

TEXTE

111/2020

Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen nicht- technischer PCB- Kongenerere und DecaBDE

Abschlussbericht

TEXTE 111/2020

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717 35 343 0

FB000327

Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen nicht-technischer PCB- Kongenere und DecaBDE

Abschlussbericht

von

Alexander Potrykus, Dr. Miriam Schöpel, Carina
Broneder, Margit Kühnl, Maria Burgstaller
Ramboll Deutschland GmbH, München


Dr. Martin Schlummer, Ludwig Gruber, David Bauer
Fraunhofer IVV, Freising


Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

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

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Ramboll Deutschland GmbH
Werinherstraße 79
81541 München

Abschlussdatum:

März 2020
August 2021 - Quellenangaben ergänzt

Redaktion:

Fachgebiet III 1.5 Kommunale Abfallwirtschaft, Gefährliche Abfälle, Anlaufstelle Basler
Übereinkommen
Mareike Röhreich

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, August 2021

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen nicht-technischer PCB-Kongenere und DecaBDE

Um die Risiken für Mensch und Umwelt abschätzen zu können, besteht Forschungsbedarf zur Identifizierung, Quantifizierung und Bewertung des Vorkommens nicht-technischer polychlorierter Biphenyle (PCB) Kongenere bzw. von Decabromdiphenylether (DecaBDE) in Erzeugnissen und Abfällen.

Vor diesem Hintergrund hat das Umweltbundesamt das Forschungsvorhaben mit dem Titel „Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen nicht-technischer PCB-Kongenere und DecaBDE“ initiiert. Das Projekt dient der Identifizierung von Erzeugnissen, Prozessen und Mechanismen, durch die es zu ungewollter Bildung von PCB kommen kann, sowie die Ermittlung und Beprobung entsprechender Abfallströme. Zudem wird das Vorkommen von DecaBDE in Abfällen untersucht. Forschungsbedarf ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, dass DecaBDE auf der 8. Vertragsstaatenkonferenz des Stockholmer Übereinkommens als persistenter organischer Schadstoff in Anhang A (Eliminierung) aufgenommen wurde.

Hierzu werden aktuelle Informationen aus der Literatur dargestellt und es wurden gezielte Labormessungen von repräsentativen Proben aus relevanten Abfällen, welche nicht-technische PCB-Kongenere und/oder DecaBDE enthalten könnten durchgeführt.

Auf der Grundlage der Ergebnisse sollen die Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abgeschätzt, sowie Vorschläge zur Grenzwertsetzung¹ und zu möglichen Entsorgungswegen gemacht werden.

Abstract: Title

In order to assess the risks for humans and the environment, there is a need for research to identify, quantify and evaluate the presence of non-technical polychlorinated biphenyl (PCBs) congeners and decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in products and wastes.

Against this background, the Federal Environment Agency initiated the research project titled "Investigation of waste for the presence of non-technical PCB congeners and DecaBDE". The project aims to identify products, processes and mechanisms that may lead to the unintentional formation of PCBs and to identify and sample appropriate waste streams. The presence of decaBDE in waste is also being investigated. A need for research arises in particular from the fact that decaBDE was included as a persistent organic pollutant in Annex A (elimination) at the 8th Conference of the Parties to the Stockholm Convention.

For this purpose, current information from literature is presented and specific laboratory measurements of representative samples from relevant wastes that may contain non-technical PCB congeners and/or DecaBDE were performed.

On the basis of the results, the risks for humans and the environment as well as the effects on waste management are to be assessed, and proposals made for setting limit values² and possible disposal routes.

¹ Unterer POP-Grenzwert (UPGW) nach Anhang IV der EU-POP-Verordnung für DecaBDE

² Lower POP limit value (UPGW) according to Annex IV of the EU POP Regulation for DecaBDE

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	10
Tabellenverzeichnis	12
Abkürzungsverzeichnis.....	15
Zusammenfassung.....	19
Summary	34
1 Hintergrund und Zielsetzung.....	48
1.1 Hintergrund.....	48
1.2 Gesetzlicher Hintergrund.....	50
1.2.1 Chemikalienverbotsverordnung	50
1.2.2 EU-POP-Verordnung	51
1.3 Zielsetzung	51
2 Recherche und Messergebnisse zum Vorkommen nicht-technischer PCB.....	53
2.1 Identifizierung der benötigten Daten und Datenquellen	53
2.2 Literatur- und Datenbankrecherche	55
2.2.1 Organische Pigmente.....	56
2.2.1.1 Allgemein	56
2.2.1.2 Azopigmente.....	57
2.2.1.3 Polyzyklische Pigmente.....	58
2.2.1.4 Synthese der organischen Pigmente	59
2.2.1.5 Nomenklatur der Pigmente	60
2.2.1.6 Hinweise aus der Literatur zum Vorkommen unbeabsichtigt entstandener PCB in Pigmenten und deren Anwendungsbereiche	60
2.2.1.7 Herstellung und Verwendung der relevanten Pigmente.....	64
2.2.2 Silikonbasierte Klebstoffe und Silikongummi	68
2.2.2.1 Allgemeines.....	68
2.2.2.2 Literaturhinweis zum Vorkommen unbeabsichtigt entstandener PCB-Kongenere in Sili-kongummi und silikonbasierten Klebstoffen	68
2.2.2.3 Herstellung und Verwendung der relevanten silikonbasierten Materialien.....	70
2.2.3 Chlorierte Paraffine.....	70
2.2.3.1 Allgemeines.....	70
2.2.3.2 Literaturrecherche zum Vorkommen unbeabsichtigt gebildeter PCB-Kongenere in chlorierten Paraffinen.....	71
2.2.3.3 Herstellung und Verwendung der relevanten chlorierten Paraffine.....	71

2.2.4	Pestizide	72
2.2.4.1	Allgemeines.....	72
2.2.4.2	Literaturhinweis zum Vorkommen unbeabsichtigt entstandener PCB in Pestiziden...	72
2.2.4.3	Herstellung und Verwendung der relevanten Pestizide.....	73
2.2.5	Erklärung für die unbeabsichtigte Entstehung von PCB	74
2.2.5.1	Herstellung organischer Pigmente	74
2.2.5.2	Herstellung von chlorierten Paraffinen	77
2.2.5.3	Biologischer Abbau von Azopigmenten bzw. von hochchlorierten zu niederchlorierten PCB.....	77
2.2.6	Zusammenfassung	79
2.3	Identifizierung relevanter Abfallströme aufgrund der Recherchen und Identifizierung von mit nicht-technischen PCB-belasteten Abfallströmen.....	84
2.3.1	Papier, Pappe und Kartonage	88
2.3.2	Kunststoffe	90
2.3.3	Textilien.....	93
2.3.4	Druckerfarben.....	94
2.3.5	Pigmente, Farben.....	95
2.3.6	Lacke	98
2.3.7	Gummi.....	99
2.4	Chemische Analysen und Messergebnisse PCB	100
2.4.1	Probenvorbereitung und Extraktion	100
2.4.1.1	Clean-up.....	101
2.4.1.2	Instrumentelle Analytik	101
2.4.2	Qualitätssicherung	101
2.4.3	Ergebnisse der PCB-Messungen.....	101
2.4.3.1	Organische (Azo)-Pigmente als mögliche Quelle.....	102
2.4.3.2	Blaue Pigmente (CuPc).....	109
2.4.3.3	Chlorophenylsilane, Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid und SCCPs als mögliche Quelle.....	109
2.5	Diskussion und Fazit.....	110
2.5.1	Ergebnisse Abschlussfachgespräch.....	112
2.5.2	Diskussion	114
2.5.3	Fazit.....	117
3	Untersuchung zum Vorkommen von DecaBDE in Abfällen.....	118
3.1	Hintergründe, Material- und Stoffflüsse.....	120

3.1.1	Chemische Charakterisierung	120
3.1.2	Gesetzlicher Hintergrund.....	122
3.1.2.1	Abfallbehandlung.....	122
3.1.2.2	Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung	126
3.1.2.3	Einstufung gemäß CLP-Verordnung.....	128
3.1.3	Herstellung, Verwendung und Trends	129
3.1.4	Auswahl der relevanten Vorkommen.....	134
3.1.4.1	Elektroaltgeräte	134
3.1.4.2	Altfahrzeuge (ELV)	149
3.1.4.3	Bausektor	159
3.1.4.4	Textilien und Möbel.....	164
3.1.4.5	Andere Abfallströme.....	168
3.1.4.6	Schlussfolgerung	171
3.2	Chemische Analysen und Messergebnisse DecaBDE.....	173
3.2.1	Probenvorbereitung und Extraktion	173
3.2.1.1	Clean-up.....	173
3.2.1.2	Instrumentelle Analytik	173
3.2.2	Qualitätssicherung.....	173
3.2.3	Ergebnisse der DecaBDE-Messungen	173
3.3	Risikoabschätzung.....	174
3.3.1	Übersicht der relevanten Bereiche	174
3.3.2	Risikoabschätzung.....	174
3.4	Szenarien und Evaluierung der Begrenzungskriterien für DecaBDE.....	179
3.4.1	Prognose der zukünftigen Entwicklung	180
3.4.2	Szenarien für realistische Grenzwerte und deren Auswirkung auf Entsorgungswege... 182	
3.4.3	Evaluierung der unteren Begrenzungskriterien.....	184
3.4.3.1	(A) Analyseverfahren	184
3.4.3.2	(H) Hintergrundkontamination	187
3.4.3.3	(BV) Beseitigungs- und Verwertungskapazitäten	187
3.4.3.4	(W) Wirtschaftliche Auswirkungen.....	190
3.4.4	Evaluierung der oberen Begrenzungskriterien.....	193
3.4.4.1	(GW) Grenzwerte.....	193
3.4.4.2	(UG) Mögliche Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen	193
3.4.5	Ergebnisse der Evaluierung der unteren und oberen Begrenzungskriterien	196

