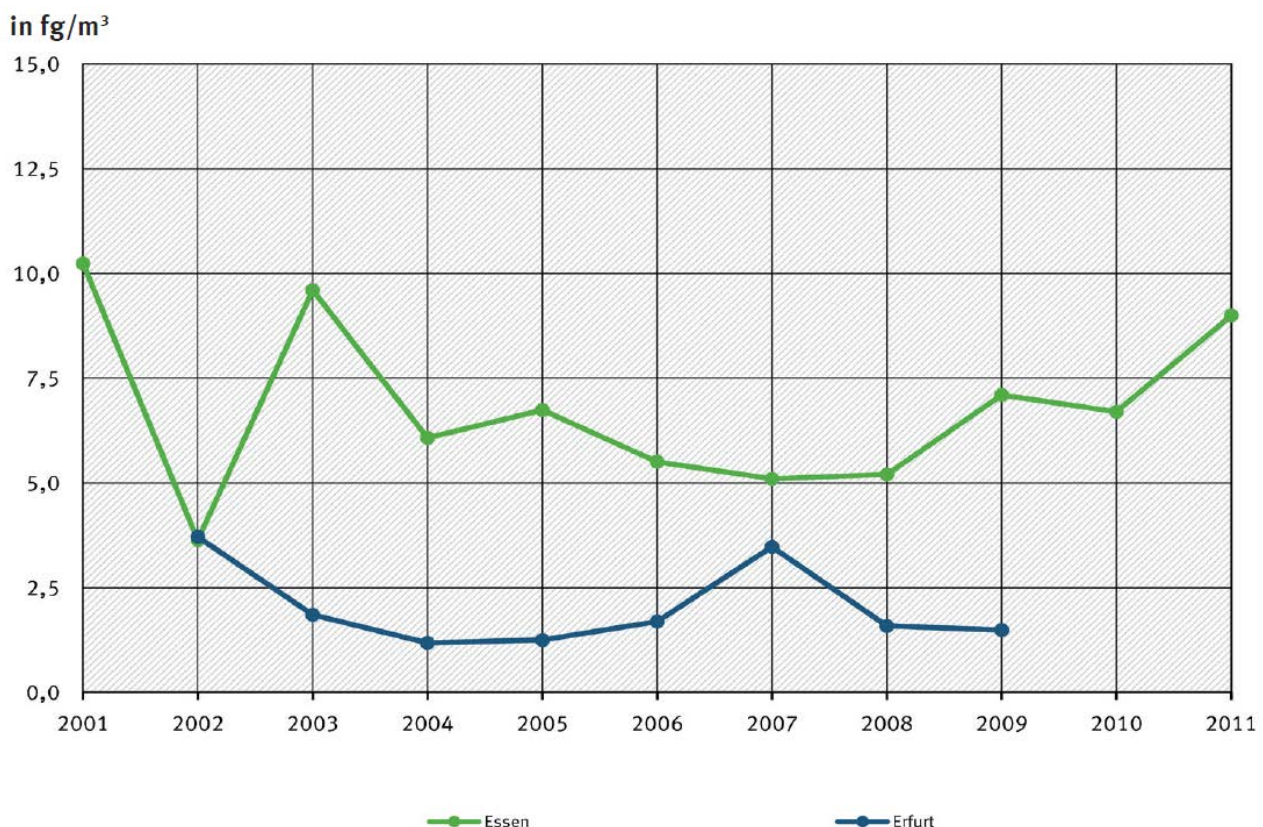
Pfade, Senken und Eliminierung

Luft

Luft ist das wichtigste Transportmedium für die Verbreitung von PCB [Knetsch 2011].

dl-PCB in der Außenluft in Deutschland zeigten im Zeitraum 2001 bis 2011 keinen eindeutigen Trend. In Abbildung 3 ist beispielhaft die Entwicklung der dl-PCB-Konzentration an den Messstationen Erfurt und Essen dargestellt nach [Behnke et al. 2014].

Abbildung 3 dl-PCB-Konzentration in der Außenluft von 2001-2011 als WHO₂₀₀₅-TEQ an den Messstationen Erfurt und Essen [Behnke et al. 2014]



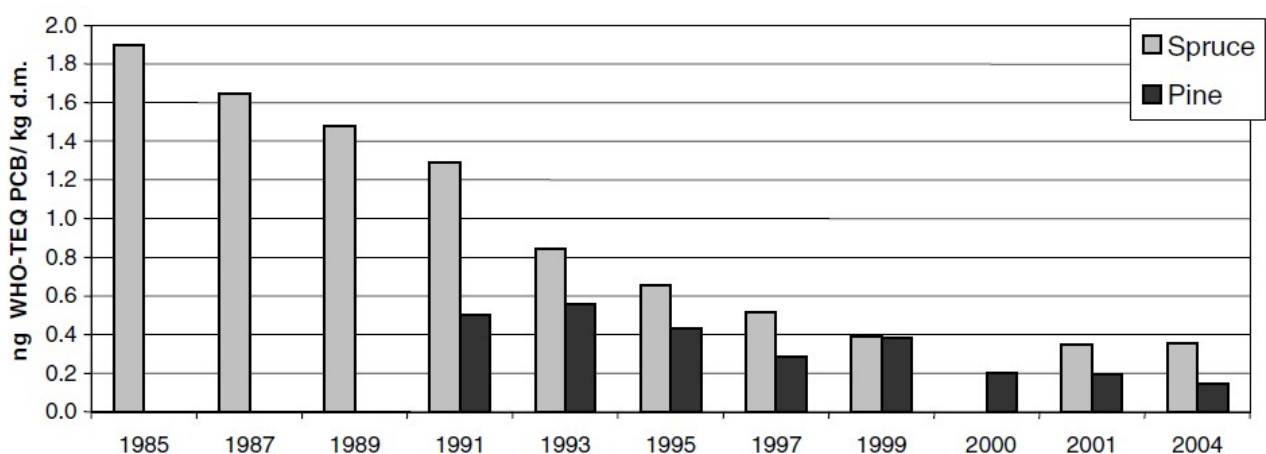
Die Entwicklung von PCB-Konzentrationen in der Außenluft wurden auch von [Bruckmann et al. 2013] für die Standorte Köln, Essen, Dortmund, Duisburg-Meiderich, Duisburg-Buchholz und Duisburg-Wanheim aufgezeichnet. Dabei zeigte sich, dass Konzentrationen in der Außenluft an den betrachteten Standorten über die letzten zwei Jahrzehnte (Messreihen von 1992 bis 2011) nur leicht abnahmen und in den letzten Messjahren keinem eindeutigen Trend mehr folgten. [Rappolder et al.

2007] fanden bei einer Untersuchung der zeitlichen Konzentrationsentwicklung von Indikator-PCB und dl-PCB in Kiefernadeln und Fichtensprossen als Anzeiger atmosphärischer Konzentrationen ähnliche Verhaltensweisen der Indikator-PCB und dl-PCB. Daher kann vermutet werden, dass die Ergebnisse der Indikator-PCB-Konzentrationen von [Bruckmann et al. 2013] auch für die dl-PCB-Kongenere gelten.

PCB in der Gasphase erfahren Abbauprozesse. Der dominanteste ist die Oxidation durch OH-Radikale. OH-Radikale entstehen bei der Photolyse von Ozon durch UV-Licht unter Anwesenheit von Wasserdampf. Die OH-PCB-Reaktionsrate ist temperatur- und konzentrationsabhängig, sowie abhängig vom Chlorierungsgrad der Kongenere. Je höher chloriert die Kongenere sind, desto stärker ist die Reaktion gehemmt [Anderson und Hites 1996]. [Bruckmann et al. 2013] ermittelten auf Basis von Luftmessungen Halbwertszeiten von Indikator-PCB-Kongenere in der Atmosphäre und stellten dabei fest, dass niederchlorierte PCB-Kongenere kürzere Lebenszeiten in der Luft haben. Die Autoren vermuten, dass aus diesem Grund der Beitrag der niederchlorierten Kongenere (Tri- bis Tetrachlorbiphenyle) an der Summe der Indikator-PCB in der Atmosphäre abnimmt, da diese eine geringere Lebenszeit besitzen [Bruckmann et al. 2013]. Für die Deposition gibt [Knetsch 2011] an, dass sich das anteilige Verhältnis der Indikator-PCB zueinander zugunsten der höher chlorierten PCB verschiebt.

PCB-Konzentrationen in Kiefern- und Fichtentrieben sind ein Indikator für atmosphärische Belastungen. Aus diesem Grund analysierten [Rappolder et al. 2007] archivierte Kiefern- und Fichtentriebe der Umweltprobenbank aus zwei städtisch-industriell geprägten Standorten (Warndt, Dübener Heide) und sieben ländlichen Standorten in Deutschland unter anderem auf dl-PCB. Daraus ergaben sich Zeitreihen von 1985 bzw. 1991 bis 2004 (städtisch) und 2000 bis 2004 (ländlich). In Kieferntrieben der Messstelle Warndt nahm der PCB-TEQ zwischen 1985 und 1999 um circa 80% ab. Danach zeigte der PCB-TEQ keinen klaren Trend und die Werte variierten zwischen 0,3 und 0,5 ng WHO₁₉₉₈-TEQ/kg TM. In Fichtentrieben der Dübener Heide nahm der PCB-TEQ zwischen 1993 und 2000 um circa 60% ab und blieb seit 2000 relativ konstant zwischen Werten von 0,15 und 0,2 ng WHO₁₉₉₈-TEQ/kg TM. Dies bestätigt, dass dl-PCB-Konzentrationen in der Luft nach einer starken Abnahme seit Stopp der Produktion keinen eindeutigen Trend mehr zeigen (siehe Abbildung 4).

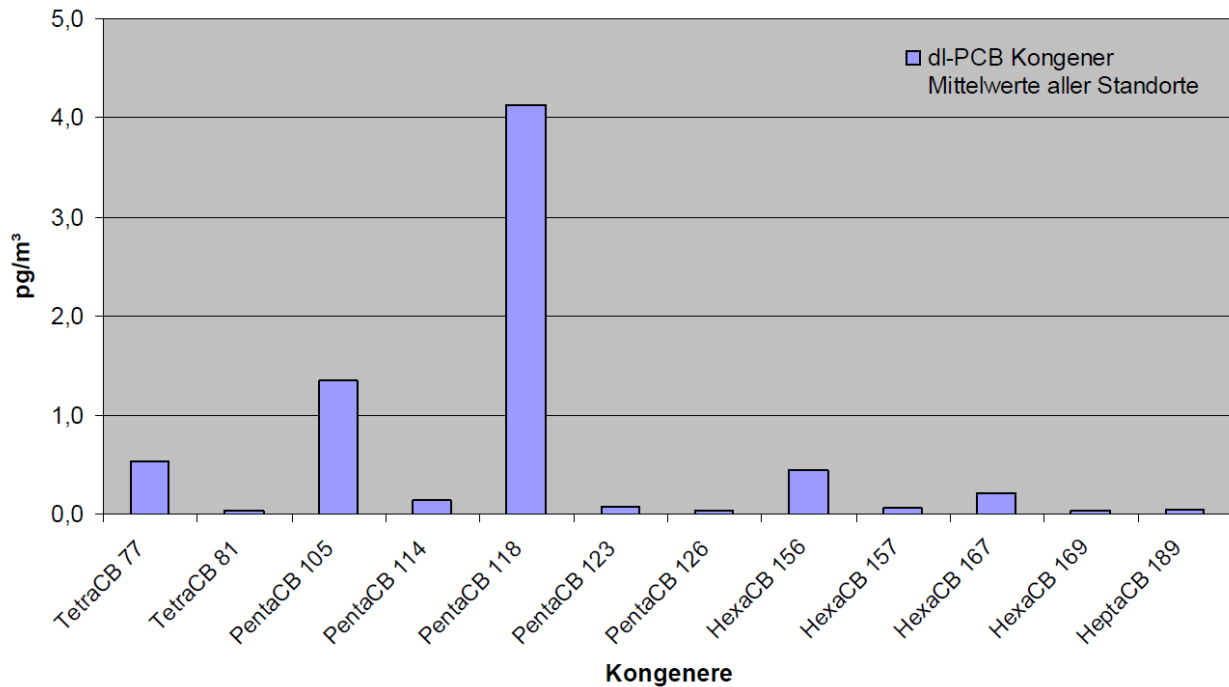
Abbildung 4 Zeittrend für dl-PCB (WHO₁₉₉₈-TEQ) in Kiefern- und Fichtentrieben an den Messstellen Warndt und Dübener Heide (Abbildung aus: [Rappolder et al. 2007])



[Ribbeck et al. 2012] untersuchten Konzentrationen von dl-PCB in der Außenluft über ein Jahr (2008-2009) an sieben Messstellen des Lufthygienischen Überwachungssystems in Niedersachsen. Es zeigten sich Jahresmittelwerte von 2,5 bis 6,5 fg WHO₂₀₀₅-TEQ/m³. Die Summe der zeitgleich gemessenen TEQ-Konzentration PCDD/F und PCB unterschritt deutlich den vom LAI aufgestellten Orientierungswert von 150 fg/m³. Der Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ lag bei diesen Proben zwischen 29 und 36%. Für die von Mai bis Oktober 2009 gemessene Deposition an den sieben Standorten zeigten sich

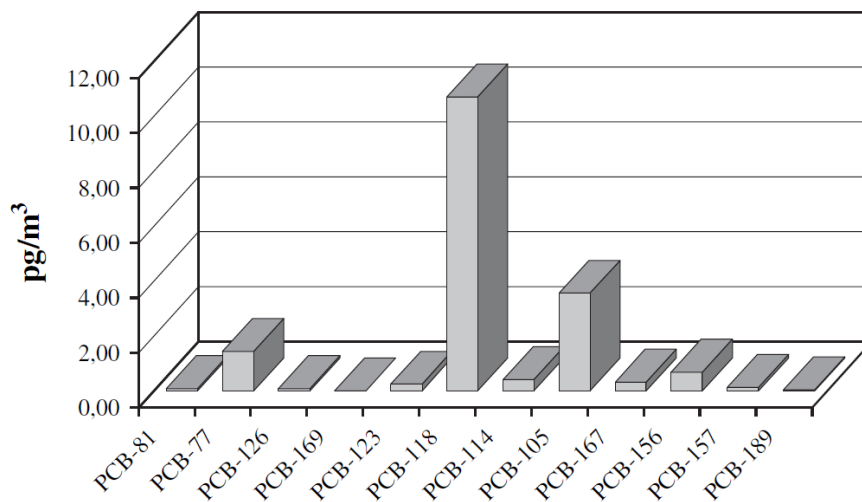
relativ homogene Werte von 0,4 bis 0,5 pg WHO₂₀₀₅ -TEQ/m²d. Die durchschnittlichen Konzentrationen der dl-PCB-Kongeneren an den sieben Standorten in pg/m³ ist in Abbildung 5 dargestellt.

Abbildung 5 Durchschnittliche Luftkonzentration von dl-PCB an sieben Standorten in Niedersachsen nach [Ribbeck et al. 2012]



Das niedersächsische Kongenerenprofil aus Abbildung 5 stimmt ungefähr mit Kongenerenprofilen überein, die in anderen Studien gemessen wurden, beispielsweise in [Martinez et al. 2010] (siehe Abbildung 6; auffällig ist ein hoher Anteil der Kongenere PCB 118 und 105 die auch einen hohen Anteil in den Mischungen Clophen A40 und A50 aufweisen). [Martinez et al. 2010] untersuchten dl-PCB-Konzentrationen in der Luft einer Kleinstadt in Katalonien in der Nähe eines Industriegebiets. Die Konzentrationen bewegten sich in einem Bereich von 9,66 – 14,841 I-TEQ fg/m³.

Abbildung 6 dl-PCB-Kongenerenprofil in der Luft, gemessen in einer katalanischen Kleinstadt im Jahr 2007 von [Martinez et al. 2010]



[Colombo et al. 2013] untersuchten Luftproben auf dl-PCB um eine Chemiefirma in Brescia, Norditalien, die von 1958 bis 1983 circa 31.000 t PCB produzierte [Turrio-Baldassarri et al. 2007]. Im Gegensatz zu den gefunden atmosphärischen Konzentrationen in Niedersachsen waren die dort gefundenen Werte erhöht. Das bedeutet, dass sich PCB-Konzentrationen in der Luft als Anzeiger für vorhandene Belastungen eignen.

Böden und Sedimente

Böden stellen die wichtigste Senke für PCB dar. Mehr als 90% aller in die Umwelt eingetragenen dl-PCB finden sich in Böden und Sedimenten wieder [Behnke et al. 2014]. Modellbasierte Berechnungen von [Bao et al. 2015] zeigen, dass bei einer abrupten Reduzierung des Eintrags von semivolatilen organischen Verbindungen (engl. SVOCs) über die Luft in den Boden eine Revolatilisierung vom Boden in die Atmosphäre in der ersten Zeit nach der Reduzierung der Emissionen erfolgt. Nach einigen Jahren (zwei Jahrzehnte in der Studie von [Bao et al. 2015], berechnet für Phenanthren nach einer abrupten Reduzierung der Emissionen in die Atmosphäre von 50%), nimmt die Revolatilisierung von der Bodenoberfläche ab und das Konzentrationsmaximum verschiebt sich auf flache Tiefen kurz unterhalb der Oberfläche (5 cm in [Bao et al. 2015]). Durch die starke Sorptionsfähigkeit von PCB an Bodenpartikel, verbleiben die PCB im Oberboden, so dass die Böden eine mehr oder weniger unbegrenzte Senke für PCB darstellen (siehe [Bao et al. 2015]). Die Sorption von PCB erfolgt vor allem an organische Stoffe, weshalb der dl-PCB-Gehalt im Boden eine Funktion des Humusgehalts ist. Ansonsten hängen die dl-PCB-Konzentrationen vor allem von der Landnutzung und der Nähe zu ehemaligen oder aktuellen PCB-Einträgen ab. Punktquellen können z.B. mit PCB kontaminierte Bauwerke sein. Erhöhte Werte in Boden und Umgebung um solche Bauwerke sind dokumentiert ([Priha et al. 2005], [Herrick et al. 2007], [Astebro et al. 2000], [Johansson 2009], [Sundahl et al. 1999] in [Weber et al. 2015]). Häufig verbleiben Teile von nicht fachgerecht ausgebauten Fugenmassen nach Bauarbeiten in den Böden ([Herrick et al. 2007], [Priha et al. 2005]). Das zeigen auch die Fallbeispiele in Weber et al. (siehe [Weber et al. 2015]).

Der Median der dl-PCB-Gehalte in Ackerböden in Deutschland variiert zwischen 0,1 und 0,23 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/kg und in Grünlandböden zwischen 0,17 und 0,74 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/kg (siehe [Bussian et al. 2013], [Utermann et al. 2014]). PCB, die in Waldböden in Deutschland gemessen wurden, konzentrieren sich um die Rhein-Ruhr Metropolregion und einige weitere Regionen in Westdeutschland, während Ostdeutschland eher geringe Konzentrationen aufweist [Aichner et al. 2013].

Böden, die einen Eintrag von Klärschlamm erfahren haben, können erhöhte PCB-Gehalte aufweisen, vor allem, wenn der Eintrag zwischen den 1960er bis 1980er Jahren erfolgte [Weber et al. 2015]. [Zennegg et al. 2013] untersuchten PCB-Konzentrationen in Klärschlamm von acht Klärwerken in der Region um Zürich in den Jahren 1993, 2002, 2007 und 2012. dl-PCB-Mediankonzentrationen der acht Klärwerke nahmen dabei von 1993 bis 2012 um 80% ab und lagen 2012 noch bei 5 pg WHO-TEQ/g TM.

Auch Böden in Überschwemmungsgebieten können belastet sein. [Hembrock-Heger et al. 2013] stellen auf dem Fachgespräch „Eintragspfade von PCB in Rindfleisch“ im Februar 2013 im BMU ein Untersuchungsprogramm in Nordrhein-Westfalen vor, indem unter anderen Kompartimenten Böden an Standorten beprobt wurden, die zu einem Überschwemmungsgebiet gehören bzw. Böden aus nicht überschwemmten Gebieten. Die Autoren stellten dabei fest, dass Böden in Überschwemmungsgebieten signifikant höher belastet sind als nicht überschwemmte Böden. Hinweise darauf, dass Überschwemmungen PCB an Land transferieren, fanden auch [Lake et al. 2014] in England, die Höfe mit überschwemmten und nicht-überschwemmten Weideflächen auf PCB untersuchten. PCB-Konzentrationen aus dem Überschwemmungsgebiet wiesen meist höhere PCB-Medianwerte auf im Vergleich mit den nicht überschwemmten Flächen. Das Gleiche galt für das zeitgleich beprobte Rindfleisch von

Rindern aus extensiver Weidehaltung sowohl auf Überschwemmungsgebieten und nicht überschwemmten Gebieten. Interessanterweise wiesen Grasproben der entsprechenden Böden weniger starke Konzentrationsunterschiede zwischen den Weidetypen auf. Da [Lake et al. 2014] auch die kommerziellen Futtermittel, welche die Rinder im Stall zu fressen bekamen, beprobten und diese insgesamt kaum kontaminiert waren, was sie als mögliche Quelle ausschließt, kann vermutet werden, dass die Ursache der Belastung der Rinder im Boden der Überschwemmungsgebiete liegt. Eine erhöhte Belastung von Böden mit dl-PCB erfolgt vermutlich vor allem in Gebieten mit periodischer Überschwemmung. [Umlauf et al. 2005] untersuchten Boden- und Sedimentproben in Überschwemmungsebenen der Elbe/Mulde-Einzugsgebiete nach dem Jahrhunderthochwasser 2002. Aus dem Ergebnis der Messungen schließen die Autoren, dass keine Maßnahmen bezüglich Gebieten ergriffen werden müssen, die durch das Hochwasser nur einmalig überschwemmt worden waren. Im Gegensatz dazu sollten regelmäßig überschwemmte Flächen genauer untersucht werden.

Abbildung 7 zeigt ein typisches dl-PCB-Kongenerenprofil (inkl. PCDD/F) von Bodenproben im Überschwemmungsgebiet der Ems, bestimmt durch [Ribbeck et al. 2012]. Im Gegensatz dazu weisen Bodenproben aus nicht-Überflutungsgebieten niedrigere Konzentrationen auf (siehe Abbildung 8).

Abbildung 7 Typisches Bodenkongenerenprofil von dl-PCB und PCDD/F im Überflutungsbereich der Ems [Ribbeck et al. 2012]

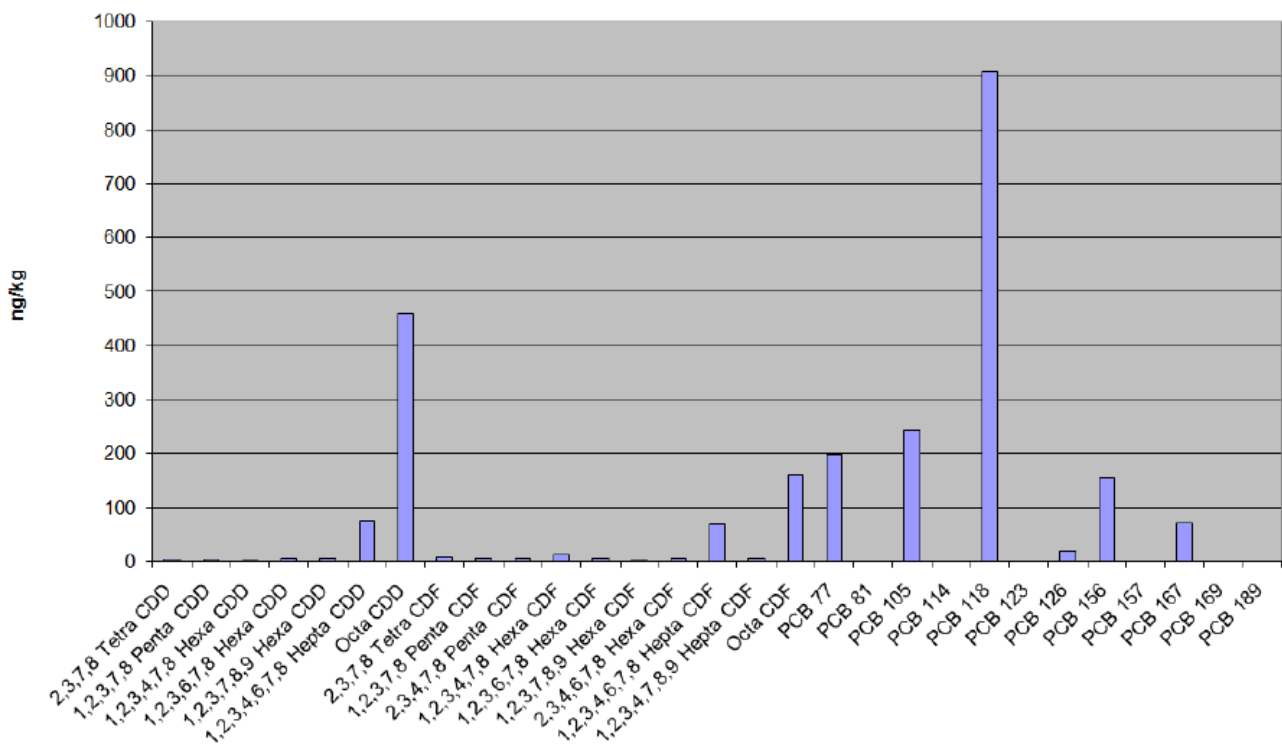
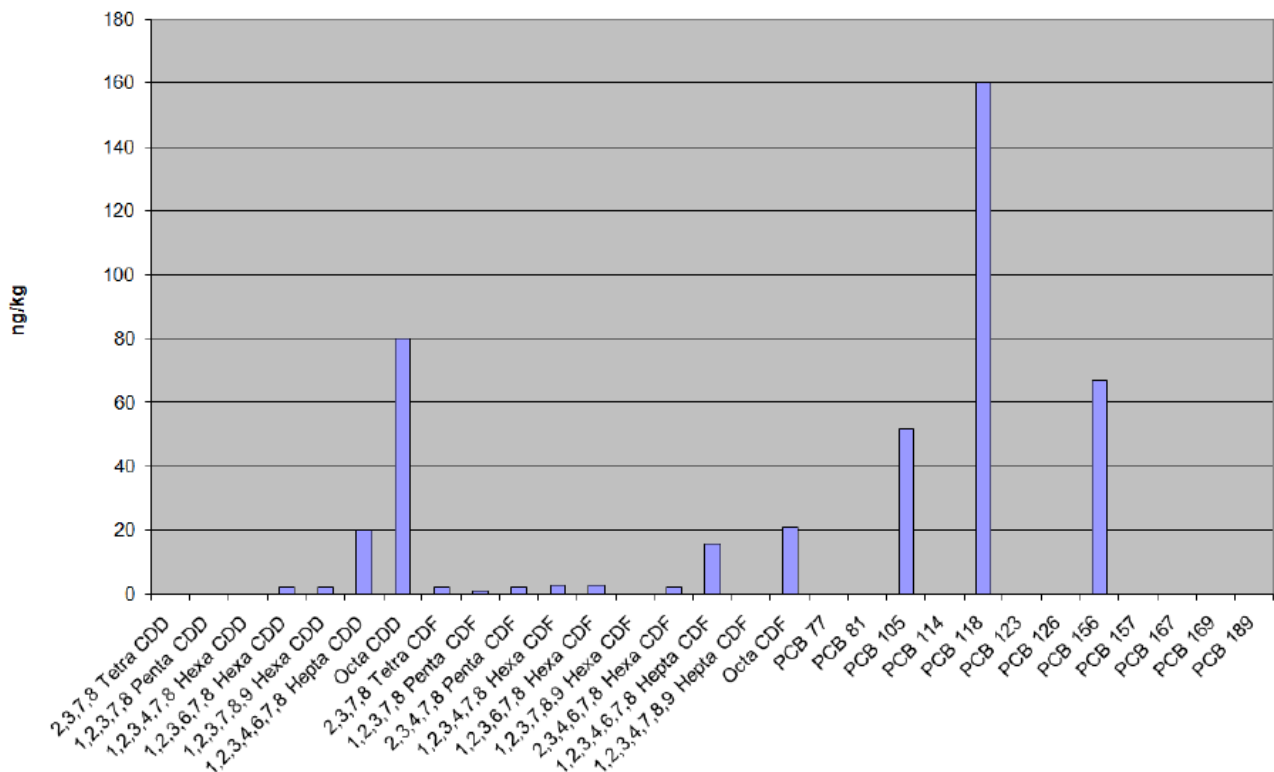
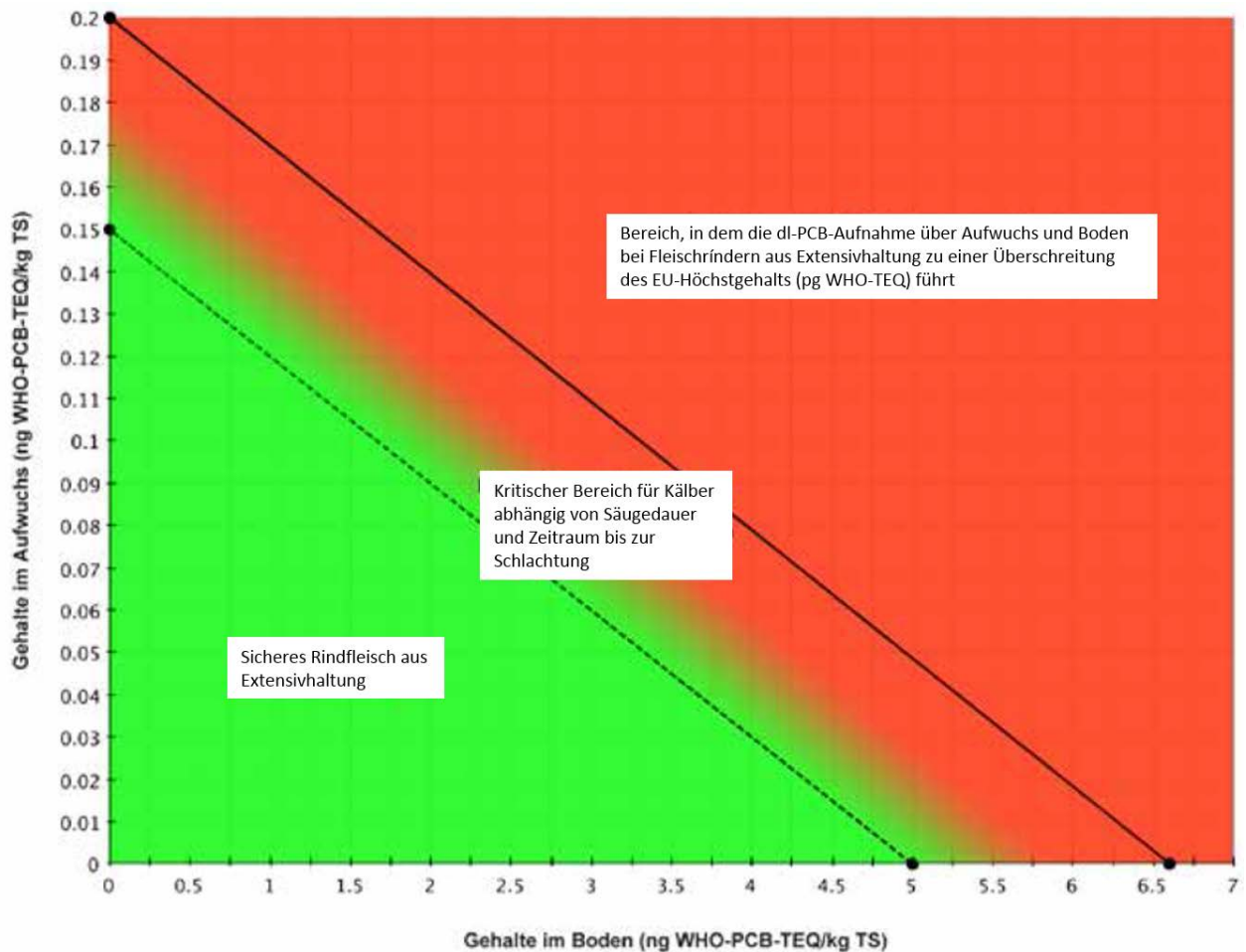


Abbildung 8 Typisches Bodenkongenerenprofil von dl-PCB und PCDD/F in Bodenproben aus nicht überfluteten Gebieten [Ribbeck et al. 2012]



Belastete Böden sind vor allem dann ein Problem, wenn Nutztiere auf ihnen grasen (z.B. Rinder, Schafe) oder picken (Geflügel). Laut [Weber et al. 2015] ist die Exposition der Tiere partikelgebunden, das heißt die Aufnahme erfolgt entweder direkt oder durch den Transfer von Bodenartikeln auf Futterpflanzen. [Weber et al. 2015] schätzen den Anteil von Bodenartikeln beim Grasens von Rindern auf 1 bis 10%. Basierend auf Carry-Over-Betrachtungen für das Fleischrind (Carry-Over von 50%; $T_{1/2}$ circa 200 Tage) errechnen die Autoren, dass bei einer angenommenen Aufnahme von 3% Boden mit der Nahrung und einem gleichzeitigen dl-PCB-Gehalt im Aufwuchs von 0,1 ng WHO-PCB-TEQ/kg TM ein dl-PCB-Gehalt von 3,3 ng PCB-TEQ/kg TM im Boden ausreichen, um eine tägliche Zufuhr von 2 ng WHO-PCB-TEQ zu erreichen. Diese tägliche Aufnahme von 2 ng WHO-PCB-TEQ reicht laut der Studie aus, um den EU-Höchstgehalt für die Summe von PCDD/F und dl-PCB im Fleisch von 4 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g Fett zu erreichen. [Weber et al. 2015] geben kritische Gehalte von dl-PCB in Aufwuchs und Boden für Rinder in extensiver Haltung bei einer Aufnahme von Bodenartikeln an, die 3% des Futters entsprechen (siehe Abbildung 9).

Abbildung 9 Kritische Gehalte von dl-PCB in Aufwuchs und Boden für Rinder aus extensiver Tierhaltung bei einem Bodenanteil im Futter von 3% [Weber et al. 2015] (siehe dort S. 114)



Pflanzliche Biota

Das Umweltbundesamt-Hintergrundpapier „Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten“ [Behnke et al. 2014] gibt einen Überblick über aktuelle Erkenntnisse zur Verbreitung von dl-PCB und Dioxinen. In Hinblick auf die Exposition von Landpflanzen nennen die Autoren die Atmosphäre als Haupteintragspfad. Auch die Literaturstudie [Hennecke et al. 2011] gibt die direkte atmosphärische Deposition von gasförmigen oder partikulär gebundenen PCB als Haupteintragspfad, gefolgt von der Kontamination durch Aufwirbelung und Deposition belasteter Bodenpartikel, sowie Spritzwasser an.

In tierischen Produkten aus extensiver Nutztierhaltung stammt eine wesentliche toxizitätsbezogene Belastung von den dl-PCB. Hier stehen neben dem Boden als sekundärer Eintragsquelle in Nutztiere über die Nahrungsaufnahme die (Futtermittel-) Pflanzen im Fokus [Weber et al. 2015].

Konzentrationen von dl-PCB in Pflanzen (Grünkohl, Weidelgras, Aufwuchs) wurden in mehreren Messserien durch das Landesamt für Umwelt in Bayern bestimmt. Weidelgras- und Grünkohlproben zeigten Werte im Bereich 0,14 bis 0,24 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/kg TS (Mediane über mehrere ländliche und städtische Messstandorte in Bayern in den Jahren 2001 und 2002) [Körner et al. 2007].

Der Eintrag von PCB in Pflanzen über den Boden durch die Wurzel Aufnahme wird als vernachlässigbar angesehen [Bussian et al. 2011]. Aufgrund der hydrophoben und lipophilen Eigenschaften von

PCB ist nicht zu erwarten, dass PCB in größeren Mengen über den Boden in Pflanzengewebe oberhalb der Erde gelangen. Allerdings gibt es hier Unterschiede zwischen den Pflanzenspezies. [Passatore et al. 2014] berichten über erhöhte Konzentrationen, die in Karottenschalen gefunden wurden im Gegensatz zu Konzentrationen in Kohl oder Mais. Generell wird allerdings von einem niedrigen Bioakkumulationsfaktor in Sprossen berichtet. Der Transport von PCB über das Xylem (Leitgewebe) fällt gering aus [Passatore et al. 2014]. Beim Vergleich von dl-PCB-Kongenerenmustern zwischen verschiedenen Pflanzenspezies aus dem Delta des Gelben Flusses und deren dazugehörigen Böden fanden sich keine Ähnlichkeiten [Fan et al. 2009]. Dies spricht für die geringe Relevanz des Eintrags aus dem Boden über die Wurzeln. Es scheint allerdings Ausnahmen der geringen PCB-Aufnahmefähigkeit der Pflanzen zu geben, so zum Beispiel im Falle der Zucchini und des Gartenkürbisses (Familie der Cucurbitaceae) (siehe z.B. [Hennecke et al. 2011; Passatore et al. 2014]).

Konzentrationen und Kongenerenprofile von dl-PCB und PCDD/F in drei Sedimenttypen und in zwei verschiedenen Pflanzenarten (*Sarcocornia perennis* und *Halimione portulacoides*) wurden am Tejo-delta nördlich von Lissabon gemessen. Die gemessene Summe der 12 dl-PCB im Gewebe von *H. portulacoides* war signifikant höher als in *S. perennis*, was für artspezifische Unterschiede bei der Aufnahme und Akkumulation von dl-PCB spricht. Die gefundenen Konzentrationen in den Wurzeln beider Pflanzenspezies waren signifikant höher als in oberen Gewebeteilen (Stiel, Blätter). Dieser Umstand lässt vermuten, dass der Transport von den Wurzeln in die oberen Gewebe keine große Rolle spielt. Die dl-PCB-Kongenerenprofile in den drei Sedimenttypen waren relativ ähnlich, aber unterschieden sich in Hinblick auf die Pflanzen. Im Vergleich der Kongenerenprofile Sediment-Pflanzen zeigte sich eine Verschiebung hin zu den non-ortho PCB in Pflanzen. Auch in den zwei Pflanzenarten fanden sich verschiedene Kongenerenprofile. Innerhalb beider Pflanzenarten zeigten sich unterschiedliche Kongenerenprofile in Wurzel, Stiel und Blättern, wobei das Kongenerenprofil der Wurzeln jeweils als ein Zwischenprofil gedeutet werden konnte. Die Autoren vermuten, dass in diesem Fall die Aufnahme über die Wurzel die Ursache für die gefundenen dl-PCB-Konzentrationen in den Pflanzen ist, obwohl der Transport von den Wurzeln in die oberen Pflanzenteile gering ist. Die Belastung durch Punktquellen (z.B. Müllverbrennungsanlagen) und die darauffolgende Aufnahme über die Atmosphäre halten die Autoren eher für marginal, da in der Gegend nur geringe Hintergrundwerte gemessen wurden. Auch die Aufnahme über Sedimentpartikel im direkten Kontakt mit den Pflanzen erscheint den Autoren unwahrscheinlich, da sich dafür die Kongenerenprofile in beiden Pflanzenarten mehr ähneln müssten. Zusammenfassend ist zu sagen: Die Autoren vermuten, dass die untersuchten Pflanzen die dl-PCB über die Wurzeln aufnahmen, der Transport von dl-PCB in obere Pflanzenteile fiel aber gering aus (siehe [Nunes et al. 2014]).

Eine Exposition von Pflanzen über die Gasphase durch eine Revolatilisierung von dl-PCB aus Böden ist beschränkt und sinkt mit zunehmendem Chlorierungsgrad der Kongenere. Somit spielt die Exposition durch Revolatilisierung aus Böden nur für niederchlorierte PCB-Kongenere eine gewisse Rolle. Ein Transfer von dl-PCB auf Pflanzen kann allerdings über die trockene Deposition von belasteten Bodenpartikeln erfolgen, sowie über den Transport von Partikeln in Regen- und Spritzwasser [Weber et al. 2015].

Der wichtigste Eintragspfad in Pflanzen ist jedoch die Atmosphäre. Die Bedingungen des Austauschmechanismus Luft-Pflanze sind daher besonders relevant.

Der Austausch von dl-PCB zwischen der Luft und Pflanzen ist kompliziert und folgt möglicherweise keiner Kinetik 1. Ordnung. [Hung et al. 2001] führten Feldversuche mit Gras durch. Gras wurde künstlich mit PCB kontaminiert und anschließend die Abnahme der PCB-Konzentration im Gras gemessen. Zunächst wurde eine schnelle Abnahme der PCB-Konzentration beobachtet. Innerhalb von ungefähr 10 Stunden näherte sich die Konzentration einem Gleichgewichtszustand an. Die Autoren schließen daraus, dass es in der Pflanze zwei Kompartimente gibt: Ein oberflächliches Kompartiment, aus dem die PCB schnell entweichen und ein weiter innen gelegenes Kompartiment, in dem die

PCB mit einer Halbwertszeit von Wochen verbleiben. Außerdem zeigte sich, dass mit zunehmendem $\log K_{OA}$ -Wert der PCB-Kongeneren, das heißt mit Abnahme der Flüchtigkeit, das Konzentrationsverhältnis Gras/Luft ansteigt (siehe [Hung et al. 2001]). Das heißt, höher chlorierte PCB-Kongeneren verbleiben länger in der Pflanze. Es ist daher möglich, dass sie z.B. von Schafen oder Rindern bevorzugt mit der Nahrung aufgenommen werden.

Das Gleichgewicht Pflanze/Atmosphäre wird außerdem von der Pflanzenspezies beeinflusst (siehe zum Beispiel [Böhme et al. 1999]). [Fan et al. 2009] beprobten fünf verschiedene Pflanzenspezies und Boden im Delta des Gelben Flusses auf dl-PCB. Dl-PCB-Kongenerenkonzentrationen und interspezifische Kongenerenmuster unterschieden sich wesentlich voneinander. Die zwei Pflanzenspezies mit der geringsten Unterscheidung gehörten zur gleichen Pflanzenfamilie. Die Ergebnisse indizieren, dass es artspezifische Aufnahmemechanismen für dl-PCB gibt. Um herauszufinden, ob und welche (Futter-)Pflanzenspezies es gibt, die dl-PCB nur in geringem Maße aufnehmen, besteht Forschungsbedarf.

[Körner et al. 2006] untersuchten dl-PCB-Konzentrationen in Immissions- und Depositionsproben von Mitte 2002 bis Anfang 2004 an drei Standorten in Bayern (Augsburg, Kulmbach und Grassau) und bestimmten Luft-Pflanze Transferfaktoren für einzelne PCB-Kongeneren. Bei den Pflanzen handelte es sich um Weidelgraskulturen, die immissionsökologisch erforscht wurden. Zwischen den PCB-Kongeneren verschiedenen Chlorierungsgrades wurden dabei große Unterschiede ausgemacht. Innerhalb eines Chlorierungsgrades ergaben sich nur kleine Unterschiede in den Transferraten. Dl-PCB-Kongeneren verhielten sich ähnlich zu den nicht-dl-PCB-Kongeneren. Medianwerte für die Transferfaktoren Atmosphäre-Weidelgras bewegten sich in einem Bereich zwischen 0,050 (Kulmbach 2003) und 0,098 (Kulmbach 2002) PCB-TEQ m^3/mg TS. An zwei Standorten fanden [Körner et al. 2006] für die mono-ortho PCB-Kongeneren einen deutlichen Anstieg der Transferraten Luft-Gras der penta-chlorierten Kongeneren 118 und 105 und dem hepta-chlorierten Kongener 189. Zeitgleich wurden auch PCDD/F-Konzentrationen gemessen und Transferfaktoren bestimmt. Im Vergleich der Transferfaktoren PCDD/F und dl-PCB auf TEQ-Basis ergab sich, dass der Transfer für die dioxinähnlichen PCB effizienter ist als für die PCDD/F. Daraus folgt, dass es auch durch geringe Konzentrationen der dl-PCB in der Atmosphäre zu einer Anreicherung im Weidelgras und eventuell auch in anderen Futterpflanzen kommen kann. Damit besteht das Risiko, dass dl-PCB in die Nahrungskette gelangen [Körner et al. 2007].

Abbildung 10 zeigt den jeweiligen Beitrag der dl-PCB und PCDD/F am Gesamt-TEQ in Weidelgras- und Grünkohlproben, gemessen durch [Körner et al. 2007] an verschiedenen Messstandorten in Bayern (Mediane) in den Jahren 2001 und 2002. Es ist zu erkennen, dass die dl-PCB einen ähnlich relevanten Anteil zum Gesamt-TEQ der Pflanzenproben beitragen wie die PCDD/F.

Abbildung 10 Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ in Weidelgras- und Grünkohlproben an verschiedenen Standorten in Bayern [Körner et al. 2007]



Die Untersuchung von standardisierten Weidelgraskulturen an acht immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen durch das Bayerische Landesamt für Umwelt dient unter anderem der Beurteilung der Exposition von Pflanzen durch luftverunreinigende Stoffe wie PCB, Dioxine, PAK und Schwermetalle. Beim Vergleich von PCB-Gehalten in Weidelgras in 1,5 m Höhe mit Konzentrationen in bodennahen Wiesenaufwuchs in unmittelbarer Nähe zu den Weidelgraskulturen zeigte sich, dass PCB-Gehalte in 1,5 m Höhe circa doppelt so hoch waren wie im bodennahen Wiesenaufwuchs [Körner et al. 2011]. Die Vermutung liegt nahe, dass dies auf die verstärkte Exposition von Weidelgras in dieser Höhe zurückzuführen ist.

Fazit: Pflanzliche Biota

Aus der Literatur lassen sich folgende Erkenntnisse zu dl-PCB in Pflanzen zusammenfassen: Der Haupteintragspfad von dl-PCB in Pflanzen ist die Atmosphäre, die Aufnahme aus dem Boden über die Wurzeln, sowie die Remobilisierung (Boden als sekundäre Quelle) aus dem Boden über die Gasphase sind für die meisten Pflanzenspezies von untergeordneter Bedeutung (Ausnahme laut [Hennecke et al. 2011] sind Pflanzen der Familie Cucurbitaceae - Kürbisgewächse). Der Austauschmechanismus Pflanze-Luft ist kompliziert und hängt von meteorologischen Gegebenheiten, den Kongenereneigenschaften (Chlorierungsgrad) und der Pflanzenspezies ab. [Körner et al. 2007] finden, dass auch eine geringe Konzentration der dl-PCB in der Atmosphäre zu einer Anreicherung im Weidelgras (und damit vermutlich auch in Futtermitteln) führen kann. Wie viel dl-PCB Pflanzen aufnehmen, hängt vor allem auch von der Exposition ab. Höher gelegene Pflanzenteile mit größerer Expositionsfläche (Weidelgräser in 1,5 m Höhe) zeigen erhöhte Werte im Vergleich zu bodennahen Pflanzenteilen.

Tierische Biota

Die Bioakkumulierbarkeit der lipophilen PCB führt zu einer Anreicherung in der Nahrungskette bis in höhere Trophieebenen. Terrestrische und marine Lebewesen werden vor allem über die Aufnahme von Nahrung belastet.

In den letzten Jahren sind vor allem Nutztiere aus extensiver Haltung in den Fokus von Untersuchungen gerückt, wie beispielsweise Rinder, Schafe und Legehennen. Doch auch Wildtiere können dl-PCB-Belastungen anzeigen. Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit überprüfte in einem projektbezogenen Monitoring auch Wildtierproben auf Belastungen von Dioxinen und dl-PCB. Dabei wurden unter anderen folgende dl-PCB-Medianwerte gemessen: 0,747 pg WHO₁₉₉₈-TEQ/g Fett (upper bound) in Wildschweinfleischproben [BVL 2013b], 1,60 pg WHO-TEQ/g Frischgewicht (upper bound) in Heringen [BVL 2007] und 0,30 pg WHO-TEQ/g Frischgewicht (upper bound) in Regenbogenforellen [BVL 2007]. Meeresfische scheinen generell etwas höher belastet als Süßwasserfische zu sein [BVL 2007]. [Jepson et al. 2016] untersuchen Meeressäuger und Delfine an den westeuropäischen Küstengebieten seit 1990. Zwar zeigte sich, dass die PCB-Belastung insgesamt zurückgegangen ist, allerdings liegt sie vor allem im Mittelmeer immer noch auf relativ hohem und stabilem Niveau. Eine ähnliche Entwicklung konnte in Möweneiern von Nord- und Ostseeinseln festgestellt werden [Fliedner et al. 2012]. Dabei wurde der von OSPAR empfohlene ökologische Zielwert der Gesamt-PCB-Konzentration von 20 ng/g NG für alle Eier deutlich überschritten. Auch in Nordamerika zeigen sich nach wie vor erhöhte PCB-Gehalte in tierischen Biota wie beispielsweise in Fischen in den Großen Seen [McGoldrick und Murphy 2015].

Eine sehr umfangreiche und ausführliche Übersicht und Interpretation von Belastungen von tierischen Biota sind in [Weber et al. 2015] (siehe dort besonders Kapitel 5 und 6 und Zusammenfassung S. 18ff) enthalten. Aus dem Bericht lässt sich zusammenfassend sagen, dass entweder abnehmende oder stagnierende Trends von dl-PCB zu beobachten sind. Dabei weisen [Weber et al. 2015] auf die Relevanz von PCB-Punktquellen hin, die zu einem Ansteigen von dl-PCB in tierischer Biota, unter anderem auch in Nutztieren, führen kann. Somit müssen technosphärische Quellen genau identifiziert werden. Hier besteht immer noch Forschungsbedarf (Beispiel Inventar der PCB in offenen Anwendungen in Deutschland, siehe oben).

Zeitreihen und Trends

Für die Konzentrationen von dl-PCB kann in der Außenluft, in pflanzlichen Bioindikatoren sowie in tierischen Biota in Deutschland kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Laut [Fromme et al. 2016] sind die Konzentrationen von Dioxinen und PCBs in menschlichem Blut in Deutschland in den letzten drei Dekaden kontinuierlich zurückgegangen.

Um der Frage nachzugehen, ob sich potentielle Emissionsquellen aus Industrieanlagen oder aus städtischer Bausubstanz in quellfernen Umweltproben nachweisen lassen und wie sich die Immissions- und Depositionssituation von dl-PCB in Bezug zu möglichen Quellen darstellt, untersuchten [Quass et al. 2015] Messdaten aus der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder und von Messprogrammen einzelner Bundesländer. Die Autoren analysierten die Stoffprofile (Kongeneren- bzw. Homologenmuster) auf Ähnlichkeiten und Unterschiede. Schwerpunkt waren Daten aus quellfernen und nicht unmittelbar emittentennahen (vor-)städtische Messorten. Hierbei trat grundsätzlich das Problem auf, dass sich PCB-Kongenerenprofile, denen eine diffuse Emissionsquelle zugrunde liegt, durch variierende Umgebungsbedingungen bei der Emission, durch chemische Umwandlung während des atmosphärischen Transports und durch Profiländerung während der Deposition nicht immer eindeutig zuordnen lassen. Zudem ist das Wissen um dl-PCB-Emissionen durch industrielle Aktivitäten wie beispielsweise bei der sekundären Stahlerzeugung aus Schrotten begrenzt. Auch die Betrachtung von Trends der Immissionskonzentration und der Deposition an ländlichen und städtischen Messorten lieferte aufgrund der beschränkten Datenlage nur einige gesicherte Erkenntnisse. Langzeittrends für städtische Standorte ließen sich für die Messorte Dortmund, Essen und Erfurt seit den 1990er Jahren abbilden. Ab 2001 zeigte sich in Dortmund und Essen ein leicht fallender Trend

der Deposition und der Immissionskonzentrationen, in Essen eine geringfügige Zunahme der dl-PCB-Belastung und im Mittel eine indifferente Entwicklung. Es wird vermutet, dass beobachtete zu- und wieder abnehmende Trends an den städtischen Messstandorten auch auf lokale Punktquellen zurückzuführen ist. Ein Beispiel dafür sind von [Bruckmann et al. 2011] aufgezeichnete PCB-Emissionen aus einer Recyclinganlage für große industrielle Transformatoren im Dortmunder Hafen.

Bezüglich der Belastungssituation an ländlich-quellfernen Messstellen in den Jahren 2002 - 2013 wurde ein geringfügiger aber signifikant zunehmender Trend der Deposition am Standort Eifel gefunden jedoch kein eindeutiger Trend am Standort Zartau, Sachsen-Anhalt. Verantwortlich für den ansteigenden Trend der dl-PCB-Deposition am ländlich-quellfernen Standort in der Eifel sind, nach Auswertung des erhaltenen Depositionsfaktors mittels geeigneter statistischer Verfahren (Positiv-Matrix-Faktorisierung), Emissionsquellen aus Clophen-Mischungen. Es bleibt allerdings unklar, wo diese Quellen räumlich lokalisiert sind. Das heißt, ob es sich um eine lokal bedingte Deposition handelt oder ob der Ferntransport über die Hauptwindrichtung aus dem grenznahen Belgien für den Eintrag entscheidend ist.

3.1.3 Diskussion der Zusammenhänge

Ursache der Umweltbelastung

Die Belastung der Umwelt erfolgt über die Atmosphäre und wird vor allem aus ehemals hergestellten kommerziellen PCB-Mischungen verursacht. Die Belastung der Atmosphäre stammt zum größten Teil aus Primäremissionen, und nicht aus der Re-emission aus Böden oder Pflanzen. Die ungewollte Herstellung von dl-PCBs z.B. aus thermischen oder chemischen Prozessen wird als vergleichsweise gering eingeschätzt.

Kommerzielle PCB-Mischungen wurden in geschlossenen Systemen z.B. als Isolieröle bzw. offen z.B. in Fugenmassen oder Anstrichen verwendet. Aktuelle Emissionen aus der ehemaligen Anwendung von PCBs in geschlossenen Anwendungen werden als gering erachtet, weil die PCB aus geschlossenen Anwendungen zum größten Teil bereits systematisch entsorgt wurden oder nicht mehr rückholbar in die Umwelt gelangt sind. Sie können heute allerdings noch als lokale Quelle relevant sein und (zu einem gering eingeschätzten Anteil) zur Gesamtbelastung der Atmosphäre beitragen (siehe z.B. [Klees et al. 2015a; Klees et al. 2015b]).

Die PCB Emissionen mit der heute größten Relevanz resultieren laut [Weber et al. 2015] aus den ehemaligen offenen Anwendungen, welche heute noch in Gebäuden und sonstigen Bauwerken enthalten sind. Weber et al. begründen ihre Einschätzung plausibel und schätzen, dass 50 bis 80 % der in offenen Anwendungen eingesetzten PCB Mengen noch heute im Verkehr sind. Nach Einschätzung des Projektteams dürften die Mengen eher im unteren Bereich dieser Abschätzung oder sogar darunter liegen. Ein entsprechendes Inventar für PCBs aus offenen Anwendungen in Gebäuden und sonstigen Bauwerken, welches eine Grundlage für eine verlässliche Abschätzung liefern könnte, liegt für Deutschland nicht vor. Weiterhin gehen Weber et al. von Freisetzungsraten von PCB aus Gebäuden von etwa 0,06% pro Jahr aus. Sie belegen dies mit entsprechenden Freisetzungsraten, die von [Sundahl et al. 1999] und [Csiszar et al. 2014] und in eigenen Untersuchungen von [Weber et al. 2015] berichtet wurden. Um die Verlässlichkeit der jährlichen Emissionsrate zu verbessern, wären weitere Informationen hilfreich.

Die vorliegenden Informationen legen nahe, dass die noch in Verkehr befindlichen PCB haltigen Materialien aus der offenen Anwendung (Fugenmassen und Anstriche) die aktuell wichtigste Belastungsquelle für die Atmosphäre und weiterer Umweltkompartimente darstellt. Dies wird durch erhöhte Belastungswerte in und um belastete Gebäude und Gebäudekomplexe und Städte bestätigt (siehe z.B. und [Weber et al. 2015]). PCB emittieren aus Gebäudefugen und Anstrichen langsam und

kontinuierlich. Sie können auch, bei unsachgemäßen Sanierungs- und Abbrucharbeiten, z.B. durch Abschleifen und Abstrahlen PCB-haltiger Materialien, in erhöhtem Maße freigesetzt werden. Grundsätzlich stellen Bau- und Abbruchabfälle, die PCB enthalten, eine potentielle Quelle für die Belastung der Umwelt mit PCB dar. Solche Abfälle sind als gefährliche Abfälle einzustufen und entsprechend zu behandeln.

In den USA fanden [Hu und Hornbuckle 2010] PCB in organischen Azo- und Phthalocyanin-Farbpigmenten. Die Autoren vermuten chlorierte Lösemittel im Herstellungsprozess dieser Farbpigmente als Ursache der Entstehung von PCB. Laut [Weber et al. 2015] können auch die im Herstellungsprozess verwendeten Pigmente selbst belastet sein¹⁰. In welchem Umfang PCB in bestimmten Farbpigmente in Deutschland vorkommen und ob dies auch für Punktquellen in Deutschland relevant sein könnte (z.B. Betriebe die entsprechende Farben herstellen oder verwenden) ist unklar.

Status der Umweltbelastung

Durch historische Einträge gelangten PCB überwiegend über die Atmosphäre in die verschiedenen Umweltkompartimente und sind dort überwiegend in Böden und Sedimenten gespeichert. Sie sind aber auch in pflanzlichen und tierischen Biota enthalten. An Standorten die von einer dl-PCB-Quelle beeinflusst werden, sind erhöhte Werte möglich. Messergebnisse belegen die Gegenwart von dl-PCB in der Atmosphäre, Böden, Sedimenten, Pflanzen und Tieren. Die Bioakkumulierbarkeit der dl-PCB führt zu einer Anreicherung in der Nahrungskette. Was die Belastung tierischer Biota durch dl-PCB betrifft, so nahm der Gehalt an dl-PCB nach den PCB Verboten zwar ab, aber bewegt sich zum Teil immer noch auf hohem Niveau, beispielsweise in Meerestieren oder in Wildschweinen. In etwa seit der Jahrtausendwende lässt sich kein eindeutiger allgemeiner Trend der dl-PCB Belastung in Deutschland feststellen.

Pfade

PCB aus primären Quellen gelangen über atmosphärische Deposition in Böden und auf die Oberflächen von Pflanzen. Niederchlorierte PCB-Kongenere haben kürzere Lebenszeiten in der Luft so dass sich beim atmosphärischen Transport das anteilige Verhältnis zugunsten der höher chlorierten PCB verschiebt.

Eine Exposition von Pflanzen über die Gasphase durch eine Revolatilisierung von dl-PCB aus Böden ist beschränkt und sinkt mit zunehmendem Chlorierungsgrad der Kongenere und spielt nur für niederchlorierte PCB-Kongenere eine gewisse Rolle. Untersuchungen an Weidelgras zeigen, dass der Transfer für dl-PCB effizienter ist als für PCDD/F und dass die dl-PCB einen ähnlich relevanten Anteil zum Gesamt-TEQ der Pflanzen beitragen wie die PCDD/F.

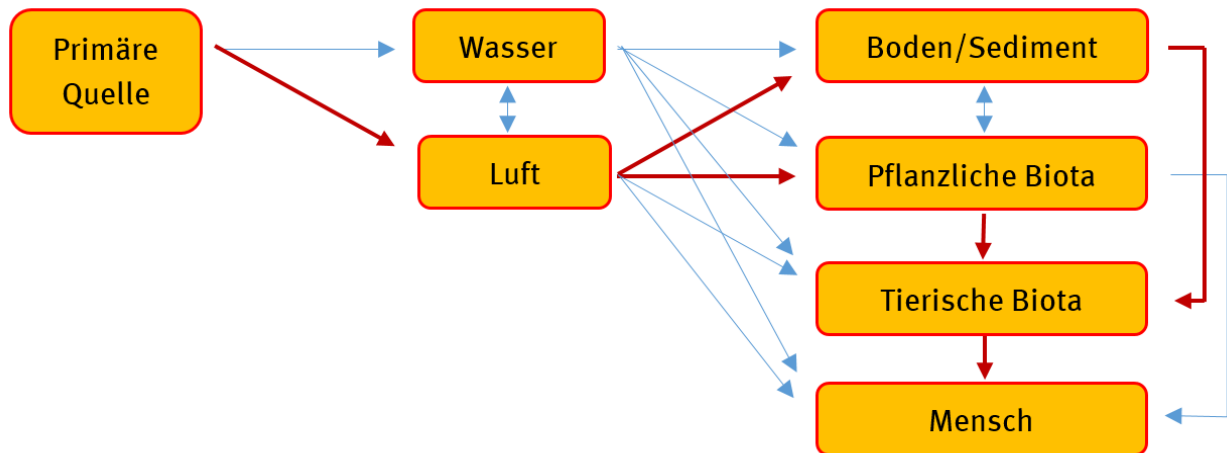
Bei tierischen Biota spielt je nach Art die Aufnahme von dl-PCB über kontaminierten Boden, sowie über die Nahrung in Form pflanzlicher (z.B. Gras) oder tierischer Biota (Räuber) eine Rolle.

Die dl-PCB-Aufnahme durch den Menschen erfolgt zu über 90% über tierische Lebensmittel wie Fleisch, Eier und Milch. In Lebensmitteln tierischen Ursprungs, beispielsweise von Rind, Schaf und Legehennen weisen insbesondere Tiere aus extensiver Haltung hohe Belastungswerte auf.

Abbildung 11 zeigt eine schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für dl-PCB ausgehend von den primären Quellen der Technosphäre (heute u.U. insbesondere PCB aus offenen Anwendungen aber auch aus relevanten Industrieanlagen). Die nach derzeitigem Erkenntnisstand wichtigsten Pfade für die Aufnahme durch den Menschen sind durch rote Pfeile dargestellt.

¹⁰ Siehe [Weber et al. 2015] u.A. Kapitel 9.3.5.1

Abbildung 11: Schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für dl-PCB; wichtigste Pfade für die Aufnahme durch den Menschen durch rote Pfeile dargestellt



Forschungsbedarf/Handlungsbedarf

- Die Emissionsquelle mit der heute größten Relevanz resultieren laut [Weber et al. 2015] aus den ehemaligen offenen Anwendungen. Es bestehen erhebliche Unsicherheiten bezüglich der im Bestand von Gebäuden und sonstigen Bauwerken aktuell vorhandenen PCB-Mengen. Ein Inventar für PCBs in offenen Anwendungen in Bauwerken in Deutschland könnte eine Grundlage für eine verlässliche Abschätzung aktueller PCB-Emissionen liefern (liegt für Deutschland nicht vor).
- Aus belasteten Gebäudefugenmassen, Farben und Lacken können PCB kontinuierlich über Ausgasung in die Luft gelangen. Um die Verlässlichkeit der jährlichen Emissionsrate (Schätzung 0,06%) zu verbessern, wären weitere Informationen hilfreich.
- PCB in Gebäuden und sonstigen Bauwerken (Brücken, Strommasten etc.) können zu hoher Exposition von Menschen führen. Bei der nicht fachgerechten Sanierung von Bauwerken mit PCB-belasteten Farben besteht die Gefahr, dass z.B. durch Abschleifen und Abstrahlen PCB-haltiger Materialien ein hoher Eintrag in die Umwelt erfolgt. Das Wissen um PCB-Gehalte in öffentlichen und privaten Bauwerken muss verbessert werden, um hohe Exposition durch belastete Innenraumluft oder hohe Emissionen durch nicht fachgerechte Sanierung zu vermeiden. Durch verbesserte Informationsangebote zur PCB-Problematik in Bauwerken sollte das Bewusstsein für das Thema bei relevanten Akteuren (Gebäudebetreiber, Baufirmen, Nutzer/Bewohner von Gebäuden, etc.) verbessert werden.
- Es wäre hilfreich, eine verlässliche statistische Methode zur Auswertung von Kongenerenprofilen zu entwickeln, mit der ein Zusammenhang zwischen der Belastung der Bausubstanz aus offenen PCB Anwendungen, der Atmosphäre und der pflanzlichen Biota und/oder der Böden hergestellt werden könnte, die belegt, dass die Bausubstanz ursächlich für die aktuellen Belastung sind. Dabei sind Abbaumechanismen in der Luft und die Verschiebung der Kongenerenprofile in den verschiedenen Umweltkompartimenten abhängig vom Chlorierungsgrad zu berücksichtigen.

- Der genaue Austauschmechanismus der (dl-)PCB zwischen Luft und Pflanzen sollte noch genauer untersucht werden, um unterschiedliche Kongenerenprofile in Pflanze und Luft besser interpretieren zu können (siehe zu diesem Punkt Kapitel 3.1.2).
- PCB-Punktquellen, können zu hoher dl-PCB Belastung tierischer Biota, unter anderem auch von Nutztieren, führen. Technosphärische Quellen sollten genau identifiziert werden um geeignete Maßnahmen zu deren Beseitigung durchführen zu können. Hier besteht weiterhin Forschungsbedarf (Inventarisierung von Punktquellen; Inventarisierung der PCB in offenen Anwendungen in Deutschland, siehe oben).
- In diesem Zusammenhang sollte geklärt werden, ob Betriebe, in denen organische (z.B. Azo- und Phthalocyanin-)Farbpigmente hergestellt oder verwendet werden, möglicherweise PCB-Punktquellen darstellen.

Auf der Grundlage der Ergebnisse des Vorläuferprojekts [Weber et al. 2015] wird weiterer Forschungs- und Handlungsbedarf im Detail diskutiert (siehe [Weber et al. 2015], Anhang 2 in Kapitel 6.2, Kapitel 1). Siehe hierzu auch die Schlussfolgerungen im vorliegenden Bericht (Kapitel 5).

3.2 Wissensstand SCCP (CP)

3.2.1 Hintergrundinformationen

POP-Status

SCCP sind als POP-Kandidat zur Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen vorgeschlagen. Bei der 11. Versammlung des Persistent Organic Pollutant Review Committee (POPRC) in Rom (19.-23. Oktober 2015) wurde das „Risk Profile“ für SCCP verabschiedet. Als nächster Schritt wurde ein Dokument zu Risikomanagementoptionen („Risk Management Evaluation“) erarbeitet und auf dem 12. POPRC Meeting (19. bis 23.09.2016) verabschiedet. SCCP wurden vom POPRC zur Aufnahme in Anhang A vorgeschlagen¹¹. In der EU haben SCCP bereits POP-Status und sind dementsprechend in der EU POP-Verordnung enthalten.

MCCP (C14-17) sind unter REACH registriert (Tonnagenband 10.000 – 100.000 t/a) und werden derzeit unter REACH als persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT) und sehr persistent und sehr bioakkumulierend (vPvB) diskutiert. Weder MCCP noch LCCP sind im Stockholmer Übereinkommen oder der EU POP-Verordnung gelistet.

Chemische Identität

CP sind gängige Produkte der Chlorchemie. Chemisch gesehen sind es unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Chlorgehalten und Kettenlängen. CP werden nach ihrer Kettenlänge und dem Chlorierungsgrad in kurz-(SCCP), mittel-(MCCP) und langkettige (LCCP) CP eingeteilt.

Die kurzkettigen CP sind gesättigte, unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 13 Kohlenstoffatomen und einem durchschnittlichen Chlorierungsgrad von 40 bis 70 % (w/w) [Potrykus et al. 2015]. Die Stoffgruppe der SCCP umfasst 7820 Isomere und 46 Kongenerengruppen [Diefenbacher et al. 2015].

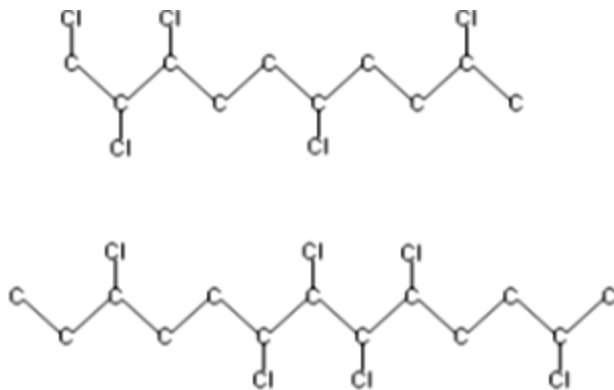
Chemische Formel: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$ ($x=10-13$; $y=3-12$)

CAS – Nummer: 85535-84-8

EG – Nummer: 287-476-5

¹¹ Siehe <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Chemicals/tabid/243/Default.aspx>

Strukturformel (Beispiele von zwei SCCP Verbindungen ($C_{10}H_{17}Cl_5$ und $C_{13}H_{22}Cl_6$):



Die folgende Tabelle fasst die chemisch-physikalischen Eigenschaften von SCCP zusammen.

Chemisch-physikalische Eigenschaften SCCP		Literaturquellen
Aggregatzustand	Flüssig	Siehe [Bolliger und Randegger-Vollrath 2003; Potrykus et al. 2015]
Dichte	1,18-1,59 g/cm ³ (20°C)	
Siedepunkt	>200°C	
Dampfdruck (bei 100°C)	0,028-2,8 x 10 ⁻⁷ Pa; 0,0213 Pa	
Log Octanol-Wasser Verteilungskoeffizient	4,48-8,69	
Löslichkeit	150-470 µg/l	
Henry – Konstante	0,7-18 Pa*m ³ /mol	

MCCP sind gesättigte, unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit 14 bis 17 Kohlenstoffatomen und einem durchschnittlichen Chlorierungsgrad von 40 bis 70 %. SCCP unterscheiden sich durch ihr um wenige Atome kürzeres Kohlenstoffrückgrat. Die physikalisch chemischen Eigenschaften beider Substanzklassen, bis auf den etwas niedrigeren Dampfdruck der MCCP sind vergleichbar, wie auch die verschiedenen toxikologischen Endpunkte (z.B. akute, orale Toxizität) [BAuA 2011].

Status in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

In der Stoffliste der POP-Dioxin-Datenbank sind SCCP nicht aufgeführt und es sind keine Datensätze enthalten. SCCP werden auch in der Umweltprobenbank nicht aufgeführt.

Relevanz in der Technosphäre

Leder- und Metallbearbeitungsmittel

Vor der Verwendungsbeschränkung in 2004 waren die Leder- und Metallbearbeitung, mit etwa 74% des deutschen Gesamtverbrauchs, die zwei wichtigsten Anwendungsgebiete für SCCP in Deutschland. Im Bereich der Lederbearbeitung wurden SCCP meist mit einem geringen Chlorgehalt (20-40%) als Fettlösemittel verwendet. In der Metallverarbeitung wurden sie als Hochdruckadditive für Kühlschmierstoffe (KSS), Bohr- und Schneidöle verwendet, die z.B. beim Bohren, Schneiden, Ziehen und Sägen von Metallen eingesetzt werden [Potrykus et al. 2015].

Es wird angenommen, dass SCCP nach der Verwendungsbeschränkung nicht mehr in Metall- und Lederbearbeitungsmitteln zum Einsatz kamen, da diese höhere Konzentrationen erfordern, um effektiv zu sein. Metall- und Lederbearbeitungsmittel, als auch die mit SCCP behandelten Ledererzeugnisse weisen relativ kurze Produktlebenszyklen auf. Sowohl die gebrauchten Bearbeitungsmittel, als auch die behandelten Ledererzeugnisse sind bereits weitgehend als Abfall angefallen und behandelt/entsorgt worden. Eine stoffliche Verwertung von SCCP-haltigen Metall- und Lederbearbeitungsmitteln als auch von SCCP-haltigen Lederprodukten kann ausgeschlossen werden [Potrykus et al. 2015].

MCCP, die oft als Ersatz für SCCP verwendet werden und Anteile von SCCP enthalten können ($\leq 1\%$), könnten derzeit noch eine Rolle spielen. Die Verwendung von MCCP als Hochdruckadditive in KSS stieg in Europa in den Jahren 1994-1997 von 2.611 t auf 5.953 t an. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die SCCP bereits Mitte/Ende der 90er Jahre durch MCCP substituiert wurden [Böhm 2003]. Die Produktion von MCCP wurde in Deutschland in 1998 eingestellt. Nach Angaben der Schmierstoffhersteller ist nicht nur die Substitution von SCCP, sondern auch die Substitution von MCCP in Deutschland weit fortgeschritten. MCCP werden in Deutschland nicht mehr zur Herstellung wassermischbarer KSS (Konzentrate, Emulsionen und Lösungen) verwendet. Auch ihre Verwendung in nicht wassermischbaren KSS (Ölen) beschränkt sich inzwischen auf einige wenige Anwendungen wie z.B. bei der Umformung komplexer Edelstahlteile (siehe [Böhm 2003; VSI 2013]).

Gummierzeugnisse (Förderbänder für den Untertagebergbau)

In Gummierzeugnissen werden hochchlorierte SCCP als Flammenschutzmittel eingesetzt. Dabei werden sie in Konzentrationen von 1-10% zugegeben und auch in Verbindung mit anderen Flammenschutzmitteln verwendet. Wegen ihrer flammhemmenden Eigenschaften werden SCCP in Transportbändern für den Bergbau, in schallisolierenden Stoffen, in Schläuchen sowie als Dichtungen bei der Elektroinstallation und im Fahrzeugbau verwendet. [RPA 2010] nimmt an, dass etwa 75-90% des gesamten SCCP-Verbrauchs in der Gummiindustrie für die Herstellung von schwerentzündlichen Förderbändern für die Bergwerkindustrie verbraucht werden. Es werden bevorzugt SCCP eingesetzt, da diese einen pro Gewicht höheren Chlorierungsgrad aufweisen als etwa MCCP und damit stärker flammhemmend wirken [Bolliger und Randegger-Vollrath 2003].

In Bergbaubetrieben findet sich eine Vielzahl von möglichen Einsatzzwecken für entsorgte Förderbänder (z.B. als Verschleißschutz, Anfahr- oder Prellschutz, Wetterschutzvorhänge, Bodenunterlagen, etc.). Die gebrauchten Förderbänder werden z.T. auch an Privatpersonen verkauft und kommen vermutlich auch über Tage zum Einsatz. Zwei Betriebe, die sich auf Gummirecycling spezialisiert haben, bestätigten, dass Produktionsabfälle („Knetreste“) und entsorgte Förderbänder (auch aus dem Untertagebau) zur Erzeugung von Granulaten verwendet werden [Potrykus et al. 2015].

Dicht und Klebstoffe

SCCP werden in Dichtungsmitteln und Klebmassen als Weichmacher verwendet, um dem Produkt die gewünschte Härte und Elastizität zu verleihen. In Verbindung mit Antimontrioxid oder Aluminiumhydroxid sind sie darüber hinaus effiziente Flammenschutzmittel. Die Anwendungsgebiete sind Polymere wie Polyacrylate, Polyurethane und Polysulfiddichtmassen in der Bauindustrie und im Automobilbau sowie Fugendichtungen. SCCP werden in diesem Gebiet als Ersatz für PCB verwendet. Eine Untersuchung von Fugenkitten in der Schweiz hat ergeben, dass in einem Drittel von insgesamt 44 untersuchten Proben CP vorhanden waren. Am häufigsten kamen SCCP vor [Bolliger und Randegger-Vollrath 2003]. [RPA 2010] konnte die Verwendung von SCCP in Dichtungsmitteln und Klebmassen in Deutschland bestätigen.

Textilindustrie (Spezialtextilien)

In der Textilindustrie dienen hochchlorierte SCCP nicht nur als Flammenschutzmittel, sondern auch zur Abweisung von Wasser und als Anti-Fäulnismittel. Traditionell wurden CP zur Behandlung von

Militärzelten verwendet, jedoch findet diese Anwendung innerhalb der EU vermutlich nicht mehr statt. Die Verwendung von SCCP in der Textilindustrie der EU ging von 183 t in 1994 auf 37 t in 1995 zurück. Zwischen 2001 und 2003 ist die Anwendung von SCCP in Textilien stark gesunken mit einer weiteren Reduktion in 2004 [Hillenbrand et al. 2006]. In Deutschland werden SCCP nicht mehr für die flammfeste Ausrüstung von Textilien verwendet [BfR 2002]. Der Verband TEGEWA e.V. teilte mit, dass ihre Mitgliedsfirmen die Verwendung von SCCP seit Ende der 90er Jahre, wahrscheinlich bereits früher, eingestellt haben [TEGEWA 2013]. [RPA 2010] nimmt an, dass der Einsatz von SCCP in Spezialtextilien in Deutschland bereits substituiert wurde. In Deutschland könnten u.U. nur noch besonders langlebige Textilprodukte (z.B. aus Militärrestbeständen) noch eine Rolle spielen [Potrykus et al. 2015].

PVC und andere Kunststoffe

CP dienen in Polyvinylchlorid (PVC) und anderen Kunststoffen als Weichmacher und Flammschutzmittel. Sie werden im Allgemeinen als sekundäre Weichmacher verwendet, um die benötigte Menge an primärem Weichmacher zu senken. Die flammhemmende Wirkung kommt einerseits dadurch zustande, dass bei hohen Temperaturen die Halogenverbindungen zersetzt werden und nicht-brennbare Gase entstehen, die den Luftsauerstoff vom Brandort trennen. Andererseits wird durch Radikalreaktionen das Polymer daran gehindert, sich in leichte, brennbare Moleküle zu zersetzen. Es wird angenommen, dass SCCP in PVC und anderen Kunststoffen nicht mehr eingesetzt werden [Bolliger und Randegger-Vollrath 2003].

Farben und Lacke

SCCP wurden zu etwa 10% in Farben und Lacken verwendet. Sie machen Beschichtungen witterungs- und korrosionsbeständig, sowie schwer entflammbar. Zu den Haupteinsatzbereichen zählen beständige Grundierungen, Lacke und Beschichtungen für Schiffe, Maschinen, Brücken und Masten, Holz, Schwimmbecken, Fassaden- und Straßenmarkierungsfarben, sowie flammhemmende Beschichtungen [Bolliger und Randegger-Vollrath 2003; ECHA 2008; RPA 2010]. SCCP-haltige Farben und Beschichtungen wurden insbesondere auf Metall und Beton aufgetragen, wobei andere Materialien wie Plastik und Holz weniger häufig mit SCCP-haltigen Farben behandelt wurden [Potrykus et al. 2011].

Die Einsatzmenge ging in den letzten Jahren in der EU deutlich nach unten. Viele Hersteller haben auf weniger umweltgefährdende Alternativen umgestellt. Einer der wichtigsten Formulierer von Farben und Lacken (Akzo Nobel) bestätigt, dass SCCP vollständig in der Produktion ersetzt wurden [ECHA 2008]. Aufgrund früherer Verwendungsmuster in der EU, schätzt [Potrykus et al. 2011] den Gesamtverbrauch von SCCP in Farben und Lacken auf etwa 100 t (in 2010). Die Einsatzmenge ist in den letzten Jahren vermutlich noch weiter gesunken. Aktuellere Daten liegen nicht vor. [RPA 2010] konnte keine Verwendung von SCCP in Farben und Lacken in Deutschland identifizieren.

Spezialpapier

Spezialpapier aus Finnland enthielt 130 mg CP pro A4-Blatt. In Finnland wurden in 1991 schätzungsweise 150 t CP, die in Spezialpapier enthalten waren, auf Deponien gebracht. Weitere Informationen zum Verbrauch von CP in der Papierindustrie liegen nicht vor [Bolliger und Randegger-Vollrath 2003].

Zusammenfassung der Relevanz in der Technosphäre

SCCP

SCCP haben einen breiten Einsatzbereich. Insbesondere die Verwendung von SCCP in Gummiförderbändern für den Untertagebergbau und in Fugen- und Dichtungsmassen für den Bausektor ist derzeit noch von Bedeutung. Die Relevanz von CP als direkter PCB-Substitut in Kondensatoren wird eher als

gering eingeschätzt. Einige historische CP Einsatzgebiete, wie z.B. in Leder- und Metallbearbeitung, in PVC, Farben und Lacken und Spezialtextilien spielen derzeit keine Rolle mehr. Die SCCP wurden bei der Entsorgung teilweise zerstört (z.B. in der thermischen Verwertung) aber teilweise auch deponiert. Es ist daher möglich, dass sich erhebliche Mengen von SCCP in Deponien befinden.

SCCP kommen in Gummiförderbänder für den Untertagebergbau zum Einsatz. Gummi aus gebrauchten Gummiförderbändern wird in Deutschland stofflich verwertet (z.B. für die Herstellung von Granulaten für weitere Verwendungen). In den angewandten Recyclingprozessen werden POPs üblicherweise nicht zerstört oder gebildet. Dabei kann grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden, dass SCCP auch in recycelte Erzeugnisse gelangen (z.B. Bodenunterlagen für Hallen, Kinderspielplätze). Dies kann zu einer unkontrollierten globalen Verteilung und damit verbundenen Risiken für Gesundheit und Umwelt führen. Basierend auf Informationen von Gummirecycling-Betrieben nimmt [Potrykus et al. 2015] an, dass in Deutschland die relevanten Abfälle zusammen mit anderen Gummiabfällen behandelt werden. Ein hoher Anteil des Gummiabfalls wird in Deutschland stofflich verwertet (> 60%), [Potrykus et al. 2015].

Es besteht das Risiko, dass SCCP in recycelte Erzeugnisse gelangen. Zudem besteht ein weiteres Umwelt- und Gesundheitsrisiko vor der eigentlichen Verwertung, da die Verwertung nur bei einem geringen Anteil kleinteiliger Metallverunreinigungen funktioniert. Größere Metallteile würden die Messer der Schredder und Mühlen beschädigen. Der Metallanteil der Förderbänder muss daher, soweit möglich, vom Gummi abgetrennt werden. Dies kann zur Staubbildung und Emissionen führen [Potrykus et al. 2015].

SCCP werden bereits bei 200°C thermisch zersetzt. Aufgrund hoher Verbrennungstemperaturen (>800°C) bei der energetischen Verwertung und Verbrennung ist anzunehmen, dass SCCP im Gummi weitestgehend zerstört werden. Die Zerstörungsraten für SCCP in Verbrennungsanlagen sind nicht bekannt. Es liegen auch keine Informationen vor, ob es bei der energetischen Verwertung und/oder Verbrennung zu einer Neubildung von POPs kommen kann. Ein weiteres Umwelt- und Gesundheitsrisiko ist zu erwarten, falls SCCP-haltiger Gummiabfall vor der energetischen Verwertung/Verbrennung mechanisch zerkleinert werden muss (Staubbildung).

Die Deponierung von Gummiabfällen ist in Deutschland derzeit nicht relevant. Falls CP-haltiger Abfall deponiert wird, besteht grundsätzlich das Risiko, dass SCCP als persistente Stoffe langfristig aus der Deponie in die Umwelt (z.B. Grundwasser) gelangen.

SCCP kommen in Fugen und Dichtungsmassen im Bausektor zum Einsatz. In Abwesenheit genauer Informationen zur Behandlung/Entsorgung von Dichtungsmassen und aufgrund ihrer Beschaffenheit wird angenommen, dass ein erheblicher Teil der im Bausektor eingesetzten Dichtungsmassen und Kleber auf der Oberfläche der Baumaterialien anhaftet (insb. auf Beton, Fliesen, Ziegeln, Keramik) und zusammen mit diesen Abfällen behandelt wird. In der Praxis ist nicht zu erwarten, dass die Dichtungen vollständig abgetrennt und separat behandelt werden können. [Potrykus et al. 2015] nehmen daher an, dass ein hoher Anteil des SCCP-haltigen Abfallstroms zusammen mit anderen Bauabfällen behandelt/entsorgt wird. Der restliche Anteil wird abgetrennt und anschließend in Sonderabfallverbrennungsanlagen entsorgt.

Grundsätzlich besteht das Risiko, dass SCCP in verschiedenste Recyclate und somit in unterschiedliche Erzeugnisse gelangen. SCCP bleiben über lange Zeiträume in relativ geringen Konzentrationen in Erzeugnissen erhalten und können daher zu unkontrollierbaren Emissionen und der globalen Verbreitung und damit verbundenen Risiken für Gesundheit und Umwelt beitragen. Aufgrund der Vermischung mit i.d.R. mineralischen Anteilen wäre die zu erwartende Konzentration in den Erzeugnissen sehr gering, die betroffenen Gesamttonnage jedoch erheblich (In Deutschland wurden in 2011 etwa 54 Millionen Tonnen Beton, Fliesen, Ziegel und Keramik Abfälle behandelt/entsorgt. Davon wurden ca. 51 Millionen Tonnen stofflich verwertet).

Von dem SCCP-haltigen Abfallstrom, welcher zusammen mit anderen Bauabfällen behandelt wird, wird nur ein sehr geringer Anteil energetisch verwertet und/oder verbrannt. Für den Abfallanteil welcher erfolgreich separiert werden kann, wird angenommen, dass dieser anschließend in Sonderabfallverbrennungsanlagen entsorgt wird. Aufgrund hoher Verbrennungstemperaturen (>1.000°C) ist anzunehmen, dass der SCCP Gehalt im Abfall weitestgehend zerstört wird. Die genauen Zerstörungs-raten sind jedoch nicht bekannt. Es liegen auch keine Informationen vor, ob es bei der Sonderabfallverbrennung von SCCP zu einer Neubildung von POPs kommen kann.

Bei der Deponierung besteht grundsätzlich das Risiko, dass persistente Substanzen langfristig aus der Deponie in die Umwelt gelangen. Unter der Annahme, dass der SCCP-haltige Abfallstrom zusammen mit Beton-, Fliesen-, Ziegel- und Keramikabfällen behandelt wird, wäre der Mischabfallstrom relativ hoch, die theoretischen SCCP-Konzentrationen aber gering.

MCCP

Die Verwendung von MCCP als Hochdruckadditive in Kühlschmierstoffen (KSS) stieg in Europa in den Jahren 1994-1997 von 2.611 t auf 5.953 t an. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die SCCP bereits Mitte/Ende der 90er Jahre durch MCCP substituiert wurden [Potrykus et al. 2015].

Die Produktion von MCCP wurde in Deutschland 1998 eingestellt. Nach Angaben der Schmierstoffhersteller, ist nicht nur die Substitution von SCCP, sondern auch die Substitution von MCCP in Deutschland weit fortgeschritten. Einige Alternativen zu CP sind auf dem Markt verfügbar. Insbesondere organische Schwefel- und Phosphorverbindungen sowie Polymerester werden als Hochdruckadditive verwendet. MCCP werden daher in Deutschland nicht mehr zur Herstellung wassermischbarer KSS (Konzentrate, Emulsionen und Lösungen) verwendet. Auch ihre Verwendung in nicht wassermischbaren KSS (Ölen) beschränkt sich inzwischen auf einige wenige Anwendungen (z.B. bei der Umformung komplexer Edelstahlteile). Dies wurde auch durch den Verband Schmierstoff-Industrie bestätigt. In Deutschland werden MCCP nur noch in Ausnahmefällen als Bestandteile von KSS-Ölen eingesetzt. Der Hauptgrund ist die aufwändige Entsorgung und Ablehnung der Kunden (v.a. Automobilindustrie), überwiegend aus Arbeits- und Umweltschutz-gründen. Derzeit gibt es in Deutschland schätzungsweise nur noch 2-3 Formulierer und genauso viele Anwender von MCCP-haltigen KSS. Bei den Anwendern handelt es sich überwiegend um kleinere Metallbearbeitungsbetriebe [Potrykus et al. 2015].

In einer Schweizer Kampagne wurde die Wahrnehmung der Pflicht zur Selbstkontrolle für eine Reihe CP-haltiger Rohstoffe, Anstrichfarben/Lacke, Klebstoffe und Dichtmassen, Metallverarbeitungsmittel, Schmiermittel und Bindemittel überprüft (siehe [BAG 2011]). Die Kampagne wurde durchgeführt um CP-haltige Produkte bezüglich der Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben in der Schweiz zu überprüfen und die Anbieter dieser Produkte bezüglich der Problematik zu sensibilisieren. Die Studie identifizierte in zwei Metallverarbeitungsmitteln und einem Lederfettungsmittel, die hohe MCCP Anteile enthielten, auch erhöhte SCCP Konzentrationen (1,0-1,5%). Bei den Metallverarbeitungsmitteln ergaben jedoch die Analysen von Zweitmustern SCCP-Gehalte von deutlich weniger als 1%. Das Lederfettungsmittel wurde sofort aus dem Verkauf genommen.

Die Unsicherheiten bei der Bestimmung von SCCP in der Schweizer Studie sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der Nachweis von SCCP (in relativ geringen Konzentrationen) in Gegenwart von MCCP sehr problematisch ist [VSI 2013]. Dies wurde auch durch einen weltweit führenden Analytik-Dienstleister bestätigt [Potrykus et al. 2015].

Relevanz in der Umwelt

CP sind umweltgefährliche und gesundheitsgefährdende Stoffe. Die SCCP sind hochgradig persistent, bioakkumulierend und toxisch. Auch die MCCP sind sehr persistent und möglicherweise bioakkumulierend. LCCP sind ebenfalls sehr persistent in der Umwelt [BAG 2011].

SCCP kommt weit verbreitet in der Umwelt vor. Die meisten Messungen liegen für Nordamerika, Europa und Ostasien vor, mit wenigen verfügbaren Messwerten aus der Arktis. SCCP wurden in allen Regionen in der Atmosphäre nachgewiesen, mit den höchsten gemessenen Konzentrationen in Asien. In der Arktis und Antarktis wurden Konzentrationen im Bereich von 10 pg/m³ gemessen. Dies deutet auf einen weiträumig grenzüberschreitenden Transport von SCCP hin. Die gemessenen Gehalte im Boden sind in fast allen Kontinenten gleich, mit durchschnittlichen Werten von 0,4 – 20 ng/g dw, was einen weiteren Hinweis auf weiträumigen Transport und gleichmäßige Verteilung von SCCP darstellt. In Europäischen Gewässern wurden die höchsten SCCP Konzentrationen nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen in aquatischen Organismen wurden in China gemessen (10⁴ ng/g lipid), [UNEP 2015c].

Mehrere Literaturstudien zu SCCP Vorkommen in Umweltkompartimenten bestätigen die weite Verbreitung von SCCP in der Umwelt (siehe z.B. [Muir et al. 2000; Bayen et al. 2006; Feo et al. 2009; Fridén et al. 2010; Kalantzi und Alcock 2012]). Die Studien fassen gemessene CP Vorkommen in der Umwelt zusammen und beinhalten eine Reihe von Messwerten/-bereichen für Luft, Wasser, Sedimente, Biota, Klärschlamm, Nahrungsmittel, menschliches Gewebe, Muttermilch, etc. Zudem wurden einige Studien identifiziert, welche hauptsächlich das SCCP Vorkommen in der Atmosphäre diskutieren. Eine weitere wichtige Informationsquelle stellt das aktuelle „Risk Profile“ für SCCP dar.

3.2.2 Quellen, Pfade und Senken

Der direkte Einsatz von SCCP ist in Europa in den letzten Jahren stark gesunken. Dennoch werden SCCP immer noch auf dem Europäischen Markt in einer Reihe unterschiedlicher Erzeugnissen nachgewiesen (überwiegend in importierten Erzeugnissen). SCCP haltige Produkte wie auch Abfälle, Recyclate und recycelte Erzeugnisse stellen weiterhin potentielle Emissionsquellen dar.

Aus den Quellen der Technosphäre erfolgt die Ausbreitung von SCCP im Wesentlichen über Luft aber auch über Abwasser und Wasser. Der Transport in der Umwelt ist durch das Vorkommen von SCCP in allen Umweltkompartimenten belegt.

Quellen

Primäre Quellen: Technosphäre

Einträge in die Umwelt können aus Gütern entstehen, welche CP enthalten (z.B. durch Verflüchtigung in die Atmosphäre). In der gesichteten Literatur werden als mögliche Quellen im Allgemeinen die Herstellung, Lagerung, Transport und industrieller Einsatz von CP und Produkten, die CP enthalten, genannt (z.B. technische Mischungen in Industrie- und Bauanwendungen).

Wie bereits erwähnt, ist insbesondere die Verwendung von SCCP in Gummiförderbändern für den Untertagebergbau und in Fugen und Dichtungsmassen für den Bausektor derzeit noch von Bedeutung. Einige historische CP Einsatzgebiete, wie z.B. in der Leder- und Metallbearbeitung, in PVC, Farben und Lacken als auch in Spezialtextilien spielen sehr wahrscheinlich derzeit keine Rolle mehr.

Menschliche Exposition (einschließlich direkter dermalen Exposition) kann durch Konsumartikel auftreten. Die Schwedische Chemikalienagentur identifizierte SCCP in einer Reihe von Produkten, welche überwiegend aus flexiblem Plastik hergestellten wurden (z.B. Übungsmatten aus PVC-Kunststoff, Aufkleber für Wanddekoration, Spielzeuge (siehe [UNEP 2015b])).

Mögliche Importe und Verwendung von SCCP haltigen Produkten können dennoch nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Studien aus Norwegen und Schweden bestätigen das Vorkommen von SCCP in geringen Konzentrationen in importierten Produkten. Eine in Norwegen durchgeführte Monitoringstudie (Zeitraum von 2011 bis 2015) hat SCCP in unterschiedlichen Produkten (z.B. Kinderja-

cken, Aufkleber, Federmäppchen und Kinderturnschuhen) in nicht erlaubten Konzentrationen nachgewiesen. SCCP wurden in einem Konzentrationsbereich von 0,16 bis 10,7 % gemessen¹². Auch die Schwedische Umweltagentur identifizierte in 16 von insgesamt 62 untersuchten Artikeln erhöhte SCCP Konzentrationen. Bei 11 untersuchten Artikeln waren die SCCP Konzentrationen so gering, dass eine Kontamination während der Herstellung oder Lieferung der Produkte angenommen wird¹³.

Weitere Informationen zu SCCP Vorkommen in Produkten können der „EU Rapid Alert System“¹⁴ Plattform/Datenbank entnommen werden. Die Datenbank enthält eine Reihe von Messergebnissen, welche das Vorkommen von SCCP in Produkten belegen (Zeitraum 2013-2016). Aktuelle Messungen bestätigen, dass SCCP immer noch in Produkten der EU enthalten sind oder in unterschiedlichen Produkten durch Importe auf den EU Markt gelangen. Tabelle 7 stellt die aktuellsten Ergebnisse der Messungen für 2016 zusammen.

Tabelle 7: SCCP in Produkten [EU-Markt 2016]

Jahr	Produkt	SCCP Konzentration [%]	Kommentare
2016	Regenüberzug für Kinderwagen	0,73	Ursprungsland: China; Berichtet von Schweden
2016	Fitnesshandschuhe	0,18	Ursprungsland: Pakistan; berichtet von Schweden
2016	Steckdosenleisten	3,20	SCCP nachgewiesen in 2 Steckdosenleisten; Ø Konzentration: 3,2 % (1,70 – 4,70 %); berichtet von Schweden und Norwegen
2016	Baseballhandschuh	1,36	Ursprungsland: China; berichtet von Schweden
2016	Yoga-Matten	2,00	SCCP nachgewiesen in 6 Yoga-Matten; Ø Konzentration: 2,0 % (0,35 – 6,90 %); 4/6 Yoga-Matten aus China; berichtet von Schweden und Österreich
2016	Joystick	1,90	Ursprungsland: China; berichtet von Schweden
2016	Wasserkocher	3,64	Ursprungsland: China; berichtet von Schweden

Quelle: “European Commission Rapid Alert System - Search notifications” http://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/main/?event=main.search

Insgesamt enthält die Datenbank 59 Einträge zu SCCP Konzentrationen in Produkten. In 2013 wurden hohe SCCP-Konzentrationen in Kinderspielzeugen nachgewiesen (bis zu 10 %). Die meisten Messungen liegen für das Jahr 2014 vor (SCCP wurde in insgesamt 20 Produkten gemessen) [EU-Markt 2016].

Abfälle (Verwertung und Entsorgung SCCP haltiger Abfälle)

Abfälle, Recyclate und recycelte Erzeugnisse können mögliche Quellen für CP darstellen. Beispielsweise wird Gummi aus gebrauchten Gummiförderbändern in Deutschland stofflich verwertet (z.B. für

¹² <http://www.miljodirektoratet.no/no/Publikasjoner/> (Studie nur teilweise und auf Norwegisch verfügbar)

¹³ <http://www.kemi.se/en/news-from-the-swedish-chemicals-agency/2014/half-of-the-plastic-products-contained-hazardous-substances/>

¹⁴ http://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/main/?event=main.search

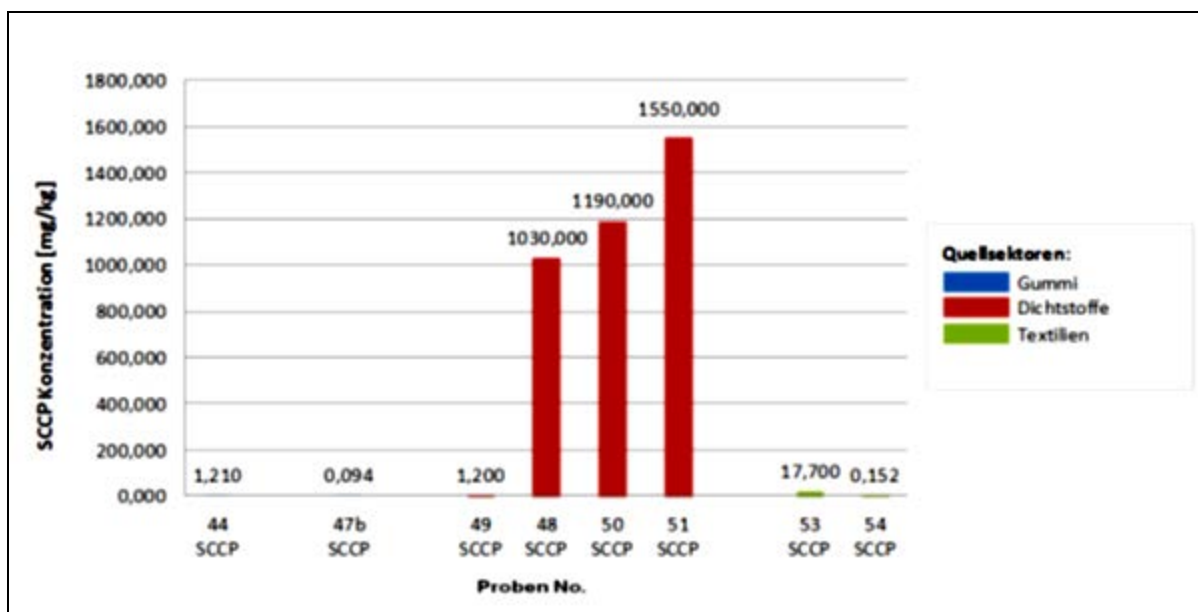
die Herstellung von Granulaten für die weitere Verwendung). Dabei kann grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden, dass SCCP in recycelte Erzeugnisse gelangen und unkontrolliert verbreitet werden.

Bei der energetischen Verwertung, Verbrennung als auch bei der Sonderabfallverbrennung werden SCCP bereits bei 200°C thermisch zersetzt. Aufgrund hoher Verbrennungstemperaturen (>800°C) ist anzunehmen, dass der Gehalt an CP weitestgehend zerstört wird (siehe Kapitel 3.2.1).

Bei der Deponierung besteht grundsätzlich das Risiko, dass persistente Substanzen langfristig aus dem Deponiekörper in die Umwelt gelangen (z.B. durch Auswaschung). Das betrifft insbesondere Deponien, welche nicht nach dem Stand der Technik errichtet sind z.B. mit geologischer Barriere, Depo-niesickerwassererfassung und -aufbereitung etc. Als eine mögliche Quelle sind zumindest die Depo-nien in Deutschland eher von untergeordneter Bedeutung anzusehen.

In einer von [Potrykus et al. 2015] durchgeführten Studie für das Umweltbundesamt wurden insgesamt acht Abfallproben aus drei Quellsektoren (Gummiförderbänder, Dichtstoffe und Spezialtextilien) auf deren SCCP Gehalt untersucht. Die höchsten SCCPs Konzentrationen wurden in Fugendichtungen aus Bau- und Abbruchabfällen gemessen. Abbildung 12 fasst die Ergebnisse der Laboranalysen zusammen.

Abbildung 12 SCCP-Konzentrationen in Abfällen



Quelle: [Potrykus et al. 2015] (Seite 191)

Die geringe SCCP Konzentration des untersuchten Gummiförderbandes (siehe Probe 44SCCP) weist darauf hin, dass es sich bei der Stichprobe um kein SCCP-haltiges Förderband handelt. Bei dem untersuchten Granulat aus gebrauchten Gummiförderbändern (Probe 47bSCCP) kann ebenfalls ausgeschlossen werden, dass SCCP-haltiger Gummi bei der Erzeugung des Granulats verwertet wurde. Die Verwendung von SCCP für die Behandlung von Gummiförderbändern ist immer noch erlaubt. Daher fallen jährlich relevante Abfallmengen in Deutschland an und müssen behandelt/entsorgt werden. Somit kann grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden, dass SCCP in recycelte Erzeugnisse verschleppt werden. Da keine weiteren relevanten Proben beschafft werden konnten, lässt sich über die Relevanz dieses Bereichs jedoch keine abschließende Aussage treffen. Um die Relevanz dieses Bereichs in Deutschland bezüglich des Vorkommens von SCCP einschätzen zu können, wären weitere Proben von Gummiförderbändern zu analysieren [Potrykus et al. 2015].

Drei der insgesamt vier untersuchten Fugendichtungen weisen SCCP Gehalte oberhalb 1.000 ppm auf (siehe Abbildung 12, Proben 48, 50 und 51 SCCP). In einer Fugendichtung wurde eine deutlich geringere SCCP Konzentration von 1,2 ppm nachgewiesen (Probe 49 SCCP). Da bei den Proben zum Teil recht hohe Konzentrationen an MCCP nachgewiesen wurden (im Vergleich zu SCCP), können Einflüsse durch MCCP auf die Analysenergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Bei den untersuchten Proben kann es sich auch um MCCP-haltige Fugendichtungen handeln, die einen SCCP Anteil (ca. 0,5-1%) aufweisen. Bei Fugendichtungen, die ausschließlich mit SCCP behandelt wurden, müssten die Konzentrationen deutlich höher sein (mindestens 5%), [Potrykus et al. 2015].

In einer Spezialtextilie aus dem Militärbereich (Pilotenhaube aus Mitte/Ende 80er Jahre) wurde eine SCCP Konzentration von 17,7 ppm nachgewiesen (Probe 53 SCCP) und in dem bereits auf PCP untersuchten Militärponcho eine SCCP Konzentration von 0,152 ppm (Probe 54 SCCP). Ein gezielter Einsatz von SCCP ist bei beiden Spezialtextilien unwahrscheinlich, da wirksame SCCP Konzentrationen bedeutend höher liegen (~20%), [Potrykus et al. 2015].

Pfade und Senken

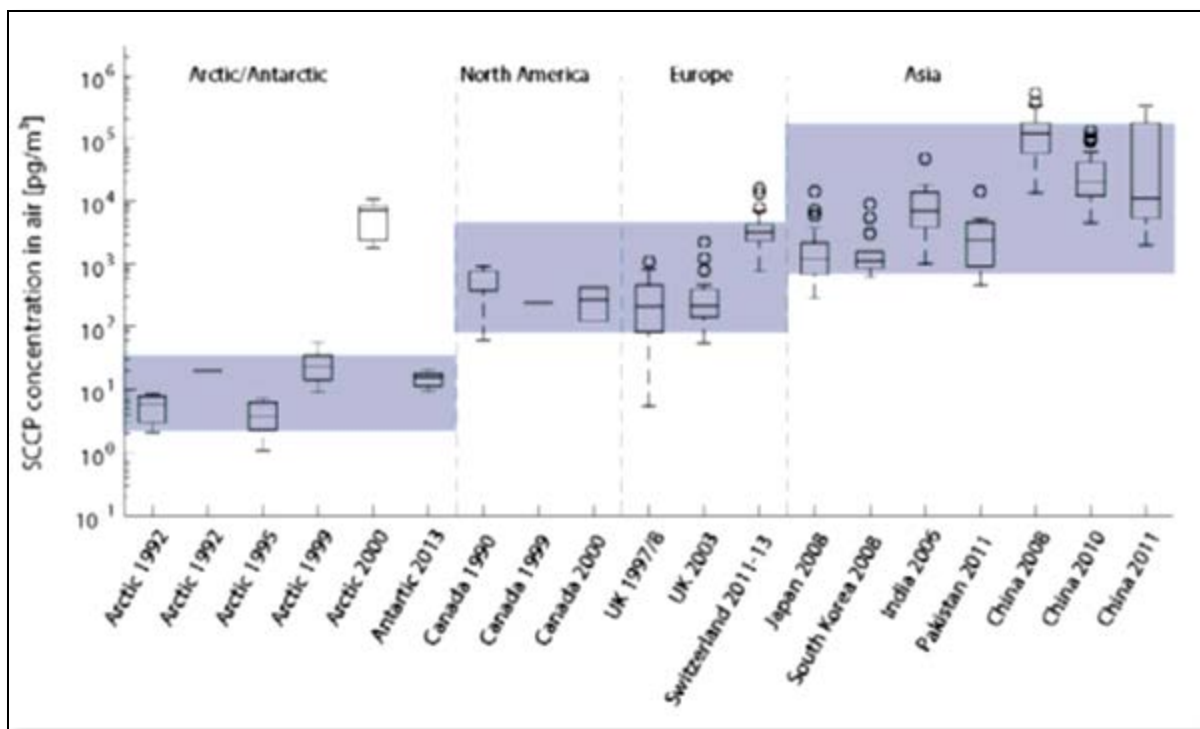
Der Hauptpfad für die Ausbreitung von CP ist die Luft. Als weitere wichtige in der Literatur identifizierte Pfade werden Wasser und Abwasser genannt.

Eine der aktuellsten und umfangreichsten Literaturstudien zu SCCP Konzentrationen in der Umwelt ist eine Studie der [UNEP 2015 c] „Review of world-wide measurements of short-chain chlorinated paraffins (SCCP) in environmental samples and in humans. Additional information on short-chained chlorinated paraffins, Review of world-wide measurements of short-chain chlorinated paraffins (SCCP) in environmental samples and in humans. Additional information on short-chained chlorinated paraffins“. Die Studie fasst die Ergebnisse aus 140 weltweit verfügbaren wissenschaftlichen Artikeln zu SCCP Konzentrationen in verschiedenen Umweltmedien und dem Menschen zusammen (einschl. Messungen in Luft, Boden, Sediment, Wasser, Fischen, Meeressäugern, Vögeln und Muttermilch). Die meisten Messungen sind für die Regionen Nordamerika, Europa, Ostasien und der Arktis verfügbar. Keine Messungen wurden für Süd- oder Mittelamerika und Westasien identifiziert. Eine Studie betrifft Afrika (Südafrika).

Luft

Bezüglich SCCP Luftkonzentrationen sind keine signifikanten Zeittrends zu beobachten. Es gibt jedoch deutliche regionale Unterschiede (siehe Abbildung 13). Die niedrigsten SCCP Konzentrationen wurden in der Arktis und Antarktis gemessen (2-40 pg/m³), gefolgt von Nordamerika und Europa (80-4.000 pg/m³). Die höchsten Luftkonzentrationen wurden in Asien gemessen (zwischen 700 und 200.000 pg/m³) mit Spitzenkonzentrationen in China (bis zu 330.000 pg/m³). In einigen Fällen liegt die gemessene mittlere SCCP Konzentrationen in der europäischen Arktis (2000) oder in der Schweiz (2011-2013) in der gleichen Größenordnung wie in durchschnittlichen SCCP Konzentrationen in Asien (siehe Abbildung 13). Dies ist bemerkenswert, da der Einsatz von SCCP in vielen europäischen Ländern im Jahr 2000 eingestellt wurde, darunter auch in der Schweiz. Barber et al. beispielsweise berichteten eine durchschnittliche SCCP Konzentration von 600 pg/m³ in Großbritannien [UNEP 2015b].

Abbildung 13 SCCP-Konzentrationen in der Luft



Quelle: [UNEP 2015c], Seite 4]

In einer aktuellen Schweizer Studie, wurden atmosphärische Messungen von vier häufigen SCCP Kongenerengruppen¹⁵ über den Zeitraum von 2011 bis 2013 durchgeführt. Die Messungen wurden an verschiedenen Standorten der Stadt Zürich durchgeführt. Die SCCP-Konzentrationen in der Luft lagen im Bereich von 1,8 bis 17 ng/m³ (Frühjahr 2011) und 1,1 bis 42 ng/m³ (Frühjahr 2013) mit durchschnittlich gemessenen SCCP Werten von 4,3 und 2,7 ng/m³. Die Messungen zeigen, dass atmosphärische SCCP Konzentrationen deutlich variieren können und die Anzahl von lokalen Quellen innerhalb des Stadtgebiets diese beeinflussen. Darüber hinaus zeigte die kontinuierliche Messung der atmosphärischen SCCP Konzentrationen an einer repräsentativen Probenahmestelle im Zentrum der Stadt starke saisonale Schwankungen mit hohen SCCP Konzentrationen im Sommer und geringeren SCCP Konzentrationen im Winter. Die Autoren nehmen zudem an, dass noch große SCCP Bestände in städtischen Räumen von Industrieländern vorhanden sind. Für die Schweiz wird als Hauptursache der SCCP Belastung der frühere Einsatz von SCCP in Fugendichtungsmassen und deren Verdampfungsverlust angesehen [Diefenbacher et al. 2015].

Weitere Studien zu SCCP Konzentrationen in der Atmosphäre sind u.a. [Li et al. 2012; Wang et al. 2012; Hilger et al. 2013; Halse 2014; Ma et al. 2014]. Die gemessenen SCCP-Gehalte in der Luft liegen im Bereich der in [UNEP 2015c] berichteten Konzentrationen.

Ferner wurde das Auftreten von Chlorparaffinen in der Innenraumluft und Staub untersucht. In Schweden beispielsweise konnten erhöhte Konzentrationen von Chlorparaffinen in der Innenraumluft nachgewiesen werden (<5-210 ng/m³). Im Vergleich lagen die entsprechenden Konzentrationen in der Umgebungsluft dabei in einem deutlich geringeren Konzentrationsbereich von 0,7 bis 33 ng/m³. Ähnlich wie in der Schweizer Studie, wird als eine der Hauptursachen die Verwendung von

¹⁵ Untersuchte SCCP Kongenerengruppen: C₁₀H₁₆Cl₆, C₁₁H₁₇Cl₇, C₁₂H₁₉Cl₇ und C₁₁H₁₆Cl₈ [Diefenbacher et al. 2015]

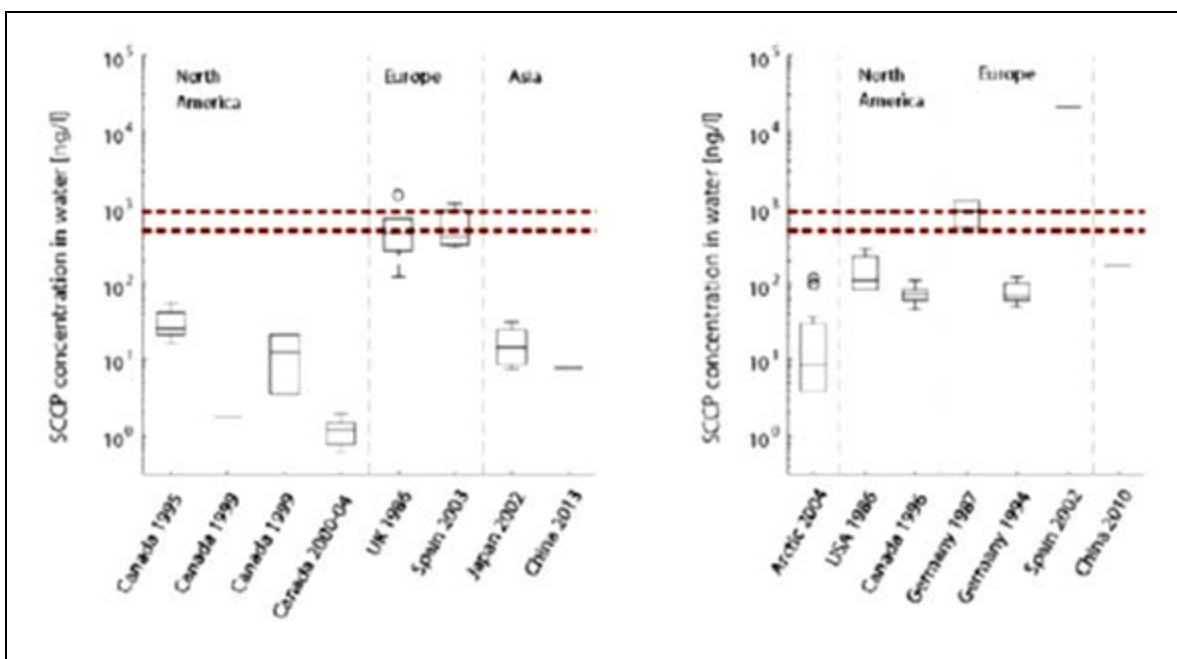
SCCP in Fugendichtungsmassen genannt. Zusätzlich wird auch auf die Verwendung von SCCP in Anstrichen in Innenräumen verwiesen [Fridén et al. 2010].

In Frankreich wurden SCCP mit einer durchschnittlichen Konzentration von 45 µg/g als zweithäufigste Gruppe von chemischen Verbindungen in Innenraumluft detektiert. Studien aus Belgien berichten einen Durchschnittswert von 2,08 µg/g und eine maximale Konzentration von 12,8 µg/g SCCP im Hausstaub. Weitere Hausstaubmessungen wurden beispielsweise in 2013 in Deutschland durchgeführt. SCCP wurden in einem breiten Konzentrationsbereich von 6 – 2.050 µg/g gemessen (siehe [UNEP 2015b]).

Wasser

Es ist anzunehmen, dass SCCP nach kurzer Zeit aus der Atmosphäre auf den Boden und in die Gewässer gelangen. Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit sammeln sich SCCP im Boden, in Sedimenten und Lebewesen an [Bolliger und Randegger-Vollrath 2003]. Die höchsten SCCP Konzentrationen in Wasser wurde in Europa nachgewiesen (60-20.000 ng/l), gefolgt von Nordamerika und Asien (siehe Abbildung 14). Einige der in Europa gemessenen Konzentrationen (z.B. in Großbritannien, Spanien und Deutschland) überschreiten die von der EU bzw. von Kanada abgeleiteten PNECs von 500 ng/l bzw. 890 ng/l (siehe [UNEP 2015c]).

Abbildung 14 SCCP-Konzentrationen in Gewässern



Quelle: [UNEP 2015c], Seite 9]

SCCP wurden in Oberflächengewässern in Ontario und Manitoba, Kanada identifiziert. In den Jahren 1999 und 2000 wurden geringe SCCP Konzentrationen im westlichen Lake Ontario gemessen. Die Konzentrationen reichten von 0,168 bis 1,75 ng/L im Jahr 1999 und 0,074-0,77 ng/L im Jahr 2000. In Lake Michigan wurden SCCP nicht nachgewiesen (<100 pg/L). MSCP wurden weder in Lake Ontario noch im Lake Michigan detektiert. Im Jahr 1995 wurden über einen Zeitraum von 6 Monaten SCCP-Konzentrationen von 30 ± 14 ng/L im Red River in Selkirk, Manitoba gemessen. Als mögliche lokale Quelle wurde ein Metallbearbeitungs- und -verwertungsbetrieb in der Stadt Selkirk identifiziert. SCCP wurden zudem in Bächen, Flüsse und Seen in Iqaluit, Nunavut in der kanadischen Arktis

entdeckt. Je nach Lage, reichten die Konzentrationen bis 117 ng/L. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass lokale SCCP-Quellen vorhanden sind [Bayen et al. 2006; UNEP 2015b].

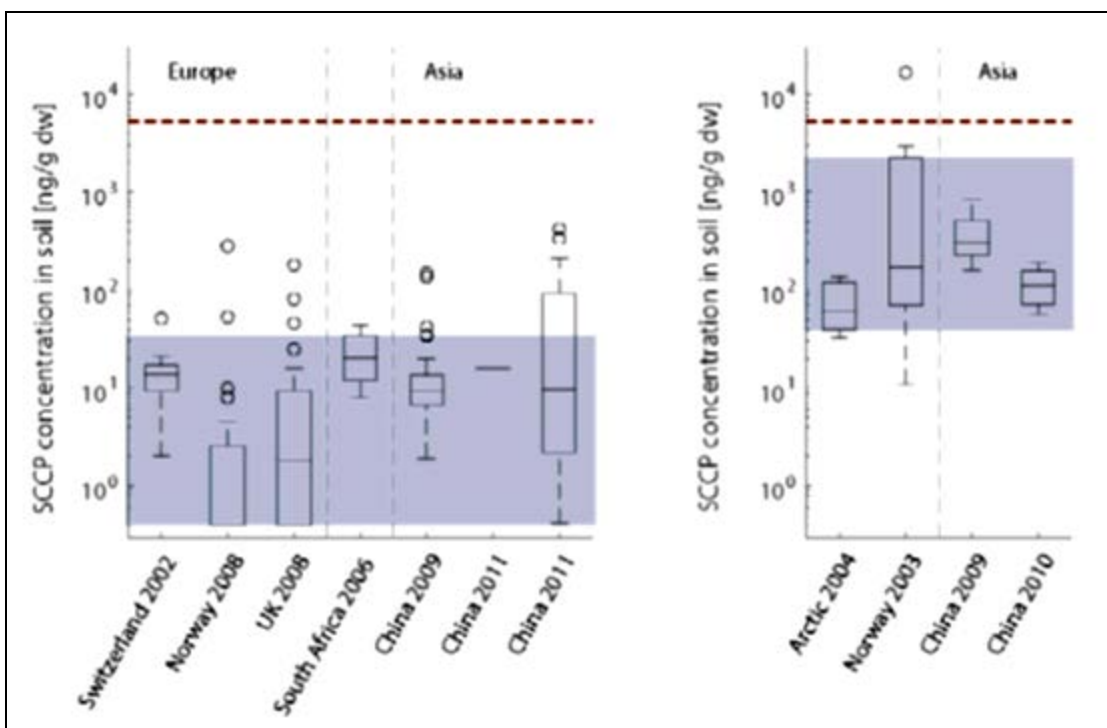
Das Japanische Umweltministerium untersuchte im Jahr 2004 sechs Proben von Oberflächengewässern auf SCCP. Keine der gemessenen Konzentrationen lag oberhalb der Nachweisgrenzen (zwischen 0,0055-0,023 µg/L je nach Kettenlänge). In einer anderen Studie, welche im Jahr 2002 durchgeführt wurde, wurden insgesamt vier Proben aus zwei Flüssen in Japan auf SCCP untersucht. Die gemessenen Konzentrationen reichten von 7,6 bis 31 ng/L [UNEP 2015b]. In China wurde Seewasser, in welches Abwasser aus einer Kläranlage eingeleitet wird, auf SCCP untersucht. Die gemessenen Konzentrationen lagen im Bereich von 162 bis 176 ng/L. In Meerwasserproben aus dem Liaodong Bay in Nord-China wurden SCCP Konzentrationen von 4,1 bis 13,1 ng/L gemessen [UNEP 2015b].

In Spanien wurden SCCP in Flussproben in einem Konzentrationsbereich von 300 bis 1,100 ng/g gemessen. Im Flusswasser aus England und Wales lagen die SCCP Konzentrationen im Bereich von <100 bis 1,700 ng/L [UNEP 2015b].

Böden und Sedimente

SCCP Konzentrationen in Böden weisen keine größeren regionalen Unterschiede auf. Sie variieren jedoch stark in Abhängigkeit von der Entfernung zur Quelle. Die nachgewiesenen Konzentrationen in Proben, welche sich nicht direkt in der Nähe einer Quelle befinden, reichten von 0,4 bis 35 ng/g dw. Im Gegensatz dazu wurden in der Nähe von SCCP-Quellen Konzentrationen im Bereich von 40 bis 2.000 ng/g dw nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden auf einer Deponie in Norwegen im Jahr 2003 gemessen (16.500 ng/g dw), [UNEP 2015c].

Abbildung 15 SCCP-Konzentrationen in Böden

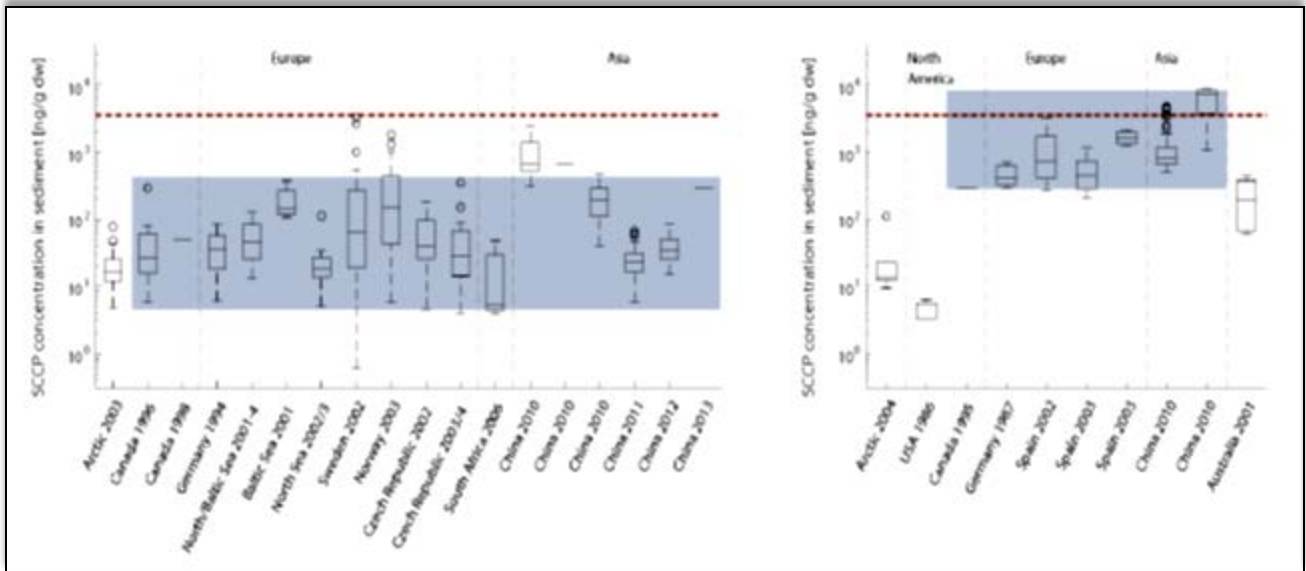


Quelle: ([UNEP 2015c], Seite 5)

Bei Konzentration in Sedimenten sind, ähnlich wie in Böden, keine größeren regionalen Unterschiede erkennbar. Die nachgewiesenen Konzentrationen in Proben, welche sich nicht direkt in der

Nähe einer Quelle befinden, lagen im Bereich von 4-400 ng/g dw und damit etwas höher als die gemessenen Konzentrationen in Böden. Die Konzentrationen in den Sedimenten, in unmittelbarer Nähe von lokalen Quellen reichen von 300 bis 8.000 ng/g dw [UNEP 2015c].

Abbildung 16 SCCP-Konzentrationen in Sedimenten



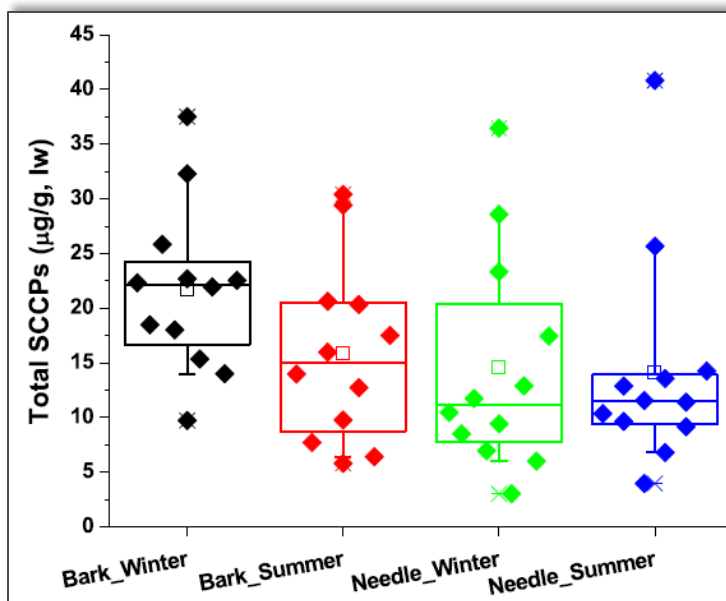
Quelle: ([UNEP 2015c], Seite 6)

Weitere Informationen zu SCCP Gehalten in Böden und Sedimenten sind beispielsweise in [Bayen et al. 2006] und [UNEP 2015b] enthalten. Die einzigen Messungen in Sedimenten aus einer Norwegischen Deponie sind in Feo et al. (2009) zusammengefasst. Die Konzentrationen von SCCP lagen im Bereich von 330 – 19.400 ng/g dw) und von MCCP im Konzentrationsbereich von (2.700-11.400 ng/g dw). Aufgrund der hohen gemessenen Konzentrationen von SCCP und MCCP vermuten die Autoren, dass auf der Deponie Abfälle aus dem Maschinenbau oder der Schifffahrtsindustrie abgelagert wurden [Feo et al. 2009].

Pflanzliche Biota

Es gibt nur wenige Studien zu SCCP-Konzentrationen in pflanzlichen Biota. Eine aktuelle Studie aus China untersucht SCCP Konzentrationen in Kiefernadeln und Baumrinde. Die Proben wurden in der Nähe von Peking genommen. Die gemessenen Konzentrationen in Rinden liegen im Bereich von 5,79-37,5 µg/g Fett, mit einer durchschnittlichen Konzentration von 16,9 µg/g Fett. Die Konzentrationen in Nadeln liegen im Bereich von 3,03-40,8 µg/g Fett (16,9 µg/g Fett) [Wang et al. 2015].

Abbildung 17 SCCP-Konzentrationen in pflanzlichen Biota (Baumnadeln und -rinde)



Quelle: ([Wang et al. 2015], Seite 2)

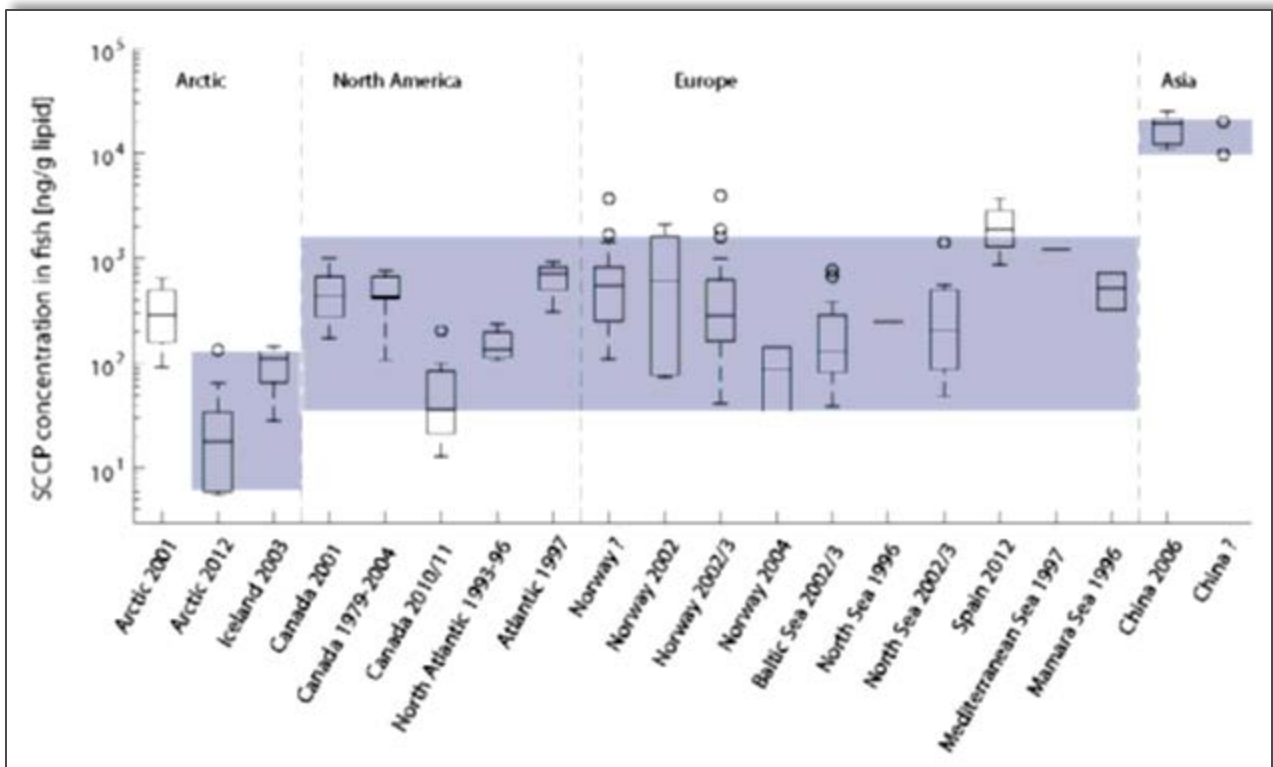
Die Studie konnte keinen eindeutigen Trend der verringerten SCCP-Konzentrationen mit zunehmender Entfernung vom Stadtzentrum feststellen. Nach Ansicht der Autoren eignen sich Baumrinde und -nadeln als Indikator für SCCP Belastungen. Weitere repräsentative Studien über einen längeren Zeitraum wären aber nötig, um dies zu bestätigen [Wang et al. 2015].

In einer weiteren Studie wurde Stichproben von Fichtennadeln aus alpinen Regionen Europas auf Chlorierte Paraffine (Summe von SCCP, MCCP und LCCP) untersucht. Die gemessenen Konzentrationen reichen von 26 bis 460 ng/g dw und liegen damit deutlich unterhalb der in Peking gemessenen SCCP Konzentrationen in Nadeln [UNEP 2015b].

Tierische Biota

In Fischen gemessene SCCP Konzentrationen weisen zeitliche und regionale Unterschiede auf. Die Konzentrationen sind am niedrigsten in der Arktis und in Island (6-100 ng/g Fett), gefolgt von Nordamerika und Europa (40-1.500 ng/g Fett). Die höchsten Konzentrationen wurden in Asien gemessen (Werte zwischen 10.000 und 20.000 ng/g Fett). Die Spitzenkonzentrationen wurden in China nachgewiesen (bis zu 25.000 ng/g Fett). Die Konzentrationen in Fischen aus Norwegen aus den Jahren 2002 bis 2004 zeigen einen zeitlich rückläufigen Trend [UNEP 2015c].

Abbildung 18 SCCP-Konzentrationen in Fischen

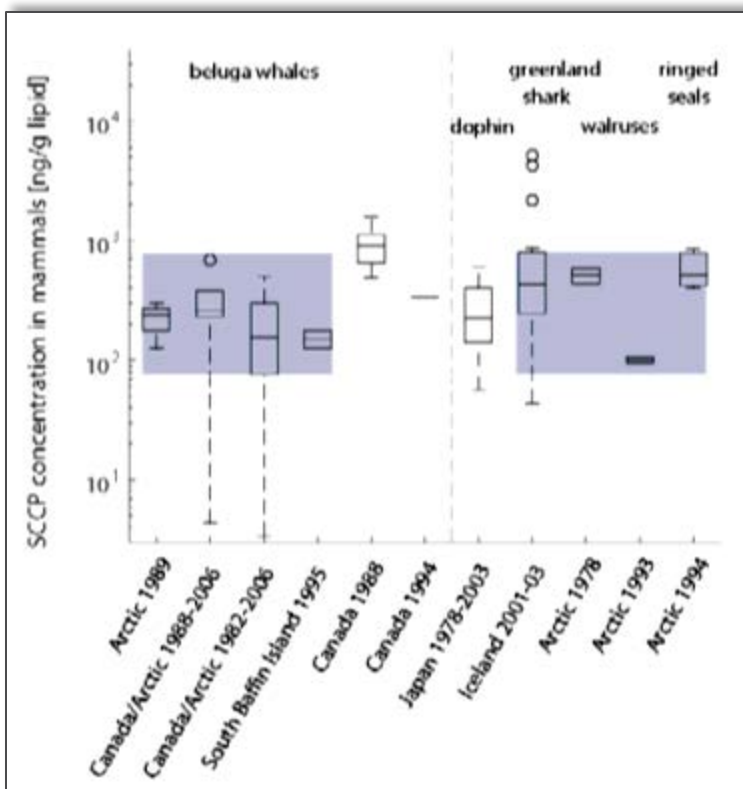


Quelle: ([UNEP 2015c], Seite 10)

Zudem wurde eine Langzeitstudie (Lake Ontario, 1979 bis 2004) zu SCCP Vorkommen in Fischen von [Ismail et al. 2009] durchgeführt. Die gemessenen SCCP Konzentrationen in Fischgewebe reichten von 17 bis 91 ng/g Fett und zeigten über den Zeitraum von 1979 bis 1988 einen leicht ansteigenden Trend, gefolgt von einer deutlichen Abnahme der Konzentrationen bis 2004 (siehe [UNEP 2015b]).

SCCP-Konzentrationen in Meeressäugern aus der Arktis und aus Island liegen im Bereich von 80 bis 800 ng/g Fett und sind damit eine Größenordnung höher als die berichteten Konzentrationen in Fischen aus der Arktis (Abbildung 19). Wenn man davon ausgeht, dass Fische die Hauptnahrungsquelle dieser Tiere sind, kann daraus ein Biomagnifikations-Faktor von etwa 10 abgeleitet werden [UNEP 2015c].

Abbildung 19 SCCP-Konzentrationen in Meeressäugern

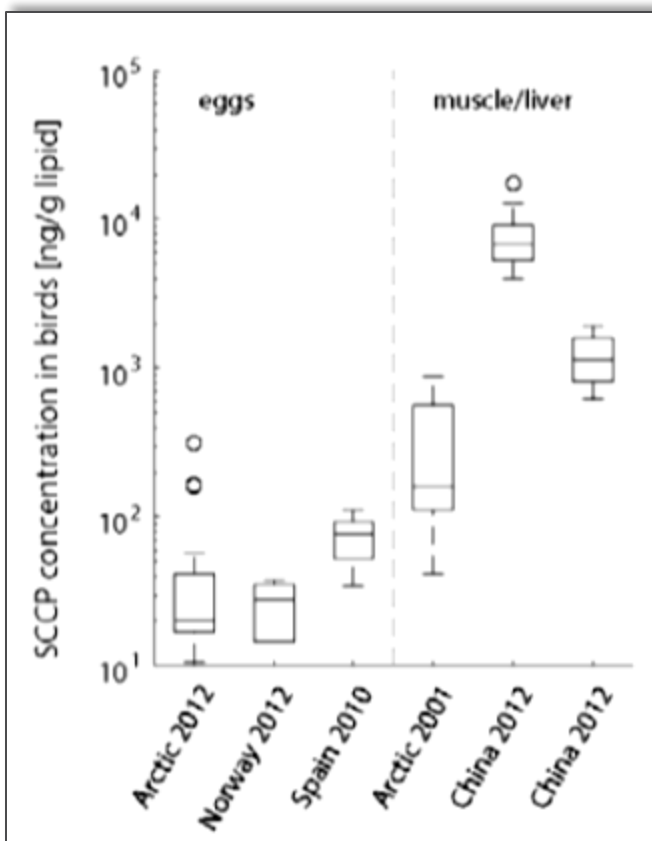


Quelle: ([UNEP 2015c], Seite 10)

Weitere, ausführliche Informationen zu SCCP-Gehalten in Meereslebewesen sind beispielsweise in [UNEP 2015b] enthalten.

Abbildung 20 fasst zudem die Ergebnisse von Studien zu SCCP-Gehalten in Vögeln zusammen. Die gemessenen SCCP-Konzentrationen in Vogeleiern sind in der Arktis und in Europa sehr ähnlich. Sie liegen im Bereich von 20 bis 90 ng/g Fett. Die Konzentrationen in Muskel und Leber sind zum Teil deutlich höher (100 – 9.000 ng/g Fett), (siehe Abbildung 20).

Abbildung 20 SCCP-Konzentrationen in Vögeln



Quelle: ([UNEP 2015c], Seite 12)

Weitere, umfangreiche Informationen zu SCCP-Gehalten in Vögeln sind in [UNEP 2015b] enthalten. In China beispielsweise wurden erhöhte SCCP-Konzentration im Muskelgewebe von Vögeln nachgewiesen, welche sich in der Nähe einer Elektro- und Elektronikschrott-Recyclingregion aufhielten. Die Konzentrationen reichten von 19 bis 17.000 ng/g [UNEP 2015b].

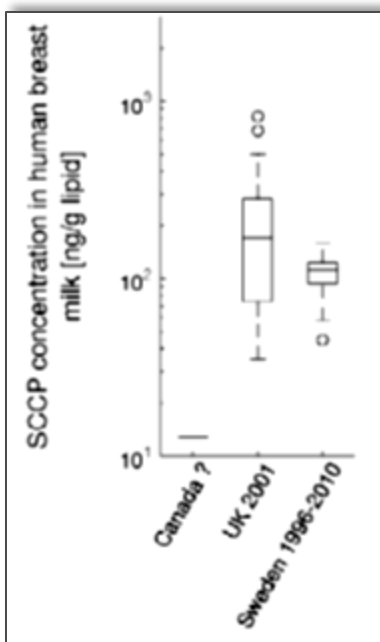
In Schweden wurden in 1993 die folgenden CP Konzentrationen (nicht weiter spezifiziert) in Landtieren nachgewiesen: Kaninchen 2,9 µg/g Fett, Elchen 4,4 µg/g Fett, Rentieren 0,14 µg/g Fett und Fischadlern 0,53 µg/g Fett. In Proben von Regenwürmern aus dem Vereinigten Königreich wurden im Sommer 1998 SCCP in einem Konzentrationsbereich von <0,1 bis 0,7 µg/g Fett nachgewiesen.

SCCP und MCCP wurden auch in allen untersuchten Proben aus der Norwegischen Arktis nachgewiesen (insgesamt 79 Proben), welches auf eine weiträumige Verbreitung dieser Chemikalien in der marinen Arktis hindeutet. Die gemessenen Konzentrationen liegen in einem Bereich von 2,3 bis zu 134 ng/g Fett. SCCP wurden in den meisten Proben von Eisbären identifiziert, welche in 2012 vom Hudson Bay, Canada genommen wurden. Die durchschnittlichen Konzentrationen lagen bei 493 ± 343 pg/g Fett mit möglicherweise ansteigender Tendenz [UNEP 2015b].

Mensch

Abbildung 21 fasst Ergebnisse aus drei Studien zu SCCP-Konzentrationen in Muttermilch zusammen (siehe Abbildung 21). Die gemessenen Durchschnittswerte reichen von 13 ng/g Fett in Kanada (Jahr der Probenahme nicht berichtet), bis 170 ng/g Fett in Großbritannien im Jahr 2001 und 112 ng/g Fett in Schweden über einem Zeitraum von 1996 bis 2010. In der Schwedischen Studie konnte kein zeitlicher Trend festgestellt werden, was so interpretiert wird, dass die Konzentration nicht rückläufig sind (siehe [UNEP 2015b]).

Abbildung 21 SCCP-Konzentrationen in Muttermilch



Quelle: ([UNEP 2015c], Seite 13)

SCCP wurden auch in einer geringen Anzahl im Blutplasma schwangerer Frauen aus Norwegen und Russland nachgewiesen. In 13 von insgesamt 20 analysierten Proben waren die SCCP Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze [UNEP 2015 b].

Lebensmittel

SCCP sind auch in Lebensmitteln enthalten. In 2002 wurden SCCP in einer Kuhmilchprobe aus Lancaster und in Butterproben aus verschiedenen Europäischen Ländern/Regionen detektiert (z.B. Dänemark, Irland, Süd- und Norditalien, Bayern). Die gemessene SCCP Konzentration in Butter aus Dänemark lag bei 1,2 µg/kg und in Butter aus Irland bei einer leicht höheren Konzentration von 2,7 µg/kg. In Fischöl wurden SCCP Konzentrationen in einem Bereich von 7 – 206 µg/kg gemessen. In Japan wurden SCCP in elf unterschiedlichen Lebensmittelgruppen identifiziert. SCCP wurden in Getreide (2,5 µg/kg), Samen und Kartoffeln (1,4 µg/kg), Zucker, Süßigkeiten und Snacks, Gewürzen und Getränken (2,4 µg/kg), Fetten (z.B. Margarine und Öle: 140 µg/kg), Bohnen, grünem Gemüse, anderem Gemüse, Pilzen und Algen (1,7 µg/kg), Obst (1,5 µg/kg), Fisch (16 µg/kg), Muscheln (18 µg/kg), Fleisch (7 µg/kg), Eiern (2 µg/kg) und Milch (0,75 µg/kg) gemessen [UNEP 2015 b].

Zeitreihen und Trends

In Bezug auf SCCP Konzentrationen in der Luft sind keine signifikanten Zeittrends zu beobachten. Es gibt jedoch regionale Unterschiede. Die niedrigsten SCCP Konzentrationen wurde in der Arktis und Antarktis nachgewiesen, gefolgt von Nordamerika und Europa. Die höchsten Konzentrationen wurden in Asien mit Spitzenkonzentrationen in China gemessen (bis zu 330 ng/m³). In einigen Studien liegen die gemessenen durchschnittlichen SCCP Konzentrationen in der europäischen Arktis oder der Schweiz in der gleichen Größenordnung wie die durchschnittlichen SCCP Konzentrationen in Asien. Dies ist schwer zu erklären, da der Einsatz von SCCP in vielen europäischen Ländern bereits im Jahr 2000 eingestellt wurde (darunter auch in der Schweiz).

Die höchsten SCCP Konzentrationen in Wasser wurden in Europa gemessen, gefolgt von Nordamerika und Asien. Hohe SCCP Konzentrationen wurden beispielsweise in Spanien und England nachgewiesen (z.T. > 1.000 ng/L). Eine allgemeine Aussage bezüglich zeitlicher Trends ist nicht möglich.

SCCP-Konzentrationen in Böden weisen keine größeren regionalen Unterschiede auf. Sie variieren jedoch stark in Abhängigkeit von der Entfernung zur Quelle. Bei Konzentration in Sedimenten sind, ähnlich wie in Böden keine größeren regionalen Unterschiede zu beobachten. Bei Messungen in Sedimentkernen in China konnten zeitliche Trends festgestellt werden. Die SCCP-Konzentrationen nahmen zwischen 1960/70 und 2005 zu und zeigten danach einen rückläufigen Trend [UNEP 2015c].

Es gibt nur wenige Daten zu SCCP-Konzentrationen in pflanzlichen Biota und es können keine Aussagen bezüglich zeitlicher Trends gemacht werden.

SCCP-Konzentrationen in Fischen zeigen einen leichten zeitlichen Trend und auch regionale Unterschiede. Die Konzentrationen sind am niedrigsten in der Arktis und in Island, gefolgt von Nordamerika und Europa. Die höchsten Konzentrationen wurden in Asien gemessen. Daten zu Fischen aus Norwegen zeigen einen rückläufigen Trend in den Jahren 2002, 2003 und 2004. SCCP-Gehalte im Fettgewebe von Walen aus der kanadischen Arktis deuten darauf hin, dass die Konzentration in den späten 1990er Jahren am höchsten waren und danach (bis 2007) zurückgingen (siehe [UNEP 2015b]). Im SCCP Risk Profile wird erwähnt, dass in abgelegenen Regionen kein zeitlicher Trend feststellbar ist und die Umweltkonzentrationen bei fortdauernden Emissionen weiter ansteigen könnten (siehe [UNEP 2015b]).

Es sind nur wenige Angaben zu SCCP Gehalten in Humanproben verfügbar. Auf Grundlage der verfügbaren Informationen können keine zeitlichen Trends festgestellt werden. Das lässt sich dahingehend interpretieren, dass die SCCP-Gehalte in Menschen nicht zurückgehen (siehe [UNEP 2015b]).

3.2.3 Diskussion der Zusammenhänge

Ursache der Umweltbelastung

Die Belastung der Umwelt mit SCCP stammt aus deren Verwendung in der Technosphäre. Im Allgemeinen sind Herstellung, Lagerung, Transport und industrieller Einsatz von SCCP und SCCP-haltigen Produkten als mögliche Quellen relevant. Auch wenn der direkte Einsatz von SCCP in Europa in den letzten Jahren stark gesunken ist (derzeit nur noch in Gummiförderbändern für den Untertagebergbau und Dicht- und Klebstoffen), werden SCCP immer noch auf dem Europäischen Markt in einer Reihe unterschiedlicher Produkte nachgewiesen (überwiegend in importierten Produkten). Des Weiteren stellen Abfälle, Recyclate und recycelte Erzeugnisse mögliche Quellen für SCCP dar. Es sind jedoch nur wenige Messergebnisse zu SCCP-Gehalten in Abfällen und Recyclaten verfügbar.

Der Hauptpfad für die Ausbreitung von SCCP ist die Luft. Als weitere wichtige Pfade werden in der Literatur Abwasser und Wasser genannt. Lebensmittel werden in der Regel als Hauptursache der Exposition des Menschen angesehen. Doch auch Inhalation (von Innenraumluft) und dermale Aufnahme können wichtige SCCP-Expositionspfade sein.

Status der Umweltbelastung

SCCP kommen in der Umwelt weit verbreitet vor. Sie wurden in allen Regionen der Erde in der Atmosphäre nachgewiesen, mit den höchsten gemessenen Konzentrationen in Asien. Mehrere Literaturstudien zu SCCP-Vorkommen in unterschiedlichen Umweltkompartimenten bestätigen die weite Verbreitung von SCCP in der Umwelt. SCCP wurden in ähnlichen Konzentrationen wie andere bekannte POP-Substanzen in der Arktis nachgewiesen. Verglichen mit Dioxinen oder PCBs, liegen jedoch vergleichsweise wenige Informationen zu SCCP-Gehalten in der Umwelt vor. Es existieren nur wenige Langzeitstudien/Monitoringstudien für SCCP. Trotz teilweise zeitlich abnehmender Konzentrationen ist ein allgemein rückläufiger Trend der SCCP Gehalte nicht feststellbar.

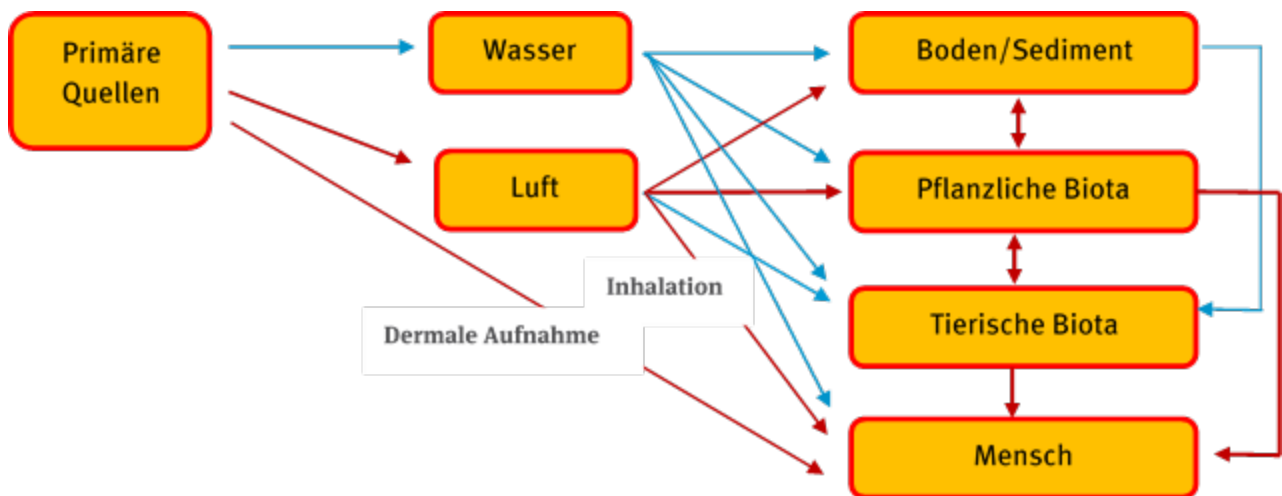
Die begrenzte Informationsgrundlage zum Status der Umweltbelastung ist möglicherweise u.a. auf die schwierige Analytik von CP zurückzuführen. Insbesondere bestehen Unsicherheiten bei der Bestimmung von SCCP in Gegenwart anderer CP. Im Allgemeinen existieren nur wenige Studien zu

MCCP und LCCP. Die quantitative Analyse von SCCP in Gegenwart von MCCP wird derzeit als sehr problematisch angesehen.

Pfade

Aus den Quellen der Technosphäre gelangen SCCP nach kurzer Zeit aus der Atmosphäre oder über Abwasser in Gewässer und Boden. Es wird weiter angenommen, dass SCCP über den Boden in pflanzliche Biota und dann tierische Biota gelangen und insbesondere über die Nahrungsaufnahme zur Exposition des Menschen führen (siehe Abbildung 22). Weitere mögliche Expositionswege für Menschen sind die dermale Aufnahme über SCCP haltige Produkte und die Inhalation von SCCP über die Luft und/oder Hausstaub (siehe Abbildung 22). Die folgende Abbildung stellt die wesentlichen Pfade und Senken für SCCP dar.

Abbildung 22 SCCP: Pfade und Senken



Forschungsbedarf/Handlungsbedarf

Weiterer Forschungsbedarf betrifft u.a. folgende Aspekte:

- Verbesserung/Vereinfachung der SCCP-Analytik (z.B. durch Weiterentwicklung von Analysestandards, Referenzmaterialien) und Durchführung von Laborübergreifenden Tests/Laborvergleiche
- Bessere Charakterisierung der SCCP-Quellen (z.B. Ermittlung der Relevanz von Gummiförderbändern als SCCP-Quelle in Deutschland; Ermittlung der Verdampfungsverluste von SCCP-haltigen Produkten über ihre Lebensdauer; Ermittlung des SCCP-Gehalts in Abfällen und Recyclaten)
- Erhebliche SCCP Mengen wurden in der Vergangenheit in Deponien abgelagert. Es sollte geklärt werden welches Gefahren- bzw. Emissionspotential von Deponien ausgeht.
- Weitere Messungen sind notwendig, um das Verständnis über die Verteilung und den Verbleib von SCCP, MCCP und LCCP in der Umwelt und insbesondere in pflanzlichen Biota zu verbessern
- Durchführung von repräsentativen Monitoringstudien über einen längeren Zeitraum, um zeitliche und regionale Entwicklungen verfolgen zu können und gegebenenfalls Handlungsbedarf ermitteln zu können.
- Prüfen, ob pflanzliche Biota als Indikator für die lokale SCCP-Kontamination verwendet werden können.

- Klärung der Relevanz von Inhalation (von Innenraumluft) und dermalen Aufnahme als Expositionspfade für den Menschen.

3.3 Wissensstand Polybromierte Diphenylether (PBDE)

3.3.1 Hintergrundinformationen

POP-Status

PBDE sind POP-Substanzen. Die Kongenere TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE und HeptaBDE sind unter dem Stockholmer Übereinkommen gelistet und Gegenstand der EU POP-Verordnung. DecaBDE wurde beim 11. Treffen des POPRC im Oktober 2015 zur Aufnahme in Anhang A des Stockholmer Übereinkommens mit gewissen Ausnahmen vorgeschlagen. Die Ausnahmen sollen bestimmte Ersatzteile in der Automobil- und Luftfahrtindustrie betreffen (siehe [UNEP 2015a]).

Chemische Identität

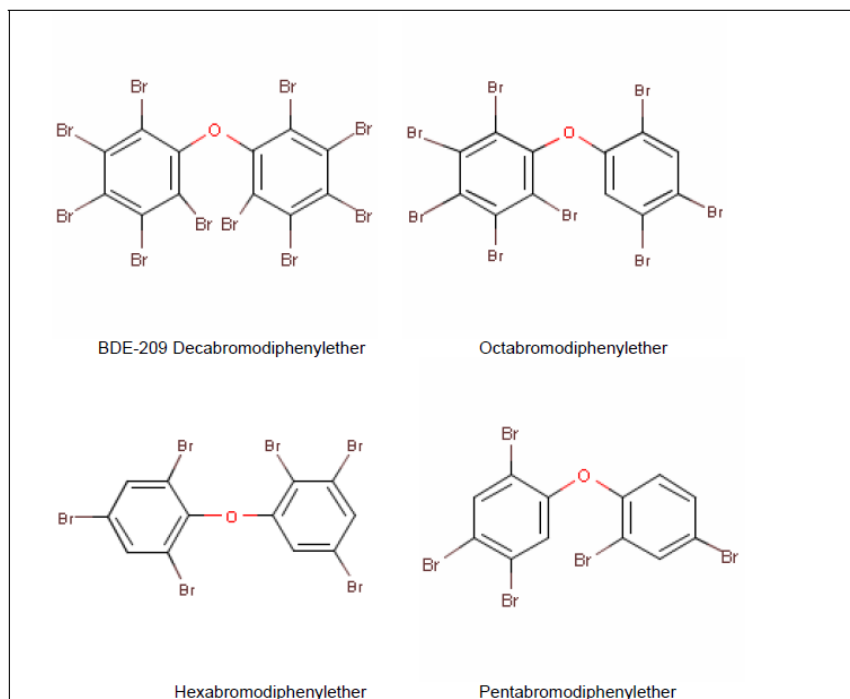
Bromierte Flammschutzmittel (engl. Brominated Flame Retardants, BFR) sind chemische Gemische, die in einer Vielzahl von Erzeugnissen eingesetzt werden können, um diese schwer entflammbar zu machen. Die polybromierten Diphenylether (PBDE) stellen eine BFR-Klasse dar, und können als PCB-Ersatzstoffe in der Anwendung als Flammschutzmittel gesehen werden. PBDE kommen häufig in Kunststoffen, Textilien und elektrischen und elektronischen Geräten zum Einsatz. Die wichtigsten technischen PBDE-Gemische sind kommerziell verfügbares PentaBDE, OctaBDE und DecaBDE.

Die bromierten Diphenylether sind eine Gruppe von Stoffen, in deren Molekülen jeweils zwei Phenylgruppen über ein Sauerstoff-Atom miteinander verbunden sind. Einzelne (oder alle) Wasserstoffatome außen an den Phenylringen sind durch Brom-Atome ersetzt [AT-UBA 2008].

Tabelle 8: Chemisch-physikalische Identität von Penta-, Octa- und DecaBDE

Stoffname	PentaBDE	OctaBDE	DecaBDE
Molmasse in g/mol	564,7	801,4	959,2
Schmelzbereich in °C	-7 bis -3 (technisches Produkt)	70-270	300-310
Siedebereich in °C	Zersetzung > 200	Zersetzung > 320	Zersetzung > 320
Wasserlöslichkeit in µg/L	2	0,5	< 0,1
Dampfdruck in Pascal	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Nicht messbar

Abbildung 23 Strukturen ausgewählter Kongenere von Deca-, Octa-, Hexa- und Penta-BDE [AT-UBA 2008]



Bei der chemischen Synthese bromierter Diphenylether werden meist gleichzeitig mehrere verschiedene, einander ähnliche Moleküle gebildet. Die Übersicht dieser Kongenere liefert Tabelle 9.

Tabelle 9: Kongenere ausgewählter PBDE [AT-UBA 2008]

Substanz	Acronym	Summenformel	Kongenere
Dibromodiphenylether	Di-BDE	$C_{12}H_8Br_2O$	4-15
Tribromodiphenylether	Tri-BDE	$C_{12}H_7Br_3O$	16-39
Tetrabromodiphenylether	Te-BDE	$C_{12}H_6Br_4O$	40-81
Pentabromodiphenylether	Penta-BDE	$C_{12}H_5Br_5O$	82-127
Hexabromodiphenylether	Hexa-BDE	$C_{12}H_4Br_6O$	128-169
Heptabromodiphenylether	Hepta-BDE	$C_{12}H_3Br_7O$	170-193
Octabromodiphenylether	Octa-BDE	$C_{12}H_2Br_8O$	194-205
Nonabromodiphenylether	Nona-BDE	$C_{12}H_1Br_9O$	206-208
Decabromodiphenylether	Deca-BDE	$C_{12}Br_{10}O$	209

In technischen Anwendungen werden und wurden PBDE üblicherweise als Gemische eingesetzt. Relevante kommerzielle Mischungen von PBDE sind:

- ▶ C-PentaBDE (vorwiegend TetraBDEs und PentaBDEs)
- ▶ C-OctaBDE (vorwiegend HeptaBDEs und OctaBDEs)
- ▶ C-DecaBDE (~97% DecaBDE, geringe Anteile Nona- und OctaBDEs)

Kommerzielle PBDE-Mischungen werden durch die Bromierung von Diphenylethern mithilfe eines Friedel-Craft Katalysators in einem Lösungsmittel hergestellt. Die meisten kommerziellen Mischungen enthalten hauptsächlich Tetra-, Penta-, Hepta-, Octa-BDEs oder Deca-BDE, aber auch andere BDE-Kongenerere [CONTAM 2011]. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick der Zusammensetzung der gängigsten kommerziellen Mischungen.

Tabelle 10: Zusammensetzung kommerzieller PBDE-Mischungen (in Prozent)

Kommerzielle Mischung	tetra BDEs	penta BDEs	hexa BDEs	hepta BDEs	octa BDEs	nona BDEs	deca BDE
C-PentaBDE	24-38	50-60	4-8				
C-OctaBDE			10-12	44	31-35	10-11	<1
C-DecaBDE						<3	97-98

Quelle: [CONTAM 2011]

Die chemische Stabilität von PBDE-Kongeneren ist von deren Struktur abhängig. Kongenerere mit bis zu drei und neun bis zehn Bromsubstituenten neigen eher zu abiotischer Transformation. Kongenerere mit vier bis acht Bromsubstituenten weisen die höchste Stabilität auf. Im Allgemeinen sind PBDE-Kongenerere sehr anfällig für Photolyse, reduktive Debromierung und freiradikalische Reaktionen und weniger anfällig für Oxidation und Hydrolyse [CONTAM 2011].

Status in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

PBDE sind bereits in der POP-Dioxin-Datenbank mit einzelnen Kongeneren enthalten. Die Datenbank enthält Messwerte aus durchgeführten Messungen in Frauenmilch in Baden-Württemberg, Nordrhein-Westfalen, Bayern und Deutschland. Alle Messungen wurden vor 2005 durchgeführt, außer „Deutschland“ Messungen, welche bis 2009 reichen. Außerdem enthält die Datenbank Messungen zu Hausstaub in Langen (Hessen) von 2001 und 2002 (Messprogrammname: Hausstaub, PBDE).

Relevanz in der Technosphäre

BFR sind mit einer breiten Palette von Kunststoffen kombinierbar und zudem relativ kostengünstig. Aufgrund möglicher Umwelt- und Gesundheitsgefahren bromierter Flammschutzmittel galt die Aufmerksamkeit in den neunziger Jahren vor allem PBB (polybromierten Biphenylen) und PBDE. Das Inverkehrbringen von PentaBDE und OctaBDE ist seit 2004 in der EU verboten. DecaBDE wird noch immer als Flammschutzmittel bei Elektro- und Elektronikgeräten (Gehäusekunststoffe) und Textilien (Vorhänge, Möbelbezugsstoffe) in großem Umfang eingesetzt [UBA 2008], wobei die Verwendungsmengen in Europa bereits deutlich zurückgehen (siehe [VECAP 2014]).

PentaBDE

Kommerzielles PentaBDE wurde in vielen Ländern/Regionen (u.a. Israel, Japan, USA) hergestellt. Die Herstellung in der EU wurde in 1997 eingestellt. Ende der 90er Jahre wurde PentaBDE ausschließlich noch in den USA hergestellt. Die Produktion wurde jedoch in 2005 freiwillig eingestellt. Es wird daher angenommen, dass PentaBDE weltweit nicht mehr produziert wird [Potrykus et al. 2011].

PentaBDE wurde in Kunststoffen der Bauindustrie, in Polstermöbeln, in elektrischen und elektronischen Geräten und in Fahrzeugen eingesetzt. Das Haupteinsatzgebiet waren Polyurethan-Schäume, welche wiederum hauptsächlich in der Fahrzeug- und Möbelindustrie zum Einsatz kamen. PentaBDE wurde des Weiteren in Epoxidharzen, PVC, Gummi, Farben und Lacken, Textilien, Hydraulikflüssigkeiten usw. eingesetzt. PentaBDE kommt u.a. als direkter Ersatz für PCB in Bohr- und Hydraulikölen

(z.B. für Untertagebergbau) und elektronischen Bauteilen (z.B. Epoxidharz für Platinen) in Frage. Inwieweit PBDE weltweit in diesen Einsatzgebieten verwendet wurden, ist unklar. In der EU waren diese Verwendungen eher von untergeordneter Bedeutung (siehe [Potrykus et al. 2011], Fig. 6.5)).

Aufgrund der Toxizität, Persistenz und Tendenz zur Bioakkumulation wurde die Verwendung der Substanz 2004 in der EU und weiteren Ländern eingestellt. In Deutschland hat die Industrie schon Mitte der 80er Jahre die Verwendung von PentaBDE eingestellt [Potrykus et al. 2011]. Es kann daher angenommen werden, dass die meisten gebrauchten Produkte bereits vor Jahren als Abfall angefallen und behandelt/entsorgt wurden. Zudem kann eine stoffliche Verwertung bei vielen Abfallströmen ausgeschlossen werden (z.B. Bohr- und Hydraulikflüssigkeiten, Lacken, Textilien). Es ist daher auch nicht zu erwarten, dass heute noch erhebliche Mengen PentaBDE in Recyclate und recycelte Erzeugnisse gelangen. Besonders langlebige Erzeugnisse könnten in diesem Zusammenhang u.U. noch eine Rolle spielen (z.B. Fahrzeuge, welche noch im Umlauf sind). Es ist zu erwarten, dass die Relevanz von PentaBDE in Abfallströmen in den kommenden Jahren noch weiter abnehmen wird.

OctaBDE

OctaBDE wurde in vielen Ländern (u.a. Niederlande, Frankreich, USA, Japan, Großbritannien, Israel) hergestellt. Die zwei wichtigsten Hersteller von OctaBDE in der EU stellten ihre Produktion in 1996 bzw. 1998 ein. Mittlerweile kann angenommen werden, dass die Produktion von OctaBDE auch weltweit beendet wurde [Potrykus et al. 2011].

Kommerzielles OctaBDE hatte ähnlich wie PentaBDE einen sehr breiten Einsatzbereich. Es wurde oft in Verbindung mit Antimontrioxid als Flammenschutzmittel in Kunststoffen eingesetzt. Die wichtigste Anwendung war als Flammenschutzmittel in Plastikgehäusen für Elektrogeräte (~95% in der EU und ~70% auf globaler Ebene in ABS-Polymeren). OctaBDE fand weitere Verwendung in anderen Kunststoffpolymeren wie HIPS, PBT, PE, PC, etc. (siehe [Potrykus et al. 2011], Fig. 6.17)).

Aufgrund der Toxizität, Persistenz und Tendenz zur Bioakkumulation wurde die Verwendung der Substanz in 2004 in der EU und weiteren Ländern eingestellt. Es kann daher angenommen werden, dass die meisten gebrauchten Produkte bereits als Abfall angefallen und behandelt/entsorgt wurden. Es ist nicht zu erwarten, dass OctaBDE in größeren Mengen noch in Recyclaten und recycelten Erzeugnissen vorkommt. Es ist zu erwarten, dass die Relevanz in der Technosphäre, in den kommenden Jahren noch weiter sinken wird.

DecaBDE

Die Gesamtproduktion für den Zeitraum von 1970-2005 wird mit mehr als 1,1 – 1,25 Millionen Tonnen angegeben. Die derzeit hergestellten DecaBDE-Mengen sind nicht bekannt. Informationen zu Produktion, Handel und akkumulierten Tonnagen sind nur in einigen Ländern verfügbar. In der EU (seit 1999) und Kanada wird kein DecaBDE mehr hergestellt. DecaBDE wird aber immer noch in größeren (aber abnehmenden) Mengen in die EU importiert. Auch in den USA nimmt die Produktion von DecaBDE ab. China ist derzeit mit etwa 21.000 Tonnen der größte DecaBDE-Produzent weltweit [UNEP 2014a]. Die Verwendungsmengen von DecaBDE in Europa sind bereits deutlich rückläufig. EFRA (Europäischer Verband der Flammenschutzmittel-Hersteller)-Mitglieder haben 2014 in Europa zwischen 1.000 und 2.500 Tonnen verkauft (im Vergleich zu 7.500 bis 10.000 Tonnen in 2011; siehe [VECAP 2014]).

DecaBDE kommt immer noch auf der ganzen Welt als Flammenschutzmittel zum Einsatz. Es ist kompatibel mit einer großen Anzahl an Materialien wie Polymeren, Kompositen, Textilien, Kleb- und Dichtungsmassen, Farben und Beschichtungen. DecaBDE wird typischerweise in HIPS, PP, PE, PBT und ABS-Kunststoffen für den Einsatz in der Textil-, Automobil-, Bau- und Elektroindustrie verwendet [UNEP 2015a]. Hauptsächlich wird das Kongener BDE-209 in Thermokunststoffen und in der Beschichtung von Textilien eingesetzt [Hale et al. 2003].

Zusammenfassung der Relevanz in der Technosphäre

Penta- und OctaBDE haben eine abnehmende Relevanz in der Technosphäre, da sie nicht mehr eingesetzt werden. Es wird angenommen, dass ein Großteil der gebrauchten Produkte bereits vor Jahren als Abfall angefallen und behandelt/entsorgt wurden. Zudem kann eine stoffliche Verwertung bei vielen Abfallströmen ausgeschlossen werden (z.B. Bohr- und Hydraulikflüssigkeiten, Lacken, Textilien). Es ist auch nicht zu erwarten, dass Penta- und OctaBDE in größeren Mengen in Recyclaten und recycelten Erzeugnissen vorzufinden sind. Besonders langlebige Erzeugnisse könnten u.U. noch eine Rolle spielen. Die Relevanz wird in den kommenden Jahren noch weiter abnehmen.

Verglichen mit Penta- und OctaBDE besitzt DecaBDE derzeit eine höhere Relevanz in der Technosphäre, da es immer noch weltweit als Flammschutzmittel in diversen Erzeugnissen eingesetzt wird. Die Verwendungsmengen von DecaBDE sind bereits deutlich rückläufig und es ist davon auszugehen, dass es demnächst unter dem Stockholmer Übereinkommen gelistet werden wird und die Verwendung dann global beendet werden wird (zunächst mit den Kartendarstellungen in Abbildung 5 2 und spezifischen Ausnahmen). In den kommenden Jahren werden DecaBDE-haltige Produkte als Abfall anfallen und müssen behandelt/entsorgt werden. Beim möglichen Recycling relevanter Abfallströme kann DecaBDE in Recyclate und recycelte Erzeugnisse gelangen (z.B. wenn nicht entsprechend abgetrennt). Da DecaBDE bereits als POP-Kandidat zur Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen vorgeschlagen ist, kann angenommen werden, dass die Relevanz in den kommenden Jahren weiter sinken wird.

Relevanz in der Umwelt

PBDE besitzen eine hohe Relevanz in der Umwelt, da sie persistent sind, akkumulieren und das Potential zum weiträumigen Transport aufweisen. Generell sind alle PBDE-Kongeneren persistent und bioakkumulativ. Die bioakkumulativen Eigenschaften sind allerdings Kongeneren- und Artspezifisch [CONTAM 2011]. Durch abiotische und biotische Degradation/Debromierung von DecaBDE entstehen in der Umwelt niedriger bromierte Stoffe, mit bekannten persistenten, bioakkumulativen und toxischen Eigenschaften wie z.B. Penta- und OctaBDE (siehe [UBA 2008; ECHA 2012; UNEP 2015a]). Infolge der Debromierung von DecaBDE und historischen Vorräten von C-Penta- und C-OctaBDE in der Umwelt sind Organismen einer komplexen Mischung von PBDE ausgesetzt. Diese haben in ihrer Kombination ein höheres Risiko zur Folge als DecaBDE für sich betrachtet. C-Penta- und C-OctaBDE liegen in der Umwelt bereits annähernd in wirksamen Konzentrationen vor. Das POPRC ist daher der Ansicht, dass erhebliche Bedenken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt bestehen (siehe [UNEP 2015a]).

Die Gegenwart von PBDE in sowohl biotischen als auch abiotischen Proben belegt ihr ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt. Verschiedene Kongeneren wurden in Luft, Klärschlamm, Sedimenten, Böden, Wasser, aquatischen Organismen (Wale, Delphine, Robben und Fischen), Vögeln (die sich von Fischen ernähren), Raubvögeln, menschlichem Blut, Fettgewebe und Muttermilch nachgewiesen [Vrkoslavova et al. 2010]. In biotischen Proben wurden mehrheitlich nieder-bromierte Penta- und OctaBDE-Kongeneren nachgewiesen. Ursachen hierfür sind wahrscheinlich die hohe Bioverfügbarkeit [de Wit 2002; Watanabe und Sakai 2003], ihr Potenzial für Bioakkumulation sowie die Degradation höher bromierter BDEs zu niedriger bromierten Verbindungen (Debromierung) [ECHA 2012].

Penta-, Octa- und DecaBDE wurden global in verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen, z.B. in der Atmosphäre, Gewässern, pflanzliche und tierische Biota, Sedimenten und Böden. Umweltstudien aus Europa, Asien und Nordamerika deuten zudem darauf hin, dass PBDE ubiquitär in Sedimenten und Biota vorkommen und deren Konzentrationen ansteigen. Das Auftreten hoher Konzentrationen bestimmter PBDE-Kongeneren könnte negativen Auswirkungen in tierischen Biota verursachen [de Wit 2002].

Im Rahmen mehrerer Projekte zur Erfassung von POPs-Belastungen im bayerischen Alpenraum wurde unter anderem festgestellt, dass die PBDE-Depositionsraten in den Jahren 2008 bis 2010 deutlich höher (Faktor 1,5 bis 2,5) als in den Jahren 2005 bis 2007 waren [Kirchner et al. 2011]. Generell nehmen die Konzentrationen der meisten POPs in der Humusschicht und im oberen Mineralboden trotz verminderten Eintrags zu. In verschiedenen Proben wurden im Auflagehumus eine Gesamtkonzentration von 0,5 bis 0,8 µg/kg Trockensubstanz für sieben PBDE und eine DecaBDE-Konzentration von etwa 1 µg/kg Trockensubstanz gemessen. Konzentrationen in der Nadelstreu und in tieferen Bodenschichten sind signifikant niedriger [Kirchner et al. 2011].

DecaBDE

Aufgrund seines hohen Transportpotentials wurde auch in entlegenen Regionen der Welt, wie beispielsweise der Antarktis, DecaBDE in vielen Kompartimenten nachgewiesen. Monitoringdaten hierzu sind vielzählig und z.B. für Sedimente und Klärschlämme, Luft und Staub, sowie in pflanzlichen und tierischen Biota verfügbar [ECHA 2012]. Ergebnisse aus weiteren relevanten Monitoring-Studien sind zudem in verschiedenen Berichten ausführlich zusammengestellt (siehe [UNEP 2006a, 2007, 2014b] und [Watson et al. 2010]).

DecaBDE reichert sich nicht in Lebewesen an und ist für Meeresorganismen nicht giftig [BLfU 2014]. Die Bioverfügbarkeit und die Mobilität von DecaBDE in der Umwelt sind aufgrund des hohen K_{ow} , der geringen Volatilität und Wasserlöslichkeit eher gering [Hale et al. 2003]. Jedoch wurde für das Kongener BDE-209 die photolytische Debromierung in niedriger bromierte Kongenere (Hexa- bis Non-aBDE) in verschiedenen Kompartimenten beobachtet, z.B. in Böden, Sedimenten und Sand [Eriksson et al. 2004; Soderstrom et al. 2004], in Hausstaub [Stapleton 2006; Stapleton und Dodder 2008], Plastikproben [Kajiwara et al. 2007] und der Atmosphäre [Raff und Hites 2007] sowie der Abbau in Dibenzofurane [Soderstrom et al. 2004]. Bei der Debromierung von DecaBDE entstehen toxisch und bioakkumulativ kritischere Kongenere.

[La Guardia et al. 2007] haben untersucht, ob die Debromierung von DecaBDE auch in natürlichem Umfeld stattfindet. Dafür wurden PBDE-Kongenerenprofile einer Abwasserbehandlungsanlage über Sedimente des Fließgewässers bis zu den dort lokalisierten aquatischen Biota untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass DecaBDE minimal während der Abwasserbehandlung debromiert. Zusätzlich zu BDE-209 wurden 23 weitere BDEs gemessen. Die Kongenerenprofile des Klärschlammes, der Sedimente an der Mündung und stromabwärts waren den kommerziellen penta- und deca-Formulierungen ähnlich. In Fischen hingegen wurden verschiedene Kongenere gemessen, die nicht in der kommerziellen DecaBDE-Mischung, dem Klärschlamm und den Sedimenten enthalten sind (BDE-179, -184, -188, -201 und -202). Diese Kongenere können debromierten BDE-209-Produkten zugeordnet werden. Hieraus wurde geschlossen, dass eine metabolische Debromierung von BDE-209 unter natürlichen Bedingungen in der aquatischen Umwelt stattfindet (siehe [La Guardia et al. 2007]).

3.3.2 Quellen, Pfade und Senken

Kommerzielle Penta- und OctaBDE-Mischungen werden bereits seit längerem nicht mehr verwendet. Die Verwendungsmengen von DecaBDE gehen zurück. Dennoch wird DecaBDE noch verwendet und trägt zur andauernden Emission von DecaBDE und durch abiotische und biotische Debromierung zum fortgesetzten Eintrag von DecaBDE und niedriger bromierte BDE in die Umwelt bei. Emissionsquellen der Technosphäre sind die Herstellung, Lagerung, Transport und Verwendung von DecaBDE und DecaBDE-haltige Produkte, Abfälle und Recyclate.

Es gibt keine natürlichen PBDE-Quellen. Aus der Technosphäre erfolgen Eintrag und Ausbreitung von PBDE in der Umwelt insbesondere über die Luft aber auch über Wasser und Abwasser in die weiteren Umweltkompartimente. Die Verbreitung der PBDE in der Umwelt über kurze und weite Strecken ist durch deren Präsenz in den Umweltkompartimenten auch in entlegenen Regionen nachgewiesen.

Die hauptsächliche Exposition des Menschen erfolgt durch die Aufnahme von Nahrungsmitteln sowie über Produkte, die PBDE enthalten.

3.3.2.1 Quellen

PBDE werden als additive Flammschutzmittel in Kunststoffen und Schäumen eingesetzt, wobei sie keine chemische Verbindung mit der Polymermatrix eingehen. Aus diesem Grund können sie leichter aus den Materialien und Produkten während deren Lebenszyklus entweichen [UNEP 2014a], z.B. während der Herstellung, der Anwendung, der Nutzung (Partikelabrieb oder Ausdunsten) und der Abfallphase [Abbasi et al. 2015]. PBDE sind und waren eine wichtige Gruppe additiver BFR, deren Konzentration im Allgemeinen 5 bis 30% des Produkt-/Materialgewichts beträgt [CONTAM 2011].

Die Technosphäre ist die einzige Eintragsquelle von PBDE in die Umwelt. Insbesondere werden folgende Quellen als relevant erachtet:

1. PBDE-Herstellung und -Anwendung,
2. Nutzungsphase PBDE-haltiger Erzeugnisse (Degradation, Partikelabrieb und Ausdunstung)
3. Abfälle und Recyclate (Klärschlämme, Abfallverbrennung, Kunststoffrecycling).

Zusätzlich zu den primären Quellen, entstehen durch den Eintrag der PBDE in verschiedenen Kompartimente sekundäre Quellen aus denen PBDE wieder ausgetragen werden können. Die hauptsächlich identifizierten sekundären Quellen sind Boden, Hausstaub und die Anwendung von Klärschlamm als Dünger.

Primäre Quellen: Technosphäre

PBDE-Herstellung und Anwendung

Die primäre Quelle ist die Technosphäre. Während Herstellung, Transport und Verarbeitung sowie aus Erzeugnissen, die PBDE enthalten, können PBDE in verschiedene Kompartimente wie Luft, Abwasser, Böden oder auch in Deponien freigesetzt werden [CONTAM 2011]. Kommerzielles PentaBDE und OctaBDE werden bereits seit Mitte der 90er Jahre nicht mehr in Europa hergestellt. Zurzeit werden weder in Europa, Japan, Canada, Australien noch in den USA PentaBDE und OctaBDE hergestellt oder in Produkten verwendet [Potrykus et al. 2011]. Daher sind im Fall von Penta- und OctaBDE die hauptsächlichsten Emissionsquellen in der Technosphäre bereits hergestellte PBDE-haltige Produkte und daraus resultierende Abfälle.

Im Gegensatz zu Penta- und OctaBDE wird DecaBDE nach wie vor produziert und angewendet. Die genauen weltweiten Herstellungsmengen sind nicht bekannt, jedoch wird in Europa, Canada und den USA kein DecaBDE mehr hergestellt. Die DecaBDE-Herstellung ist somit keine primäre Quelle in Deutschland. Aber es wird in relevanten Mengen importiert und verwendet. Eine weitere Quelle sind die mit DecaBDE behandelte Erzeugnisse [UNEP 2014a].

Grundsätzlich sind in Deutschland kaum mehr aktuelle Penta- und OctaBDE-Quellen relevant, weil die entsprechenden Produkte in der Regel bereits als Abfall angefallen und entsorgt wurden. Dabei wurden diese entweder zerstört, in die Umwelt emittiert oder in Deponien abgelagert. In Ausnahmefällen können noch immer Penta- oder OctaBDE-haltige Produkte als Abfälle anfallen (Annahmen und Berechnungen zu Penta- und OctaBDE-Strömen in Abfällen sind in [Potrykus et al. 2011] enthalten).

Aktuelle primäre DecaBDE-Quellen sind die mit DecaBDE behandelte Produkte welche derzeit in Gebrauch sind oder als Abfall anfallen, sowie die Anwendung von DecaBDE als Flammschutzmittel. Folgende Produktkategorien sind relevant: Computer, Fernseher, Drähte und Kabel, Leitungen, Teppiche, Gardinen, Zelte, Bezüge von Transportfahrzeugen. Von der Gesamtmenge an DecaBDE die in Europa verkauft wird, werden 52% in Textilien und 48% in Plastik angewendet [UNEP 2014a].