4	Diskussion zur Empfehlung für Grenzwerte und Verwertungs- und Beseitigungswege.....	198
4.1	Ergebnisse Abschlussfachgespräch.....	198
4.2	Empfehlungen für Grenzwerte	199
4.2.1	Hintergrund.....	199
4.2.2	Evaluierung der Begrenzungskriterien.....	199
4.2.2.1	(A) Analyseverfahren	200
4.2.2.2	(W) Wirtschaftliche Auswirkungen.....	201
4.2.2.3	(GW) Grenzwert.....	201
4.2.3	Diskussion der Empfehlung.....	201
4.2.3.1	Überlegungen zur Machbarkeit	202
4.3	Empfehlungen für Verwertungs- und Beseitigungswege	205
4.3.1	Elektro- und Elektronik-Altgeräte	205
4.3.1.1	Recycling	205
4.3.1.2	Ablagerung.....	206
4.3.2	Kunststoffe und Textilien aus Altfahrzeugen.....	207
4.3.2.1	Recycling	207
4.3.2.2	Ablagerung der ELV SLF auf Deponien.....	207
4.3.2.3	Export von Gebrauchtwagen	207
4.3.3	Abfall aus dem Bausektor	208
4.3.3.1	EAG, ELVs und Abfälle aus dem Bauwesen.....	208
5	Quellenverzeichnis	209
	Anhänge	siehe separates Dokument

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Balkendiagramm in welchem die gefundenen PCB-11 Konzentrationen gegen die Probenbezeichnung aufgetragen ist. In einem weiteren Bildausschnitt ist das getestete Pigment als Bild gezeigt.	24
Abbildung 2:	PCB-Grundstruktur	48
Abbildung 3:	Struktur von PCB-11 (3,3'-Dichlorbiphenyl)	49
Abbildung 4:	Ausgewählte PCB Kongenerere die im Fokus des Vorhabens stehen	53
Abbildung 5:	Die Untergruppen der synthetischen organischen Pigmente: Polycyclische (hier als Beispiel Kupferphthalocyanin gezeigt) - und Azo-Pigmente (hier Pigment Yellow 12).....	57
Abbildung 6:	Das Tautomergleichgewicht der Azofarbstoffe (hier Azoviolett als Beispiel gezeigt), welches auf der Keto-Form liegt (rechts).	57
Abbildung 7:	Die beiden Untergruppen der Azo-Pigmente: Mono-Azo- und Di-Azo-Pigmente. Die wichtigsten Azopigmente sind Diarylidpigmente. Diese können auf 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB basieren.	58
Abbildung 8:	Strukturformeln der CuPc-Pigmente (PB 15 und PG 7).	59
Abbildung 9:	PCB-Kongenerere in 15 untersuchten Pigmenten	61
Abbildung 10:	Vorkommen von PCB-11 in Konsumgütern	61
Abbildung 11:	PCB-Kongenerere in Proben verschiedener Gelbpigmente (ng/g)	62
Abbildung 12:	Unbeabsichtigt gebildete PCB in Pigmenten	63
Abbildung 13:	Chemische Struktur von Bis(2,4-Dichlorbenzoyl)peroxid.....	69
Abbildung 14:	Übersicht über die chemischen Strukturformeln aller Pestizide, die in Verbindung mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden.....	73
Abbildung 15:	Unbeabsichtigte PCB-Bildung bei der Herstellung von Azopigmenten	75
Abbildung 16:	Unbeabsichtigte PCB-Bildung im Herstellungsprozess von Phthalocyanintyp-Pigmenten	75
Abbildung 17:	Unbeabsichtigte Entstehung von PCB-11 und PCB-52 aus Intermediaten der Azo- und Phthalocyanin-Pigmentherstellung	76
Abbildung 18:	Chemische Struktur von Pigment Gelb 12.....	76
Abbildung 19:	Unbeabsichtigte Entstehung von PCB bei der Herstellung von Chlorophenylsilanen.....	77
Abbildung 20:	Chemische Struktur von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid.....	77
Abbildung 21:	Reaktionsweg der Dechlorierung von höherchlorierten PCB zu niederchlorierten PCB (Bedard 2014)	78

Abbildung 22:	Chemische Struktur von Pigment Gelb 12.....	82
Abbildung 23:	Mögliche unbeabsichtigte Entstehung von verschiedenen PCB-Kongeneren im Herstellungsprozess von Diarylidbasierten Azopigmenten.	83
Abbildung 24:	Vereinfachter Lebensweg von Pigmenten sowie Farben, Lacke und bedruckter Erzeugnisse	87
Abbildung 25:	Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Pigmentproben.....	104
Abbildung 26:	Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Tintenkonzentrat, Toner und De-inking Schlamm.	106
Abbildung 27:	Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Künstlerbedarf.....	107
Abbildung 28:	Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus gelbbgedruckten Zeitungsseiten	108
Abbildung 29:	Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Plastiktüten, PVC, HDPE	109
Abbildung 30:	Balkendiagramm in welchem die gefundenen PCB-11 Konzentrationen gegen die Probenbezeichnung aufgetragen ist. In einem weiteren Bildausschnitt ist das getestete Pigment als Bild gezeigt.	112
Abbildung 31:	Allgemeine Strukturformel von PBDEs und von DecaBDE (BDE 209).....	121
Abbildung 32:	Abbauwege von DecaBDE	121
Abbildung 33:	Stoffflussdiagramm für den c-DecaBDE Verbrauch in 2001 (links) und 2011 (rechts)	132
Abbildung 34:	Geschätzter historischer europäischer DecaBDE-Verbrauch in verschiedenen Szenarien.....	133
Abbildung 35:	Mögliche Entsorgungswege für Kunststoffe aus EAG in Deutschland.....	140
Abbildung 36:	Verteilungsanalyse der in der Literatur gefundenen DecaBDE-Konzentrationswerte in EAG.	145
Abbildung 37:	Abschätzung Materialfluss von Kunststoffen in EAG für Deutschland im Jahr 2015	147
Abbildung 38:	Abschätzung Stofffluss für DecaBDE in Kunststoffen von EAG in Deutschland in 2015.....	148
Abbildung 39:	Mögliche Entsorgungswege für ELV in Deutschland	152
Abbildung 40:	Verteilungsanalyse der in der Literatur gefundenen DecaBDE-Konzentrationswerte in ELV	157
Abbildung 41:	Abschätzung Materialfluss für Abfälle durch das Schreddern von ELVs für Deutschland im Jahr 2016 mit Angaben zur Konzentration von DecaBDE.....	158

Abbildung 42:	Abschätzung Stofffluss von DecaBDE in ELV für Deutschland im Jahr 2016	159
Abbildung 43:	Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in verschiedenen Bauabfällen.....	163
Abbildung 44:	Abschätzung Materialfluss für DecaBDE in Klärschlamm in Deutschland für 2016	170
Abbildung 45:	Abschätzung Stofffluss für DecaBDE in Klärschlamm in Deutschland für 2016	171
Abbildung 46:	Eingrenzung des Konzentrationsbereichs für UPGW durch untere und obere Begrenzungskriterien	179
Abbildung 47:	Szenarien für den unteren POP Grenzwert DecaBDE.....	183
Abbildung 48:	Bewertungskriterien DecaBDE	200

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenfassung der Literatur- und Datenbankrecherche zu dem Vorkommen von nicht-technischen PCB.....	21
Tabelle 2:	Übersicht Datenquellen.....	54
Tabelle 3:	Gattungsbezeichnung.....	60
Tabelle 4:	PCB-Konzentrationen in verschiedenen Azopigmenten (Japan)	63
Tabelle 5:	Pigmente, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Produktion genannt sind, nach Tonnage (in t) sortiert.	66
Tabelle 6:	Phenylsilane, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Produktion genannt sind, nach Tonnage (in t) sortiert.	70
Tabelle 7:	Chlorparaffine, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden, nach Tonnage (in t) sortiert.	72
Tabelle 8:	Pestizide, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Produktion genannt sind, nach Tonnage (in t) sortiert.	74
Tabelle 9:	Zusammenfassung der Literatur- und Datenbankrecherche zu dem Vorkommen von nicht-technischen PCB.....	84
Tabelle 10:	Überblick über nicht-technische PCB-belastete Erzeugnisse, beim Einsatz von Pigmenten	85
Tabelle 11:	Produktion von Papier, Karton und Pappe nach Sorten.....	88
Tabelle 12:	Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe PPK	89
Tabelle 13:	Produktion von Kunststoffen.....	91
Tabelle 14:	Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Kunststoffe	91
Tabelle 15:	Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Textilien	93
Tabelle 16:	Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Druckerfarben.....	95

Tabelle 17:	Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Pigmente und Farben.....	96
Tabelle 18:	Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Lacke ..	98
Tabelle 19:	Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Gummi	99
Tabelle 20:	Bezeichnung, Probennummer und Konzentration (in ppb) der Proben, in denen PCB-11 nachgewiesen wurde.	111
Tabelle 21:	Typische Zusammensetzung kommerzieller PBDE-Gemische	118
Tabelle 22:	Chemische Charakterisierung von DecaBDE (BDE-209)	120
Tabelle 23:	Überblick über die relevanten Produktions- und Verbrauchsmengen von c-DecaBDE	130
Tabelle 24:	Historische Daten zum weltweiten Verbrauch von c-DecaBDE	131
Tabelle 25:	Analysen zu Konzentration von DecaBDE in mg/kg	137
Tabelle 26:	Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in verschiedenen Elektroaltgeräten.....	138
Tabelle 27:	Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in Schredderfraktionen der der Elektroaltgeräteverwertung	139
Tabelle 28:	Post-Consumer Kunststoffabfälle aus EAG und Entsorgungswege 2015 in (t).....	140
Tabelle 29:	Jahres-Statistik-Mitteilung gemäß Artikel 16 Abs. 5 der WEEE-Richtlinie für 2015	146
Tabelle 30:	Verwendete Daten zur Ermittlung der DecaBDE Konzentration in ASR.....	155
Tabelle 31:	Konzentrationsbereich von DecaBDE in Bauabfällen	161
Tabelle 32:	Konzentrationsbereich von DecaBDE in Bauprodukten	162
Tabelle 33:	Post-Consumer Kunststoffabfälle aus Bauabfällen und Entsorgungswege 2015 in (t).....	164
Tabelle 34:	DecaBDE-Konzentrationen in Textil- und Möbelprodukten in der EU (EC 2019).....	166
Tabelle 35:	Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in verschiedenen Textilien (Altauto / Bahn)	166
Tabelle 36:	Übersicht über DecaBDE, relevante Bereiche und entsprechende Mengen der in Produkten, Abfällen.....	174
Tabelle 37:	Überblick über relevante Bereiche und mögliche Risiken durch DecaBDE	176
Tabelle 38:	Durchschnittliche Produktlebensdauer in Jahren für die relevanten DecaBDE-Produktkategorien	180
Tabelle 39:	DecaBDE in Gebrauchsgegenständen aus Recyclaten in Deutschland.....	181
Tabelle 40:	Mögliche UPGWs und ihre Auswirkungen auf den aktuellen Behandlungsvorgang	183
Tabelle 41:	Hintergrundkontamination DecaBDE in Europa.....	187