Nutzungsphase (Degradation, Partikelabrieb und Ausdunstung)

Physischer Abrieb, Ausdunstung und Auslösung, Photolyse sowie erhöhte Temperaturen sind Faktoren, die dazu führen, dass PBDE aus Produkten emittieren [Earnshaw et al. 2013; Kajiwara et al. 2013; Kajiwara und Takigami 2013]. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften der PBDE (geringe Volatilität und Wasserlöslichkeit) absorbieren sie bei oder nach der Verflüchtigung aus Produkten an Partikeln. Diese Partikel lagern sich dann an anderen Oberflächen in Innenräumen an, fallen als Staub an oder werden anderweitig in der Umwelt verbreitet [UNEP 2006b]. Ein Großteil der in der Nutzungsphase ausgetretenen PBDE gelangt via Hausstaub in Abwässer. Hohe PBDE-Konzentrationen in Hausstaub wurden in vielen Studien bereits nachgewiesen, insbesondere für Penta- und DecaBDE [UNEP 2006b]. Da PBDE während der Abwasserbehandlung nicht beseitigt werden, fallen sie z.B. im Klärschlamm an [Kim et al. 2013] oder gelangen in Oberflächengewässer.

Für C-PentaBDE wird angenommen, dass während einer Nutzungsphase von 10 Jahren, ungefähr 3,9% des in den Produkten enthaltenen PentaBDE aus den Produkten jährlich austritt. Die genaue Freisetzungsrates unterscheidet sich je nach Kongener [UNEP 2006b]. Auch wurde nachgewiesen, dass sich PentaBDE aus PUR-Schäumen verflüchtigt, wenn sie direktem Sonnenlicht ausgesetzt werden [Hale et al. 2002]. Freisetzungsrates in der Nutzungsphase könnten für andere PBDE wie DecaBDE ähnlich liegen.

Die Bedeutung der Nutzungsphase als Emissionsquelle für PBDE ist erheblich und folgt direkt nach den Hauptquellen Produktion und Abfall [Morf et al. 2005; UNEP 2014a]. Das Entweichen von DecaBDE in die unmittelbare Umgebung wurde sowohl für Textilien [Kajiwara et al. 2013] als auch für Fernseher [Kemmlein 2006] nachgewiesen. Da DecaBDE leicht aus Produkten austritt, die meist in Innenräumen genutzt werden, sind Emissionen in Innenraumluft und Hausstaub für die menschliche Exposition bedeutend (siehe hierzu auch Pfade). Gleichzeitig kann angenommen werden, dass BDE209, welches aus Innenräumen stammt, eine wichtige Quelle für die Belastung der Außenluft ist [Bjorklund et al. 2012] und damit für die allgemeine Belastung der Umwelt mit PBDE.

Die Verflüchtigung von OctaBDE und PentaBDE während der Nutzungsphase ist in Deutschland kaum mehr von Bedeutung, da die meisten Erzeugnisse, die OctaBDE oder PentaBDE enthalten, bereits als Abfall angefallen sind. So wurden z.B. die meisten Elektroaltgeräte, die PentaBDE-haltiges ABS-Polymer enthalten zum größten Teil auf Deponien entsorgt oder zur Behandlung ins Ausland exportiert [Watson et al. 2010; Potrykus et al. 2011].

Abfälle

Bromierte Diphenylether treten vor allem beim Recycling von Kunststoffen in die Umwelt ein, z.B. wenn diese mechanisch zerkleinert werden (siehe [Sjodin et al. 2001; Besis und Samara 2012; BLfU 2014]), oder entweichen in die Luft bei der Verbrennung von Artikeln und Produkten [CONTAM 2011]. Andere Emissionsquellen sind Deponien, Abwasserbehandlungsanlagen und die Herstellung von PBDE selbst [de Boer et al. 2003; Osako et al. 2004; ter Schure et al. 2004].

Stoffliches Recycling ist der hauptsächliche Recyclingprozess für Kunststoffe aller Art - auch in Dritte Welt Ländern und Schwellenländern in Asien und Afrika. Eine Vielzahl unkontrollierter Plastikrecyclinganlagen ist in China entstanden, wo Schadstoffbelastungen teilweise nicht berücksichtigt werden. Verschiedene Studien haben sich mit den Emissionen von PBDE aus solchen Quellen beschäftigt. Beispielsweise sind die in der Nähe der Recyclinganlagen in China gemessenen Konzentrationen für 21-PBDE-Kongener 1,25–5.504 ng/g dw in Böden und 18,2–9.889 ng/g dw in Sedimenten. Das dominierende Kongener ist BDE209. Das deutet darauf hin, dass hauptsächlich das kommerzielle DecaBDE-Produkt von Bedeutung ist [Leung et al. 2008]. Die Kongenere von C-Penta- und OctaBDE wurden in einer typischen Kunststoffrecyclinggegend in China kaum gemessen [Tang et al. 2014].

Studien aus Tschechien und Deutschland haben die durchschnittlichen PBDE-Einträge in die Umwelt auf der Grundlage von Klärschlammproben berechnet. Demnach wurden 2006 in Tschechien 29,2 kg Penta- und OctaBDE-Mischungen und 67,6 kg DecaBDE [Stiborová et al. 2009] und 2001 in Deutschland 150 kg Penta- und OctaBDE-Mischungen und 350 kg DecaBDE pro Jahr in die Umwelt freigesetzt [Knoth et al. 2007].

Ter Schure et al. haben eine Siedlungsabfallverbrennungsanlage mit integrierter Elektrorecyclinganlage in Südschweden als potenzielle PBDE-Quelle untersucht. Hierzu wurde die nasse und trockene atmosphärische Deposition verschiedener PBDE-Kongener in der Nähe der Abfallverbrennungsanlage gemessen, und mit den Werten an einem urbanen, industriellen Referenzstandort (Asphalt- und Betonfabrik) verglichen. Die PBDE-Konzentration war in der Nähe der Siedlungsabfallverbrennungsanlage höher als an dem Referenzstandort und im Regenwasser deutlich erhöht. Wobei 75-95% der PBDE-Depositionen aus den Kongeneren BDE-47, -99 und 209 bestand. BDE-209 ist das dominante Kongener. Der gewichtete Mittelwert der PBDE-Konzentration an der Abfallverbrennungsanlage beträgt 6,2 ng/l (Σ PBDE) und 14,4 ng/l (BDE-209) im Vergleich zu 2,5 ng/l (Σ PBDE) und 14,1 ng/l (BDE-209) am Referenzstandort [ter Schure et al. 2004].

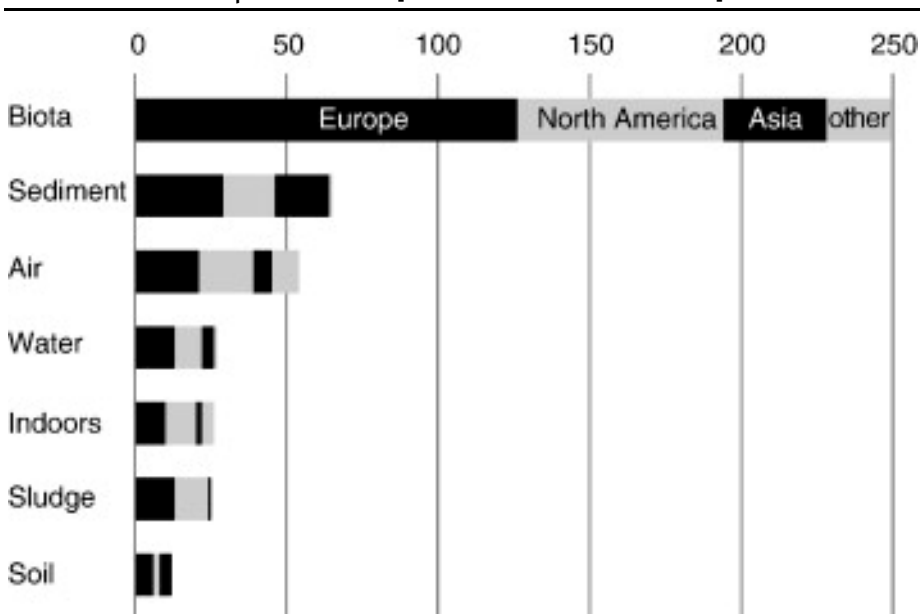
Beim Verbrennen von PBDE können giftige bromierte Dibenzodioxine und -furane entstehen [AT-UBA 2008].

Sekundäre Quellen

Boden

Während sich vergleichsweise viele Studien mit dem Vorkommen von PBDE in Sedimenten und der Luft beschäftigen, ist weniger über die Kompartimente Oberflächenwasser, Klärschlamm und Boden bekannt (siehe Abbildung 24). Obwohl Boden das am wenigsten erforschte Kompartiment ist, ist Boden eine der größten sekundären Quellen und gleichzeitig eine wichtige Senke für PBDE [Palm et al. 2002; Gouin und Harner 2003].

Abbildung 24 Anzahl der Studien mit Daten zu PBDE-Konzentrationen in verschiedenen Umweltkompartimenten [Vonderheide et al. 2008]



Mit PBDE belastete Böden sind eine der hauptsächlich sekundären Quellen für PBDE-Emissionen. Sehr hohe PBDE-Belastungen wurden in der Nähe von Recycling- und Entsorgungsanlagen für Elektrogeräte gemessen. Unter anderem wurden in Bodenkrumen chinesischer Elektroabfallanlagen

PBDE-Gesamtkonzentrationen in Höhe von 2.720 bis 4.250 ng g⁻¹ Trockengewicht gemessen [Leung et al. 2007]. So wie bei Klärschlammmanwendung [Sellstrom et al. 2005] ist auch bei Elektroabfallanlagen das dominierende Kongener im Boden BDE209, mit einem Anteil von 35 bis 82% aller gemessenen PBDE [Leung et al. 2007].

Anwendung von Klärschlamm als Dünger

Eine der hauptsächlichen sekundären Quellen sind Ackerböden und -flächen, die mit kontaminiertem Klärschlamm gedüngt wurde [Vrkoslavova et al. 2010]. Die Anwendung von Klärschlamm als Dünger führt zu erhöhten PBDE-Bodenkonzentrationen, die höchsten Einträge finden für BDE209 statt [Sellstrom et al. 2005].

In einer Studie von [Knoth et al. 2007] wurde die Belastung deutscher Klärschlämme mit den PBDE-Kongeneren BDE-28, -47, -99, -153, -154 und -183 sowie BDE-209 zwischen 2002 und 2003 untersucht. Die Gesamtkonzentrationen der Kongenere der Penta- und OctaBDE-Mischungen reicht bei den 11 Proben von 12,5 bis 288 ng/g dw (Mittelwert 108 ng/g). Die höchsten Konzentrationen wurden für das DecaBDE-Kongener gemessen. Die Konzentrationen in den Proben reichen von 97,1 bis 2.217 ng/g dw (Mittelwert 256 ng/g). Während der unterschiedlichen Stufen der Abwasserbehandlung wurde keine Degradation von DecaBDE beobachtet [Knoth et al. 2007].

Hausstaub

Hausstaub ist eine wichtige sekundäre Quelle für das DecaBDE-Kongener BDE209. Nahezu 97% des DecaBDE-Konsums ist auf die Anwendung in Kunststoffen für Elektrogeräte zurückzuführen. DecaBDE ist ein additives Flammschutzmittel. Deshalb, und aufgrund seiner chemischen Eigenschaften wie niedrige Wasserlöslichkeit (<20-30 µg/L) und Dampfdruck (>10⁻⁶ mm Hg bei 20°C) ist das entweichen in die Umwelt verzögert. Dennoch haben Studien in Hausstaub BDE209-Konzentrationen im mg/kg –Bereich nachgewiesen [La Guardia et al. 2007]. In Innenräumen sind mit DecaBDE behandelte Erzeugnisse die Hauptquelle für die Emission. In Großbritannien, dem EU-Mitgliedstaat mit dem höchsten DecaBDE-Verbrauch, sind die BDE209-Konzentrationen im Hausstaub im globalen Vergleich mitunter die höchsten [Harrad 2015].

3.3.2.2 Pfade, Senken und Eliminierung

Die hauptsächlichen Pfade für den Transport von PBDE sind Luft und Wasser [Hale et al. 2003]. Generell sind alle PBDE stark lipophil (Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ist größer als 10.000) [Li et al. 2008] und hydrophob, was dazu führt, dass sie sich u.a. insbesondere in Fetten in der Nahrungskette und an festen Partikeln binden ([Hites 2004; Hale et al. 2006]).

Luft

Luftemissionen niedriger bromierter Diphenylether finden sowohl in der Gas- und der Partikelphase statt und unterliegen somit atmosphärischem Langstreckentransport [CONTAM 2011]. Aufgrund seiner geringen Volatilität und starken Partikelbindung wird für den Luftpfad angenommen, dass das Kongener BDE-209 nicht weit von der ursprünglichen Emissionsquelle transportiert wird [Hale et al. 2003]. Da BDE 209 das PBDE-Kongener mit der geringsten Wasserlöslichkeit (unter 1 µg/l) ist, ist Wasser kein bedeutender Pfad für die Emission in die Umwelt [BLFU 2014].

Die Deposition von PBDE, und anderen semivolatilen organischen Komponenten, aus der Atmosphäre auf die Bodenoberfläche kann entweder als trockene (gasförmig oder partikelgebunden) oder nasse (Regenwasser) Deposition auftreten [Morf et al. 2003; ter Schure et al. 2004]. Zunehmende Evidenzen deuten darauf hin, dass atmosphärische Deposition ein wichtiger Pfad für die Belastung von Böden und pflanzlichen Biota ist [Lake et al. 2011].

Die Analyse von PBDE in der Luft ist kompliziert, da meist eine bedeutende Anzahl anderer Verbindungen mitextrahiert werden. Dadurch werden das Verfahren und die Ergebnisse beeinträchtigt.

Auch sehr selektive Verfahren, auf der Basis von Gaschromatographie-Massenspektrometrie, sind wegen der Degradation schwierig. Dies ist der Grund, weshalb die meisten größeren Luftuntersuchungsstudien das Kongener BDE-209 nicht einschließen [Besis und Samara 2012].

Innenraumluft und Hausstaub

Die PBDE-Belastung von Innenraumluft ist deutlich höher im Vergleich zu Außenluft [Harrad et al. 2010]. PBDE verflüchtigen sich als Additive aus verschiedenen Produkten und gelangen so in die Innenraumluft. Dies wurde bei Computern und Fernsehern [Jones-Otazo et al. 2005], Büro- und Wohnmöbeln in der Innenraumluft, Staub und Trocknerflusen nachgewiesen [Stapleton et al. 2005; Wilford et al. 2005; Harrad et al. 2006]. Laut [ter Schure et al. 2004] tragen Innenraumbelüftungssysteme zu den urbanen diffusen Emissionen bei und sind nur schwer zu kontrollieren. Die atmosphärische PBDE-Belastung in urbanen Gebieten erhöht sich durch diese diffusen Quellen.

In der Studie von [Fromme et al. 2009b] wurde die Belastung von Innenraumluft und Staub mit PBDE in Deutschland untersucht, um die menschliche Exposition zu Ermitteln. Von den neun untersuchten Kongeneren hatten BDE47 (25%), -209 (25%) und -28 (11%) den größten Mediananteil an der gesamten Luftkonzentration der PBDE-Kongener. Einige der anderen untersuchten Kongener überstiegen die Nachweisgrenze in einigen Proben (BDE71, -77, -85, -119, -138, -190). Bei Hausstaub hingegen ist BDE209 das dominierende Kongener mit einem Median von 90% aller Kongener. Die einzelnen Werte reichen von 30 bis 1.460 ng/g, wobei diese hohen Werte auf die starke Verwendung von DecaBDE in Verbraucherprodukten zurückgeführt werden kann [Fromme et al. 2009b]. BDE99 und BDE47 repräsentieren nur je vier und drei Prozent der gesamten PBDE-Konzentration im Hausstaub. Tabelle 11 fasst die wichtigsten Resultate der Studie zusammen. Es konnte in der Studie keine Verbindung zwischen PBDE-Konzentrationen in Hausstaub und Innenraumluft und PBDE-Blutwerten hergestellt werden. Generell ist die Aufnahme von PBDE in Deutschland durch die Pfade Staub und Innenraumluft deutlich geringer als in anderen EU-Ländern und weltweit, siehe auch Abbildung 26.

Tabelle 11: Konzentrationen verschiedener PBDE-Kongener in Innenraumluft und Staub deutscher Haushalte

PBDE-Kongener	Luft (pg/m ³)		Staub (ng/g)	
	Durchschnitt	Medianwert	Durchschnitt	Medianwert
BDE28	5,58	4,21	3,39	0,25
BDE47	19,1	9,39	23,7	9,08
BDE99	9,66	2,65	35,2	12,5
BDE153	1,24	0,27	5,02	2,69*
BDE154	0,62	0,2	3,56	1,62
BDE183	1,40	0,44	9,24	4,26
BDE209	33,3	9,5	354	312
ΣBDE ₉ (BDE 28, 47, 66, 99, 100, 153, 154, 183, 209)	73,1	37,8	438	386

Quelle: In Anlehnung an [Fromme et al. 2009b], S.1130

In Thessaloniki, Griechenland wurde die PBDE-Konzentration von 21 Kongeneren in Klimaanlagefiltern von verschiedenen Innenräumen (Büros, Cafés, Einzelhandel etc.) untersucht. Die Konzentrationen reichten von 84 bis 4.062 ng g⁻¹, der Durchschnittswert war 1.092 ng g⁻¹, BDE209 war das dominierende Kongener. Besonders hohe PBDE-Werte wurden in einem Verlag, Internet Cafés und Elektromärkten gemessen. Dies wird auf den überdurchschnittlichen Einsatz elektronischer Geräte zurückgeführt [Besis et al. 2014]. In schwedischen Elektrorecyclingfabriken wurden mehrere PBDE-Kongener in der Innenraumluft gemessen. Die durchschnittlichen Belastungen liegen bei 1,2 ng m⁻³ (BDE47), 2,6 ng m⁻³ (BDE99), 23,47 ng m⁻³ (BDE153, -154, -183) und 36 ng m⁻³ (BDE209) [Sjodin et al. 2001].

Auch in Innenräumen von Autos treten PBDE in großer Menge in die Luft aus. Die erhöhten Konzentration können sich aus der relativ hohen Innenraumtemperatur und der minimalen Belüftung ergeben [Harrad et al. 2010]. In England wurden durchschnittliche PBDE-Konzentrationen (Σ PBDE) in Autos in Höhe von 34.000 ng g⁻¹ gemessen, wobei die Konzentrationen der Kongener BDE47, -99, -100 und -154 die Konzentrationen in anderen Innenräumen deutlich überschreiten [Stuart et al. 2008]. Bei der Messung von PBDE in 20 Autos wurde festgestellt, dass auch dort die BDE209-Konzentrationen höher als die der anderen Kongener sind. Die durchschnittliche Konzentration betrug 410.000 ng g⁻¹ mit einem maximalen Wert von 2.600.000 ng g⁻¹ und einem minimalen Wert von 12.000 ng g⁻¹ [Stuart et al. 2008].

Außenluft

Ein wichtiger Faktor bei der Messung atmosphärischer PBDE-Konzentrationen ist die Berücksichtigung des DecaBDE-Kongeners BDE209, da es einen hohen Anteil an der Summe aller PBDE-Kongener hat. BDE209 tritt in sehr hohen Konzentrationen auf und dominiert das PBDE-Profil, indem es in manchen Fällen 80% repräsentiert [Venier und Hites 2008].

Sehr hohe atmosphärische PBDE-Konzentrationen wurden in Südchina in der Nähe intensiver industrieller Aktivitäten gemessen. Die Werte reichen vom 7.740 bis 8.860 pg m⁻³. Im Vergleich dazu lag die durchschnittliche Konzentration der Summe aller PBDE mit unter 10 pg m⁻³ in England in 2010 deutlich niedriger. [Birgul et al. 2012] haben in England die atmosphärischen PBDE-Konzentrationen über einen Zeitraum von zehn Jahren gemessen und festgestellt, dass die Konzentrationen zwischen 2001 bis 2003 sowohl in urbanen als auch in ländlichen Gebieten stark zurückgegangen sind. Aufgrund der gemessenen Konzentrationen schließen die Autoren, dass die PBDE-Profile in der Atmosphäre aus primären Emissionen von Produkten stammen, hauptsächlich von C-PentaBDE. Auch die Messung von BDE183 weist darauf hin, dass OctaBDE stark eingesetzt wurde, wenn auch in geringerem Ausmaß als PentaBDE [Birgul et al. 2012]. Berücksichtigt man BDE209 nicht, ist das Kongener BDE47 am stärksten vertreten, gefolgt von BDE99. Beide sind die hauptsächlich Bestandteile von C-PentaBDE (BDE47 macht 38-42% aus und BDE99 45-49%) [La Guardia et al. 2006].

In einer anderen Außenluftstudie hingegen wurde die atmosphärische PentaBDE-Konzentration als geringer im Vergleich zu anderen BDE-Mischungen eingeschätzt. In entlegenen Gebieten in Schweden wurden PentaBDE-Konzentrationen von 4,4 pg m⁻³ gemessen, wobei die Tetra- und PentaBDE-Konzentration zusammen zwischen 100 bis 270 pg m⁻³ lagen [Morf et al. 2003].

In einer weiteren englischen Außenluftstudie wurde regelmäßig an verschiedenen geografischen Standorten PBDE in der Luft über ein Jahr hinweg gemessen. Die Messungen zeigen, dass die Konzentrationen mit zunehmender Entfernung von Städten abnehmen und dass das urbane Umfeld eine Quelle darstellt. Die Konzentrationen reichten von durchschnittlich 2,84 pg m⁻³ in ländlichen Gebieten bis 28,3 pg m⁻³ in stadtnahen Gebieten für die Summe der PBDE-Kongener BDE28, -47-, -99, -100, -153, -154. BDE209 wurde nicht gemessen [Harrad und Hunter 2006].

Im Allgemeinen gibt es wenige Daten zu BDE209 in der Außenluft. In England wird angenommen, dass es mit gemessenen Konzentrationen bis 1.500 pg m^{-3} das dominierende PBDE-Kongener in der Außenluft ist [Harrad 2015].

Boden, Sedimente und Seen

Sedimente und Seen

Wegen der geringen Volatilität und Wasserlöslichkeit lagert sich DecaBDE in aquatischen Kompartimenten und auch anderen Kompartimenten an Partikeln an [BLfU 2014]. Deshalb wird es in Gewässern vorwiegend im Sediment nachgewiesen. Die photolytische Debromierung ist unwahrscheinlich, da Sonnenlicht meist nicht die tieferen Wasserschichten und in das Sediment reicht. Verschiedene Studien konnten die Debromierung von DecaBDE in Wasser nicht nachweisen [ECHA 2012].

In englischen Seen sind die PBDE-Konzentrationen mit denen der Great Lakes vergleichbar, wobei die Konzentration der einzelnen Proben zwischen $9,2$ und $171,5 \text{ pg/L}$ liegt. Ferner wurde in der Studie von [Yang et al. 2014] auch eine Verbindung zwischen der PBDE-Konzentration und den saisonalen Begebenheiten nachgewiesen. Die Konzentrationen sind in kälteren als in wärmeren Monaten höher. Die Messungen wurden jedoch vier Jahre nach der Beschränkung der Anwendung von Penta- und OctaBDE durchgeführt, wodurch keine deutliche Abnahme der Konzentrationen identifiziert wurde.

Boden

Die Kongenere der PentaBDE-Mischung akkumulieren in Böden durch die atmosphärische Deposition. Umweltverteilungsmuster und Transportmodelle legen die Vermutung nahe, dass Böden eine der hauptsächlichen Senken für PBDE sind. Studien indizieren, dass PBDE-Konzentrationen in Böden nahe Industrieanlagen, in denen PBDE verwendet werden, hoch sind. Trotz dürftiger Datenlage wird angenommen, dass die Konzentration in Böden um relevante Industrieanlagen und im städtischen Bereich vergleichsweise hoch liegen (siehe [Mueller et al. 2006]). In einer Übersichtsstudie norwegischer und englischer Böden wurden PBDE-Konzentrationen zwischen 65 und $12.000 \text{ ng kg}^{-1}$ Trockengewicht beobachtet [Hassanin et al. 2004]. In England wurden in verschiedenen Studien bereits die Konzentrationen der Kongenere BDE47, -99, -183 und -209 untersucht. Die höchsten Konzentrationen wurden für BDE99 ($3,4$ bis 7.600 ng/kg Trockengewicht) gemessen, gefolgt von BDE183 (unter $4,5$ bis 7.000 ng/kg Trockengewicht) und BDE47 (5 bis 4.900 ng/kg Trockengewicht). Wurde BDE209 zusätzlich gemessen, dominierte dies in der Konzentration an der Messstelle (140 bis 4.100 ng/kg Trockengewicht) [Harrad 2015].

Pflanzliche Biota

Im Gegensatz zu tierischen Biota gibt es für die Relevanz von PBDE in pflanzlichen Biota deutlich weniger Studien. Einige Studien wurden bezüglich der Aufnahme von PBDE durch Pflanzen über den Boden durchgeführt [Mueller et al. 2006; Huang et al. 2010; Vrkoslavova et al. 2010; Lu et al. 2013]. Nachdem von Mitte der 80er Jahre bis Ende der 90er Jahre in städtischen Gebieten (bei London) erhöhte PBDE-Konzentrationen in der Vegetation gemessen wurden, nehmen diese seit den 2000er Jahren wieder ab [Hassanin et al. 2005]. Es wird angenommen, dass die pflanzliche Biota die Kontamination der atmosphärischen Gasphase widerspiegeln ([Simonich und Hites 1995; Moeckel et al. 2008]). Wird eine Verringerung der PBDE-Konzentrationen in Pflanzen festgestellt, kann angenommen werden, dass auch die atmosphärische Belastung gesunken ist [Birgul et al. 2012].

[Vrkoslavova et al. 2010] haben die Aufnahme von PBDE durch Pflanzen untersucht um festzustellen, ob sie diese POPs akkumulieren und translozieren. Tabak- (*Nicotiana tabacum*) und Schwarzer Nachtschatten (*Solanum nigrum*), zwei übliche Indikatorpflanzen, wurden in mit PBDE belastetem Klärschlamm eingetopft. Nach sechs Monaten Wachstumsphase wurden zwischen $15,4 \text{ ng g}^{-1}$ und

76,6 ng g⁻¹ Trockengewicht der PBDE-Kongener BDE 47, 99 und 100 in beiden Pflanzentypen akkumuliert. Das DecaBDE-Kongener BDE 209 wurde nur in der Tabakpflanze mit einer Konzentration von 116,8 ng g⁻¹ Trockengewicht gemessen. Die Konzentrationen aller Kongener in der Tabakpflanze waren nahezu 10-mal höher als im Schwarzen Nachtschatten. Daraus schließen [Vrkoslavova et al. 2010], dass die Höhe der PBDE-Aufnahme pflanzenartenabhängig ist, wobei nach wie vor Forschungsbedarf bezüglich des Mechanismus der Akkumulation besteht.

PentaBDE

[Mueller et al. 2006] haben PentaBDE-Konzentrationen in Höhe von <5 µg kg⁻¹ in Pflanzengewebe (Zucchini und Rettich) gemessen, die über den Boden aufgenommen wurden. Außerdem zeigte sich, dass Pflanzen in Monokulturen deutlich geringere PBDE-Konzentrationen als Mischkulturen aufweisen. Die Autoren schließen daraus, dass die Nahrungsaufnahme von kontaminiertem Pflanzengewebe ein wichtiger Expositionspfad sein kann.

DecaBDE

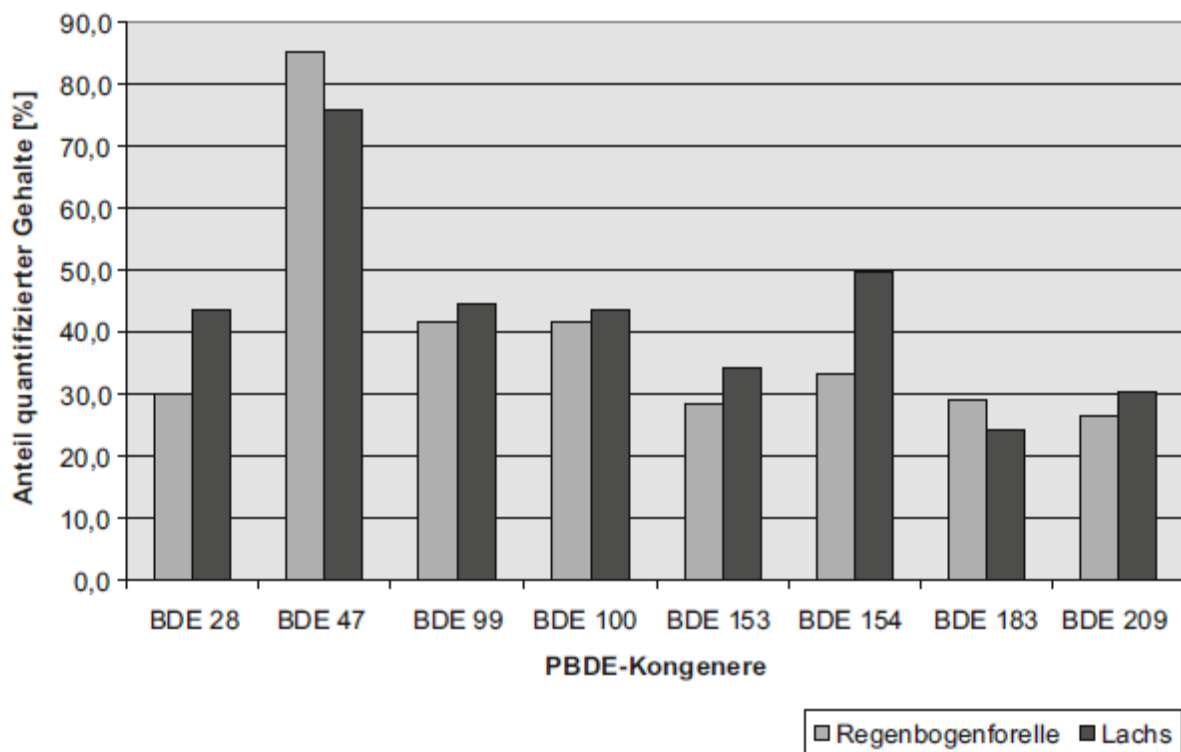
Auch [Huang et al. 2010] haben die Bodenaufnahme von DecaBDE durch sechs verschiedene Pflanzen (Weidelgras, Luzerne, (Sommer-) Kürbis, Mais und Rettich) untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Aufnahme vom Kongener BDE209 aus dem Boden durch Pflanzen mit dem Lipidgehalt der Wurzeln positiv korreliert. Außerdem wurden 19 niedriger bromierte PBDE von Di- bis NonaBDE sowohl in den Pflanzen als auch im Boden gemessen. Demnach findet innerhalb des Pflanzen-Boden-Systems die Degradation von DecaBDE statt. Die untersuchten Pflanzen weisen höhere Penta- bis DiBDE-Konzentrationen auf als der Boden. Daraus kann nicht eindeutig geschlossen werden, ob eine stärkere Debromierung innerhalb der Pflanzen stattfindet, oder niedriger bromierte PBDE eher aufgenommen werden [Huang et al. 2010]. Die stärkere Akkumulation von BDE209 in Pflanzentrieben kann aus der Kombination der Aufnahme über den Boden und der Blätter über die Luft resultieren.

Tierische Biota

Die „Risk Profiles“ von Penta- und OctaBDE geben eine umfassende Übersicht der PBDE Konzentrationen, die in tierischen Biota nachgewiesen wurden (siehe [UNEP 2006a, 2007]) Auch für DecaBDE wurden diese Informationen im „Draft risk management evaluation: decabromodiphenyl ether“ zusammengefasst [UNEP 2015a]). Generell können PBDE über die Pflanzen in die Nahrungskette und in Tiere gelangen, wo sie sich hauptsächlich in Fettgewebe anreichern. [Pirard und De Pauw 2007] haben beispielsweise nachgewiesen, dass PBDE, die sich in der Leber und dem Bauchfett von Hühnern angereichert haben, in die Eier übertragen werden. Auch das DecaBDE-Kongener BDE209 reichert sich im Fett von Kühen an., Dort wird es zu niedriger bromierten Kongeneren degradiert und somit durch den Konsum von Rindfleisch vom Menschen aufgenommen werden kann [Kierkegaard et al. 2007].

In Deutschland werden seit 2003 durch das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) verschiedene Schadstoffe in Lebensmitteln durch eine fortlaufende Lebensmittelüberwachung untersucht. Im Jahr 2013 waren bromierte Flammschutzmittel ein Schwerpunktthema, wobei PBDE in Regenbogenforellen und Lachs untersucht wurden. In den Jahren 2004 und 2010 wurde die Belastungssituation von sowohl Salzwasser- als auch Süßwasserfischen mit verschiedenen PBDE-Kongeneren untersucht. Das PBDE-Kongener BDE-47 wurde, wenn auch in geringer Belastung, am häufigsten quantifiziert [BVL 2013a]. In 2012 war in Regenbogenforellen die Kongener-Reihenfolge BDE-47 (85%), BDE-99 (41,7%), BDE-154 (33,3%) und BDE-28 (30,0%). In Lachsen war die Kongener-Reihenfolge BDE-47 (75,8%), BDE-154 (49,5%), BDE-99 (44,4%), BDE-28 (43,4%) und BDE-209 (30%). Für die Regenbogenforelle lagen die mittleren BDE-47 Gehalte (Median) bei 0,10 µg/kg Angebotsform und für den Lachs bei 0,11 µg/kg Angebotsform. Die folgende Abbildung 25 gibt eine Übersicht der Häufigkeitsverteilung der einzelnen Kongener in den beiden Fischen.

Abbildung 25 Häufigkeitsverteilung der PBDE-Kongenere in der BVL-Lebensmittelüberwachung



Quelle: [BVL 2013a]

Eine in Großbritannien durchgeführte Studie hat das Verhältnis zwischen mit PBDE kontaminierten Böden, Weidegras und Kuhmilch darauf weidender Kühe untersucht [Lake et al. 2011]. Dabei wurde überprüft, ob sich in Überflutungsgebieten eines mit PBDE-belasteten Flusses die Kontamination von 7 BDE Kongeneren (28, 47, 99, 100, 153, 154, und 183) auf den Boden, das Weidegras und die Kuhmilch überträgt. Hierbei wurde festgestellt, dass die BDE-Kongenere grundsätzlich in hoher Konzentration im Boden enthalten sind und in überfluteten Böden in vergleichsweise höheren Konzentrationen vorliegen (770 vs 280 ng/kg TS). Diese höheren Konzentrationen sind allerdings nicht im Weidegras reflektiert, was darauf hinweist, dass keine relevante Aufnahme über den Pfad Boden-Pflanze stattfindet. Auch in den Kühen, die auf den Überflutungsgebieten weideten, wurden keine erhöhten Werte gefunden. Dies erklären die Autoren damit, dass diese Kühe auch auf nicht überfluteten Gebieten weideten und erhebliche Mengen anderen Futters zugefüttert wurden. In allen Weidegras- und Bodenproben herrscht das gleiche Verhältnis von BDE47 zu BDE99 wie in der kommerziellen PentabDE-Mischung (Bromkal 70-5DE). Daraus wird geschlossen, dass es wenig Unterschied zwischen Quellen-Pfad-Transfermechanismen dieser beiden Kongenere gibt, obwohl sie sehr unterschiedliche physiko-chemische Eigenschaften aufweisen. In der Milch verändert sich das Verhältnis, woraus auf unterschiedliche Transferraten der Kongenere bei der Aufnahme in die Kuh geschlossen wird (siehe [Lake et al. 2011]).

Mensch

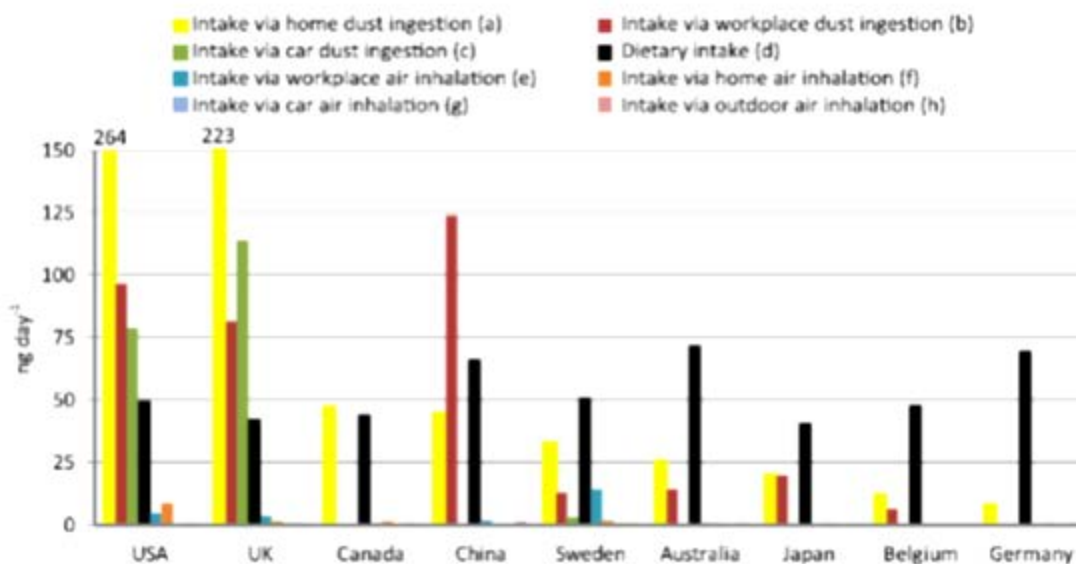
Verschiedene Arten der Humanexposition für PBDE sind bekannt. Zu diesen zählen Nahrungsaufnahme, Inhalation kontaminierter Luft, Aufnahme von Staub insbesondere von Hausstaub und dermale Aufnahme. Generell befinden sich die größten Expositionsquellen an Arbeitsplätzen, z.B. durch die Anwendung von BFRs oder durch die Inhalation von Innenraumluft [Besis und Samara 2012]. Allerdings wird die Inhalation von PBDE als weniger relevant für die Humanexposition gesehen [Jones-Otazo et al. 2005; Frederiksen et al. 2009; Harrad et al. 2010]. Die einzelnen Pfade und deren

Bedeutung für die Belastung des Menschen mit PBDE können sich je nach Verbindung/Zusammensetzung und Individuen bereits innerhalb einer Region unterscheiden [Covaci et al. 2011].

Gesundheitlichen Auswirkungen von PCBs wurden bereits vor Jahren festgestellt. Auch für die PBDE-Kongeneren sind mehrere gesundheitliche Effekte bekannt. Mehrere Autoren haben festgestellt, dass PBDE eine strukturelle Ähnlichkeit zu Schilddrüsen-Hormonen aufweisen und dadurch als endokrine Disruptoren fungieren ([Hooper und McDonald 2000; Darnerud et al. 2001; Kuriyama et al. 2007; Tseng et al. 2008; Meeker et al. 2009]). In zahlreichen weiteren Studien wurden verschiedene negative Auswirkungen von PBDE auf die menschliche Gesundheit berichtet ([Lilienthal et al. 2006; Main et al. 2007; Lee et al. 2008; Lim et al. 2008; Turyk et al. 2008; Meeker et al. 2009; Chao et al. 2010; Harley et al. 2010; Herbstman et al. 2010; Casals-Casas und Desvergne 2011; Besis und Samara 2012; Eskenazi et al. 2013]).

In Deutschland wurden vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) von 2001 bis 2004 Muttermilchproben bundesweit auf ihre Belastung von neun PBDE-Kongeneren (BDE-28, -47, -66, -99, -100, -153, -154, -183 und -209) untersucht. Insgesamt lag der Mittelwert der Summe der 9 Kongenere bei 2,49 ng/g Milchfett. Dieser Belastungswert liegt im Vergleich mit anderen Ländern im unteren Bereich [Vieth et al. 2005]. Zum Vergleich liegen die Werte aus Nordamerika mit Mittelwerten zwischen 22 bis 73 ng/g Milchfett um das 10- bis 30fache höher als in Deutschland. In Europa unterscheidet sich die Belastungsreihenfolge der Kongenere BDE 47 > 153 > 99 > 100 nicht. Sie ist innerhalb Europas identisch, was ein Hinweis für ähnliche Expositionsquellen ist. Generell kann davon ausgegangen werden, dass in Deutschland keine gesundheitlichen Risiken für gestillte Säuglinge durch PBDE bestehen [Vieth et al. 2005].

Abbildung 26 Tägliche PBDE-Aufnahme durch Inhalation von Luft und Staub Erwachsener in verschiedenen Ländern im Vergleich zur Aufnahme über die Nahrung in verschiedenen Ländern



Quelle: [Besis und Samara 2012]

3.3.2.3 Zeitreihen und Trends

Luft

[Abbasi et al. 2015] nehmen an, dass die PBDE-Belastung der Luft in den nächsten Jahren proportional zum Vorkommen in Produkten sinken wird und, dass im Vergleich zu den primären Emissionsquellen die sekundären PBDE-Emissionen aus kontaminierten Böden und Oberflächengewässern vernachlässigbar sind.

Für die USA und Kanada wird davon ausgegangen, dass im besten Fall die Abnahme der PBDE-Luftkonzentration 2-15 Prozent pro Jahr beträgt. Hierbei ist der Rückgang insbesondere auf die Abnahme der Penta- und Octa-BDE zurückzuführen [Abbasi et al. 2015]. Trendmessungen aus der „Great Lakes“ Region zeigen einen deutlichen Rückgang der Penta-BDE-Kongeneren (BDE 47 und 99 zwischen 2005 und 2009 sowie eine Abnahme der Deca-BDE-Konzentration von 2005 bis 2009) in der Luft [Salamova und Hites 2011].

In Europa hat die PentaBDE-Luftbelastung stark abgenommen. Für die verschiedene Kongeneren (BDE- 28, -47, 49, -99, -100, -153, -154, -183) haben sich die Hintergrundkonzentration in der Luft um eine Eliminationshalbwertszeit von $2,2 \pm 0,4$ Jahren zwischen 2000 und 2008 verringert [Schuster et al. 2010]. Auch in einer weiteren Studie wurde an Standorten in England festgestellt, dass die PBDE-Luftkonzentrationen während den 2000ern um Eliminationshalbwertszeit von 2,0 und 3,5 Jahren abgenommen haben. Gleichzeitig war aber auch an anderen Standorten in derselben Studie keine Abnahme der atmosphärischen PentaBDE-Konzentration messbar [Birgul et al. 2012].

Boden

Bodenvergleichsproben haben eine deutliche Abnahme der PentaBDE-Konzentrationen in England und Norwegen zwischen 1998 und 2008 gezeigt [Schuster et al. 2011]. Andere Bodenkonzentrationen in Schottland haben gezeigt, dass die Summe der PBDE-Kongeneren zwischen 1999 und 2007 um 44% abgenommen hat, während sie zwischen 1990 und 1999 um 66% zugenommen hatten. Der Anteil von BDE-183 im Boden war mit 30,9% von allen gemessenen PBDE-Kongeneren in 2007 deutlich höher als 1999 wo er 5,8% betrug. [Zhang et al. 2014] können nicht eindeutig schlussfolgern, ob die Fülle an den Kongeneren BDE-47, -99 und -183 in Böden am Emissionstrend liegt oder an ihrer Persistenz in diesem Kompartiment.

Sediment

Bei der Trenduntersuchung von Sedimenten sieben englischer Seen wurden in den 1990er und 2000er Jahren die höchsten PBDE-Konzentrationen gemessen. Teilweise kann eine Abnahme ab der Begrenzung des PentaBDE Einsatzes in 2004 festgestellt werden. Generell aber ist der Trend für die dominierenden Penta- und OctaBDE-Kongeneren nicht einheitlich. An manchen Standorten nehmen bestimmte PBDE noch zu. Insbesondere für BDE209 kann davon ausgegangen werden, dass die Höchstkonzentrationen noch nicht erreicht sind. Seit dem ersten Auftreten von BDE-209 um 1960 konnte keine Abnahme gemessen werden [Yang et al. 2016]. Die BDE-183-Konzentrationen in den Sedimenten waren durchgehend geringer als die von BDE-209. Von [Yang et al. 2016] wird geschlossen, dass die Umweltbelastung in Sedimenten mit OctaBDE nicht entscheidend gesunken ist.

Pflanzliche Biota

In einer Trendstudie haben [Hassanin et al. 2005] die PBDE-Belastungen in englischem Gras über den Zeitraum von 1930 bis 2004 betrachtet. Die höchsten Werte wurden für die Summe der untersuchten Kongeneren in den 1980er und -90er Jahren gemessen (höchster Wert in 1999). Seitdem nehmen die Gehalte ab. Die Konzentrationen variieren deutlich um den Faktor 120 zwischen 10 und 1.200 pg/g, wobei die Kongeneren BDE- 28, 47, 49, 99, 100, 153, 154, und 183 am häufigsten gemessen wurden. Insgesamt nahm die Konzentration zwischen 1999 und 2004 um 75% ab.

Tierische Biota und Mensch

Die PBDE-Konzentrationen sowohl im Menschen als auch in tierischen Biota unterliegen i.d.R. ansteigenden Trends [Hites 2004; Pulkrabova et al. 2009].

3.3.3 Diskussion der Zusammenhänge

Ursache der Umweltbelastung (Quellen)

Es gibt keine natürlichen PBDE Quellen. Die Ursache der Belastung von Mensch und Umwelt mit PBDE liegt in der globalen Verwendung von kommerziellen PBDE-Mischungen in erheblichen Mengen bis in die Gegenwart. PBDE wurden aus der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von PBDE-haltigen Produkten sowie dem Umgang mit den resultierenden Abfällen in die Umwelt eingetragen. Sie kommen weit verbreitet in den Umweltkompartimenten vor.

Die wichtigsten technischen PBDE-Gemische sind kommerziell verfügbares PentaBDE, OctaBDE und DecaBDE. Das Inverkehrbringen von PentaBDE und OctaBDE ist seit 2004 in der EU verboten. Kommerzielle Penta- und OctaBDE-Mischungen werden daher bereits seit längerem nicht mehr verwendet. Die meisten gebrauchten Penta- und OctaBDE-haltigen Produkte sind bereits in der Vergangenheit als Abfall angefallen und behandelt/entsorgt worden. Es ist nicht zu erwarten, dass Penta- und OctaBDE in größeren Mengen noch in Recyclaten und recycelten Erzeugnissen vorkommt. Die Relevanz in der Technosphäre wird in den kommenden Jahren noch weiter sinken. DecaBDE wird fortgesetzt als Flammschutzmittel bei Elektro- und Elektronikgeräten und Textilien in großem Umfang eingesetzt, wobei die Verwendungsmengen in Europa bereits deutlich zurückgehen. Dies trägt zur andauernden Emission von DecaBDE, und durch abiotische und biotische Debromierung, zum fortgesetzten Eintrag niedriger chlorierter BDE in die Umwelt bei. Emissionsquellen der Technosphäre sind insbesondere Herstellung, Lagerung, Transport und Verwendung von DecaBDE und DecaBDE-haltigen Produkten, Abfällen und Recyclaten. Da DecaBDE bereits als POP-Kandidat zur Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen vorgeschlagen ist, kann angenommen werden, dass die Relevanz in den kommenden Jahren weiter sinken wird.

Status der Umweltbelastung

Die Gegenwart von PBDE in sowohl biotischen als auch abiotischen Proben belegt ihr ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt. Verschiedene Kongenere wurden in Luft, Klärschlamm, Sedimenten, Böden, Wasser, aquatischen Organismen (Wale, Delphine, Robben und Fischen), Vögeln (die sich von Fischen ernähren), Raubvögeln, menschlichem Blut, Fettgewebe und Muttermilch nachgewiesen. In biotischen Proben wurden mehrheitlich nieder-bromierte Penta- und OctaBDE Kongenere nachgewiesen. Ursachen hierfür sind wahrscheinlich die hohe Bioverfügbarkeit, ihr Potenzial für Bioakkumulation sowie die Degradation höher bromierter BDEs zu niedriger bromierten Verbindungen (Debromierung). Bei der Debromierung von DecaBDE in der Umwelt entstehen toxisch und bioakkumulativ kritischere Kongenere.

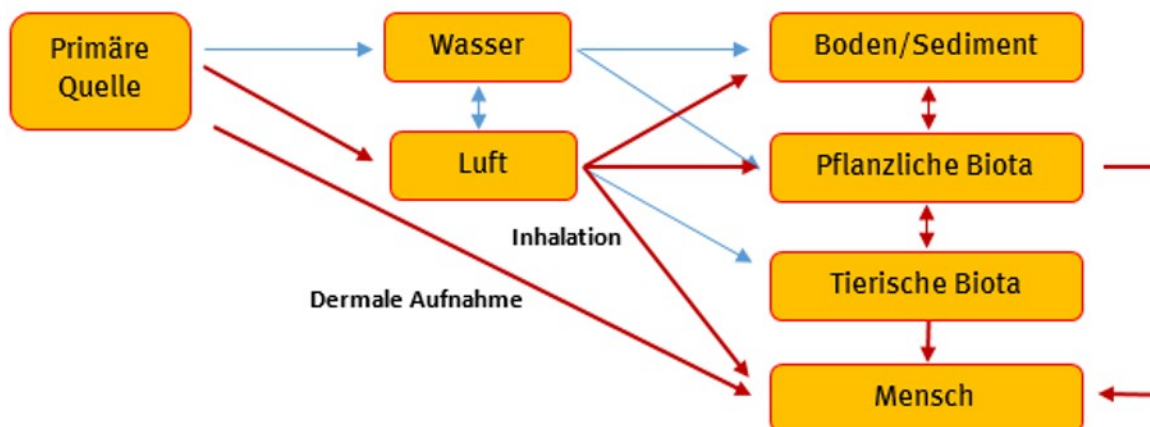
Im bayerischen Alpenraum wurde festgestellt, dass die PBDE-Depositionsraten in den Jahren 2008 bis 2010 deutlich höher (Faktor 1,5 bis 2,5) als in den Jahren 2005 bis 2007 waren. Es wird allerdings generell angenommen, dass die PBDE-Belastung der Luft in den nächsten Jahren proportional zum Vorkommen in Produkten sinken wird und, dass im Vergleich zu den primären Emissionsquellen die sekundären PBDE-Emissionen aus kontaminierten Böden und Oberflächengewässern vernachlässigbar sind. Es wird angenommen, dass die pflanzliche Biota die Kontamination der atmosphärischen Gasphase widerspiegelt. Pflanzen nehmen PBDE auch über den Boden auf. Untersuchungen zum Aufnahmemechanismus von PBDE bei Pflanzen weisen auf artspezifische Unterschiede hin. Die Nahrungsaufnahme von kontaminiertem Pflanzengewebe kann ein wichtiger Expositionspfad sein. Generell können PBDE über die Pflanzen in die Nahrungskette und in Tiere gelangen, wo sie sich hauptsächlich in Fettgewebe anreichern.

Verschiedene Arten der Humanexposition für PBDE sind bekannt. Zu diesen zählen Nahrungsaufnahme, Inhalation kontaminierter Luft, Aufnahme von Staub insbesondere von Hausstaub und dermale Aufnahme. Die hauptsächliche Exposition des Menschen erfolgt durch die Aufnahme von Nahrungsmitteln sowie über Produkte, die PBDE enthalten. Insbesondere Nahrungsmittel, die einen hohen Fettgehalt aufweisen wie z.B. Fisch, Fleisch oder Milchprodukte, enthalten erhöhte PBDE-Konzentrationen.

Aus Erzeugnissen und Abfällen können Partikel entstehen oder ausgewaschen werden oder PBDE verflüchtigen sich während der Nutzungs- und Abfallphase. Inhalation von Innenraumluft, von Staub und direkter Hautkontakt führen zur Aufnahme von PBDE in den menschlichen Organismus. Die Exposition über Innenraumluft kann bei besonderen Expositionssituationen (z.B. am Arbeitsplatz, in Elektromärkten oder Elektrorecyclinganlagen) relevant sein. Die einzelnen Pfade und deren Bedeutung für die Belastung des Menschen mit PBDE können sich je nach Verbindung/Zusammensetzung und Individuen bereits innerhalb einer Region unterscheiden. Die Aufnahme von PBDE in Deutschland durch die Pfade Staub und Innenraumluft scheint deutlich geringer zu sein als in anderen EU-Ländern und weltweit.

Abbildung 27 zeigt eine schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für PBDE ausgehend von den primären Quellen der Technosphäre. Die nach derzeitigem Erkenntnisstand wichtigsten Pfade für die Aufnahme durch den Menschen sind durch rote Pfeile dargestellt.

Abbildung 27 Schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für PBDE; wichtigste Pfade für die Aufnahme durch den Menschen durch rote Pfeile dargestellt



Forschungsbedarf/Handlungsbedarf

- Im Allgemeinen gibt es wenige Daten zum Vorkommen und der Degradation von BDE209 in der Außenluft (in diesem Zusammenhang besteht auch Bedarf für geeignete Messmethoden).
- Durchführung weiterer Studien zum Vorkommen und Verhalten von PBDEs in Oberflächengewässern, Klärschlamm und Boden.
- Aufnahme von PBDE durch Pflanzen und deren Rolle für den Eintrag in die Nahrungskette.
- Zeitliche Entwicklung der Belastung von Umwelt und Mensch (ansteigende Trends in tierischen Biota und Mensch vs. rückläufigen Trends in Luft, Pflanzen und anderen Kompartimenten (mit Einschränkungen für DecaBDE)).

3.4 Wissensstand HBCD

3.4.1 Hintergrundinformationen

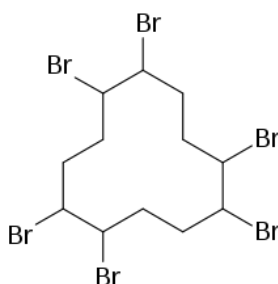
POP-Status

HBCD ist als POP unter dem Stockholmer Übereinkommen in Anhang A (Eliminierung) mit einer spezifischen Ausnahme für die Verwendung in EPS und XPS im Bausektor gelistet. Der Beschluss der Stockholm-Konvention zu HBCD ermöglicht eine fünfjährige Ausnahme für den Einsatz von HBCD als Flammschutzmittel in Dämmplatten für Gebäude. Bis zum 26. November 2014 musste die Umsetzung durch die Vertragsparteien erfolgt sein. Um die bereits früher nach REACH festgesetzte Frist einer zulassungsfreien Verwendung von HBCD bis 21. August 2015 nicht durch die Vorgabe der Stockholm-Konvention zu verkürzen, hat die Europäische Kommission für HBCD ein befristetes Aussetzen (Opt Out) der Konventionsregeln bei den Vereinten Nationen registriert. Laut der europäischen Chemikalienverordnung REACH darf der Stoff seit August 2015 im Europäischen Wirtschaftsraum nur noch mit einer Zulassung verwendet werden. Diese wurde einem Firmenkonsortium zum Einsatz von HBCD in Dämmstoffen aus EPS bis zum 21. August 2017 gewährt¹⁶.

Chemische Identität

Chemische Formel:	HBCD	$C_{12}H_{18}Br_6$
CAS-Nummer:	HBCD	25637-99-4 ¹⁷
molare Masse	HBCD	641,73 g/mol

Abbildung 28 Strukturformel HBCD



Von HBCD existieren 16 Isomere, die sich in der räumlichen Anordnung der sechs kovalent gebundenen Brom-Substituenten unterscheiden (siehe Abbildung 28). In technischen Produkten kommen vor allem das α -, das β - und das γ -Isomer vor. Es wird zwischen hoch- und niedrigschmelzendem HBCD unterschieden. Die Verteilung der α , β und γ Isomere in technischem HBCD variiert zwischen 70-95% γ -HBCD und 5-30% α - und β -HBCD [Posner et al. 2010]. Jedes dieser Stereoisomere hat eine eigene CAS Nummer (α -HBCD, CAS No: 134237-50-6; β -HBCD, CAS No: 134237-51-7; γ -HBCD, CAS No: 134237-52-8). Niedrigschmelzendes HBCD enthält 70-80% γ Isomer und 20-30% α - und β Isomere. Hochschmelzendes HBCD enthält 90% oder mehr γ Isomer. Zwei weitere Isomere, δ -HBCD und ϵ -HBCD, wurden ebenfalls in kommerziellem HBCD in Konzentrationen von 0,5% bzw. 0,3% nachgewiesen. Kommerzielles HBCD liegt als weißer Feststoff vor.

Kommerzielles HBCD hat einen $\log K_{ow}$ von 5,625 und ist lipophil. Die Wasserlöslichkeit ist dementsprechend gering (46,3 $\mu\text{g/l}$ in Salzwasser; 65,6 $\mu\text{g/l}$ in Süßwasser at 20°C auf Grundlage der Summe der Wasserlöslichkeiten der einzelnen Isomere. Die Löslichkeit der Isomere ist unterschiedlich und reicht von 2,4 $\mu\text{g/l}$ für γ -HBCD bis 48 $\mu\text{g/l}$ für α -HBCD in Süßwasser bei 20 °C (siehe [UNEP 2010a]).

¹⁶ Siehe auch <https://www.umweltbundesamt.de/service/uba-fragen/welche-chemikalienrechtlichen-vorschriften-gelten-2>

¹⁷ Es gibt eine weitere CAS Nummer für die selbe Substanz: 3194-55-6

Detaillierte Informationen zur chemischen Charakterisierung von HBCD ist im unter dem Stockholmer Übereinkommen ausgearbeiteten Risk Profile verfügbar (siehe [UNEP 2010a]).

Status in der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

In der Stoffliste der POP-Dioxin-Datenbank ist HBCD nicht aufgeführt. Es konnten keine Datensätze für HBCD gefunden werden.

Relevanz in der Technosphäre

HBCD wird und wurde global und in der EU in erheblichen Mengen hergestellt und verwendet. [Potrykus et al. 2015] zeigt den geschätzten HBCD Verbrauch in t in der EU in den relevanten Anwendungen für den Zeitraum von 1988 bis 2010 (siehe Tabelle 28 [Potrykus et al. 2015]). Alternativen für die Verwendung von HBCD sind vorhanden. Aufgrund von aktuellen Beschränkungen wird HBCD in seiner Hauptanwendung in EPS und XPS durch ein polymeres bromhaltiges Flammenschutzmittel ersetzt. Aktuell gehen die Verwendungsmengen deutlich zurück. HBCD wird in Europa noch immer in beträchtlichen Mengen verkauft. EFRA-Mitglieder haben in Europa in 2014 eine Menge zwischen 5.000 und 7.500 Tonnen verkauft. In den Vorjahren lagen die jährlichen Verkaufsmengen zwischen 10.000 und 12.500 Tonnen. (siehe [VECAP 2014]). Die von 1988 bis einschließlich 2015 insgesamt in Europa verwendete Menge beträgt etwa 210.000 Tonnen.

Global wurde HBCD seit den 1960er Jahren verwendet. Die Hauptanwendung als Flammenschutzmittel in geschäumten Dämmstoffplatten begann in den 1980er Jahren [UNEP 2010a]. Die erste nachgewiesene Verwendung fand 1957 bei einem Einfamilienhaus in Berlin statt (siehe [Dämmstoffindustrie 2013a]). HBCD wird ausschließlich als additives Flammenschutzmittel eingesetzt [IOM 2008], welches nicht an die Kunststoffmatrix gebunden ist. Die Hauptanwendung fand in der Kunststoff- und Textilindustrie statt. HBCD kann allein oder in Kombination mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden, wie z.B. Antimontrioxid und Decabromodiphenylether. Typische HBCD Gehalte von in Deutschland verwendeten Produkten liegen bei 0,7% für EPS bzw. bei 1,5% für XPS und bei 4% für HIPS und etwa 8% bei behandelten Textilien (siehe [Potrykus et al. 2015]).

HBCD wurde in vier wichtigen Produkttypen verwendet: XPS, EPS, HIPS (High Impact Polystyrol) und Polymerdispersion für Textilien. Der Haupteinsatz von HBCD (90%) erfolgte auf EU-Ebene in EPS und XPS im Bauwesen. Etwa 2% des Gesamtverbrauchs von HBCD war in HIPS für elektronische Produkte und Artikel. Die verbleibende Menge von etwa 6% erfolgte in EPS und XPS für Verpackungen und Dämmplatten von Transportfahrzeugen. Etwa 2% wurde in Textilbeschichtung für Möbelbezugstoffe, Matratzen, Vorhänge, Wandverkleidungen und Heimtextilien verwendet (siehe [ECB 2008] und [CPAN 2010]). In Deutschland beschränkte sich die Anwendung von HBCD in Möbelbezugstoffen, Matratzen, Vorhängen, Wandverkleidungen etc. insbesondere auf den institutionellen Bereich (Theater, Konzertsäle, Kinos, sonstige Versammlungsstätten etc.) (siehe [Potrykus et al. 2015]).

In Deutschland ist die wichtigste und am längsten andauernde Verwendung, in der erhebliche Mengen an HBCD eingesetzt wurden, die Verwendung für EPS und XPS im Baubereich. Schätzungen zufolge lagen die verwendeten Mengen in 2012 bei ca. 2.700 t. Seit 2013 wurde HBCD auch in dieser Anwendung substituiert und sollte bis August 2015 vollständig ersetzt werden. In HIPS im Elektrobereich findet keine Verwendung mehr statt. Im Textilbereich wurde die Verwendung 2007 eingestellt. Weitere Details zur Herstellung und Verwendung von HBCD finden sich in [Potrykus et al. 2015].

Auf Grundlage früherer, aktueller und prognostizierter Verwendungsmengen und Emissionen lässt sich schätzen, welche HBCD-Mengen bereits als Abfall angefallen sind bzw. künftig als Abfall anfallen werden. Berechnungen und Abschätzungen für Deutschland zeigen, dass der weitaus größte Anteil HBCD-haltigen Abfalls erst in Zukunft anfallen wird. Insbesondere sind hier die Anwendung im Baubereich, mit vergleichsweise hohen Verwendungsmengen und sehr langen Produktlebenszeiten,

entscheidend. In anderen EPS und XPS relevanten Anwendungen, die vom Verpackungsbereich dominiert werden, wird HBCD in Deutschland bereits nicht mehr eingesetzt. In diesem Bereich kann HBCD durch Importe nach Deutschland in Abfallströme gelangen. Ähnliches gilt für die Verwendung von HBCD in HIPS für den Elektrobereich. Es liegen keine konkreten Informationen vor, dass HBCD hier noch verwendet wird.

Es ist davon auszugehen, dass HBCD in Deutschland schon seit 2007 nicht mehr im Textilbereich eingesetzt wird. Bereits in den Jahren davor sind die Verwendungsmengen zurückgegangen. Entsprechende Produkte dürften daher im Abfall mittelfristig von sehr begrenzter Relevanz sein.

Abschätzungen zum Aufkommen von HBCD-Mengen in Abfällen verdeutlichen, dass die überwiegende Menge des verwendeten HBCD noch in Produkten im Umlauf ist und in Zukunft in die Abfallströme gelangen wird (siehe Tabelle 32 in [Potrykus et al. 2015]). Insbesondere gilt das für EPS- und XPS-Schäume, die im Baubereich eingesetzt wurden: Einerseits aufgrund ihrer hohen Lebensdauer (50 +/- 25 Jahre) und andererseits aufgrund der hohen Verwendungsmengen von HBCD für diesen Bereich (bis einschließlich 2015 insgesamt über 60.000 t).

Die mit Abstand größten HBCD-Abfallmengen werden künftig aus dem Baubereich anfallen. Je nach Lebensdauer behandelter Produkte und dem Zeitpunkt des Einsatzes lässt sich schätzen, wie sich das jährliche Aufkommen an HBCD im Laufe der Zeit verändert und in welchen Mengen HBCD in entsprechenden Abfällen in Zukunft anfallen wird. Eine Abschätzung für das jährliche Aufkommen von HBCD in EPS und XPS Abfällen aus dem Baubereich ist in [Potrykus et al. 2015] dargestellt (2014 HBCD in EPS und XPS Abfällen ca. 200 t/a; Maximum etwa 2.050: ca. 1.400 t/a; siehe Abbildung 29.

Trotz der Substitution von HBCD und zurückgehender Verwendungsmengen ist HBCD, insbesondere in auf dem Markt befindlichen Produkten (v.a. EPS und XPS Dämmstoffe im Baubereich) und in aktuell und künftig anfallenden Abfällen, von hoher Relevanz. In Deutschland verwendete Mengen in den relevanten Anwendungen sind in [Potrykus et al. 2015] für die Zeit von 1988 bis 2016 dargestellt (siehe Tabelle 31 in [Potrykus et al. 2015]. HBCD wurde überwiegend in Produkten (Gebäudedämmstoffe) mit sehr langer Lebensdauer eingesetzt.

Selbst wenn HBCD nicht mehr eingesetzt wird, kann das Vorkommen der entsprechenden Produkte in den Abfallströmen je nach Lebensdauer noch lange in der Zukunft von Bedeutung sein. Die Bedeutung von EPS/XPS Anwendungen außerhalb des Baubereichs, HIPS im Elektrobereich und Polymerdispersionen im Textilbereich ist allerdings irrelevant bzw. vergleichsweise gering, verglichen mit den EPS/XPS Anwendungen im Baubereich.

Weitere Details zur Relevanz von HBCD in der Technosphäre finden sich in [Potrykus et al. 2015].

Relevanz in der Umwelt

HBCD wurde aus der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von HBCD haltigen Produkten sowie dem Umgang mit den resultierenden Abfällen in die Umwelt eingetragen und kommt weit verbreitet in den Umweltkompartimenten vor.

Besonders hohe Konzentrationen wurden in höheren Trophieebenen nachgewiesen. So wurde HBCD z.B. in marinen Säugern, Wanderfalken und Fischen in erheblichen Konzentrationen gemessen. HBCD ist in der arktischen Umwelt ubiquitär vorhanden. Im Risk Profile zu HBCD von 2010 wird überwiegend von ansteigenden Trends von HBCD in der Umwelt berichtet. Entsprechend der höheren Verwendungsmengen von HBCD in Europa sind die in der Umwelt gefundenen Konzentrationen in Europa höher als in Nordamerika oder im Asiatisch-Pazifischen Raum. Grundsätzlich variieren die gefundenen Umweltkonzentrationen und sind in der Nähe von Punktquellen (Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von HBCD) und im urbanen Raum in der Regel höher als in Hintergrundbelastungssituationen (siehe Risk Profile HBCD [UNEP 2010c]).

In zahlreichen Studien werden i.d.R. zeitlich ansteigende Trends der Umweltbelastung berichtet. Die Trends sind nicht immer eindeutig und in Einzelfällen werden auch absteigende HBCD Gehalte in der jüngeren Vergangenheit berichtet.

3.4.2 Quellen, Pfade und Senken

HBCD emittiert aus den Quellen in der Technosphäre in Luft und Wasser und wird über kurze und weite Strecken in weitere Umweltmedien transportiert. HBCD akkumuliert und reichert sich in Nahrungsketten an (siehe [UNEP 2010c]).

Die Exposition des Menschen und anderer Biota erfolgt durch die Aufnahme von HBCD über die Nahrung, Staub, Luft, Textilien, EPS- und XPS-Produkte sowie elektronische Geräte. Die Aufnahme kann dermal, oral und durch Inhalation von Partikeln oder Gasen erfolgen.

Für die Exposition von Menschen am Arbeitsplatz sind insbesondere die direkte dermale Aufnahme und die Inhalation von Staub von Belang (siehe [Searl und Robertson 2005; UNEP 2010a, c, b] zitiert in [ECHA 2008]).

Allgemeine Exposition von Menschen erfolgt insbesondere über fetthaltige Nahrungsmittel tierischen Ursprungs wie Fleisch und Fisch. Auch Eier und Gemüse können zur Exposition beitragen. Die Exposition hängt direkt von den Nahrungsgewohnheiten der Bevölkerung ab. Für Kinder die gestillt werden, erfolgt die wesentliche Exposition über die Muttermilch. Exposition findet auch schon in früheren Entwicklungsphasen statt, da HBCD über die Plazenta zum Fötus gelangt (siehe [UNEP 2010c]).

Neben der nahrungsbezogenen Exposition wird auch die Aufnahme von HBCD über Innenraumluft und insbesondere von Staub als relevant angesehen. In einigen Studien wird die Aufnahme von HBCD via Staub als wesentlicher Pfad angesehen (siehe [UNEP 2010a]). Gemäß Abdallah et al. trägt die Aufnahme von Staub zu 24% zur HBCD Exposition der Erwachsenen britischen Bevölkerung bei (bei Kleinkindern zu 63%). (siehe [Abdallah et al. 2008; Abdallah Mohamed et al. 2008; Abdallah und Harrad 2009]). Roosens et al. untersuchen die HBCD Exposition belgischer Erwachsener via Nahrung und via Staub in Innenräumen. Den Ergebnissen zufolge sind beide Pfade relevant und üblicherweise ist die Nahrungsaufnahme der wichtigere Expositionspfad (siehe [Roosens et al. 2009]). Ni und Zeng untersuchten HBCD in Innenraumluft in einem Bürogebäude in China (Shenzen) und schätzten die menschliche Exposition ab. Die Autoren schließen, dass aufgrund der Messwerte die Inhalation von Staub in Innenraumluft stärker zur menschlichen Exposition beiträgt als die Aufnahme von HBCD über die Nahrung (siehe [Ni und Zeng 2013]).

Quellen

Primäre Quelle: Technosphäre

Es gibt keine natürlichen HBCD-Quellen. HBCD gelangen bei der Herstellung von HBCD und HBCD-haltigen Produkten, deren Verwendung und aus den resultierenden Abfällen in die Umwelt. Die industriellen Prozesse sind in einem technischen Bericht zu HBCD beschrieben (siehe [ECHA 2008]).

Es findet keine unbeabsichtigte Entstehung von HBCD bei Verbrennungs-, Transformations-, Abbau- oder sonstigen Prozessen statt [ECHA 2008].

Aktuell werden HBCD oder HBCD-haltige Produkte in Deutschland nicht mehr hergestellt. Primäre Emissionen stammen also nur aus bereits hergestellten und im Verkehr befindlichen Produkten und deren Abfällen.

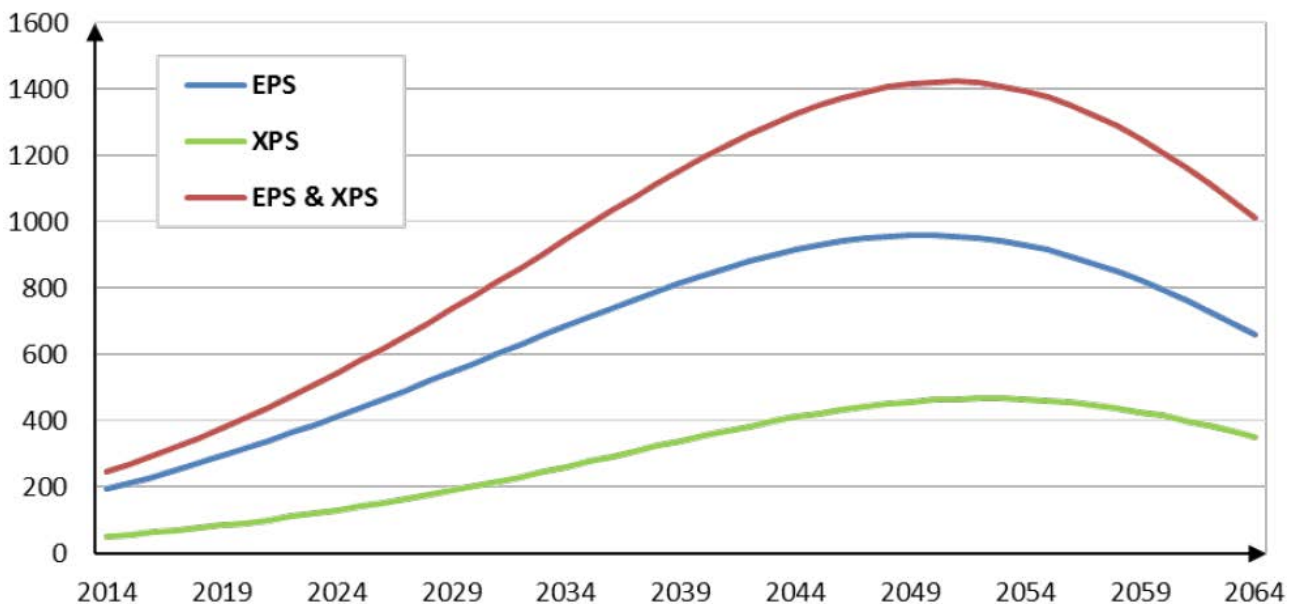
Grundsätzlich kommen als Ursache aktueller Quellen in Deutschland die ehemalige Verwendung von HBCD in den folgenden vier Produktkategorien in Frage: (1) XPS und EPS (in Dämmstoffen), (2) EPS und XPS in anderen Anwendungen (v.a. Verpackungen), (3) HIPS (v.a. in Elektrogeräten) und (4) Polymerdispersion (für Textilien).

Die Bedeutung der Emissionen aus den jeweiligen Quellen hängt von der lokalen Relevanz der Quellen ab. Laut Morf et al. tragen in der Schweiz im Wesentlichen Produkte aus dem Baubereich zu den HBCD Emissionen bei. Etwa die Hälfte der gesamten HBCD Emissionen sind demnach diffuse Emissionen in die Atmosphäre aus bereits verbauten EPS und XPS Dämmstoffplatten ([Morf et al. 2008] zitiert in [UNEP 2010a]). In [ECHA 2008] werden die Emissionen aus Isolierschäumen in Verwendung gering eingeschätzt, die Emission aus der Herstellung und Verwendung von Dämmstoffplatten dagegen hoch (1.628 kg in 2006; Gesamtemissionen 3.142 kg in 2006) (siehe [ECHA 2008]). In Japan sind insbesondere Emissionen aus der Verwendung in flammgeschützten Textilien bedeutend (mehr als die Hälfte der Gesamtemissionen; siehe [Managaki et al. 2009]).

Wie oben dargestellt (siehe „Relevanz in der Technosphäre“) kann das Vorkommen der entsprechenden Produkte in Deutschland in den Abfallströmen je nach Lebensdauer noch lange von Bedeutung sein. Die Bedeutung von EPS/XPS Anwendungen außerhalb des Baubereichs (v.a. Verpackungen), HIPS im Elektrobereich und Polymerdispersionen im Textilbereich ist allerdings irrelevant bzw. vergleichsweise gering, verglichen mit den EPS/XPS Anwendungen im Baubereich.

In EPS- und XPS-Dämmstoffplatten wurden bis einschließlich 2015 insgesamt über 60.000 t HBCD verwendet. Diese Dämmstoffplatten sind zum überwiegenden Anteil noch im Verkehr und stellen ein erhebliches HBCD Reservoir dar, welches in den kommenden Jahrzehnten als Abfall anfallen wird (jährlicher Anfall von HBCD in EPS und XPS Abfällen ca. 200 t in 2014; Maximum etwa im Jahr 2050: ca. 1.400 t/a; siehe Abbildung 29).

Abbildung 29 Abschätzung des künftigen jährlichen Anfalls von HBCD in EPS und XPS Abfällen aus dem Baubereich von 2014 bis 2064 (in Tonnen; Quelle [Potrykus et al. 2015])



[Potrykus et al. 2015] gibt einen Überblick über HBCD-Gehalte in Produkten (siehe Tabelle 30 in [Potrykus et al. 2015]). Für unterschiedliche Produktkategorien lassen sich typische HBCD Gehalte angeben: EPS Produkte: 0,7%, XPS Produkte: 1,5 %, HIPS Produkte: 4%, Textilien: 25% in der Beschichtung bzw. 8% in den behandelten Textilien.

In einer Reihe von Veröffentlichungen wird über das Vorkommen von HBCD in Polystyrol z.B. im Baubereich, in Verpackungen, in Textilien und Elektrogeräten berichtet (siehe z.B. [Morf et al. 2008; Kajiwara et al. 2009; Managaki et al. 2009; Kajiwara et al. 2013; Kajiwara und Takigami 2013; Rani et al. 2014; Takigami et al. 2014; Stubbings et al. 2016]).

Staub

Aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften (lipophil, niedriger Dampfdruck) absorbiert der Großteil des in der Luft befindlichen HBCD an Partikel und nur ein kleiner Anteil befindet sich in der Gasphase. HBCD wurde in verschiedenen Studien in Staubproben aus Büro- und Wohnräumen aus verschiedenen EU Ländern und aus den USA gefunden [Covaci et al. 2006]. Die Autoren geben einen Überblick über berichtete Messwerte (siehe [Covaci et al. 2006] Tabelle SI 1).

In zahlreichen weiteren Veröffentlichungen wird der HBCD-Gehalt von Stäuben in Innenräumen z.B. in Wohnung, Büros, Schulen oder Hotels berichtet. Tabelle 12 gibt einen Überblick über berichtete Gehalte nach verschiedenen Autoren. Die gemittelten HBCD Gehalte bewegen sich üblicherweise in einem Bereich von wenigen 100 bis wenigen 1.000 ng/g. In einzelnen Situationen wurden erheblich höhere Gehalte nachgewiesen wie zum Beispiel in Autos oder in Klassenräumen.

Verschiedene Daten deuten darauf hin, dass der Anteil an α -HBCD im Vergleich zur technischen Mischung ansteigt (siehe z.B. [Abdallah et al. 2008]) bzw. dominiert (siehe [Roosens et al. 2009; Fromme et al. 2014]).

Tabelle 12: HBCD-Gehalte von Stäuben in Innenräumen nach verschiedenen Autoren

Staub	Land	Jahr	n	Mittelwert (Wertebereich) in ng/g	Quelle
Büro	EU-Länder	2000	18	<3 – 3 700	Siehe [Covaci et al. 2006] Referenz 33
Büro und Wohnraum	UK	2002	10	3 160 (940 – 6 900)	Siehe [Covaci et al. 2006] Referenz 34
Büro und Wohnraum	Belgien	2004	23	4 800 (< 20 – 58 000)	Siehe [Covaci et al. 2006] Referenz 35
Wohnraum	USA	2004	17	140 (<3 - 925)	Siehe [Covaci et al. 2006] Referenz 36
Wohnraum	UK	2007	45	1 300 (Median)	[Abdallah et al. 2008]
Büro	UK	2007	28	760 (Median)	[Abdallah et al. 2008]
Auto	UK	2007	20	13 000 (Median)	[Abdallah et al. 2008]
Wohnraum	UK	2006	31	730 (Median)	[Abdallah Mohamed et al. 2008]
Wohnraum	USA	2006	13	390 (Median)	[Abdallah Mohamed et al. 2008]
Wohnraum	Canada	2006	8	640 (Median)	[Abdallah Mohamed et al. 2008]
Wohnraum	UK	2007	21	228 – 140 774	[Abdallah und Harrad 2009]
Büro	UK	2007	21	279 – 4 004	[Abdallah und Harrad 2009]
Auto	UK	2007	12	194 – 55 822	[Abdallah und Harrad 2009]
Wohnraum	BE	2007	16	160 (33 – 758) 114 (Median)	[Roosens et al. 2009]
Wohnraum	JP	2006	8	72 – 1 300 740 (Median)	[Takigami et al. 2009a]
Wohnraum	JP	2006	2	140 – 13 000	[Takigami et al. 2009b]
Schlafzimmer	USA	2006	14	144 (<4,5 – 9 710)	[Stapleton et al. 2008]

Wohnraum	USA	2006	16	354 (<4,5 – 130 200)	[Stapleton et al. 2008]
Staubsaugerbeutel (Wohnraum)	USA	2006	7	282 (21 – 35 100)	[Stapleton et al. 2008]
Staubsaugerbeutel (Wohnraum)	DE		20	516 (12 – 2 740) 335 (Median)	[Fromme et al. 2014]
Klassenraum	UK	2007/ 2008	3	13 000 (71 – 89 000) 5 200 (Median)	[Goosey et al. 2008]
Büro/Klimaanlagen-filter	CN	2009	56	3 246 (652 – 122 973) 2 621 (Median)	[Ni und Zeng 2013]

Abfälle

Wie oben ausgeführt, fallen aktuell und werden insbesondere in Zukunft erhebliche Mengen HBCD haltigen Abfalls entstehen. Die HBCD-Gehalte entsprechen in den als Abfall anfallenden Produkten weitgehend dem ursprünglich eingesetzten Gehalt. In Mischfraktionen (z.B. in EPS oder XPS Mahlgut) und Recyclaten (PS-Regranulat) sind die HBCD-Gehalte je nach Anteil HBCD-haltiger Fraktionen niedriger. In einem UBA Forschungsvorhaben wurden HBCD-Gehalte von Abfällen, Recyclaten und aus Recyclaten hergestellte Produkte gemessen (Messergebnisse und Diskussion siehe Kapitel 5.3.1 in [Potrykus et al. 2015]). Auch Recyclate und aus Recyclaten hergestellte Produkte enthalten niedrige bis erhebliche Konzentrationen von HBCD (siehe [Potrykus et al. 2015]).

Stichproben von EPS und XPS Abfällen aus dem Baubereich ergaben HBCD Konzentrationen von 0,34% EPS-Mahlgut aus Dämmstoffen Baubereich), 1,87% (Recyclat aus PS-E Dämmstoff) und 2,35% (XPS Proben aus Dämmstoffen aus dem Baubereich). Die Gehalte liegen erwartungsgemäß in Bereichen, in denen HBCD üblicherweise in Dämmstoffen eingesetzt wird bzw. im Fall des EPS-Mahlguts auch unter den üblicherweise eingesetzten Konzentrationen von 0,7%. Möglicherweise enthält das EPS Mahlgut auch Anteile aus wenig oder unbelastetem EPS Material, wie z.B. Verpackungsmaterial (siehe [Potrykus et al. 2015]).

Stichproben aus dem Verpackungsbereich ergaben unterschiedliche Ergebnisse. Zum Teil liegen die Konzentrationen in relativ niedrigen Bereichen, die sich z.B. durch die Kontaminationen aus Importen, alten Verpackungen, Querkontaminationen aus dem Baubereich oder der Verwendung von HBCD belasteten Recyclaten bei der Herstellung von Verpackungen erklären lassen. Die gemessenen HBCD Konzentrationen liegen bei 0,17 mg/kg (EPS-Mischfraktion Verpackungsabfall); 9,76 mg/kg (PS-E Verpackungsabfall (Verpackungschips)); 9,82 mg/kg (Recyclat aus PS-E Verpackung) und 42 mg/kg (PS-E Mahlgut aus Verpackungen). Diese Daten bestätigen, dass Abfallfraktionen aus EPS Verpackungen in der Regel zwar HBCD enthalten, aber vergleichsweise niedrig belastet sind. Außerdem liegen sie in der Regel deutlich unterhalb der Konzentrationsgrenze für HBCD von 1.000 mg/kg laut Anhang IV der EU-POP-Verordnung 850/2004 sowie unterhalb der Konzentrationsgrenze in Teil A Anhang I der EU-POP-Verordnung von 100 mg/kg. Diese Aussage fußt auf den Ergebnissen von 4 Stichproben und sollte durch weitere Messungen geprüft werden. Zwei Stichproben aus dem Verpackungsbereich (Recyclate aus PS-E Verpackung/Dämmstoffen) enthielten vergleichsweise hohe HBCD-Gehalte von 1.550 mg/kg und 4.410 mg/kg. Diese Proben stammen aus einem Recyclingprozess, in dem aus Verpackungsmaterial und Verschnittresten von Neuware aus dem Dämmstoffbereich eine Mischfraktion erstellt und daraus ein PS Granulat hergestellt wird. Es ist davon auszugehen, dass die HBCD Gehalte im Wesentlichen aus dem Eintrag der Dämmstoffe resultieren. Die teilweise praktizierte Vermischung von PS-E Verpackungsabfällen mit PS-E Dämmstoffabfällen oder HBCD-haltigen Verpackungsabfällen sollte vermieden werden, um die Recyclierbarkeit der unbelasteten Abfallströme zu erhalten (siehe [Potrykus et al. 2015]). Dazu muss ein HBCD-Gehalt von 100

mg/kg unterschritten werden. Seitens der EPS Recyclingindustrie in Deutschland bestehen Bedenken, dass die Konzentrationsgrenze von 100 mg/kg in für das Recycling vorgesehenen Abfallströmen in der Praxis überschritten werden können. Das kann z.B. passieren, weil Bauabfälle versehentlich oder absichtlich in EPS-Verpackungsabfälle gelangen oder weil importierte EPS Verpackungen (z.B. aus Osteuropa, der Türkei oder Asien) HBCD enthalten können.

HBCD haltiges HIPS kann in Elektroaltgeräten enthalten sein. HBCD-Gehalte von HIPS-Produkten liegen zwischen 1 und 7% bei einer angenommenen Durchschnittskonzentration von 4% (siehe [Potrykus et al. 2015]).

Überwiegend werden Kunststoffe aus Elektroaltgeräten energetisch verwertet. In Einzelfällen wird HIPS aus der Behandlung von Elektroschrott verwendet, um ein PS-Recyclat herzustellen (siehe [Potrykus et al. 2015]).

Nach Anhang VII der Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlaments und des Rates über Elektro- und Elektronik-Altgeräte über die selektive Behandlung von Werkstoffen und Bauteilen von Elektro- und Elektronik-Altgeräten gemäß Artikel 8(2), müssen Kunststoffe, die bromierte Flammschutzmittel enthalten, aus getrennt gesammelten Elektro- und Elektronik-Altgeräten entfernt werden. Diese Verpflichtung betrifft unter anderem Kunststoffe, die HBCD als bromiertes Flammschutzmittel enthalten. Da in der Praxis nicht alle bromhaltigen Kunststoffe abgetrennt werden, ist davon auszugehen, dass HBCD in recycelte Produkte verschleppt wird.

In [Potrykus et al. 2015] wurde ein Kunststoffgemisch aus der Elektroschrottbehandlung sowie ein PS-Recyclat aus HIPS aus Elektroschrott auf den Gehalt an HBCD analysiert. Der bromhaltige Abfall aus Elektroaltgeräten weist mit 2,9 mg/kg eine eher geringe HBCD Konzentration auf. Das Ergebnis dieser Stichprobe stimmt mit bisher vorliegenden Werten überein (siehe Tabelle 13) und deutet darauf hin, dass bromhaltige Kunststoffe aus Elektroaltgeräten durchschnittlich niedrig belastet sein könnten. HBCD-haltige HIPS machen möglicherweise nur einen geringen Anteil dieser Kunststofffraktion aus. Die Aussage beruht auf einer Stichprobe und einem bisher vorliegenden Wert und muss durch weitere Messungen geprüft werden. Bei dem PS-Recyclat aus Elektroschrott handelt es sich um Polystyrol, welches aus HIPS aus Elektroschrott recycelt wurde. In dem Prozess wird ausschließlich Elektroschrott eingesetzt. Die HBCD Konzentration in diesem Recyclat (eine Stichprobe) liegt bei 184 mg/kg. Prinzipiell besteht nach Vorgabe der Richtlinie 2012/19/EU die Verpflichtung, Kunststoffe, die bromierte Flammschutzmittel enthalten, bei der Behandlung von Elektroschrott abzutrennen. Eine strikte Umsetzung der Vorgabe würde den Eintrag von HBCD (und von anderen bromierten Flammschutzmitteln) in Kunststoffrecyclate aus Elektroaltgeräten minimieren (siehe [Potrykus et al. 2015]).

Neben diesen Einzelmessungen sind weitere Daten zu HBCD Gehalte aus relevanten Abfallströmen nur sporadisch verfügbar. Ergebnisse liegen aus einer Recherche in der Abfallanalysendatenbank (ABANDA) des Landes Nordrhein-Westfalen¹⁸ sowie aus einer Rückmeldung auf einer Expertenumfrage auf internationaler Ebene vor:

Tabelle 13: Gemessene HBCD-Konzentrationen in Abfallströmen (Quelle: [Potrykus et al. 2015])

Abfallart	Einheit	N	Min	Max	MW	Stdabw	Quelle
160216 ^(a)	µg/kg	67	200.000	1.000.000	211.940	97.736	DE, NRW (ABANDA)
bromhaltige Kunststoffabfälle	ppm	4			< 10		BE ^(b)

¹⁸ Recherche am 29.03.2016 (unter https://www.abfall-nrw.de/abanda/script/lua_db_portal.php?application=abanda&runmode=aida&initform=MK_Auswertemenue)

(a) aus gebrauchten Geräten entfernte Bestandteile ohne 160215

(b) E-Mail Kommunikation, Flämische Abfallwirtschaftsagentur (OVAM BE), 4.4.2013; Messwerte aus dem Jahr 2010; der beprobte Abfall enthielt im Wesentlichen TBBPA und PBDE in messbaren Konzentrationen

Insbesondere aufgrund seiner Verwendung in PS in Dämmstoffen, in HIPS in elektronischen Bauteilen und in Polymerdispersionen für flammgeschützte Textilien und deren Verwendung in der Automobilherstellung kann HBCD in Autoschredderrückstände (ASR) aus der Altfahrzeugverwertung gelangen. In der Literatur berichtete HBCD-Gehalte in ASR liegen zwischen unter der Nachweisgrenze und 18 mg/kg. Tabelle 14 gibt einen Überblick über berichtete Werte.

Tabelle 14: HBCD-Gehalte in mg/kg von Autoschredderrückständen (ASR) nach verschiedenen Quellen

Autoschredderrückstände	Land	Zeit	Quelle	N	Min	Max
ASR von Altfahrzeugen	JP	Baujahr vor 1996	[MOE_Survey 2010]	70	11	18
ASR von Altfahrzeugen	JP	Baujahr nach 2000	[MOE_Survey 2010]	70	0	8
ASR von Altfahrzeugen	NOR	Probenahme 2007/8	[NPCA 2008]	6	0	0,022
ASR von Altfahrzeugen	IE	Baujahr 1988 bis 2004	[Pocklington 2015]	2	0,340	0,550

Messungen zum HBCD-Gehalt der Schredderleichtfraktion in Deutschland liegen nicht vor. In einem Bericht des Japanischen Umweltministeriums wird der HBCD-Gehalt in ASR von jeweils 70 Altfahrzeugen mit Baujahr vor 1996 bzw. nach 2000 berichtet. Die Ergebnisse weisen auf einen rückläufigen zeitlichen Trend des HBCD-Gehalts hin (siehe [MOE_Survey 2010]). Bei Messungen, die 2007 und 2008 in Norwegen zur Charakterisierung der Schredderleichtfraktion aus der Metallverwertung durchgeführt wurden, wurde HBCD in einer von 6 Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (2 µg/kg TS) in einer Konzentration von 22 µg/kg TS bestimmt (siehe [NPCA 2008]). Repräsentative Messungen des aktuellen HBCD-Gehalts in ASR aus der aktuellen irischen Fahrzeugflotte im Oktober 2014 (2 Mischproben aus 201 Fahrzeugen; Fahrzeugalter 10 bis 26 Jahre) liegen unter 1 mg/kg (siehe [Pocklington 2015]).

Die Verwendung von HBCD als Flammschutzmittel führt auch dazu, dass HBCD via Luft, Abfluss von Oberflächenwasser sowie in industriellem und kommunalem Abwasser in Klärschlamm eingetragen wird. Verfügbare Daten zeigen, dass die HBCD-Gehalte im Vereinigten Königreich und Irland etwa um den Faktor 10 höher sind als in den anderen EU Mitgliedstaaten (siehe Tabelle 15). Dies ist mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die verbreitete Anwendung von HBCD für flammgeschützte Textilien im Vereinigten Königreich und Irland zurückzuführen, da das Waschen von flammgeschützten Textilien als eine wesentliche Ursache für die Belastung von Abwasser mit HBCD gesehen wird (siehe [DEPA 2013]).

Tabelle 15: Übersicht über gemessene HBCD-Konzentrationen in Klärschlamm

Land	Median	Einheit	Quelle
Irland	1.439	µg/kg TS	[ECB 2008]
UK	1.256	µg/kg TS	[ECB 2008]

Niederlande	21	µg/kg TS	[ECB 2008]
Norwegen	35	µg/kg TS	[ECB 2008]
Schweden	24	µg/kg TS	[ECB 2008]
Schweiz	149*	µg/kg TS	[Kupper et al. 2008]
Niederlande	175*	µg/kg TS	[Morris et al. 2004]
UK	1.401*	µg/kg TS	[Morris et al. 2004]
Irland	3.322*	µg/kg TS	[Morris et al. 2004]
Spanien	19,3*	µg/kg TS	[Gorga et al. 2013]

* Mittelwert

HBCD kann durch Abfallverbrennung (siehe z.B. [Takigami et al. 2014]) oder in Boden mittels mechano-chemischer Prozesse (als Alternative zur Verbrennung) zerstört werden [Zhang et al. 2014a].

Pfade und Senken

Die Hauptpfade für die Ausbreitung von HBCD sind Luft, Wasser und Abwasser. Nach Abschätzungen für die EU betragen die geschätzten jährlichen HBCD-Emissionen in die Umwelt in den Jahren 2006/7 aufgrund der Verwendung 665 kg in die Luft, 1553 kg in Abwasser und 925 kg Oberflächenwasser (siehe [UNEP 2010a]). In Abschätzungen für die Schweiz (siehe [Morf et al. 2008]) und Japan (im Jahr 2000 571 kg in Luft und 41 kg in Wasser; siehe [Managaki et al. 2009]) spielt die Luft als Emissionspfad eine bedeutendere Rolle. [Koch et al. 2015] geben einen aktuellen Überblick über das Vorkommen von HBCD in der Umwelt.

Luft

In der Luft wird HBCD über kurze oder weite Strecken transportiert. HBCD ist dabei zum überwiegenden Teil partikelgebunden und liegt nur teilweise in der Gasphase vor (siehe z.B. [Yu et al. 2008; Vorkamp et al. 2015]). In Luft werden häufig überwiegend α -HBCD und γ -HBCD nachgewiesen (siehe z.B. [Hoh und Hites 2005; Yu et al. 2008; Vorkamp et al. 2015]). In Vorkamp et al. überwiegt α -HBCD mit durchschnittlich 60% Anteil vor γ -HBCD mit durchschnittlich 30% (siehe [Vorkamp et al. 2015]). In der Nähe von Punktquellen werden generell höhere HBCD Konzentrationen gemessen (siehe z.B. [Remberger et al. 2004; Covaci et al. 2006]).

Daten zu HBCD-Gehalten in der Luft werden in verschiedenen Publikationen berichtet (siehe Tabelle 16). Üblicherweise ist die Luft im städtischen Raum stärker belastet als die Luft in Hintergrundbelastungssituationen.

Tabelle 16: Übersicht über gemessene HBCD-Konzentrationen in Luft

Land	Messortcharakter	Median/ Wertebereich	Einheit	Quelle
China	städtisch	3,21	pg/m ³	[Yu et al. 2008]
China	städtischer Hintergrund	1,61	pg/m ³	[Yu et al. 2008]
China	industriell	0,68	pg/m ³	[Yu et al. 2008]
China	industriell	0,66	pg/m ³	[Yu et al. 2008]
Schweden	hintergrund	5-6	pg/m ³	[Covaci et al. 2006] Referenz 18
Schweden und Finnland	Hintergrund	2-280	pg/m ³	[Covaci et al. 2006] Referenz 29

USA	Hintergrund	0,5	pg/m ³	[Hoh und Hites 2005]
USA	städtisch	4,2	pg/m ³	[Hoh und Hites 2005]
USA	kleinstädtisch	1,0	pg/m ³	[Hoh und Hites 2005]
USA	landwirtschaftlich	1,6	pg/m ³	[Hoh und Hites 2005]
USA	Hintergrund	0,6	pg/m ³	[Hoh und Hites 2005]
Norway	Hintergrund	4,15*	pg/m ³	[KLIF 2010]
Norway	Hintergrund	6,54*	pg/m ³	[KLIF 2010]
Grönland	Hintergrund	0,0057-0,13	pg/m ³	[Vorkamp et al. 2015]

* Mittelwert

HBCD kann photolytisch abgebaut werden. Berechnete Halbwertszeiten für HBCD ergeben einen schnelleren Abbau in lichtexponiertem Staub ($t_{1/2} = 12$ Wochen) im Vergleich zu lichtgeschütztem Staub ($t_{1/2} = 26$ Wochen; siehe [Harrad et al. 2009]). Allerdings berichten [Kajiwara et al. 2013] in einer Studie zur Photolyse von BFR in Textilien unter Sonnenbestrahlung, dass Textilien die etwa 4% HBCD enthielten über den gesamten Versuchszeitraum von 371 Tagen keinen Nennenswerten Abbau von HBCD aufwiesen (siehe [Kajiwara et al. 2013]).

Wasser

Die Wasserlöslichkeit der HBCD Stereoisomere nimmt in der Reihe α -HBCD, β -HBCD und γ -HBCD ab (Löslichkeiten: 48,8 \rightarrow 14,7 \rightarrow 2,1 $\mu\text{g/L}$ (in Summe 65,6 $\mu\text{g/L}$). Die Unterschiede in der Wasserlöslichkeit sind erheblich und wurden auch für Salzwasser bestätigt (siehe [Hunziker et al. 2004]).

An der Universität Trier läuft ein HBCD Monitoring Projekt (Sponsor: CEFIC; Dauer 2007 bis 2016). Im Rahmen des Projektes wurden HBCD-Gehalte in Wasser gemessen. Ergebnisse sollen demnächst veröffentlicht werden¹⁹.

Vorkamp et al. untersuchten den Gehalt von Süß- und Seewasser in Dänemark. HBCD wurde in allen 10 Gewässerproben nachgewiesen (Süßwasser 0,096 - 2,9 ng/l; Seewasser 0,052 – 0,4 ng/l; siehe [Vorkamp et al. 2014]). Law et al. konnten α -HBCD im Lake Winnipeg in Kanada nachweisen (11 +/- 2 pg/l). Die Gehalte der weniger wasserlöslichen Isomere β -HBCD und γ -HBCD lagen sehr niedrig bzw. unterhalb der Nachweisgrenze (siehe [Law et al. 2006d]).

Hydrolyse wird nicht als relevanter Abbaupfad von HBCD in der Umwelt erachtet. Berechnungen in einem EMEP-Bericht zu HBCD auf der Grundlage der physico-chemischen Eigenschaften von technischem HBCD und γ -HBCD ergeben eine Halbwertszeit von etwa 5 Jahren in Wasser (siehe [UNEP 2010a]).

Böden und Sedimente

Aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften liegt HBCD in der Umwelt meist partikelgebunden z.B. in Böden und Sedimenten vor (siehe [Covaci et al. 2006]). Covaci et al. gibt einen umfassenden Überblick über in Böden und Sedimenten gefundene HBCD-Gehalte (siehe Tabelle SI 2 in [Covaci et al. 2006]). Insbesondere wurde HBCD in verschiedenen Gewässersedimenten in den Niederlanden, Belgien, UK, Irland, Spanien, Norwegen, Schweden, Italien, Canada, USA und Japan nachgewiesen (siehe [Covaci et al. 2006; Marvin et al. 2006; Minh et al. 2007; Managaki et al. 2012; Luigi et al. 2015]). Punktquellen können zur lokalen Belastung von Sedimenten mit HBCD führen (siehe z.B.

¹⁹ siehe <http://www.uni-trier.de/index.php?id=31309> (13.12.2016)

[Covaci et al. 2006;Marvin et al. 2006]). Höhere HBCD Gehalte liegen in Bereichen von einigen hundert bis zu knapp 1.000 ng/g TS. Die Hintergrundbelastung liegt erheblich niedriger (siehe [Covaci et al. 2006]).

In Böden um HBCD-verarbeitende Betriebe in Schweden , Belgien und Deutschland wurden Konzentrationen zwischen 11 und 23.300 ng/g TS gemessen (siehe [Covaci et al. 2006]). Auch in China wurde HBCD in verschiedenen Studien in Böden unter anderem in der Umgebung von Anlagen zur Behandlung von Elektroschrott oder von Industriegebieten gemessen (siehe [Gao et al. 2011;Meng et al. 2011;Wang et al. 2013;Zhu et al. 2014]).

In Böden und Sedimenten überwiegt in der Regel der Gehalt an γ -HBCD gegenüber den Anteilen von α -HBCD und β -HBCD (siehe [Covaci et al. 2006;Marvin et al. 2006;Evenset et al. 2007;Minh et al. 2007;Meng et al. 2011;Managaki et al. 2012;Wang et al. 2013;Al-Odaini et al. 2015;Luigi et al. 2015;Yang et al. 2016]).

Kohler et al. zeigen, dass HBCD in Sedimentkernen aus dem Greifensee in der Schweiz erstmals Mitte der 1980er Jahren auftritt und die HBCD-Gehalte seitdem rasch ansteigen (bis zu einem Gehalt von 2,5 ng/g TS in 2001; siehe [Kohler et al. 2008]). Auch Bogdal et al. untersuchten den HBCD Gehalt in Sedimentkernen aus einem europäischen See. Nach ansteigendem Trend in drei Sedimentkernen aus dem Thuner See in der Schweiz seit Mitte der 1980er Jahre bis 2005 (höchste Konzentration zwischen 50 und 60 ng/g TOC für das Jahr 2005) konnte in einem der drei Sedimentkerne ein Rückgang der Konzentration nach dem Jahr 2000 festgestellt werden (siehe [Bogdal et al. 2008]). Yang et al. berichten über den HBCD-Gehalt von datierten Sedimentkernen aus 7 englischen Seen mit unterschiedlichen Belastungssituationen (ländlich bis städtisch). Seit dem ersten Auftreten Mitte der 1960er Jahre steigen die HBCD-Gehalte in allen Sedimentkernen zunächst an. Nach dem Erreichen der höchsten Gehalte in den späten 1980er Jahren bis zu den frühen 2000er Jahren sinken die Gehalte in quellfernen Standorten. Nur in Gebieten mit ausgeprägtem städtischem Hintergrund steigen die Gehalte weiterhin an (siehe [Yang et al. 2016]).

Klamer et al. fanden in Oberflächensedimenten der südlichen Nordsee HBCD-Gehalte zwischen 0,8 und 6,9 ng/g TS mit den höchsten Konzentrationen im Bereich von Flussmündungen (siehe [Klamer et al. 2005]).

In datierten Sedimentkernen eines arktischen Sees in Norwegen fanden Evenset et al. HBCD nur in einer mittleren Lage aus der Zeit um 1980 (0,43 ng/g TS α -HBCD und 3,88 ng/g TS γ -HBCD). Warum HBCD untypischerweise in jüngeren Sedimentschichten nicht nachgewiesen wurde, können die Autoren nicht erklären (siehe [Evenset et al. 2007]).

Minh et al. konnten anhand der Untersuchung von drei Sedimentkernen aus der Bucht von Tokio zeigen, dass die HBCD-Gehalte in den Sedimenten in Japan seit den 1960er Jahren ansteigen [Minh et al. 2007]. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt Tanabe. Messungen aus datierten Sedimentkernen aus der Bucht von Tokio zeigen einen exponentiellen Anstieg der HBCD-Gehalte seit den 1970er Jahren bei einer Verdoppelungsrate von 7,1 bis 12 Jahren mit ansteigendem Trend bis in die jüngere Vergangenheit (siehe [Tanabe 2008]).

Drage et al. untersuchten die HBCD-Konzentrationen in vier Sedimentkernen im Mündungsbereich Australischer Flüsse für den Zeitraum 1980 bis 2014. Sie fanden einen starken Anstieg in den 1990er Jahren. In drei Sedimentkernen wurden die höchsten Gehalte (zwischen 1,8 und 5,3 ng/g TS) für das Jahr 2014 gefunden (siehe [Drage et al. 2015]).

Al-Odaini et al. untersuchten Sedimente einer halbgeschlossenen Bucht in Südkorea und berichten erhöhte Konzentrationen in Verbindung mit Aquakultur und Abwasserbehandlung. Ein datierter Sedimentkern zeigt einen zeitlich ansteigenden Trend (höchste Konzentration ca. 20 ng/g TS für das Jahr 2004; siehe [Al-Odaini et al. 2015]).

[Davis et al. 2005] untersuchten den biologischen Abbau von HBCD in Klärschlamm und Sediment. Abbau findet in Boden und Sediment sowohl unter biotischen wie abiotischen Bedingungen statt. Die Gegenwart von Sauerstoff verlangsamt den Abbau von HBCD. Mikroorganismen beschleunigen die Biotransformation. Die Halbwertszeiten für γ -HBCD in Sediment liegen zwischen 11 und 32 Tagen (aerober Abbau) und 1,1 und 1,5 Tagen (anaerober Abbau) bzw. in Boden bei 63 Tagen (aerober Abbau) und 6,9 Tagen (anaerober Abbau). In der Studie konnte nur der Abbau von γ -HBCD untersucht werden, weil α - und β -HBCD nicht oberhalb der Nachweisgrenzen vorlagen (siehe [Davis et al. 2005]).

[Gerecke et al. 2006] untersuchten den anaeroben Abbau von BFR in Klärschlamm und berichten den durch Mikroorganismen gestützten Abbau mit einer Halbwertszeit von 0,66 Tagen für die technische Mischung. Für α -HBCD stellen die Autoren eine annähernd doppelt so lange Halbwertszeit fest wie für β -HBCD and γ -HBCD (siehe [Gerecke et al. 2006]).

In [ECB 2008] werden für HBCD in anaerobem Sediment Halbwertszeiten von 113,68 bzw. 104 Tagen (bei 20°C) für α -, β - bzw. γ -HBCD verwendet. In Sediment wird technisches HBCD mit Halbwertszeiten von 66 Tagen (anaerob) bzw. 101 Tagen (aerob) abgebaut (bei 20°C) (siehe [ECB 2008]).

Pflanzliche Biota

Es gibt nur wenige Informationen zum HBCD Gehalt pflanzlicher Biota.

Wu et al. untersuchten die Akkumulation und Toxizität von technischem HBCD in Mais. Die Akkumulation ist linear mit der Exposition korreliert und erfolgt für die Isomere unterschiedlich stark (γ -HBCD > β -HBCD > α -HBCD). Grundsätzlich ist die Akkumulation in den Wurzeln erheblich höher als im Spross. Verglichen mit den Anteilen im technischen HBCD liegt der Anteil in Wurzel und Sproß von β -HBCD höher, von γ -HBCD niedriger und von α -HBCD in der Wurzel höher und im Sproß niedriger. Die Autoren schließen, dass Akkumulation und Transport in der Pflanze spezifisch für die HBCD-Isomere erfolgt (siehe [Wu et al. 2015]).

Li et al. untersuchten die Aufnahme von HBCD Isomeren durch Kohl und Rettich aus HBCD haltigem Boden. Die HBCD-Gehalte in Kohl waren 3,5- bis 10-mal höher als in Rettich. Die Verteilung in der Pflanze war isomerenspezifisch. Die zunehmende Sorption des HBCD an Bodenpartikel reduziert die Aufnahme in Pflanzen mit der Zeit erheblich (siehe [Li et al. 2011]).

Die Autoren von [Arnot et al. 2009] berichten von Messungen des HBCD-Gehalts in Moosen (*Hylocomium splendens*). In einer Norwegischen Studie von Standorten in Süd- und Nordnorwegen wurden Proben mit Gehalten unterhalb der Nachweisgrenze (3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ FG) bis zu 11 mg/kg FG gemessen. Die Ergebnisse zeigen einen räumlichen Trend mit höheren Konzentrationen an den Standorten im Süden Norwegens ([Schlabach et al. 2002] zitiert in [Arnot et al. 2009]).

Schechter et al. untersuchten die Aufnahme von HBCD mit der Nahrung und in diesem Zusammenhang den HBCD-Gehalt von Nahrungsmitteln in den USA. Die 2008 und 2009 genommenen Proben umfassten u.A. sieben pflanzliche Lebensmittel (Olivenöl, Rapsöl, Margarine, Getreide, Äpfel, Kartoffeln und Erdnußbutter). HBCD wurde nur in einem dieser sieben pflanzlichen Lebensmittel nachgewiesen: Erdnussbutter enthielt vergleichsweise hohe HBCD-Gehalten von 300 pg/g (siehe [Schechter et al. 2010]). In einer Folgestudie konnte HBCD in Erdnussbutter nicht nachgewiesen werden (siehe [Schechter et al. 2012]).

Driffield et al. untersuchten HBCD-Gehalte in Nahrungsmitteln im Vereinigten Königreich. Unter den beprobten Nahrungsmitteln waren auch solche pflanzlicher Herkunft (Brot, Getreide, grünes Gemüse, Kartoffeln, sonstiges Gemüse, frische Früchte, Fruchtprodukte und Nüsse). HBCD wurde in grünem Gemüse (α -HBCD 0,21 $\mu\text{g}/\text{kg}$, β -HBCD 0,085 $\mu\text{g}/\text{kg}$, γ -HBCD n.d.), Kartoffeln (α -HBCD 0,057 $\mu\text{g}/\text{kg}$, β -HBCD 0,032 $\mu\text{g}/\text{kg}$, γ -HBCD 0,019 $\mu\text{g}/\text{kg}$ *), frischen Früchten (α -HBCD 0,29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ *, β -

HBCD 0,32 µg/kg, γ-HBCD n.d.) und Nüssen (α-HBCD 0,17 µg/kg, β-HBCD n.d., γ-HBCD n.d.) oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen (* = indikativ, da nicht qualitätsgesichert; siehe [Driffield et al. 2008]).

Andere Untersuchungen zur HBCD-Aufnahme über die Nahrung in Europa wurden bisher insbesondere im Zusammenhang mit Fisch und Meeresfrüchten durchgeführt (siehe [Van Leeuwen und De Boer 2008; Van Leeuwen et al. 2009]).

Tierische Biota

Zahlreiche Untersuchungen belegen das Vorkommen von HBCD in tierischen Biota.

Im Rahmen der Lebensmittelüberwachung in Deutschland waren im Jahr 2013 bromierte Flamm- schutzmittel ein Schwerpunktthema, wobei HBCD in Regenbogenforellen und Lachs untersucht wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen auf HBCD sind in [BVL 2013a] dargestellt. Das α-HBCD- Iso- mer wurde in beiden Fischarten am häufigsten quantitativ bestimmt (Regenbogenforelle: 32,3%, Lachs: 36,9%). In den untersuchten Regenbogenforellen folgen darauf die Isomere γ-HBCD (10,4%) und β-HBCD (2,1 %). In den untersuchten Lachs-Proben war hingegen bei den Isomeren β-HBCD und γ-HBCD der Anteil von Proben mit quantifizierten Gehalten mit jeweils 1,5% identisch. Die mittleren Gehalte (Mediane) für α-HBCD in Regenbogenforellen lagen mit 0,066 µ g/kg Angebotsform (upper bound) knapp über der analytischen Bestimmungsgrenze. Die Gehalte der β- und γ-Isomere (upper bound) bewegten sich jeweils in Höhe der analytischen Bestimmungsgrenze i.H. von 0,05 µ g/kg. Der aus den einzelnen Isomeren berechnete Summengehalt (upper bound) lag im Median mit 0,166 µ g/kg ebenfalls auf einem sehr niedrigen Niveau. Auffällig sind höhere γ-HBCD-Gehalte im Ver- gleich zum α-HBCD bei 6 von 96 untersuchten Proben Regenbogenforellen (Herkunft: 4x Türkei, 2x Deutschland). Der Maximalwert in Höhe von 12,2 µ g/kg wurde in einer Probe mit Herkunftsangabe Deutschland bestimmt. Die Ursache für das abweichende Isomerenmuster konnte im Rahmen der Le- bensmittelüberwachung nicht geklärt werden. Die mittleren Gehalte (Mediane) für α-HBCD in Lachs lagen mit 0,056 µ g/kg Angebotsform (upper bound) knapp über der analytischen Bestimmungsgrenze. Die β- und γ-Isomere bewegten sich jeweils in Höhe der analytischen Bestimmungsgrenze (up- per bound). Der aus den einzelnen Isomeren berechnete Summengehalt lag im Median mit 0,156 µ g/kg (upper bound) gleichfalls auf einem sehr niedrigen Niveau. Der höchste gemessene Gehalt bei den einzelnen Isomeren wurde mit 4,36 µ g/kg HBCD in einer Lachs-Probe mit Herkunft aus Norwe- gen bestimmt (siehe [BVL 2013a]).

Luigi et al. untersuchten die HBCD Gehalte in Sedimenten und in vier Fischarten (*Cyprinus carpio*, n=4, *Abramis brama* n=2, *Sander lucioperca*, n=3, and *Silurus glanis*, n=3) im Fluss Po (Italien) und einem seiner Zuflüsse. Wie auch bei anderen tierischen Biota einschließlich dem Menschen dominiert das α-HBCD isomer gefolgt von β- and γ-HBCD in den untersuchten Fischen. Mit Ausnahme einer Brasse mit vergleichsweise hohem HBCD-Gehalt in der Leber (166 ng/g lw) liegen die gefundenen Werte (1,2-66,0 ng/g lw) im üblichen Bereich bei allgemeiner Hintergrundbelastung (siehe [Luigi et al. 2015]).

Ueno et al. berichten über den HBCD-Gehalt in Muskelgewebe von Thunfischen (*Katsuwonus pelamis*) als Bioindikator, die auf dem offenen Meer von verschiedenen Standorten in der asiatisch-pazifischen Region gefangen wurden [Ueno et al. 2006]. Alle HBCD-Isomere wurden in fast allen Proben gemessen (<0,1-45 ng/g lw; α-HBCD dominiert gefolgt von γ-HBCD und β-HBCD). Die Konzentrationen lie- gen in ähnlichen Bereichen oder niedriger im Vergleich zu Werten die in Fischen in Canada (Great Lake; [Tomy et al. 2004]), Spanien (Fluss Cinca; [Eljarrat et al. 2004]), der Nordsee ([Morris et al. 2004]), und den Niederlanden (Scheldt Mündung; [Janak et al. 2005]) gemessen wurden. In der Re- gion vergleichsweise hohe Konzentrationen wurden um Japan herum gefunden; sie korrelieren mit höherer industrieller und urbaner Aktivität (siehe [Ueno et al. 2006]).

Tomy et al. zeigen dass HBCD im Nahrungsnetz des Ontario Sees in Canada bioakkumuliert. Die HBCD-Gehalte auf unterschiedlichen Trophieebenen (höchste Gehalte in Seeforellen 0,4-3,8 ng/g Frischgewicht α -HBCD und 0,1-0,8 ng/g Frischgewicht γ -HBCD) demonstrieren die Bioakkumulation dieser Isomere (siehe [Tomy et al. 2004]).

Haukås et al. zeigen die isomerenspezifische Bioakkumulation der HBCD-Isomere im Sediment und auf verschiedenen Trophieebenen in einem norwegischen Fjord mit Punktbelastung mit fallenden HBCD Konzentrationen mit zunehmendem Abstand zur Punktquelle und der Anreicherung von α -HBCD in Organismen (siehe [Haukas et al. 2009]).

Eljarrat et al. berichten die HBCD-Gehalte in Fisch (Muskel und Leber von *Barbus graellsii*) und Sedimenten flussaufwärts und flussabwärts einer industriell geprägten Stadt im spanischen Fluss Cinca. Oberhalb der Stadt wurde HBCD in Fisch nicht nachgewiesen. Unterhalb der Stadt lagen die mittleren HBCD-Gehalte im Bereich zwischen 89,5 und 750,4 ng/g Frischgewicht (siehe [Eljarrat et al. 2004]).

Schlabach et al. analysierten die HBCD-Gehalte von Fisch im schwedischen See Mjøsa (Gehalte 90-880 ng/g Fett (siehe [Schlabach et al. 2004])).

In der Nordsee wurden in Leber- und Muskelgewebe verschiedener Fischarten HBCD-Gehalte (9-1.110 ng/g Fettgewicht) gefunden, die höher liegen als bei Fischen aus Europäischen Flüssen mit allgemeiner Hintergrundbelastung aber niedriger als in Fischen mit Belastung aus HBCD-Punktquellen (Anlagen zur Herstellung oder Verarbeitung von HBCD) (siehe [Janak et al. 2005]).

In französischen Gewässern wurde HBCD in allen Proben filtrierender Mollusken (*Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis*, *Crassostrea gigas*) aus den Jahren 2008 und 2010 gefunden. Höhere Median-Konzentrationen wurden im Mittelmeer (0,19 ng/g wet wt) und im Englischen Kanal (0,08 ng/g wet wt) nachgewiesen. Wohingegen die Proben aus dem Atlantik niedriger belastet sind (Median 0,05 ng/g wet wt). Die in den aus dem Jahr 2010 stammenden Proben waren niedriger belastet als die Proben aus dem Jahr 2008. Dennoch zeigen die Konzentrationen aus Untersuchungen an archivierten Proben aus der Seine-Mündung einen signifikanten exponentiellen Anstieg der HBCD-Konzentrationen zwischen 1981 und 2011 mit einer Verdoppelungsrate von 7 oder 8 Jahren. In Munschy et al. werden auch berichtete HBCD-Gehalte von Mollusken aus anderen Veröffentlichungen aufgeführt (siehe [Munschy et al. 2013]).

Roosens et al. berichten über den HBCD Gehalt von Aal (*Anguilla anguilla*) von 50 Standorten in Belgien (16-4.397 ng/g lw; Median 73 ng/g lw). Der Vergleich mit früheren Studien zeigt, dass die HBCD Gehalte von 2000 bis 2006 erheblich zurückgegangen sind, dass aber bei industrieller Punktbelastung noch immer alarmierende Konzentrationen gefunden werden. In der Veröffentlichung werden auch in anderen Publikationen berichtete HBCD-Gehalte in Aal zusammengefasst (siehe [Roosens et al. 2010]).

Morris et al. zeigen die Bioakkumulation und Biomagnifikation von HBCD in der Nordsee und berichten in diesem Zusammenhang die HBCD Gehalte verschiedener Organismen der Nahrungskette in der Nordsee. Die Konzentration liegen zwischen 2,1 und 6,8 mg/kg lw (vorwiegend α -HBCD) in Leber und Fettgewebe von Robben (*Phocoena phocoena* und *Phoca vitulina*). Weitere HBCD-Gehalte in tierischen aquatischen Biota (Wellhornschnellen, Seesterne, Einsiedlerkrebse, Fischen, Kormoranen und Seeschwalben) finden sich in [Morris et al. 2004].

Law et al. untersuchten die HBCD-Gehalte im Fettgewebe von Robben (*Phocoena phocoena*) im Vereinigten Königreich (10 bis 19.200 ng/g Frischgewicht) für den Zeitraum 1994 bis 2003. Die Ergebnisse deuten auf einen starken Anstieg der Gehalte ab 2001 hin (siehe [Law et al. 2006b]).

Zegers et al. analysierten die HBCD-Gehalte im Fettgewebe von an europäischen Küsten gestrandeten Delphinen (*Phocoena phocoena* und *Delphinus delphis*). Die Mediane der HBCD-Gehalte liegen zwischen 0,1 µg/g Fett und 5,1 µg/g Fett. Die höchsten Gehalte wurden bei Delphinen um Schottland und Irland gefunden (siehe [Zegers et al. 2005]).

Kajiwaru et al. untersuchten zeitliche Trends der HBCD-Belastung im asiatisch-pazifischen Raum für den Zeitraum 1972-2001 in archivierten Geweben mariner Säuger (*Callorhinus ursinus*, *Peponocephala electra*, *Neophocaena phocaenoides*). HBCD wurde in fast allen Proben nachgewiesen. Es wurde ein deutlich ansteigender zeitlicher Trend der HBCD-Gehalte festgestellt. Die Gehalte liegen niedriger als entsprechende Werte aus Europäischen Gewässern. Die Autoren führen das auf den höheren HBCD-Bedarf in Europa verglichen mit dem Bedarf in Asien und Amerika zurück (siehe [Kajiwaru et al. 2006]).

Stapleton et al. berichten ansteigende HBCD-Konzentrationen in Fettgewebe von Seelöwen (*Zalophus californianus*) im Zeitraum von 1993 bis 2003 (siehe [Stapleton et al. 2006]).

Tanabe berichtet ansteigende α -HBCD-Gehalt im Fettgewebe mariner Säuger für verschieden Untersuchungszeiträume (Delfine und Robben; siehe [Tanabe 2008]).

Peck et al. analysierten Fettgewebe und Leber von zwischen 1993 und 2004 an der Ostküste der USA gestrandeten Delphinen (*Lagenorhynchus acutus*). Nur α -HBCD wurde in allen Proben nachgewiesen (in Fettgewebe 19-380 ng/g Fett; in Leber 2,9 – 140 ng/g Fett). Ein signifikanter zeitlicher Trend wurde nicht festgestellt. Verglichen mit Konzentrationen in Zahnwahlen aus Westeuropa liegen die Werte niedriger (siehe [Peck et al. 2008]).

Verschiedene weitere Publikationen berichten HBCD-Gehalte in aquatischen tierischen Biota wie z.B. [Law et al. 2006d] in Fischen, Mollusken und Zooplankton, [Sellström et al. 1998] in Fischen im schwedischen Fluss Viskan, [Xian et al. 2008] in Fischen im chinesischen Fluss Yangtze, [Tomy et al. 2008] in verschiedenen Organismen des arktischen Nahrungsnetzes und [Tang et al. 2015] in Fischen in China.

Lindberg et al. analysierten den HBCD-Gehalt von Wanderfalkeneiern. Die Eier wurden zwischen 1987 und 1999 gesammelt und repräsentieren eine nördliche, eine süd-westliche und eine in Gefangenschaft aufgezogene Population. In den wild lebenden Populationen ist HBCD in erheblichen Konzentrationen enthalten (Mittelwerte 520 bzw. 220 ng/g Fett in der süd-westlichen bzw. in der nördlichen Population). In den Eiern der in Gefangenschaft aufgezogenen Tiere konnte HBCD nicht nachgewiesen werden (siehe [Lindberg et al. 2004]).

[Knudsen et al. 2007] berichtet HBCD-Gehalte in Leber und Gehirn von 21 Eismöven (*Larus hyperboreus*) und 2 Mantelmöven (*Larus marinus*) die tot oder sterbend auf Spitzbergen aufgefunden wurden. Die Proben enthalten α -HBCD (Mittelwerte Eismöven, Gehirn 98,9 ng/g Fett, Leber 3.026 ng/g Fett); β - und γ -HBCD lagen unterhalb der Bestimmungsgrenzen (siehe [Knudsen et al. 2007]).

Helgason et al. berichten einen zeitlich ansteigenden Trend der α -HBCD-Gehalte in Eiern von Seevögeln (*Larus argentatus*, *Fratercula arctica*, *Rissa tridactyla*) in Nordnorwegen über den gesamten Untersuchungszeitraum von 1983 bis 2003. Die höchsten Konzentrationen wurden in Eiern von Rissa Tridactyla gefunden (Mittelwerte α -HBCD in 1983/1993/2003 30/57/142 ng/g Fett; siehe [Helgason et al. 2009]).

Braune et al. untersuchten den zeitlichen Trend des HBCD-Gehalts in Eiern zweier Seevogelarten (*Uria lomvia* and *Fulmarus glacialis*) im Norden Kanadas im Zeitraum von 2003 bis 2014. In der Veröffentlichung werden verschiedene unklare Trends bei Seevögeln diskutiert. Für Fulmarus glacialis werden ansteigende Konzentrationen bis 2006 und ab 2007 sinkende Konzentrationen berichtet. Bei Uria lomvia ist ein fallender Trend über den gesamten Untersuchungszeitraum zu beobachten (siehe [Braune et al. 2015]).

Miller et al. fanden in einer retrospektiven Analyse (Zeitraum 1979 bis 2012) der HBCD-Gehalte in Eiern von Seevögeln in Kanada ansteigende HBCD-Gehalte bei Kormoranen und Reiher. In früheren Proben im Untersuchungszeitraum waren die HBCD-Gehalte noch unterhalb der Nachweisgrenze. In Proben ab 2003 wurde HBCD in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen (siehe [Miller et al. 2015]). Miller et al. beobachten auch exponentiell ansteigende HBCD-Gehalte bei Hochseevögeln in Kanada für den Untersuchungszeitraum 1990 bis 2011 (siehe [Miller et al. 2014]).

Tabelle 17: Übersicht über verschiedene berichtete HBCD-Konzentrationen in tierischen Biota

Land	Probe (Bemerkung)	Median/ Wertebereich	Einheit	Quelle
Deutschland (angebotene Lebensmittel)	Regenbogenforelle (überwiegend α -HBCD)	0,166 (upper bound)	ng/g	[BVL 2013a]
Deutschland (angebotene Lebensmittel)	Regenbogenforelle (überwiegend α -HBCD)	0,156* (upper bound)	ng/g	[BVL 2013a]
Italien	Fischleber (überwiegend α -HBCD)	1,2-166,3	ng/g Fett	[Luigi et al. 2015]
Asien-Pazifik	Thunfischmuskel (überwiegend α -HBCD)	<0,1-45	ng/g Fett	[Ueno et al. 2006]
Canada (Ontario See)	Seeforelle (überwiegend α -HBCD)	0,5-4,6	ng/g FG	[Tomy et al. 2004]
Schweden (Mjøsa See)	Fisch (überwiegend α -HBCD)	90-880	ng/g Fett	[Schlabach et al. 2004]
Spanien (Fluss Cinca)	Fischleber und -muskel	n.d.-750,4*	ng/g FG	[Eljarrat et al. 2004]
Niederlande (Western Scheldt Mündung)	Fischleber und -muskel (überwiegend α -HBCD)	9-1.110	ng/g Fett	[Janak et al. 2005]
Nordsee	Robbenleber und -fett (überwiegend α -HBCD)	Mediane 2.100 u. 6.800	ng/g Fett	[Morris et al. 2004]
UK	Robbenfett (überwiegend α -HBCD)	10-19.200	ng/g FG	[Law et al. 2006b]
EU	Delphinfett (überwiegend α -HBCD)	Mediane 100 bis 5.900	ng/g Fett	[Zegers et al. 2005]
USA	Delphinfett (überwiegend α -HBCD)	19-380	ng/g Fett	[Peck et al. 2008]
Frankreich (Küstengewässer)	Filternde Mollusken (überwiegend α -HBCD)	Mediane 0,05 bis 0,19	ng/g FG	[Munsch et al. 2013]
Belgien	Aal (überwiegend α -HBCD)	73/ 16-4.397	ng/g Fett	[Roosens et al. 2010]
Schweden	Wanderfalkeneier (Aufzucht in Gefangenschaft)	n.d.	n.a.	[Lindberg et al. 2004]
Schweden	Wanderfalkeneier (süd-westliche Population)	520*	ng/g Fett	[Lindberg et al. 2004]
Schweden	Wanderfalkeneier (nördliche Population)	220*	ng/g Fett	[Lindberg et al. 2004]
Nordnorwegen	Seevogeleier (Rissa Tridactyla in 1983/1993/2003)	30*/57*/ 142*	ng/g Fett	[Helgason et al. 2009]
Norwegen	Möven (Gehirn) (α -HBCD)	98,9	ng/g Fett	[Knudsen et al. 2007]

Norwegen	Möven (Leber) (α -HBCD)	3.026	ng/g Fett	[Knudsen et al. 2007]
----------	---------------------------------	-------	-----------	-----------------------

* Mittelwert; FG = Frischgewicht

An der Universität Trier läuft ein HBCD Monitoring Projekt (Sponsor: CEFIC; Dauer 2007 bis 2016). Im Rahmen des Projektes wurden HBCD Gehalte in tierischen Bioindikatoren (*Abramis brama*, *Solea solea*, *Corvus frugilegis*) gemessen. Ergebnisse sollen demnächst veröffentlicht werden (siehe oben). Die Untersuchungen, in denen isomerenspezifische Analysen der HBCD-Gehalte in tierischen Biota durchgeführt wurden, zeigen, dass α -HBCD in tierischen Biota das dominante Isomer ist (siehe z.B. [Morris et al. 2004; Schlabach et al. 2004; Tomy et al. 2004; Janak et al. 2005; Zegers et al. 2005; Ueno et al. 2006; Law et al. 2006b; Knudsen et al. 2007; Köppen et al. 2008; Peck et al. 2008; Tomy et al. 2008; Xian et al. 2008; KLIF 2010; Roosens et al. 2010; Munsch et al. 2013; Luigi et al. 2015]) obwohl γ -HBCD das dominante Isomer in technischen Mischungen ist. Als Ursache werden verschiedene mögliche Gründe diskutiert:

- Bioisomerisierung von γ - und β -HBCD zu α -HBCD (siehe [Law et al. 2006c])
- Höhere Verfügbarkeit von α -HBCD wegen seiner höheren Wasserlöslichkeit im Vergleich zu β -HBCD und γ -HBCD (siehe [Hunziker et al. 2004])
- Schnellere Biotransformation von β -HBCD und γ -HBCD im Vergleich zu α -HBCD (siehe [Zegers et al. 2005])
- Photolytischer Abbau von γ -HBCD zu α -HBCD (siehe [Harrad et al. 2009])

Verschiedene Studien belegen, dass HBCD in tierischen Biota bioakkumuliert (siehe z.B. [Sellström et al. 1998; Morris et al. 2004; Tomy et al. 2004; Kajiwara et al. 2006; Sormo et al. 2006; Law et al. 2006c; Tomy et al. 2008; Letcher et al. 2009]). Dabei unterscheidet sich die Bioakkumulation der Isomere erheblich. Insbesondere akkumuliert das α -HBCD (siehe z.B. [Tomy et al. 2008]). Law et al. zufolge ist der BMF (biomagnification factor) des α -HBCD in Regenbogenforellen doppelt so hoch wie der des β -HBCD [Law et al. 2006c]. Das hohe Potential von α -HBCD zur Bioakkumulation in tierischen Biota wird auch durch die Dominanz des α -HBCD in tierischen Biota bestätigt. Einzelne Studien belegen auch die Bioakkumulation von α -HBCD in terrestrischen Säugern (in Ratten; siehe [UNEP 2010a]).

Mensch

Eljarrat et al. untersuchten die HBCD-Gehalte in Muttermilch in 2006 und 2007 (n = 33) in Spanien und fanden einen vergleichsweise hohen Medianwert von 26 ng/g Fett. HBCD wurde in 30 von 33 Proben nachgewiesen (in 24 Proben überwiegend γ -HBCD, in 6 Proben überwiegend α -HBCD). In der Publikation wird eine Übersicht über veröffentlichte HBCD-Gehalte in Muttermilch gegeben. Die Σ HBCD-Konzentrationen in Muttermilch die in anderen Studien gefunden wurden, liegen in Bereichen unter der Nachweisgrenze bis 20 ng/g Fett; (siehe [Eljarrat et al. 2009]).

Kakimoto et al. berichten ansteigende HBCD-Gehalte in der Muttermilch japanischer Frauen im Untersuchungszeitraum 1973 bis 2006. Bis 1983 wurde HBCD in nicht nachgewiesen. Danach stiegen die HBCD-Gehalte (vorwiegend α -HBCD) an (Gehalt in 2006 (n=25): α -HBCD 1,4 ng/g Fett, β -HBCD <0,1 ng/g Fett, γ -HBCD <0,2 ng/g Fett). Die HBCD-Gehalte in Muttermilch sind mit den HBCD-Verwendungsmengen in Japan korreliert (siehe [Kakimoto et al. 2008]).

Auch [Tue et al. 2010] und [Malarvannan et al. 2009] berichten HBCD-Gehalte in Muttermilch aus Vietnam (assoziiert mit Elektroschrottreycling) bzw. von den Philippinen.

Thomson et al. fanden HBCD im Blut von besonders exponierten Arbeitern (Herstellung von EPS) in erhöhten Konzentrationen. Der Medianwert im Blut der Arbeiter lag bei 101 ng/g Fett (von 6 bis 856 ng/g Fett). In der Kontrollgruppe wurde HBCD nicht über 1 ng/g nachgewiesen (siehe [Thomson et al. 2007]). HBCD-Gehalte in Blut sind typischerweise bedeutend niedriger (von 0.005 bis 6.9 ng/g Fett; siehe [UNEP 2010a]).

[Koch et al. 2015] geben einen aktuellen Überblick über HBCD-Konzentrationen in menschlichen Proben.

Zeitreihen und Trends

In zahlreichen Studien werden i.d.R. zeitlich ansteigende Trends berichtet. Ansteigende Trends in der Umwelt sind auf die historisch erheblich gestiegenen Verwendungsmengen von HBCD zurückzuführen. Aktuell gehen die Verwendungsmengen in Deutschland, Europa und global zurück. In Zukunft werden insbesondere große Mengen HBCD-haltigen Abfalls anfallen (Maximum in Deutschland um das Jahr 2050) und eine mögliche weiterhin bestehende Quelle für HBCD Emissionen in die Umwelt darstellen (siehe oben und [Potrykus et al. 2015]).

Emissionen in Luft und Wasser sind in der Vergangenheit in Korrelation zu ihrer Verwendung angestiegen (siehe z.B. [Morf et al. 2008;Managaki et al. 2009]). Daten zu HBCD-Gehalten in der Luft werden in verschiedenen Publikationen berichtet (siehe Tabelle 16). Üblicherweise ist die Luft im städtischen Raum stärker belastet als die Luft in Hintergrundbelastungssituationen. In der Nähe von Punktquellen werden generell höhere HBCD-Konzentrationen gemessen.

Für Böden und Sedimente werden für Europa und andere Regionen in einer Reihe von Publikationen häufig exponentiell ansteigende zeitliche Trends bis in die jüngere Vergangenheit berichtet (siehe [Minh et al. 2007;Bogdal et al. 2008;Kohler et al. 2008;Tanabe 2008;Al-Odaini et al. 2015;Drage et al. 2015;Yang et al. 2016]). Bogdal et al. fanden in einem von drei Sedimentkernen aus dem Thuner See in der Schweiz einen Rückgang der Konzentration nach dem Jahr 2000 (siehe [Bogdal et al. 2008]). Yang et al. berichten sinkende Gehalte in quellenfernen Standorten seit den frühen 2000er Jahren im Vereinigten Königreich (siehe [Yang et al. 2016]).

Verschiedene Publikationen berichten zeitliche und räumliche Trends in Biota. Die Gehalte deuten darauf hin, dass in Europa gefundene Konzentrationen höher liegen als z.B. in Asien und Nord Amerika. Dies wird z.B. auf den höheren HBCD-Bedarf in Europa verglichen mit dem in Asien und Amerika zurückgeführt (siehe z.B. [Kajiwara et al. 2006;Peck et al. 2008;Miljeteig et al. 2009]). In zahlreichen Publikationen werden zeitlich ansteigende Trends in Biota berichtet, z.B. für Fische und Meeresfrüchte (siehe [Roosens et al. 2010;Munschy et al. 2013]), für Vögel (siehe z.B. [Helgason et al. 2009;Miller et al. 2014, 2015]) sowie für marine Säuger (z.B. [Kajiwara et al. 2006;Stapleton et al. 2006;Law et al. 2006b;Tanabe 2008]). Die Trends sind nicht immer eindeutig und in Einzelfällen werden auch absteigende HBCD-Gehalte in der jüngeren Vergangenheit berichtet (siehe [Roosens et al. 2010] für den Zeitraum 2000 bis 2006 und [Braune et al. 2015] für den Zeitraum 2007 bis 2014 und 2003 bis 2014). In der Umweltprobenbank sind Daten zum Vorkommen in Möweneiern an der deutschen Nord- und Ostseeküste enthalten. Die Daten zeigen höchste Konzentrationen im Jahr 2000 mit anschließendem absteigendem zeitlichen Trend für den Zeitraum bis 2008 (siehe [Esslinger et al. 2011]).

HBCD-Gehalte in menschlichem Gewebe hängen stark von der individuellen Expositionssituation ab, scheinen generell mit der Verwendungsmenge zu korrelieren und zeigen entsprechend ansteigende zeitliche Trends (siehe [Kakimoto et al. 2008]).

3.4.3 Diskussion der Zusammenhänge

Ursache der Umweltbelastung

Es gibt keine natürlichen HBCD-Quellen. Die Ursache der Belastung von Mensch und Umwelt liegt in der globalen Verwendung von HBCD in erheblichen Mengen seit den 1960er Jahren bis in die Gegenwart. Aktuell gehen die Verwendungsmengen in Deutschland, Europa und global zurück und die Verwendung wird in naher Zukunft global beendet. HBCD wurde aus der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von HBCD haltigen Produkten sowie dem Umgang mit den resultierenden Abfällen in die Umwelt eingetragen und kommt weit verbreitet in den Umweltkompartimenten vor. Die Hauptanwendung als Flammschutzmittel in geschäumten Dämmstoffplatten begann in den 1980er Jahren. Daneben wurde HBCD in Verpackungen, Elektrogeräten und Textilien verwendet. Selbst wenn HBCD künftig nicht mehr eingesetzt wird, kann das Vorkommen der entsprechenden Produkte in den Abfallströmen insbesondere aus langlebigen Bauprodukten noch lange in der Zukunft als Ursache der Umweltbelastung von Bedeutung sein.

Status der Umweltbelastung

Besonders hohe Konzentrationen wurden in höheren Trophieebenen nachgewiesen. So wurde HBCD z.B. in marinen Säugern, Wanderfalken und Fischen in erheblichen Konzentrationen gemessen. HBCD ist in der arktischen Umwelt ubiquitär vorhanden. In zahlreichen Studien werden i.d.R. zeitlich ansteigende Trends berichtet. Entsprechend der höheren Verwendungsmengen von HBCD in Europa sind die in der Umwelt gefundenen Konzentrationen in Europa höher als in Nordamerika oder im Asia-tisch-Pazifischen Raum. Grundsätzlich variieren die gefundenen Umweltkonzentrationen und sind in der Nähe von Punktquellen (Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von HBCD) und im urbanen Raum in der Regel höher als in Hintergrundbelastungssituationen.

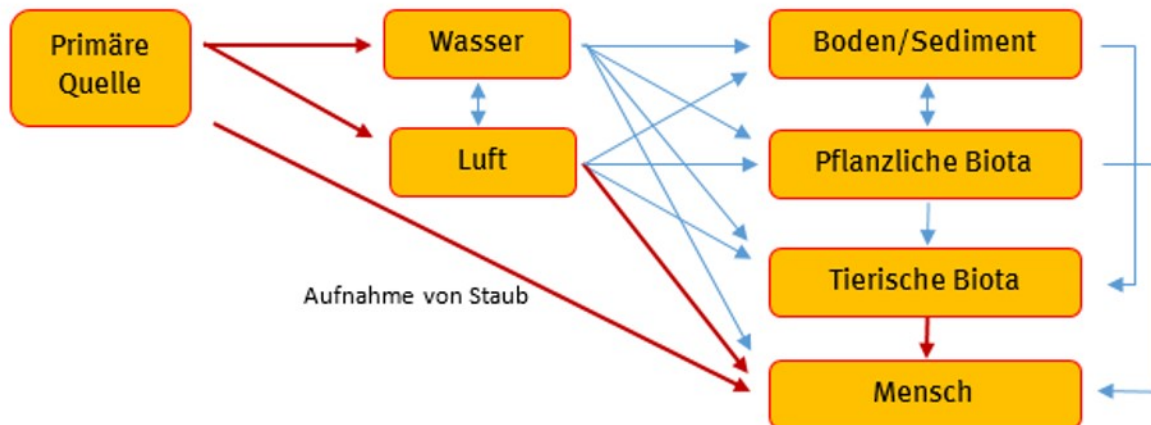
Pfade

HBCD emittiert aus den Quellen der Technosphäre in Luft und Wasser und wird über kurze und weite Strecken in weitere Umweltmedien transportiert. Der Großteil des in der Luft befindlichen HBCD absorbiert an Partikel und nur ein kleiner Anteil befindet sich in der Gasphase. Die Wasserlöslichkeit der HBCD-Stereoisomere nimmt in der Reihe α -HBCD, β -HBCD und γ -HBCD ab. HBCD akkumuliert und reichert sich in Nahrungsketten an. Während technische Gemische überwiegend γ -HBCD aber auch α -HBCD und β -HBCD enthalten, liegen in der Umwelt wegen verschiedener Gründe häufig andere Verhältnisse vor: In Luft findet sich häufig überwiegend α -HBCD und γ -HBCD, in Wasser überwiegend α -HBCD (höchste Löslichkeit), in Böden und Sedimenten überwiegend γ -HBCD, in tierischen Biota und Menschen dominiert α -HBCD.

Die Exposition des Menschen und anderer Biota erfolgt durch die Aufnahme von HBCD über Nahrung, Staub, Luft, Textilien, EPS- und XPS-Produkte sowie elektronische Geräte. Die Aufnahme kann dermal, oral und durch Inhalation von Partikeln oder Gasen erfolgen. Für die Exposition von Menschen am Arbeitsplatz sind insbesondere die direkte dermale Aufnahme und die Inhalation von Staub von Belang. Die allgemeine Exposition von Menschen erfolgt insbesondere über fetthaltige Nahrungsmittel tierischen Ursprungs wie Fleisch und Fisch. Auch Eier und Gemüse können zur Exposition beitragen. Für Kinder die gestillt werden, erfolgt die wesentliche Exposition über die Muttermilch. Neben der nahrungsbezogenen Exposition wird auch die Aufnahme von HBCD über Innenraumluft und insbesondere von Staub als relevant angesehen.

Abbildung 30 zeigt eine schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für HBCD ausgehend von den primären Quellen der Technosphäre. Die nach derzeitigem Erkenntnisstand wichtigsten Pfade für die Aufnahme durch den Menschen sind durch rote Pfeile dargestellt.

Abbildung 30 Schematische Darstellung der wesentlichen Pfade und Senken für HBCD; wichtigste Pfade für die Aufnahme durch den Menschen durch rote Pfeile dargestellt



Forschungsbedarf/Handlungsbedarf

- HBCD in Abfällen und Recyclaten ist eine zukünftige potentielle Quelle für die Belastung der Umwelt mit HBCD. HBCD-haltige Abfälle können versehentlich oder absichtlich in HBCD-freie Abfälle gelangen. Es ist zu klären, welche Abfallströme HBCD in relevanten Konzentrationen enthalten und wie HBCD-haltige Erzeugnisse und resultierende Abfälle bei Anfall, Sammlung, Transport und Behandlung weitestgehend von HBCD-freien Stoffströmen getrennt gehalten und behandelt werden können, um den HBCD-Gehalt von HBCD-„freien“ Stoffströmen zu minimieren.
- Vor diesem Hintergrund ist es wichtig, praktikable Methoden zur Identifizierung HBCD-haltiger Materialien zu identifizieren
- Bei bestimmten Expositionsbedingungen (Bürogebäude in China) kann die Inhalation von Staub in Innenraumluft stärker zur menschlichen Exposition beitragen als die Aufnahme von HBCD über die Nahrung. Es sollte geklärt werden, ob entsprechende Expositionsbedingungen auch in Deutschland möglich sind (z.B. durch belastete Luft/Staub in Innenräumen), um Ursachen identifizieren und beheben zu können.
- Ein wesentlicher Teil der Exposition des Menschen erfolgt von der Quelle über Wasser und Luft via tierische Biota mit der Nahrungsaufnahme. Die genauen Zusammenhänge wie es zur Belastung der tierischen Biota kommt und deren Relevanz sind nicht klar (vermutlich vorwiegend Aufnahme pflanzlicher Biota mit der Nahrungsaufnahme neben dermalen und inhalativen Aufnahme). Es gibt nur wenige Informationen zur Belastung pflanzlicher Biota und Nahrungsmittel mit HBCD.
- In Einzelfällen werden absteigende HBCD Konzentrationen in der jüngeren Vergangenheit berichtet. Es sollte geprüft werden ob sich solche Trends mit den zurückgehenden Verwendungsmengen manifestieren.

4 Recherche, Evaluierung und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder

4.1 Recherche von Datensätzen zur Erweiterung des Datenbestandes

Grundsätzliches Ziel war die kontinuierliche Recherche bis einschließlich Mai 2016 von Datensätzen zur Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank mit Fokus auf dl-PCB, CP, PBDE, HBCD, insbesondere für die Kompartimente Technosphäre, Luft und pflanzliche Biota. Daten zu Dechloran Plus werden derzeit in einem anderen Forschungsprojekt erfasst und aus diesem separat in die POP-Dioxin-Datenbank aufgenommen.

Im Rahmen der Literaturrecherche wurden neben den oben aufgeführten Kompartimenten auch weitere Kompartimente berücksichtigt. Darum wurden für die Messdaten, die sich für eine Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank eignen, nochmals zusammen mit dem UBA folgende Schwerpunkte festgelegt:

- Stoffe:
 - dl-PCB (PCB)
 - PCDD/F, wenn zusammen mit dl-PCB gemessen und für einen Vergleich von dl-PCB Kongenerenmustern mit PCDD/F Kongenerenmustern sinnvoll
 - SCCP (CP)
 - PBDEs
 - HBCD
- Kompartimente:
 - Luft (Emission, Immission, Deposition)
 - Biota (pflanzlich)
 - Technosphäre (Produkte, Abfälle, Klärschlamm, Abwasser)
 - weitere Kompartimente wie z.B. Biota tierisch, Boden, wenn die Daten zu Monitoringzwecken gemessen wurden oder die Kompartimente in Zusammenhang mit einem anderem Fokus-Kompartiment untersucht wurden
- Weitere Schwerpunkte
 - Geographische Priorität: Deutschland, Europa
 - Langzeitmessreihen
 - Geeignet als Beitrag zur pfadbezogenen Ursachenaufklärung

4.1.1 Identifikation geeigneter Ansprechpartner

Die Identifizierung neuer Messprogramme erfolgte über die Literaturrecherche sowie das Kontaktieren relevanter Länderbehörden, Universitäten und Institute.

Literaturrecherche

Im Zuge der Literaturrecherche zur Aufbereitung des Wissensstands zu PCB und PCB-Ersatzstoffen und Ableitung von Handlungsbedarf wurden alle Informationsquellen gekennzeichnet, die relevante

Datensätze zur Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank enthalten (Anhang 2). Zu den gekennzeichneten Publikationen wurden geeignete Ansprechpartner (Autoren oder in der Publikation gekennzeichnete Ansprechpartner) identifiziert (Anlage 1).

Länderbehörden, Universitäten und Institute

Zusätzlich hat das Projektteam eine Liste mit Länderbehörden und Institutionen zusammengestellt (siehe Anhang 1). Die Liste besteht aus

- im 5. Bericht der AG Dioxine [Joas und Müller 2006] gelisteten Institutionen, denen Messprogramme vorliegen, die noch nicht in die Datenbank aufgenommen wurden,
- weiteren Institutionen, die im Rahmen des 5. Berichts der AG Dioxine [Joas und Müller 2006] von BiPRO identifiziert wurden,
- weiteren Behördenvertretern, die an Fachgesprächen zu verschiedenen Forschungsvorhaben mit POP-Bezug im UBA teilgenommen haben,
- weiteren Institutionen und Ansprechpartnern, die im Rahmen einer extra dafür ausgerichteten Internetrecherche identifiziert wurden.

4.1.2 Akquise geeigneter Daten

Die identifizierten Ansprechpartner von relevanten Publikationen wurden kontaktiert und gefragt, ob sie die Original-Messdaten zur Übernahme in die POP-Dioxin-Datenbank zur Verfügung stellen können. Je nach Vollständigkeit und Relevanz der Daten konnten die Daten aus manchen Publikationen auch direkt für die Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank vorbereitet werden (vgl. dazu Anhang 3 bzw. Anhang 4).

Die identifizierten Kontaktpersonen von Länderbehörden, Universitäten und Institutionen wurden ebenfalls kontaktiert und gefragt, ob ihnen relevante Messdaten vorliegen, die sich zur Übernahme in die POP-Dioxin-Datenbank eignen würden.

Bei der Kontaktaufnahme stellte sich bei einigen Adressen heraus, dass sie veraltet waren. In diesem Fall wurden aktuelle Adressen oder andere Ansprechpartner ermittelt. Allen Ansprechpartnern wurde das vom UBA erstellte Empfehlungsschreiben als Hintergrundinformation mitgeschickt.

Bei der Identifikation geeigneter Daten wie auch bei der Rückmeldung von Länderbehörden und Instituten stellte sich heraus, dass die Abgrenzung der Kompartimente nicht ganz einfach ist, da in einigen Fällen mehrere Kompartimente beprobt wurden, um Pfade und Wirkungsweisen identifizieren zu können. So wurden zusätzlich zu den vorab definierten Kompartimenten Daten aus den Kompartimenten Innenraumluft, Stäube, Biota tierisch, Boden und Sedimente als relevant eingestuft. In einzelnen Fällen wurden auch Daten aus anderen Ländern, z.B. der USA, aufgrund einer Langzeitmessreihe oder dem Beitrag zur pfadbezogenen Ursachenaufklärung in die Datenakquise mit einbezogen.

Die Aufnahme der so identifizierten Messprogramme wurde abschließend zusammen mit dem UBA abgestimmt und die Daten entsprechend einer Priorisierung aus den gelieferten Dateien bzw. verfügbaren Publikationen übertragen und für Aufnahme in die Datenbank vorbereitet (s. Anhang 4).

Für die Aufnahme der Daten in die POP-Dioxin-Datenbank sowie deren Aussagekräftigkeit und Qualität wurden möglichst die Original-Messdaten (weder gerundet noch aggregiert) sowie eine Reihe von Metadaten benötigt. In enger Abstimmung mit dem UBA wurden je Kompartiment Metadatenblätter entwickelt, in denen gekennzeichnet ist, welche Metadaten zur Übernahme in die POP-Dioxin-Datenbank essentiell und welche zusätzlich wünschenswert sind.

Ansprechpartner relevanter Messprogramme, die eine Bereitschaft zur Datenübermittlung signalisierten, bekamen in einem nächsten Schritt die relevanten Metadatenblätter zugeschickt mit der Bitte, die Originalmessdaten mit den dazugehörigen Metadaten zur Qualitätskontrolle und Aufbereitung für die Übernahme in die POP-Dioxin-Datenbank zu übermitteln. Bei Messprogrammen, in dessen Rahmen dl-PCBs und Dioxine gemessen wurden, wurden die Dioxine der Vollständigkeit halber mit angefragt, um einen Vergleich der Kongenerenmuster von Dioxinen mit dl-PCBs zu ermöglichen. Die Aufnahme der Dioxine in die POP-Dioxin-Datenbank wurde allerdings nicht garantiert und ist abhängig von der Gesamtzahl und des Aufwands der Aufbereitung der zur Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank geeigneten Messdaten. Dies wurde auch dem potentiellen Datenlieferant mitgeteilt.

Einige weitere Datensätze wurden direkt der wissenschaftlichen Literatur bzw. den bei der Literaturrecherche gefundenen Berichten entnommen. In diesen Fällen wurden die zugehörigen Metadaten, soweit diese aus den Publikationen entnommen werden konnten, durch das Projektteam selbst generiert.

In Tabelle 18 und Tabelle 19 ist das Ergebnis der Datenakquise bezüglich der kontaktierten Institutionen und Länderbehörden dargestellt. Tabelle 20 stellt einen Überblick über die Anzahl der verfügbaren und für die Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank grundsätzlich geeigneten Messprogramme und den betroffenen Kompartimenten und Stoffen dar.

Tabelle 18: Anzahl kontaktierter Institutionen und deren Rückmeldungen

Institutionen	Kontaktiert	Rückmeldung erhalten	Messdaten vorhanden*	Messdaten relevant zur Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank**	Von den relevanten Messdaten betroffene Stoffe	Von den relevanten Messdaten betroffene Kompartimente
Universitäten/ Institute	31	17	4	0		
Länderbehörden	41	29	15	8	PCB, dl-PCB, PCDD/F, PBDE, HBCD, SCCP	Deposition, Immission, Biota, Produkte, Boden

*Anzahl Institutionen, die zurückgemeldet haben, dass ihnen Messdaten vorliegen

**Anzahl Institutionen, die Messdaten zu Stoffen und Kompartimenten aus dem Projektfokus vorliegen haben. Manche Institutionen haben auch Messdaten zu Stoffen oder Kompartimenten berichtet, die nicht im Projektfokus lagen. Diese Messdaten könnten generell auch interessant für eine Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder sein, wurden im Rahmen dieses Projekts aber nicht mit aufgenommen (s. Anhang 3).

Tabelle 19: Anzahl kontaktierter Autoren, die Messdaten publiziert haben und deren Rückmeldungen

Autoren	Kontaktiert	Messdaten geeignet zur Aufnahme in die POP-Datenbank*	Von den erhaltenen Messdaten betroffene Stoffe	Von den erhaltenen Messdaten betroffene Kompartimente
Publikationen	58	42	PCB, dl-PCB, HBCD, CP, PBDE, PCDD/F	Produkte, Klärschlamm, Abfälle, Biota, Luft, Stäube, Sedimente, Boden

*Anzahl an Publikationen, die für den Projektfokus relevante Messdaten enthalten

Tabelle 20: Quellen, Typen und Anzahl verfügbarer und grundsätzlich geeigneter Messdatensätze

Land/Region	Datenquelle	Kompartiment	Stoffgruppen	Datensätze
AT_DE_IT_CH_SL	[Iozza et al. 2009a]	Biota	CP	35
AU	[Holt et al. 2012]	Produkte	PCDD/F	31
CH	[Brandli et al. 2007a]	Produkte (Kompost)	PCB	72
CH	[Brandli et al. 2007b]	Produkte (Kompost)	PCB, PCDD/F, CP	18
CH	[Kohler et al. 2008]	Sediment	PBDE, HBCD	19
CH	[Iozza et al. 2008]	Sediment	CP, PCB	11
CH	[Diefenbacher et al. 2016]	Luft (Immission)	PCB	46
CH	[Diefenbacher et al. 2015]	Luft (Immission)	SCCP	46
CH	[Diefenbacher et al. 2016]	Produkte	PCB	4
CH	[Bogdal et al. 2014]	Luft (Immission)	PCB, PCDD/F	32
CH	[Kupper et al. 2008]	Klärschlamm	PBDE, HBCD	16
DE	[Koh et al. 2002]	Produkte	CP	21
DE	[Knoth et al. 2007]	Klärschlamm	PBDE	39
DE, ES, FR, IT	[Santillo et al. 2003b]	Luft (Hausstaub)	PBDE, SCCP, HBCD	14
DE-BW	CVUA Freiburg	Biota (Grünkohl)	PCDD/F, PCB	62
DE-BW	CVUA Freiburg	Produkte	PCDD/F, PCB	7
DE-BY	[Hilger et al. 2013]	Luft (Hausstaub)	CP	15
DE-HB	SUBV Bremen	Luft (Deposition)	PCB	1
DE-NW	LANUV NW	Luft (Immission)	PCDD/F, PCB	20
DE-NW	LANUV NW	Luft (Deposition)	PCDD/F, PCB	34
DE-NW	LANUV NW	Biota (Weidelgras)	PCDD/F, PCB	64
DE-NW	LANUV NW	Biota (Grünkohl)	PCDD/F, PCB	94
DE-NW	LANUV NW	Produkte	PCB	9

Land/Region	Datenquelle	Kompartiment	Stoffgruppen	Datensätze
DE-NW	[Klees et al. 2015a]	Abfälle (Straßenstaub)	PCDDF, PCB	108
DE-SH	LLUR SH	Luft (Deposition)	PCB	18
DE-SN	SLULG	Abfälle (Kehrstaub)	PCDDF, PCB	19
DE-SN	SLULG	Abfälle	PCDDF, PCB	6
DE-SN	SLULG	Luft (Deposition)	PCDDF, PCB	17
DK, EE, LV, LT, SE, PL, FI, DE	[Pilke et al. 2012]	Abwasser, Klärschlamm	PCDD/F, PCB, PBDE, CP, HBCD	55
ES	[Gorga et al. 2013]	Klärschlamm	PBDE, HBCD	18
IE	[Pocklington 2015]	Abfälle	PBDE	2
IT	[Nizzetto et al. 2008]	Biota (Blätter)	PCB	19
JP	Datenbank ²⁰	Luft (Emission)	PCDD/F	9
JP	Datenbank	Luft (Emission)	PCB	9
JP	Datenbank	Produkte	PCB	4
JP	Datenbank	Produkte	PCDD/F, PCB	15
JP	Datenbank	Produkte	PCDD/F, PCB	4
NO	Datenbank ²¹	Luft (Immission)	PBDE	1092
NO, UK	[Schuster et al. 2011]	Boden	PCB, PBDE	66
PT	[Nunes et al. 2014]	Sediment, Biota	PCDD/F, PCB	35
SE	[Bjorklund et al. 2011]	Luft (Deposition)	PBDE, CP	8
SE	[Friden et al. 2011]	Luft (Hausstaub)	CP	50
SE	[Sjodin et al. 2001]	Luft (innen)	PBDE	12
SE	[Bjorklund et al. 2012]	Luft (innen)	PBDE	6
SE	Datenbank ²¹	Luft (Immission)	PBDE, PCB	60
UK	[Abdallah und Harrad 2009]	Luft (Hausstaub)	HBCD	63
UK	[Barber et al. 2005]	Luft (Immission)	SCCP, MCCP	40
UK	[Birgul et al. 2012]	Luft (Immission)	PBDE	73
UK	[Lake et al. 2014]	Boden, Gras	PCB	38
UK	[Peters et al. 2000]	Luft (Immission)	SCCP	23
UK	[Santillo et al. 2003a]	Luft (Hausstaub)	PBDE, SCCP, HBCD	10
UK	[Yang et al. 2016]	Sedimente	PCB, PBDE, HBCD	77
UK, NL, IE	[Morris et al. 2004]	Klärschlamm, Sediment	HBCD	20

²⁰ http://risk.kan.ynu.ac.jp/21coe_database/index_e.html, Zugriff Mai 2016

²¹ <http://ebas.nilu.no/default.aspx>, Zugriff Mai 2016

Land/Region	Datenquelle	Kompartiment	Stoffgruppen	Datensätze
US	[Hu et al. 2010]	Luft (Immission)	PCB	40
US	[Cleverly et al. 1997]	Luft (Emission)	PCDD/F	18

Alle verfügbaren Daten wurden im Hinblick auf die Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank gesichtet und priorisiert (s. Anhang 4). Die zur Aufnahme ausgewählten Datensätze wurden im weiteren Projektverlauf qualitätsgesichert und entsprechend aufbereitet. Messprogramme, die die erforderliche Qualität oder Vollständigkeit nicht aufwiesen, wurden nicht in die Datenbank eingespielt.

4.2 Qualitätssicherung und Datenaufbereitung

Die bereitgestellten Datensätze wurden manuell oder mittels entsprechend erstellten Programmroutinen in ein einheitliches Format überführt, welches eine konsistente Anwendung nachfolgender Auswertungsverfahren gestattet. Vor den eigentlichen Auswertungen erfolgte eine Überprüfung der Datenqualität bezüglich der in Tabelle 21 aufgeführten Kriterien:

Tabelle 21: Qualitätsprüfungskriterien für POP-Daten

Kriterium	Prüfung	Maßnahme
Ortsdaten vollständig und korrekt	Abgleich mit Originaldaten, Plot der Ortskoordinaten in Karte	Korrektur, Ergänzung
Zeitdaten vollständig und korrekt	Abgleich mit Originaldaten, Positive Zeitdifferenz zwischen Ende und Start der Probenahme	Korrektur, Ergänzung
Korrekte Datenübertragung aus Originalquelle	Visueller Abgleich der Tabellen; Auffälligkeiten in Datenplot	Korrektur
Keine doppelten Datensätze	R-basierte Dublettenprüfung	Elimination
Vollständigkeit der Stoffprofile	R-basierte Suche nach Fehlstellen	Imputation, Elimination
Plausible Werte für Bestimmungs-/Nachweisgrenzen (BGn, nur für längere Zeitreihen möglich)	R-basierte Prüfung; Forderung: $\frac{1}{2} \text{BGn} < 75\text{-Perzentil der Messwerte im 5-Jahresintervall}$	Elimination, plausiblerer Ersatzwert
Innere Datenkonsistenz (bei Verfügbarkeit von Kongeneren und Homologen)	R-basierte Prüfung, Forderung: Summe der Einzelkongenere einer Homologengruppe \leq Homologensumme	Elimination bei großer Abweichung
Homogenität der Daten	Multivariate Auswertungen (insbes. Clusteranalysen)	Ggf. Substrukturierung der Daten

4.3 Datenaufnahme

Nach der Qualitätssicherung der Daten wurden die geeigneten Daten im weiteren Projektverlauf in die POP-Dioxin-Datenbank eingespeist. Tabelle 22 gibt einen Überblick über die erfassten Kompartimente, Tabelle 23 zeigt die Anzahl der Daten je Stoffklasse. Die umfangreichsten Import-Datenbestände stellten Analysenergebnisse von Indikator-PCB auf Blättern und Nadeln von Bäumen aus dem italienischen Alpenvorland dar (190 Proben), gefolgt von PCB-Immissionswerten aus der US-amerikanischen Stadt Chicago (184 Proben). Mit jeweils 102 bzw. 94 Proben folgten dann Proben des NRW-Messnetzes, zum einen für aktives Hintergrundmonitoring mittels Grünkohl, zum anderen Depositionsproben.

Tabelle 22 In die POP-Dioxin-Datenbank eingespeiste Daten nach Sphäre und Kompartiment

Bereich	Kompartimente	Proben
Technosphäre	Klärschlamm/Abwasser,	142

	Produkte	31
	Abfälle	11
	Emission	20
Techno-/Geosphäre	Sediment	20
	Deposition (Wisch-/Kehrproben)	97
	Innenraumlufte, Hausstaub	167
Geosphäre	Luft (Immission)	605
	Deposition (gesamt, Straßenstaub)	171
	Sedimente	79
Geo-/Biosphäre	Pflanzen (Nadeln, Blätter, Grünkohl, Weidelgras, Gräser)	456
Summe		1799

Tabelle 23 In die POP-Dioxin-Datenbank eingespeiste Daten (einzelwerte und Datensätze) nach Stoffklasse

Stoffklasse	Einzelwerte	Datensätze
PCDD/F	11.799	520
PCB	20.990	1.126
PBDE	1.802	356
HBCD	499	230
CP	287	210

4.4 Datenauswertung

Die in diesem Projekt durchgeführte Datenauswertung zielte in erster Linie darauf ab, eine Methodik zu entwickeln, die herangezogen werden kann, um zukünftig erhobene Messdaten anhand von adäquaten Referenzdaten zu beurteilen und im Fall einer Kontamination mögliche Quellen für die Belastung zu identifizieren. „Referenzdaten“ in diesem Sinne sind nicht mit den Beurteilungswerten (toxikologisch abgeleitete Grenz- bzw. Zielwerte) gleichzusetzen, sondern stellen Zusammensetzungen („Profile“) dar.

Die Aufgabenstellung gliederte sich folglich in die zwei Fragestellungen:

1. „Wie können aus bestehenden Daten Untergruppen isoliert werden, deren Zusammensetzung sich unterscheidet und die als Referenz für Vergleiche mit Prüfdaten herangezogen werden können?“

2. „Wie können die Zusammensetzungen von Prüfdaten mit derartig abgeleiteten Referenzdaten verglichen, der Grad der Übereinstimmung ermittelt und die Daten damit möglichen Belastungsquellen bzw. –quelltypen zugeordnet werden?“

Für beide Fragestellungen war weiterhin die Anzahl und Qualität der verfügbaren Daten als wichtige Auswahlkriterien für die jeweils anzuwendenden Methoden zu berücksichtigen. Einige Beispiele für Fälle mit typischerweise (a) geringen bzw. (b) umfangreicheren Grunddatenbeständen sind:

- ▶ 1a: Unterscheidung der Profile unterschiedlicher Emissionsquellen bzw. Materialien. Hierfür liegt in Regel für jeden Quell- bzw. Materialtyp nur eine begrenzte Anzahl von Beobachtungen vor.
- ▶ 1b: Unterscheidung und Klassifizierung von Umweltmonitoring-Daten aus Langzeitbeobachtungen. Aus derartigen Programmen können sehr umfangreiche Datenbestände resultieren. Diese können ggf. nach regionalen und/oder zeitlichen Kriterien in Unterdatensätze aufgeteilt werden, für die dann eine Analyse der Profilunterschiede vorgenommen wird.
- ▶ 2a: Abgleich von einzelnen Profilen aus der Untersuchung von kontaminierten Umwelt- oder Lebensmittelproben zur Ermittlung möglicher Verursacher („forensischer Profilabgleich“, „Fingerprinting“). Typischerweise liegen auch hierbei sowohl für die kontaminierten Proben als auch für die vermuteten Eintragsmaterialien bzw. –Emissionen nur eine geringe Anzahl von Beobachtungen (im Extremfall nur jeweils ein Datensatz) vor.
- ▶ 2b: Beurteilung einzelner Beobachtungen oder ganzer Messreihen im Hinblick auf die Übereinstimmung bzw. Abweichung von der für das jeweilige Kompartiment „üblichen Hintergrundbelastung“.

Hinsichtlich der Qualität der Profile war schließlich zu berücksichtigen, dass historisch bedingt oder je nach Umfang und Fragestellung des zu Grunde liegenden Untersuchungsprogramms das gemessene Stoffspektrum sehr verschieden sein kann. So werden für PCDD/F in der Regel die 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere und zumeist auch die Homologensummen für tetra- bis oktachlorierte Verbindungen erfasst. PCB-Analysen aus der Zeit vor etwa dem Jahr 2000 umfassten zumeist nur die sechs Indikator-PCB-Kongenere, und nur die jüngeren Daten enthalten auch Werte für die zwölf dioxinähnlichen PCB-Kongenere. PCB-Homologensummen werden bisher nur in wenigen Messprogrammen erhoben. Die vorstehenden Beschränkungen gelten vor allem für Messungen, die im Rahmen der gesetzlich geregelten Umweltüberwachung erfolgen. Forschungsorientierte Untersuchungen erheben oft ein größeres Kongenerenspektrum, wobei mitunter allerdings einige der „geregelten“ Kongenere von geringerer Relevanz für die Forschungsfragestellung sein können und dann ggf. nicht miterfasst werden.

Die bisher in der Bund-Länder-Datenbank „Dioxine“ zusammengetragenen PCDD/F- und PCB-Messwerte stammen ganz überwiegend aus behördlich veranlassten Messprogrammen und spiegeln somit das Spektrum der „geregelten“ Kongenere wieder. Entsprechend fokussieren sich auch die nachfolgenden methodischen Darstellungen und Datenauswertungen auf diese Kongenerenspektren.

4.4.1 Methoden zum Mustervergleich von Kongeneren-Profilen

Die in der wissenschaftlichen Literatur am häufigsten anzutreffenden Vorgehensweisen für den Vergleich von PCDD/F bzw. PCB-Kongenerenprofilen umfassen einerseits Methoden, die auf paarweisen Mustervergleichen beruhen und andererseits Methoden der multivariaten Statistik, die die Kovarianz- oder Korrelationsmatrix von Datengruppen analysieren.

Zu den ersteren gehören der rein visuelle Abgleich von Säulendiagrammen, die Bestimmung von paarweisen Korrelationskoeffizienten (in der Regel der Pearson-Koeffizient) sowie Clusteranalysen auf der Basis der paarweise berechneten Distanzen (wobei sowohl das herangezogene Distanzmaß als auch die Cluster-Methode variieren können).

Die Gruppe der Kovarianz-basierten verwendeten multivariaten Verfahren wird von der Hauptkomponentenanalyse (principal components analysis, PCA) und Faktorenanalyse (FA) dominiert. Bei diesen Verfahren wird versucht, die Beobachtungen anhand ihrer gemessenen Eigenschaften zu gruppieren und anschließend die gebildeten Gruppen möglichen gemeinsamen Ursachen zuzuordnen. Genau umgekehrt geht ein weiteres wichtiges Verfahren vor, die Diskriminanzanalyse. Ausgehend von bekannten Gruppenzugehörigkeiten werden hierbei Funktionen gesucht, die diese Gruppen bestmöglich voneinander trennen. Beobachtungen unbekannter Gruppenzugehörigkeit können dann entsprechend zugeordnet werden. Auch bei diesen Methoden existieren jeweils verschiedene mögliche Varianten.

Eine systematische Zusammenstellung der möglichen Verfahren und ihrer Vor- und Nachteile wäre sehr wünschenswert, konnte im Rahmen des vorliegenden Projektes aber nicht geleistet werden. Nachstehend werden, ausgehend von der visuellen Methodik, einige Möglichkeiten näher betrachtet.

4.4.1.1 Methoden für paarweisen Profilvergleich

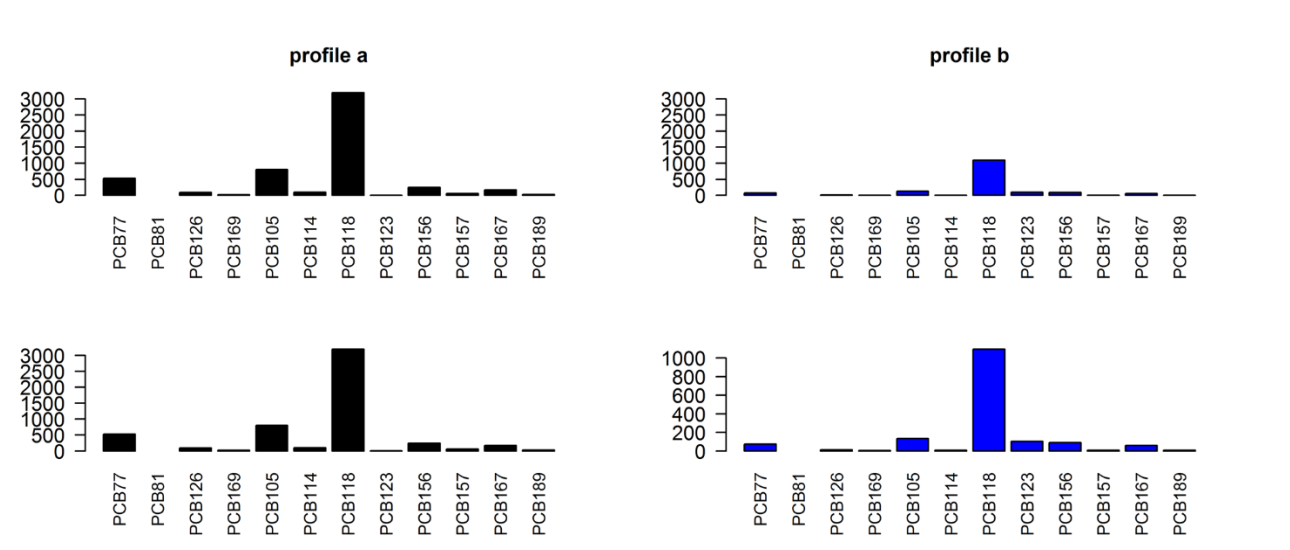
Visueller Profilvergleich

Obwohl die Fragestellung des Mustervergleiches von Kongeneren oder Homologenprofilen bereits seit mehreren Jahrzehnten für die Identifizierung möglicher Quellen und Eintragspfade im Zentrum steht (s. z.B. [Rappe 1994]), ist noch keine Vorgehensweise als allgemein oder zumindest in bestimmten Zusammenhängen anwendbar beschrieben worden. Aus der Vielfalt der Auswertungsmöglichkeiten erklärt sich möglicherweise, dass bis heute auch rein visuell durchgeführte Profilabgleiche publiziert werden (s. z. B. [Piskorska-Pliszczyńska et al. 2016]).

Die Vorgehensweise lässt sich am besten anhand von Darstellungen wie in Abbildung 31 erläutern. In der oberen Reihe sind zwei PCB-Profil Datensätze in Form von Balkendiagrammen mit identischer Y-Skalierung nebeneinander gestellt. Sie entstammen der Emissionsdaten-Sammlung und beschreiben den PCB-Gehalt in zwei Proben aus Anlagen der Stahlindustrie (bei beiden Proben in der Maßeinheit ng/m³ angegeben). Aufgrund der hier unterschiedlichen Konzentrationsniveaus kann die Variation eines der Profile in dieser Auftragung nicht erkannt werden.

Vermeidet man die Restriktion identischer Skalen, wird auch das Profil mit den insgesamt geringeren Gehalten sichtbar (Abbildung 31, unten), und man kann nunmehr die Profile visuell vergleichen. Dies gelingt dadurch, dass die den jeweiligen Maxima der beiden Profile die gleiche zeichnerische Säulenhöhe zugeordnet wird, und alle anderen Säulen dann in Relation dazu aufgetragen werden. Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies eine Profil-interne Normalisierung der jeweiligen Profilgehalte auf das jeweilige Maximum.

Abbildung 31 dl-PCB-Kongenerenprofile zweier Emissionsproben



(Profil a: unbekannte nicht-genehmigungsbedürftige Anlage, Profil b: Eisen/Stahl-Produktion; Maßeinheit: ng/m³; unterschiedliche Skalierungen)

Der visuelle Vergleich der normalisierten Profile erfolgt nun intuitiv sowohl profilintern wie auch zwischen den Profilen anhand von Differenzen und Verhältnissen der Säulen. Weiterhin bewertet das Auge auch, ob es gleichläufige oder gegenläufige Änderungen von Säule zu Säule gibt. Dabei ergibt sich automatisch eine stärkere Gewichtung zugunsten der höheren und damit deutlicher ablesbaren Säulen, während Unterschiede zwischen den Kongeneren mit geringen Beiträgen eher egalisiert werden. Diesem Effekt lässt sich in gewissen Grenzen durch eine weitere Hochskalierung der Profile entgegenwirken, die Gesamtbeurteilung der Ähnlichkeit wird dadurch aber komplizierter. Es ist leicht ersichtlich, dass eine solche visuelle Auswertung sehr anfällig für subjektive Fehleinschätzungen sein kann. Andererseits werden gleichzeitig mehrere Eigenschaften beurteilt, wodurch die Fehlermöglichkeiten auch wieder verringert werden.

Visuell lassen sich sehr gute und sehr schlechte Übereinstimmungen von Profilen erkennen. Problematisch sind jedoch Profilkombinationen, die z. T. deutliche Ähnlichkeiten aufweisen und sich z. T. auch unterscheiden, wie die gezeigten Beispielprofile. Je nach Betrachtungsweise ggf. durch bestimmte Vorerfahrungen oder Hypothesen angestoßen, kann man diese Profile visuell als überwiegend ähnlich oder auch als verschieden einstufen. Somit besteht Bedarf nach einer objektiveren, mathematisch basierten Methode.

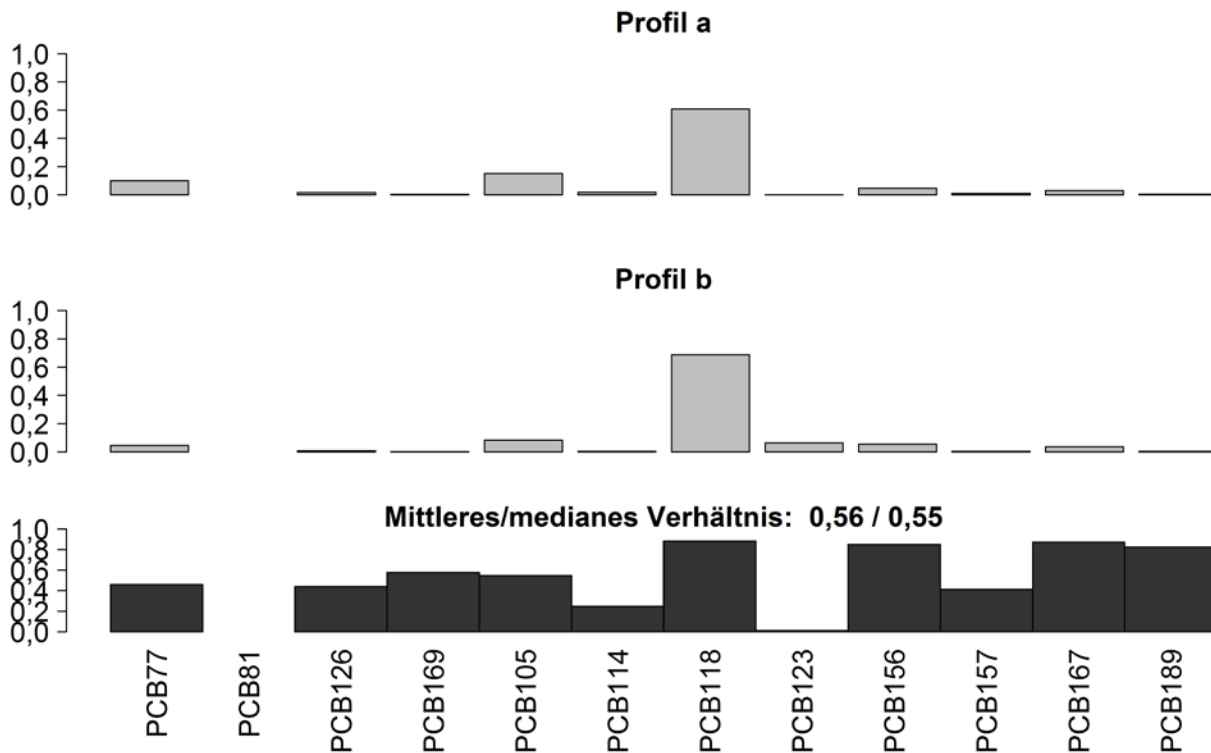
Verhältnissbildung nach innerer Normierung

Beim Wechsel von der qualitativ visuellen Vorgehensweise zu einer quantitativen Berechnung der Ähnlichkeit von Profilen wird man unmittelbar mit dem Problem unterschiedlicher Skalen (Konzentrationsniveaus) der zu vergleichenden Profile konfrontiert. Ohne eine entsprechende Vorbearbeitung der Daten ist weder eine Differenz- noch eine Verhältnissbildung zwischen den Konzentrationswerten zielführend, da diese durch das absolute Niveau bestimmt werden und somit Unterschiede in den Ergebnissen nichts über die Unterschiede der Zusammensetzung aussagen.

Eine weitverbreitete Vorgehensweise, um dieses Problem zu umgehen, stellt eine profilinterne Normierung dar, wobei zumeist der Bezug auf die Summe aller Komponenten verwendet wird. Die Konzentrationsdaten werden dadurch in das Intervall zwischen Null und Eins transformiert und dadurch vergleichbar. Anschließend kann die Übereinstimmung anhand der für jede Komponente paarweise

ermittelbaren Verhältnisse oder Differenzen quantifiziert werden. Ermittelt man die Verhältnisse jeweils als Quotient des geringeren Wertes zum größeren, erhält man unmittelbar für jede Komponente einen „match“-Wert, da die Quotienten wiederum zwischen Null und Eins liegen müssen. Die Mittelung über alle komponentenweisen Verhältnisse liefert dann einen Match-Wert für das gesamte Profil.