Tabelle 42:	Überblick über in Deutschland zur Verfügung stehende Kapazitäten zur thermischen Abfallbehandlung188
Tabelle 43:	Überblick über quantitative Veränderungen bei Verwertungs- und Beseitigungswegen in Abhängigkeit möglicher UPGW ...189
Tabelle 44:	Veränderung gegenüber der Gesamtkapazität der relevanten thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland in Abhängigkeit möglicher UPGW190
Tabelle 45:	Kostenänderungen für relevante Beseitigungs- und Verwertungsoptionen191
Tabelle 46:	Wirtschaftlichen Auswirkungen bei möglichen UPGW192
Tabelle 47:	Überblick über vorhandene (P)NEC Werte für DecaBDE194
Tabelle 48:	Ableitung des Begrenzungskriteriums UG.....195
Tabelle 49:	Ergebnisse aus der vorläufigen Evaluierung der unteren und oberen Begrenzungskriterien (in mg/kg)196

Abkürzungsverzeichnis

(P)NEC	(Predicted) No Effect Concentration
2,2',5,5'-TCB	2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin
2,4-D	Dichlorphenoxyessigsäure
3,3'-DCB	3,3'-Dichlorbenzidin
a.n.g.	Anderweitig nicht genannt
AbfRRL	Abfall-Rahmen-Richtlinie
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
Ag	Silber
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
ASR	Engl. „auto-shredder-residue“, Schredderrückstände
AVV	Abfallverzeichnis-Verordnung
BAFU	Bundesamt für Umwelt Schweiz
BDE	Bromdiphenylether
BFR	Engl. „Brominated Flame Retardants“, Bromierte Flammschutzmittel
BGW	Biologischer Grenzwert
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit
C.I.	Engl. „Colour Index“, Farben Index, Standardwerk auf dem Gebiet der Pigment- und Farbstoffchemie zur genauen Charakterisierung einzelner Pigmente oder Farbstoffe
CAS	Engl. „Chemical Abstracts Service“, internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe
c-DecaBDE	Kommerzielle DecaBDE-Mischung
CENELEC	Engl. „European Committee for Electrotechnical Standardization“, Europäischen Komitee für elektrotechnische Normung)
CLP	Engl. „Regulation on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures“, Hauptverordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen
CNP	Chlornitrofen
c-OctaBDE	Kommerzielle OctaBDE-Mischung
c-PentaBDE	Kommerzielle PentaBDE-Mischung
CRT-TV	Röhrenfernsehgerät
CuPc	Kupferphthalocyanin
DBDPE	Decabromodipheylethan

DecaBDE	Decabromdiphenylether
dl	Engl. "dioxin-like", dioxinähnliche
dw	Engl. "dry weight", Trockengewicht
EAG	Elektroaltgeräte
EBA SW	Erstbehandlungsanlage, die eine Schadstoffentfrachtung und Wertstoffseparierung durchführt
EBA VzW	Erstbehandlungsanlage, die eine Vorbereitung zur Wiederverwendung durchführt
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EERA	European Electronics Recyclers Association
ElektroG	Elektro- und Elektronikgerätegesetz
ELV	Engl. "End of Life Vehicles", Altfahrzeuge
ETAD	The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturer
EU	Europäische Union
EWR	Europäische Wirtschaftsraum
FCA	Engl. "food-contact articles", Lebensmittelkontakt-Artikel
GC-MS	Gaschromatograph Massenspektrometer
GF	Glasfaser
GHS	Globally Harmonised System
HBCD	Hexabromcyclododecan
HeptaBDE	Heptabromdiphenylether
HexaBDE	Hexabromdiphenylether
HVS	Engl. "high volume air sampler", Luftkeimsammler (hohes Volumen)
HZVA	Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung
KOM	Europäische Kommission
Kt	Kilo Tonne
LOD	Engl. "Limit of Detection", Nachweisgrenze
LOQ	Engl. „Limit of Quantification“, Bestimmungsgrenze
MCP	Methylchlorphenoxyessigsäure
METI	Ministry of Economy, Trade and Industry (Japan)
mg/kg	Part(s) per million
Mt	Millionen Tonnen
NIP	Nitrofen

OctaBDE	Octabromdiphenylether
PBDE	Polybromierten Diphenylether
PBT	Persistent, Bioaccumulative & Toxic
PCB	Polychlorierte Biphenyl(e)
PCN	Polychlorierte Napthaline
PCP	Pentachlorphenol
PE	Polyethylene
PentaBDE	Pentabromdiphenylether
POP	Engl. „Persistent Organic Pollutant“, deutsch: persistente organische Schadstoffe
POP-BDE	Abkürzung für die in der EU-POP-VO als POP gelisteten Bromdiphenylether (d.h. Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und DecaBDE)
PP	Polypropylen
ppb	Part(s) per billion (billion = Milliarde)
PPK	Papier, Pappe und Kartonage
PS	Polystyrol
PST	Post-Schredder-Technik
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
REACH	Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RoHS	Richtlinie 2011/65/EU, Restriction of Hazardous Substances
Si	Silicium
SLF	Schredderleichtfraktion
SSF	Schredderschwerfraktion
SVHC	substances of very high concern
t	Tonnage
TBBPA	Tetrabromobisphenol A
TEQ-Wert	Toxizitätsäquivalente
TetraBDE	Tetrabromdiphenylether
TPN	Chlorthalonil
u.a.	Unter anderem
UBA	Umweltbundesamt

UN	Engl. „United Nations“, Vereinte Nationen
UPGW	Unterer POP-Grenzwert nach Anhang IV der EU-POP-Verordnung
US EPA	Engl. “United States Environmental Protection Agency”, Amerikanische Umweltbehörde
VECAP	Voluntary Emissions control Action Programme
vPvB	Very Persistent & Very Bioaccumulative
w/w	Engl. “Weight/weight”, Gewichtsprozent
WEEE	Engl. “Waste of Electrical and Electronic Equipment”, Elektro- und Elektronikaltgeräte

Zusammenfassung

Um die Risiken für Mensch und Umwelt abschätzen zu können, besteht Forschungsbedarf zur Identifizierung, Quantifizierung und Bewertung des Vorkommens nicht-technischer polychlorierter Biphenyle (PCB) Kongenere bzw. von Decabromdiphenylether (DecaBDE) in Erzeugnissen und Abfällen.

Vor diesem Hintergrund hat das Umweltbundesamt das Forschungsvorhaben mit dem Titel „Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen nicht-technischer PCB-Kongenere und DecaBDE“ initiiert. Das Projekt dient der Identifizierung von Erzeugnissen, Prozessen und Mechanismen, durch die es zu ungewollter Bildung von PCB kommen kann, sowie die Ermittlung und Beprobung entsprechender Abfallströme. Zudem wird das Vorkommen von DecaBDE in Abfällen untersucht. Forschungsbedarf ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, dass DecaBDE auf der 8. Vertragsstaatenkonferenz des Stockholmer Übereinkommens als persistenter organischer Schadstoff in Anhang A (Eliminierung) aufgenommen wurde.

Hierzu werden aktuelle Informationen aus der Literatur dargestellt und gezielte Labormessungen von repräsentativen Proben aus relevanten Abfällen, welche nicht-technische PCB-Kongenere und/oder DecaBDE enthalten könnten durchgeführt. Diese Messungen und andere Projektergebnisse wurden auf einem Abschlussfachgespräch mit relevanten Interessenten diskutiert.

Auf der Grundlage der Ergebnisse sollen die Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abgeschätzt, sowie Vorschläge zur Grenzwertsetzung³ und zu möglichen Entsorgungswegen gemacht werden.

In dieser Zusammenfassung werden zunächst in einem ersten Teil die Ergebnisse zu den nicht-technischen PCB-Kongeneren beschrieben, gefolgt von einem zweiten Teil mit den Ergebnissen zu DecaBDE.

Erster Teil der Zusammenfassung: Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen nicht-technischer PCB-Kongenere

Hintergrund und Zielsetzung

In der wissenschaftlichen Literatur gibt es Hinweise, dass nicht-technische PCB während chemischer Prozesse z.B. bei der Herstellung von bestimmten Erzeugnissen unbeabsichtigt gebildet werden können. Bisher ist jedoch unklar, welche Kongenere in welchen Konzentrationen entstehen. Außerdem besteht auch Forschungsbedarf, welche Abfallströme betroffen sein könnten.

Daher ist dieses Projekt vor dem Hintergrund initiiert worden, Informationen zu Erzeugnissen, Prozessen und Mechanismen zu erhalten, durch die es zu unbeabsichtigter Bildung von nicht-technischen PCB kommen kann. Um diese Fragen zu klären, wurde in einem ersten Schritt eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, die dazu diente zu ermitteln welche Erzeugnisse und Abfallströme relevant sind. In einem zweiten Schritt wurden PCB-Konzentrationen von durch die Literaturrecherche als relevant identifizierten Kongeneren in bestimmten Proben (Abfallströme und Erzeugnisse) gemessen.