Abbildung 32 Beispiel für einen Profilvergleich nach der Methode der inneren Normierung



Methode der Standardisierten Identitäts-Distanz (SID)

Eine andere Herangehensweise, die ebenfalls Profile nutzt, die in dem Wertebereich zwischen 0 und 1 normiert sind, wurde im Zusammenhang mit der Identifizierung von Quellen der Feinstaub (PM10)-Belastung mit der sogenannten „Standardisierte Identitäts-Distanz SID (vgl. Anhang 6) vorgeschlagen [Belis et al. 2015] bzw. [Pernigotti et al. 2016].

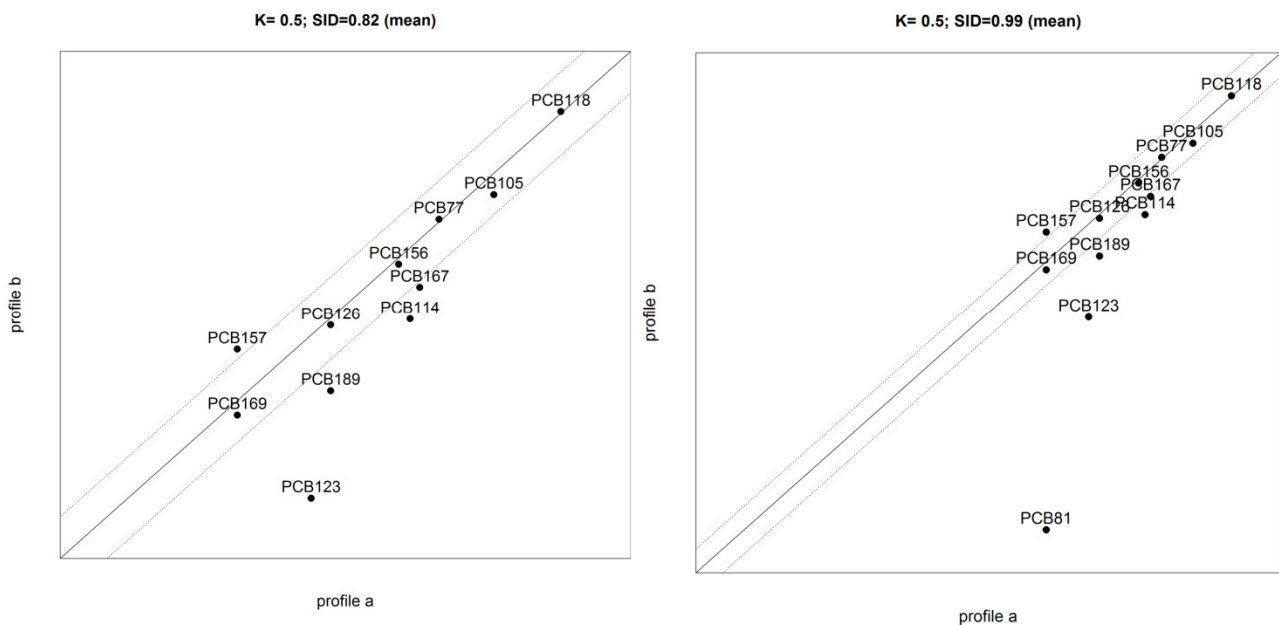
Dabei wird für jedes Stoffpaar der geometrische Abstand zur 1:1-Linie berechnet (Identitäts-Distanz, ID) und in Beziehung gesetzt zu einer Maximal Akzeptierten Distanz (MAD). Diese errechnet sich als k-fache Fraktion des Mittelwertes der zusammengehörenden Messwerte. Als SID wird schließlich der Mittelwert der Einzel-ID/MAD-Verhältnisse gebildet.

Belis et al. nutzen den Akzeptanz-Parameter k um die Variabilität von gemessenen Quellprofilen innerhalb einer vordefinierten Quellkategorie (z. B. Hausbrand-Anlagen) zu beschreiben. Aus den in der SPECIEUROPE Datenbank vorhandenen Quellprofilen für eine bestimmte Quellgruppe bestimmen sie statistisch „realistische“ Akzeptanzgrenzen, die bei der Prüfung von Testprofilen auf Zugehörigkeit zu dieser Quellgruppe angewendet werden sollen.

Somit beschreibt der Akzeptanz-Parameter k die Gesamtunsicherheit, die in einer Quellprofilensammlung für eine bestimmte Quellgruppe existiert. Man kann daher auch diesen Parameter beim Profilvergleich so lange variieren, bis sich eine SID von 1 ergibt und erhält dann eine Aussage darüber, innerhalb welcher Unsicherheit die Profile miteinander übereinstimmen.

Abbildung 33 zeigt in doppeltlogarithmischer Auftragung die X-Y-Plots der Beispielprofile, links ohne Berücksichtigung des fehlenden Kongeners PCB81, rechts zur Illustration der möglichen Auswirkungen von Datenimputation mit Ersatz des Fehlwertes durch einen Schätzwert von 0,01 (da keine BG angegeben). Auch hier resultiert entsprechend eine Erhöhung der Distanz von 0,82 auf 0,99. Gemäß der Festlegung für die SID wären im Rahmen des gewählten k-Wertes von 50% die beiden Profile als „passend“ anzusehen. Die entsprechenden Match-Werte betragen 71% bzw. 65%.

Abbildung 33 Standardisierte Identitäts-Distanz (SID): X-Y-Plots der Profile



Pearson-Spearman (PS)/Pearson-Quadrant (PQ)-Korrelationen

Die quantitative Übereinstimmung zweier Datenreihen lässt sich auch durch ihren Korrelationskoeffizienten beschreiben. Zumeist kommt hierfür die Pearson-Korrelation r_P zur Verwendung, die sich aus dem Verhältnis der Kovarianz der beiden Profile zum Produkt der Einzel-Standardabweichungen ergibt:

$$r_P = \frac{s_{xy}}{s_x s_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y - \bar{y})^2}}$$

Der Pearson-Koeffizient hat den Wertebereich zwischen 0 und 1 (für positive Korrelation) bzw. 0 und -1 (für negative Korrelation). Beim Vergleich der Stoffprofile ist eine Übereinstimmung nur bei positiver Korrelation zu erwarten. Wegen der Beschränkung auf das Maximum von 1 bei exakter Übereinstimmung kann die Korrelation unmittelbar als „match-Wert“ betrachtet werden. Umgekehrt kann durch Differenzbildung zu eins auch ein Dissimilanzmaß abgeleitet werden.

Der Vorteil des Korrelationskoeffizienten besteht darin, dass weder eine Normalisierung noch Skalierung der Daten notwendig ist. Der Pearson-Koeffizient ist allerdings wenig robust gegenüber einer ungleichförmigen Werteverteilung mit z. B. wenigen hohen und vielen geringeren Messwerten. Da in Profilen von PCDD/F und PCB häufig nur eines oder wenige Kongenere den größten Anteil an der insgesamt mit den gemessenen Profilen erfassten Konzentration ausmachen, ist so auch bei überwiegend schlecht zueinander passenden Werten eine scheinbar hohe Korrelation möglich.

Als robustere Alternativen für die Schätzung der Korrelation in solchen Fällen gelten daher nicht-parametrische Verfahren, wie die Spearman-Rang-Korrelation oder auch die Quadranten-Korrelation. Diese berücksichtigen die relative Lage (Rangfolge) der Kongenere im Profil zueinander bzw. die Änderungsrichtung von Wert zu Wert im Vergleich zum Median der Profilkomponenten. Die quantitative Übereinstimmung der Messwerte selbst wird darin nicht bewertet. Somit sind wiederum Konstellationen mit hohen Spearman- bzw. Quadrantenkorrelationen denkbar, bei denen die Profilanteile in ihren Relationen zueinander quantitativ kaum übereinstimmen.

Aus diesen Überlegungen folgt, dass möglicherweise eine Kombination der Pearson-Korrelation (Bewertung der quantitativen Übereinstimmung) mit einer der beiden robusteren Verfahren (Bewertung der profilinternen Relationen) eine insgesamt bessere Einschätzung der Profilähnlichkeit liefern könnte. Für die Kombination gibt es zwei naheliegende Möglichkeiten, nämlich die Mittelwertbildung aus den beiden ermittelten Koeffizienten, oder deren Multiplikation. Letztere liefert das strengere Kriterium, da der resultierende Koeffizient immer geringer sein wird als die Einzelkoeffizienten (sofern nicht einer gleich Null oder beide gleich Eins sind).

Distanzberechnung gemäß Kompositionsdaten-Statistik (CoDa):

Die relevante Information hinsichtlich der Zusammensetzung liegt in den Kongenerenprofilen nicht in der absoluten Höhe der Messwerte, sondern nur in der relativen Beziehung der Komponenten zueinander. Entsprechend erforderten die zuvor beschriebenen Methoden eine innere Normierung, um einen Vergleich der Zusammensetzung zu ermöglichen.

Die moderne Statistik bezeichnet derartige Daten als „Kompositionsdaten“ (compositional data, CoDa) Da sich diese Daten aufgrund ihrer Eigenschaften nicht ohne das Risiko von Verzerrungen mit Methoden, die für die euklidische Geometrie entwickelt wurden, bearbeiten lassen, wurden hierfür, beginnend mit den Arbeiten von Aichison, spezielle statistische Verfahren entwickelt.

Um die Distanz zweier Profile mit Berücksichtigung der Coda-Eigenschaft zu ermitteln, kann man demnach entweder die Messwerte durch geeignete Transformationen in einen Datenraum überführen, der die Anwendung euklidischer Methoden zulässt, oder direkt speziell definierte Funktionen anwenden. Ersteres ist insbesondere bei der Anwendung von multivariaten Verfahren auf Datengruppen sinnvoll. Beim Vergleich zweier Profile bietet sich hingegen die direkt Nutzung einer CoDa-Funktion an.

Das CoDa-Analog der euklidischen Distanz ist die sog. Aitchison-Distanz. Sie ist definiert als:

$$d_{AIT} = \sqrt{\sum_{k=1}^D \left(\log\left(\frac{x_{i,k}}{g(x_i)}\right) - \log\left(\frac{x_{j,k}}{g(x_j)}\right) \right)^2}$$

wobei die Indices i und j für die zu vergleichenden Profile und k für die Stoffe/Kongenere (insgesamt D im Profil) stehen. Die Bezugsgröße g(x) ist das geometrische Mittel der Profildaten. Die Quotientenbildung mit g(x) bedingt eine zwangsläufige Normierung der Profile. Damit das geometrische Mittel Null ergibt, wenn eine Komponente Null ist, dürfen die Profildaten für die Berechnung der Aitchison-Distanz keine Fehlwerte (oder Nullen) enthalten. Derartige fehlende Werte müssen daher entweder zuvor durch entsprechende Schätzwerte aufgefüllt werden, oder die jeweiligen Komponenten werden bei der Berechnung der Distanz ignoriert. Um die Abhängigkeit der Distanz von der Anzahl der tatsächlich einbezogenen Komponenten zu eliminieren, ist es daher sinnvoll, die mittlere Distanz dAit/D zu verwenden.

4.4.1.2 Methoden zur Analyse von Datengruppen

Covarianz-basierte Methoden gemäß Kompositionsdaten-Statistik (CoDa)

Zur CoDa-Anwendung von multivariaten Auswerteverfahren, die die Kovarianz- bzw. Korrelationsmatrix von Datengruppen nutzen, ist es erforderlich, die Profildaten zunächst mit geeigneten Log-Ratio-Funktionen in einen euklidischen Datenraum zu überführen. Hierzu existieren zwei Möglichkeiten:

- a) Die Berechnung von log-ratio-Koeffizienten mittels der centered log ratio (clr)-Funktion unter Beibehaltung der ursprünglichen Variablenzahl
- b) Die Transformation in ein neues Koordinatensystem mit $N-1$ Variablen durch Anwendung der isometrischen log-ratio (ilr) Funktion.

Nach dieser Daten-Vorbereitung kann die weitere Auswertung mit den üblichen, für die euklidische Geometrie entwickelten Verfahren weiterbearbeitet werden. Bei Nutzung der ilr-Funktion ist für die Interpretation der Ergebnisse ggf. eine Rücktransformation in den ursprünglichen Datenraum notwendig.

Hauptkomponentenanalyse (Principal Components Analysis, PCA)

Die PCA stellt in erster Linie ein Datenreduktionsverfahren dar, mit dem beobachtete Variablen eines multivariaten Datensatzes durch eine geringere Anzahl von neuen, synthetischen Variablen („Hauptkomponenten“) so ersetzt werden, dass diese einen möglichst großen Anteil der ursprünglichen Gesamtvarianz wiedergeben. Die Hauptkomponenten werden dabei durch Linearkombination der ursprünglichen Variablen gebildet. Im Idealfall spiegeln bereits die ersten beiden oder ersten drei Hauptkomponenten einen genügend hohen Anteil der Gesamtvarianz, so dass man ohne allzu großen Informationsverlust die übrigen Hauptkomponenten (insgesamt gibt es genauso viele wie ursprüngliche Variablen) vernachlässigen kann. In diesem Fall wird es möglich, den ursprünglich n -variablen Datensatz in bi- bzw. trivariater Form weiter auszuwerten.

Insbesondere sind dann auch Streudiagramme der ersten Hauptkomponenten hilfreich. Dies kann einerseits eine Auftragung der Linearkoeffizienten („Ladungen“) sein, mit denen die ursprünglichen Mess-Variablen zur Bildung der Hauptkomponenten multipliziert werden (Ladungsplot). Andererseits lassen sich die für die neuen Hauptkomponenten berechneten Beobachtungswerte („scores“) mit einander vergleichen. Fasst man beide Plots in einem zusammen („biplot“), wird aus der Verteilung der scores ersichtlich, welche der ursprünglichen Beobachtungen sich in ihren multivariaten Eigenschaften ähneln (solche Beobachtungen liegen im Plot gruppiert nahe beieinander). Gleichzeitig zeigt die Anordnung der zugeordneten Ladungen, welche der ursprünglichen Variablen besonders stark, und welche weniger zu dieser Ähnlichkeit beigetragen haben.

Wegen dieser Möglichkeiten wird die PCA oft als ein qualitatives Werkzeug zur explorativen Gruppierung ähnlicher Beobachtungen verwendet. Durch Einbeziehung von geeigneten Referenzdaten lassen sich ggf. Aussagen über mögliche Querbeziehungen und Ursachen für die gemachten Beobachtungen treffen.

Lineare Diskriminanzanalyse (LDA)

Während man mit der PCA versucht, die in den vorhandenen Daten enthaltenen, nicht unmittelbar sichtbaren Gruppen ähnlicher Beobachtungen zu finden, geht die Diskriminanzanalyse umgekehrt von bereits vorhandenem Wissen über Gruppenzugehörigkeiten aus und versucht Funktionen abzuleiten, die diese Gruppen möglichst scharf voneinander unterscheiden. Man benötigt somit zunächst einen „Lerndatensatz“, anhand dessen die Diskriminanzfunktionen abgeleitet werden. Wenn dies

mit hinreichender Trennschärfe gelingt, ist es in einem zweiten Schritt möglich, andere Beobachtungen anhand ihrer multivariaten Eigenschaften einer der vordefinierten Gruppen zuzuordnen.

4.4.2 Analyse von Referenz-Quellmustern für PCB

4.4.2.1 Datenbasis und Auswertesoftware

Als Datengrundlage für diese Untersuchungen dienten zum einen die bereits im Vorläuferprojekt „Luft“ (FKZ37126540702) von [Quass et al. 2015] zusammengestellten Emissionsmesswerte (nachfolgend mit dem Begriff „Emissionen“ zusammengefasst), sowie die vom UBA bereitgestellten und aus dem Vorläuferprojekt „Umwelt und Lebensmittel“ (FKZ37126540701) von [Weber et al. 2015] stammenden „Referenzprofile“ für technische Zubereitungen, kontaminierte Produkte und Materialien („Produkte“). Da anhand einiger Daten in diesen Referenzprofilen deutlich wurde, dass es im Verlauf der Einspeisung der Daten in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder zu Übertragungsfehlern gekommen war, wurden diese zunächst soweit wie möglich anhand der Originalliteratur überprüft und ggf. korrigiert. Die korrigierten Daten wurden dem UBA anschließend wieder zurückübertragen.

Weiterhin wurden dabei einige Ergänzungen vorgenommen (Homologensummen für einige der technischen Kanechlor-PCB-Mischungen und Einzelprofile für Fugendichtungen aus Dänemark [Frederiksen et al. 2012]).

Die beiden Datengruppen „Produkte“ und „Emissionen“ wurden zu einer Gesamtdatei „Referenzprofile“ zusammengeführt.

Die Auswertung erfolgte in der Programmierumgebung „R“ unter Nutzung der Pakete „compositions“ bzw. „robCompositions“ inkl. der darin referenzierten weiteren Programmpakete.

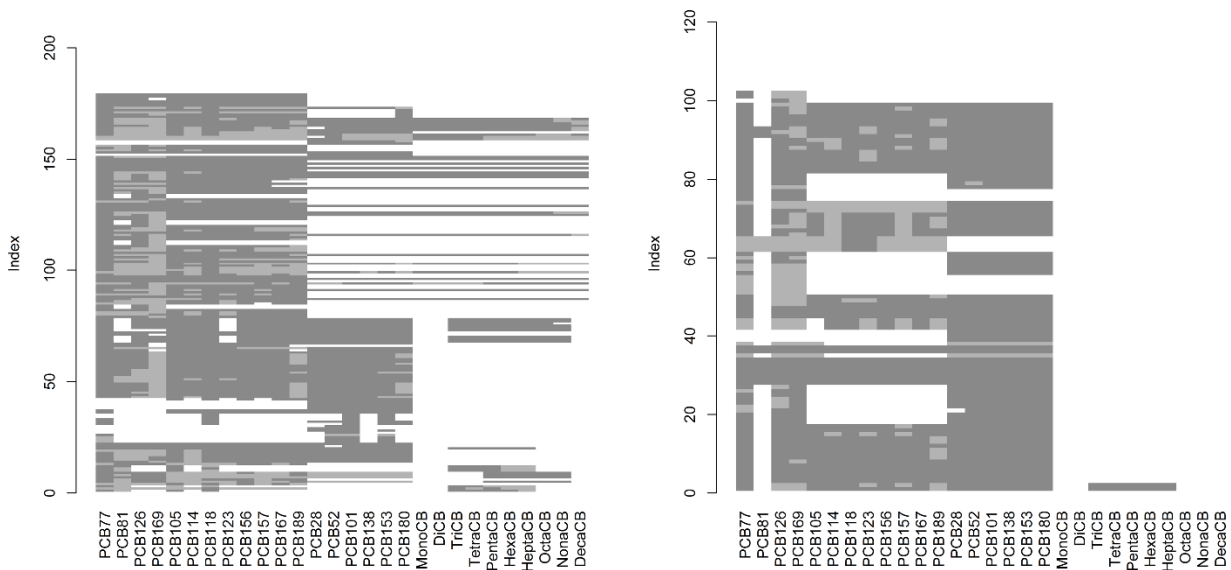
4.4.2.2 Aufbereitung der Datenbasis „Referenzprofile“

Der so aufbereitete Arbeitsdatensatz enthielt, trotz der Imputation durch halbe Nachweisgrenzen, in vielen Profilen fehlende Werte. Einerseits deshalb, weil in den zu Grunde liegenden Untersuchungen nur Teilprofile gemessen wurden (z.B. nur Indikator-Kongenere, nur dl-Kongenere, nur Homologensummen), andererseits aber auch, weil in den Originalpublikationen mitunter manche der Kongenere nicht gemessen oder ohne Angabe von Bestimmungsgrenzen als „nicht nachweisbar“ bzw. „nicht analysierbar“.

Abbildung 34 illustriert graphisch die Vollständigkeit der Datenmatrix. Daraus wird deutlich, dass nur für einen sehr geringen Teil der Referenzprofile Messwerte für das komplette Stoffspektrum (alle Kongenere und Homologensummen) vorliegen (durchgehend hellgraue Linien). Im überwiegenden Teil der Profile fehlen die Homologensummen. Weiterhin ist erkennbar, wie oft anstelle von Messwerten eine Imputation mittels der halben Bestimmungsgrenze vorgenommen werden musste (dunkelgraue Felder), und welche weiteren Lücken in den Datensätzen bestehen, weil in den Original-Datenquellen einzelne Komponenten als „nicht detektierbar“ deklariert worden waren, ohne dass Hinweise auf das Detektionslimit gegeben wurden (weiße Felder).

Bei den Profilen für Produkte (Abbildung 34, links) sind im Bereich der Datensätze zwischen Nummer 25 und Nummer 50 eine Reihe von Messungen erkennbar, bei denen weniger als 4 (oft auch nur ein einzelnes) Kongenere erfasst wurden. Dabei handelt es sich um Analysen von Farbpigmenten, in denen vorwiegend PCB-Kongenere gefunden wurde, die nicht zu dem standardmäßig in Umweltproben untersuchten Stoffspektrum gehören. Lediglich die wenigen im Standard-Stoffspektrum enthaltenen Kongenere sind in die Datenbank übertragen worden. Derartige Profile sind als Referenzprofil für Umweltproben unbrauchbar und wurden daher aus dem Arbeitsdatensatz entfernt.

Abbildung 34 Visualisierung des unbereinigten Referenzprofil-Datenbestandes



Linke Grafik: Produkte, rechte Grafik Emissionen. Graue Bereiche: Daten vorhanden (dunkel: Messwerte, hell: Werte unterhalb der Nachweisgrenze), weiße Bereiche: keine Messdaten. Die Beschriftung der X-Achse umfasst die 12 dl-PCB, die 6 Indikator-PCB sowie PCB-Homologensummen (Tri bis Nona). Die Y-Achse zeigt den Datensatz-Index in fortlaufender Nummerierung

Da insgesamt kaum Messungen existieren, die vollständige Stoffprofile umfassen, wurde der Arbeitsdatensatz nach den Teilprofilen

- dl-PCB
- Indikator-PCB
- dl- und Indikator-PCB

aufgeteilt und jeder dieser Teildatenbestände getrennt weiter prozessiert. Bei den Produkt-Profilen bilden die dl-PCB den größten Teildatenbestand, während Profilklassen-übergreifend die Kombination aus dl-PCB und Indikator-PCB den umfangreichsten Sub-Datenbestand liefert.

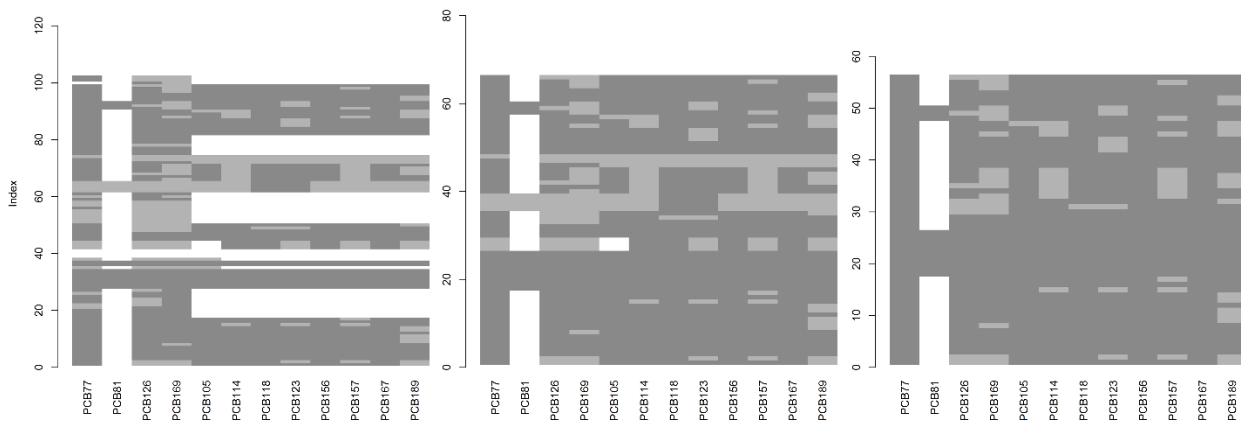
Aus den Subdatensätzen wurden im weiteren Verlauf alle Messungen eliminiert, die zu viele Fehlstellen (maximale Fehlstellenanzahl für weiter verwendete Subdatensätze: dl-PCB: 3, dl-&Ind-PCB: 4, Ind-PCB: 0) bzw. zu viele Werte unterhalb der Nachweisgrenze enthalten (Kriterium für weiter verwendete Subdatensätze: maximal 40%). Die sich ergebenden Änderungen in der Zahl der verfügbaren Profile und der Vollständigkeit der Datenmatrix sind am Beispiel des Subdatensatzes „dl-&Indikator-PCB“ in Abbildung 35 illustriert.

Nach dieser weiteren Bereinigung betrug die Anzahl auswertbarer Messungen in den Referenzprofil-Subdatensätzen 164 (dl-PCB), 154 (Indikator-PCB), 117 (dl-&Indikator-PCB).

In der Matrix der Emissionsdaten (Abbildung 34, rechts) ist weiterhin erkennbar, dass in der Mehrzahl der Messungen keine Information für das Kongener PCB81 vorhanden ist. Bei denjenigen weiteren Auswertungen, die unter Einschluss der Emissionsdaten erfolgten, musste dieses Kongener daher unberücksichtigt bleiben.

Die in diesen vorbereinigten Subdatensätzen ggf. noch verbliebenen, wenigen Datenlücken wurden abschließend mittels spezieller, die kompositorische Zusammensetzung der Daten berücksichtigenden Imputationsverfahren aufgefüllt²².

Abbildung 35 Illustration der Datenbereinigungsschritte (Beispiel dl-PCB für „Produkte“)



Links: Subdatensatz vor Bereinigung, Mitte: nach Ausschluss der Messungen mit zu hoher Fehlstellenanzahl, rechts: nach zusätzlichem Ausschluss der Messungen mit mehr als 40% Bestimmungsgrenzen. Die Beschriftung der X-Achse umfasst die 12 dl-PCB. Die Y-Achse zeigt den Datensatz-Index in fortlaufender Nummerierung

Im Rahmen der Methodenerprobung wurden in diesem Projekt folgende Anwendungsfälle untersucht:

1. Gruppierung der existierenden Referenzprofile für **technische PCB-Mischungen** im Hinblick auf eine erleichterte Zuordnung kontaminierter Material bzw. Umweltproben
2. Klassifizierung der existierenden Profile für **thermische PCB Emissionen** und **nicht-thermische PCB-Sekundärquellen**

4.4.2.3 Referenzmuster für technische PCB-Mischungen

Die Datensammlung der Referenzprofile enthält eine Reihe (N=73) von Literaturdaten zur Zusammensetzung von technischen PCB-Mischungen unterschiedlicher Hersteller bzw. Herkunftsländer (vgl. Abbildung 36), darunter verschiedene Aroclore (USA, „AC“), Clophene (Deutschland, „Clp“) und Kanechlore (Japan „KC“), sowie Chlorofen (Polen) und Sovol (Russland). Die Mischungen einer Produkt-Marke unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich ihres durchschnittlichen Chlorierungsgrades.

²² R-package robCompositions, Funktion impKNNa

Abbildung 36 Profildatensätze für technische PCB-Mischungen in der Referenzprofil-Sammlung

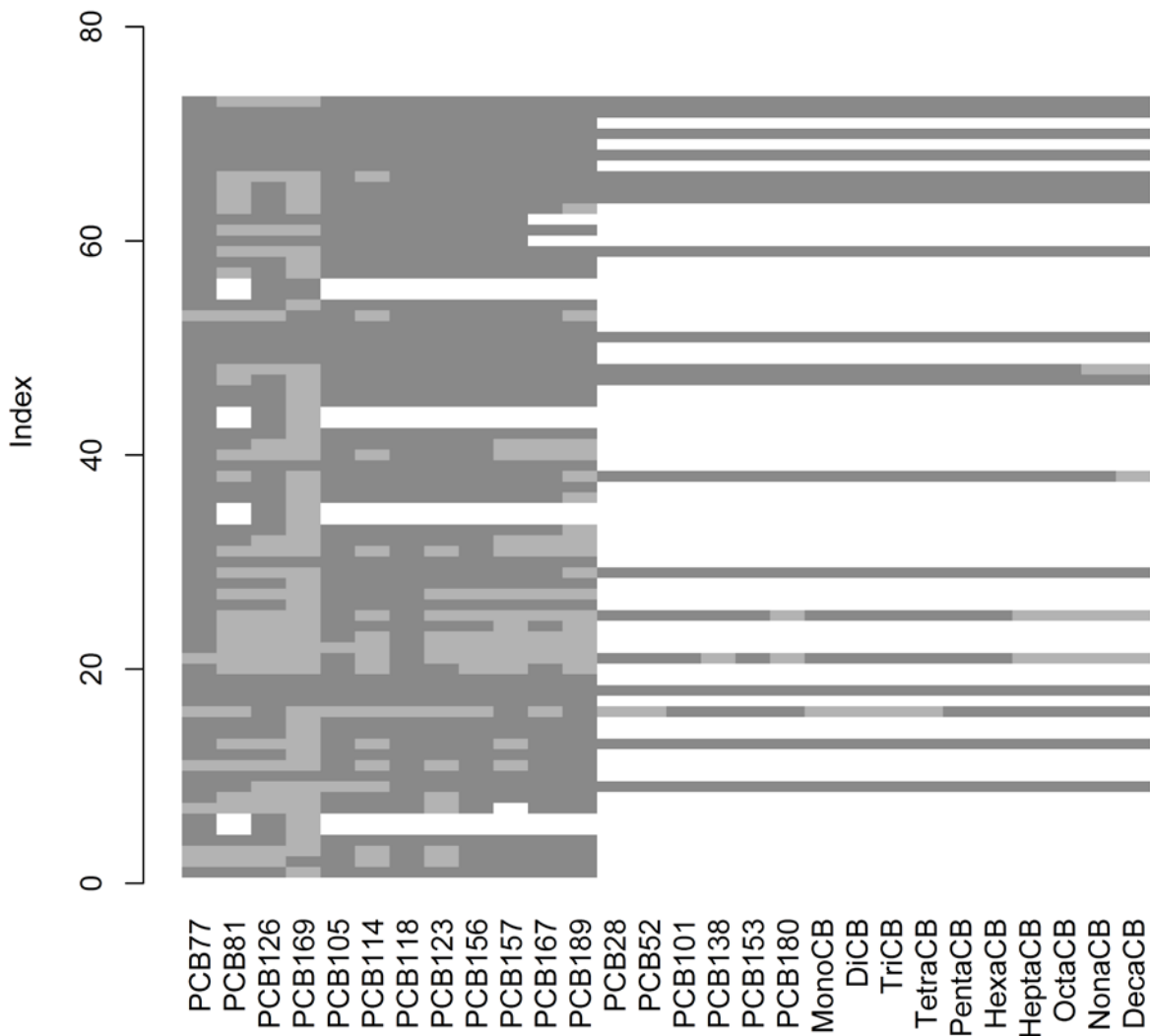
The screenshot shows the RStudio interface with the following components:

- Environment Pane:** Lists data frames such as PCB_N, PCB_N.GD, PCB_Nd, PCB_Nw, PCB_Nw.GD, PCB_Nwd, PCB_O, and PCB_Rest.
- Console:** Displays R code: `table(P2c$Profilkürzel[grep("PCB", P2c$Gruppe)])` and its output, a matrix of counts for various PCB profiles.
- Data Table:** A table with columns: Klasse, Gruppe, Profil.ID, Profil.kürzel, Stoffklasse, Maßeinheit.Referenzwert, PCB77, PCB81, PCB126. It lists profiles 217 through 221.

Klasse	Gruppe	Profil.ID	Profil.kürzel	Stoffklasse	Maßeinheit.Referenzwert	PCB77	PCB81	PCB126	
217	Produkte	tPCB_III	Q5	KC-1000-T	PCB	µg/g	1000.000000	100.000000	35.0
218	Produkte	tPCB_III	Q1	KC-300-T	PCB	µg/g	4800.000000	140.000000	19.0
219	Produkte	tPCB_III	Q2	KC-400-T	PCB	µg/g	4000.000000	160.000000	36.0
220	Produkte	tPCB_I	Q3	KC-500-T	PCB	µg/g	1300.000000	32.000000	23.0
221	Produkte	tPCB_I	Q4	KC-600-T	PCB	µg/q	320.000000	15.000000	15.0

Einen Überblick der bezüglich Fehlstellen und BG-Anteil unbereinigten Daten gibt Abbildung 37. Demnach liegen für die meisten Profile lediglich Werte für dl-PCB vor, insgesamt 19 Profile weisen auch Messwerte für Indikator-PCB und Homologensummen auf. Von diesen verbleiben nach der Datenbereinigung noch 16 Profile.

Abbildung 37 Visualisierung der Subdatenmatrix „technische PCB“ (unbereinigt)



Graue Bereiche: Daten vorhanden (dunkel: Messwerte, hell: Werte unterhalb Nachweisgrenze), weiße Bereiche: keine Messdaten. Die Beschriftung der X-Achse umfasst die 12 dl-PCB, die 6 Indikator-PCB sowie PCB-Homologensummen (Tri bis Nona). Die Y-Achse zeigt den Datensatz-Index in fortlaufender Nummerierung

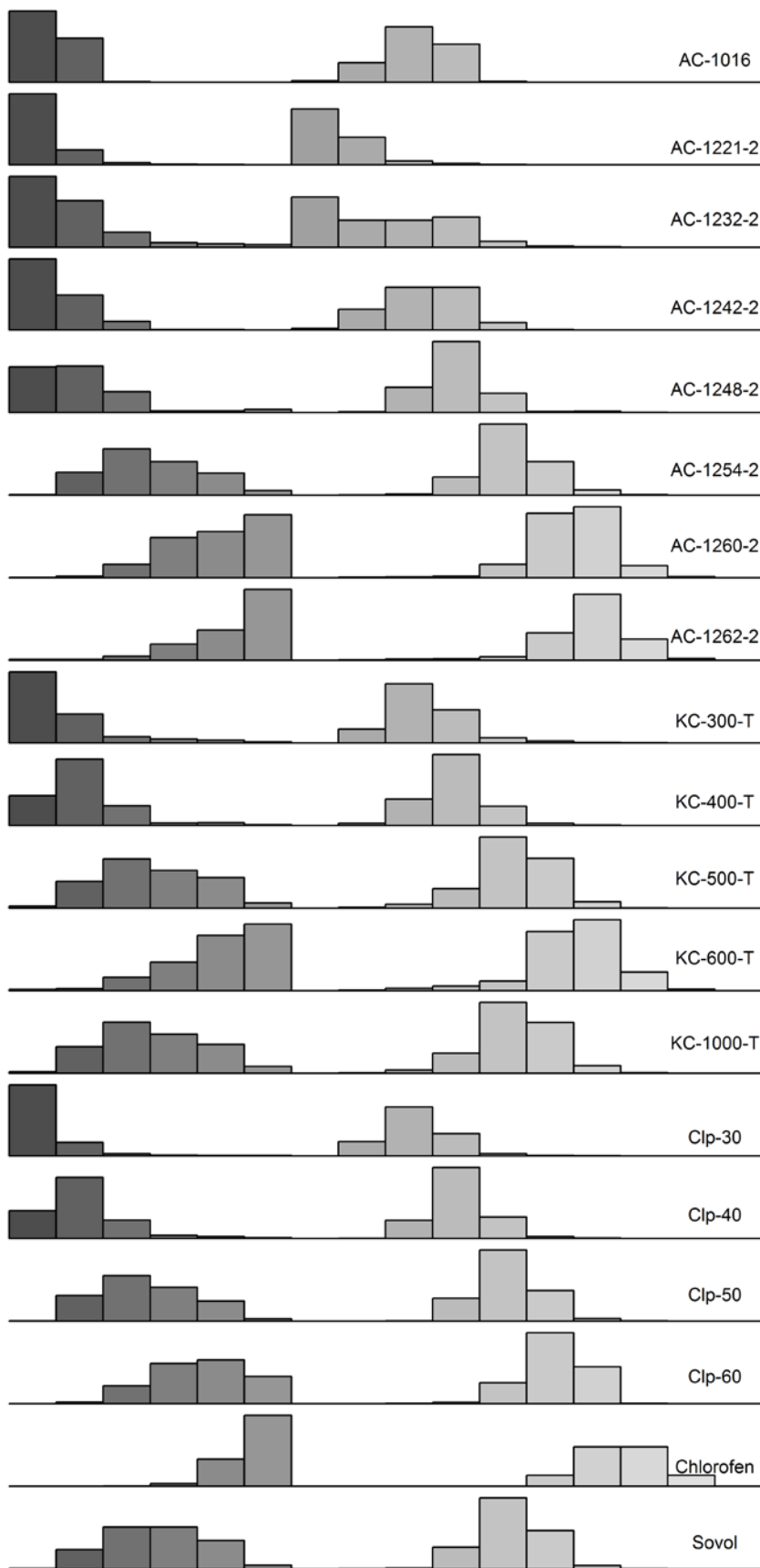
Sowohl Indikator-PCB als auch Homologensummen spiegeln den Chlorierungsgrad der technischen PCB wider (vgl. Abbildung 38) und eignen sich somit für eine entsprechende Gruppierung.

Somit wurde der Subdatensatz „Indikator-PCB & Homologensummen“ der PCA-Analyse unterzogen, deren Ergebnis in Abbildung 39 gezeigt ist. Darin ist auch der Unterschied zwischen normaler PCA²³ und einer Coda-PCA²⁴ veranschaulicht.

²³ Funktion princomp, R-Basispaket stats

²⁴ R-package robCompositions, Funktion pcaCoDa

Abbildung 38 Profile der techn. PCB-Mischungen (Indikator-PCB und Homologensummen)



Teilprofile jeweils separat auf Summe=1 normiert

Die unmittelbar auf die Konzentrationsdaten der PCB-Profile angewendete PCA (Diagramm A) deckt mit den ersten beiden Hauptkomponenten nur ca. 73% der Gesamtvarianz ab und zeigt im Loadings-Plot eine Verteilung der Homologensummen, die die erheblichen Unterschiede im Konzentrationsniveau widerspiegelt. Homologensummen mit sehr geringer Konzentration (Mono, Di, Okta-, Nona-, Dekä-CB) und alle Indikator-PCB, deren Konzentration ebenfalls im Vergleich zu den Tri- bis tetra-CB Homologensummen sehr gering sind, erhalten für beide Hauptkomponenten sehr geringe Ladungen und konzentrieren sich in der Nähe des Koordinatenursprungs. Die fünf höher konzentrierten Homologensummen (Tri- bis Hepta-CB) trennen sich bezüglich der Hauptkomponenten deutlich. Entsprechend deutet der Score-Plot auf eine mögliche Aufteilung in fünf Untergruppen der Profile hin, mit Clp60 als Gruppe mit nur einem Profil, welches durch Hexa-CB dominiert wird.

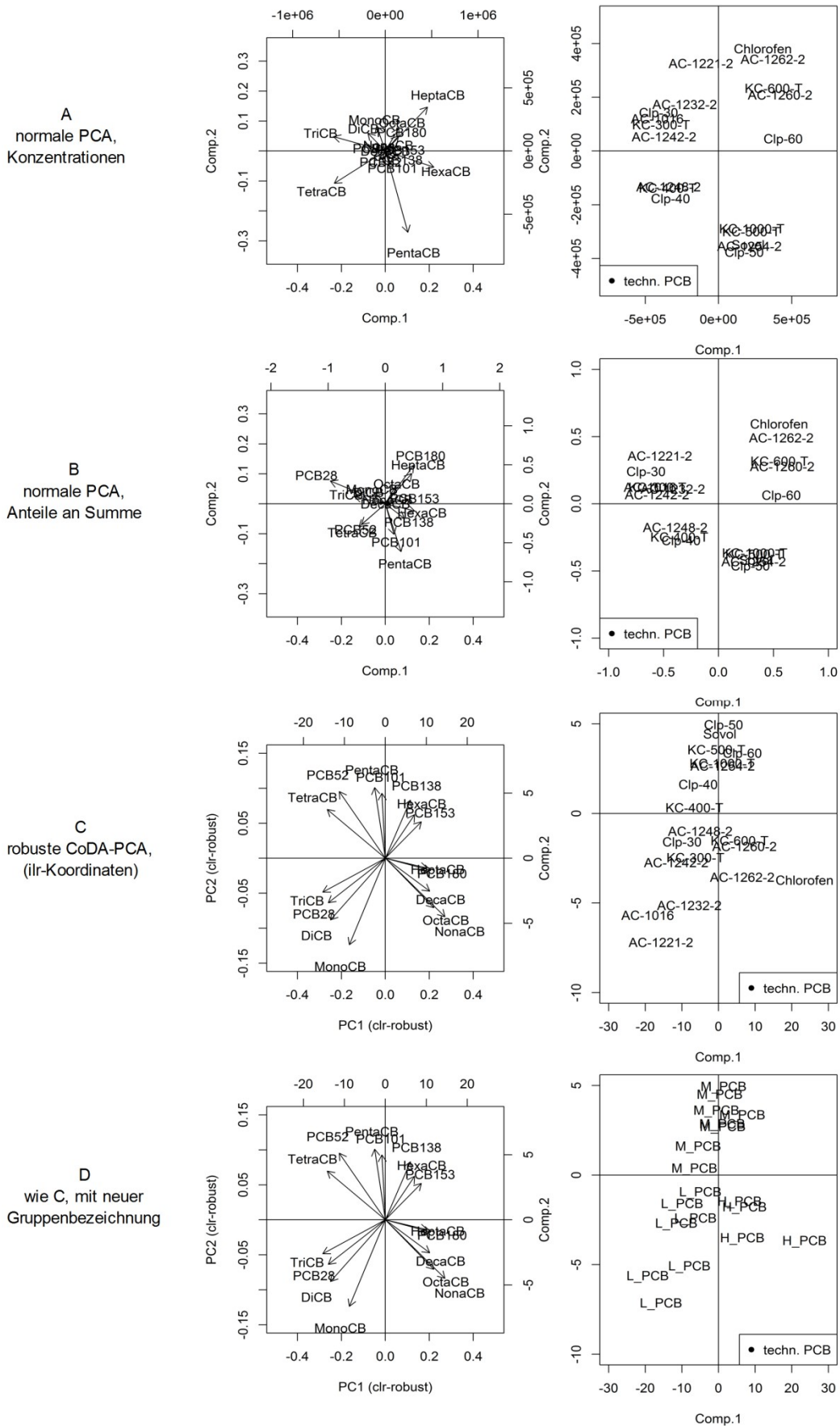
Normiert man die Teilprofile für Indikator-PCB und Homologensummen auf die jeweilige Summe (vgl. Abbildung 38), erhöht sich die durch die ersten beiden Hauptkomponenten erfasste Varianz auf ca. 80%. Der Score-Plot (Abbildung 39, B) ist, abgesehen von den Skalen der Achsen, kaum verändert, während im Loadings-Plot die Indikator-PCB wegen ihres nunmehr im Vergleich zu den Homologensummen ähnlichen Wertebereiches hervortreten, und sich grundsätzlich ihrem Chlorierungsgrad entsprechend den Homologensummen zuordnen.

Basierend auf der „normalen“ PCA würden sich somit die verfügbaren technischen PCB-Profile in fünf Untergruppen definieren lassen.

Abbildung 39, C zeigt das Ergebnis der mit robuster CoDa-PCA durchgeführten Analyse. In der dazu genutzten Funktion werden die N Konzentrationsdaten in N-1 ilr-Koordinaten überführt, hiermit die PCA durchgeführt und anschließend Ladungen und Scores der Hauptkomponenten wieder in die Ursprungsgeometrie zurück transformiert. Hierbei geht bedingt durch die Verhältnissbildungen die Information zu den absoluten Konzentrationswerten verloren, so dass das Ergebnis mit der auf normierte Anteile angewendeten normalen PCA (Diagramm Abbildung 39 B) verglichen werden sollte.

Die von den ersten beiden Hauptkomponenten umfasste Varianz beträgt nunmehr ca. 92%, ist also merkbar gegenüber den Ergebnissen der normalen PCA erhöht. Der Loadings-Plot zeigt eine kontinuierliche Aufgliederung der PCB-Kongeneren und Homologensumme entsprechend ihrem Chlorierungsgrad, die eine Aufteilung in drei oder vier Gruppen nahelegt. Im letzteren Fall bildet erneut Clp60 eine eigene Gruppe. Die geringe Distanz zu den anderen Profilen mit Dominanz durch die Komponenten Tetra- und Penta-CB und PCB52 lässt aber auch einen Einschluss dieses Profils in diese Gruppe der mittelchlorierten Mischungen zu, so dass sich letztlich drei Gruppen unterscheiden lassen. Diesen wurde anschließend, wie in Abbildung 39D gezeigt, die Bezeichnungen „L-PCB“ (low-chlorinated), M-PCB (medium chlorinated) bzw. H-PCB (high chlorinated) zugeordnet.

Abbildung 39 Ergebnis der PCA für technische PCB-Mischungen (Homologensummen)



Die Resultate der den zuvor ausgewerteten Homologen-Teilprofilen entsprechenden Indikator (N=19) bzw. dl-PCB-Teilprofile (N=16) sind in Abbildung 40 dargestellt. In diesem Fall umfassen die beiden ersten Hauptkomponenten ca. 99% (Ind.-PCB) bzw. 72% (dl-PCB) der Gesamtvarianz.

Die Diagramme (Abbildung 40, oben) zeigen, dass sich die anhand der Homologen-summen vorgenommene Zuweisung auch mit der Zusammensetzung der Indikator-PCB annähernd wiedergeben lässt. Für zwei Profile der Gruppe „M-PCB“, die sich mit den L-PCB bzw. den H-PCB gruppieren, scheint die Zuordnung allerdings unklar.

Im Fall der dl-PCB (Abbildung 40, unten) mischen sich die bereits zugeordneten Profile stärker, so dass sich basierend auf der dl-PCB-Zusammensetzung eine weitgehend andere Gruppierung ergäbe. Aus den beiden Diagrammen folgt, dass sich die bereits vorgruppierten technischen PCB-Profile in Hinsicht der dl-Kongenere in zwei Gruppen aufspalten, die für die zweite HK negative bzw. oder positive Scores aufweisen. In der ersteren Gruppe sind die Kongenere 81, 126 und 189 dominant, während die Zusammensetzung der zweiten Gruppe durch alle übrigen dl-Kongenere bestimmt wird.

Abbildung 40 Ergebnis der CoDa-PCA (Indikator bzw. dl-PCB) für die bereits anhand der Homologen-summen vorgruppierten technischen PCB-Mischungen

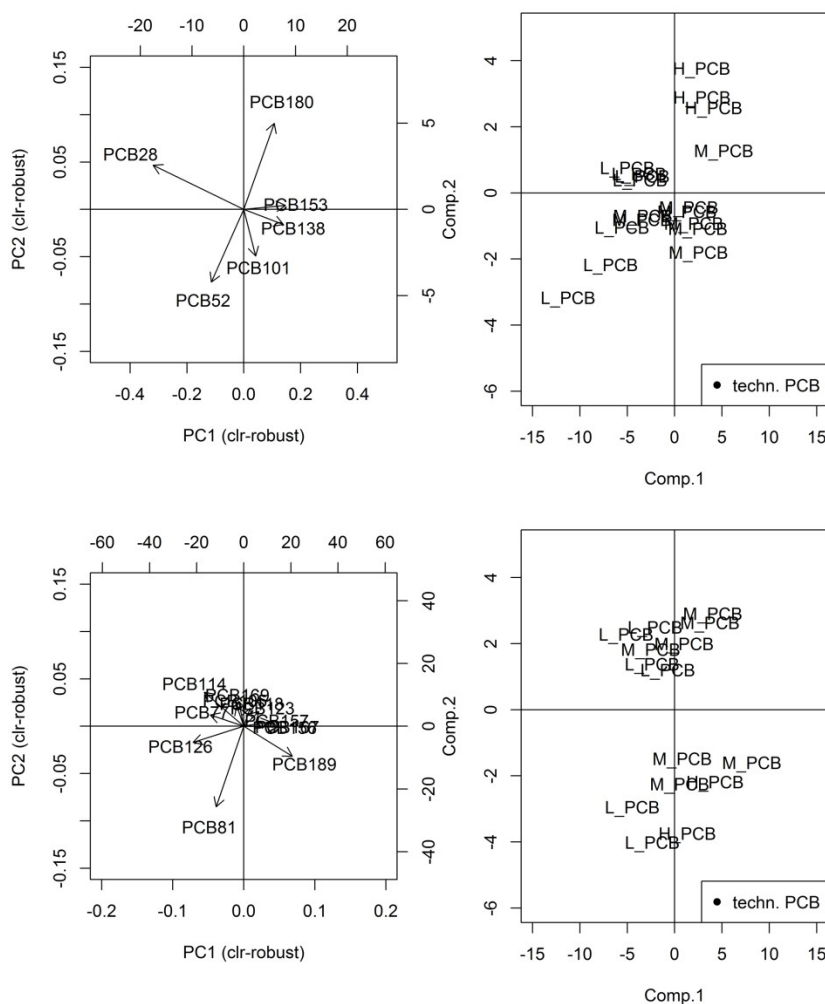
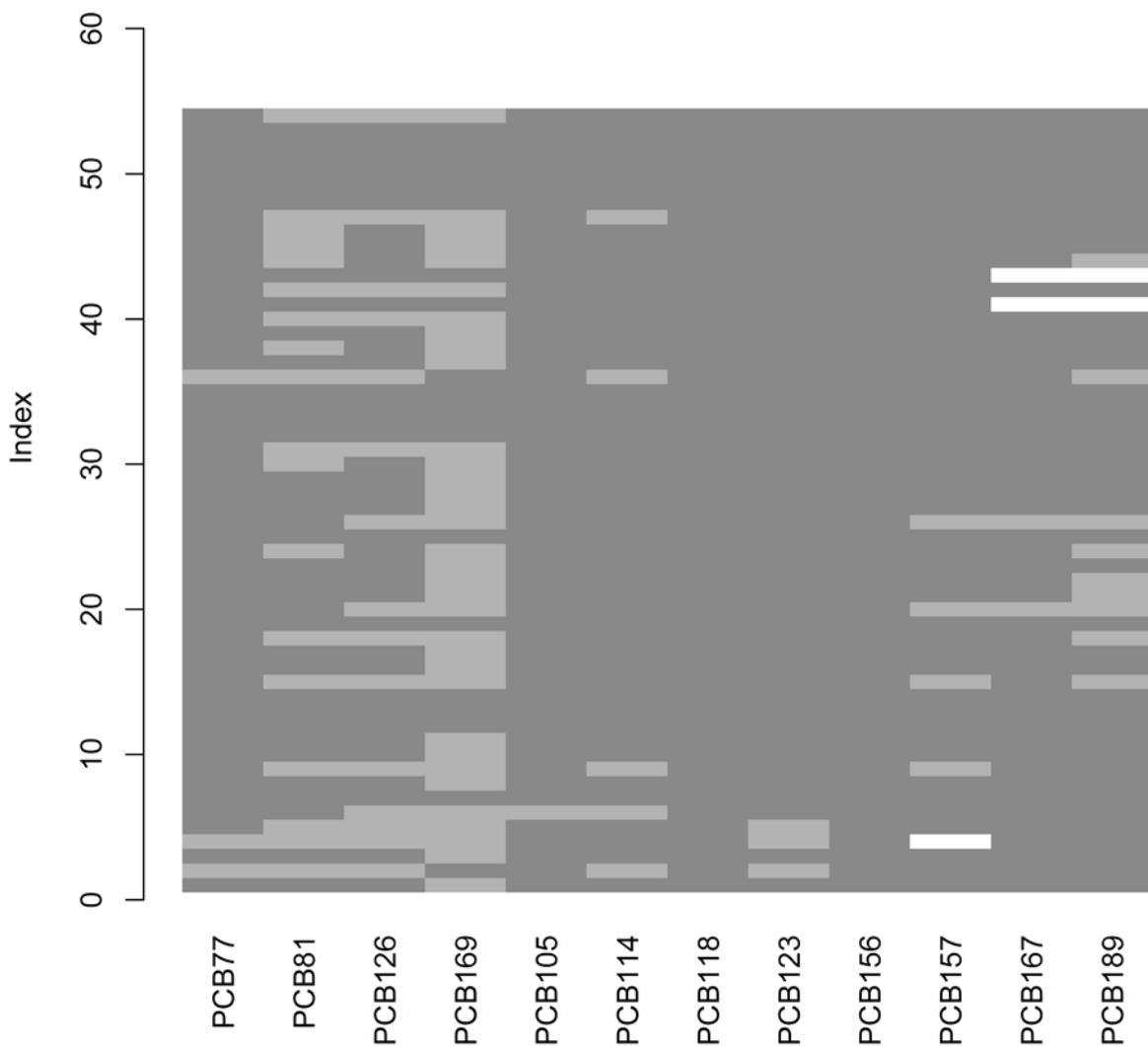


Diagramme oben: Indikator PCB, Diagramme unten: dl-PCB. Jeweils links der Ladungs-Plot, rechts der Score-Plot.

Wie erwähnt, liegen in der Datensammlung der Referenzprofile für den größten Teil der Messdaten nur Werte für die dl-Kongenerere vor. Die Matrix-Übersicht zu diesem Subdatensatz (nur dl-PCB) nach Datenbereinigung ist in Abbildung 41 dargestellt. Auffällig sind die hohen Anteile an Messwerten unterhalb der Nachweisgrenze bei den Kongeneren 81, 126, 169 und 189. Die insgesamt fünf „Datenlücken“ wurden für die weiteren Analysen durch CoDa-Imputierung geschlossen. Die noch nicht einer Chlorierungs-Gruppe zugeordneten Profile wurden zunächst mit „?“ codiert.

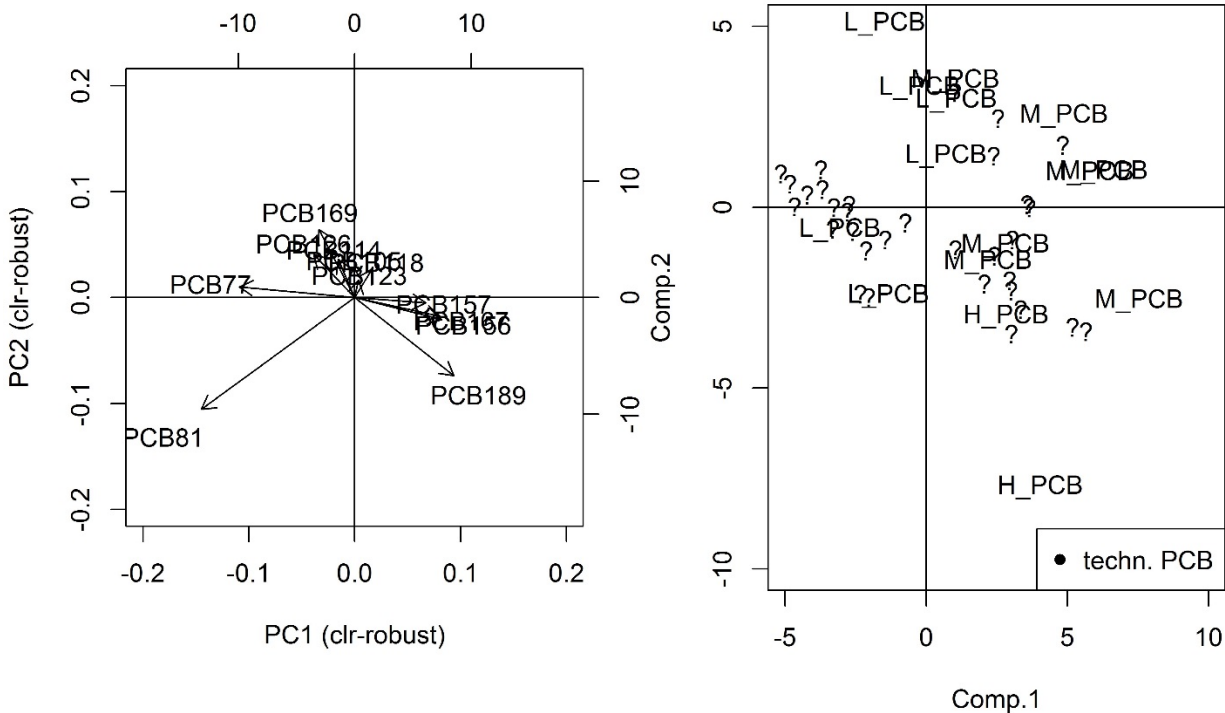
Abbildung 41 Visualisierung der Datenmatrix „techn. PCB, dl-Kongenerere“



Die CoDa-PCA dieses Subdatenbestandes (ca. 76% Varianz erfassung in den ersten beiden HK) sind in Abbildung 42 wiedergegeben. Es sind drei Datengruppen erkennbar, wobei die bereits gruppierten Profile sich erneut unabhängig vom Chlorierungsgrad vermischen. Der Ladungsplot zeigt, dass die Zusammensetzung der Gruppen stark gerade von den PCB-Kongeneren beeinflusst ist, deren Mess-

werte oft durch Einsetzen der halben Nachweis-/Bestimmungsgrenze geschätzt wurde. Eine Vergleichsanalyse unter Ausschluss dieser Kongenere (81, 126, 169 und 189) ergab bei insgesamt 96% Varianzabbildung ein ähnliches Muster.

Abbildung 42 Ergebnis der CoDa-PCA für alle auswertbaren dl-PCB-Profile



„?“ symbolisiert Profile, die in die Analyse der Indikator-PCB bzw. Homologen noch nicht eingeschlossen waren

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Anwendung der robusten CoDa-PCA besser interpretierbare Ergebnisse liefert als eine PCA, die direkt auf die Konzentrationswerte (bzw. normierte Profile) angewendet wird. Anhand der Indikator- oder Homologenprofile (oder ihrer Kombination) lassen sich die Profile der technischen PCB klar in drei Gruppen mit steigendem Chlorierungsgrad zusammenfassen. Angewendet auf die dl-PCB-Profile liefert die CoDa-PCA andere Gruppierungen. Offenbar können sich die dl-PCB-Profile von technischen PCB-Mischungen derselben Sorte deutlich unterscheiden, wofür auch messtechnische Gründe vorliegen können, wie die hohe Anzahl an Werten unterhalb der Bestimmungsgrenzen in den dl-Profilen zeigt.

Aus dieser Tatsache entsteht ein Zielkonflikt hinsichtlich der Benennung der Gruppen. Richtet man sich an den Resultaten für die Indikator/Homologenprofile aus, könnte man die übrigen Profile entsprechend ihrer Typbezeichnung in die drei „L-, M-, H-PCB“-Gruppen einordnen. Andererseits wäre eine separate Gruppenbenennung mit Blick auf die dl-Kongenere möglich. Da davon auszugehen ist, dass die Gehalte an dl-Kongeneren in den technischen PCB-Mischungen aufgrund der Herstellungsbedingungen sowie durch analytische Limitierungen einer substantiell größeren Variabilität unterliegen als die Indikator-PCB bzw. Homologensummen, erscheint die erste Vorgehensweise sinnvoller.

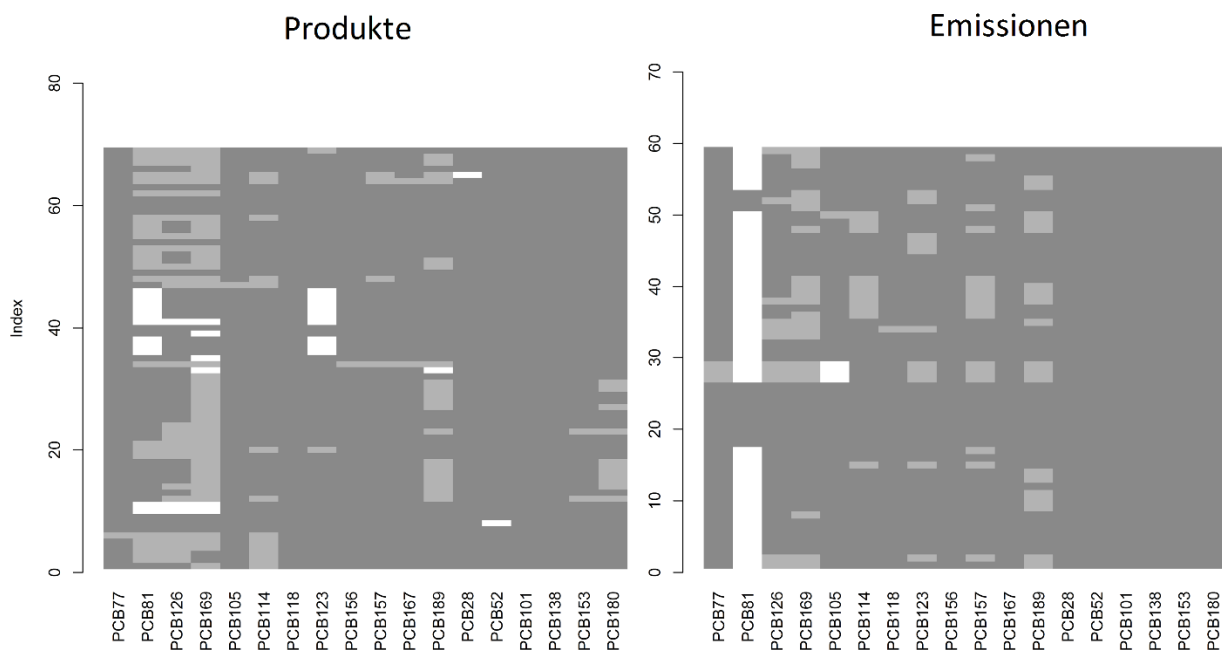
Dementsprechend wurden im Arbeitsdatensatz der Referenzprofile die Gruppenbezeichnungen gemäß der Chlorierungsgrade vorgenommen. AC-1268, für das ausschließlich dl-PCB-Werte vorliegen, wurde aufgrund der hohen Kennziffer in der Typbezeichnung der Gruppe der „H-PCB“ zugeordnet.

4.4.2.4 Klassifizierung thermische und nicht-thermische PCB-Emissionsquellen

Wie in Kapitel 4.4.2.2 bzw. Abbildung 34 dargestellt, umfasst die Sammlung der Referenzprofile Daten für PCB-haltige Produkte, die als Sekundärquellen in Frage kommen können, und Daten für thermische Emissionsquellen, in deren Abgasen sich ggf. PCB finden lassen, die entweder mit den Einsatzstoffen in den Prozess eingeschleppt werden oder durch Neubildung im Prozess entstehen. Eine naheliegende Fragestellung ist es daher, ob sich diese beiden Klassen anhand der PCB-Zusammensetzung unterscheiden lassen.

Da in den Emissionsdaten Werte für die PCB-Homologensummen nahezu komplett fehlen, konnte die Analyse nur mit den Kongeneren erfolgen. Die entsprechende Datenmatrix nach vorangehender Eliminierung von Profilen, die mehr als vier Fehlstellen oder mehr als 40% BG-Ersatzwerte aufweisen, ist in Abbildung 43 visualisiert. Daraus geht hervor, dass PCB81 in den meisten Emissionsdatensätzen zu oft fehlt, um sinnvoll imputiert werden zu können. Folglich wurde dieses PCB nicht weiter berücksichtigt. Weiterhin sind einige verstreute Fehlstellen zu erkennen, die durch Imputation aufgefüllt werden konnten. Diese Fehlstellen fanden sich in den vier Gruppen „EMI_Heat“, „Farben“, „Öle“, und „Fugenmasse“ und wurden durch Imputation unter Berücksichtigung der übrigen Daten für die jeweilige Gruppe beseitigt.

Abbildung 43 Visualisierung der Referenzprofil-Datenmatrix dl- und Indikator-Kongenerere



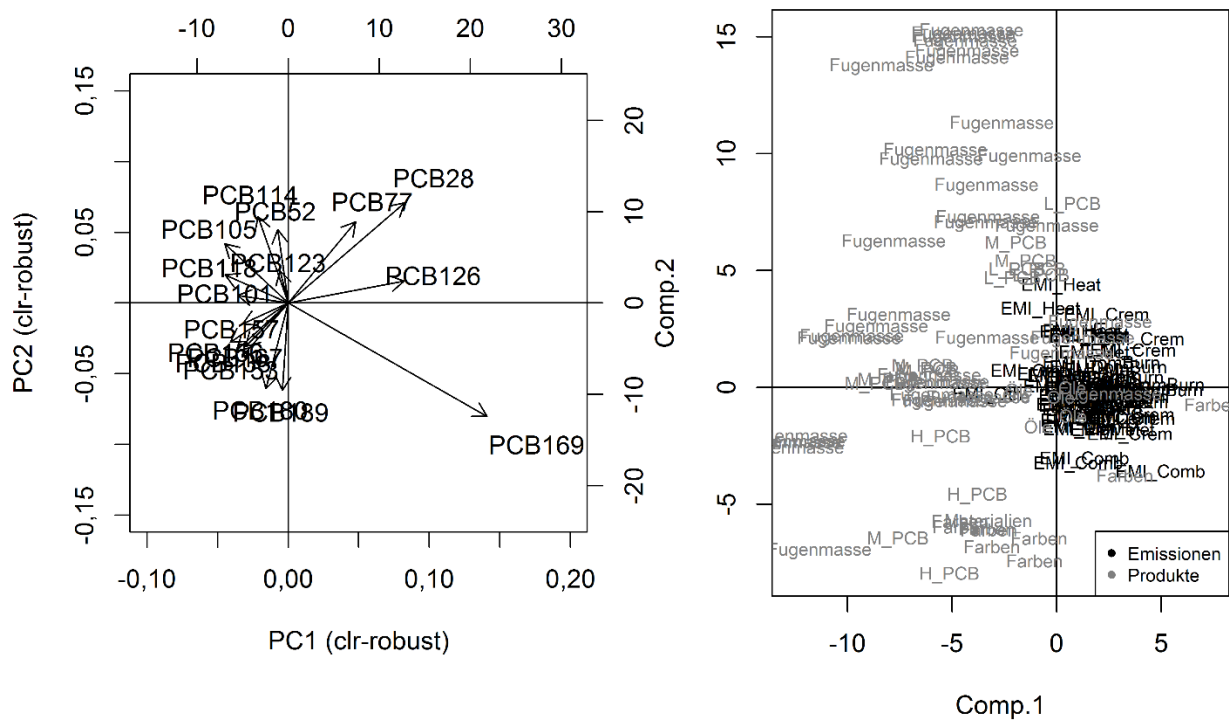
Datenmatrix der dl- und Indikator-Kongenerere nach Bereinigung für mehr als 4 Fehlstellen und mehr als 40% Bestimmungsgrenzen je Datensatz

Die bereinigte und durch Imputation komplettierte Datenmatrix wurde zunächst einer robusten CoDa-PCA-Analyse unterzogen. Abbildung 44 zeigt im linken Diagramm den Plot der resultierenden Ladungen für die ersten beiden Hauptkomponenten. Diese umfassen zusammen ca. 72% der Gesamtvarianz. Im rechten Diagramm sind die entsprechenden Scores gezeigt. In der Zusammenschau ergibt sich das Bild, dass sich die Emissionsprofile relativ eng um den Koordinatenursprung und überwiegend in den rechten Quadranten fokussieren. Die Produkt-Profile sind hingegen überwiegend in den linken Quadranten anzutreffen und über einen größeren Wertebereich der Hauptkomponenten verteilt. Aus dem Ladungsplot geht hervor, dass insbesondere die PCB Kongenerere 28, 77, 126

und 169, die Komposition der Emissionsprofile beeinflussen, während alle anderen Kongenere für die Produktprofile entscheidender sind.

Auffällig ist, dass die Profile der Gruppe „Fugenmasse“ sich über den gesamten Skalenbereich der 2 Hauptkomponenten verteilen. Dies ist maßgeblich auf die in diesem Projekt ergänzten Profile aus Dänemark [Frederiksen et al. 2012] zurückzuführen, die eine erheblich größere kompositorische Variation aufweisen als die beispielsweise aus dem Gebäudebestand der Universität Tübingen gewonnenen Proben.

Abbildung 44 Loading und Score-plot für die ersten beiden Hauptkomponenten aus der PCA CoDa-Analyse



Die PCA-Analyse deutet somit bereits an, dass sich die Profilklassen recht deutlich hinsichtlich ihrer Komposition unterscheiden. In einem zweiten Schritt wurde daher untersucht, wie gut die Klassifizierung mittels linearer Diskriminanzanalyse (ebenfalls wieder mit robusten Methoden im CoDa-Datenraum) ausfällt.

Die CoDa-LDA in klassischer, nicht-robuster Ausführung²⁵ mit den vorgegebenen Klassen „Emissionen“ und „Produkte“ lieferte eine Misklassifikation für sechs Produktprofile, während alle Emissionsprofile auch der Gruppe „Emissionen“ zugeordnete wurden. Bei Kreuzvalidierung erhöhte sich die Misklassifikation auf 9 Produktprofile und drei Emissionsprofile, wodurch sich eine Fehlklassifikationsrate von knapp 10% ergab. Mit den dl-PCB bzw. Indikator-PCB alleine wurden höhere Fehlklassifikationsraten von 11 bzw. 19% erzielt.

²⁵ Funktion „LdaClassic“ des R-package „rrcov“, angewendet auf die ilr-Koordinaten

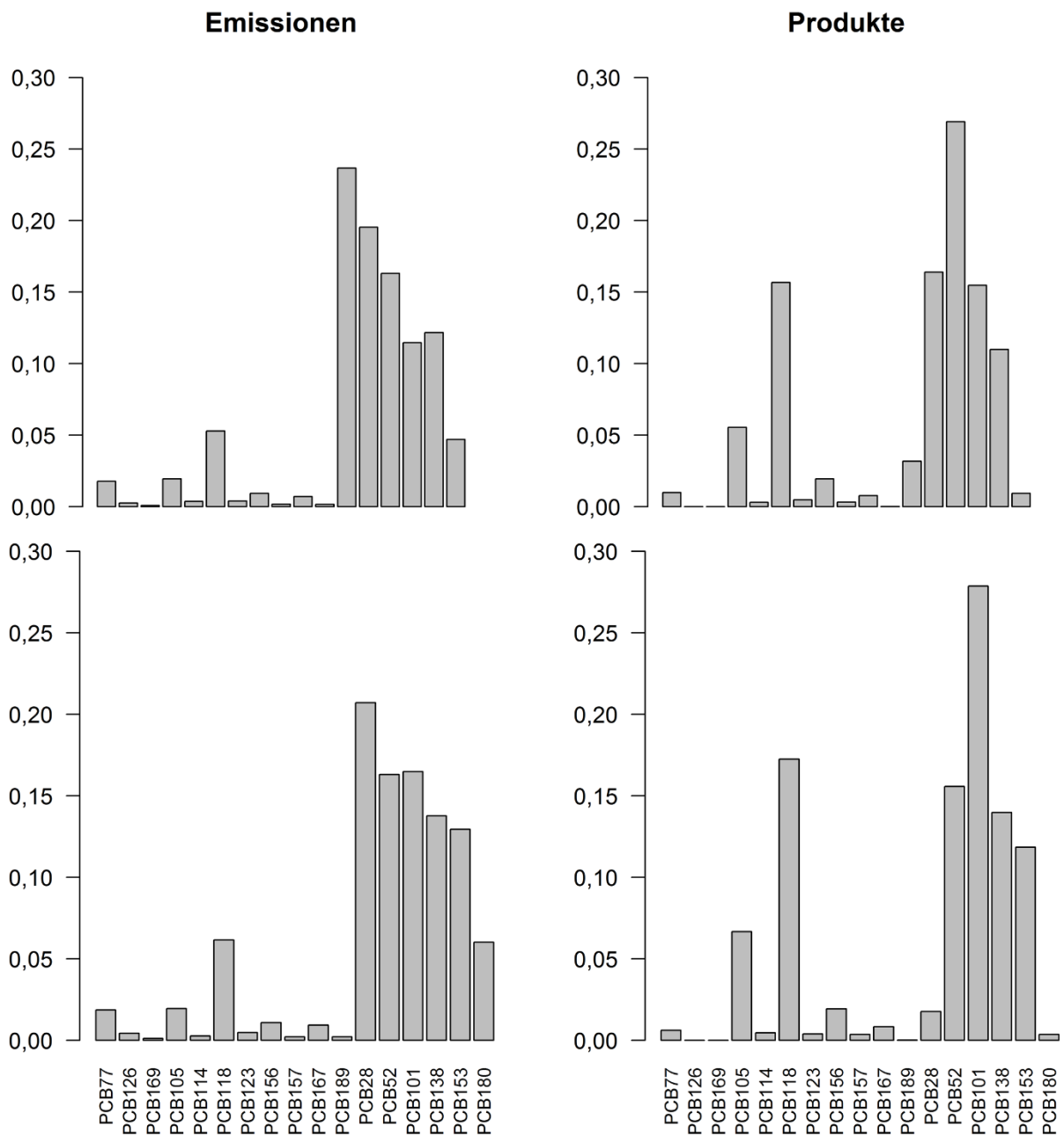
Bei Anwendung statistisch robuster Methoden²⁶ erhöht sich die Fehlklassifikationsrate merkbar auf über 20%. Dies zeigt, dass die beiden Datenklassen jeweils eine Reihe von „kompositorischen Ausreißern“ enthalten, was angesichts der vielfältigen Herkunftsarten der Einzelprofile in den beiden Klassen nicht überraschend ist.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass sich die Kongenerenprofile von Produkten, die durch technische PCB-Mischungen kontaminiert sind, grundsätzlich von Emissionsproben aus thermischen Prozessen anhand ihrer Zusammensetzung unterscheiden lassen. Die diesen Gruppen entsprechenden zentralen Profile²⁷ zeigt Abbildung 45, oben für die klassische LDA, unten für robuste Methodik. Der Unterschied in den Zentralprofilen ist dabei für die Emissionsprofile weniger stark ausgeprägt als für die Produkt-Profile. Dies korrespondiert mit der im PCA-Scores-Plot erkennbaren stärkeren Fokussierung der Emissionsprofile.

²⁶ Funktion „daFisher“ mit method =“robust“ und coda=“TRUE“, angewendet auf die Konzentrationsdaten

²⁷ Ermittelt als der auf Summe =1 normierte geometrische Mittelwert der Kongeneren-Konzentrationen

Abbildung 45 Zentrale PCB-Profile der Referenz-Klassen „Emissionen“ und „Produkte“



Obere Diagramme: klassische LDA, untere Reihe: robuste LDA

4.4.3 Analyse von Referenz-Quellmustern für PCDD/F

Die Anwendung der robusten CoDa-Diskriminanzanalyse [Filzmoser et al. 2012] auf die Ableitung von Quellmustern und die nachfolgende Zuordnung von Testdaten zu einer der Quellmuster-Typen erfolgt anhand der PCDD/F-Emissionsprofildaten von thermischen Emissionsquellen. Diese Daten werden verwendet, obwohl PCDD/F nicht im Mittelpunkt des Projektes stehen, weil der verfügbare Datenbestand im Vergleich zu PCB deutlich größer ist und sich somit für die Erprobung des Verfahrens besser eignet.

Der untersuchte Datenbestand umfasste alle im Rahmen des Vorläuferprojektes [Quass et al. 2015] gesammelten Einzelmessungen mit insgesamt 482 Datensätzen. Nach Entfernung unvollständiger Kongenerenprofile verblieben 404 Datensätze, die entsprechend der gemessenen Anlagen in die nachfolgend aufgeführten Kategorien eingeteilt wurden:

- ▶ Feuerungsanlagen („Feu“, N=52)
- ▶ Hausbrand („Haus“, N=38)
- ▶ Krematorien („Krem“, N=74)
- ▶ Metallindustrie („Met“, N=177)
- ▶ Sonstige („Sonst“, N=77)
- ▶ Zement („Zem“, N=N=43)

Die folgende Tabelle zeigt die aus der Diskriminanzanalyse resultierende Misklassifikationstabelle. Daraus geht hervor, dass der Anteil falsch zugeordneter Datensätze im Falle der Gruppe „Met“ und „Zem“ relativ gering, in den anderen Fällen hingegen relativ hoch ist. Mit insgesamt 256 korrekt prognostizierten Gruppenzugehörigkeiten ergibt sich eine mittlere Misklassifikationsrate von ca. 33%.

Tabelle 24 Misklassifikationstabelle für die analysierten PCDD/F-Emissionsdaten

	Feu	Haus	Krem	Met	Sonst	Zem	Misklassifikationsrate %
Feu	25	3	2	9	12	1	52
Haus	5	14	0	10	9	0	63
Krem	5	4	12	6	5	2	65
Met	2	16	0	143	13	3	19
Sonst	4	0	0	26	29	1	57
Zem	4	3	0	1	2	33	23

Die Inhomogenität der Gruppen wird ebenfalls deutlich, wenn man (gruppenweise) die normierten Mahalanobis-Distanzen (nMD) zwischen den jeweils zugehörigen Datensätzen ermittelt und diese zur Identifizierung von Kompositions-Ausreißern (nMD>1) verwendet (siehe Abbildung 46). Der Vergleich der beiden Plots zeigt, dass die Zahl der Ausreißer bei Berücksichtigung der vereinigten Kovarianzen geringer ausfällt als bei Begrenzung auf die individuellen Kovarianzen jeder Gruppe.

Wie einleitend erläutert, wirken sich die vorhandenen Ausreißer bei der Prüfung eines Testdatensatzes unter Anwendung robuster Statistik nicht aus, so dass der Grunddatensatz für den nächsten Schritt nicht verändert werden muss. Die zentralen Kongenerenprofile für die sechs Datengruppen zeigt Abbildung 47.

Abbildung 46 Normierte Mahalanobis-Distanzen für die Emissionsgruppen (Gesamtdaten)

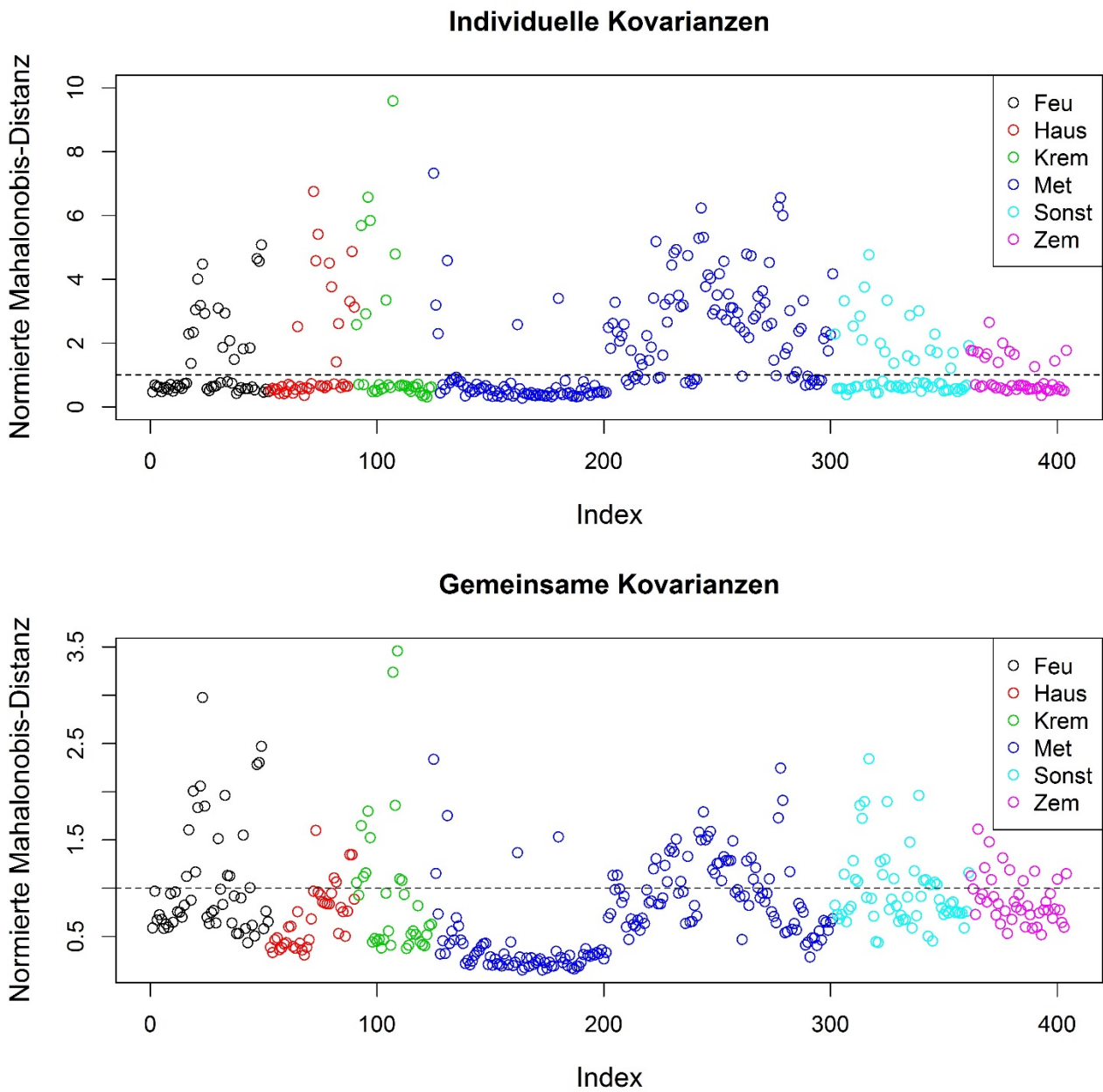
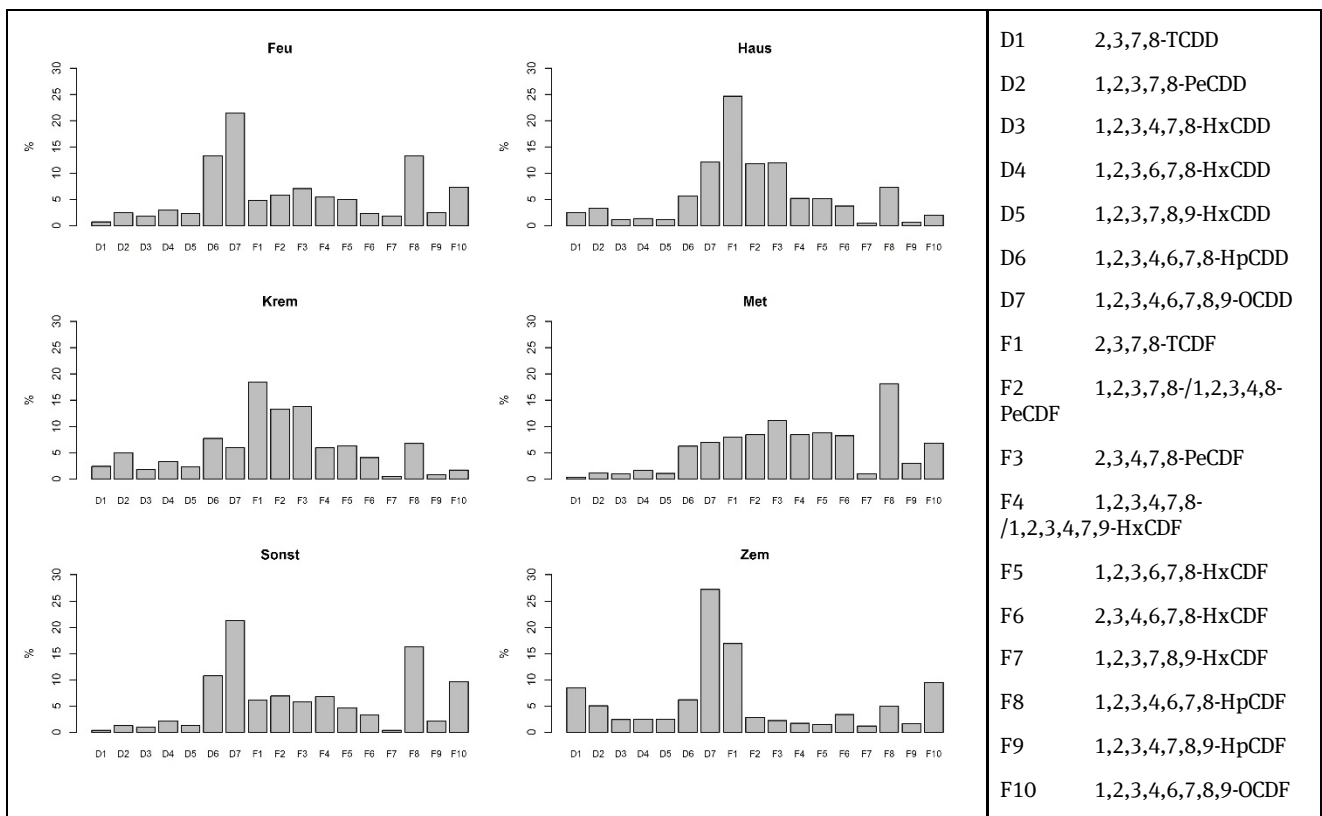


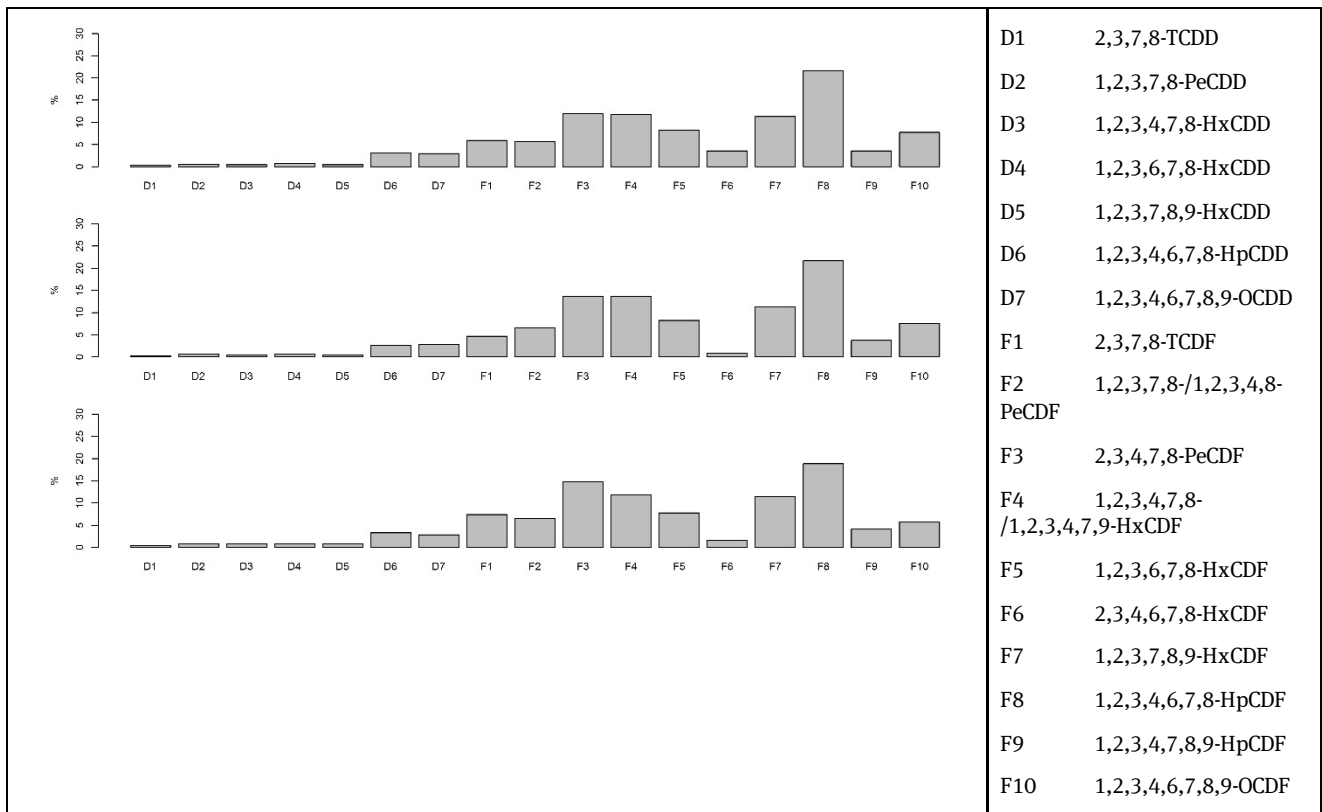
Abbildung 47 Zentrale Kongenerenprofile der sechs PCDD/F-Emissions-Datengruppen



4.4.3.1 Abgleich von Prüfdaten mit Referenz- bzw. Quelldaten

Als Testdatensatz dienen die Kongenerenprofile, die in der Publikation von [Cosemans et al. 2011] für Depositionsmessungen im Umfeld einer Eisenerz-Sinteranlage in Belgien berichtet wurden. Somit liegt hier der typische Fall einer auffällig kontaminierten Umweltprobe vor, deren möglicher Quellbezug durch Vergleich mit entsprechenden Referenz-Quelldaten überprüft werden soll. Da die vermutete Quelle eine Anlage der Eisen- und Stahlindustrie ist, ergibt sich als Erwartungswert, dass die Testproben-Profile der Gruppe „Met“ zugeordnet werden. Abbildung 48 zeigt die Kongenerenprofile der drei Testdatensätze.

Abbildung 48 Kongenerenprofile der Testdaten (Deposition in Nähe Sinteranlage [Cosemans et al. 2011])



Anhand der ermittelten Diskriminanzfunktionen wurden für den Testdatensatz die Score-Werte für die Quellgruppen bestimmt, deren Minimum die wahrscheinlichste Gruppenzugehörigkeit kennzeichnet.

Für den Testdatensatz ergaben sich die in folgender Tabelle 25 gezeigten Score-Werte. Die Minima sind, der Erwartung entsprechend, in der Gruppe „Met“ lokalisiert.

Tabelle 25 Scores der Testdaten auf die diskriminierten Emissionsgruppen

	Feu	Haus	Krem	Met	Sonst	Zem
Profil 1	4.20	4.05	4.92	3.68	5.21	4.65
Profil 2	4.09	4.19	4.96	3.95	5.32	5.10
Profil 3	3.99	4.04	4.74	3.78	5.23	4.72

Anhand einer Rangfolgen-Berechnung der Score-Werte für die Testdaten lässt sich weiterhin eine Aussage darüber treffen, wie gut die Testprofile zu der zugeordneten Gruppe passen. Der mögliche Wertebereich dafür liegt zwischen 0 (geringste Übereinstimmung) und 1 (höchste Übereinstimmung). Für die drei Testproben ergeben sich Rangwerte zwischen 0,04 und 0,06, die zeigen, dass die Testprofile soeben noch der „Met“-Gruppe zugeordnet werden.

In einer weiteren Diskriminanzanalyse wurde anschließend untersucht, wie die Zuordnung der Testprofile ausfällt, wenn man die Auswertung auf die Emissionsdaten des Sektors Metallindustrie beschränkt. Hierzu wurden die Gruppe „Met“ in die folgenden drei Kollektive eingeteilt:

Nichteisenmetall-Industrie („NE“, N=64)

Sinteranlagen („Sinter“, N=70)

Stahlindustrie („Stahl“, N=32)

Die Diskriminanzanalyse zeigte, dass die Gruppen „NE“ und Stahl sehr inhomogen sind, während die Gruppe „Sinter“ eine hohe Homogenität aufweist.

Tabelle 26 Misklassifikationstabelle für die analysierten PCDD/F-Emissionsdaten (Metallindustrie)

	NE	Sinter	Stahl	Misklassifikationsrate %
NE	30	21	13	53
Sinter	5	65	0	7
Stahl	14	1	17	47

Die zentralen Profile dieser Untergruppen sind in Abbildung 49 dargestellt. Auffällig ist dabei die hohe Ähnlichkeit der Profile der Gruppen „NE“ und „Sinter“. Rein visuell ist eine klare Zuordnung der Testprofile (vgl. Abbildung 48) zu der einen oder anderen Gruppe sehr schwierig.

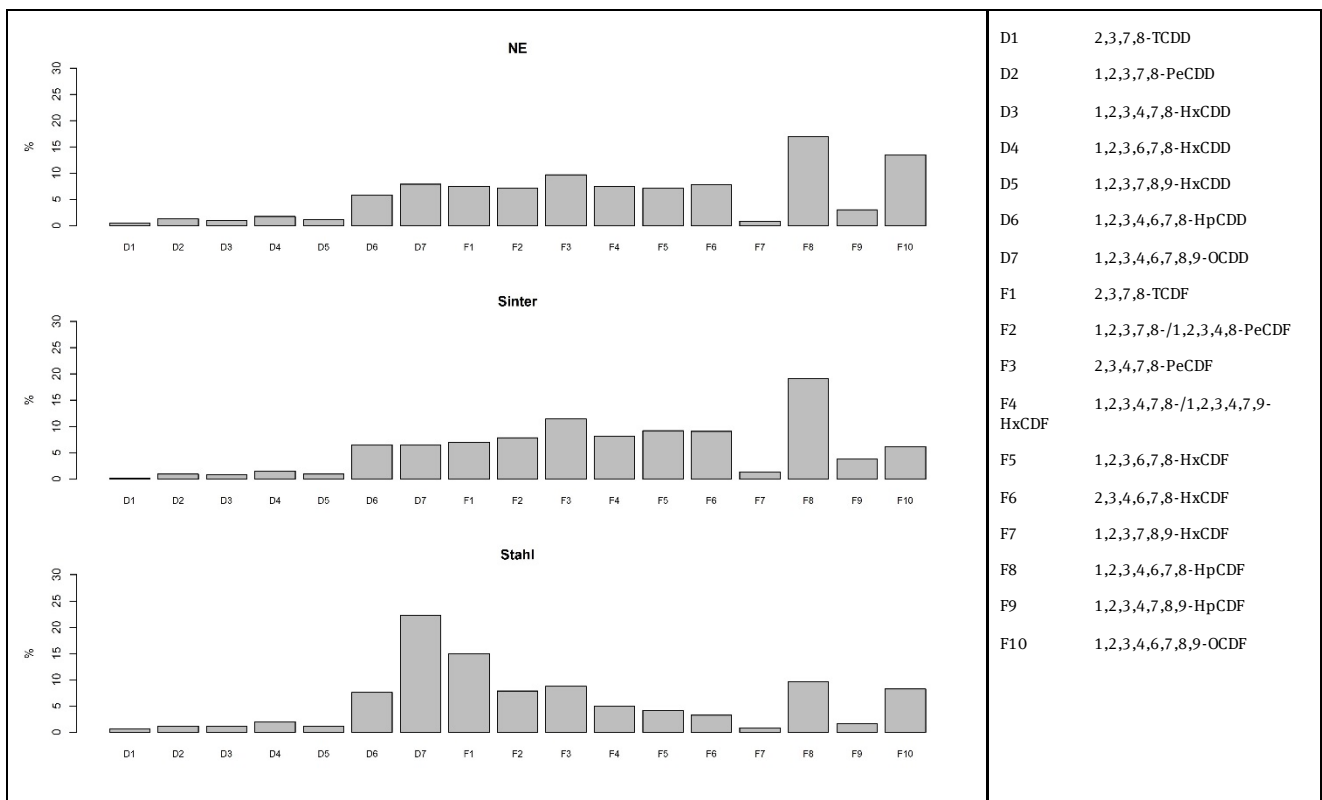
Die Prüfung mittels der Diskriminanzanalyse lieferte jedoch eine eindeutige Zuordnung zu dem Kollektiv „Sinter“ (siehe Tabelle 27)

Tabelle 27 Scores der Testdaten auf die drei Metallindustrie-Gruppen

	NE	Sinter	Stahl
Profil 1	1,92	1,56	3,45
Profil 2	1,78	1,50	3,27
Profil 3	1,82	1,64	3,23

Mit Rangwerten von ca. 0,85 liegen die Testdaten darüber hinaus auch in der Nähe der zentralen Sinter-Profile.

Abbildung 49 Zentrale PCDD/F-Kongenerenprofile der Metallindustrie - Untergruppen

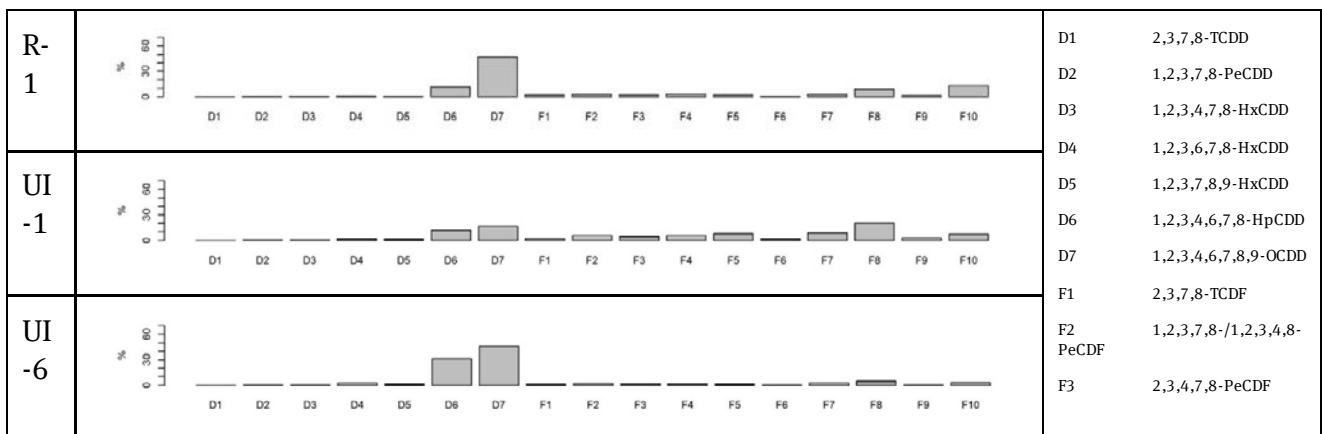


Für das gewählte Beispiel einer erheblich durch eine bekannte Quelle kontaminierten Depositionsprobe funktioniert das hier vorgeschlagene Verfahren demnach zufriedenstellend.

Um die Möglichkeiten der Methodik weiter auszutesten wurden im Folgenden einige der von [Klees et al. 2015 a] analysierten Profile von Straßenstaub-Kehrproben dem Zuordnungsverfahren unterzogen.

Die Profile (vgl. Abbildung 50) wurden einerseits an einem Messort im regionalen Hintergrund, andererseits an vier Standorten mit vermutetem industriellem Einfluss (Proben-Codes „UI“ für urbane Messorte mit Industrieinfluss bzw. „I“ für Industriegelände gewonnen. Letztere wiesen in der Studie von [Klees et al. 2015 a] die höchsten angetroffenen TEQ-Belastungen auf. Bis auf das 2. Profil (U-I2) zeigen alle eine Dominanz der Anteile für die Komponente D7 (OCDD).

Abbildung 50 Profile der ausgewählten Straßenstaubproben [Klees et al. 2015a]



I-1		<p>F4 1,2,3,4,7,8- /1,2,3,4,7,9-HxCDF</p> <p>F5 1,2,3,6,7,8-HxCDF</p> <p>F6 2,3,4,6,7,8-HxCDF</p> <p>F7 1,2,3,7,8,9-HxCDF</p>
I-2		<p>F8 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF</p> <p>F9 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF</p> <p>F10 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF</p>

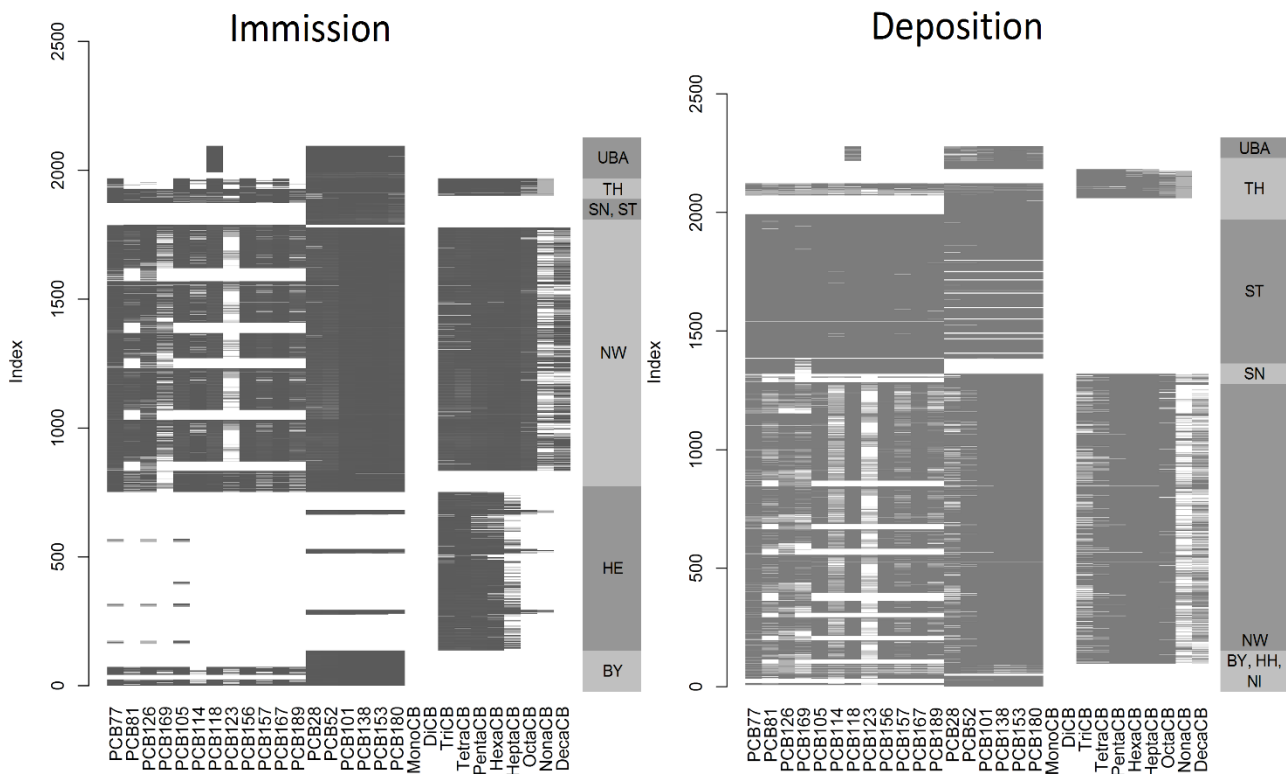
Im Ergebnis wurden jedoch alle Profile der Gruppe „Feu“ zugeordnet, woraus sich keine realistischen Rückschlüsse auf die tatsächlichen Quellen hinter den im Straßenstaub angetroffenen PCDD/F-Mustern ziehen lassen. Selbst im Fall der UI-2-Probe, deren Profil vergleichsweise höhere Anteile an Furanen aufweist, erfolgt keine Zuordnung zu einer der anderen Gruppen.

4.4.4 Auswertungen von PCB-Immissionen und Depositionen

Um zu entscheiden, welche Auswertungen mit dem vorhandenen Datenbestand sinnvoll durchführbar sind, soll zunächst ein Überblick über die vorhandenen Messdaten gegeben werden. Die aus dem Vorläuferprojekt [Quass et al. 2015] resultierende Datenbasis ist hierzu in Abbildung 5 1 visualisiert.

Aus der Darstellung geht hervor, dass lediglich für einige Bundesländer überhaupt Immissions- und Depositionsdaten verfügbar sind, wobei für die Immission der Schwerpunkt auf NW und HE, für Deposition auf NW und ST liegt. Auch der jeweilige Messumfang hinsichtlich der erfassten Komponenten variiert von Land zu Land (bzw. zwischen den Messnetzen) erheblich. Anzumerken ist, dass BY seit Jahren mit seinem Biomonitoring-Programm eine andere Strategie der luftgetragenen Einträge von PCDD/F und PCB verfolgt.

Abbildung 51 Visualisierung der Datenmatrix für PCB-Immission- und Deposition



Daten sind von unten nach oben sortiert nach a) Bundesland/Stationscode und nach b) Datum. In der Daten-Stoffmatrix kennzeichnen dunkelgraue Flächen Messwerte > BG, hellgraue Flächen Messwerte < BG. Weiße Flächen zeigen fehlende Messwerte an. Die Balken jeweils rechts neben der Matrix zeigen ungefähr das Datenaufkommen je Bundesland. Diese Balken sind nur zur besseren Orientierung abwechselnd hell- und dunkelgrau hinterlegt. Die Y-Skala gibt die Anzahl der Datensätze an.

Die Kartendarstellungen der Abbildung 52 und Abbildung 53 veranschaulichen weiterhin den zeitlichen Ablauf der Messprogramme und die räumliche Verteilung der Messorte.

Für diese Grafiken wurden einerseits die WHO₂₀₀₅ TE-Werte aus den dl-PCB, und andererseits die Gesamt-PCB-Konzentration bzw. Deposition aus den Indikator-PCB (=Summe Indikator-PCB*5) ermittelt. Weiterhin wurden die ggf. vorhandenen Werte für die PCB-Homologensummen zur „Summe PCB-Homologen“ aufsummiert. Zur Berechnung der TE-Werte wurden nur jene Profile der dl-PCB verwendet, die nicht mehr als 3 Fehlstellen enthielten. Soweit vorhanden, wurde die halbe Bestimmungsgrenze als Ersatzwert für fehlende Messwerte eingesetzt.

Die so vorbereiteten Daten wurden anschließend für jeden Messort in Zeitabschnitten von 5 Jahren gemittelt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass hierbei auch Messprogramme mit erfasst wurden, die lediglich einige Monate andauerten. Somit stellen die in den Karten dargestellten Werte keine tatsächlichen Fünfjahresmittel dar, sondern ggf. nur einen „Schnappschuss“ der zu irgendeinem Zeitpunkt in der betrachteten Periode ermittelten Belastung.

Es ist augenfällig, dass die Messintensität über die Jahre hinweg sehr stark variiert. Da traditionell mit der Messung der Indikator PCB begonnen wurde, liegen Daten aus den frühen 1990er Jahre auch nur für diese Komponenten vor. Die Messung der dl-PCB begann erst Anfang des 21. Jahrhunderts. Homologensummen wurden und werden nur in einzelnen Messprogrammen erfasst.

Grundsätzlich existieren mehr Messorte, an denen die Deposition erfasst wird, als für die Immission. Über den betrachteten Zeitraum hinweg bestand die größte Dichte an Messorten in der Periode zwischen 2006 und 2010. Daher sind jeweils im unteren Diagramm für diese Periode beispielhaft anhand der Gesamt-PCB- die Entwicklungen für die einzelnen Jahre aufgezeigt.

Einige der daraus hervorgehenden zeitabhängigen Änderungen in der Messortverteilung bedürfen einer weitergehenden Kommentierung:

- ▶ In Niedersachsen wurde von Sommer 2008 bis Sommer 2009 ein einjähriges PCDD/F- und PCB-Messprogramm, überwiegend an Messorten im ländlichen bzw. ländlich-stadtnahen Bereich durchgeführt.
- ▶ Eine besonders auffällige Verteilung zeigen die Messorte des UBA-Messnetzes, das lediglich mit den Messorten Zingst, Westerland und Schauinsland vertreten ist. Daten zu Immissionsmessungen sind erst ab 2007 verzeichnet mit einer Lücke in 2008 (verifiziert anhand der bei EMEP abgespeicherten Daten). Die Deposition wird im UBA-Messnetz ab 2005 nur als nasse Deposition mittels „wet-only-Sammlern“ ermittelt und liefert daher Messwerte, deren Vergleichbarkeit mit der üblicherweise in den anderen Messnetzen durch das Bergehoff-Verfahren ermittelten Gesamtdosition fraglich ist. Diese UBA-Messdaten wurden daher bereits im Vorprojekt [Quass et al. 2015] nicht berücksichtigt und sind dementsprechend auch hier nicht sichtbar. Grundsätzlich erfasst das UBA-Messprogramm nur die sechs Indikator-PCB sowie ein dl-Kongener, PCB118.

Aus dem Überblick folgt, dass die Datenlage in Deutschland bezüglich der PCB-Immission und -Deposition räumlich, zeitlich und hinsichtlich des Komponentenspektrums sowie des Belastungsni-veaus extrem inhomogen ist und eine generalisierte Auswertung durch Aggregation auf größere räumliche Gebiete (z.B. mit Hinblick auf Nord-Süd oder West-Ost-Unterschiede) keine aussagekräftigen Ergebnisse erwarten lässt.

Zusammenfassungen bieten sich lediglich bezogen auf Messorte ähnlicher Belastung an. Umfassende Auswertungen der Variation der Immission und Deposition, ihrer Jahregänge und Trends sind bereits im Vorläuferbericht [Quass et al. 2015] vorgenommen worden, wobei allerdings einige Einschränkungen hinsichtlich der ausgewerteten Daten vorgenommen worden waren.

So wurden für die Auswertungen vor dem Hintergrund der Fragestellung, ob der Luftpfad insbesondere für die Belastung von Fleisch aus extensiver, also in quellfernen Regionen betriebenen Viehzucht relevant ist, alle industriell belasteten Messorte ausgeschlossen. Weiterhin wurden, um vor allem die jüngere Tendenz abzubilden, nur die Daten ab 2005 berücksichtigt. Diese Einschränkungen führten dazu, dass für die PCB-Immissionen lediglich die Messorte Essen und Dortmund ausgewertet werden konnten. Für die PCB-Deposition standen Daten auch für den Messort Simmerath/Eifel sowie für mehrere Messorte in Sachsen-Anhalt zur Verfügung.

Mit Blick auf die Aufgabenstellungen des vorliegenden Projektes erschien es für die beispielhafte Darstellung von Zeitreihen und Trends sinnvoll, die Trendauswertungen nochmals für PCB (Gesamt-PCB und dl-PCB) ohne die zuvor genannten Beschränkungen durchzuführen, um ein besseres Gesamtbild der Entwicklung der PCB-Belastung über den Luftpfad zu erhalten. Weiterhin wurden grafische Wiedergaben der Daten inklusive der geschätzten linearen Trends der im Vorläuferbericht gewählten tabellarischen Auflistung aus Gründen der Anschaulichkeit vorgezogen.

Abbildung 52 Zeitliche Entwicklung der Messorte und PCB-Immission

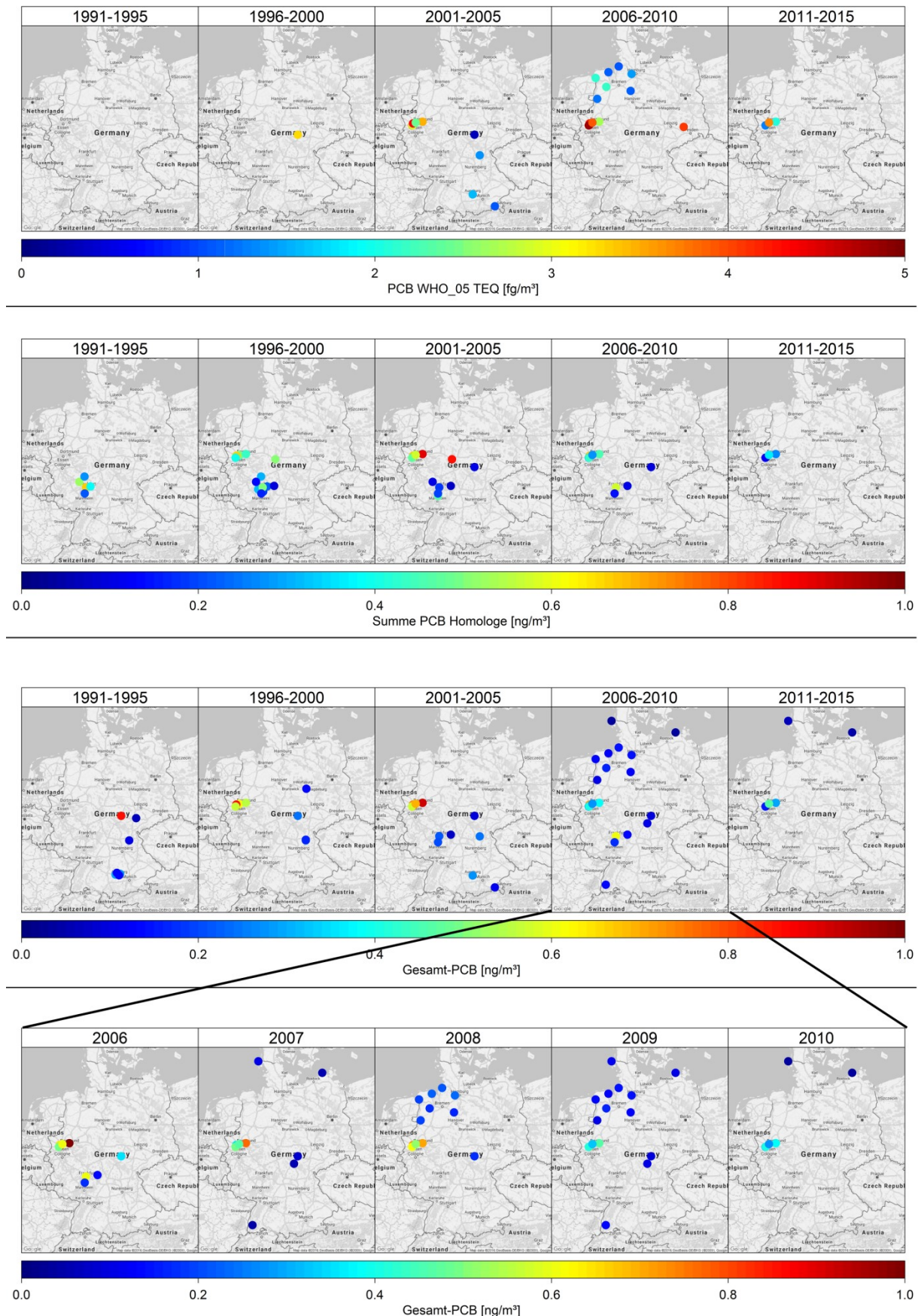
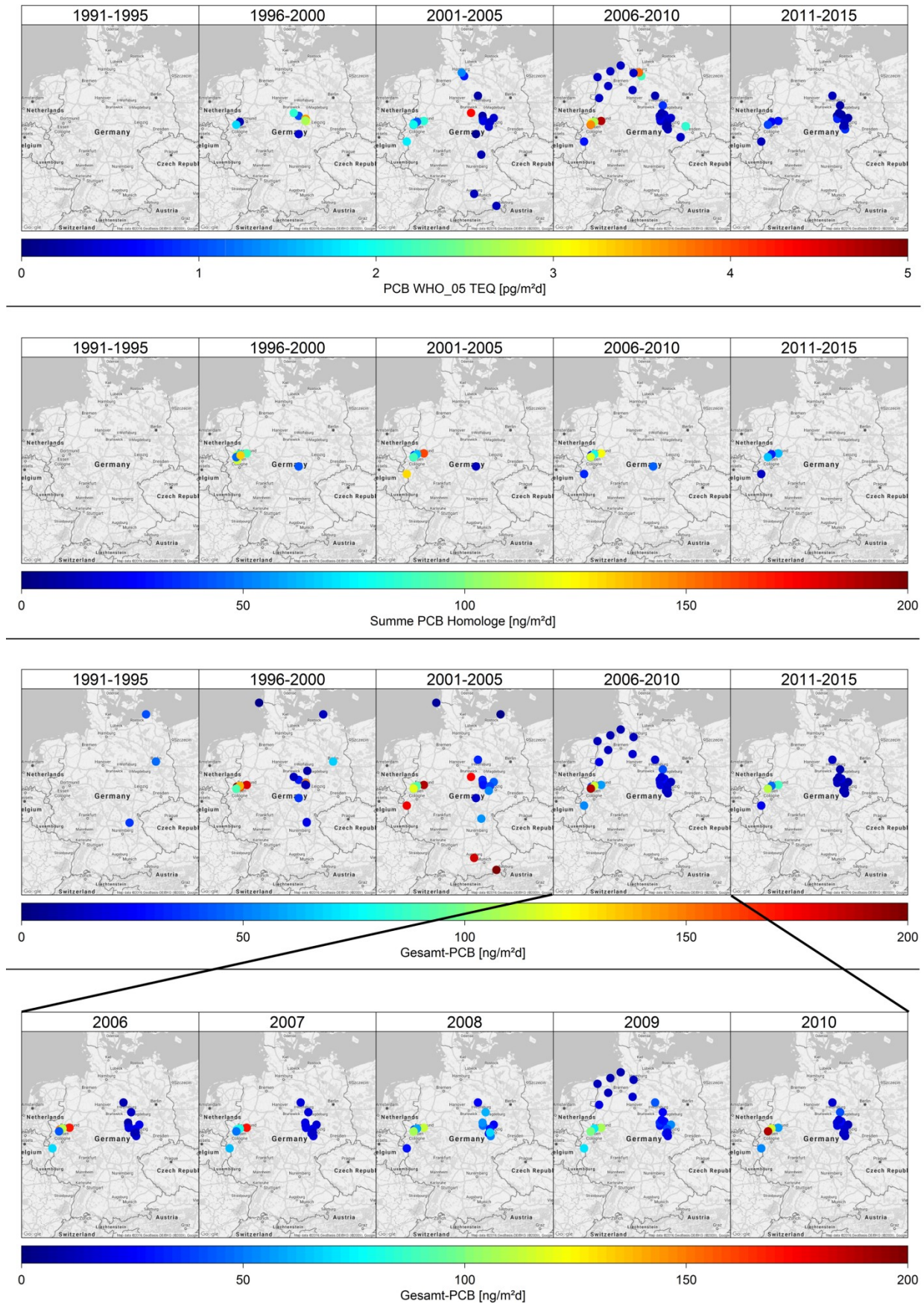


Abbildung 53 Zeitliche Entwicklung der Messorte und PCB-Deposition



4.4.4.1 Darstellung von Zeitreihen und Trends für PCB-Immission und Deposition

Die Ergebnisse der vorangegangenen Auswertungen sind aus dem Projekt-Abschlussbericht [Quass et al. 2015] in die nachstehende Tabelle 28 übernommen und zeigen für die PCB-Immission gegenläufige Trends an den Messorten Essen (signifikante Zunahme um 0,38 fg/m³ WHO₂₀₀₅-TEQ/Jahr) und Dortmund (signifikante Abnahme um 0,38 fg/m³ WHO₂₀₀₅-TEQ/Jahr). Ähnlich verhält es sich mit den Trends der Deposition an diesen beiden Messorten (jährliche Zunahme von 0,09 bzw. Abnahme um 0,25 –pg/m²d). Darüber hinaus konnte für den regionalen Hintergrundstandort in der Eifel eine signifikante jährliche Zunahme um 0,03 pg/m²d WHO₂₀₀₅-TEQ/Jahr ermittelt werden. Für die Messorte in Sachsen-Anhalt wurden lediglich nicht-signifikante Trends ausgewiesen.

Tabelle 28 Mittlere jährliche Änderungsraten der TEQ-Belastung seit 2005 für Messorte mit Langzeitbeobachtungen (aus [Quass et al. 2015])

Messort	Periode	PCDD/F IMM		PCB-IMM		PCDD/F DEP		PCB DEP	
		fg/m ³ TEQ/Jahr				pg/m ² d TEQ/Jahr			
		MW	CI	MW	CI	MW	CI	MW	CI
NW_20	2005-2013	nv	nv	nv	nv	+0,05 ns	-0,14 +0,25	+0,03 *	+0,01 +0,05
ST_18	2005-2013	nv	nv	nv	nv	-0,02 ns	-0,16 0,2	-0,01 ns	-0,03 0,01
NW_01	2005-2013	-0,89 ***	-1,54 -0,41	-0,38 **	-0,74 -0,13	-0,2 *	-0,39; -0,01	-0,25 ***	-0,51 -0,12
NW_07	2005-2013	+0,25 ns	-0,34 +0,95	+0,38 **	+0,15 +0,57	+0,07 ns	-0,13 +0,27	+0,09 *	-0,01 +0,21
TH_02	2005-2009	-0,06 ns	-2,67; +2,65	nv	nv	-0,07 ns	-0,23 +0,13	nv	nv
ST_06	2005-2012	nv	nv	nv	nv	-0,84 **	-1,78 -0,25	0 ns	-0,05 +0,04
ST_07	2009-2013	nv	nv	nv	nv	-0,14 ns	-1,44 +0,66	-0,04 ns	-0,17 +0,09
ST_09	2005-2007	nv	nv	nv	nv	-1,14 ns	-2,27 +0,9	-0,04 ns	-0,35 +0,65
ST_19	2006-2013	nv	nv	nv	nv	0,06 ns	-0,12 +0,46	0 ns	-0,03 +0,04
ST_20	2006-2013	nv	nv	nv	nv	-0,11 ns	-0,36 +0,18	0,1 ns	-0,05 0,04

MW: Mittelwert der jährlichen Änderungsrate; CI: Konfidenzintervall der jährlichen Änderungsrate (95%; jeweils unterer und oberer Wert angegeben); nv: nicht verfügbar, ns: nicht signifikant; ***, **, *:signifikant für $p < 0,001$, 0,01 bzw. 0,05

negative Koeffizienten sind kursiv gedruckt; Fettdruck: signifikante Trends; berechnet mit openair [Carslaw und Ropkins 2012]

Die für den vorliegenden Bericht erweiterte Auswertung wurde sowohl für alle Messorte separat als auch gemittelt nach Belastungskategorien vorgenommen, die den im Vorläuferprojekt [Quass et al. 2015] vorgenommen Einstufungen der Messorte (s. Tabelle 29) entsprechen und sich an der in den

Luftqualitäts-Messnetzen üblichen Klassifikation von Messstationen orientieren. Es sei angemerkt, dass die Übergänge zwischen den Kategorien fließend sind und somit nur eine generelle Tendenz zu höheren Belastungen in der Sequenz ländlich-städtisch-industriell erwartet werden kann, während im Einzelfall das durchschnittliche Belastungsniveau nicht unbedingt der Messort-Klassifizierung entsprechen muss.

Methoden und Vorgehensweise

Zur Berechnung und Darstellung der Trends und Grafiken wurde die im R-Paket „openair“ enthaltene und statistisch robuste „TheilSen“-Prozedur verwendet. Diese ermittelt zunächst für alle möglichen Daten-Paarungen die Zu- bzw. Abnahme der Belastung und gibt als linearen Trend den Medianwert der so erhaltenen Sammlung von Steigungen an. Diese Vorgehensweise ist weitgehend unempfindlich gegenüber einzelnen von der Schätzgeraden weit entfernt liegenden Messwerten, die bei einer herkömmlichen linearen Regression die Steigung stark beeinflussen.

Der für die grafische Darstellung der linearen Trendschätzung notwendige Achsenabschnitt wird in der Funktion aus der ermittelten Steigung und den medianen X und Y-Werten (Zeitwert bzw. Belastung) errechnet. Zur Abschätzung der Signifikanz wird anschließend durch ein bootstrapping-Verfahren der 95% Konfidenzbereich des medianen Trends ermittelt. In der Ausgabe werden die das Konfidenzintervall begrenzenden Steigungen hinter dem medianen Trend in eckigen Klammern dargestellt. Das Signifikanzniveau wird durch die Symbole „+/*/**/****“ indiziert, die für p-Werte von 0,1/0,05/0,01/0,001 stehen. Ist keines dieser Symbole angezeigt, so liegt nur ein insignifikant von Null abweichender Trend vor.

Bei der Einzelauswertung wurden alle Messreihen berücksichtigt, die mindestens 24 Beobachtungen (entsprechend 2 Jahre) umfassten. Für die Zusammenfassung nach Belastungskategorien wurde zunächst eine Zeitreihe der monatsweise gemittelten Werte aller jeweiligen Messreihen erstellt. Hierdurch können ggf. auch Messorte mit weniger Daten enthalten sein, da das 24-Monats-Kriterium erst auf diese gemittelte Zeitreihe angewendet wurde.

Tabelle 29: Messort-Klassifizierung für Trendanalysen der PCB-Immissions- und Depositionswerte

Gruppe	Kategorie	Abkürzung	N _{IMM}	N _{DEP}	Beschreibung
Ländlich	Ländlich, Hintergrund	L, H	7 (1)	4	Messorte im ländlichem Umfeld ohne nahegelegene Wohnbebauungen, Straßen oder Gewerbegebiete; auch regionale Hintergrundstationen
	Ländlich, Stadtrand	L, S	8	6	Messorte im ländlichen Raum in der Nähe zu dörflicher oder kleinstädtischer Besiedlung
	Vorstädtisch, Hintergrund	V, H	10	8	Messorte in den Stadtrandgebieten größerer Städte in Wohngebieten mit geringem Verkehrsaufkommen und ohne relevante Beeinflussung durch Verkehr oder industrielle Aktivitäten
Städtisch	Städtisch, Hintergrund	S, H	11	13	Messorte innerhalb größerer Städte, in Wohngebieten mit geringem Verkehrsaufkommen und ohne relevante Beeinflussung durch Verkehr oder industrielle Aktivitäten

Gruppe	Kategorie	Abkürzung	N _{IMM}	N _{DEP}	Beschreibung
Industriell	Vorstädtisch, Verkehr	V, V	0	0	Messorte in den Stadtrandgebieten größerer Städte mit Nähe zu Hauptverkehrsstraßen
	Städtisch, Verkehr	S, V	0	3	Messorte innerhalb größerer Städte mit Nähe zu Hauptverkehrsstraßen
	Ländlich, Industrie	L, I	0	3	Messorte im ländlichen Raum mit Nähe zu Gewerbe- und Industriegebieten, die potentiell POP-Emissionsquellen aufweisen
	Vorstädtisch, Industrie	V, I	1	11	Messorte in den Stadtrandgebieten größerer Städte mit potentiell relevantem Einfluss durch Gewerbe- und Industrieansiedlungen
	Städtisch, Industrie	S, I	8	11	Messorte innerhalb größerer Städte mit potentiell relevantem Einfluss durch Gewerbe- und Industrieansiedlungen
	Industriell, Industrie	I, I	1	3	Messorte in unmittelbarer Nähe zu potentiell relevanten Gewerbe- und Industrieansiedlungen

N_{IMM}, N_{DEP}: Anzahl aller zur jeweiligen Kategorie zugehörigen Messorte mit PCB-Messdaten, unabhängig von Dauer der Messzeiträume bzw. berücksichtigten Stoffprofilen; die Zahl der für die Trendauswertungen geeigneten Messorte ist ggf. deutlich geringer.

Lineare Trends der PCB-Immission

Die Abbildung 54, Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen die Ergebnisse für die PCB-Immission, aggregiert gemäß der in Tabelle 29 gelisteten Gruppen „ländlich“, „städtisch“, „industriell“. Bei der Betrachtung der Zeitreihen ist allerdings auch zu berücksichtigen, dass die Daten aus verschiedenen Bundesländern und verschiedenen „analytischen Epochen“ stammen und somit insbesondere Werte vor dem Jahr 2000 nur bedingt vergleichbar sein können. Ein evtl. durch Analysenprobleme hervorgerufener Effekt zeigt sich in den anfänglich (ab 2001) hohen Werten für die dl-PCB-Immission an städtischen Messorten, während die zu gleicher Zeit erhobenen Immissionskonzentrationen der Indikator-PCB keine Auffälligkeiten in Bezug auf die davor und später gemessenen Werte aufweisen.

Insgesamt ergeben die Trendauswertungen der Immissionskonzentrationen überwiegend signifikante Abnahmen der Konzentrationen, mit Ausnahme der dl-PCB-Daten für den ländlichen Bereich. Dieser Anstieg wird, bei insgesamt nur wenigen verfügbaren Messdaten für die dl-PCB, durch etwas erhöhte Werte bedingt, die in Niedersachsen 2008-2009 gemessen wurden.

Interessant ist auch, dass sich für den städtischen Bereich bei hochsignifikant abfallenden Gesamt-PCB-Konzentrationen nahezu konstante dl-PCB-Immissionen ergeben. Die aggregierte Zeitreihe setzt sich aus Messorten in Bayern, Thüringen, Hessen, Sachsen-Anhalt und Nordrhein-Westfalen zusammen, allerdings mit stark unterschiedlichen Anteilen. Lediglich für die Messorte Essen-Vogelheim, Dortmund-Mitte und Erfurt (siehe Anhang 5) liegen Messreihen vor, die das 24-Monatskriterium erfüllen. Aggregiert man ausschließlich diese drei Orte in eine gemeinsame Zeitreihe, so ergibt sich insgesamt ein ansteigender Trend der dl-PCB-Immission. Wegen der insgesamt höheren Belastung an den beiden Messorten in Nordrhein-Westfalen dominieren deren Werte den Mittelwert, und der ansteigende Trend in Essen führt zum insgesamt ermittelten Anstieg für diese Messort-Kategorie. Das

Beispiel zeigt instruktiv, dass bei einer insgesamt geringen Anzahl an Messorten eine großräumige Zusammenfassung nach Kategorisierungskriterien keine repräsentative Aussage zulässt und es in solchen Fällen besser sein kann, die Einzelfälle zu betrachten.

Abbildung 54 Linear geschätzte Trends der PCB-Immission an ländlichen Messorten

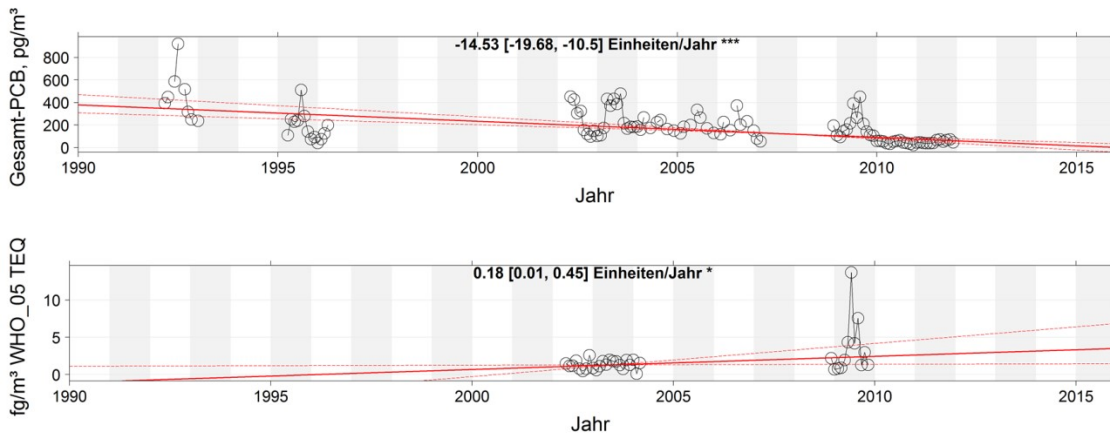


Abbildung 55 Linear geschätzte Trends der PCB-Immission an ländlichen Messorten

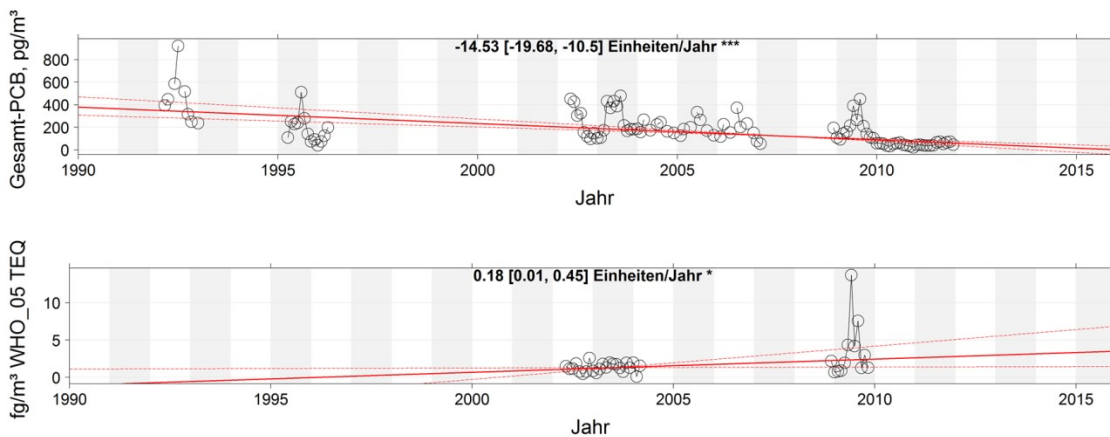


Abbildung 56 Linear geschätzte Trends der PCB-Immission an (vor)städtischen Messorten

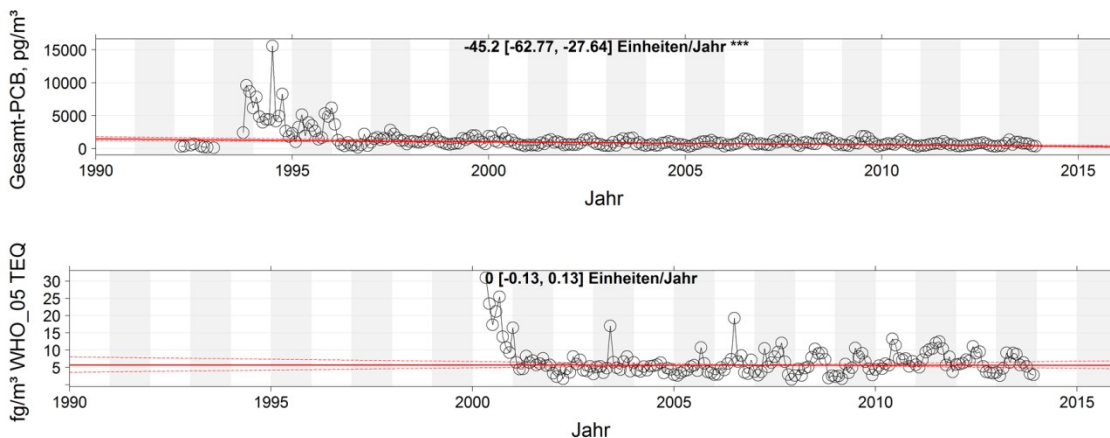
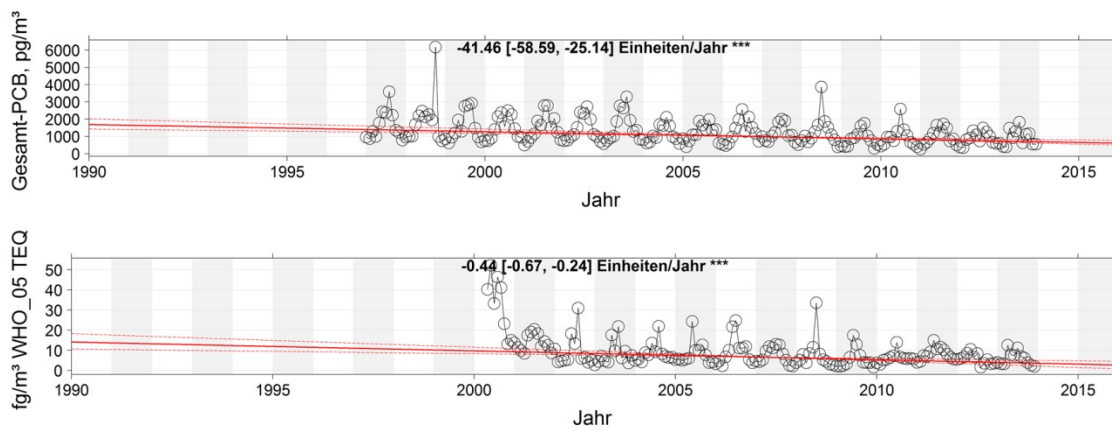


Abbildung 57 Linear geschätzte Trends der PCB-Immission an industriell beeinflussten Messorten



Lineare Trends der PCB-Deposition

Nachfolgend sind die Ergebnisse für die PCB-Deposition nach Belastungskategorien wiedergegeben (Abbildung 58 bis Abbildung 60). Grafiken für die einzelnen Messorte können dem Anhang 5 entnommen werden.

Die Ergebnisse zeigen lediglich für den ländlichen Hintergrund signifikant ansteigende, ansonsten entweder insignifikante oder signifikant abnehmende Langzeit-Trends. Ein Vergleich mit Auswertungen für die Einzelmessorte der Kategorie „L, H“ (Abbildung 65 in Anhang 5) zeigt, dass der Gesamttrend wesentlich durch die Daten des Messortes „Simmerath, Eifel“ in Nordrhein-Westfalen bestimmt ist. Dieser Messort liegt nahe an der Grenze zu Belgien und in einer von vorwiegend westlichen Winden geprägten Region, so dass hier möglicherweise grenzüberschreitender Schadstofftransport ursächlich ist. Natürlich lässt sich nicht ausschließen, dass mit selteneren nordöstlichen Winden auch PCB aus dem Ruhrgebiet antransportiert werden und, sofern entsprechend konzentriert, die Deposition am Messort dominieren. Wegen der messtechnisch notwendigen monatlichen Probenahmedauer lassen sich diese Vermutungen allerdings nicht ohne weiteres durch Windrichtungsauswertungen prüfen.

Abbildung 58 Linear geschätzte Trends der PCB-Deposition an ländlichen Messorten

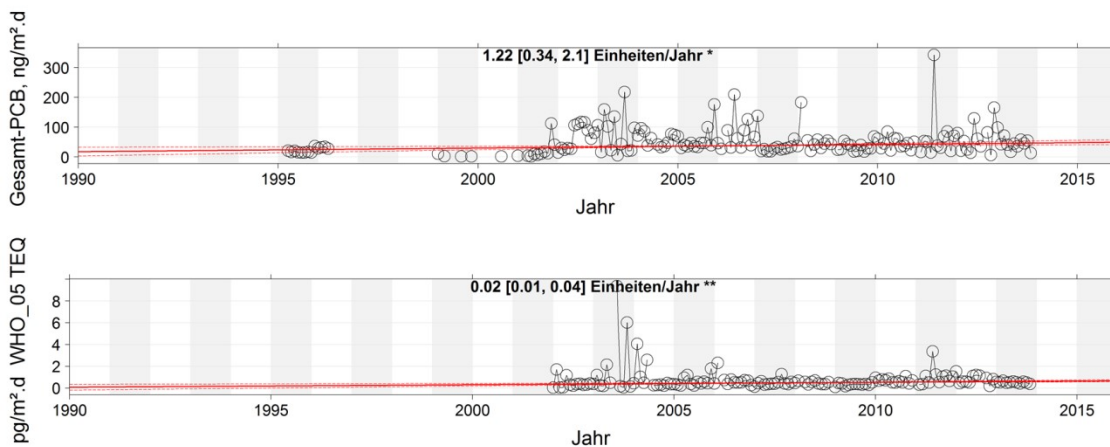


Abbildung 59 Linear geschätzte Trends der PCB-Deposition an (vor)städtischen Messorten

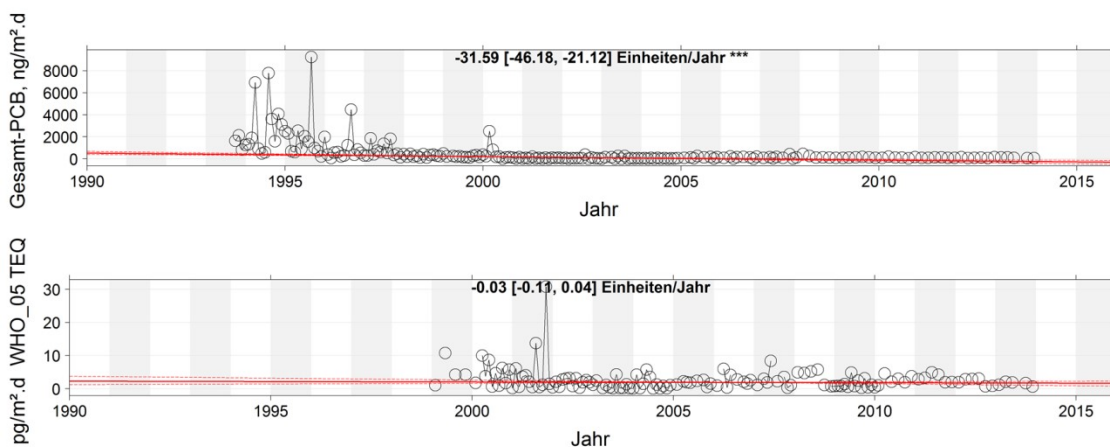
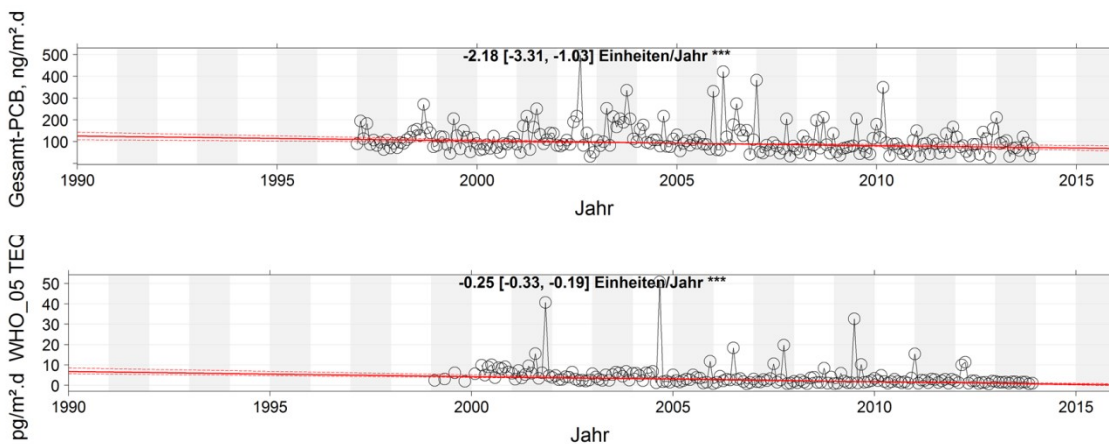


Abbildung 60 Linear geschätzte Trends der PCB-Deposition an industriellen Messorten

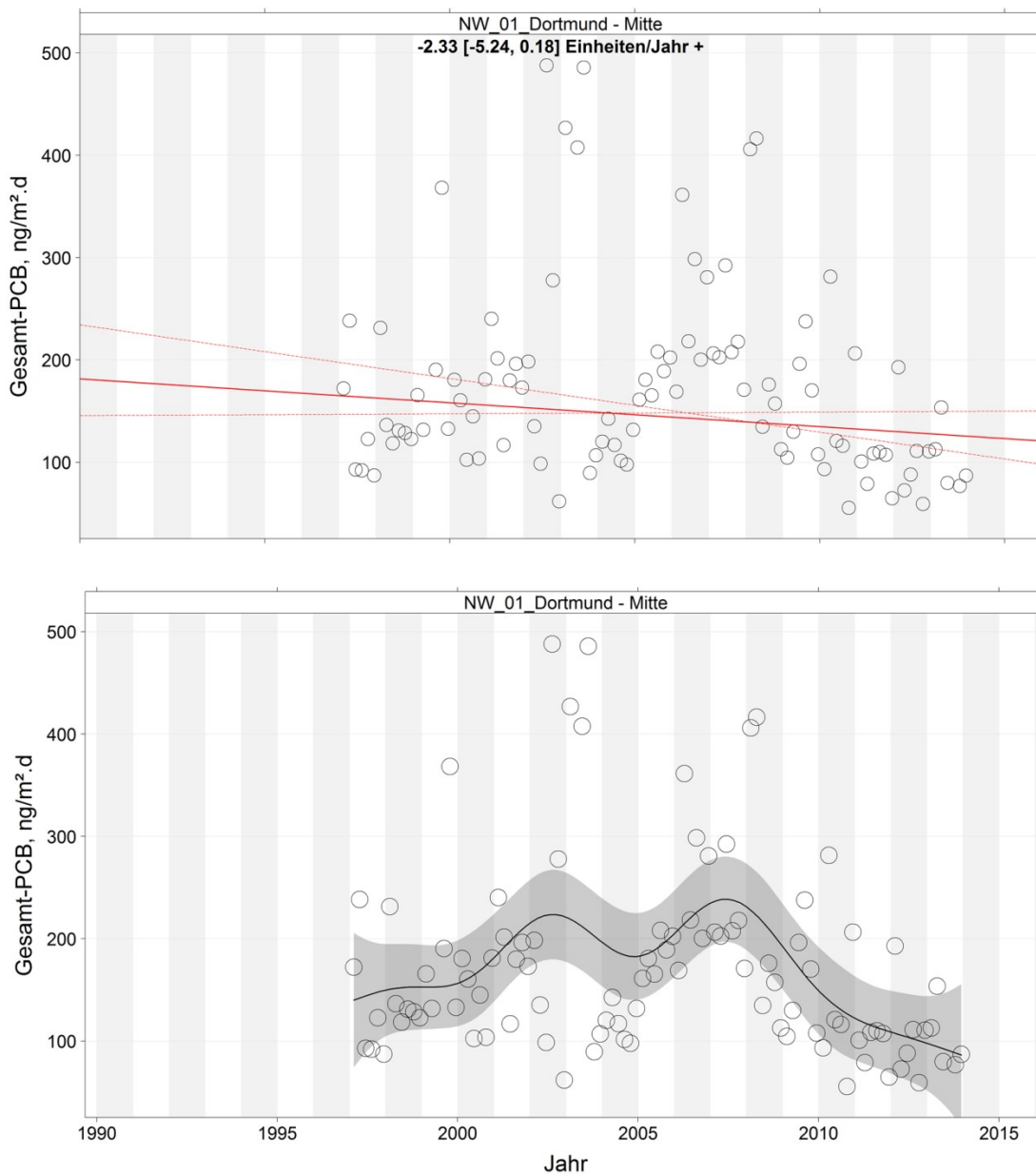


Nicht-lineare Trendauswertung

Neben der Ermittlung linearer Trends, die eine quantitative Aussage über durchschnittliche Zu- oder Abnahme der Belastungen während des jeweils betrachteten Zeitraumes gestatten, können auch angepasste, nicht-lineare Zeitverläufe qualitativ interessante Resultate ergeben, insbesondere wenn intermediäre Trendumkehrungen auftreten, also zwischenzeitliche, dem Langzeittrend entgegengesetzte Konzentrationsänderungen.

Abbildung 61 zeigt als Beispiel die resultierenden Trendverläufe der linearen und nicht-linearen Schätzungen für den Messort Dortmund. Die nicht-lineare Schätzung wurde mit der openair-Funktion „smoothTrend“ ermittelt, der eine iterative Anpassung eines generalisierten additiven Modells (GAM) zu Grunde liegt. Ermittlung des 95%-Konfidenzintervalls erfolgten wiederum mittels eines in der Funktion enthaltenen Bootstrap-Verfahrens („residual sampling“). Diese Methodik entspricht vom Prinzip her einer der im Quo-Data Bericht [Uhlig et al. 2002] vorgeschlagenen Methoden zur statistisch robusten Trendbestimmung.

Abbildung 61 Vergleich der linearen mit der nichtlinearen Trendschätzung für den Messort Dortmund



Die nichtlineare Trendkurve zeigt deutlich zwei Maxima der PCB-Deposition in den Jahren 2002 und 2007. Zumindest das zweite Maximum steht sehr wahrscheinlich in Zusammenhang mit den bekanntgewordenen erhöhten Emissionen im Dortmunder Hafengebiet („Envio-Skandal“). Nach Schließung des Betriebes und Minderung weiterer PCB-Quellen reduzierte sich die PCB-Deposition im weiteren Verlauf deutlich. Die lineare Trendschätzung für die gesamte Messreihe zeigt dementsprechend trotz der intermediär erhöhten Belastungen eine schwach signifikante jährliche Abnahme der PCB-Gesamt-Deposition um 2,33 ng/m²d.

4.4.4.2 Klassifizierung von PCB Depositions- und Immissionsdaten bezogen auf die Standorttypisierung

Die Diskriminanzanalyse der Indikator-PCB-Immissions („IMM“)- bzw. Depositionsdaten („DEP“) erfolgt ausgehend von der Stationsklassifizierung, die im Vorläuferprojekt [Quass et al. 2015] zur Verwendung kam. Ausgewählt werden jeweils alle Messorte mit den Einstufungen „Ländlich, Hintergrund LH“, „Stadt, Hintergrund SH“ und „Stadt, Industrieinfluss SI“. Die Daten werden weiterhin auf den Zeitraum ab 2005 beschränkt. Dies hat zur Folge, dass keine Depositionsdaten aus dem UBA-Messnetz berücksichtigt werden, da diese im Vorläuferprojekt nur bis ca. 2004 erfasst wurden²⁸.

Nach Ausschluss von Beobachtungen mit unvollständigen Stoffspektren verbleiben die nachfolgend aufgeführten Datenumfänge für die jeweiligen drei Gruppen:

Tabelle 30 Anzahl der Daten und Messorte sowie mediane PCB-Belastung der analysierten Daten-
gruppen

	N (Daten)	N (Orte)	Median Gesamt-PCB
LH-IMM	78	5	0,08 ng/m ³
SH-IMM	258	3	0,66 ng/m ³
SI-IMM	263	4	0,91 ng/m ³
LH-DEP	111	2	0.05 µg/m ² d
SH-DEP	105	3	0.10 µg/m ² d
SI-DEP	119	4	0.09 µg/m ² d

Die Diskriminanzanalyse sucht einerseits nach den Diskriminanzfunktionen, mit denen sich die vorgewählten Gruppen unterscheiden lassen, und erstellt andererseits darauf basierend anschließend eine Prognose der Gruppenzuordnung. Im Idealfall sehr homogener und klar unterscheidbarer Gruppen sollten Prognose und tatsächliche Gruppierung übereinstimmen.

Tabelle 31 zeigt für die Immissionsdaten die Gegenüberstellung zwischen tatsächlicher Gruppenzugehörigkeit und der anhand der Diskriminanzanalyse prognostizierten Zuordnungen, also die resultierenden „Misklassifikationen“.

Tabelle 31 Misklassifikation bei der Diskriminanzanalyse der PCB-Immissionsdaten

	LH-	SH	SI	Misklassifikationsrate %
LH	39	48	29	58
SH	13	153	92	40
SI	3	127	133	52

Die Tabelle 31 zeigt, dass nur wenige Datensätze der Gruppen „SH“ und „SI“ fälschlich der Gruppe „LH“ zugeordnete werden, untereinander jedoch erhebliche Überschneidungen besitzen. Auch die Gruppe „LH“ selbst enthält mehrheitlich Daten, für die eine Zugehörigkeit zu den anderen Gruppen prognostiziert wird. Ein ähnliches Bild ergibt auch die Diskriminanzanalyse der PCB-Depositionsdaten (siehe Tabelle 32).

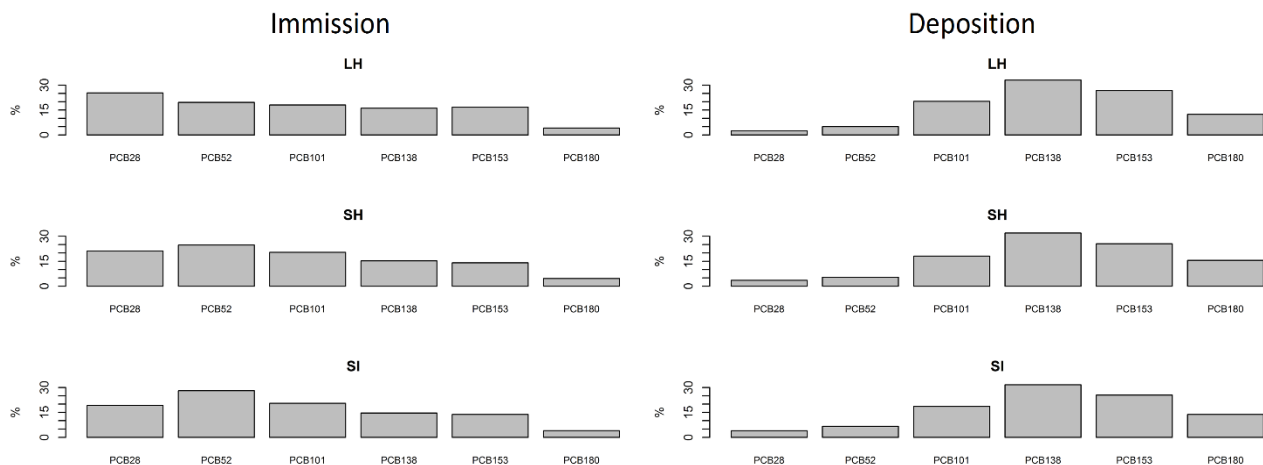
²⁸ Die ab 2005 an EMEP berichteten Depositions-Daten aus dem UBA-Messnetz sind mittels „wet-only-Sammlern“ ermittelte Gehalte im Niederschlag und somit mit den älteren Daten bzw. denen anderer Messprogramme nicht vergleichbar. Daher wurden sie im Vorläuferprojekt nicht berücksichtigt.

Tabelle 32 Misklassifikation bei der Diskriminanzanalyse der PCB-Depositionsdaten

	LH-	SH	SI	Misklassifikationsrate %
LH	47	7	57	58
SH	12	49	44	53
SI	18	26	75	37

Abbildung 62 zeigt im Vergleich die (robust ermittelten) zentralen Kongenerenprofile der jeweiligen Gruppen. Innerhalb eines Kompartimentes ähneln sich die Profile stark, zwischen den Kompartimenten erkennt man aber einen deutlichen Unterschied. Dieser ist plausibel, da luftgetragenes PCB eher die niedrig chlorierten und somit volatileren PCB-Kongeneren enthalten sollte, während sich in der Deposition die schwerer flüchtigen PCB anreichern. Bei den Immissionsprofilen tritt eine Umkehrung des Verhältnisses zwischen PCB28 und PCB52 auf, wenn man von den „LH“ Daten zu den städtisch geprägten Daten übergeht. Bei den Depositionsprofilen sind die Tendenzen der Verhältnisse nicht unterschiedlich. Die Standort-Klassifizierung der Immissionsdaten eignet sich somit bedingt zur Abgrenzung von „Hintergrund“-Daten von solchen mit höherer Belastung. Im Falle der Deposition ist eine Unterscheidung kaum möglich. Die messtechnisch bedingte hohe zeitliche Aggregation der Bulk-Depositionsproben (in der Regel mindestens ein Monat, oft auch quartalsweise) führt offenbar zu einer standortunabhängigen Vergleichmäßigung der Probenzusammensetzung. Ggf. zeitweise vorhandene Einflüsse nähergelegener Quellen werden somit vermutlich von dem großräumigen, über Ferntransport definierten Eintrag überdeckt.

Abbildung 62 Robust ermittelte zentrale Kongenerenprofile (Indikator-PCB)



4.4.5 Diskussion und vorläufiges Fazit zur Referenzmuster-Analyse und -zuordnung

In der vorliegenden Studie wurden verschiedenen multivariate statistische Verfahren unter Berücksichtigung der Kompositionsdatenstatistik (Coda) und robuster Schätzmethoden auf Teil-Datenbestände der Pop-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder angewendet. Übergeordnete Zielsetzung dieser Auswertungen war es, methodische Fortschritte hinsichtlich Identifizierung und Zuordnung von Quellen zu kontaminierten Umweltproben zu erzielen.

Ein erster Auswertungsblock bezog sich auf die sogenannten „Quell-Referenzprofile“, also Daten, die unmittelbar die PCB-Abgaszusammensetzung von thermischen Emissionsquellen einerseits, bzw. die Zusammensetzung von primären und sekundären PCB-Quellen (technische PCB-Mischungen und da-

mit weiterverarbeitete Produkte) umfasst. Mittels Coda-PCA konnte gezeigt werden, dass sich technische PCB-Mischungen unterschiedlicher Herkunft (Aroclor, Chlophene, Kanechlore) grundsätzlich in drei Gruppen entsprechend des typischen Chlorierungsgrades unterteilen lassen (L-PCB, M-PCB, H-PCB für „low“, „medium“, „high“). Dies setzt allerdings voraus, dass Messdaten der Homologensummen und oder Indikator-PCB-vorliegen. Dies ist für die meisten der in der Datenbank zusammengeführten Profile, die lediglich Daten für dl-Kongenere umfassen, nicht der Fall. Eine Analyse dieser dl-Kongenere korrespondiert nicht mit dem Chlorierungsgrad. Da dieser jedoch als wesentliches Unterscheidungsmerkmal angesehen werden muss, wurden auch die unvollständig analysierten Profildatensätze entsprechend der Produktbezeichnungen zu den drei abgegrenzten Gruppen zugeordnet.

Weiterhin wurde mittels Linearer Diskriminanzanalyse untersucht, ob sich die Zusammensetzung von thermischen Emissionen von nicht thermischen Quellen unterscheiden lässt. Dies konnte grundsätzlich bestätigt werden, Fehlzusweisungen bis zu etwa 20% sind jedoch möglich. Eine weitergehende Untersuchung der in diesen beiden Referenzprofil-Klassen vorhandenen Untergruppen war wegen zu geringer Anzahl der jeweils vorhandenen Profile nicht möglich.

Da der Datenbestand in dieser Hinsicht für PCDD/F umfassender ist, wurden analoge Untersuchungen auch zur Diskriminierung der PCDD/F-Emissionsprofile mittels Diskriminanzanalyse durchgeführt. Hier ergaben sich höhere Misklassifikationsraten zwischen den sechs vordefinierten Gruppen (Metall, Zement, Feuerungen, Krematorien, Hausbrand, Sonstige), die eine eindeutige Zuordnung von Testprofilen nur dann möglich machen, wenn diese den zentralen Profilen einer Gruppe stark ähneln. Dies war bei Depositionsproben, die im Umfeld einer Stahlproduktionsanlage gewonnen wurden, der Fall. Generell ist jedoch, wie die Analyse von Straßenstaub-Profilen zeigte, davon auszugehen, dass Umweltproben immer ein Mischprofil mehrerer Quelleinflüsse widerspiegeln, die in der Diskriminanzanalyse zu einer indifferenten Zuordnung führen.

Als drittes Beispiel wurden die CoDa-Methoden auf PCB-Immissions- und Depositionsproben angewendet, die nach Stationstypus (ländlich-Hintergrund, städtisch-Hintergrund, städtisch-Industrie) vorgruppiert waren. Analysiert wurden nur die sechs Indikator-PCB, da hierfür insgesamt der größte Teildatenbestand existiert. Die Teildatenbestände der dl-PCB oder PCB-Homologensummen stammen überwiegend aus NW (Immission) bzw. NW und ST (Deposition) und sind somit in ihrer regionalen Repräsentativität sehr beschränkt. Die Lineare Diskriminanzanalyse ergab für die dl-PCB Misklassifikationsraten im Bereich von ca. 50%, was den Schluss zulässt, dass die Unterscheidung nach Stationstyp für diese Daten keine hinreichend gute Unterscheidungsgrundlage bietet. Lediglich bei den Immissionen konnte im zentralen Gruppenprofil ein signifikanter Unterschied zwischen Proben aus quellferneren Regionen und städtischen Proben gefunden werden. Für Depositionen scheint die Nähe zu potentiellen Quellen insgesamt eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Die CoDa-Methoden haben somit zwar einerseits ihre Leistungsfähigkeit gezeigt, insbesondere die Diskriminanzanalyse erfordert allerdings Mindestdatenbestände für die zu unterscheidenden Gruppen, die sich mit dem inhomogenen Datenbestand der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder oft nicht darstellen lassen. Hinzu kommen die typischen Probleme, die alle multivariaten Verfahren mit fehlenden Einzelwerten bzw. Nullwerten oder Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze haben.

Insgesamt muss daher, aufbauend auf den Erkenntnissen, die sich aus den beispielhaften Auswertungen ergeben haben, noch weiter an der methodischen Vorgehensweise zur Darstellung und Nutzung von Referenzprofilen gearbeitet werden. Hier bietet insbesondere die Einbeziehung faktoranalytischer Verfahren (z. B. Positiv-Matrix-Faktorisierung) zur Isolierung der Quelleinflüsse auf Umweltproben das Potential, im Zusammenspiel mit den CoDa-basierten Methoden eine bessere Quellenidentifizierung und -zuordnung zu ermöglichen. Sinnvoll in diesem Zusammenhang wäre auch die Schaffung einer verbesserten Datenqualität der Referenzprofile, insbesondere hinsichtlich der PCB-Emissionen aus thermischen Quellen.

5 Schlussfolgerungen

Im Zuge des Forschungsvorhabens wurde die Wissensgrundlage zu bestimmten POPs und POP-Kandidaten, insbesondere den dl-PCBs und ausgewählten PCB-Ersatzstoffen, namentlich SCCP, PBDE und HBCD für die jeweiligen Stoffe und Stoffgruppen recherchiert und detailliert dargestellt. Die Recherchen erfolgten im Laufe des Projekts kontinuierlich bis einschließlich Mai 2016.

Mit dem Ziel, die Ursachen für deren ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt und die Mechanismen und Ausbreitungspfade besser zu verstehen, wurden die Zusammenhänge zwischen Quellen, Pfaden und Senken und Verbleib in der Umwelt diskutiert. Die Ergebnisse tragen dazu bei, zukünftig Schadstoffquellen und Kontaminationsursachen besonders der Umwelt aber auch von Lebensmitteln leichter ausfindig machen zu können. Weiterhin liefern die Ergebnisse Beiträge, um eine zügige Ursachenklärung zu ermöglichen sowie Maßnahmen zu treffen, um das Belastungsrisiko von POPs und deren Ersatzstoffen in der Umwelt zu verringern (siehe Kapitel 3).

Im Zuge einer Vorrecherche wurde in Abstimmung mit dem UBA beschlossen, Dechloran Plus, PCN und HCBd nicht näher zu betrachten. Diese Stoffe bzw. Stoffgruppen werden zum gegenwärtigen Zeitpunkt in Deutschland als weniger relevant eingeschätzt. Darüber hinaus befasst sich ein weiteres aktuelles UBA Forschungsvorhabens mit dem Thema Dechloran Plus (siehe Kapitel 2.2).

Aufbauend auf den Datenrecherchen der Vorgängerprojekte [Quass et al. 2015; Weber et al. 2015] fand bei relevanten Länderbehörden und Institutionen eine Befragung mittels eines Fragebogens statt. Hierin wurde um die Bereitstellung von Daten zu dl-PCB, SCCP, PBDE und HBCD aus Messprogrammen gebeten, die im Rahmen dieses Projekts für eine Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder geeignet sind. Zusätzlich erfolgte auf Basis einer Literaturrecherche die Identifizierung von Publikationen mit geeigneten Messdaten. Durch Kontaktaufnahme mit den Autoren wurde nach Originaldaten gefragt. Der Fokus der zu untersuchenden Kompartimente lag dabei auf der Technosphäre, der Luft (Immission, Deposition und Emission) und pflanzlichen Biota. Die Identifizierung von geeigneten Datensätzen wurde Ende Mai 2016 abgeschlossen. Die Daten wurden priorisiert, ausgewertet, qualitätsgesichert und so aufbereitet, dass geeignete Daten inklusive Metadaten in die POP-Dioxin-Datenbank eingespielt werden können. Dadurch konnte der Datenbestand erheblich erweitert werden (siehe Kapitel 4.1 bis 4.3). Insgesamt wurden der Datenbank ca. 1.800 Proben hinzugefügt. Die größten Teildatenbestände lagen dabei für pflanzliche Biota vor (Blätter von Bäumen bzw. im Rahmen aktiver Biomonitoringprogramme exponierte Gras- und Grünkohlblätter). Ca. 200 Proben entstammen technosphärischen Kompartimenten (Klärschlamm, Produkte, Abfälle, Emissionen).

Um mögliche Verursacher (Quellen oder Quellprozesse) für die Kontamination von Umweltproben zu identifizieren, wendet man in der Regel Verfahren zum Mustervergleich von Stoffprofilen an. Diese reichen vom einfachen visuellen Abgleich entsprechender Säulendiagramme bis hin zu komplexeren multivariaten statistischen Verfahren wie Principal Components Analysis (PCA) und Lineare Diskriminanzanalyse (LDA). Seit einigen Jahren stellt die Statistik für derartige Auswertungen spezielle Verfahren der sogenannten „Kompositionsdaten-Statistik“ (CoDa) zur Verfügung; diese werden bisher allerdings nur selten eingesetzt. Im Rahmen des Projektes wurde ein besonderes Augenmerk auf die Erprobung dieser Verfahren anhand der in der POP-Dioxin-Datenbank verfügbaren Daten gelegt.

Am 18. November 2016 wurden die Projektergebnisse bei einem Workshop in den Räumen des Umweltbundesamtes in Berlin in einem breiten Teilnehmerkreis präsentiert und diskutiert (siehe Kapitel 2.1).

Aus den im Bericht dargestellten Projektergebnissen lassen sich, in Verbindung mit den bei dem Workshop durchgeführten Diskussionen, folgende Schlussfolgerungen ableiten:

PCB

- ▶ DI-PCB und bestimmte PCB-Ersatzstoffe haben in der Technosphäre nach wie vor eine hohe Relevanz und kommen in der Umwelt ubiquitär vor (siehe Kapitel 3).
- ▶ Aktuelle Emissionen von dl-PCB bedingen eine seit Jahren stagnierende atmosphärische Belastung, die teilweise zu hohen Belastungswerten in Umwelt und Nahrung führt (siehe Kapitel 3.1.2).
- ▶ Große Flächen mit pflanzlichem Aufwuchs (Wald, Weideflächen) stellen effiziente Depositionsflächen für PCB und andere POPs dar (große Oberfläche, lipophile Pflanzenoberflächen). Daher führt die atmosphärische PCB-Belastung insbesondere bei bestimmten freilebenden Wildtieren (Rehe, Gämsen) und bei Tieren aus extensiver Haltung (Rinder, Schafe und Legehennen) zu vergleichsweise hohen Belastungswerten.
- ▶ Die am Workshop²⁹ dargestellten Ergebnisse bestätigen erhebliche Belastungswerte mit dl-PCB in Bioindikatoren, freilebenden Wildtieren und für den Verzehr bestimmten Damwildfleisch (siehe Kapitel 2.1).
- ▶ Bei der Verbreitung von PCBs und bestimmten Ersatzstoffen handelt es sich um ein noch immer aktuelles und langfristiges Problem, auf das mit effizienten und koordinierten Maßnahmen reagiert werden sollte (siehe Kapitel 3 und Workshopdiskussion).
- ▶ Aktivitäten im Umweltbereich sollten mit solchen im Lebensmittelbereich abgestimmt werden (Relevanz für die Kontamination tierischer Produkte aus extensiver Tierhaltung; Schnittstelle Umwelt – Lebensmittel).
- ▶ Frühere offene Anwendungen im Bestand von Gebäuden und sonstigen Bauwerken stellen wohl die wichtigste aktuelle Emissionsquelle dar (siehe Kapitel 3.4.2 sowie beim Workshop vorgestellte Ergebnisse – z.B. hohe dl-PCB Belastung im städtischen Raum indiziert Belastung aus historischen offenen Anwendungen).
- ▶ PCB-Punktquellen (aus offenen und geschlossenen Anwendung wie z.B. auch Anlagen zur Behandlung von Elektroschrott) können zu hoher dl-PCB Belastung tierischer Biota, unter anderem auch von Nutztieren, führen. Technosphärische Quellen sollten genau identifiziert werden.
- ▶ Bei den untersuchten PCB Ersatzstoffen liegt oft eine grundsätzlich ähnliche Problematik vor (hohe Relevanz in der Technosphäre – häufige Verwendung in Bauwerken und ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt; siehe Kapitel 3.2 bis 3.4). Informationen als Entscheidungsgrundlagen für Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen in die Umwelt sollten frühzeitig erhoben und ausgewertet werden (z.B. Informationen zu Quellen, Stoffströmen, Emissionsquellen).
- ▶ Es ist das Ziel des UBA, Monitoringdaten direkt in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder aufzunehmen. Um dieses Ziel zu erreichen, sollte eine möglichst flächendeckende Kooperation mit allen beteiligten Akteuren, die Messungen durchführen oder auf anderem Wege geeignete Daten erheben, etabliert werden.
- ▶ Ein effizientes Datenmanagement, basierend auf einer gut strukturierten Datengrundlage, ist erforderlich. Hierzu ist eine effiziente Zusammenarbeit zwischen den beteiligten Institutionen wie BVL, BfR, UBA, weiteren Bundesbehörden und –ministerien sowie mit den Länderbehörden und –ministerien nötig. Dies sollte auf der Grundlage der bereits bestehenden Zusammenarbeit ausgebaut und verbessert werden.
- ▶ Eine qualitätsgesicherte Einspeisung von Daten in die POP-Dioxin-Datenbank erfordert neben gut strukturierten und einfach zu erstellenden Übergabeformaten insbesondere auch angemessene Personalressourcen sowohl im Umweltbundesamt als auch bei Datenlieferanten. In diesem Zusammenhang erscheint es sinnvoll zu prüfen, ob die Datentransformation aus den Originalformaten in die Lieferformate sowie die Qualitätsprüfung durch geeignete externe Dienstleister durchgeführt werden kann.

²⁹ <https://www.umweltbundesamt.de/service/termine/abschluss-ws-zu-ursachen-pfaden-trends-von-pops-in>

- ▶ Um Ursachen und Zusammenhänge nachhaltig analysieren zu können, bedarf es einer wirkungsvollen Monitoringstrategie z.B. in Form einer
 - a) abgestimmten Zusammenarbeit des Bundes mit den Ländern z.B. nach dem Vorbild des Dioxin Referenzmeßprogrammes
 - b) vom Bund koordinierten Monitoringstrategie zum Beispiel gestützt auf die Umweltprobenbank des Bundes; die Umweltprobenbank könnte als zentrales, langfristig und strategisch angelegtes bundesweites Grundmonitoringinstrument eingesetzt werden.
- ▶ Bestehende langfristige Monitoringaktivitäten zu POPs liefern wertvolle Entscheidungsgrundlagen für mögliche Maßnahmen zum Management von POPs. Solche Aktivitäten sollten, soweit möglich und sinnvoll, fortgeführt werden. Gravierende Lücken im Monitoring bestehen insbesondere hinsichtlich der Immissions- und Depositionsbelastung an quellfernen Standorten im ländlichen und regionalen Hintergrund.
- ▶ Die Quellenzuordnung ist nach wie vor oft unklar. Die Datengrundlage zur Ursachenaufklärung ist weiterhin verbesserungswürdig. Spezifischer Handlungs- und Forschungsbedarf ist im Bericht aufgeführt (jeweils am Ende der Kapitel 3.1.3, 3.2.3, 3.3.3 und 3.4.3).
- ▶ (Weiter)-Entwicklung von chemischen Multimedia- und Transportmodellen zur Beschreibung der Verteilung emittierter PCB/PCB-Ersatzstoffe auf die verschiedenen Umweltkompartimente.
- ▶ Durchführung konkreter messtechnischer Untersuchungen zur Freisetzung von PCB aus größeren Verdachtsquellen bzw. -bereichen (z. B. Abriss/Sanierungs-Baustellen, Schrottoerschlagsplätze) zur Ermittlung realistischer Emissionsraten.

PCB-Ersatzstoffe

- ▶ Bezüglich SCCP bezieht sich der identifizierte Forschungs- und Handlungsbedarf insbesondere auf (1) die Verbesserung/Vereinfachung der SCCP Analytik und die Durchführung von Laborübergreifenden Versuchen, (2) die bessere Charakterisierung der SCCP Quellen (z.B. Gummiförderbänder, Verdampfungsverluste von SCCP-haltigen Produkten, SCCP-Gehalt in Abfällen und Rezyklaten), (3) die Klärung des Emissionspotentials von Deponien, (4) Verteilung und Verbleib von SCCP, MCCP und LCCP in der Umwelt und insbesondere in pflanzlichen Biota, (5) die Notwendigkeit für repräsentatives langfristig angelegtes Monitoring, (6) die Klärung der Eignung pflanzlicher Biota als Indikatoren lokaler Belastungen sowie (7) die Klärung der Relevanz von Inhalation (von Innenraumluft) und dermalen Aufnahme als Expositionspfade für den Menschen (siehe Kapitel 3.2.3).
- ▶ Bezüglich PBDE bezieht sich der identifizierte Forschungs- und Handlungsbedarf insbesondere auf (1) den Mangel an Daten zum Vorkommen und der Degradation von BDE209 in der Außenluft (in diesem Zusammenhang besteht auch Bedarf für geeignete Messmethoden), (2) die Klärung von Vorkommen und Verhalten von PBDEs in Oberflächengewässern, Klärschlamm und Boden, (3) die Klärung der Aufnahme von PBDE durch Pflanzen und deren Rolle für den Eintrag in die Nahrungskette (4) die Klärung der zeitlichen Entwicklung der Belastung von Umwelt und Mensch (siehe Kapitel 3.3.3).
- ▶ Bezüglich HBCD bezieht sich der identifizierte Forschungs- und Handlungsbedarf insbesondere auf (1) HBCD in Abfällen und Rezyklaten als zukünftige potentielle Quelle für die Belastung der Umwelt, (2) praktikable Methoden zur Identifizierung HBCD-haltiger Materialien, (3) Klärung, ob neben der Aufnahme über die Nahrung auch andere Expositionsbedingungen in Deutschland relevant sind, (4) die Klärung der Zusammenhänge, wie es zur Belastung der tierischen Biota kommt und deren Relevanz und (5) die Klärung der zeitlichen Entwicklung der Belastung von Umwelt und Mensch (siehe Kapitel 3.4.3).

Statistische Methoden zur Klassifizierung und Identifizierung von Profildaten

- ▶ Für Fragestellungen, die durch einen Vergleich der Probenzusammensetzungen (Kongenerenprofile, „Fingerprints“) beantwortet werden können, stehen viele multivariate Methoden zur Verfügung. Die in diesem Vorhaben durchgeführten Methodenerprobungen haben gezeigt, dass insbesondere die Kompositionsdatenanalyse eine geeignete und verbesserte statistische Methode zum Mustervergleich von Kongenerenprofilen mittels Diskriminanzanalyse und somit zur Klassifizierung und Identifizierung von dl-PCB Quellen darstellt. Im Vergleich mit den üblichen statistischen Methoden, die je nach Datenlage durchaus auch zum Ziel führen können, erreicht man bei Berücksichtigung der CoDa-Eigenschaften eine sicherere und bessere Interpretierbarkeit.
- ▶ Die Qualität der derzeit in der POP-Dioxin-Datenbank vorhandenen Daten ist im Hinblick auf Vollständigkeit der Profile und Umfang der Daten jedoch noch oft unzureichend, um die Leistungsfähigkeit der optimierten Methoden voll ausnutzen zu können. Bei zukünftigen Erweiterungen der Datenbasis in der POP-Dioxin-Datenbank sollten diese Anforderungen soweit wie möglich bereits bei der Dateneinspeisung berücksichtigt werden.
- ▶ Die im Rahmen des Vorhabens verbesserte statistische Methode für die Kompositionsdatenanalyse steht zur Verfügung und kann für Einzelfragen angewendet werden (siehe Kapitel 4.4).

Auf der Grundlage der Ergebnisse des Vorläuferprojekts [Weber et al. 2015] wird Forschungs- und Handlungsbedarf bezüglich PCB im Detail diskutiert (siehe [Weber et al. 2015] Anhang 2, Kapitel 3):

- ▶ Überarbeitung des deutschen PCB-Emissionsinventars, das bisher nur die unbeabsichtigt gebildeten PCB-Emissionen berücksichtigt. Für die Überarbeitung sollten die verbliebenen Mengen von PCB in offenen Anwendungen und deren aktuellen Emissionen abgeschätzt werden. Zusätzlich zu der PCB-Emission durch Desorption sollte auch die wahrscheinlich größere PCB-Menge untersucht und abgeschätzt werden, die bei Sanierungen und Abbrucharbeiten in die Umwelt gelangt.
- ▶ Evaluierung, wie die offenen PCB-Anwendungen als PCB-Emissionsquelle in das PRTR/Thru als diffuse Quelle integriert werden können.
- ▶ Inventarisierung von Gebäuden (1950er bis 1970er Jahre)
- ▶ Kennzeichnung und Registrierung PCB-haltiger Baumaterialien
- ▶ Information der Öffentlichkeit über das Vorkommen und die konkreten PCB-Verwendungen im Baubereich
- ▶ Schulung und Ausbildung für betroffene Berufsgruppen
- ▶ Weiterentwicklung von Arbeitsverfahren und -geräten, um die PCB-Freisetzung während Arbeiten an PCB-haltiger Bausubstanz zu minimieren. Festlegung von Mindeststandards und Kontrolle ihrer Einhaltung.
- ▶ Entwicklung einer Handlungsanweisung und Messvorschrift für die Untersuchung von PCB in Gebäuden. Neben der systematischen Untersuchung von Primärquellen sollte die Messvorschrift auch die Untersuchung von Sekundärquellen beinhalten.

Ein zentrales Defizit in bestehenden Gesetzen und/oder in deren Umsetzung besteht insbesondere darin, dass oft nur die geschlossenen Anwendungen explizit erwähnt sind. Jedoch besitzen die Emissionen aus den ehemaligen offenen Anwendungen für die Umweltkontamination (und Humanexposition) aktuell eine höhere Relevanz (siehe [Weber et al. 2015]).

Frühere offene Anwendungen im Bestand von Gebäuden und sonstigen Bauwerken stellen die wichtigste aktuelle Emissionsquelle dar. Das größte Verminderungspotential können daher Maßnahmen entfalten, die gezielt auf die Verringerung der Freisetzung von PCBs aus der ehemaligen Verwendung von PCBs in offenen Anwendung abzielen. Dazu würden Inventarisierungen der offenen Anwendun-

gen sowie bestehender Punktquellen und darauf aufbauende Maßnahmen zur Beseitigung der Emissionsquellen hilfreich sein. Jedoch ist zu überprüfen, inwiefern eine Inventarisierung aufgrund des derzeitigen Wissensstandes möglich und effektiv ist.

Aus Umweltsicht ist klar, dass alle Maßnahmen, die zu einer Vermeidung oder Verminderung der Freisetzung von PCBs in die Umwelt beitragen, grundsätzlich sinnvoll sind. Solche Maßnahmen werden langfristig zu einer geringeren atmosphärischen Belastung führen. In der Folge führt es zu einer verringerten Belastung anderer Umweltmedien einschließlich pflanzlicher und tierischer Biota.