Rechtsrahmen

Chemikalienverbotsverordnung

³ Unterer POP-Grenzwert (UPGW) nach Anhang IV der EU-POP-Verordnung für DecaBDE

Die „Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens und über die Abgabe bestimmter Stoffe, Gemische und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz“, kurz Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV), hat zum Ziel, Mensch und Umwelt vor schädlichen Stoffen zu schützen. Sie regelt das Inverkehrbringen bestimmter gefährlicher Stoffe und Erzeugnisse mit gefährlichem Inhalt und stellt Anforderungen an Übergabe oder Versand. Die ChemVerbotsV ist am 27.01.2017 neu in Kraft getreten. Die alte Version galt ab November 1993 und musste aufgrund der vielen Neuerungen (z.B. die Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung)) in der Zwischenzeit derartig grundlegend geändert werden, dass eine Neufassung notwendig wurde. Im nachfolgenden soll die aktuelle Version (Neue ChemVerbotsV) mit der alten ChemVerbotsV, im Hinblick auf PCB, verglichen werden. Die Neue ChemVerbotsV verweist auf die Anforderungen, die durch die REACH Verordnung gelten. Über die Bestimmungen der REACH-Verordnung hinaus werden in Anlage 1 der ChemVerbotsV einige Stoffe genannt, die nicht über einen festgelegten Grenzwert hinaus in Umlauf gebracht werden dürfen („Inverkehrbringungsverbot“). Hierzu zählen Formaldehyd, Dioxine und Furane, Pentachlorophenol (inkl. seiner Verbindungen und Salze) und biopersistente Fasern sowie Erzeugnisse mit diesen Inhaltsstoffen. PCB werden in der Neuen ChemVerbotsV nicht adressiert.

Dies galt nicht für die „alte“ Version der Verordnung: In dieser war Anhang I noch erheblich umfangreicher. So waren, neben Stoffen wie Quecksilber, Asbest, und CMR-Stoffen, unter Abschnitt 13 auch PCB gelistet (mit der Gruppen-CAS 1336-36-3). Es galt ein Inverkehrbringungsverbot für (1.) PCB selbst, (2.) für Zubereitungen mit PCB, die mehr als 50 mg/kg PCB enthalten, sowie (3.) für Erzeugnisse die PCB selbst oder Zubereitungen mit mehr als 50 mg/kg enthalten. Zusätzlich galt ein Verbot für Verdachtsfälle (4.). Laut der Internetseite des BMU sind aufgrund der REACH-Verordnung viele der Verbotsregelungen aus dem Anhang 1 der ChemVerbotsV obsolet geworden. Dies umschließt PCB. Zusätzlich wurden weitere Stoffe, die ehemals durch Anhang 1 der ChemVerbotsV erfasst wurden, mit in Kraft treten des Stockholmer Übereinkommens in der EU-POP-Verordnung geregelt. Daher wurde der Anhang 1 der ChemVerbotsV auf den ausschließlich national noch fortbestehenden Regelungsbedarf reduziert. Das Verbot von PCB wird demnach seither über die EU-POP-Verordnung reguliert. Polychlorierte Terphenyle (PCTs) fallen nicht unter die EU-POP-Verordnung, sondern das Verbot von PCT ist in die REACH-Verordnung aufgenommen worden.

EU-POP-Verordnung

Für PCB ist in Anhang I der POP-Verordnung ((EU) 2019/1021) keine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte PCB-Spurenverunreinigungen definiert. In der EU-POP-Verordnung ist der Begriff unbeabsichtigte Spurenverunreinigung definiert als: „Unbeabsichtigte Spurenverunreinigung bezeichnet einen Gehalt an einem Stoff, der unbeabsichtigt in sehr geringer Menge vorhanden ist, unterhalb dessen der Stoff nicht sinnvoll verwendet werden kann, und der oberhalb der Nachweisgrenze der zum Zwecke der Kontrolle und Durchsetzung eingesetzten Nachweismethoden liegt.“ Demnach dürfen nach geltendem Recht keine PCB in Erzeugnissen vorkommen. Der Begriff Erzeugnis in der POP-Verordnung ist im Sinne Artikel 3 Nummer 3 der REACH-Verordnung zu verstehen und ist als ein Produkt, das sich aus einem oder mehreren Stoffen und/oder Zubereitungen zusammensetzt, dem bei der Herstellung eine spezifische Form, Oberfläche oder Gestalt gegeben wird, die seine Endfunktion in größerem Ausmaß als die chemische Zusammensetzung bestimmt.

Die abfallrechtlich relevante Konzentrationsgrenze in Anhang IV der EU-POP-Verordnung liegt bei 50 mg/kg. Neben diesem Grenzwert nimmt die EU-POP-Verordnung in Art. 7 Absatz 2 POP-V auch Bezug auf die Richtlinie 96/59/EG über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Ter-phenyle (PCB/PCT-Richtlinie). Das Ziel dieser Richtlinie ist die vollständige Beseitigung mit den in Art. 2 lit f festgelegten Beseitigungs (D)-Verfahren D8, D9, D10, D12 und

D15. Nach Art. 3 der PCB/PCT-Richtlinie müssen die EU-Mitgliedsstaaten die erforderlichen Maßnahmen treffen um so bald wie möglich für die Beseitigung von PCB-Abfall („jegliches PCB, das Abfall im Sinne der Abfallrahmenrichtlinie ist“) sowie für die Dekontaminierung oder Beseitigung von PCB und PCB-haltiger Geräte zu sorgen.

Des Weiteren sollen nach Artikel 6 Absatz 1 in Verbindung mit Anhang III der EU-POP-Verordnung - in Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens - die Freisetzen persistenter organischer Schadstoffe, die ungewollte Nebenprodukte industrieller Verfahren sind, möglichst bald mit dem letztendlichen Ziel der Einstellung, soweit diese durchführbar ist, ermittelt und verringert werden. Dies gilt insbesondere für die in diesem Projekt im Fokus stehenden PCB. Weiterhin sind auch polychlorierte Dioxine und Furane, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Pentachlorbenzol und Polychlorierte Naphthaline gemeint. Siehe hierfür auch das Stockholmer Übereinkommen selbst, Annex C.

Projektergebnisse

Literaturrecherche

Die Ergebnisse der Literaturrecherche zeigen, dass unbeabsichtigt gebildete PCB in allen Umweltmedien (Atmosphäre, Gewässer, Sedimente, Böden) sowie im menschlichen Serum nachgewiesen werden können (Hu et al. 2010, Guo et al. 2014, Rodenburg et al. 2015, Pizzini et al. 2017). Insgesamt werden 50 PCB-Kongenere in Zusammenhang mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt. Dabei werden in der Literatur verschiedene mögliche Eintragsquellen beschrieben:

1. Silikonbasierten Klebstoffe und Silikongummi (basierend auf Synthese durch Chlorophenylsilane oder der Verwendung von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid als Radikalstarter) ((Anezaki et al. 2015a)(Anezaki, Kannan et al. 2015),(Anezaki et al. 2015b)(Anezaki & Nakano 2015), (Leidos 2016) und (Perdih and Jan 1994).)
2. Chlorierte Paraffine und deren Anwendungsbereiche (z.B. Dichtungen) ((Takasuga et al. 2012) und (Takasuga, Nakano et al. 2013))
3. Organische Pigmente (Azo- und polycyclische Pigmente) und deren Anwendungsbereiche (Gefärbte(s)/bedruckte(s) Papiere, Plastik, Kleidung, Künstlerfarben, Kosmetik, Druckerfarben, Drucker-patronen etc.) (z.B. (L. A. Rodenburg et al. 2010), (Hu et al. 2010), (METI 2013a)(METI 2013b))
4. Pestizide (basierend auf einem chlorierten aromatischen Ringsystem) ((Masunaga, Takasuga et al. 2001), (Liu, Tao et al. 2012) und (Huang, Gao et al. 2015))

Die Ergebnisse der Literaturrecherche sind in nachfolgender Tabelle noch einmal detaillierter dargestellt.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Literatur- und Datenbankrecherche zu dem Vorkommen von nicht-technischen PCB

Quelle	Typ	Weitere Spezifizierung	Wichtige Materialien/Erzeugnisse/ Abfälle	Quelle der PCB Kontamination in der Entstehung	Höchste Konzentration in Erzeugnis (mg/kg)
Organische Pigmente	Azo bzw. Diarylid	PY12, PY13, PY14, PY83...	Pigmente, Tinten, Toner, Textilien, Beschichtungsmaterialien	Edukt (3,3-Chlorbenzidin, 2,2'5,5-Tetrachlorbenzidin)	≤ 2.000

Quelle	Typ	Weitere Spezifizierung	Wichtige Materialien/Erzeugnisse/ Abfälle	Quelle der PCB Kontamination in der Entstehung	Höchste Konzentration in Erzeugnis (mg/kg)
	Polyzyklisch	PB15, PH7, PB15, PB76...	Pigmente, Tinten, Toner, Textilien,	Edukt (Chlorbenzol)	≤ 50
Silikonmaterialien	Chlorophenylsilan		Silikonkleber, Silikongummi	Edukt (Chlorbenzol)	≤ 40
Chlorierte Alkane	SCCP MCCP LCCP	Eingesetzt als Flammschutzmittel (PCB-Ersatz) oder Weichmacher	PU-Schaum, Gummimaterialien	Verunreinigung des Edukts durch Aromaten	≤ 16
Aromatischen Organochlorpestizide	Monozyklische Organochlorpestizide			Verunreinigung der Edukte durch Aromaten (Benzol, Phenol)	≤ 0,044

Probenplan

Basierend auf diesen identifizierten Quellen wurde ein Probenplan entwickelt und nachfolgend relevante Erzeugnisse und Abfallströme chemisch auf das Vorhandensein von nicht-technischen PCB analysiert. Im Hinblick auf gelbe diarylidbasierte Pigmente als mögliche Quelle:

- ▶ Druckertinte
- ▶ Toner
- ▶ Gelbe Pigmente
- ▶ Kosmetische Erzeugnisse
- ▶ Künstlerbedarf
- ▶ Plastiktüten, PVC, HDPE
- ▶ Gelb bedruckte Papiere

Im Hinblick auf blaue CuPC-Pigmente als mögliche Quelle:

- ▶ Druckertinte
- ▶ Modelliermasse
- ▶ De-Inking Schlämme

Im Hinblick auf Chlorphenylsilane als mögliche Quelle:

- Phenylbasierte Silikonschläuche/Dichtungsmassen

Im Hinblick auf Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid als mögliche Quelle:

- Verschiedene Silikonmaterialien

Im Hinblick auf chlorierte Paraffine als mögliche Quelle:

- PU-Schaum
- Gummidichtungen

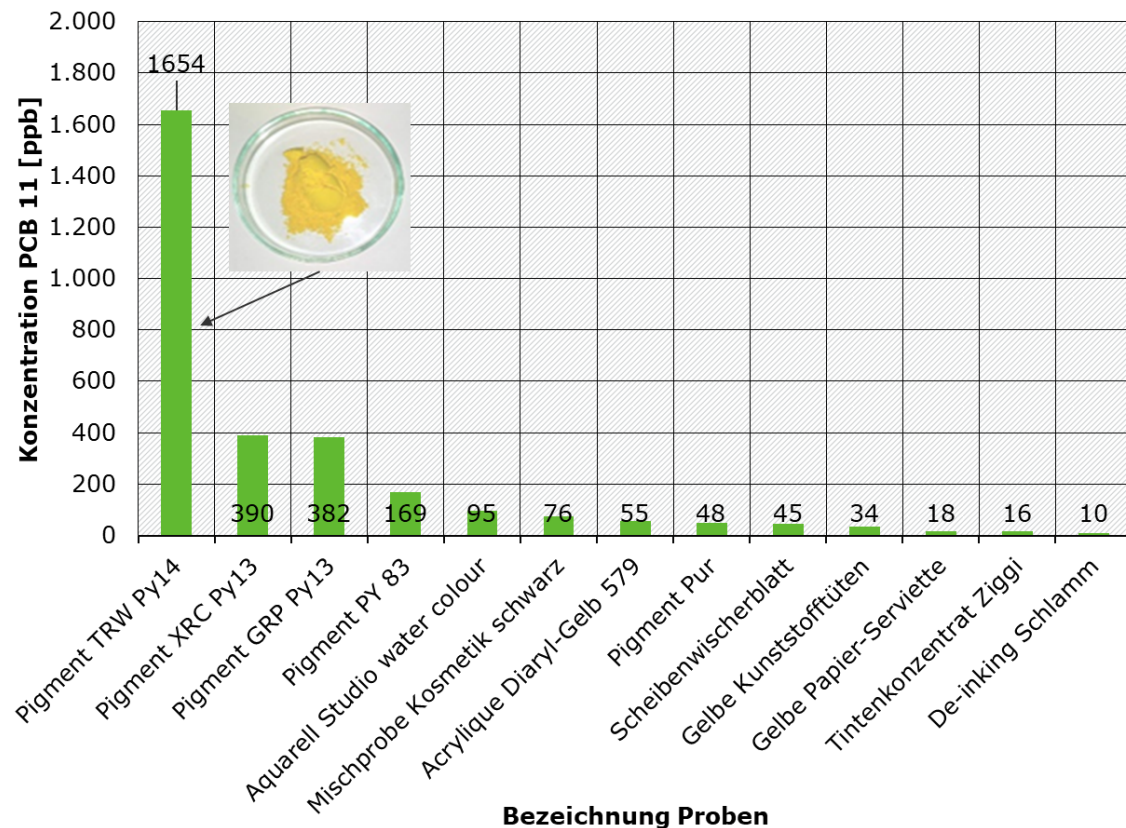
Die Proben wurden im Zeitraum von Mitte-Ende 2018 besorgt. Nur wenige Pigmente bzw. Erzeugnisse, welche aufgrund der durchgeführten Literaturrecherche als relevant erachtet wurden, konnten nicht beschafft werden. Aufgrund der Tatsache, dass die genannten Pestizide nicht mehr in Deutschland eingesetzt werden, wurden diese nicht analysiert.

Ergebnisse der chemischen Analysen

Die Ergebnisse der PCB-Messungen zeigen, dass einige der getesteten Proben PCB Belastungen aufweisen. Besonders hohe Konzentrationen wurden **in diarylidbasierten Pigmenten** bestimmt, mit Konzentrationen von 94 ppb an PCB-28 bis 1,6 ppm an PCB-11. In Erzeugnissen bzw. Produkten, in denen diese Pigmente vermutlich verwendet werden (Plastiktüten, Papierservietten, Künstlerbedarf und Tonern), wurden ebenfalls PCB nachgewiesen, wobei hier geringere Konzentrationen gemessen wurden. Dies könnte durch einen Verdünnungseffekt erklärbar sein, da Pigmente ja nur in geringer Konzentration dem eigentlichen Produkt hinzugegeben werden. Auch in De-Inking-Schlamm wurde eine Belastung mit PCB-11 nachgewiesen.

In folgender Abbildung ist ein Balkendiagramm gezeigt, in welchem die gefundenen PCB-11 Konzentrationen gegen die Probenbezeichnung aufgetragen ist. In einem weiteren Bildausschnitt ist das getestete Pigment als Bild gezeigt.

Abbildung 1: Balkendiagramm in welchem die gefundenen PCB-11 Konzentrationen gegen die Probenbezeichnung aufgetragen ist. In einem weiteren Bildausschnitt ist das getestete Pigment als Bild gezeigt.



Quelle: Ramboll/IVV

Das Vorkommen von PCB-11 in den in diesem Projekt getesteten Erzeugnissen deckt sich mit den Ergebnissen der Literaturrecherche. Allerdings wurden in der Literatur PCB Belastungen im hohen ppm-Bereichen nachgewiesen, wohingegen die in diesem Projekt gemessenen Konzentrationen „nur“ bis zu 1,6 ppm betragen (PCB-11 in Pigment PY 14). Das Vorkommen von nicht-technischen PCB in Pigmenten ist vermutlich mit dem Syntheseprozess der Pigmente zu erklären (L. Rodenburg et al. 2015).

Daher kann durch die vorgestellten Projektergebnisse geschlossen werden, dass **auch in Deutschland PCB-11 in Pigmenten eine Eintragsquelle für unbeabsichtigt hergestellte PCB darstellt.**

Im Gegensatz dazu konnten andere in der Literatur genannten Eintragsquellen nicht bestätigt werden. So ist in der Mehrzahl an Erzeugnissen wie Modelliermasse, Tintenkonzentrat, De-Inking-Schlamm, einer Pigmentmischprobe und Kosmetik kein PCB nachgewiesen worden, was auf die Eintragsquelle durch Kupferphthalocyanin Pigmente hinweisen würde. Ausnahme bildet hier erneut ein Pigment: PY 14 weist eine Belastung von PCB-206 mit 533 ppb auf.

Auch die Produktgruppe der Chlorphenylsilane konnte nicht eindeutig als mögliche Quelle bestätigt werden. Es gab jedoch vereinzelt geringe Konzentrationen verschiedener Kongenerne (PCB-11 in einem Scheibenwischerblatt mit 45 ppb, PCB-101 in einer PU-Isolierungsschaummatte mit 180 ppb, PCB 118 in einem Montagekleber auf Silikonbasis mit 137 ppb).

Allgemein zeigen die in diesem Projekt gemessenen Konzentrationen keine Verstöße gegen das Abfallrecht. Allerdings ist das Vorhandensein von PCB in Pigmenten in Bezug auf die EU-POP-Verordnung zu diskutieren. Dies geschah unter anderem in einem Abschlussfachgespräch, wo zusammenfassend festgestellt wurde, dass es sich bei dem Grenzwert „Null“ für PCB in der POP-Verordnung um einen „politischen Grenzwert“ handelt, ähnlich wie der für Asbest, um darzustellen, dass PCB in Erzeugnissen nicht mehr nachweisbar sein sollten. Im Rahmen dieser Nachweisbarkeit wurde im Abschlussfachgespräch auch auf die ISO Norm 787-28⁴ verwiesen, die den Gesamtgehalt aller PCB-Kongenere in Pigmenten analysiert und daher von großer Bedeutung für die zukünftige Bestimmung von PCB-11 in Pigmenten sein wird. Ein weiterer Diskussionspunkt des Abschlussfachgesprächs war eine in den USA stattgefundene Konferenz, die auch Funde von nicht-technischen PCB in Erzeugnissen und verschiedenen Umweltmedium thematisierte. Auf der dazugehörigen Internetseite sind eine Vielzahl von Informationen einsehbar, die sich mit den vorgestellten Ergebnissen decken bzw. den Fokus auf die amerikanische Regulierung ausweiten⁵.

Zweiter Teil der Zusammenfassung: Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen von DecaBDE

Hintergrund und Zielsetzung

Der Forschungsbedarf zu DecaBDE ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, dass diese Substanz auf der 8. Vertragsstaatenkonferenz des Stockholmer Übereinkommens als persistenter organischer Schadstoff in Anhang A (Eliminierung) aufgenommen wurde. Mit seiner Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen wurde DecaBDE auch in die EU-POP-Verordnung aufgenommen. Hieraus ergeben sich für DecaBDE-haltige Abfälle entsprechend den Anhängen I, IV und V der EU-POP-Verordnung Konsequenzen für deren Entsorgung, einschließlich der Notwendigkeit, abfallrelevante Grenzwerte abzuleiten.

Bei der Neufassung der EU-POP-VO hat man sich zunächst auf einen Summengrenzwert von 1.000 mg/kg für den Unteren POP-Grenzwert (UPGW) nach Anhang IV der EU-POP-Verordnung für die in der Verordnung gelisteten PBDE einschließlich DecaBDE verständigt. In Anbetracht des wissenschaftlichen und technischen Fortschritts soll die EU Kommission spätestens bis Juli 2021 diesen Konzentrationsgrenzwert überprüfen und erforderlichenfalls einen Legislativvorschlag zur Senkung des Grenzwerts auf 500 mg/kg vorlegen (EU 2019a).