6 Anhänge

6.1 Anhang 1 – Identifizierte Länderbehörden und Institutionen

Institution	Land	Bundesland
Länderbehörden		
Bayerisches Landesamt für Umwelt (-schutz)	D	BY
Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz	D	BY
Behörde für Gesundheit und Verbraucherschutz: Hamburger Landesinstitut für Lebensmittelsicherheit, Gesundheitsschutz und Umweltuntersuchungen	D	HH
Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Amt für Gesundheit und Verbraucherschutz, Fachabteilung Gesundheit und Umwelt	D	HH
Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Institut für Hygiene	D	HH
Bundesinstitut für Risikobewertung	D	BND
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Reaktorsicherheit und Bau)	D	BND
CVUA Freiburg	D	BW
Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz	D	RP
Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	D	HE
Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz	D	HE
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie	D	NI
Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein	D	SH
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW	D	NW
Landesamt für Umwelt des Saarlandes	D	SL
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	D	MV
Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht	D	RP
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg	D	BW
Landesbetrieb Hessisches Landeslabor	D	HE
Landesumweltamt Brandenburg	D	BR
Landesuntersuchungsamt in Koblenz	D	RP
Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein	D	SH

Institution	Land	Bundesland
Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein Referat Immissionsschutz, Anlagensicherheit, Anlagenbezogene Energieeffizienz, Marktüberwachung	D	SH
Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt (des Landes Sachsen-Anhalt)	D	ST
Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt Sachsen-Anhalt	D	SA
Ministerium für Landwirtschaft und Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg	D	BR
Ministerium für Umwelt des Saarlandes	D	SL
Ministerium für Umwelt und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz	D	RP
Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz	D	NW
Ministerium für Umwelt und Verkehr	D	BW
Ministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg	D	BR
Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit	D	NI
Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz	D	NI
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie	D	SA
Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft	D	SA
Senator für Umwelt, Bau und Verkehr der Freien Hansestadt Bremen	D	BRE
Senatsverwaltung für Stadtentwicklung, Umweltschutz und Technologie	D	BE
Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie	D	TH
Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt	D	TH
Institutionen/Universitäten		
BASF	D	RP
Fachhochschule Südwestfalen Iserlohn	D	NW
Geographisches Institut der Universität Bern	CH	
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ Leipzig	D	SA
Helmholtz-Zentrum München, Department of Environmental Sciences	D	BY
Institut für Bodenkunde, IFZ, Justus-Liebig-Universität Gießen	D	HE
Institut für Ostseeforschung Warnemünde	D	MV
Leuphana Universität Lüneburg, Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie	D	NI

Institution	Land	Bundesland
Leuphana Universität Lüneburg, Institut für Ökologie	D	NI
Max-Planck-Institut für Chemie	D	BY
Ruhr-Universität-Bochum Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Fachgruppenleiter Chemie	D	NW
Technische Universität Berlin Fachbereich Umweltchemie	D	BE
Umweltforschungszentrum Halle-Leipzig; Abteilung Chemische Ökotoxikologie	D	ST/SN
Universität Hamburg Institut für Biogeochemie und Meereschemie (IfBM)	D	HH
Universität Aarhus Department of Environmental Science	DK	
Universität Bayreuth Forschungsstelle Atmosphärische Chemie	D	BY
Universität Bayreuth Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie	D	BY
Universität Bayreuth Lehrstuhl Umweltchemie und Ökotoxikologie	D	BY
Universität Hamburg Institut für Organische Chemie	D	HH
Universität Kaiserslautern Fachbereich Chemie Sektion Lebensmittelchemie & Toxikologie	D	RP
Universität Karlsruhe Institut für Siedlungswasserwirtschaft	D	BW
Universität Karlsruhe, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik Engler-Bunte-Institut, ehemaliger Leiter der DVGW-Forschungsstelle; Bereich Wasserchemie	D	BW
Universität Osnabrück Institut für Umweltsystemforschung	D	NI
Universität Paderborn Leiter des Massenspektrometrie-Labors	D	NW
Universität Stockholm, Department of Environmental Science, Working group: Environmental analytical chemistry of perfluorinated substances and pharmaceuticals (PAX)	SE	
Universität Stuttgart Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft	D	BW
Universität Ulm Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie	D	BW
Universität Wageningen	NL	

6.2 Anhang 2 – Für die Aufnahme in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder relevante Publikationen

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
Bavarian Health and Food Safety Authority, Department of Chemical Safety and Toxicology, Pfarrstrasse 3, D-80538 Munich, Germany	DE	[Fromme et al. 2014]	Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and “novel” brominated flame retardants in house dust in Germany	HBCD	Hausstaub
Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL)	CH	[Bolliger und Randegger-Vollrath 2003]	Kurzkettige Chlorierte Paraffine [Short-chain chlorinated paraffins]. Stoffflussanalyse	SCCP, MCCP	Publikumsprodukte; gewerbliche Produkte; Fugendichtungen aus Bauobjekten --> Technosphäre
Centre for Chemicals Management, Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster, LA1 4YQ, United Kingdom,	UK, NO	[Schuster et al. 2011]	Has the Burden and Distribution of PCBs and PBDEs Changed in European Background Soils between 1998 and 2008? Implications for Sources and Processes	PBDEs	PBDE-Konzentrationen in Böden und der Luft in 1998 und 2008. Trends in UK und Norwegen
Centre for Chemicals Management, Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster, LA1 4YQ, United Kingdom,	UK, NO	[Schuster et al. 2010]	Trends in European Background Air Reflect Reductions in Primary Emissions of PCBs and PBDEs	PBDEs	PBDE passive Luft-Messungen in der in den Jahren 2002-2008 in UK und Norwegen, verschiedene Kongenere

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
Centre for Functional Ecology, Department of Life Sciences, University of Coimbra, Portugal	PT	[Nunes et al. 2014]	Distribution of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediment and plants from a contaminated salt marsh (Tejo estuary, Portugal) (2014)	dl-PCB	Biota (Pflanzen), Sediment
Chemical Ecology and Ecotoxicology, Department of Ecology, Lund University, Ecology Building, S-223 62 Lund, Sweden	SE	[ter Schure et al. 2004]	Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition	PBDEs	Luftmessungen nahe mehrerer Abfallverbrennungsanlagen
College of Engineering, Civil and Environmental Engineering, University of Iowa	USA	[Hu et al. 2010]	Atmospheric PCB congeners across Chicago (2010)	dl-PCB	Luft
Danish Building Research Institute, Aalborg University, Dr. Neergaards Vej 15, DK-2970 Hoersholm, Denmark	DK	[Frederiksen et al. 2012]	Polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor air originating from sealants in contaminated and uncontaminated apartments within the same housing estate	PCB	Fugendichtungen, Luft (innen)
Department for Food Safety and Environment, Norwegian School of Veterinary Science, P.O. Box 8146, NO-0033 Oslo, Norway	NO	[Helgason et al. 2009]	Levels and temporal trends (1983–2003) of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in seabird eggs from North Norway	HBCD, PBDE	Biota (Vögel)

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
Department of Applied Environmental Science (ITM), Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden	SE	[Friden et al. 2011]	Chlorinated paraffins in indoor air and dust: Concentrations, congener patterns, and human exposure	SCCP, MCCP	Hausstaub und Innenluft
Department of Civil and Environmental Engineering, Chalmers University of Technology, Sven Hultins Gata 8, 412 96 Göteborg, Sweden	SE	[Bjorklund et al. 2010]	Screening of Organic Contaminants in Urban Snow	SCCP, MCCP	Schnee (aus urbaner Quelle)
Department of Environment and Primary Prevention, Istituto Superiore di Sanita Rom	IT	[Turrio-Baldassarri et al. 2007]	A study on PCB, PCDD/PCDF industrial contamination in a mixed urban-agricultural area significantly affecting the food chain and the human exposure. Part I: Soil and feed (2007); PCDD/F and PCB in human serum of differently exposed population groups of an Italian city (2008); PCB, PCDD and PCDF contamination of food of animal origin as the effect of soil pollution and the cause of human exposure in Brescia (2009)	dl-PCB	Pflanzen, Humanproben (Blutserum), Nierenfett, Leber und Milch von Vieh - (alles mit demselben räumlichen Bezug)
Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment and Water Studies (IDAEA), Span-	ES	[Gorga et al. 2013]	Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in	HBCD, PBDE	Klärschlamm in WWTP

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
ish Council of Scientific Research (CSIC), Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain. b Catalan Institute for Water Research (ICRA), Emili Grahit 101, E-17003 Girona, Spain			sewage sludge from Catalonia (Spain)		
Department of Environmental Health Sciences, Mario Negri Institute for Pharmacological Research	IT	[Colombo et al. 2013]	PCDD/Fs and PCBs in ambient air in a highly industrialized city in Northern Italy (2013)	dl-PCB	Luft
Department of Environmental Health, Bavarian Health and Food Safety Authority, Veterinärstrasse 2, D-85764 Oberschleissheim, Germany	DE	[Fromme et al. 2009a]	Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data	PBDEs	Beprobung von Luft mithilfe von Glasfaserfiltern und Polyurethanschaum und Sammeln von Staub aus benutzten Staubsauberbeuteln in Südbayern
Department of Environmental Science, Institute for Environmental and Natural Sciences, Lancaster University, Lancaster, LA1 4YQ, UK	UK	[Peters et al. 2000]	Occurrence of C ₁₀ –C ₁₃ polychlorinated n-alkanes in the atmosphere of the United Kingdom	SCCP	Luft
Department of Environmental Sciences, Institute of Environmental and Natural Sciences, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, United Kingdom	UK	[Barber et al. 2005]	Spatial and Temporal Variability in Air Concentrations of Short-Chain (C ₁₀ -C ₁₃) and Medium-Chain (C ₁₄ -C ₁₇) Chlorinated n-Alkanes Measured in the U.K. Atmosphere	SCCP, MCCP	Luft

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
Department of Physical and Environmental Chemistry, University of Bremen, P.O. Box 33 04 40, D-28334 Bremen, Germany	DE	[Koh et al. 2002]	Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography	CPs	Schneidflüssigkeiten, Dichtungsmaterial
Division of Environmental Health and Risk Management, School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, United Kingdom	UK	[Abdallah und Harrad 2009]	Personal exposure to HBCDs and its degradation products via ingestion of indoor dust	HBCD	Staub
Division of Environmental Health and Risk Management, School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, United Kingdom	UK	[Abdallah et al. 2008]	Hexabromocyclododecanes and Tetrabromobisphenol-A in Indoor Air and Dust in Birmingham, UK: Implications for Human Exposure	HBCD	Staub, Luft
Division of Environmental Health and Risk Management, School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, United Kingdom	UK	[Abdallah Mohamed et al. 2008]	Hexabromocyclododecanes In Indoor Dust From Canada, the United Kingdom, and the United States	HBCD	Hausstaub

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
Division of Environmental Health and Risk Management, School of Geography, Earth, and Environmental Sciences, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT, UK.	UK	[Goosey et al. 2008]	Dust from primary school and nursery classrooms in the UK: Its significance as a pathway of exposure for young children to PFOS, PFOA, HBCDs and TBBP-A	HBCD	Staub
Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Ueberlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Switzerland	CH	[Kohler et al. 2008]	Temporal Trends, Congener Patterns, and Sources of Octa-, Nona-, and Decabromodiphenyl Ethers (PBDE) and Hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss Lake Sediments	HBCD, PBDE	Sedimente
Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Ueberlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland	CH	[Bogdal et al. 2008]	Sediment Record and Atmospheric Deposition of Brominated Flame Retardants and Organochlorine Compounds in Lake Thun, Switzerland: Lessons from the Past and Evaluation of the Present	HBCD, PBDE, PCB	Sedimente
Environmental and Natural Sciences, Lancaster University, Lancaster, LA1 4YQ, U.K.	UK	[Stevens et al. 2003]	PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in UK Sewage Sludge: Survey Results and Implications	SCCP, MCCP	Klärschlamm

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université de Strasbourg	FR/DE	[Gueguen et al. 2013]	Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs (2012)	dl-PCB	
Federale de Lausanne	CH	[Brandli et al. 2007b]	Organic pollutants in compost and digestate	PCB, PCDD/F, CP	Kompost
Federal Environment Agency, Paul-Ehrlich-Str. 29, 63225 Langen, Germany	DE	[Knoth et al. 2007]	Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany	PBDEs	Klärschlamm
Fera Science Ltd., European Food Safety Authority (EFSA), University of Manchester	UK	[Lake et al. 2014]	The effects of river flooding on dioxin and PCBs in beef (2014)	dl-PCB	Biota (pflanzlich), Boden, Biota (Rindfleisch)
Finnish Environment Institute SYKE, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland	DE, DK, EE, FI, LV, LT, PL, SE	[Nakari et al. 2011]	Innovative approaches to chemicals control of hazardous substances_Final Report	HBCD, PBDE, SCCP, MCCP	Schlamm, Deponiesickerwasser
Finnish Environment Institute SYKE, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland	DE, DK, EE, FI, LV, LT, PL, SE	[Pilke et al. 2012]	Control and manage hazardous substances_Final Summary	HBCD, PBDE, SCCP, MCCP	Schlamm, Deponiesickerwasser
Greenpeace Research Laboratories, Department of Biological Sciences, University of Exeter, Exeter EX4 4PS, UK	UK	[Santillo et al. 2003a]	Consuming Chemicals: Hazardous chemicals in house dust as an indicator of chemical exposure in the home	SCCP u.a.	Staub
HLNUG Wiesbaden	DE	[Bolliger und Randegger-	Kurzkettige Chlorparaffine	SCCPs	Klärschlamm

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
i2 Analytical Ltd 7 Woodshots Meadow, Croxley Green Business Park, Watford, Herts, WD18 8YS	IE	[Vollrath 2003] [Pocklington 2015]	Analytical Report Number: 15-80068-2	HBCD, PBDE	Autoschredder-rückstände
Institute for Chemical and Bio-engineering, Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology	CH	[Diefenbacher et al. 2016]	Spatial distribution of atmospheric PCBs in Zurich, Switzerland: Do joint sealants still matter?	PCB	Luft
Institute for Chemical and Bio-engineering, ETH Zurich	CH	[Bogdal et al. 2014]	Emissions of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland	PCB, PCDD/F	Luft
Institute for Chemical and Bio-engineering, ETH Zurich, Vladimir-Prelog-Weg 1, CH-8093 Zurich, Switzerland	CH	[Diefenbacher et al. 2015]	Short-chain chlorinated paraffins in Zurich, Switzerland - Atmospheric concentrations and emissions	SCCP	Luft
Institute of Chemical Technology Prague, Department of Biochemistry and Microbiology, Technická 3, 166 28 Prague, Czech Republic (2010)	CZ	[Vrkoslavova et al. 2010]	Absorption and translocation of PBDEs by plants from contaminated sewage sludge	PBDEs	Klärschlamm

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
Lancaster Environment Centre, Lancaster University, Lancaster LA1 4YQ, UK	UK	[Birgul et al. 2012]	Atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the United Kingdom	PBDEs	Luft
Nordic Council of Ministers, Nordic Council of Ministers Secretariat	DK, FI, IS, SE, NO	[Harstad 2006]	Handling and assessment of leachates from municipal solid waste landfills in the Nordic countries	CPs	Sickerwasser aus städtischen Mülldeponien
Norwegian Institute for Air Research	NO	[KLIF 2010]	New Organic Pollutants in Air, 2007	HBCD, PBDE	Luft
Polytechnique Federale de Lausanne	CH	[Brandli et al. 2007a]	Organic pollutants in compost and digestate	PCB	Kompost
School of Geography, Earth, and Environmental Sciences, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK	UK	[Yang et al. 2016]	Hexabromocyclododecanes, polybrominated diphenyl ethers, and polychlorinated biphenyls in radiometrically dated sediment cores from English lakes, ~ 1950–present	HBCD, PBDE, PCB	Sedimente
Stockholm University	SE	[Sjodin et al. 2001]	Flame Retardants in Indoor Air at an Electronics Recycling Plant and at Other Work Environments	PBDEs	Luft (innen)
Stockholm University	SE	[Bjorklund et al. 2012]	Indoor Air Is a Significant Source of Tri-decabrominated Diphenyl Ethers to Outdoor Air via Ventilation Systems	PBDEs	Luft (innen)

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
Swiss College of Agriculture (SCA), 3052 Zollikofen, Switzerland	CH	[Kupper et al. 2008]	Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge	HBCD, PBDE	Klärschlamm
Technische Universität München, Research Center Weihenstephan for Brewing and Food Quality, Alte Akademie 3, 85354 Freising, Germany	DE	[Hilger et al. 2013]	Occurrence of chlorinated paraffins in house dust samples from Bavaria, Germany	SCCP, MCCP	Staub
Università degli Studi dell'Insubria (University of Insubria)	IT	[Nizzetto et al. 2008]	Accumulation parameters and seasonal trends for PCBs in temperate and boreal forest plant species (2008)	dl-PCB	Biota (Blätter von Bäumen)
Universität Duisburg-Essen	DE	[Klees et al. 2015a]	Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in street dust of North Rhine-Westphalia, Germany (2014)	dl-PCB	Luft (Staub)
University of Basel, Department of Chemistry, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel, Switzerland	CH	[Ioza et al. 2008]	Historical profiles of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from Lake Thun (Switzerland)	CP, PCB	Sediment
University of Basel, Department of Chemistry, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel, Switzerland	AT, D, I, CH, SL	[Ioza et al. 2009a]	Altitude profiles of total chlorinated paraffins in humus and spruce needles from the Alps (MONARPOP)	SCCP, MCCP	Humus, pfl. Biota (Nadeln)

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
University of Basel, Department of Chemistry, St. Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel, Switzerland	AT, D, I, CH, SL	[Iozza et al. 2009b]	Development of a comprehensive analytical method for the determination of chlorinated paraffins in spruce needles applied in passive air sampling	SCCP, MCCP, LCCP	Luft, pfl. Biota
University of New Jersey, Department of Environmental Science	USA	[Rodenburg und Meng 2013]	Source apportionment of polychlorinated biphenyls in Chicago air from 1996 to 2007 (2013)	dl-PCB, PBDE	Luft städtisch (Chicago)
University of Queensland	AU	[Holt et al. 2012]	Formation of dioxins during exposure of pesticide formulations to sunlight	PCDD/F	Produkte
USEPA	USA	[Cleverly et al. 1997]	The Congener Profiles of Anthropogenic Sources of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Chlorinated Dibenzofurans in the United States	PCDD/F	Luft (Emission)
Wageningen UR, Animal Sciences Group, Netherlands Institute for Fisheries Research, P. O. Box 68, 1970 AB IJmuiden, The Netherlands	UK, IE, NL, BE	[Morris et al. 2004]	Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs	HBCD	Klärschlamm, Sedimente, Biota
Yokohama National University, MNM, Environmental Risk Management Laboratory	JP	Datenbank		PCB, PCDD/F	Luft (Emission), Produkte

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment
	CH	[BAG 2011]	Selbstkontrolle für CP haltige Produkte nach Chemikalienrecht		Technosphäre

6.3 Anhang 3 – Publikationen/Messprogramme, die Messdaten zu POPs enthalten, aber nicht im Fokus des Projekts lagen

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung/Messprogrammname	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment	Bemerkung
Universität Wageningen	NL		Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and “novel” brominated flame retardants in house dust in Germany	PCBs	Biota Tier (Hühner-eier)	Eine Publikation dazu ist gerade in Bearbeitung.
Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern	DE			PCB, PBDE, HBCD (2012-2015)	Biota-Tier (Fischfilet)	Untersuchung von Fischen aus Fließ- und Standgewässern Mecklenburg-Vorpommerns.
Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz	DE		Hintergrundwerte der Böden	PCB (Ind PCB, dl-PCB) 2010 - 2013	Boden	Anschlussprojekt an Langzeit-Projekt "bodenzustandsbericht Rheinland-Pfalz", das bereits in der Datenbank enthalten ist
Ministerium für Umwelt des Saarlandes	DE			PCB (1990 - 2015), dl-PCB (2004-2015)	Schwebstoffe, Fische	
Niedersächsisches Ministerium für Umwelt,	DE	http://www.lbeg.niedersachsen.de/start-	Ergebnisse Niedersächsischer Untersuchungsprogramme zur Charakterisierung der Stoffgehalte von Dioxinen	dl-PCB	Schwebstoffe, Sedimente	Immissions- und Bodendaten sind bereits in der Datenbank vorhanden.

Institution	Land	Referenz	Titel der Veröffentlichung/Messprogrammname	Untersuchter Stoff	Untersuchtes Kompartiment	Bemerkung
Energie und Klimaschutz		seite/karten_daten_publicationen/publikationen/geoberichte/geoberichte_25/geoberichte-25-109515.html	(PCDD/F) und dioxinähnlichen (dl-)PCB-Belastungen in Sedimenten, Schwebstoffen, Böden und der Luft			
Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg	DE		Warndienst Wanderfalke - Vögeleier spiegeln langlebige Umwelt-Gifte	PCB (1970-2014), dl-PCB (2001 - 2014), PBDE (2003 - 2014), SCCP (C10-C13, 2009 - 2010), HBCD (2006 - 2014)	Biota Tier (Wanderfalken-Eier, Mäuseleber), Boden	Mäuseleber und Boden wurden nur 2010 beprobt, aber im Zusammenhang mit dem Falkeneier-Messprogramm durchgeführt um Ursachenaufklärung zu betreiben. Die Ergebnisse dazu sind noch nicht veröffentlicht.
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie	DE			dl-PCB (2009 - 2014)	Boden	Drei Bodenmessprogramme, davon ein Dauermessprogramm. Die Auswertungen der Daten aus zwei Messprogrammen laufen derzeit. Ein Messprogramm mit Grünland-Beprobungen ist derzeit in Planung, Ergebnisse werden für 2017 erwartet.

6.4 Anhang 4 – Liste der priorisierten Publikationen und Datenlieferungen

Land/Region	Datenquelle	Publikation	Sphäre	Kompartiment	Stoffe	Priorität	aufbereitet
AT_DE_IT_CH_SL	Publikation	[Iozza et al. 2009a; Iozza et al. 2009b]	Geo/Bio	Nadeln	CP	mittel	nein
AU	Publikation	[Holt et al. 2012]	Techno	Produkte	PCDD/F	gering	nein
CH	Publikation, Autor	[Brandli et al. 2007a]	Geo	Kompost	PCB	gering	nein
CH	Publikation, Autor	[Brandli et al. 2007b]	Geo	Kompost	PCB, PCDD/F, CP	gering	nein
CH	Publikation	[Bogdal et al. 2014]	Geo	Luft	PCB, PCDD/F	mittel	ja
CH	Publikation, Autor	[Diefenbacher et al. 2015]	Geo	Luft	SCCP	hoch	ja
CH	Publikation, Autor	[Diefenbacher et al. 2016]	Geo	Luft	PCB	hoch	ja
CH	Publikation, Autor	[Diefenbacher et al. 2016]	Techno	Produkte	PCB	hoch	ja
CH	Publikation	[Iozza et al. 2008]	Geo	Sedimente	CP, PCB	gering	nein

Land/Region	Datenquelle	Publikation	Sphäre	Kompartiment	Stoffe	Priorität	aufbereitet
CH	Publikation, Autor	[Kohler et al. 2008]	Geo	Sedimente	PBDE, HBCD	mittel	ja
CH	Publikation, Autor	[Kupper et al. 2008]	Techno	Klärschlamm	PBDE, HBCD	mittel	ja
CZ	Publikation	[Vrkoslavova et al. 2010]	Techno	Klärschlamm, Biota	PBDE	mittel	ja
DE	Publikation	[Knoth et al. 2007]	Techno	Klärschlamm	PBDE	mittel	ja
DE	Publikation	[Koh et al. 2002]	Techno	Produkte	CP	hoch	ja
DE	Publikation, Autor	[Potrykus et al. 2015]	Techno	Abfälle	SCCP, HBCD	hoch	ja
DE, ES, FR, IT	Publikation	[Santillo et al. 2003b]	Techno/ Geo	Hausstaub	PBDE, SCCP, HBCD	mittel	nein
DE-BW	CVUA Freiburg (Behörde)		Geo/Bio	Grünkohl	PCDD/F, PCB	hoch	ja
DE-BW	CVUA Freiburg (Behörde)		Techno	Produkte	PCDD/F, PCB	mittel	ja
DE-BY	Publikation	[Hilger et al. 2013]	Techno/ Geo	Hausstaub	CP	mittel	nein

Land/Region	Datenquelle	Publikation	Sphäre	Kompartiment	Stoffe	Priorität	aufbereitet
DE-HB	SUBV Bremen (Behörde)		Geo	Deposition	PCB	hoch	ja
DE-NW	Publikation	[Klees et al. 2015a]	Geo	Deposition (Straßenstaub)	PCDDF, PCB	mittel	ja
DE_NW	Publikation	[Klees et al. 2015b]	Techno/Geo	Deposition (Wischproben)	PCDDF, PCB	gering	nein
DE-NW	LANUV NW (Behörde)		Geo	Luft	PCDD/F, PCB	hoch	ja
DE-NW	LANUV NW (Behörde)		Geo	Deposition	PCDD/F, PCB	hoch	ja
DE-NW	LANUV NW (Behörde)		Geo/Bio	Weidelgras	PCDD/F, PCB	hoch	ja
DE-NW	LANUV NW (Behörde)		Geo/Bio	Grünkohl	PCDD/F, PCB	hoch	ja
DE-NW	LANUV NW (Behörde)		Techno	Produkte	PCB	mittel	ja
DE-SH	LLUR SH (Behörde)		Geo	Deposition	PCB	hoch	ja
DE-SN	SLULG (Behörde)		Techno/Geo	Deposition (Kehrproben)	PCDDF, PCB	hoch	ja

Land/Region	Datenquelle	Publikation	Sphäre	Kompartiment	Stoffe	Priorität	aufbereitet
DE-SN	SLULG (Behörde)		Techno	Abfälle	PCDDF, PCB	hoch	ja
DE-SN	SLULG (Behörde)		Geo	Deposition	PCDDF, PCB	hoch	ja
DE_TH	TLUG		Geo	Deposition	PCDDF, PCB	mittel	nein
DK, EE, LV, LT, SE, PL, FI, DE	Berichte, EU-Projekt COHIBA	[Nakari et al. 2011]	Techno	Abwasser, Klärschlamm	PCDD/F, PCB, PBDE, CP, HBCD	gering	nein
ES	Publikation, Autor	[Gorga et al. 2013]	Techno	Klärschlamm	PBDE, HBCD	mittel	ja
IE	Publikation	[Pocklington 2015]	Techno	Emission	PBDE	hoch	ja
IT	Publikation	[Nizzetto et al. 2008]	Geo/Bio	Blätter	PCB	mittel	nein
JP	Datenbank [1]		Techno	Emission	PCDD/F	gering	nein
JP	Datenbank [1]		Techno	Emission	PCB	gering	nein
JP	Datenbank [1]		Techno	Produkte	PCB	gering	nein

Land/Region	Datenquelle	Publikation	Sphäre	Kompartiment	Stoffe	Priorität	aufbereitet
JP	Datenbank [1]		Techno	Produkte	PCDD/F, PCB	gering	nein
JP	Datenbank [1]		Techno	Produkte	PCDD/F, PCB	gering	nein
NO	EMEP-Datenbank [2]		Geo	Luft	PBDE	gering	nein
NO, UK	Publikation	[Schuster et al. 2010]	Geo	Luft	PCB, PBDE	mittel	ja
PT	Publikation, Autor	[Nunes et al. 2014]	Geo/Bio	Flusssedi- ment,Pflanzen	PCDD/F, PCB	gering	nein
SE	Publikation, Autor	[Bjorklund et al. 2011]	Geo	Deposition	PBDE, CP	gering	nein
SE	Publikation	[Bjorklund et al. 2012]	Techno/ Geo	Luft, innen	PBDE	gering	nein
SE	Publikation	[Friden et al. 2011]	Techno/ Geo	Luft, innen; Hausstaub	CP	mittel	nein
SE	Publikation	[Sjodin et al. 2001]	Techno/ Geo	Luft, innen	PBDE	gering	nein
SE	EMEP-Datenbank [2]		Geo	Luft	PBDE, PCB	gering	nein

Land/Region	Datenquelle	Publikation	Sphäre	Kompartiment	Stoffe	Priorität	aufbereitet
UK	Publikation	[Abdallah und Harrad 2009]	Techno/ Geo	Luft, innen, Hausstaub	HBCD	mittel	Nein
UK	Publikation	[Barber et al. 2005]	Geo	Luft	SCCP, MCCP	hoch	ja
UK	Publikation, Autor	[Birgul et al. 2012]	Geo	Luft	PBDE	hoch	ja
UK	Publikation, Autor	[Lake et al. 2014]	Geo/Bio	Boden, Gras	PCB	hoch	ja
UK	Publikation	[Peters et al. 2000]	Geo	Luft	SCCP	mittel	nein
UK	Publikation	[Santillo et al. 2003a]	Techno/ Geo	Hausstaub	PBDE, SCCP, HBCD	mittel	nein
UK	Publikation	[Yang et al. 2016]	Geo	Sedimente	PCB, PBDE, HBCD	mittel	ja
UK, NL, IE	Publikation	[Morris et al. 2004]	Techno/ Geo	Klärschlamm, Sediment	HBCD	mittel	ja
US	Publikation	[Cleverly et al. 1997]	Techno	Emission	PCDD/F	mittel	nein
US	Publikation, Autor	[Hu et al. 2010]	Geo	Luft	PCB	mittel	nein

6.5 Anhang 5 – Grafische Darstellungen der linearen Trendauswertungen für PCB-Deposition und –Immission nach Einzel-Messorten

Abbildung 63 Lineare Trendauswertung für ländliche Messorte (Immission)

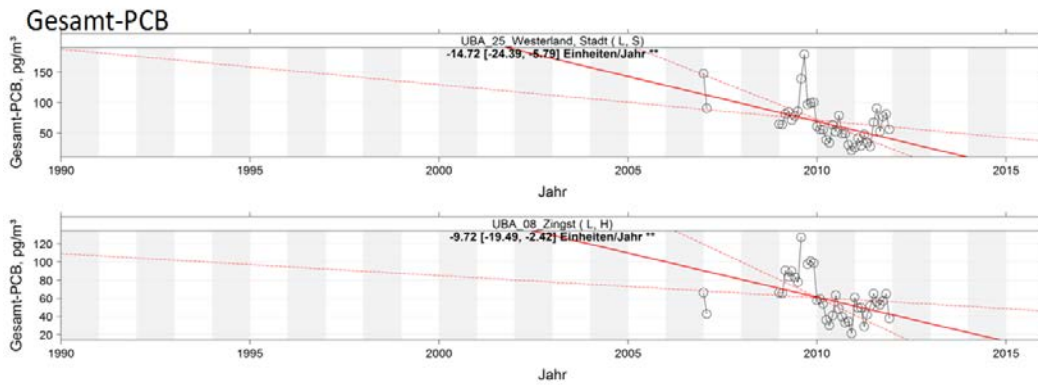


Abbildung 64 Lineare Trendauswertung für städtische Messorte (Immission)

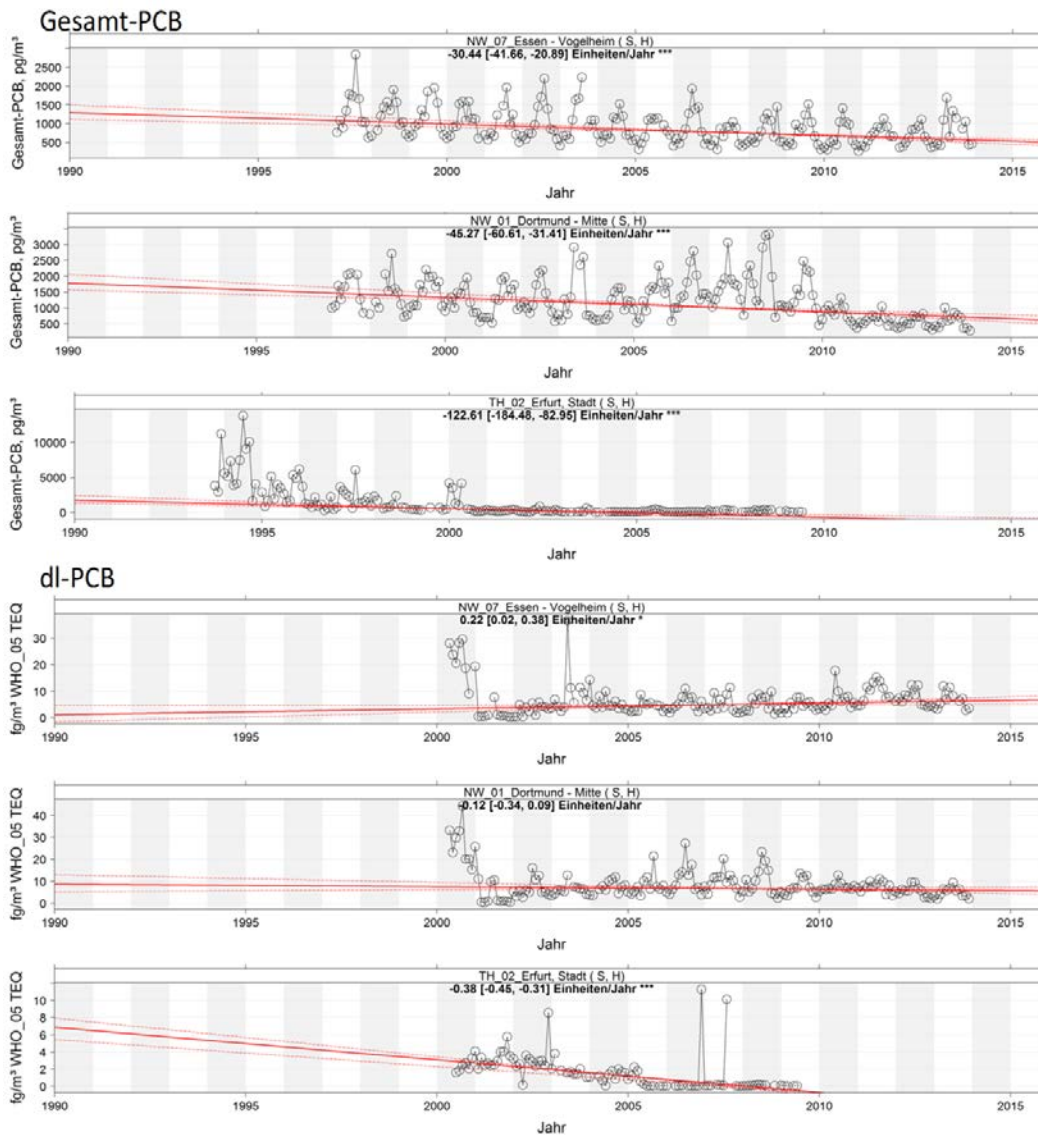


Abbildung 65 Lineare Trendauswertung für ländliche Messorte (Deposition)

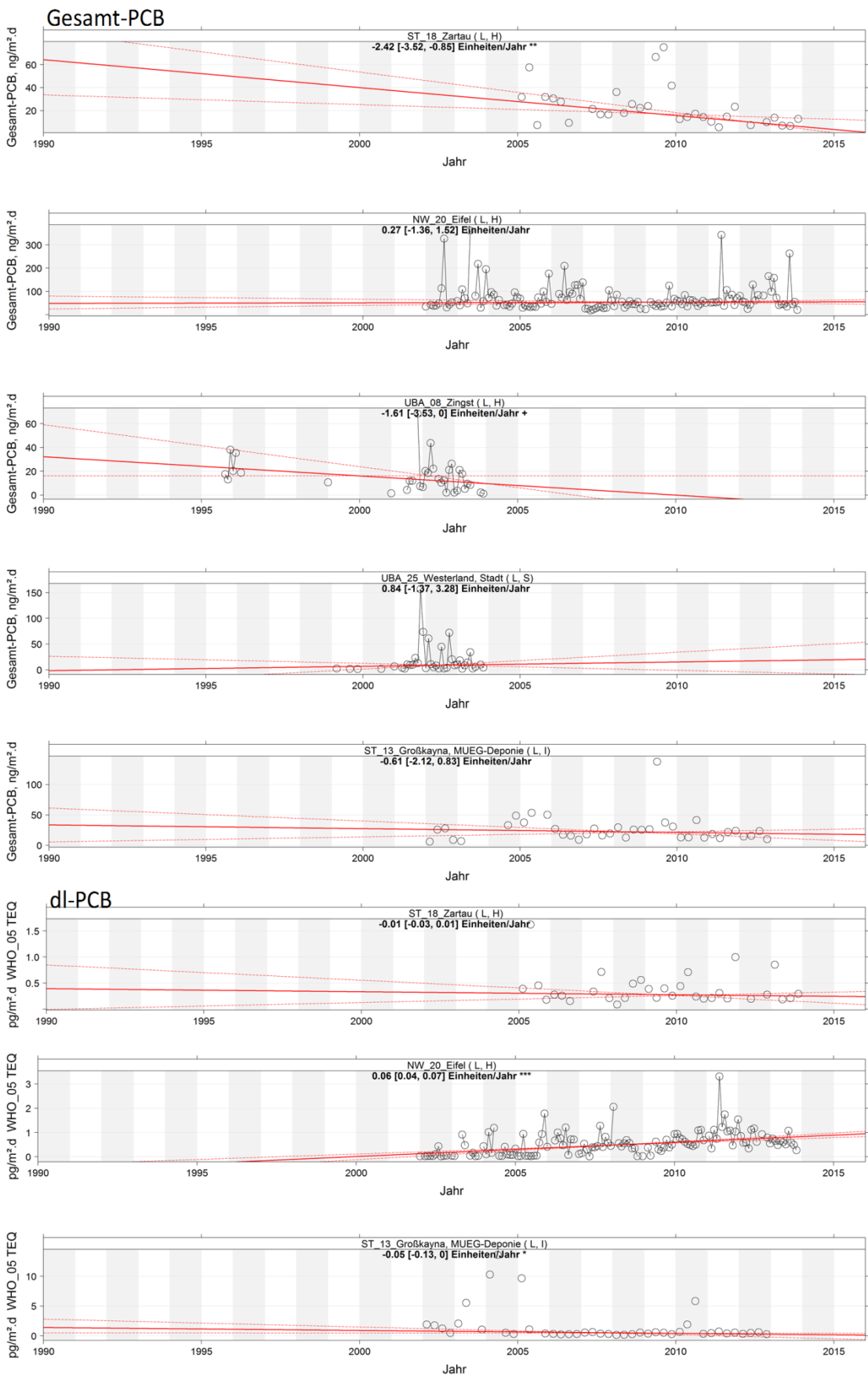


Abbildung 66 Lineare Trendauswertung für vorstädtische Messorte (Deposition)

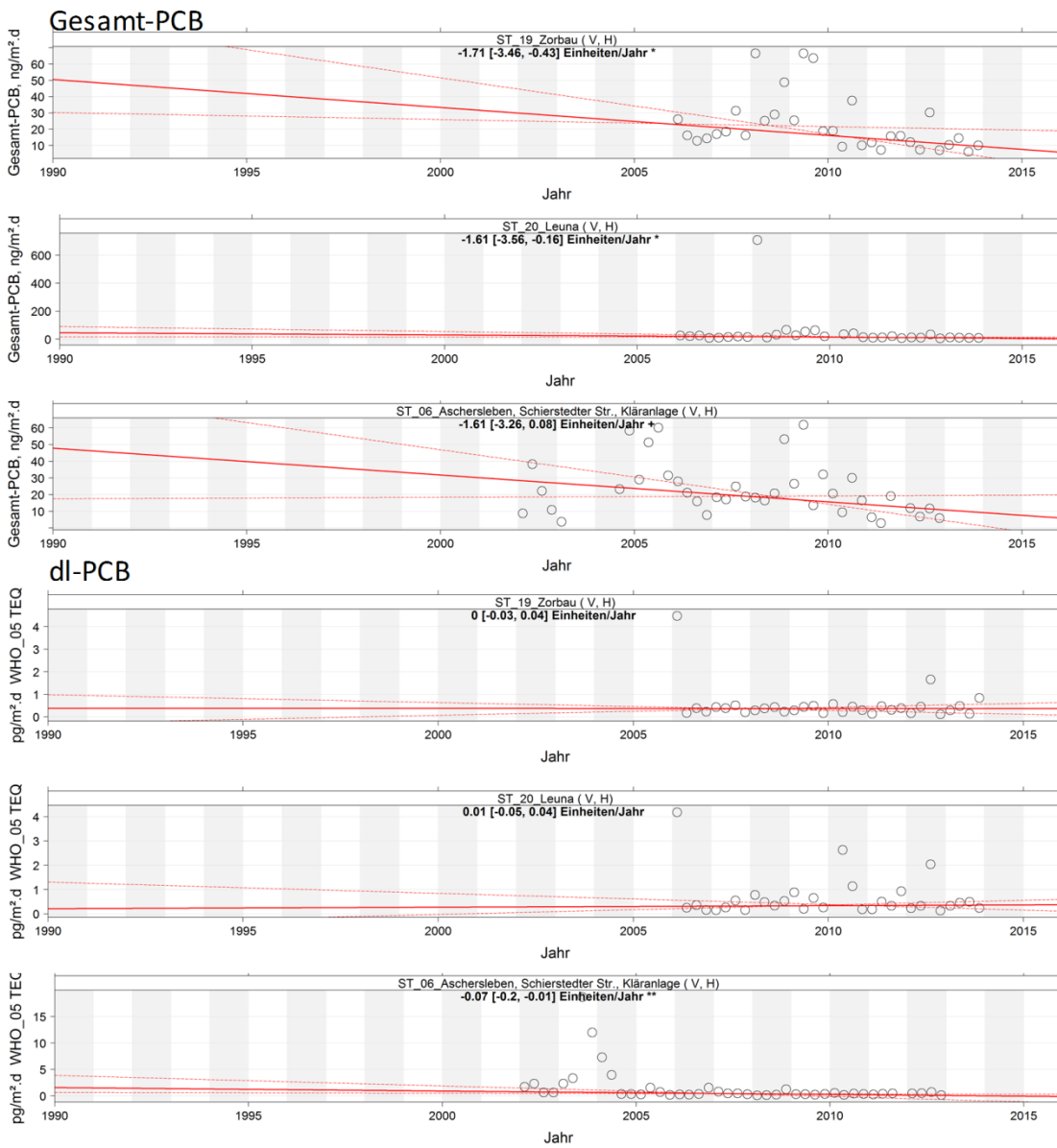


Abbildung 67 Lineare Trendauswertung für vorstädtische/industrieeinflusste Messorte (Deposition, Gesamt-PCB)

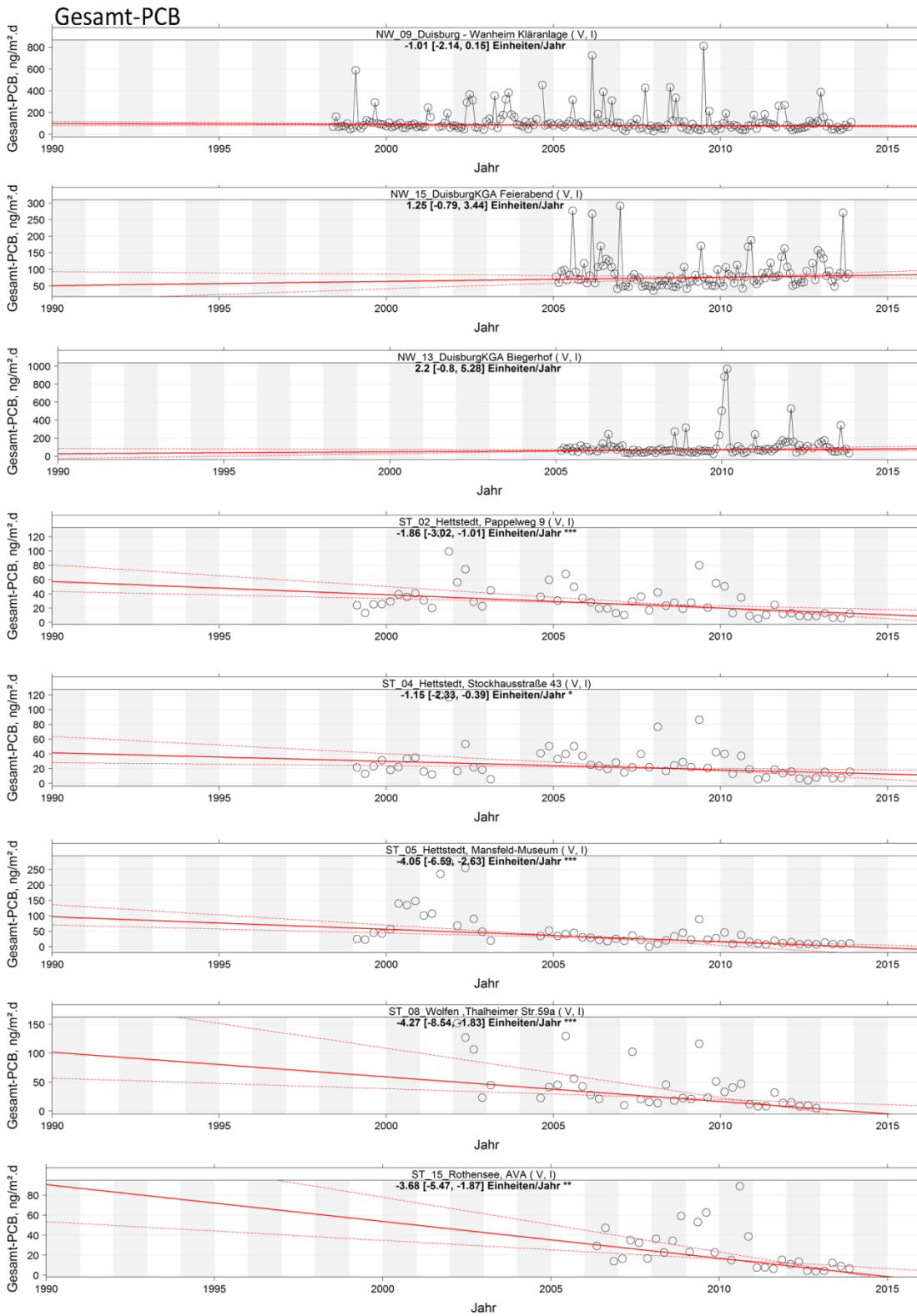


Abbildung 68 Lineare Trendauswertung für vorstädtische/industrieeinflusste Messorte (Deposition, dl-PCB)

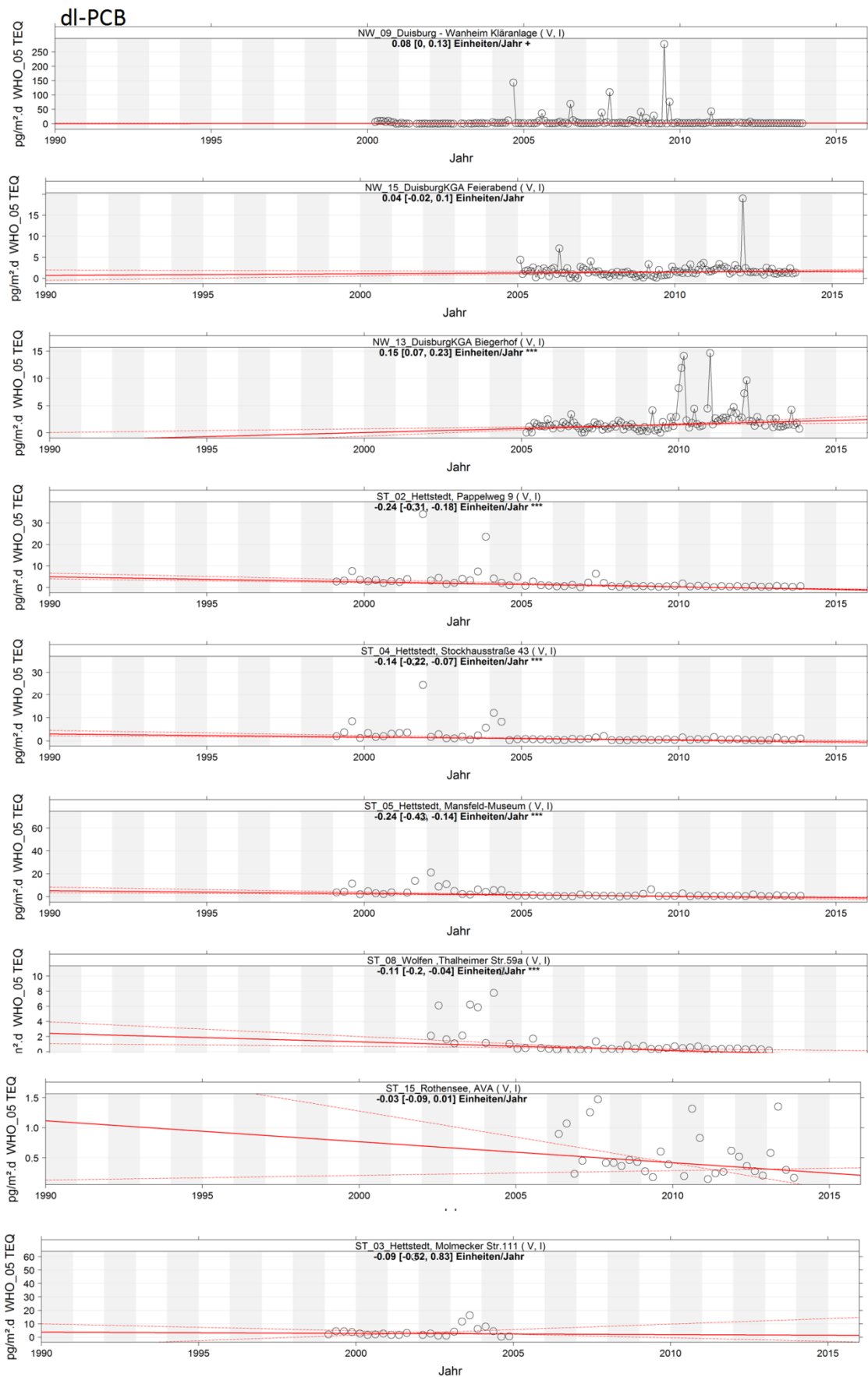


Abbildung 69 Lineare Trendauswertung für städtische Messorte (Deposition, Gesamt-PCB)

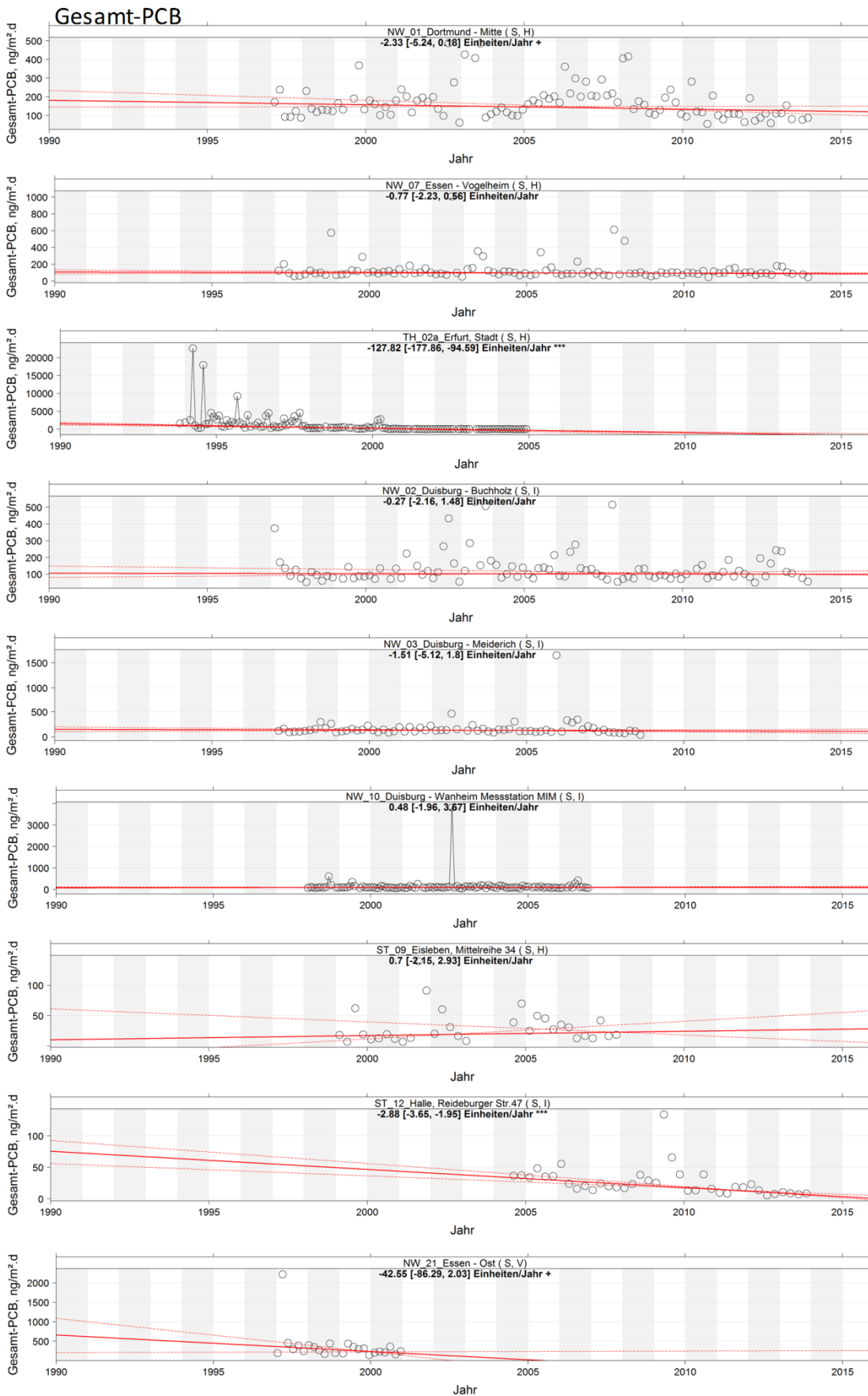


Abbildung 70 Lineare Trendauswertung für städtische Messorte (Deposition, dl-PCB)

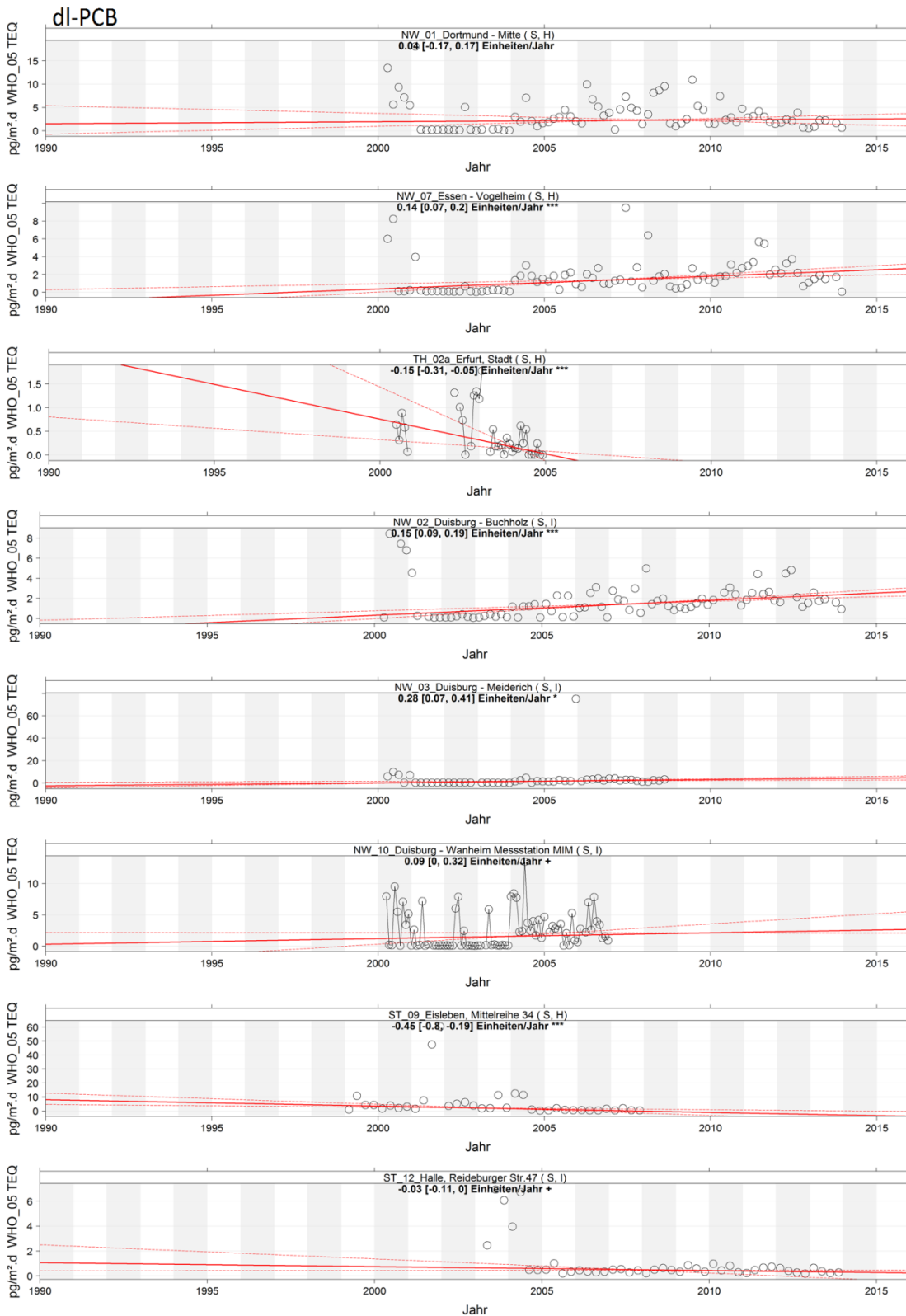
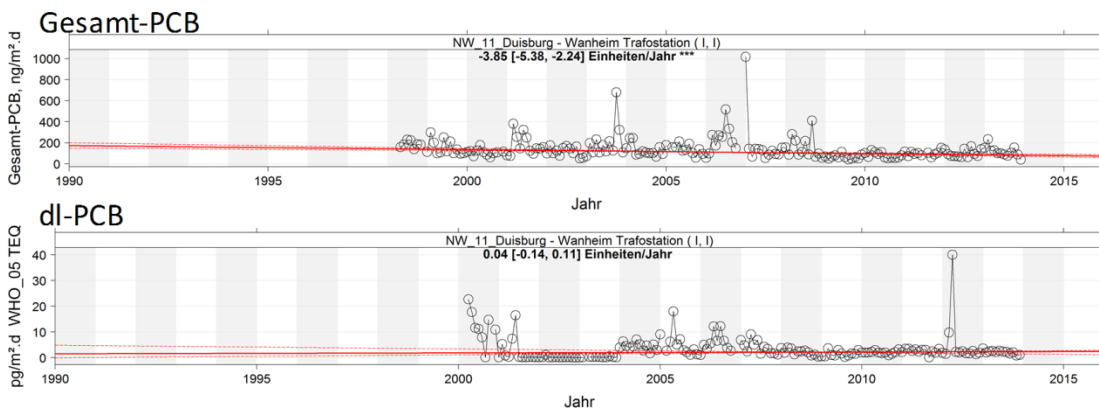


Abbildung 71 Lineare Trendauswertung für industrielle Messorte (Deposition, Gesamt-PCB)



6.6 Anhang 6 – Ableitung der Standardisierten Identitäts Distanz

Informationen zur Standardisierten Identitäts-Distanz (SID)

Gemäß [Pernigotti et al. 2016] ist die SID wie folgt definiert:

$$SID = \frac{1}{m} \sum_j \frac{ID_j}{MAD_j} = \frac{1}{m} \sum_j \frac{\frac{1}{\sqrt{2}} |x_j - y_j|}{k \frac{1}{2} |x_j + y_j|}$$

Sie ähnelt damit der Canberra-Distanz d_c [Lance und Williams 1968]

$$d_c = \sum_{i=1}^m \frac{|x - y|}{|x| + |y|}$$

und dem Coefficient of Divergence, CoD [Wongphatarakul et al. 1998]

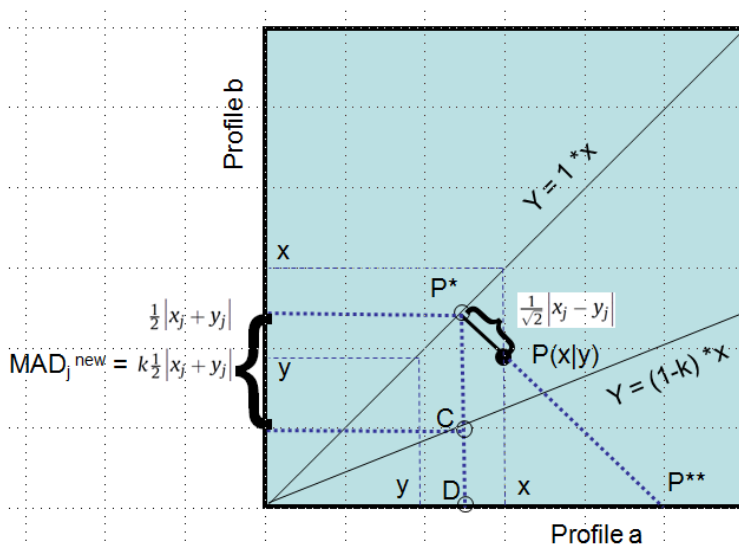
$$CoD = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{x_i - y_i}{x_i + y_i} \right)^2}$$

$$d_c = \sum_{i=1}^m \frac{|x - y|}{|x| + |y|}$$

und dem Coefficient of Divergence, CoD [Wongphatarakul et al. 1998]

$$CoD = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{x_i - y_i}{x_i + y_i} \right)^2}$$

Abbildung 72 Geometrische Zusammenhänge zur Ableitung des SID



Um auch für dieses Distanzmaß einen prozentualen „Profil-Match-Wert“ angeben zu können, kann man beispielsweise einen festen, maximaler MAD_{\max} -Wert für $k=1$ gemäß

$$MAD_{\max} = \sqrt{2} * MAD_{(k=1)}$$

definieren, der geometrisch die Strecke zwischen P^* und P^{**} darstellt. Damit berechnet sich der Match-Wert für jede Komponente zu

$$SID_{Match} = \left(1 - \frac{ID(x, y)}{MAD_{\max}}\right) * 100$$

und für das Gesamtprofil als Mittelwert bzw Medianwert aller Einzelergebnisse.

6.7 Anhang 7 – Ergebnisprotokoll Workshop

Umweltbundesamt



Workshop zum Forschungsprojekt „Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen zur Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung“

UFOPLAN-Vorhaben: FKZ 3715654230

PROTOKOLL ZUM WORKSHOP
AM 18. NOVEMBER 2016, 09:30-15:00, BERLIN

18. November 2016

bipro
Part of Ramboll Environ

Programm

- 09:30 Uhr – 10:00 Uhr : Registrierung und Get-together
- 10:00 Uhr – 10:20 Uhr: Begrüßung und Einführung in die Thematik
Herr Prof. Dr.-Ing. Adolf Eisenträger, UBA, Leiter Abteilung IV 2 „Arzneimittel, Chemikalien und Stoffuntersuchungen“
- 10:20 Uhr – 10:45 Uhr: Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen zur Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung – Ergebnisse aus der Literaturrecherche
Herr Alexander Potrykus, BiPRO GmbH
- 10:45 Uhr – 11:00 Uhr: Diskussion
- 11:00 Uhr – 11:40 Uhr: Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen zur Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung
 - a) Methodik – *Herr Prof. Dr. Filzmoser, Technische Universität Wien*
 - b) Auswertung – *Herr Dr. Ulrich Quass, IUTA Duisburg*
- 11:40 – 11:50: Diskussion
- 11:50 Uhr – 12:10 Uhr: Ergebnisse aus dem Projekt Auswertung von Bioindikatoren aus Bayern
Herr Dr. Gonser, Bayerisches Landesamt für Umwelt
- 12:10 – 13:00: Mittagspause
- 13:00 – 13:20: Vorläufige Ergebnisse aus dem bundesweiten Warenkorbmonitoring 2015 zu Dioxin-/PCB-Gehalten in Muskelfleisch von Damwild
Herr Michael Jud, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
- 13:20 – 13:30: Diskussion
- 13:30 – 13:50: Untersuchungen zur Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren
Herr Dr. Wolfgang Körner, Bayerisches Landesamt für Umwelt
- 13:40 – 13:50: Diskussion
- 13:50 – 14:10: POPs in Proben der Umweltprobenbank des Bundes
Herr Jan Koschorreck, Umweltbundesamt
- 14:10 – 14:20: Diskussion
- 14:20 – 15:00: Diskussion und Ausblick
Frau Dr. Gerlinde Knetsch, UBA

Begrüßung und Einführung in die Thematik

Herr Eisenträger begrüßt alle Workshopteilnehmenden, fasst die Ergebnisse aus dem [Vorgängerprojekt](#) (siehe UBA-FB 002207) zusammen und stellt das aktuelle Forschungsprojekt vor. Trotz zurückgehender Konzentrationen von dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) finden sich in der Umwelt stellenweise immer noch erhöhte Konzentrationen, wie beispielsweise in Fleisch von Rindern aus extensiver Weidehaltung und Kälbern aus Mutterkuhhaltung. Um bei Umweltbelastungen noch gezieltere Ursachenaufklärung betreiben zu können, fehlen geeignete Monitoringdaten. Zur Aufklärung von Umweltkontaminationen durch PCB-Ersatzstoffe wie Chlorparaffine (CP), polybromierten Diphenylethern (PBDE) oder Hexabromcyclododekan (HBCD) muss zunächst einmal die entsprechende Datengrundlage geschaffen werden. Ziel des Projektes ist es daher, geeignete Monitoringdaten in die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder aufzunehmen, um nach der Entwicklung einer verwendbaren statistischen Methode zur Auswertung dieser Daten die Wissensgrundlage zur Umweltbelastung zu erweitern. Schadstoffquellen sollen leichter identifiziert werden können, um eine zügige Ursachenaufklärung zu ermöglichen. Schwerpunktmäßig werden neben den dl-PCB auch PCB-Ersatzstoffe insbesondere in den Kompartimenten Technosphäre, Luft und pflanzliche Biota betrachtet.

Der Workshop stößt auf breites Interesse. Der Kreis der ca. 50 Teilnehmenden setzt sich aus Repräsentanten vieler Länderbehörden und verschiedener Bundesbehörden sowie Vertretern verschiedener Fachbereiche des Umweltbundesamtes zusammen (siehe Teilnehmerliste im Anhang).

Die auf dem Workshop gehaltenen Vorträge werden unter folgendem Link veröffentlicht:
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine>

Vortrag der Auftragnehmer zu den Projektergebnissen der Literaturrecherche und der statistischen Methodik

In den ersten Vorträgen werden die im Projekt erzielten Ergebnisse aus der Literatur- und Datenrecherche und Auswertung sowie zur statistischen Methodenentwicklung vorgetragen.

Aktuelle Emissionen von dl-PCB bedingen eine seit Jahren stagnierende atmosphärische Belastung die teilweise zu hohen Belastungswerten in Umwelt und Nahrung führt. Die Projektergebnisse legen nahe, dass die früheren offene Anwendungen im Gebäudebestand die wichtigste aktuelle Emissionsquelle darstellen. Es besteht Informationsbedarf, um diese Emissionsquelle genauer einschätzen zu können. Eine bundesweite Inventarisierung von PCB in offenen Anwendungen ist erforderlich, auf deren Grundlage Maßnahmen, z.B. zur Identifizierung und Beseitigung wichtiger Emissionsquellen, erarbeitet werden können. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass bei den im Detail untersuchten PCB-Ersatzstoffen (SCCP, PBDE, HBCD) eine grundsätzlich ähnliche Problematik vorliegt. Häufig haben diese Stoffe eine hohe Relevanz in der Technosphäre (oft auch in offenen Anwendungen im Gebäudebestand) und in der Umwelt. Die detaillierten Ergebnisse verdeutlichen, dass sich unsere Gesellschaft noch über lange Zeiträume mit den möglichen Auswirkungen der früheren und aktuellen Verwendung von PCBs und deren Ersatzstoffen auseinandersetzen muss. Grundsätzlich ist die Datenlage zur Analyse der Ursachen und Zusammenhänge verbesserungswürdig. Im Zuge des Vorhabens wird der Wissensstand detailliert dargestellt und konkreter Handlungs- und Forschungsbedarf benannt (Details siehe Vortrag Herr Potrykus).

Um mögliche Verursacher (Quellen oder Quellprozesse) für die Kontamination von Umweltproben zu identifizieren, wendet man in der Regel Verfahren zum Mustervergleich von Stoffprofilen an. Diese

Umweltbundesamt

Forschungsprojekt „Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen
Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung“

bipro

PCB-belastete Gebäude erforscht wird. Die Ergebnisse bestätigen, dass die früher generell abnehmenden Trends sich seit einigen Jahren nicht mehr fortsetzen, sondern der TEQ-Eintrag auf gleichbleibendem Niveau bewegt. In Quellnähe sind Überschreitungen von Grenzwerten möglich. Der Gesamt-TEQ wird in städtischer Umgebung deutlich durch dl-PCB dominiert (Details siehe Vortrag Herr Gonser).

Seitens des UBA wird bemerkt, dass eine enge Kooperation mit dem LfU Bayern besteht und alle Daten aus dem vorgestellten Projekt in die POP-Dioxin-Datenbank aufgenommen wurden. An den Vortrag anschließend wurde diskutiert, warum an einer der ländlichen Dauerbeobachtungsstationen in Bayern erhöhte PCB-Werte gefunden wurden und ob dafür eventuell eine lokale Quelle aus offenen Anwendungen verantwortlich sein könnte. Es wird außerdem diskutiert, dass Konzentrationen, die an der Dauerbeobachtungsstation in München gemessen wurden, ihren Ursprung nicht in einer homogenen Quelle haben. In Frage kommen z.B. Emissionen aus dem Gebäudebestand, die aufgrund von Sanierungsmaßnahmen nicht immer kontinuierlich verlaufen.

Herr Jud stellt Ergebnisse zu Untersuchungen aus dem Warenkorb-Monitoring 2015 von Dioxin- und PCB-Gehalten in Damwildproben durch das BVL vor. Die dl-PCB-Gehalte in Muskelfleisch von Damwild liegen im Median höher als die Dioxin-Gehalte. Die WHO-TEQ Werte im Damwildfleisch liegen höher als im Rindfleisch aus dem Monitoring 2014 (siehe Vortrag Herr Jud). Der dazugehörige Bericht ist seit 30.11.2016 öffentlich verfügbar². An den Vortrag anschließend wird diskutiert, warum die Höchstgehalte für die Summe aus dl-PCB und Dioxine, wie sie für Rindfleisch gelten, in den Fleischproben von Damwild teilweise überschritten wurden und ob in Zukunft auch für Wildfleisch Höchstgehalte wie für Rindfleisch gelten sollten. Die Teilnehmenden diskutieren kontrovers, wann der Vergleich zwischen Rindfleisch und Damwildfleisch zulässig ist und ob es sinnvoll wäre, die Daten des BVL mit Rindfleisch zu vergleichen, das nach Haltungsform der Rinder differenziert ist. In diesem Zusammenhang wird auch diskutiert, ob Fettgehalt oder Frischgewicht als geeignete Bezugsgrößen zur Bewertung der Belastungen heranzuziehen sind. Es wird bemerkt, dass die Damwildproben nicht von Damwild stammen, welches sich über ein großes Gebiet frei bewegt. Die Auswertungen des BVL fokussieren auf Lebensmittel und nicht auf ein klassisches Umweltmonitoring (wie z.B. die Umweltprobenbank des Bundes). Untersuchungen aus Monitoringprogrammen könnten aber zusätzliche interessante Erkenntnisse liefern.

Herr Körner stellt die durch das LfU Bayern durchgeführten Untersuchungen zur Akkumulation verschiedener POPs in terrestrischen Wildtieren (Fleisch und Leber von Reh und Wildschwein und z.T. Leber von Gämsen) vor. Wald stellt mit seiner großen Oberfläche und den Wachsschichten auf Pflanzenoberflächen eine effiziente Depositionsfläche dar und trägt dadurch erheblich zur Belastung von Wildtieren bei. Dementsprechend sind in Lebern von Rehen, Gämsen und Wildschweinen aus bayerischen Waldgebieten POPs zu finden. Die Belastung der Rehlebern mit PCDD/F und dl-PCB ist relativ hoch. Fleisch ist eher gering belastet. In Wildschweinen finden sich tendenziell geringere Gehalte. Im Vergleich zu Lebern von Rehen zeigen sich in Lebern von Gämsen auffällig hohe PCDD/F und dl-PCB Belastungen. PBDE Belastungen sind eher mäßig aber gleichmäßig verteilt zu finden. Andere bromierte Flammschutzmittel wie auch HBCD finden sich nur vereinzelt. Allerdings sind hierfür die verwendeten Analyseverfahren relativ unempfindlich (Details siehe Vortrag Herr Körner und Publikation³). In der anschließenden Diskussion wird die Einschätzung getroffen, dass Wasser als

² Siehe www.bvl.bund.de/monitoring

direkter Link:

http://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/01_Lebensmittel/01_lm_mon_dokumente/01_Monitoring_Berichte/archiv/lmm_bericht_2015.pdf?__blob=publicationFile&v=5

³ Siehe Publikation des LfU Bayern: Körner et al., Untersuchungen zur Akkumulation verschiedener persistenter Schadstoffe in terrestrischen Wildtieren, Bayerisches Landesamt für Umwelt, März 2016 "siehe <http://www.dioxindb.de/>

Eintragungspfad in Tiere bei den untersuchten hydrophoben Stoffen mit Ausnahme von möglicherweise PFC nicht relevant ist.

Herr Koschorreck stellt die Aktivitäten der Umweltprobenbank des Bundes vor. Er weist insbesondere darauf hin, dass die Umweltprobenbank ein Instrument für verlässliche, leicht und kostengünstig verfügbare und qualitätsgesicherte Proben und Daten darstellt. Aufgrund der lang angelegten Probenahme und Analyse ist es über Daten der Umweltprobenbank auch gut möglich, Aussagen über langfristige Trends zu Chemikalien in der Umwelt zu machen. Die PCB-Konzentrationen in verschiedenen Biota gehen vielfach zurück oder zeigen teilweise uneinheitliche Trends (z.B. Anstieg dl-PCB in Brassens aus Saar und Rhein in den letzten 10 Jahren). Konzentrationen von PCB-Ersatzstoffen spiegeln oft die Produktions- und Einsatzmengen wider und zeigen teils erhebliche Belastungen und uneinheitliche Trends (z.B. PBDE Belastung bei Brassens) (siehe Vortrag Herr Koschorreck).

Diskussion und Ausblick

Frau Knetsch fasst den präsentierten Erkenntnisstand zusammen. Die Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs betrifft alle Umweltkompartimente und die Technosphäre. Im Laufe des aktuellen Projekts und der Vorgängerprojekte ist es gut gelungen, die POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit weiteren wertvollen Daten zu erweitern. Allerdings sind die Zusammenhänge kompliziert und es ist weiterhin nötig, an einer eindeutigeren Quellenzuordnung zu arbeiten. Es zeigt sich umso deutlicher, wie wichtig dazu effizientes Datenmanagement ist, das auf einer gut strukturierten Datengrundlage beruhen muss und wie wichtig eine effiziente Zusammenarbeit zwischen den beteiligten Institutionen wie BVL, BfR, weiteren Bundesbehörden und dem UBA sowie mit den Länderbehörden ist. Mit den bestehenden sowie den im Projekt weiterentwickelten statistischen Methoden zur Datenauswertung steht ein erweiterter Methodenbaukasten zur Analyse der Zusammenhänge zur Verfügung. Die statistischen Methoden sollten noch weiter verbessert werden.

Auf dieser Grundlage entwickelt sich eine Diskussion zwischen den Teilnehmenden des Workshops, wie in Zukunft eine wirkungsvolle Monitoringstrategie aussehen könnte. Es wird darauf hingewiesen, dass von Seiten der Landesumweltämter die Analysemöglichkeiten aus praktisch-technischen und finanziellen Gründen oft begrenzt sind. Dies beeinträchtigt das Betreiben von kontinuierlichen Messprogrammen und die Vergleichbarkeit der aus oftmals unterschiedlichen Motiven erhobenen Daten aus den Bundesländern. Beispielsweise wäre es sinnvoll mehr Messzeitreihen aus quellfernen Gebieten zu erhalten, die aktuell von Seiten der Landesumweltämter nur an wenigen Standorten wie in der Eifel oder in Zartau erhoben werden. Es wird von Seiten der Teilnehmenden angemerkt, dass es dazu vor allem einer gemeinsamen Grundstrategie und der Erweiterung des finanziellen Spielraums der Bundesländer für die diskutierten Messungen bedarf. Es wird zudem die Idee geäußert, ein oder zwei bundesweit zentral agierende Laboratorien zu bestimmen, die die Koordination und analytische Federführung einer gemeinsamen Monitoringstrategie übernehmen könnten. Für dieses Vorhaben wären prioritär der finanzielle Rahmen und die politische Umsetzbarkeit zu klären. Die Umweltprobenbank könnte als zentrales, langfristig und strategisch angelegtes bundesweites Grundmonitoringinstrument genutzt werden und für die Analyse von Quellen, Pfaden und Senken von PCBs und deren Ersatzstoffen einen wichtigen Beitrag liefern. Es wird bedauert, dass in Einzelfällen langfristige Monitoringaktivitäten eingestellt werden und dadurch wertvolle Informationsquellen

und

[http://www.bestellen.bayern.de/application/applstarter?APPL=STMUG&DIR=stmug&ACTIONxSETVAL\(artdtl_hm.APGxNODENR-283761.AARTxNR-lfu_all_00136.USERxBODYURL:artdtl_hm.KATALOG:StMUG.AK ATxNAME-StMUG.ALLE.x\)=X](http://www.bestellen.bayern.de/application/applstarter?APPL=STMUG&DIR=stmug&ACTIONxSETVAL(artdtl_hm.APGxNODENR-283761.AARTxNR-lfu_all_00136.USERxBODYURL:artdtl_hm.KATALOG:StMUG.AK ATxNAME-StMUG.ALLE.x)=X)

Umweltbundesamt

Forschungsprojekt „Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen
Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung“

bipro

verloren gehen. Die Vertreterin des Umweltbundesamtes aus dem Luftbereich unterstreicht diese Tatsache, weist aber auf ein geplantes UFOPLAN – Projekt ab 2017 hin. Hier sollen unter anderem auch dl-PCB-Belastungen im ländlichen Hintergrund analysiert werden.

Abschließend wird noch einmal betont, dass es sich bei der Verbreitung von PCBs und deren Ersatzstoffen um ein noch immer aktuelles und langfristiges Problem handelt, auf das mit effizienten und koordinierten Maßnahmen reagiert werden sollte. Die Vertreterin des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) unterstützt ausdrücklich die Aktivitäten des Umweltressorts, mit derartigen Projekten Quellen und Pfaden von PCBs und deren Ersatzstoffen besser zu quantifizieren und zu qualifizieren, die eine Relevanz für die Kontamination tierischer Produkte aus extensiver Tierhaltung haben könnten (Schnittstelle Umwelt – Lebensmittel).

Anhang: Teilnehmerliste

Name	Institution/Anschrift
Anacker, Ursula	LAU – Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt Fachgebiet Bodenschutz/Altlasten Reideburger Straße 47 06116 Halle (Saale)
Baehr, Karen	MKULNV – Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen Schwannstr. 3 40476 Düsseldorf
Bänsch-Baltruschat, Dr. Beate	BAFG – Bundesanstalt für Gewässerkunde Ref. G 3 – Biochemie und Ökotoxikologie Am Mainzer Tor 1 56068 Koblenz
Behrend, Stefan	MULE – Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Energie Sachsen-Anhalt Ref. 35 Chemikaliensicherheit, Kreislauf-/Abfallwirtschaft Dessauer Straße 70 06118 Halle (Saale)
Brandt, Dr. Marc	BMUB – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit Referat IG II 4 Chemikalien, Risikobewertung und Risikomanagement Krausenstr. 17-18 10117 Berlin
Bruns-Weller, Dr. Elke	LAVES – Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit Lebensmittel- und Veterinärinstitut Oldenburg Martin-Niemöller-Str. 2 26133 Oldenburg
Danier, Jürgen	STMUV – Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz Ref. 43: Lebensmittel nicht tierischer Herkunft, Lebensmittelchemie und Futtermittel Rosenkavalierplatz 2 81925 München
Döring, Dr. Ulrike	UBA – Umweltbundesamt FG I 2.6 Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau

Umweltbundesamt

Forschungsprojekt „Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen
Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung“

bipro

Name	Institution/Anschrift
Eisenrager, Prof. Dr.-Ing. Adolf	UBA - Umweltbundesamt Abtl. IV 2 Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau
Engelke, Dr. Clemens	LUNG – Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie MV Abtl. Geologie, Wasser und Boden, Dezernat 330 Goldberger Straße 12 18273 Güstrow
Filzmoser, Prof. Dr. Peter	CSTAT – Computational Statistics Institute of Statistics & Mathematical Methods in Economics Vienna University of Technology Wiedner Hauptstr. 8-10 1040 Vienna, Austria
Gärtner, Philipp	UBA - Umweltbundesamt FG IV 2.1 Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau
Gerletti, Pietro	BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung Fachgruppe Futtermittel und Futtermittelzusatzstoffe Abt. Sicherheit in der Nahrungskette Max-Dohrn-Straße 8-10 10589 Berlin
Giese, Dr. Evelyn	UBA – Umweltbundesamt Fachgebiet II 2.6 „Maßnahmen des Bodenschutzes“ Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau
Gonser, Dr. Stefan	LFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt Referat 16 – Medienübergreifende Umweltbeobachtung Schloss Steinenhausen 95326 Kulmbach
Habedank, Friederike	LALLF – Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei MV Dezernat 510: Pflanzenschutzmittel und organische Kontaminanten Thierfelderstrae 18 18059 Rostock
Handsack, Dr. Thomas	MULE – Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Energie des Landes Sachsen-Anhalt Leipziger Str. 58 39112 Magdeburg

Umweltbundesamt

Forschungsprojekt „Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen
Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung“



Name	Institution/Anschrift
Hanußek-Biermann, Meri	TLUG – Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie Abteilung 6/Geologischer Landesdienst, Boden, Altlasten Göschwitzer Str. 41 07745 Jena
Herzog, Fabia	SENSTADTUM – Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Abt. IX – Umweltpolitik, Abfallwirtschaft und Immissionsschutz Brückenstraße 6 10179 Berlin
Jud, Michael	BVL – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit Referat 101: Grundsatzangelegenheiten; Lebensmittel Postfach 11 02 60 10832
Knetsch, Dr. Gerlinde	UBA - Umweltbundesamt FG IV 2.1 Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau
Klees, Dr. Marcel	LANUV – Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW Leibnizstraße 10 45659 Recklinghausen
Knoll, Dr. Annette	LAVES – Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit Lebensmittel- und Veterinärinstitut Oldenburg Fachbereich 44 – Dioxinanalytik Martin-Niemöller-Str. 2 26133 Oldenburg
Koschorrek, Jan	UBA – Umweltbundesamt DG Bismarckplatz FG II 2.4 Bismarckplatz 1 14193 Berlin
Köhler, Dr. Jutta	LFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt Referat 16 – Medienübergreifende Umweltbeobachtung Schloss Steinenhausen 95326 Kulmbach
Körner, PD Dr. Wolfgang	LFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt Bürgermeister-Ulrich-Str. 160 86179 Augsburg

Name	Institution/Anschrift
Kruse, Dr. Sabine	BMLEV - Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft Ref. 315 „Futtermittelsicherheit, Tierernährung“ Rochusstr. 1 53123 Bonn
Kubelt, Dr. Janek	UBA – Umweltbundesamt FG IV 2.1 Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau
Mahlberg, Beate	BMEL – Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft Rochusstraße 1 53123 Bonn
Minkos, Andrea	UBA – Umweltbundesamt Fachgebiet II 4.2 Beurteilung der Luftqualität Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau
Nölke, Dr. Thilo	BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung Fachgruppe Rückstände Abt. Sicherheit in der Nahrungskette Max-Dohrn-Straße 8-10 10589 Berlin
Numata, Dr. Jorge	BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung Fachgruppe Futtermittel und Futtermittelzusatzstoffe Max-Dohrn-Straße 8-10 10589 Berlin
Potrykus, Alexander	BIPRO – Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen GmbH Grauertstr. 12 81545 Munich
Pydde, Emanuele	BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung FG 82 – Kontaminanten Abt. 8 – Sicherheit in der Nahrungskette Max-Dohrn-Straße 8-10 10589 Berlin
Quass, Dr. Ulrich	IUTA - Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. Bliersheimer Str. 58 – 60 47229 Duisburg

Umweltbundesamt

Forschungsprojekt „Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen
Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung“



Name	Institution/Anschrift
Rauert, Caren	UBA – Umweltbundesamt DG Dessau FG IV 2.2 Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau
Stephanowitz Ralph	UBA - Umweltbundesamt FG IV 2.1 Wörlitzer Platz 1 06844 Dessau-Roßlau
Stricker, Kathrin	TLUG – Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie Ref. 53 Flussgebietsmanagement Göschwitzer Str. 41 07745 Jena
Weber, Dr. Roland	POPs Environmental Consulting Lindenfirststraße 23 73527 Schwäbisch Gmünd
Wendt, Dr. Daniela	BVL – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit Ref. 107 – Datenmanagement, Datenanalyse Mauerstr. 39-42 10117 Berlin
Winkler, Dr. Janine	FLI – Friedrich-Loeffler-Institut Bundesforschungsinstitut für Tiergesundheit Bundesallee 50 38116 Braunschweig
Wohlgemuth, Lena	für BIPRO – Beratungsgesellschaft für integrierte Problemlösungen GmbH Alte Reichsstr. 36 86356 Neusäß
Wolf, Dr. Doris	MUEEF – Ministerium für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten Kaiser-Friedrich-Straße 1 55116 Mainz
Müller, Ingo	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Halsbrückerstr. 31a 09599 Freiberg

7 Quellenverzeichnis

Abbasi, G., Buser, A. M., Soehl, A., Murray, M. W. und Diamond, M. L. (2015): Stocks and flows of PBDEs in products from use to waste in the U.S. and Canada from 1970 to 2020. *Environ Sci Technol*, 49.

Abdallah, M. A. E. und Harrad, S. (2009): Personal exposure to HBCDs and its degradation products via ingestion of indoor dust. *Environment International* 35, 6, 870-876.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412009000622>.

Abdallah, M. A., Harrad, S. und Covaci, A. (2008): Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol-A in indoor air and dust in Birmingham, U.K: implications for human exposure. *Environ Sci Technol* 42, 18, 6855-6861. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18853800>.

Abdallah Mohamed, A. E., Harrad, S., Ibarra, C., Diamond, M., Melymuk, L., Robson, M. und Covaci, A. (2008): Hexabromocyclododecanes in indoor dust from Canada, the United Kingdom, and the United States. *Environ Sci Technol* 42, 2, 459-464.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18284147>.

Aichner, B., Bussian, B., Lehnik-Habrink, P. und Hein, S. (2013): Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: a case study of German forest soils. *Environ Sci Technol* 47, 22, 12703-12714. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24050388>.

Al-Odaini, N. A., Shim, W. J., Han, G. M., Jang, M. und Hong, S. H. (2015): Enrichment of hexabromocyclododecanes in coastal sediments near aquaculture areas and a wastewater treatment plant in a semi-enclosed bay in South Korea. *Sci Total Environ* 505, 290-298.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25461030>.

Anderson, Philip N. und Hites, Ronald A. (1996): OH Radical Reactions: The Major Removal Pathway for Polychlorinated Biphenyls from the Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 30, 5, 1756-1763. <http://dx.doi.org/10.1021/es950765k>.

Arnot, J., McCarthy, L., Armitage, J., Toose-Reid, L., Wania, F. und Cousins, I. (2009): An evaluation of hexabromocyclododecane (HBCD) for Persistent Organic Pollutant (POP) properties and the potential for adverse effects in the environment.

Astebro, A., Jansson, B. und Bergstrom, U. (2000): Emissions During Replacement of PCB Containing Sealants- a Case Study. *Emissions During Replacement of PCB Containing Sealants- a Case Study*.

AT-UBA, Umweltbundesamt Österreich (2008): Fact Sheet Polybromierte Diphenylether (PBDE).
http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/leistungen/Umweltanalytik/Fact_Sheet_PBDE.pdf.

BAG, Bundesamt für Gesundheit (2011): Überprüfung der Selbstkontrolle für chlorparaffinhaltige Produkte nach Chemikalienrecht (März 2009 bis März 2011). Eidgenossenschaft, S.

Bao, Z., Haberer, C., Maier, U., Beckingham, B., Amos, R. T. und Grathwohl, P. (2015): Modeling long-term uptake and re-volatilization of semi-volatile organic compounds (SVOCs) across the soil-atmosphere interface. *Sci Total Environ* 538, 789-801.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26340582>.

Barber, J. L., Sweetman, A. J., Thomas, G. O., Braekevelt, E., Stern, G. A. und Jones, K. C. (2005): Spatial and temporal variability in air concentrations of short-chain (C10-C13) and medium-chain (C14-C17) chlorinated n-alkanes measured in the U.K. atmosphere. *Environ Sci Technol* 39, 12, 4407-4415. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16047774>.

BAuA (2011): Begründung zu Chlorierte Paraffine in TRGS 900 Chloralkane, C14-17 (Chlorierte Paraffine C14-17) (CAS-Nr.: 85535-85-9).

Bayen, S., Obbard, J. P. und Thomas, G. O. (2006): Chlorinated paraffins: a review of analysis and environmental occurrence. *Environ Int* 32, 7, 915-929.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16814386>.