Es liegen allerdings kaum spezifische Informationen oder Abfallanalysen, insbesondere zur Beurteilung der Situation in Deutschland, vor. Es besteht daher ein aktueller Forschungsbedarf zum Vorkommen von DecaBDE in bestimmten Abfallströmen in Deutschland, um die Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abschätzen zu können.

Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens Informationen zum Vorkommen von DecaBDE in bestimmten Abfallströmen in Deutschland recherchiert und dargestellt. Hierzu wurden aktuelle Informationen aus der Literatur dargestellt, sowie gezielte Labormessungen von Proben aus relevanten Abfällen, die DecaBDE enthalten könnten, durchgeführt. Auf der Grundlage der Ergebnisse wurden Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abgeschätzt. Abschließend wurden Vorschläge zur Grenzwertsetzung und zu möglichen Entsorgungswegen abgeleitet und diskutiert.

⁴ Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe - Teil 28: Bestimmung des Gesamtgehalts an polychlorierten Biphenylen in organischen Pigmenten durch Auflösung, Reinigung und GC/MS)

⁵ https://srrttf.org/?page_id=10745

Rechtsrahmen

Im Jahr 2009 wurden im Rahmen der 4. Vertragsstaatenkonferenz, mit den Beschlüssen SC-4/14 und SC-4/18 Tetrabromdiphenylether (TetraBDE), Pentabromdiphenylether (PentaBDE), Hexabromdiphenylether (HexaBDE) und Heptabromdiphenylether (HeptaBDE) in Anhang A (Eliminierung) des Stockholmer Übereinkommens gelistet (SC-4/14 2009), (SC-4/18 2009).

Das vollständig bromierte DecaBDE wurde acht Jahre später, im Mai 2017, im Rahmen der 8. Vertragsstaatenkonferenz des Stockholmer Übereinkommens als persistenter organischer Schadstoff in Anhang A aufgenommen (Entscheidung (SC-8/10 2017)). DecaBDE wird zu niedriger bromierten PBDE einschließlich HexaBDE, HeptaBDE, PentaBDE und TetraBDE abgebaut. So tragen diese zu der DecaBDE-Toxizität bei.

Für die Entsorgung POP-haltiger Abfälle gelten insbesondere Artikel 7 in Verbindung mit den Anhängen IV und V der EU-POP-Verordnung. Demnach müssen Abfälle, die aus POP bestehen, diese enthalten oder mit ihnen verunreinigt sind, grundsätzlich so beseitigt oder verwertet werden, dass der POP-Gehalt zerstört oder unumkehrbar umgewandelt wird. Hierbei sind Vorbehandlungsschritte zulässig. Beseitigungs- und Verwertungsverfahren mit dem Ziel einer Verwertung, Wiedergewinnung, Rückgewinnung oder Wiederverwendung von POP sind verboten.

Die dauerhafte Lagerung in sicherem, tief gelegenem Untergrund, in Felsformationen oder in Salzbergwerken sowie auf Deponien für gefährliche Abfälle können in Ausnahmefällen für Abfälle, die in Teil 2 des Anhangs V aufgeführt sind, erlaubt werden, wenn sie den jeweiligen „oberen POP Grenzwert“ (OPGW) nicht überschreiten. Allerdings ist die Ablagerung POP-haltiger Abfälle auf obertägigen Deponien nach § 7 Absatz 1 Nummer 7 Deponieverordnung in Deutschland nicht erlaubt. Damit hat der OPGW in Deutschland keine praktische Bedeutung.

Ausnahmen von dem Zerstörungsgebot

- ▶ sind nach Artikel 7(4) lit. a zulässig, wenn der POP-Gehalt unterhalb der Konzentrationsgrenzen des Anhangs IV liegt;
- ▶ sind außerdem nach Artikel 7(4) lit. b bei solchen Abfällen zulässig, bei denen die Zerstörung oder unumkehrbare Umwandlung nicht die unter Umweltgesichtspunkten vorzuziehende Möglichkeit darstellt. Diese Abfallarten sind mitsamt dem OPGW in Anhang V gelistet.
- ▶ Für das Inverkehrbringen von Rezyklaten gilt Artikel 3 in Verbindung mit den Anhängen I und II der EU-POP-Verordnung. Demnach sind die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung der in Anhang I aufgeführten POP verboten bzw. in Anhang II beschränkt. Gemäß Artikel 4(1) lit. b) in Verbindung mit Anhang I sind „Stoffe, die gemäß den Angaben in den einschlägigen Einträgen in Anhang I oder II als unbeabsichtigte Spurenverunreinigung in Stoffen, Gemischen oder Erzeugnissen vorhanden sind“ ausgenommen. Anhang I legt für einige POP speziell fest, oberhalb welcher Konzentration nicht mehr von „unbeabsichtigten Spurenverunreinigungen“ ausgegangen werden kann. Für die POP-BDE gilt jeweils einzeln eine Konzentrationsgrenze von höchstens 10 mg/kg für die unbeabsichtigte Spurenverunreinigung in Stoffen. Für die Summe der POP-BDE gilt eine Konzentrationsgrenze von höchstens 500 mg/kg für unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen in Gemischen oder Erzeugnissen. Diese Konzentrationsgrenze soll bis Juli 2021 von der Europäischen Kommission überprüft werden.

Vor dem Projekthintergrund werden neben der EU-POP-Verordnung in diesem Bericht im Zusammenhang mit DecaBDE noch weitere relevante rechtliche Bestimmungen erörtert, insbesondere folgende:

- ▶ WEEE-Richtlinie⁶ bzw. Elektro- und Elektronikgerätegesetz (ElektroG)
- ▶ POP-Abfallüberwachungsverordnung (POP-Abfall-ÜberwV) sowie der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV)⁷
- ▶ REACH-Verordnung⁸
- ▶ ROHS-Richtlinie⁹

DECaBDE IN RELEVANTEN SEKTOREN

Herstellung, Verwendung und Trends

Weltweit wurden ca. 90 % des c-DecaBDE in Kunststoffen, vor allem in Elektronik, Fahrzeugen und im Bau, eingesetzt. Der Anteil an c-DecaBDE, der für Kunststoffe in Europa verwendet wurde, betrug in 2002 81,7 % und ist seitdem zurückgegangen (VECAP 2014).

Vorkommen DecaBDE in Produkten und Abfällen

DecaBDE wurde hauptsächlich in den Sektoren Elektrogeräte, Fahrzeuge, Bau und Textilien verwendet. Die relevanten Vorkommen von DecaBDE in entsprechenden Abfällen, Informationen zu Konzentration sowie die Massen- und Stoffströmen, werden im Folgenden kurz dargestellt.

Elektroaltgeräte (EAG)

Der Anteil an Kunststoffen in EAG ist abhängig von der Gerätekategorie, entspricht aber durchschnittlich einem Anteil zwischen 5 % und 73 % (Baxter et al. 2014, Ökopol 2017). In der durchschnittlichen Mischung aus festen Kunststoffabfällen, die aus den Elektro- und Elektronik-Altgeräten gewonnen werden, bestehen 5 - 10% typischerweise aus Kunststoffen mit Flammschutzmitteln (EC 2019).

Flammschutzmittel die inzwischen unter dem Stockholmer Übereinkommen als POP gelistet sind, befinden bestimmten Produkten des Elektro- und Elektronikgerätesektors (BSEF-Factsheet 2006).

Die durchschnittliche Lebensdauer von Elektrogeräten beträgt etwa 9 Jahre (EU 2011). In den Kunststoffen von Elektro- und Elektronikgeräten wird c-DecaBDE typischerweise in Konzentrationen im Bereich von 10 bis 15% (maximal bis zu 40%) verwendet (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Konzentrationen

⁶ Richtlinie 2012/19/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Juli 2012 über Elektro- und Elektronik-Altgeräte

⁷ Verordnung über die Getrenntsammlung und Überwachung von nicht gefährlichen Abfällen mit persistenten organischen Schadstoffen

⁸ Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission

⁹ Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten

Die Literaturwerte für DecaBDE Konzentration in entsprechenden Erzeugnissen weisen eine hohe Streuung auf. Sie liegen zwischen 0 und 237.000 mg/kg und damit in vielen Fällen höher als die Konzentrationsgrenze aus der RoHS-Richtlinie von 1.000 mg/kg.

Im aktuellen Vorhaben wurden ausgewählte Messungen zur Verbesserung der Datengrundlage insbesondere in Deutschland durchgeführt. Es wurden DecaBDE-Gehalte zwischen 4 mg/kg und 5.800 mg/kg gemessen (siehe Tabelle 26 und Tabelle 27).

Anhand der Literatur- sowie der Messwerte wurde ein Medianwert für die DecaBDE-Konzentration von 610 mg/kg in EAG-Kunststoffen errechnet.

Abfallbehandlung, Identifizierung und Abtrennung

Getrennt gesammelte EAG werden zuallererst bei einer Erstbehandlungsanlage, die eine Vorbereitung zur Wiederverwendung durchführt geprüft, ob sie oder einzelne Bauteile der EAG einer Vorbereitung zur Wiederverwendung zugeführt werden können (LAGA_31a 2017, LAGA_31b 2018). Im nächsten Schritt werden EAG einer Erstbehandlung in einer Erstbehandlungsanlage zur Schadstoffentfrachtung und Wertstoffseparierung unterzogen. Die EAG werden in der Regel manuell zerlegt oder in einer Schredderanlage zerkleinert. Wird eine manuelle Demontage durchgeführt, könnten sortenreine Fraktionen erzielt werden. Im Falle einer mechanischen Zerkleinerung werden mechanische Verfahren notwendig, um getrennte Fraktionen zu erzeugen. Ziel ist es, diese Fraktionen einer weiteren stofflichen Verwertung zuzuführen (UBA_21 2016). Dabei entstehende Kunststofffraktionen können separat weiterbehandelt werden.

Laut ElektroG müssen Kunststoffe aus getrennt gesammelten Altgeräten, welche bromierte Flammschutzmittel enthalten, entfernt werden. In dem Gesetz finden sich aber keine Hinweise zu Grenzwerten oder Standardvorgehensweisen bezüglich der Identifikation und Analyse von DecaBDE oder anderen bromierten Substanzen. Somit ist in vielen Fällen unklar, ob und in welcher Konzentration DecaBDE im Kunststoff vorhanden ist.