Behnke, A., Böhnhardt, A., Bussian, B.M., Blondzik, K., Dauert, U., Gärtner, P., Giese, E., Juhrich, K., Konietzka, R., Knetsch, G., Minkos, A., Plickert, S., Pirntke, U., Rappolder, M., Schmidt, S., Schroeter-Kermani, C. und Utermann, J. (2014): Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten-Hintergrundpapier <http://data.datacite.org/10.4126/98-005661682>.

Belis, C. A., Pernigotti, D., Karagulian, F., Pirovano, G., Larsen, B. R., Gerboles, M. und Hopke, P. K. (2015): A new methodology to assess the performance and uncertainty of source apportionment models in intercomparison exercises. *Atmospheric Environment* 119, 35-44.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015302478>.

Benthe, Christiane, Heinzow, B, Jessen, H, Mohr, S. und Rotard, W. (1992): Polychlorinated biphenyls. Indoor air contamination due to thiokol-rubber sealants in an office building. Polychlorinated biphenyls. Indoor air contamination due to thiokol-rubber sealants in an office building. *Chemosphere* 25, 7, 1481-1486.

Bergfald, Bård, Lambert, Nicole, Rostock, Christian und Bjørvik, Linn Marie (2011): Identifying POP candidates for the Stockholm Convention, Oslo. Identifying POP candidates for the Stockholm Convention, Oslo.

Besis, A., Katsoyiannis, A., Botsaropoulou, E. und Samara, C. (2014): Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in central air-conditioner filter dust and relevance of non-

dietary exposure in occupational indoor environments in Greece. *Environ Pollut* 188, 64-70.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24556227>.

Besis, A. und Samara, C. (2012): Polybrominated diphenylethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments--a review on occurrence and human exposure. *Environ Pollut* 169, 217-229.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22578798>.

BfR, Bundesinstitut für Risikobewertung (2002): Risikobewertung kurzkettiger Chlorparaffine als Textilhilfsstoffe für Bekleidung und vergleichbare Bedarfsgegenstände. Stellungnahme des BfR vom 18. November 2002.

Birgul, Askin, Katsoyiannis, Athanasios, Gioia, Rosalinda, Crosse, John, Earnshaw, Mark, Ratola, Nuno, Jones, Kevin C. und Sweetman, Andrew J. (2012): Atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the United Kingdom. *Environmental Pollution* 169, 105-111.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749112002321>.

Bjorklund, J. A., Thuresson, K., Palm Cousins, A., Sellstrom, U., Emenius, G. und de Wit, C. A. (2012): Indoor air is a significant source of tri-decabrominated diphenylethers to outdoor air via ventilation systems. *Environ Sci Technol* 46, 11, 5876-5884. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22548318>.

Bjorklund, K., Stromvall, A. M. und Malmqvist, P. A. (2010): Screening of organic contaminants in urban snow. *Water Sci Technol* 64, 1, 206-213. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22053476>.

Bjorklund, K., Stromvall, A. M. und Malmqvist, P. A. (2011): Screening of organic contaminants in urban snow. *Water Sci Technol* 64, 1, 206-213. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22053476>.

BLfU, Bayrisches Landesamt für Umwelt (2014): Stoffinformationen zu besonders besorgniserregenden Stoffen - Bromierte Diphenylether.

Bogdal, C., Muller, C. E., Buser, A. M., Wang, Z., Scheringer, M., Gerecke, A. C., Schmid, P., Zennegg, M., Macleod, M. und Hungerbuhler, K. (2014): Emissions of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland. *Environ Sci Technol* 48, 1, 482-490.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24392941>.

Bogdal, C., Schmid, P., Kohler, M., Muller, C. E., Iozza, S., Bucheli, T. D., Scheringer, M. und Hungerbuhler, K. (2008): Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in Lake Thun, Switzerland: lessons from the past and evaluation of the present. *Environ Sci Technol* 42, 18, 6817-6822.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18853794>.

Böhm, E. (2003): Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe. Teil Fünf, Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe Leitfaden zur Anwendung umweltverträglicher Stoffe. Teil Fünf, Hinweise zur Substitution gefährlicher Stoffe Hochdruckzusätze in Kühlschmierstoffen.

Böhme, F., Welsch-Pausch, K. und McLachlan, M. S. (1999): Uptake of Airborne Semivolatile Organic Compounds in Agricultural Plants: Field Measurements of Interspecies Variability. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1805-1813.

Bolliger, R. und Randegger-Vollrath, A. (2003): Kurzkettige Chlorierte Paraffine - Stoffflussanalyse. Kurzkettige Chlorierte Paraffine - Stoffflussanalyse. ^Schriftreihe Umwelt, 354. ^BUWAL, Bern.

Brandli, R. C., Bucheli, T. D., Kupper, T., Furrer, R., Stahel, W. A., Stadelmann, F. X. und Tarradellas, J. (2007a): Organic pollutants in compost and digestate. Part 1. Polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular markers. Organic pollutants in compost and digestate. Part 1. Polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular markers. *J Environ Monit* 9, 5, 456-464. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17492091>.

Brandli, R. C., Kupper, T., Bucheli, T. D., Zennegg, M., Huber, S., Ortelli, D., Müller, J., Schaffner, C., Iozza, S., Schmid, P., Berger, U., Edder, P., Oehme, M., Stadelmann, F. X. und Tarradellas, J. (2007b): Organic pollutants in compost and digestate. Part 2. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and -furans, dioxin-like polychlorinated biphenyls, brominated flame retardants, perfluorinated alkyl substances, pesticides, and other compounds. *J Environ Monit* 9, 5, 465-472. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17492092>.

Braune, B. M., Letcher, R. J., Gaston, A. J. und Mallory, M. L. (2015): Trends of polybrominated diphenylethers and hexabromocyclododecane in eggs of Canadian Arctic seabirds reflect changing use patterns. *Environ Res* 142, 651-661. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26342589>.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M. und Jones, K. C. (2002): Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners--a mass balance approach. 1. Global production and consumption. 1. Global production and consumption. *Sci Total Environ* 290, 1-3, 181-198. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12083709>.

Bruckmann, P., Hiester, E., Klees, M. und Radermacher, L. (2011): Environmental pollution by polychlorinated biphenyls (PCB) in the harbour region of Dortmund. *Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft* 4/2011, 151-158.

Bruckmann, P., Hiester, E., Klees, M. und Zetzsch, C. (2013): Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany. *Chemosphere* 93, 8, 1471-1478. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23958441>.

Bussian, B. M., Giese, E. und Schmidt, S. (2011): Dioxin und kein Ende – Der Boden als Senke und Quelle von Schadstoffen. Dioxin und kein Ende – Der Boden als Senke und Quelle von Schadstoffen. UMID. Umwelt und Mensch – Informationsdienst), Schwerpunktthema Dioxine 1/2011, <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/umid0111.pdf>.

Bussian, B., Schmidt, S. und Utermann, J. (2013): Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in Böden. Typische Gehalte von Dioxinen und dl-PCB in Böden. ^Umweltbundesamt: II 2.7 Bodenschutz, Bodenmonitoring, II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes.

BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2013a): BVL-Report · 8.3. Berichte zur Lebensmittelsicherheit - Monitoring 2012, BVL-Report · 8.3. Berichte zur Lebensmittelsicherheit - Monitoring 2012.

BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2013b): BVL-Report · 9.3 Berichte zur Lebensmittelsicherheit Monitoring 2013, BVL-Report · 9.3 Berichte zur Lebensmittelsicherheit Monitoring 2013.

BVL, Bundesanstalt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2007): Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2007 Lebensmittel-Monitoring, Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2007 Lebensmittel-Monitoring.

Canada, Environment (2011): Ecological Screening Assessment. Chlorinated Naphthalenes. June 2011. Ecological Screening Assessment. Chlorinated Naphthalenes. June 2011.

Carslaw, D. und Ropkins, K. (2012): openair - An R package for air quality data analysis. openair - An R package for air quality data analysis. Environmental Modelling and Software 27-28, 52-61.

Casals-Casas, C. und Desvergne, B. (2011): Endocrine disruptors: from endocrine to metabolic disruption. Endocrine disruptors: from endocrine to metabolic disruption. Annu Rev Physiol 73, 135-162. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21054169>.

Chao, H. R., Shy, C. G., Wang, S. L., Chen, S. C., Koh, T. W., Chen, F. A., Chang-Chien, G. P. und Tsou, T. C. (2010): Impact of non-occupational exposure to polybrominated diphenyl ethers on menstruation characteristics of reproductive-age females. Impact of non-occupational exposure to polybrominated diphenyl ethers on menstruation characteristics of reproductive-age females. Environ Int 36, 7, 728-735. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20542569>.

Choi, H. D., Pagano, J. J., Milligan, M. S., Hopke, P. K., Skubis, S. und Holsen, T. M. (2010): Polychlorinated biphenyls (PCB) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDE) air concentrations in the Lake Ontario region: Trends and potential sources. Polychlorinated biphenyls (PCB) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDE) air concentrations in the Lake Ontario region: Trends and potential sources. Atmospheric Environment 44.

Cleverly, D., Ferrario, J., Byrne, C., Riggs, K., Joseph, D. und Hartford, P. (2007): A general indication of the Contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States. A general indication of the Contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States. *Environ Sci Technol* 41, 5, 1537-1544.

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17396638>.

Cleverly, D., Schaum, J., Schweer, G., Becker, J. und Winters, D. (1997): The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States. The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States. *Organohalogen Comp.*

Colombo, A., Benfenati, E., Bugatti, S. G., Lodi, M., Mariani, A., Musmeci, L., Rotella, G., Senese, V., Ziemacki, G. und Fanelli, R. (2013): PCDD/Fs and PCBs in ambient air in a highly industrialized city in northern Italy. PCDD/Fs and PCBs in ambient air in a highly industrialized city in northern Italy. *Chemosphere* 90, 9, 2352-2357. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23141844>.

CONTAM, EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (2011): SCIENTIFIC OPINION - Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. *EFSA Journal* 2011 9, 5, 274 pp.

Cosemans, G., Geuzens, P., Blondeel, M., Mergaert, K. und Baert, R. (2011). Near Source Deposition of Dioxins during a Snowstorm. 14th Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes. Kos, Griechenland, S. 255-259.

Covaci, A., Gerecke, A. C., Law, R. J., Voorspoels, S., Kohler, M., Heeb, N. V., Leslie, H., Allchin, C. R. und De Boer, J. (2006): Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ Sci Technol* 40, 12, 3679-3688. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16830527>.

Covaci, A., Harrad, S., Abdallah, M. A., Ali, N., Law, R. J., Herzke, D. und de Wit, C. A. (2011): Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ Int* 37, 2, 532-556. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21168217>.

COWI und Grontmij (2013): Survey of PCB in materials and indoor air Consolidated report, Survey of PCB in materials and indoor air Consolidated report. Grontmij und COWI.

CPAN (2010): Exploration of management options for Hexabromocyclododecane (HBCD). Paper for the 8th meeting of the UNECE CLRTAP Task Force on Persistent Organic Pollutants Montreal 18-20 May 2010.

Csiszar, S. A., Daggupaty, S. M., Verkoeyen, S., Giang, A. und Diamond, M. L. (2013): SO-MUM: a coupled atmospheric transport and multimedia model used to predict intraurban-scale PCB and PBDE emissions and fate. SO-MUM: a coupled atmospheric transport and multimedia model used to predict intraurban-scale PCB and PBDE emissions and fate. *Environ Sci Technol* 47, 1, 436-445. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23190380>.

Csiszar, S. A., Diamond, M. L. und Daggupaty, S. M. (2014): The magnitude and spatial range of current-use urban PCB and PBDE emissions estimated using a coupled multimedia and air transport model. The magnitude and spatial range of current-use urban PCB and PBDE emissions estimated using a coupled multimedia and air transport model. *Environ Sci Technol* 48, 2, 1075-1083. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24341946>.

Dämmstoffindustrie (2013a): HBCD-Depot durch den Einsatz des Dämmstoffes EPS in Deutschland, HBCD-Depot durch den Einsatz des Dämmstoffes EPS in Deutschland.

Darnerud, P. O., Eriksen, G. S., Johannesson, T., Larsen, P. B. und Viluksela, M. (2001): Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ Health Perspect* 109 Suppl 1, 49-68. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11250805>.

Davis, J. W., Gonsior, S., Marty, G. und Ariano, J. (2005): The transformation of hexabromocyclododecane in aerobic and anaerobic soils and aquatic sediments. *Water Research* 39, 6, 1075-1084. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404005652>.

de Boer, J., Wester, P. G., van der Horst, A. und Leonards, P. E. (2003): Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environ Pollut* 122, 1, 63-74. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12535596>.

de Wit, C. A. (2002): An overview of brominated flame retardants in the environment. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 5, 583-624. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11999784>.

DEPA, Danish Ministry of the Environment (2013): Carsten Lassen, Allan Astrup Jensen, Mike Crookes, Frans Christensen, Christian Nyander Jeppesen, Anna Juliane Clausen, Sonja Hagen Mikkelsen. Survey of brominated flame retardants. Part of the LOUS-review. Version of Public Hearing. October 2013. Published by DEPA. Carsten Lassen, Allan Astrup Jensen, Mike Crookes, Frans Christensen, Christian Nyander Jeppesen, Anna Juliane Clausen, Sonja Hagen Mikkelsen. Survey of brominated flame retardants. Part of the LOUS-review. Version of Public Hearing. October 2013. Published by DEPA. .

DESTATIS (2015): Umwelt-Abfallentsorgung, Umwelt-Abfallentsorgung. Fachserie 19 Reihe 1, Wiesbaden.

Detzel, A., Patyk, A., Fehrenbach, H., Franke, B., Gingrich, J., Lell, M. und Vogt, R. (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland Forschungsbericht 295 44 365, Berlin.

Diefenbacher, P. S., Bogdal, C., Gerecke, A. C., Gluge, J., Schmid, P., Scheringer, M. und Hungerbuhler, K. (2015): Short-Chain Chlorinated Paraffins in Zurich, Switzerland--Atmospheric Concentrations and Emissions. Short-Chain Chlorinated Paraffins in Zurich, Switzerland--Atmospheric Concentrations and Emissions. *Environ Sci Technol* 49, 16, 9778-9786. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26226557>.

Diefenbacher, P. S., Gerecke, A. C., Bogdal, C. und Hungerbuhler, K. (2016): Spatial Distribution of Atmospheric PCBs in Zurich, Switzerland: Do Joint Sealants Still Matter? *Environ Sci Technol* 50, 1, 232-239. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26646689>.

Drage, D., Mueller, J. F., Birch, G., Eaglesham, G., Hearn, L. K. und Harrad, S. (2015): Historical trends of PBDEs and HBCDs in sediment cores from Sydney estuary, Australia. Historical trends of PBDEs and HBCDs in sediment cores from Sydney estuary, Australia. *Sci Total Environ* 512-513, 177-184. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25617997>.

Driffield, M., Harmer, N., Bradley, E., Fernandes, A. R., Rose, M. und Mortimer, D. (2008): Determination of brominated flame retardants in food by LC-MS/MS: diastereoisomer-specific hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A. Determination of brominated flame retardants in food by LC-MS/MS: diastereoisomer-specific hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A. *Food Addit Contam* 25, 895-903.

Dullin, J., Hericks, S., Klebusch, D., Ross, M., Schaefer, I. und Urban, T. (2003): Fachgespräch PCB-Sanierungen Konzepte Erfahrungen Standards. Dokumentation der Veranstaltung im Gesundheitsamt Bremen 20. Mai 2003. Gesundheitsamt Bremen.

Earnshaw, M. R., Jones, K. C. und Sweetman, A. J. (2013): Estimating European historical production, consumption and atmospheric emissions of decabromodiphenyl ether. Estimating European historical production, consumption and atmospheric emissions of decabromodiphenyl ether. *Sci Total Environ* 447, 133-142. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23376525>.

ECB (2008): Risk assessment Hexabromocyclododecane final report, Risk assessment Hexabromocyclododecane final report.

ECHA, European Chemicals Agency (2008): Data on manufacture import export uses and releases of alkanes C10-13 chloro (SCCPs), Data on manufacture import export uses and releases of alkanes C10-13 chloro (SCCPs).

ECHA, European Chemicals Agency (2012): Member State Committee Support Document For Identification Of Bis(Pentabromophenyl) Ether As A Substance Of Very High Concern Because Of Its PBT/vPvB properties, Member State Committee Support Document For Identification Of Bis(Pentabromophenyl) Ether As A Substance Of Very High Concern Because Of Its PBT/vPvB properties. Substance Name: Bis(pentabromophenyl) ether; EC Number: 214-604-9; CAS Number: 1163-19-5.

Eljarrat, E., de la Cal, A., Raldua, D., Duran, C. und Barcelo, D. (2004): Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain). Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain). *Environ Sci Technol* 38, 9, 2603-2608.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15180056>.

Eljarrat, E., Guerra, P., Martinez, E., Farre, M., Alvarez, J. G., Lopez-Teijon, M. und Barcelo, D. (2009): Hexabromocyclododecane in human breast milk: levels and enantiomeric patterns. *Environ Sci Technol* 43, 6, 1940-1946. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19368196>.

Eriksson, J., Green, N., Marsh, G. und Bergman, A. (2004): Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. *Environ Sci Technol* 38, 11, 3119-3125. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15224744>.

Eskenazi, B., Chevrier, J., Rauch, S. A., Kogut, K., Harley, K. G., Johnson, C., Trujillo, C., Sjodin, A. und Bradman, A. (2013): In utero and childhood polybrominated diphenyl ether (PBDE) exposures and neurodevelopment in the CHAMACOS study. *Environ Health Perspect* 121, 2, 257-262.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23154064>.

Esslinger, S., Becker, R., Jung, C., Schroter-Kermani, C., Bremser, W. und Nehls, I. (2011): Temporal trend (1988-2008) of hexabromocyclododecane enantiomers in herring gull eggs from the German coastal region. Temporal trend (1988-2008) of hexabromocyclododecane enantiomers in herring gull eggs from the German coastal region. *Chemosphere* 83, 2, 161-167.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21216435>.

EU-Markt (2016): European Commission Rapid Alert System - Search notifications (free text search – SCCP).
http://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/main/?event=main_search.

Evenset, A., Christensen, G. N., Carroll, J., Zaborska, A., Berger, U., Herzke, D. und Gregor, D. (2007): Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjoen, Bjornoya, Norwegian Arctic. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjoen, Bjornoya, Norwegian Arctic. *Environ Pollut* 146, 1, 196-205. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16949188>.

Fan, G., Cui, Z. und Liu, J. (2009): Interspecies variability of Dioxin-like PCBs accumulation in five plants from the modern Yellow River delta. Interspecies variability of Dioxin-like PCBs accumulation in five plants from the modern Yellow River delta. *J Hazard Mater* 163, 2-3, 967-972. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18760532>.

Feo, M. L., Eljarrat, E., Barceló, D. und Barceló, D. (2009): Occurrence, fate and analysis of polychlorinated n-alkanes in the environment. Occurrence, fate and analysis of polychlorinated n-alkanes in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 6, 778-791. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993609000831>.

Filzmoser, Peter, Hron, Karel und Templ, Matthias (2012): Discriminant analysis for compositional data and robust parameter estimation. Discriminant analysis for compositional data and robust parameter estimation. *Computational Statistics* 27, 4, 585-604. <http://dx.doi.org/10.1007/s00180-011-0279-8>.

Fliedner, Annette, Rüdell, Heinz, Jüriling, Heinrich, Müller, Josef, Neugebauer, Frank und Schröter-Kermani, Christa (2012): Levels and trends of industrial chemicals (PCBs, PFCs, PBDEs) in archived herring gull eggs from German coastal regions. Levels and trends of industrial chemicals (PCBs, PFCs, PBDEs) in archived herring gull eggs from German coastal regions. *Environmental Sciences Europe* 24, 1, 1-15. <http://dx.doi.org/10.1186/2190-4715-24-7>.

Frederiksen, M., Meyer, H. W., Ebbeløj, N. E. und Gunnarsen, L. (2012): Polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor air originating from sealants in contaminated and uncontaminated apartments within the same housing estate. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor air originating from sealants in contaminated and uncontaminated apartments within the same housing estate. *Chemosphere* 89, 4, 473-479.

Frederiksen, M., Vorkamp, K., Thomsen, M. und Knudsen, L. E. (2009): Human internal and external exposure to PBDEs--a review of levels and sources. Human internal and external exposure to PBDEs--a review of levels and sources. *Int J Hyg Environ Health* 212, 2, 109-134. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18554980>.

Friden, U. E., McLachlan, M. S. und Berger, U. (2011): Chlorinated paraffins in indoor air and dust: concentrations, congener patterns, and human exposure. *Environ Int* 37, 7, 1169-1174. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21612825>.

Fridén, Ulrika E., Berger, Urs und McLachlan, Michael S. (2010): Sources, emissions, and occurrence of chlorinated paraffins in Stockholm, Sweden. Department of Applied Environmental Science, Stockholm University, Stockholm. <http://su.diva-portal.org/smash/get/diva2:357952/FULLTEXT01.pdf>, ^.

Fromme, H., Hilger, B., Albrecht, M., Gries, W., Leng, G. und Volkel, W. (2016): Occurrence of chlorinated and brominated dioxins/furans, PCBs, and brominated flame retardants in blood of German adults. *Int J Hyg Environ Health* 219, 4-5, 380-388. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27067547>.

Fromme, H., Hilger, B., Kopp, E., Miserok, M. und Volkel, W. (2014): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and "novel" brominated flame retardants in house dust in Germany. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and "novel" brominated flame retardants in house dust in Germany. *Environ Int* 64, 61-68. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24368294>.

Fromme, H., Korner, W., Shahin, N., Wanner, A., Albrecht, M., Boehmer, S., Parlar, H., Mayer, R., Liebl, B. und Bolte, G. (2009a): Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany. *Environ Int* 35, 8, 1125-1135. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19664822>.

Fromme, Hermann, Körner, Wolfgang, Shahin, Nabil, Wanner, Antonia, Albrecht, Michael, Boehmer, Sigrun, Parlar, Harun, Mayer, Richard, Liebl, Bernhard und Bolte, Gabriele (2009b): Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany. *Environment International* 35, 8, 1125-1135. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412009001524>.

Gao, S., Wang, J., Yu, Z., Guo, Q., Sheng, G. und Fu, J. (2011): Hexabromocyclododecanes in surface soils from E-waste recycling areas and industrial areas in South China: concentrations, diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles, and inventory. *Environ Sci Technol* 45, 6, 2093-2099. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21341684>.

Gärtner, P. und Kubelt, J. (2015 schriftlich): Kommunikation per Email (Stoffrecherche DioxinDB-Übersicht zum aktuellen Datenbestand) am 24.11.2015.

Gasic, B., MacLeod, M., Klanova, J., Scheringer, M., Ilic, P., Lammel, G., Pajovic, A., Breivik, K., Holoubek, I. und Hungerbühler, K. (2010): Quantification of sources of PCBs to the atmosphere in urban areas: a comparison of cities in North America, Western Europe and former Yugoslavia. *Environ Pollut* 158, 10, 3230-3235. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20705375>.

Gasic, B., Moeckel, C., MacLeod, M., Brunner, J., Scheringer, M., Jones, K. C. und Hungerbuhler, K. (2009): Measuring and modeling short-term variability of PCBs in air and characterization of urban source strength in Zurich, Switzerland. *Environ Sci Technol* 43, 3, 769-776.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19245015>.

Gerecke, A. C., Giger, W., Hartmann, P. C., Heeb, N. V., Kohler, H. P., Schmid, P., Zennegg, M. und Kohler, M. (2006): Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 64, 2, 311-317. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16442150>.

Goosey, E., Abdallah Mohamed, A.-E. und Stuart, H. (2008): Dust from primary school and surgery classrooms in the UK: its significance as a pathway of exposure of young children to PFOS, PFOA, HBSDs and TBBP-A. *Organohalogen Compounds* 70.

Gorga, M., Martinez, E., Ginebreda, A., Eljarrat, E. und Barcelo, D. (2013): Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain). *Sci Total Environ* 444, 51-59.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23262324>.

Gouin, T. und Harner, T. (2003): Modelling the environmental fate of the polybrominated diphenyl ethers. *Environ Int* 29, 6, 717-724. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12850091>.

Grossmann, E. (2013): Non Legacy PCBs Pigment Manufacturing By-Products Get a Second Look. *Environmental Health Perspectives* 121, 3.

Gueguen, F., Stille, P. und Millet, M. (2013): Persistent organic pollutants in the atmosphere from urban and industrial environments in the Rhine Valley: PCBs, PCDD/Fs. *Environ Sci Pollut Res Int* 20, 6, 3852-3862. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23179227>.

Hale, R. C., Alae, M., Manchester-Neesvig, J. B., Stapleton, H. M. und Ikonou, M. G. (2003): Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment. *Environ Int* 29, 6, 771-779. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12850095>.

Hale, R. C., La Guardia, M. J., Harvey, E., Gaylor, M. O. und Mainor, T. M. (2006): Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere* 64, 2, 181-186.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16434082>.

Hale, Robert C., La Guardia, Mark J., Harvey, Ellen und Matt Mainor, T. (2002): Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US

environment. *Chemosphere* 46, 5, 729-735.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653501002375>.

Halse, A. K. (2014): Long-range atmospheric transport and deposition of organic pollutants (POPs) in North Western Europe. Amsterdam.

Harley, K. G., Marks, A. R., Chevrier, J., Bradman, A., Sjodin, A. und Eskenazi, B. (2010): PBDE concentrations in women's serum and fecundability. *Environ Health Perspect* 118, 5, 699-704.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20103495>.

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G. und Rosenberg, B. (2004): Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environ Sci Technol* 38, 17, 4474-4483.

Harrad, S., Abdallah, M. A. und Covaci, A. (2009): Causes of variability in concentrations and diastereomer patterns of hexabromocyclododecanes in indoor dust. *Environ Int* 35, 3, 573-579.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19062095>.

Harrad, S., de Wit, C. A., Abdallah, M. A., Bergh, C., Bjorklund, J. A., Covaci, A., Damerud, P. O., de Boer, J., Diamond, M., Huber, S., Leonards, P., Mandalakis, M., Ostman, C., Haug, L. S., Thomsen, C. und Webster, T. F. (2010): Indoor contamination with hexabromocyclododecanes, polybrominated diphenyl ethers, and perfluoroalkyl compounds: an important exposure pathway for people? *Environ Sci Technol* 44, 9, 3221-3231. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20387882>.

Harrad, S., Hazrati, S. und Ibarra, C. (2006): Concentrations of polychlorinated biphenyls in indoor air and polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Birmingham, United Kingdom: implications for human exposure. *Environ Sci Technol* 40, 15, 4633-4638.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16913117>.

Harrad, Stuart (2015): A meta-analysis of recent data on UK environmental levels of POP-BFRs in an international context: Temporal trends and an environmental budget. *Emerging Contaminants* 1, 1, 39-53. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405665015300081>.

Harrad, Stuart und Hunter, Stuart (2006): Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers in Air and Soil on a Rural–Urban Transect Across a Major UK Conurbation. *Environmental Science & Technology* 40, 15, 4548-4553. <http://dx.doi.org/10.1021/es0606879>.

Harstad, K. G. (2006): Handling and assessment of leachates from municipal solid waste landfills in the Nordic countries. 594. ^Nordic Council of Ministers, Copenhagen.

Hartmann, F., Hembrock-Heger, A., Leisner-Saaber, J. und Sopczak, D. (2012): Dioxine und dl-PCB in Fleisch von Rindern aus extensiver Haltung und in Böden der Weideflächen im Rahmen des Bundesweiten Überwachungsplans BÜp 2011. ^Bericht über das Untersuchungsprogramm ^Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein Westfalen (LANUV), <http://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/boden/pdf/berichtpcbodenrinder2011.pdf>.

Hassanin, A., Breivik, K., Meijer, S. N., Steinnes, E., Thomas, G. O. und Jones, K. C. (2004): PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution. *Environ Sci Technol* 38, 3, 738-745. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14968858>.

Hassanin, A., Johnston, A. E., Thomas, G. O. und Jones, K. C. (2005): Time trends of atmospheric PBDEs inferred from archived U.K. herbage. *Environ Sci Technol* 39, 8, 2436-2441. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15884332>.

Haukas, M., Hylland, K., Berge, J. A., Nygard, T. und Mariussen, E. (2009): Spatial diastereomer patterns of hexabromocyclododecane (HBCD) in a Norwegian fjord. *Sci Total Environ* 407, 22, 5907-5913. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19723599>.

Helgason, L. B., Polder, A., Føreid, S., Bæk, K., Lie, E., Gabrielsen, G. W., Barrett, R. T. und Skaare, J. U. (2009): Levels and temporal trends (1983-2003) of polybrominated diphenylethers and hexabromocyclododecanes in seabird eggs from North Norway. *Environ Toxicol Chem* 28, <http://dx.doi.org/10.1897/08-404.1>.

Hembrock-Heger, A., Leisner, J. und Hartmann, F. (2013). PCB in Böden, Pflanzen und Rindfleisch aus Weidehaltung – Untersuchungen in Nordrhein-Westfalen. Vortrag zum Fachgespräch Eintragungspfade von PCB in Rindfleisch 05.02.2013, BMUB. BMUB.

Hennecke, D., Düring, R. A. und Becker, L. (2011): Expositionsbeurteilung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB - Literaturstudie. FKZ 3709 72 228, Texte | 57/2011, Dessau-Roßlau. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4170.pdf>.

Herbstman, J. B., Sjodin, A., Kurzon, M., Lederman, S. A., Jones, R. S., Rauh, V., Needham, L. L., Tang, D., Niedzwiecki, M., Wang, R. Y. und Perera, F. (2010): Prenatal exposure to PBDEs and neurodevelopment. *Environ Health Perspect* 118, 5, 712-719. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20056561>.

Herrick, R. F., Lefkowitz, D. J. und Weymouth, G. A. (2007): Soil contamination from PCB-containing buildings. *Environ Health Perspect* 115, 2, 173-175. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17384760>.

Hilger, B., Fromme, H., Völkel, W. und Coelhan, M. (2013): Occurrence of chlorinated paraffins in house dust samples from Bavaria, Germany. *Environmental Pollution* 175, 16-21.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749112005362>.

Hillenbrand, T., Marscheider-Weidemann, F., Strauch, M. und Heitmann, K. (2006): Prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie Datenblatt C10-13-Chloralkane. Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"

Hites, R. A. (2004): Polybrominated diphenylethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations. *Environ Sci Technol* 38, 4, 945-956.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14998004>.

HLUG (2014): Persistente organische Schadstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden Hessens. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie HLUG, Wiesbaden.

Hoh, E. und Hites, R. A. (2005): Brominated flame retardants in the atmosphere of the East-Central United States. *Environ Sci Technol* 39, 20, 7794-7802.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16295839>.

Holt, E., Weber, R., Stevenson, G. und Gaus, C. (2012): Formation of dioxins during exposure of pesticide formulations to sunlight. *Chemosphere* 88, 3, 364-370.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22516206>.

Hooper, K. und McDonald, T. A. (2000): The PBDEs: an emerging environmental challenge and another reason for breast-milk monitoring programs. *Environ Health Perspect* 108, 5, 387-392.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10811563>.

Hu, D. und Hornbuckle, K. C. (2010): Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments. *Environ Sci Technol* 44, 8, 2822-2827. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19957996>.

Hu, D., Lehmler, H. J., Martinez, A., Wang, K. und Hornbuckle, K. C. (2010): Atmospheric PCB congeners across Chicago. *Atmos Environ* (1994) 44, 12, 1550-1557.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21918637>.

Huang, H., Zhang, S., Christie, P., Wang, S. und Xie, M. (2010): Behavior of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in the soil-plant system: uptake, translocation, and metabolism in plants and dissipation in soil. *Environ Sci Technol* 44, 2, 663-667. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20000822>.

Hung, H., Thomas, G. O., Jones, K. C. und Mackay, D. (2001): Grass-air exchange of polychlorinated biphenyls. *Environ Sci Technol* 35, 20, 4066-4073.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11686368>.

Hunziker, R.W., Gonsior, S., MacGregor, J.A., Desjardins, D., Ariano, J. und Friederich, U. (2004): Fate and Effect of Hexabromocyclododecane in the Environment. Biological And Photolytic Transformations - Organohalogen Compounds 66.

IOM (2008): Data on manufacture import export uses and releases of HBCD as well as information on potential alternatives to its use. ECHA.

Iozza, S., Muller, C. E., Schmid, P., Bogdal, C. und Oehme, M. (2008): Historical profiles of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from Lake Thun (Switzerland). Environ Sci Technol 42, 4, 1045-1050.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18351070>.

Iozza, S., Schmid, P. und Oehme, M. (2009b): Development of a comprehensive analytical method for the determination of chlorinated paraffins in spruce needles applied in passive air sampling. Environ Pollut 157, 12, 3218-3224. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19632020>.

Iozza, S., Schmid, P., Oehme, M., Bassan, R., Belis, C., Jakobi, G., Kirchner, M., Schramm, K. W., Krauchi, N., Moche, W., Offenthaler, I., Weiss, P., Simoncic, P. und Knoth, W. (2009a): Altitude profiles of total chlorinated paraffins in humus and spruce needles from the Alps (MONARPOP). Environ Pollut 157, 12, 3225-3231. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19540638>.

Ishikawa, Y., Noma, Y., Yamamoto, T., Mori, Y. und Sakai, S. (2007): PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment. Chemosphere 67, 7, 1383-1393.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17134732>.

Ismail, N., Gewurtz, S. B., Pleskach, K., Whittle, D. M., Helm, P. A., Marvin, C. H. und Tomy, G. T. (2009): Brominated and chlorinated flame retardants in Lake Ontario, Canada, lake trout (*Salvelinus namaycush*) between 1979 and 2004 and possible influences of food-web changes. Environ Toxicol Chem 28, 5, 910-920. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19049258>.

Jamshidi, A., Hunter, S., Hazrati, S. und Harrad, S. (2007): Concentrations and chiral signatures of polychlorinated biphenyls in outdoor and indoor air and soil in a major U.K. conurbation. Environmental Science and Technology 41, 7, 2153-2158.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17438756>.

Janak, K., Covaci, A., Voorspoels, S. und Becher, G. (2005): Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt Estuary: diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation. Environ Sci Technol 39, 7, 1987-1994. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15871228>.

Jartun, M., Ottesen, R. T., Steinnes, E. und Volden, T. (2009): Painted surfaces--important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environ Pollut* 157, 1, 295-302. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18706746>.

Jepson, P. D., Deaville, R., Barber, J. L., Aguilar, A., Borrell, A., Murphy, S., Barry, J., Brownlow, A., Barnett, J., Berrow, S., Cunningham, A. A., Davison, N. J., ten Doeschate, M., Esteban, R., Ferreira, M., Foote, M. D., Genov, T., Giménez, J., Loveridge, J., Llavona, A., Martin, V., Maxwell, D. L., Papachlimitzou, A., Penrose, R., Perkins, M. W., Smith, B., de Stephanis, R., Tregenza, N., Verborgh, P., Fernandez, A. und Law, R. J. (2016): PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters. *Scientific reports*, 6.

Joas, A. und Müller, E. (2006): Qualitätssicherung und Erweiterung des Datenbestandes der Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder zu Dioxinen, dioxinähnlichen und nicht dioxinähnlichen PCB einschließlich der Auswertung und Bewertung der Daten. FKZ 204 62 251. Dessau.

Johansson, N. (2009): PA Schweden, Plenarvortrag, 3rd Network Conference on Persistent Organic Pollutants, Birmingham 22. -23. April 2009. PA Schweden, Plenarvortrag, 3rd Network Conference on Persistent Organic Pollutants, Birmingham 22. -23. April 2009. <http://www.birmingham.ac.uk/Documents/collegeles/gees/Miscellaneous/POPsConference3Johansson.pdf>.

Jones-Otazo, H. A., Clarke, J. P., Diamond, M. L., Archbold, J. A., Ferguson, G., Harner, T., Richardson, G. M., Ryan, J. J. und Wilford, B. (2005): Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environ Sci Technol* 39, 14, 5121-5130.

Kajiwara, N., Desborough, J., Harrad, S. und Takigami, H. (2013): Photolysis of brominated flame retardants in textiles exposed to natural sunlight. *Environ Sci Process Impacts* 15, 3, 653-660. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23738364>.

Kajiwara, N., Isobe, T., Ramu, K. und Tanabe, S. (2006): Temporal trend studies on hexabromocyclododecane (HBCD) in marine mammals from Asia-Pacific. *Organohalogen Compounds* 68.

Kajiwara, N., Noma, Y. und Takigami, H. (2007): Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (decaBDE) and ethane (DBDPE) in flame-retarded plastics. *Organohalogen Compounds* 69, 924-927.

Kajiwara, N., Sueoka, M., Ohiwa, T. und Takigami, H. (2009): Determination of flame-retardant hexabromocyclododecane diastereomers in textiles. *Chemosphere* 74, 11, 1485-1489. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19124143>.

Kajiwara, N. und Takigami, H. (2013): Emission behavior of hexabromocyclododecanes and polybrominated diphenyl ethers from flame-retardant-treated textiles. *Environ Sci Process Impacts* 15, 10, 1957-1963. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24056914>.

Kakimoto, K., Akutsu, K., Konishi, Y. und Tanaka, Y. (2008): Time trend of hexabromocyclododecane in the breast milk of Japanese women. *Chemosphere* 71, 6, 1110-1114. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18076970>.

Kalantzi, O. I. und Alcock, R. A. (2012): Short-chain chlorinated paraffins in biota – levels and effects. *Global NEST Journal* 14, 1, 66-71. http://journal.gnest.org/sites/default/files/Journal%20Papers/66-71_819_Kalantzi_14-1.pdf.

Kemmlin, Sabine (2006): Emission test chamber study: specific emission rates of PBDE from selected materials under various conditions. *Dioxin 2006*, 26th International Symposium on halogenated persistent organic pollutants.

Kierkegaard, A., Asplund, L., de Wit, C. A., McLachlan, M. S., Thomas, G. O., Sweetman, A. J. und Jones, K. C. (2007): Fate of higher brominated PBDEs in lactating cows. *Environ Sci Technol* 41, 2, 417-423. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17310701>.

Kim, M., Guerra, P., Theocharides, M., Barclay, K., Smyth, S. A. und Alaei, M. (2013): Parameters affecting the occurrence and removal of polybrominated diphenyl ethers in twenty Canadian wastewater treatment plants. *Water Res* 47, 7, 2213-2221. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23466032>.

Kirchner, M., Jakobi, G., Levy, W., Kocsis, G., Henkelmann, B., Pfister, G., Bernhöft, S., Fischer, N., Schramm, K. - W. und Traunstein, in Zusammenarbeit mit E. Hangen und W. Körner (Bayerisches Landesamt für Umwelt) und H. Kronawitter (Wasserwirtschaftsämter (2011): Erfassung von persistenten organischen Schadstoffen im bayerischen Alpenraum. Projekt: POPALP, Neuherberg.

Klamer, H. J., Leonards, P. E., Lamoree, M. H., Villerius, L. A., Akerman, J. E. und Bakker, J. F. (2005): A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments. *Chemosphere* 58, 11, 1579-1587. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15694478>.

Klees, M., Hiester, E., Bruckmann, P., Molt, K. und Schmidt, T. C. (2015a): Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in street dust of North Rhine-Westphalia, Germany. *Sci Total Environ* 511, 72-81. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25531591>.

Klees, M., Hiester, E. und Schmidt, T. C. (2015b): Analysis of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in particulate and oily films on impervious surfaces. *Sci Total Environ* 538, 363-374. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26318221>.

KLIF (2010): New organic pollutants in air 2007 TA 2689/2010, New organic pollutants in air 2007 TA 2689/2010.

Knetsch, Gerlinde (2011): Auswahl und Bewertung von Daten aus Umweltbeobachtungsprogrammen zur Bilanzierung von polychlorierten Biphenylen-Modelltheoretische Ansätze der Integration. Berlin. http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000035463.

Knoth, W., Mann, W., Meyer, R. und Nebhuth, J. (2007): Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany. *Chemosphere* 67, 9, 1831-1837. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17208275>.

Knudsen, L. B., Sagerup, K., Polder, A., Schlabach, M., Josefsen, T. D., Strom, H., Skare, J. U. und Gabrielsen, G. W. (2007): Halogenated organic contaminants and mercury in dead or dying seabirds on Bjornoya (Svalbard) Report 977/2007.

Koch, C., Schmidt-Kotters, T., Rupp, R. und Sures, B. (2015): Review of hexabromocyclododecane (HBCD) with a focus on legislation and recent publications concerning toxicokinetics and -dynamics. *Environ Pollut* 199, 26-34. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25618363>.

Koh, I. O., Rotard, W. und Thiemann, W. H. (2002): Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography. *Chemosphere* 47, 2, 219-227. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11993637>.

Kohler, M., Tremp, J., Zennegg, M., Seiler, C., Minder-Kohler, S., Beck, M., Lienemann, P., Wegmann, L. und Schmid, P. (2005): Joint sealants: an overlooked diffuse source of polychlorinated biphenyls in buildings. *Environ Sci Technol* 39, 7, 1967-1973. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15871225>.

Kohler, M., Zennegg, M., Bogdal, C., Gerecke, A. C., Schmid, P., Heeb, N. V., Sturm, M., Vonmont, H., Kohler, H. P. und Giger, W. (2008): Temporal trends, congener patterns, and sources of octa-, nona-, and decabromodiphenylethers (PBDE) and hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss lake sediments. *Environ Sci Technol* 42, 17, 6378-6384. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18800504>.

Köppen, R., Becker, R., Weber, M., Durmaz, V. und Nehls, I. (2008): HBCD stereoisomers: Thermal interconversion and enantiospecific trace analysis in biota. *Organohalogen Compounds* 70.

Körner, W., Kerst, M., Waller, U., Köhler, J., Graaff van de, S. und Schädel, S. (2007): Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Augsburg.

Körner, W., Peichl, L., P., Miehle, Riedel, H. und Hangen, E. (2011). Dioxine und PCB in der terrestrischen Umwelt in Bayern. LfU Bayern, B. L. f. U.

Körner, W., Schädel, S., Bahner, S., Kerst, M., Waller, U. und Köhler, J. (2006): Ermittlung der Immissionsbelastung durch polychlorierte Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF) sowie dioxinähnliche PCB in Bayern. Augsburg.

Kupper, T., de Alencastro, L. F., Gatsigazi, R., Furrer, R., Grandjean, D. und Tarradellas, J. (2008): Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 71, 6, 1173-1180. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18035395>.

Kuriyama, S. N., Wanner, A., Fidalgo-Neto, A. A., Talsness, C. E., Koerner, W. und Chahoud, I. (2007): Developmental exposure to low-dose PBDE-99: tissue distribution and thyroid hormone levels. *Toxicology* 242, 1-3, 80-90. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17964054>.

La Guardia, M. J., Hale, R. C. und Harvey, E. (2007): Evidence of debromination of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in biota from a wastewater receiving stream. *Environ Sci Technol* 41, 19, 6663-6670. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17969678>.

La Guardia, M. J., Hale, R. C. und Harvey, E. (2006): Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6247-6254.

Lake, I. R., Foxall, C. D., Fernandes, A., Lewis, M., White, O., Mortimer, D., Dowding, A. und Rose, M. (2014): The effects of river flooding on dioxin and PCBs in beef. *Sci Total Environ* 491-492, 184-191. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24530185>.

Lake, Iain R., Foxall, Christopher D., Fernandes, Alwyn, Lewis, Mervyn, Rose, Martin, White, Oliver und Dowding, Alan (2011): Effects of River Flooding on Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Levels in Cows' Milk, Soil, and Grass. *Environmental Science & Technology* 45, 11, 5017-5024. <http://dx.doi.org/10.1021/es2007098>.

Lance, G. N. und Williams, W. T. (1968): Mixed-data classificatory programs. *Austral. Comput. J.* 1, 15-20.

LANUV_NRW, Landesamt für Natur Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2015): Belastungen von Oberflächengewässern und von aktiven Grubenwassereinleitungen mit bergbaubürtigen PCB (und PCB-Ersatzstoffen). Ergebnisse des LANUV-Sondermessprogramms 2015 Oktober.

Law, K., Halldorson, T., Danell, R., Stern, G., Gewurtz, S., Alae, M., Marvin, C., Whittle, M. und Tomy, G. (2006d): Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environ Toxicol Chem* 25, 8, 2177-2186. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16916037>.

Law, K., Palace, V. P., Halldorson, T., Danell, R., Wautier, K., Evans, B., Alae, M., Marvin, C. und Tomy, G. T. (2006c): Dietary accumulation of hexabromocyclododecane diastereoisomers in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) I: bioaccumulation parameters and evidence of bioisomerization. *Environ Toxicol Chem* 25, 7, 1757-1761. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16833135>.

Law, R. J., Allchin, C. R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J. und de Wit, C. A. (2006b): Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 2, 187-208. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16434081>.

Lee, H. M., Le, T. V., Lopez, V. A. und Wong, N. D. (2008): Association of C-reactive protein with reduced forced vital capacity in a nonsmoking U.S. population with metabolic syndrome and diabetes. *Diabetes Care* 31, 10, 2000-2002. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18591402>.

Letcher, R. J., Gebbink, W. A., Sonne, C., Born, E. W., McKinney, M. A. und Dietz, R. (2009): Bioaccumulation and biotransformation of brominated and chlorinated contaminants and their metabolites in ringed seals (*Pusa hispida*) and polar bears (*Ursus maritimus*) from East Greenland. *Environ Int* 35, 8, 1118-1124. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19683343>.

Leung, A. O., Luksemburg, W. J., Wong, A. S. und Wong, M. H. (2007): Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China. *Environ Sci Technol* 41, 8, 2730-2737. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17533831>.

Leung, AOW, Zheng, GJ und Wong, MH (2008): PBDEs in dust from printed circuit board recycling at an e-waste hotspot in southeastern china. Croucher Institute for Environmental Sciences, and Department of Biology, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong, PR China.

LfU Bayern, Bayerisches Landesamt für Umwelt (2011): Untersuchungen möglicher Boden- und Pflanzenbelastung im Umfeld von Strommasten Ergebnisbericht. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg..

LfU Bayern, Bayerisches Landesamt für Umwelt (2016): Dioxine und PCB - Stoffbeschreibung http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_dioxine_pcb/index.htm. aufgerufen am 20.01.2016.

- Li, L., Xie, S., Cai, H., Bai, X. und Xue, Z. (2008): Quantitative structure-property relationships for octanol-water partition coefficients of polybrominated diphenyl ethers. *Chemosphere* 72, 10, 1602-1606. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18508108>.
- Li, Q., Li, J., Wang, Y., Xu, Y., Pan, X., Zhang, G., Luo, C., Kobara, Y., Nam, J. J. und Jones, K. C. (2012): Atmospheric short-chain chlorinated paraffins in China, Japan, and South Korea. *Environ Sci Technol* 46, 21, 11948-11954. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23025799>.
- Li, Y., Zhou, Q., Wang, Y. und Xie, X. (2011): Fate of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane brominated flame retardants in soil and uptake by plants. *Chemosphere* 82, 2, 204-209. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21051070>.
- Lilienthal, H., Hack, A., Roth-Harer, A., Grande, S. W. und Talsness, C. E. (2006): Effects of developmental exposure to 2,2,4,4,5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids, sexual development, and sexually dimorphic behavior in rats. *Environ Health Perspect* 114, 2, 194-201. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16451854>.
- Lim, J. S., Lee, D. H. und Jacobs, D. R., Jr. (2008): Association of brominated flame retardants with diabetes and metabolic syndrome in the U.S. population, 2003-2004. *Diabetes Care* 31, 9, 1802-1807. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18559655>.
- Lindberg, P., Sellstrom, U., Haggberg, L. und de Wit, C. A. (2004): Higher brominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane found in eggs of peregrine falcons (*Falco peregrinus*) breeding in Sweden. *Environ Sci Technol* 38, 1, 93-96. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14740722>.
- Lu, M., Zhang, Z. Z., Su, X. L., Xu, Y. X., Wu, X. J. und Zhang, M. (2013): Effect of copper on in vivo fate of BDE-209 in pumpkin. Effect of copper on in vivo fate of BDE-209 in pumpkin. *J Hazard Mater* 262, 311-317. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24045004>.
- Luigi, V., Giuseppe, M. und Claudio, R. (2015): Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). *Environ Sci Pollut Res Int* 22, 18, 14050-14066. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25956513>.
- Ma, Xindong, Zhang, Haijun, Zhou, Hongqiang, Na, Guangshui, Wang, Zhen, Chen, Chen, Chen, Jingwen und Chen, Jiping (2014): Occurrence and gas/particle partitioning of short- and medium-chain chlorinated paraffins in the atmosphere of Fildes Peninsula of Antarctica. *Atmospheric Environment* 90, 10-15. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014001927>.
- Main, K. M., Kiviranta, H., Virtanen, H. E., Sundqvist, E., Tuomisto, J. T., Tuomisto, J., Vartiainen, T., Skakkebaek, N. E. und Toppari, J. (2007): Flame retardants in placenta and breast milk and cryptorchidism in newborn boys. *Environ Health Perspect* 115, 10, 1519-1526. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17938745>.

Malarvannan, G., Kunisue, T., Isobe, T., Sudaryanto, A., Takahashi, S., Prudente, M., Subramanian, A. und Tanabe, S. (2009): Organohalogen compounds in human breast milk from mothers living in Payatas and Malate, the Philippines: levels, accumulation kinetics and infant health risk. *Environ Pollut* 157, 6, 1924-1932. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19232797>.

Managaki, S., Enomoto, I. und Masunaga, S. (2012): Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment. *J Environ Monit* 14, 3, 901-907. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22286550>.

Managaki, S., Miyake, Y., Yokoyama, Y., Hondo, H., Masunaga, S., Nakai, S., Kobayashi, T., Kameya, T., Kimura, A., Nakarai, T., Oka, Y., Otani, H. und Miyake, A. (2009): Emission load of hexabromocyclododecane in Japan based on the substance flow analysis. *Organohalogen Compounds* 71.

Martinez, K., Austrui, J. R., Jover, E., Abalos, M., Rivera, J. und Abad, E. (2010): Assessment of the emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from an industrial area over a nearby town using a selective wind direction sampling device. *Environ Pollut* 158, 3, 764-769.

Marvin, C. H., Tomy, G. T., Alae, M. und Macinnis, G. (2006): Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments. *Chemosphere* 64, 2, 268-275. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16442148>.

McGoldrick, D. J. und Murphy, E. W. (2015): Concentration and distribution of contaminants in lake trout and walleye from the Laurentian Great Lakes (2008-2012). *Environ Pollut* <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26740246>.

Meeker, J. D., Johnson, P. I., Camann, D. und Hauser, R. (2009): Polybrominated diphenylether (PBDE) concentrations in house dust are related to hormone levels in men. *Sci Total Environ* 407, 10, 3425-3429. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19211133>.

Meng, X. Z., Duan, Y. P., Yang, C., Pan, Z. Y., Wen, Z. H. und Chen, L. (2011): Occurrence, sources, and inventory of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in soils from Chongming Island, the Yangtze River Delta (YRD). *Chemosphere* 82, 5, 725-731. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21111446>.

Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F. und Turrio-Baldassarri, L. (2007): Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere* 69, 3, 422-434.

Meyer, H. W., Frederiksen, M., Goen, T., Ebbelohj, N. E., Gunnarsen, L., Brauer, C., Kolarik, B., Muller, J. und Jacobsen, P. (2013): Plasma polychlorinated biphenyls in residents of 91 PCB-contaminated

and 108 non-contaminated dwellings-an exposure study. *Int J Hyg Environ Health* 216, 6, 755-762. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23571136>.

Miljeteig, C., Strøm, H., Gavrilov, M. V., Volkov, A., Jenssen, B. M. und Gabrielsen, G. W. (2009): High levels of contaminants in ivory gull *Pagophila eburnea* eggs from the Russian and Norwegian Arctic. *Environ Sci Technol* 43, <http://dx.doi.org/10.1021/es900490n>.

Miller, A., Elliott, J. E., Elliott, K. H., Guigueno, M. F., Wilson, L. K., Lee, S. und Idrissi, A. (2014): Spatial and temporal trends in brominated flame retardants in seabirds from the Pacific coast of Canada. *Environ Pollut* 195, 48-55. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25194271>.

Miller, A., Elliott, J. E., Elliott, K. H., Guigueno, M. F., Wilson, L. K., Lee, S. und Idrissi, A. (2015): Brominated flame retardant trends in aquatic birds from the Salish Sea region of the west coast of North America, including a mini-review of recent trends in marine and estuarine birds. *Sci Total Environ* 502, 60-69. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25241209>.

Minh, N. H., Isobe, T., Ueno, D., Matsumoto, K., Mine, M., Kajiwara, N., Takahashi, S. und Tanabe, S. (2007): Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environ Pollut* 148, 2, 409-417. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17291651>.

MOE_Survey (2010): 2010 Survey to Identify the Characteristics of Automotive Shredder Residue Summary.

Moeckel, C., Thomas, G. O., Barber, J. L. und Jones, K. C. (2008): Uptake and storage of PCBs by plant cuticles. *Environ Sci Technol* 42, 1, 100-105. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18350882>.

Morf, L. S., Taverna, R., Daxbeck, H. und Smutny, R. (2003): Selected polybrominated flame retardants PBDEs and TBBPA - Substance flow analysis. *Environmental Series No. 338*. Environmentally hazardous substances, .

Morf, L. S., Tremp, J., Gloor, R., Huber, Y., Stengele, M. und Zennegg, M. (2005): Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant. *Environ Sci Technol* 39, 22, 8691-8699. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16323764>.

Morf, Leo S., Buser, Andreas M. und Taverna, Ruedi (2008): Dynamic substance flow analysis as a valuable risk evaluation tool - A case study for brominated flame retardants as an example of potential endocrine disrupters.

Morris, S., Allchin, C. R., Zegers, B. N., Haftka, J. J., Boon, J. P., Belpaire, C., Leonards, P. E., Van Leeuwen, S. P. und De Boer, J. (2004): Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame

retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environ Sci Technol* 38, 21, 5497-5504.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15575264>.

Mueller, K. E., Mueller-Spitz, S. R., Henry, H. F., Vonderheide, A. P., Soman, R. S., Kinkle, B. K. und Shann, J. R. (2006): Fate of pentabrominated diphenylethers in soil: abiotic sorption, plant uptake, and the impact of interspecific plant interactions. *Environ Sci Technol* 40, 21, 6662-6667.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17144293>.

Muir, D., Stern, G. und Tomy, G. (2000): Chapter 8 Chlorinated Paraffins. Springer-Verlag Berlin Heidelberg .

Munsch, C., Marchand, P., Venisseau, A., Veyrand, B. und Zendong, Z. (2013): Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere* 91, 2, 233-240.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23375822>.

Nakari, T., Schultz, E., Sainio, P., Munne, P., Bachor, A., Kaj, L., Madsen, K. B., Manusadžianas, L., Mielzynska, D., Parkman, H., Pocevičiute, D., Pöllumäe, A., Strake, S., Volkov, E. und Zielonka, U. (2011): WP3 Innovative Approaches to chemicals control of hazardous substances WP3 final report. COHIBA Project, Institute, F. E..

Ni, H. G. und Zeng, H. (2013): HBCD and TBBPA in particulate phase of indoor air in Shenzhen, China. *Sci Total Environ* 458-460, 15-19. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23639907>.

Nizzetto, L., Pastore, C., Liu, X., Camporini, P., Stroppiana, D., Herbert, B., Boschetti, M., Zhang, G., Brivio, P. A., Jones, K. C. und Di Guardo, A. (2008): Accumulation parameters and seasonal trends for PCBs in temperate and boreal forest plant species. *Environ Sci Technol* 42, 16, 5911-5916.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18767644>.

NPCA, Norwegian Pollution Control Authority (2008): Undersøkelser av lettfraksjon fra fragmenteringsverk, utlek-kingstester 2008 (TA-2447/2008). Authority, N. P. C., .

Nunes, M., Vernisseau, A., Marchand, P., Le Bizec, B., Ramos, F. und Pardal, M. A. (2014): Distribution of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediment and plants from a contaminated salt marsh (Tejo estuary, Portugal). *Environ Sci Pollut Res Int* 21, 4, 2540-2549.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24085516>.

Osako, M., Kim, Y. J. und Sakai, S. (2004): Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere* 57, 10, 1571-1579.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15519402>.

- Palm, A., Cousins, I. T., Mackay, D., Tysklind, M., Metcalfe, C. und Alae, M. (2002): Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers. *Environ Pollut* 117, 2, 195-213. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11916035>.
- Passatore, L., Rossetti, S., Juwarkar, A. A. und Massacci, A. (2014): Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): state of knowledge and research perspectives. *J Hazard Mater* 278, 189-202. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24976127>.
- Peck, A. M., Pugh, R. S., Moors, A., Ellisor, M. B., Porter, B. J., Becker, P. R. und Kucklick, J. R. (2008): Hexabromocyclododecane in white-sided dolphins: temporal trend and stereoisomer distribution in tissues. *Environ Sci Technol* 42, 7, 2650-2655. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18505011>.
- Pernigotti, Denise, Belis, Claudio A. und Spanò, Luca (2016): SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. *Atmospheric Pollution Research* 7, 2, 307-314. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215000641>.
- Peter, H., Jung, S. und Roll, R. (1993): Ersatzstoffe für in Kondensatoren, Transformatoren und als Hydraulikflüssigkeiten im Untertagebergbau verwendete polychlorierte Biphenyle eine Zusammenstellung und Bewertung. UBA, Berlin.
- Peters, J. Andrew, Tomy, T. Gregg, Jones, Kevin C., Coleman, Peter und Stern, Gary A. (2000): Occurrence of C10–C13 polychlorinated n-alkanes in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 34, 19, 3085-3090. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099004793>.
- Pilke, A., Nakari, T., Schultz, E., Munne, P., Brorström-Lundén, E., Andersson, H., Mathan, C., Marscheider-Weidemann, F., Sild, K. K. und Durkin, M. (2012): How to control and manage hazardous substances in the Baltic Sea region? Final summary report of the COHIBA project. Institute, F. E..
- Pirard, C. und De Pauw, E. (2007): Absorption, disposition and excretion of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in chicken. *Chemosphere* 66, 2, 320-325. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16774779>.
- Piskorska-Pliszczyńska, J., Strucinski, P., Mikolajczyk, S., Maszewski, S., Rachubik, J. und Pajurek, M. (2016): Pentachlorophenol from an old henhouse as a dioxin source in eggs and related human exposure. *Environ Pollut* 208, Pt B, 404-412. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26566017>.
- Pocklington, D. (2015): Analytical report number: 15-80068-2, Analytical report number: 15-80068-2. ELVES.

Posner, S., Roos, S. und Olsson, E. (2010): Exploration of management options for HBCD. Swerea IVF Project report 10/11. Exploration of management options for HBCD. Swerea IVF Project report 10/11.

Potrykus, A., Milunov, M., Floredo, Y., Hofbauer, P. und Zotz, F. (2011): Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs. Final report. Service request under the framework contract No ENV.G.4/FRAU/2007/0066. Problemlösungen, B. f. i.

Potrykus, A., Milunov, M. und Weißenbacher, J. (2015): Ermittlung von potentiell POP-haltigen Abfällen und Recyclingstoffen - Ableitung von Grenzwerten. Texte | 34/2015, Umweltbundesamt, <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/ermittlung-von-potentiell-pop-haltigen-abfaellen>.

Priha, E., Hellman, S. und Sorvari, J. (2005): PCB contamination from polysulphide sealants in residential areas-exposure and risk assessment. *Chemosphere* 59, 4, 537-543. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15788176>.

Pulkrabova, J., Hradkova, P., Hajslova, J., Poustka, J., Napravnikova, M. und Polacek, V. (2009): Brominated flame retardants and other organochlorine pollutants in human adipose tissue samples from the Czech Republic. *Environ Int* 35, 1, 63-68. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18789823>.

Qiu, X. und Hites, R. A. (2007): Dechlorane plus and other flame retardants in tree bark from the northeastern United States. *Environ Sci Technol* 42, 1, 31-36. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18350871>.

Quass, U., Meyer, J. und Kuhlbusch, T. A. J. (2015): Zuordnung und Quantifizierung der Dioxineinträge auf dem Luftpfad mittels Betrachtung der emissionsseitigen und immissionsseitigen Kongenerenmuster. FKZ 371265 40702 .

Raff, J. D. und Hites, R. A. (2007). Insights into the atmospheric chemistry of polybrominated diphenylethers. 4th International Workshop on Brominated Flame Retardants, Amsterdam, The Netherlands, 24-27 April, 2007.

Rani, M., Shim, W. J. und Han, G. M. (2014): Hexabromocyclododecane in polystyrene based consumer products: An evidence of unregulated use. Elsevier B.V.

Rappe, C. (1994): Dioxin, patterns and source identification. *Dioxin, patterns and source identification. Fresenius J Anal Chem* 348, 1, 63-75.

Rappolder, M., Schroter-Kermani, C., Schadel, S., Waller, U. und Korner, W. (2007): Temporal trends and spatial distribution of PCDD, PCDF, and PCB in pine and spruce shoots. *Chemosphere* 67, 9, 1887-1896. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17222447>.

Remberger, M., Sternbeck, J., Palm, A., Kaj, L., Stromberg, K. und Brorstrom-Lunden, E. (2004): The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden. *Chemosphere* 54, 1, 9-21.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14559253>.

Remus, R., Aguado Monsonet, M. A., Roudier, S. und Delgado Sancho, L. (2013): Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control).

Ribbeck, F., Steffen, D., Post, D., Schneider, J., Günther, W. J. und Ross, W. (2012): Ergebnisse Niedersächsischer Untersuchungsprogramme zur Charakterisierung der Stoffgehalte von Dioxinen (PCDD/F) und dioxinähnlichen (dl-)PCB-Belastungen in Sedimenten, Schwebstoffen, Böden und der Luft. *GeoBerichte* 25, Hannover.

Rodenburg, L. A. und Meng, Q. (2013): Source apportionment of polychlorinated biphenyls in Chicago air from 1996 to 2007. *Environmental Science and Technology* 47, 8, 3774-3780.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23472634>.

Roosens, L., Abdallah, Mo. A. E. und Harrad, S. (2009): Exposure to hexabromocyclododecanes (HBCDs) via dust ingestion, but not diet, correlates with concentrations in human serum: preliminary results.

Roosens, L., Cornelis, C., D'Hollander, W., Bervoets, L., Reynders, H., Van Campenhout, K., Van Den Heuvel, R., Neels, H. und Covaci, A. (2010): Exposure of the Flemish population to brominated flame retardants: model and risk assessment. *Environ Int* 36, 4, 368-376.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20226530>.

RPA (2010): Evaluation of Possible Restrictions on Short Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs) Final Report. Non-Confidential Version.

Salamova, A. und Hites, R. A. (2011): Discontinued and alternative brominated flame retardants in the atmosphere and precipitation from the great lakes basin. *Environ Sci Technol* 45, 20, 8698-8706.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21942402>.

Santillo, D., Labunska, I., Davidson, H., Johnston, P., Strutt, M. und Knowles, O. (2003a): Consuming Chemicals-Hazardous chemicals in house dust as an indicator of chemical exposure in the home. *Laboratories*, G. R.

Santillo, D., Labunska, I., Fairley, M. und Johnston, P. (2003b): Consuming Chemicals 2-Hazardous chemicals in house dusts as indicators of chemical exposure in the home. *Laboratories*, G. R.

Schädel, S., Diemer, J., Köhler, J., Rupprich, A., Drexler, K.-J., Kostka-Rick, R. und Körner, W. (2009): Schredderanlagen und Abfalldeponien –relevante Sekundärquellen für dioxin-ähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe. Bayern, B. L. f. U. L.

Schechter, A., Haffner, D., Colacino, J., Patel, K., Papke, O., Opel, M. und Birnbaum, L. (2010): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecane (HBCD) in composite U.S. food samples. *Environ Health Perspect* 118, 3, 357-362. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20064778>.

Schechter, A., Szabo, D. T., Miller, J., Gent, T. L., Malik-Bass, N., Petersen, M., Paepke, O., Colacino, J. A., Hynan, L. S., Harris, T. R., Malla, S. und Birnbaum, L. S. (2012): Hexabromocyclododecane (HBCD) stereoisomers in U.S. food from Dallas, Texas. *Environ Health Perspect* 120, 9, 1260-1264. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22647707>.

Schlabach, M., Fjeld, E., Gundersen, H., Mariussen, E., Kjellberg, G. und Breivik, E. (2004): Brominated compounds: Analysis levels trends. Pollution of Lake Mjøsa by Brominated Flame Retardants. *Organohalogen Compd.* 66.

Schlabach, M., Mariussen, E., Borgen, A., Dye, C., Enge, E.-K., Steinnes, E., Green, N. und Mohn, H. (2002): Kartlegging av bromerte flammehemmere og klorerte parafiner Rapport 866/02, Kartlegging av bromerte flammehemmere og klorerte parafiner Rapport 866/02. NILU.

Schuster, J. K., Gioia, R., Breivik, K., Steinnes, E., Scheringer, M. und Jones, K. C. (2010): Trends in European background air reflect reductions in primary emissions of PCBs and PBDEs. *Environ Sci Technol* 44, 17, 6760-6766. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20677740>.

Schuster, J. K., Gioia, R., Moeckel, C., Agarwal, T., Bucheli, T. D., Breivik, K., Steinnes, E. und Jones, K. C. (2011): Has the burden and distribution of PCBs and PBDEs changed in European background soils between 1998 and 2008? Implications for sources and processes. *Environ Sci Technol* 45, 17, 7291-7297.

Searl, A. und Robertson, A. (2005): Workplace exposure to hexabromocyclododecane (HBCD) in the European Union. Report for the European Brominated Flame Retardant Industry Panel. IOM Consulting, Edinburgh.

Sellstrom, U., de Wit, C. A., Lundgren, N. und Tysklind, M. (2005): Effect of sewage-sludge application on concentrations of higher-brominated diphenyl ethers in soils and earthworms. *Environ Sci Technol* 39, 23, 9064-9070. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16382926>.

Sellström, U., Kierkegaard, A. und De Wit, C. (1998): Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish River. Wiley Periodicals, Inc., Hoboken.

Shanahan, C. E., Spak, S. N., Martinez, A. und Hornbuckle, K. C. (2015): Inventory of PCBs in Chicago and Opportunities for Reduction in Airborne Emissions and Human Exposure. *Environ Sci Technol* 49, 23, 13878-13888. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26440379>.

Simonich, S. L. und Hites, R. A. (1995): Organic pollutant accumulation in vegetation. *Organic pollutant accumulation in vegetation. Environ Sci Technol* 29, 12, 2905-2914. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22148195>.

Sjodin, A., Carlsson, H., Thuresson, K., Sjolín, S., Bergman, A. und Ostman, C. (2001): Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. *Environ Sci Technol* 35, 3, 448-454. <http://dx.doi.org/10.1021/es000077n>.

Soderstrom, G., Sellstrom, U., de Wit, C. A. und Tysklind, M. (2004): Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Environ Sci Technol* 38, 1, 127-132. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14740727>.

Sormo, E. G., Salmer, M. P., Jenssen, B. M., Hop, H., Baek, K., Kovacs, K. M., Lydersen, C., Falk-Petersen, S., Gabrielsen, G. W., Lie, E. und Skaare, J. U. (2006): Biomagnification of polybrominated diphenyl ether and hexabromocyclododecane flame retardants in the polar bear food chain in Svalbard, Norway. *Environ Toxicol Chem* 25, 9, 2502-2511. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16986806>.

Stapleton, H. M. (2006): Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in house dust following sunlight exposure.

Stapleton, H. M., Allen, J. G., Kelly, S. M., Konstantinov, A., Klosterhaus, S., Watkins, D., McClean, M. D. und Webster, T. F. (2008): Alternate and new brominated flame retardants detected in U.S. house dust. *Environ Sci Technol* 42, 18, 6910-6916. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18853808>.

Stapleton, H. M. und Dodder, N. G. (2008): Photodegradation of decabromodiphenyl ether in house dust by natural sunlight. *Environ Toxicol Chem* 27, 2, 306-312.

Stapleton, H. M., Dodder, N. G., Kucklick, J. R., Reddy, C. M., Schantz, M. M., Becker, P. R., Gulland, F., Porter, B. J. und Wise, S. A. (2006): Determination of HBCD, PBDEs and MeO-BDEs in California sea lions (*Zalophus californianus*) stranded between 1993 and 2003. *Mar Pollut Bull* 52, 5, 522-531. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16293266>.

Stapleton, H. M., Dodder, N. G., Offenberg, J. H., Schantz, M. M. und Wise, S. A. (2005): Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint. *Environ Sci Technol* 39, 4, 925-931. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15773463>.

Stevens, J. L., Northcott, G. L., Stern, G. A., Tomy, G. T. und Jones, K. C. (2003): PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. *Environ. Sci. Technol.* 37, 462-467.

Stiborová, H., Vrkoslavová, J., Zemanová, T., Pulkrabová, J., Hrádková, P., Hajšlová, J., Macková, M., Macek, T. und Demnerová, K. (2009). Plants – the possible source of polybrominated diphenyl ethers in food chain. Book of Abstracts of the 4th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis, November 4–6, 2009. Prague, Czech Republic. p. 228. <<http://www.rafa2009.eu>>.

Stöcklein, F., Gass, H. und Suritsch, N. (2016): POP- und Hg-Emissionen aus abfallwirtschaftlichen Anlagen Teilvorhaben zum Globalvorhaben „Überprüfung des Standes der Technik der Emissionen prioritärer Schadstoffe für einzelne Industriebranchen (Kleinfeuerungsanlagen und abfallwirtschaftliche Anlagen)“. UBA.

Stroh, K. (2008): Polychlorierte Biphenyle (PCB). UmweltWissen. Bayrisches Landesamt für Umwelt BLfU.

Stuart, Harrad, Ibarra, Catalina, Abdallah, Mohamed Abou-Elwafa, Boon, Rachel, Neels, Hugo und Covaci, Adrian (2008): Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: Causes of variability and implications for human exposure. *Environment International* 34, 8, 1170-1175.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412008000822>.

Stubbings, W. A., Kajiwarra, N., Takigami, H. und Harrad, S. (2016): Leaching behaviour of hexabromocyclododecane from treated curtains. *Chemosphere* 144, 2091-2096.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26583291>.

Sundahl, M., Sikander, E., Ek-Olausson, B., Hjorthage, A., Rosell, L. und Tornevall, M. (1999): Determinations of PCB within a project to develop cleanup methods for PCB-containing elastic sealant used in outdoor joints between concrete blocks in buildings. *J Environ Monit* 1, 4, 383-387.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11529141>.

Sverko, E., Tomy, G. T., Reiner, E. J., Li, Y. F., McCarry, B. E., Arnot, J. A., Law, R. J. und Hites, R. A. (2011): Dechlorane plus and related compounds in the environment: a review. *Environ Sci Technol* 45, 12, 5088-5098. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21574656>.

Takasuga, T., Kumar, K. S., Noma, Y. und Sakai, S. (2005): Chemical characterization of polychlorinated biphenyls, -dibenzo-p-dioxins, and -dibenzofurans in technical Kanechlor PCB formulations in Japan. *Arch Environ Contam Toxicol* 49, 3, 385-395.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16170452>.

Takasuga, T., Senthilkumar, K., Matsumura, T., Shiozaki, K. und Sakai, S. (2006): Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62, 3, 469-484. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15946725>.

Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y., Ishikawa, Y., Sunami, M. und Sakai, S. (2009a): Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. *Environ Int* 35, 4, 688-693. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19185920>.

Takigami, H., Suzuki, G., Hirai, Y. und Sakai, S. (2009b): Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan. *Chemosphere* 76, 2, 270-277. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19361833>.

Takigami, H., Watanabe, M. und Kajiwara, N. (2014): Destruction behavior of hexabromocyclododecanes during incineration of solid waste containing expanded and extruded polystyrene insulation foams. *Chemosphere* 116, 24-33. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514001738>.

Tanabe, S. (2008): Temporal trends of brominated flame retardants in coastal waters of Japan and South China: retrospective monitoring study using archived samples from es-Bank, Ehime University, Japan. *Mar Pollut Bull* 57, 6-12, 267-274. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18282585>.

Tang, B., Zeng, Y. H., Luo, X. J., Zheng, X. B. und Mai, B. X. (2015): Bioaccumulative characteristics of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecanes in multi-tissues of prey and predator fish from an e-waste site, South China. *Environ Sci Pollut Res Int* 22, 16, 12011-12017. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25874430>.

Tang, Z., Huang, Q., Cheng, J., Yang, Y., Yang, J., Guo, W., Nie, Z., Zeng, N. und Jin, L. (2014): Polybrominated diphenyl ethers in soils, sediments, and human hair in a plastic waste recycling area: a neglected heavily polluted area. *Environ Sci Technol* 48, 3, 1508-1516. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es404905u>.

TEGEWA (2013): Persönliche Kommunikation mit TEGEWA, Vorkommen von SCCP in Textilien, August 2013.

ter Schure, Arnout F. H., Agrell, Cecilia, Bokenstrand, Alma, Sveder, Jeanette, Larsson, Per und Zegers, Bart N. (2004): Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: atmospheric deposition. *Atmospheric Environment* 38, 30, 5149-5155. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004005060>.

Thomsen, C., Molander, P. und Daae, H. (2007): Occupational exposure to Hexabromocyclododecane at an industrial plant. <http://hdl.handle.net/11250/292436>.

Tomy, G. T., Budakowski, W., Halldorson, T., Whittle, D. M., Keir, M. J., Marvin, C., MacInnis, G. und Alae, M. (2004): Biomagnification of alpha- and gamma-hexabromocyclododecane isomers in a Lake Ontario food web. *Environ Sci Technol* 38, 8, 2298-2303.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15116833>.

Tomy, G. T., Pleskach, K., Oswald, T., Halldorson, T., Helm, P. A., MacInnis, G. und Marvin, C. H. (2008): Enantioselective bioaccumulation of hexabromocyclododecane and congener-specific accumulation of brominated diphenyl ethers in an eastern Canadian Arctic marine food web. *Environ Sci Technol* 42, 10, 3634-3639. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18546701>.

Tseng, L. H., Li, M. H., Tsai, S. S., Lee, C. W., Pan, M. H., Yao, W. J. und Hsu, P. C. (2008): Developmental exposure to decabromodiphenyl ether (PBDE 209): effects on thyroid hormone and hepatic enzyme activity in male mouse offspring. *Chemosphere* 70, 4, 640-647.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17698168>.

Tue, N. M., Sudaryanto, A., Minh, T. B., Isobe, T., Takahashi, S., Viet, P. H. und Tanabe, S. (2010): Accumulation of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in breast milk from women living in Vietnamese e-waste recycling sites. *Sci Total Environ* 408, 9, 2155-2162.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20116831>.

Turrio-Baldassarri, L., Abate, V., Alivernini, S., Battistelli, C. L., Carasi, S., Casella, M., Iacovella, N., Iamiceli, A. L., Indelicato, A., Scarcella, C. und La Rocca, C. (2007): A study on PCB, PCDD/PCDF industrial contamination in a mixed urban-agricultural area significantly affecting the food chain and the human exposure. Part I: soil and feed. *Chemosphere* 67, 9, 1822-1830.

Turyk, M. E., Persky, V. W., Imm, P., Knobeloch, L., Chatterton, R. und Anderson, H. A. (2008): Hormone disruption by PBDEs in adult male sport fish consumers. *Environ Health Perspect* 116, 12, 1635-1641. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19079713>.

UBA (2015a): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen (Persistente Organische Schadstoffe, engl: POPs). 1990 - 2013. Endstand: 03.02.2015. Umweltbundesamt, Dessau.

UBA, Umweltbundesamt (2008): Bromierte Flammschutzmittel: Schutzengel mit schlechten Eigenschaften? Über Nutzen, Risiken und Ersatzstoffe informiert ein neues Hintergrundpapier des Umweltbundesamtes. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. Presseinformation 20/08.
<https://www.umweltbundesamt.de/presse/presseinformationen/bromierte-flammschutzmittel-schutzengel-schlechten>.

UBA, Umweltbundesamt (2015b): POP- und PCB-haltige Abfälle: PCB-haltige Geräte in Deutschland. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/abfall-ressourcen/abfallwirtschaft/abfallarten/gefaehrliche-abfaelle/pop-pcb-haltige-abfaelle>. 20.01.2016.

Ueno, D., Alae, M., Marvin, C., Muir, D. C., Macinnis, G., Reiner, E., Crozier, P., Furdui, V. I., Subramanian, A., Fillmann, G., Lam, P. K., Zheng, G. J., Muchtar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K. H. und Tanabe, S. (2006): Distribution and transportability of hexabromocyclododecane (HBCD) in the Asia-Pacific region using skipjack tuna as a bioindicator. *Environ Pollut* 144, 1, 238-247. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16504358>.

Uhlig, S. , Simon, K. , Schick, N., Köhler, S., Rothmaler, D. und mbH, Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik (2002): Entwicklung statistischer Verfahren für Ringversuche, Methodvalidierung und Auswertung von marinen Daten Teilvorhaben II: Zusammenstellung und Bewertung von statistischen Verfahren zur Auswertung von biologischen und chemischen Daten in der MUDAB. Forschungsbericht 298 25 235, UBA-FB 000285. UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT.

Umlauf, Gunther, Bidoglio, Giovanni, Christoph, Eugen H., Kampheus, Josef, Krüger, Frank, Landmann, Dietrich, Schulz, Ann Johanna, Schwartz, René, Severin, Karl, Stachel, Burkhard und Stehr, Dorit (2005): The Situation of PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs after the Flooding of River Elbe and Mulde in 2002. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 33, 5, 543-554. <http://dx.doi.org/10.1002/ahch.200400597>.

UNEP, United Nations Environment Programme (2006a): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting (2006): Risk profile on commercial pentabromodiphenyl ether. UNEP/POPS/POPRC.2/7.

UNEP, United Nations Environment Programme (2006b): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Risk profile on commercial pentabromodiphenyl ether. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1.

UNEP, United Nations Environment Programme (2007): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting (2007): Risk profile on commercial octabromodiphenyl ether. . UNEP/POPS/POPRC.3/14.

UNEP, United Nations Environment Programme (2010a): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting (2010): Draft risk profile on hexabromocyclododecane. UNEP/POPS/POPRC.6/10.

UNEP, United Nations Environment Programme (2010b): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting (2010): Supporting document for the draft risk profile on short-chained chlorinated paraffins. UNEP/POPS/POPRC.6/INF/15.

UNEP, United Nations Environment Programme (2010c): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting Addendum Risk profile on hexabromocyclododecane. UNEP/POPS/POPRC.6/13/Add.2.

UNEP, United Nations Environment Programme (2012a): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting (2012): Risk profile on chlorinated naphthalenes. UNEP/POPS/POPRC.8/16/Add.1.

UNEP, United Nations Environment Programme (2012b): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eighth meeting (2012): Risk profile on hexachlorobutadiene. UNEP/POPS/POPRC.8/16/Add.2.

UNEP, United Nations Environment Programme (2014a): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its tenth meeting - Risk profile on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE). UNEP.

UNEP, United Nations Environment Programme (2014b): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its tenth meeting (2014): Supporting Information related to the draft risk profile on decabromodiphenyl ether. UNEP/POPS/POPRC.10/INF/5.

UNEP, United Nations Environment Programme (2015a): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eleventh meeting (2015), Addendum: Risk management evaluation of decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE). UNEP/POPS/POPRC.11/10/Add.1.

UNEP, United Nations Environment Programme (2015b): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its eleventh meeting (2015): Draft risk profile on short-chain chlorinated paraffins. UNEP/POPS/POPRC.11/4.

UNEP, United Nations Environment Programme (2015c): Review of world-wide measurements of short-chain chlorinated paraffins (SCCP) in environmental samples and in humans. Additional information on short-chained chlorinated paraffins, Review of world-wide measurements of short-chain chlorinated paraffins (SCCP) in environmental samples and in humans. Additional information on short-chained chlorinated paraffins.

Utermann, J., Giese, E. und Dauert, U. (2014). dl-PCB: Transfer Luft – Boden – Pflanze (- Tier). Vortrag im Fachgespräch Eintragungspfade von PCB in Rindfleisch. BMUB.

Van Leeuwen, S. P. J. und De Boer, J. (2008): Brominated flame retardants in fish and shellfish – levels and contribution of fish consumption to dietary exposure of Dutch citizens to HBCD. WILEY-VCH Verlag, Weinheim.

Van Leeuwen, S. P. J., Van Velzen, M. J. M., Swart, C. P., Van der Veen, I., Traag, W. A. und De Boer, J. (2009): Response to "Comment on Halogenated Contaminants in Farmed Salmon Trout Tilapia Pangasius and Shrimp". *Environ. Sci. Technol.* 43, 7586-7587.

VECAP, The Voluntary Emissions Control Action Programme (2014): Managing emissions of polymer additives. European Progress Report 2014.

Venier, Marta und Hites, Ronald A. (2008): Atmospheric Deposition of PBDEs to the Great Lakes Featuring a Monte Carlo Analysis of Errors. *Environmental Science & Technology* 42, 24, 9058-9064. <http://dx.doi.org/10.1021/es8008985>.

Vieth, B., Rüdiger, T., Ostermann, B. und Mielke, H. (2005): Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE). *UFOPLAN FZ* 20261218/03, Berlin.

Vonderheide, A. P., Mueller, K. E., Meija, J. und Welsh, G. L. (2008): Polybrominated diphenyl ethers: causes for concern and knowledge gaps regarding environmental distribution, fate and toxicity. *Sci Total Environ* 400, 1-3, 425-436. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18571221>.

Vorkamp, K., Bossi, R., Bester, K., Bollmann, U. E. und Boutrup, S. (2014): New priority substances of the European Water Framework Directive: biocides, pesticides and brominated flame retardants in the aquatic environment of Denmark. *Sci Total Environ* 470-471, 459-468. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24148321>.

Vorkamp, K., Bossi, R., Riget, F. F., Skov, H., Sonne, C. und Dietz, R. (2015): Novel brominated flame retardants and dechlorane plus in Greenland air and biota. *Environ Pollut* 196, 284-291. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25463724>.

Vrkoslavova, J., Demnerova, K., Mackova, M., Zemanova, T., Macek, T., Hajslova, J., Pulkrabova, J., Hradkova, P. und Stiborova, H. (2010): Absorption and translocation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by plants from contaminated sewage sludge. *Chemosphere* 81, 3, 381-386. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20684973>.

VSI, Verband Schmierstoffindustrie (2013): Persönliche Kommunikation mit Verband Schmierstoffindustrie (VSI), Informationen zu SCCP- und MCCP-haltigen Kühlschmierstoffen, August 2013.

Wang, T., Han, S., Ruan, T., Wang, Y., Feng, J. und Jiang, G. (2013): Spatial distribution and inter-year variation of hexabromocyclododecane (HBCD) and tris-(2,3-dibromopropyl) isocyanurate (TBC) in farm soils at a peri-urban region. *Chemosphere* 90, 2, 182-187. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22818088>.

Wang, T., Han, S., Yuan, B., Zeng, L., Li, Y., Wang, Y. und Jiang, G. (2012): Summer-winter concentrations and gas-particle partitioning of short chain chlorinated paraffins in the atmosphere of an urban setting. *Environ Pollut* 171, 38-45. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22868345>.

Wang, Thanh, Yu, Junchao, Han, Shanlong, Wang, Yawei und Jiang, Guibin (2015): Levels of short chain chlorinated paraffins in pine needles and bark and their vegetation-air partitioning in urban areas. *Environmental Pollution* 196, 309-312. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749114004485>.

Watanabe, I. und Sakai, S. (2003): Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environ Int* 29, 6, 665-682. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12850086>.

Watson, A., Weber, R. und Webster, T. (2010): Technical review of the implications of recycling commercial penta and octabromodiphenyl ethers. Draft. Published in UNEP/POPS/POPRC.6/2.

Weber, R., Ballschmiter, K., Kamphues, J., Hollert, H. und Moch, K. (2014): Ursachen erhöhter Gehalte von dl-PCB von Rindfleisch aus extensiver Haltung. Fachgespräch „Eintragspfade von PCB in Rindfleisch – Stand des Wissens und Schlussfolgerungen“ Bonn 03. Juni 2014.

Weber, R., Gaus, C., Tysklind, M., Johnston, P., Forter, M., Hollert, H., Heinisch, E., Holoubek, I., Lloyd-Smith, M., Masunaga, S., Moccarelli, P., Santillo, D., Seike, N., Symons, R., Torres, J. P., Verta, M., Varbelow, G., Vijgen, J., Watson, A., Costner, P., Woelz, J., Wycisk, P. und Zennegg, M. (2008): Dioxin- and POP-contaminated sites--contemporary and future relevance and challenges: overview on background, aims and scope of the series. *Environ Sci Pollut Res Int* 15, 5, 363-393. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18597132>.

Weber, R., Hollert, H., Kamphues, J., Ballschmiter, K., Blepp, M. und Herold, C. (2015): Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung. FKZ 3712 65 407 01. 528. http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/doku_114_2015_analyse_und_trendabschaetzung_der_belastung.pdf.

Weimann, K., Matyschik, J., Adam, C., Schulz, T., Linß, E. und Müller, A. (2013): Optimierung des Rückbaus/Abbaus von Gebäuden zur Rückgewinnung und Aufbereitung von Baustoffen unter Schadstoffentfrachtung (insbes. Sulfat) des RC-Materials sowie ökobilanzieller Vergleich von Primär- und Sekundärrohstoffeinsatz inkl. Wiederverwertung.

Wilford, B. H., Shoeib, M., Harner, T., Zhu, J. und Jones, K. C. (2005): Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environ Sci Technol* 39, 18, 7027-7035. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16201626>.

Wongphatarakul, V., Friedlander, S. K. und Pinto, J. P. (1998): A comparative study of PM_{2.5} ambient aerosol chemical databases. *Journal of Aerosol Science* 29, S115-S116.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850298001645>.

Wu, T., Huang, H. und Zhang, S. (2015): Accumulation and phytotoxicity of technical hexabromocyclododecane in maize. *J Environ Sci (China)* 42, 97-104.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27090699>.

Xian, Q., Ramu, K., Isobe, T., Sudaryanto, A., Liu, X., Gao, Z., Takahashi, S., Yu, H. und Tanabe, S. (2008): Levels and body distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in freshwater fishes from the Yangtze River, China. *Chemosphere* 71, 2, 268-276. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17980898>.

Yang, C., Harrad, S., Abdallah, M. A., Desborough, J., Rose, N. L., Turner, S. D., Davidson, T. A. und Goldsmith, B. (2014): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in English freshwater lakes, 2008-2012. *Chemosphere* 110, 41-47. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24880597>.

Yang, C., Rose, N. L., Turner, S. D., Yang, H., Goldsmith, B., Losada, S., Barber, J. L. und Harrad, S. (2016): Hexabromocyclododecanes, polybrominated diphenyl ethers, and polychlorinated biphenyls in radiometrically dated sediment cores from English lakes, ~1950-present. *Sci Total Environ* 541, 721-728. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26433331>.

Yu, Z., Chen, L., Mai, B., Wu, M., Sheng, G., Fu, J. und Peng, P. (2008): Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the atmosphere of an urban city in South China. *Environ Sci Technol* 42, 11, 3996-4001. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18589957>.

Zegers, B. N., Mets, A., Van Bommel, R., Minkenberg, C., Hamers, T., Kamstra, J. H., Pierce, G. J. und Boon, J. P. (2005): Levels of hexabromocyclododecane in harbor porpoises and common dolphins from western European seas, with evidence for stereoisomer-specific biotransformation by cytochrome p450. *Environ Sci Technol* 39, 7, 2095-2100.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15871242>.

Zennegg, M., Kohler, M., Hartmann, P. C., Sturm, M., Gujer, E., Schmid, P., Gerecke, A. C., Heeb, N. V., Kohler, H. P. und Giger, W. (2007): The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere* 67, 9, 1754-1761.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17207517>.

Zennegg, M., Munoz, M., Schmid, P. und Gerecke, A. C. (2013): Temporal trends of persistent organic pollutants in digested sewage sludge (1993-2012). *Environ Int* 60, 202-208.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24071021>.

Zhang, K., Huang, J., Wang, H., Liu, K., Yu, G., Deng, S. und Wang, B. (2014a): Mechanochemical degradation of hexabromocyclododecane and approaches for the remediation of its contaminated soil. *Chemosphere* 116, 40-45. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24613442>.

Zhang, X., Diamond, M. L., Robson, M. und Harrad, S. (2011): Sources, emissions, and fate of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls indoors in Toronto, Canada. *Environ Sci Technol* 45, 8, 3268-3274. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21413794>.

Zhang, Z. L., Leith, C., Rhind, S. M., Kerr, C., Osprey, M., Kyle, C., Coull, M., Thomson, C., Green, G., Maderova, L. und McKenzie, C. (2014): Long term temporal and spatial changes in the distribution of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Scottish soils. *Sci Total Environ* 468-469, 158-164. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24012902>.

Zhu, Z. C., Chen, S. J., Zheng, J., Tian, M., Feng, A. H., Luo, X. J. und Mai, B. X. (2014): Occurrence of brominated flame retardants (BFRs), organochlorine pesticides (OCPs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils in a BFR-manufacturing region of North China. *Sci Total Environ* 481, 47-54. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24576782>.