Technisch ist eine Abtrennung der bromhaltigen Kunststoffe bis zu einem gewissen Grad möglich (s.u.; in der Praxis findet die Trennung am häufigsten durch eine Dichteseparierung statt). Eine Zerstörung des bromierten Flammschutzmittels findet auch bei der energetischen Verwertung statt, wie sie (gemäß (Consultic 2016)) bei 87 % der Kunststoffabfälle der EAG angewandt wird.

Stofffluss EAG

Mittels der ermittelten Messwerte und Literatur wurde folgender Stofffluss für DecaBDE in Kunststoffen aus EAG in Deutschland in 2015 erstellt.

Da keine verlässlichen Informationen zum Ausmaß der Abtrennung von bromhaltigen Kunststoffen in Deutschland vorliegen, ist der Materialfluss vereinfachend dargestellt, als würde keine Abtrennung stattfinden. Dementsprechend ist die DecaBDE-Konzentration gleich verteilt dargestellt. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Konzentrationen in der Behandlungsoption „werkstoffliche Verwertung“ in der Realität niedriger sind. Dagegen sind die Konzentrationen in der Behandlungsoption „energetische Verwertung“ in der Realität höher, da hier vorwiegend bromreiche Kunststofffraktionen verwertet werden sollten.

Der Stoffflussabschätzung zufolge wird der Großteil des DecaBDE (86,8% bzw. 95,3 t) im Abfallaufkommen zerstört. Dennoch wird ein nicht unerheblicher Anteil potentiell nicht zerstört, da er in Kunststoffen recycelt wird (12,1% bzw. 13,3 t) oder deponiert wird (1,1% bzw. 1,2 t).

Theoretisch könnte, je nach dem Grad der Abtrennung der BFR-haltiger Kunststoffe in den in Deutschland angewandten EAG-Recyclingprozessen, der nicht zerstörte Anteil auch niedriger liegen.

Altfahrzeuge

Im Durchschnitt bestehen etwa 9 bis 12 % eines Fahrzeuggewichts aus Kunststoff, das entspricht etwa 150 bis 180 kg. Hiervon sind etwa 20 % Kunststoffverbundmaterial, d. h. Kunststoff vermischt mit anderen Materialien, die von Hand nicht zu trennen sind. Wie bei EAG kann ein einzelnes Fahrzeug eine Reihe von Kunststoffkomponenten enthalten, die unterschiedliche Mengen an kommerziellen PBDE-Formulierungen enthalten (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

C-DecaBDE wird im Automobilsektor in bestimmten Teilen angewendet. Das durchschnittliche Alter von Altfahrzeugen beträgt in Deutschland 15 bis 20 Jahre (Öko-Institut 2018).

Die Hauptquellen für c-DecaBDE in Automobilanwendungen waren die Rückenbeschichtungen von Textilien und Schrumpfschläuche in Kabelbäumen. Laut europäischen Automobilherstellern wurden diese Anwendungen bereits eingestellt. Verbleibende Verwendungen, für die eine Ausnahmeregelung nach dem Stockholmer Übereinkommen gilt, sind in Annex A des Stockholmer Übereinkommens aufgeführt (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Konzentrationen

PBDE-haltige Kunststoffe befinden sich in der Schredderfraktion bei der Wiederaufarbeitung von Altfahrzeugen (ASR). Die in der Literatur gefundenen DecaBDE-Konzentrationen in ASR betragen bis zu 3.915 mg/kg (Mittelwert 2.163 mg/kg). Gemessene DecaBDE Konzentrationen sind in den Schredderrückständen mit gemischten Kunststoffen und Kunststoffen mit mittlerer und hoher Dichte höher als in Fraktionen mit gemischten Leichtkunststoffen (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). Durchschnittliche DecaBDE-Konzentrationen in ASR werden in der Literatur gewöhnlich im Bereich zwischen 2 und 410 mg/kg angegeben. Die höchsten Konzentrationen im Bereich der in Fahrzeugen verwendeten Materialien findet man vor allem in Sitzbezügen, welche zu Teilen in den 1990er Jahren hergestellt wurden. Die Analyse zeigte auch, dass viele der untersuchten Fahrzeugteile/-materialien kein oder nur in einigen Fällen DecaBDE enthalten.

Im Rahmen des Vorhabens wurde in einer Mischprobe der Schredderleichtfraktion (SLF) eine Konzentration von 12 mg/kg DecaBDE gemessen (siehe Tabelle 30). Anhand der Literaturmesswerte sowie des gemessenen Wertes wurde ein Medianwert für die DecaBDE-Konzentration von 100 mg/kg in der SLF aus Altfahrzeugen errechnet.

Abfallbehandlung, Identifizierung und Abtrennung

Die Richtlinie 2000/53/EG über Altfahrzeuge regelt die Demontage und die Schadstoffentfrachtung von Altfahrzeugen insbesondere in Artikel 6 (3). Gefährliche Stoffe und Komponenten sind selektiv zu entfernen und zu trennen, um nachfolgende Schredderabfälle nicht zu verunreinigen. Spezifische Komponenten einschließlich Batterien und Flüssiggastanks, explosionsfähiger Bauteile, spezifische Flüssigkeiten und quecksilberhaltige Bauteile sind zu entfernen.

Die selektive Demontage von DecaBDE-haltigen Komponenten wird aus zwei Gründen als nicht möglich erachtet: (1) In der Regel können den Demontagebetrieben keine detaillierten Informationen über DecaBDE-haltige Teile zur Verfügung gestellt werden; (2) wäre es ein zu komplexer und zeitaufwendiger Prozess (Öko-Institut 2018). Daher wird die manuelle

Demontage, vor allem mit dem Ziel Kunststoffe zurückzugewinnen, als unwahrscheinlich angesehen.

Nach der Demontage werden die schadstoffentfrachteten Altfahrzeuge geschreddert. Laut (BMU_und_UBA 2018) fielen 2016 beim Schreddern von Altfahrzeugen in Deutschland ca. 321.000 t Werkstoffe an.

Um die Kunststoffe aus Altfahrzeugen stofflich verwerten zu können, müssen DecaBDE-haltige Schredderfraktionen anschließend identifiziert und separiert werden. Post-Schredder-Techniken (PST) ermöglichen die Trennung der Schredderschwerfraktion (SSF) und Schredderleichtfraktion (SLF) in mehrere Fraktionen zur Weiterverarbeitung. Nur in sehr wenigen Fällen werden Fraktionen für ein mögliches werkstoffliches Recycling gewonnen. Der größte Teil wird für das rohstoffliche Recycling (z.B. als Reduktionsmittel in Hochöfen) oder die Energierückgewinnung (z.B. in Zementöfen oder modernen Müllverbrennungsanlagen verwendet (Öko-Institut 2018)).

Die Methoden des PST gleichen hierbei denen zur Unterscheidung der Fraktionen aus den Schredderabfällen aus EAG. Die genaue Situation in Deutschland zur Nachbehandlung nach dem Schreddern ist nach wie vor offen.

Stofffluss Altfahrzeuge

Mittels der ermittelten Mess- und Literaturwerte wurde folgender Stofffluss für DecaBDE in Kunststoffen von Altfahrzeugen für Deutschland im Jahr 2016 erstellt.

Der Stoffflussabschätzung zufolge werden etwa 38 % bzw. 2,8 t des DecaBDE aus der SLF in der energetischen Verwertung zerstört. Ein Anteil von 4,5 t wird potentiell nicht zerstört, da er in Kunststoffen recycelt (55,1 % bzw. 4 t) oder beseitigt, und dabei potentiell zu Teilen deponiert wird (7 % bzw. 0,5 t).

Bezüglich des Recyclings von SLF- und SSF-Fraktionen ist unklar, zu welchem Anteil das Recycling die Verwendung als Reduktionsmittel einschließt (Konsequenz: Zerstörung des DecaBDE-Anteils) oder wie weit der Kunststoffanteil auch zur Herstellung von Regranulaten oder in anderer Weise werkstofflich verwendet wird (Konsequenz: keine Zerstörung des DecaBDE-Anteils) oder möglicherweise energetisch verwertet wird (Konsequenz: Zerstörung des DecaBDE-Anteils).

Auf Grundlage der verfügbaren Informationen zur PST können keine Abschätzungen der Auswirkungen auf den Stoff- und Materialfluss gemacht werden. Generell wurde angegeben, dass in Deutschland üblicherweise keine Qualität erreicht wird, welche eine Verwendung erlaubt, die mit dem ursprünglichen Kunststoffeinsatz vergleichbar ist (UBA_65 2016).

Bausektor

Im Bausektor gibt es keine konkreten Daten zur verwendeten Menge von DecaBDE. Schätzungen zufolge wurden möglicherweise jedoch ca. 20 % des in der EU verwendeten DecaBDE in Kunststoffen des Bausektors eingesetzt.

C-DecaBDE wird im Bausektor in bestimmten Teilen angewendet. (BSEF-Factsheet 2006). Die durchschnittliche Produktlebensdauer von Kunststoffprodukten im Baubereich kann in Anlehnung an (UBA_34 2015) mit 50 +/- 25 Jahren angenommen werden.

Konzentrationen

Es sind nur wenige Daten zu DecaBDE-Konzentrationen in Kunststoffabfällen aus dem Baubereich vorhanden. Die Verwendungskonzentrationen bewegen sich zwischen 1 und 50%.

Für Bauprodukte gibt es, unter anderem basierend auf den Technischen Datenblättern Beweise, dass c-DecaBDE teilweise in erheblichen Maßen eingesetzt wurde. Kunststoffabfälle aus dem Baubereich könnten demnach stark mit DecaBDE belastet sein. Die im Zuge der Beprobung aus Bauabfällen gewonnenen Proben zeigen teilweise hohe Bromkonzentration, jedoch wurde keine relevante DecaBDE-Konzentration gefunden. Die Bauabfallkunststoffe stammen von Abrissarbeiten aus den Baujahren 1980 bis 1990. Die niedrigen DecaBDE-Konzentrationen in den vorliegenden Messwerten lässt sich mit dem Herkunftszeitraum der Proben erklären, welcher vor der Hauptverwendungszeit von DecaBDE (zwischen 1990 und 2010) liegt.

Abfallbehandlung, Identifizierung und Abtrennung

Bauabfälle stellen in Deutschland – neben Bergbaurestmassen – den größten Anteil am Gesamtabfallaufkommen dar. Die im vorliegenden Projekt relevanten Stoffströme im Bauabfall sind nicht primäres Ziel für eine werkstoffliche Verwertung. (Flammgeschützte) Kunststoffe und Gummis, Kleber, Dichtungen und Anstriche werden in der Regel als Störstoffe gesehen und werden möglichst vom mineralischen Anteil abgetrennt und gesondert verwertet oder beseitigt. Eine saubere Abtrennung von Störstoffen ist allerdings z.B. wegen der Anhaftung an mineralischen Anteilen (Beton, Ziegel, Putz, etc.) oft nur schwer möglich. Nach Artikel 11 Absatz 2 Buchstabe b der Abfallrahmenrichtlinie soll die Vorbereitung zur Wiederverwendung, des Recyclings und die sonstige stoffliche Verwertung von nicht-gefährlichen Bau- und Abbruchabfällen auf mindestens 70 Gewichtsprozent erhöht werden.

Stofffluss Bausektor

Aufgrund der unzureichenden Datenlage bezüglich der Konzentration von DecaBDE in Baumaterialien wurde darauf verzichtet, mögliche Abschätzung für Stoff- und Materialflüsse zu treffen.

Textilien und Möbel

Im Rahmen des Vorhabens wurden auch Textilien und Möbel untersucht. Da die Hauptanwendung mit DecaBDE flammgeschützten Textilien in Deutschland jedoch im Bereich der Fahrzeugherstellung erfolgt und die daraus resultierenden Abfälle bereits im Rahmen der Altfahrzeugbehandlung beschrieben wurden, werden in dieser Sektion die Informationen zu Textilien und Möbeln nur kurz skizziert.

In der EU wurde c-DecaBDE in bestimmten Textil- und Möbelprodukten verwendet (RPA 2014). Zum Flammschutz von Textilien im Fahrzeugbereich wurde DecaBDE z.B. für Sitzbezüge, Türverkleidungen, Teppiche, etc. eingesetzt. Einige Hersteller verwenden DecaBDE bereits seit einigen Jahren nicht mehr und alle Mitgliedsunternehmen des Europäischen Verbands der Automobilehersteller (ACEA) haben zugesichert, DecaBDE spätestens bis Mitte 2018 nicht mehr verwendet zu haben (UNEP/POPS/POPRC.12/INF/9 2016). Die durchschnittliche Lebensdauer von flammgeschützten Textilien beträgt 10 +/- 3 Jahre (UBA_34 2015).

Konzentrationen

Die Literaturwerte zeigen ein sehr inhomogenes Bild (0 bis 27.000 mg/kg). Die höchsten Gehalte an spezifischen Materialien wurden in Sitzbezügen von Autos gefunden, die in den 1990er Jahren hergestellt wurden.

Die im aktuellen Vorhaben ausgewählten Messungen zur Verbesserung der Datengrundlage in Deutschland zeigen Werte zwischen <0,1 mg/kg und 14,2 mg/kg (siehe Tabelle 35).

Abfallbehandlung, Identifizierung und Abtrennung

Textilien in Altfahrzeugen werden im Rahmen der Altfahrzeugverwertung insbesondere als Bestandteil der SLF behandelt (siehe Altfahrzeuge). Zu brandgeschützten Textilien aus dem institutionellen Bereich (Wandbeläge, Teppiche usw. in Orten wie Theatern, Konzertsälen, Kinos, Stadthallen, Hotels, Pflegeheimen, Schulen, etc.) sind keine Daten zu Verwendungsmengen verfügbar. Die Verwendung von DecaBDE wurde jedoch bereits um 2014 weitgehend eingestellt, da DecaBDE bereits seit 2012 als SVHC eingestuft ist.

Textilien aus dem institutionellen Bereich werden i.d.R. als Sperrmüll (Abfallschlüssel 20 03 07) oder gemischte Siedlungsabfälle (Abfallschlüssel 20 03 01) behandelt. Es wird angenommen, dass ein Großteil einer thermischen Verwertung zugeführt und damit der DecaBDE-Anteil zerstört wird.

Stofffluss Textilien

Aufgrund der unzureichenden Datenlage bezüglich der Konzentration von DecaBDE in Textilien und Möbeln wird darauf verzichtet, mögliche Abschätzungen für Stoff- und Materialflüsse zu treffen. DecaBDE-haltige Textilien aus dem Fahrzeugbereich sind im Stofffluss zu den Altfahrzeugen berücksichtigt.

Empfehlungen für Grenzwerte

Auf der Grundlage einer etablierten Methode wurden Empfehlungen für mögliche Grenzwerte abgeleitet (Details zur Methodik siehe ((European Commission 2011), UBA_34 2015)). Das Prinzip der Methode beruht darauf, den Konzentrationsbereich eines möglichen Grenzwerts für DecaBDE anhand verschiedener Kriterien nach unten und oben zu begrenzen. Damit soll einerseits erreicht werden, dass der Grenzwert unter Berücksichtigung der verfügbaren Daten realistisch implementierbar ist, andererseits die menschliche Gesundheit und die Umwelt aber auch möglichst weitgehend vor POP geschützt werden.

Für DecaBDE wird empfohlen, den Grenzwert (UPGW nach Anhang IV der EU-POP-Verordnung) im Bereich zwischen 120 mg/kg und 1.000 mg/kg festzulegen. Alternativ wird, für die Einbeziehung der bereits geregelten POP-BDE, ein Summengrenzwert im Bereich von 200 bis 1.000 mg/kg für DecaBDE und/oder die Summe der POP-BDEs einschließlich TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HeptaBDE und DecaBDE vorgeschlagen.

Empfehlungen für Verwertungs- und Beseitigungswege

Recycling

Belastete Kunststofffraktionen können potentiell recycelt werden. Der DecaBDE-Gehalt wird hierbei nicht zerstört und kommt daher in Rezyklaten vor. Diese Praxis führt zu einer Verschleppung des DecaBDE-Gehalts in verschiedene Kunststoffprodukte, und zu möglichen Freisetzungen während weiterer Produktzyklen und End-of-Life-Behandlungen. Das Risiko kann durch eine höhere Trennleistung von DecaBDE-haltigen Kunststoffen oder durch die Einstellung des Recyclings von belasteten Abfallströmen minimiert werden.

Da die Einstellung des Recyclings nicht als wünschenswerte Option angesehen wird, sollte eine höhere Trennleistung von Kunststoffen, die DecaBDE enthalten, in Betracht gezogen werden. Zu diesem Zweck sind zwei Optionen möglich:

1. Erhöhung des Anteils der Identifizierung und Trennung von DecaBDE-haltigen EAG, und Altfahrzeugkunststoffen oder Komponenten vor dem Zerkleinerungsprozess aufgrund von mehr Wissen (Informationen über relevante Komponenten) und Aufwand (z.B. mehr Zeit und Aufwand für das Sieben vor dem Zerkleinern).

2. Steigerung der Trennleistung in industriellen Trennprozessen durch verbesserte Identifikations- und Trenntechnik. Dies könnte dichte-basiert oder mittels optischer Identifikation erfolgen.

Vorbehandlungstechniken wie das CreaSolv®-Verfahren können zur Trennung kontaminierter Fraktionen eingesetzt werden, da dieses Verfahren Lösungen für die Entfernung von bromierten Flammenschutzmitteln bietet (Fraunhofer IVV 2018, EC 2019). Auch eine maßgeschneiderte ionische Flüssiglösungsmittel-extraktion von BFRs kann in Betracht gezogen werden (EC 2019). Die überkritische Abfalloxidation und/oder die überkritische Fluidtechnologie ermöglicht das Recycling vernetzter Polymere durch selektive Extraktion und könnte eine potenzielle Option für die Zerstörung von DecaBDE und anderen POP sein (EC 2019).

Des Weiteren ist es erforderlich, dass ebenso im Bereich der Bauabfälle die Möglichkeiten zur Identifizierung und Trennung von DecaBDE und anderen POP-BDE-haltigen Kunststoffen weiter untersucht werden, um Fortschritte bei der umweltgerechten Beseitigung von Abfällen aus dem Bauwesen zu erzielen. Im Allgemeinen gelten die gleichen Überlegungen wie bei anderen DecaBDE-haltigen Kunststoffabfällen (z.B. aus EAG oder Altfahrzeugen).

Ablagerung auf Deponien

Eine Ablagerung von Kunststoffen auf Deponien ist durch das Verbot der Ablagerung unvorbehandelter Abfälle nicht mehr zulässig (UBA_65 2016). Die Beseitigung kann jedoch auf Abfälle mit einem geringen Kunststoffanteil zurückzuführen sein, da hierbei ein TOC von <1 bis <6 Masse%, je nach Deponieklasse, erlaubt ist. Infolgedessen sind für konkrete Abschätzung der potenziellen Gefahren weitere Daten zur Beseitigung bzw. potenziellen Ablagerung von mit DecaBDE-belasteten Abfällen notwendig.

Export von gebrauchten Elektrogeräten

Gebrauchte Elektro- und Elektronikgeräte sowie Altfahrzeuge werden häufig aus der EU exportiert. Eine angemessene Entsorgung oder Verwertung, die zur Zerstörung des POP-Gehalts führt, sind in den Einfuhrländern nicht unbedingt gewährleistet. So kann die Entsorgung von EAG oder Altfahrzeugen/Gebrauchtwägen in den Empfängerländern einen Beitrag zur globalen Verteilung leisten und somit zu dem Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt beitragen (UBA_11 2010). Dieses Risiko kann durch eine Beschränkung der entsprechenden Exporte in Länder minimiert werden, in denen eine angemessene Verwertung und Entsorgung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten und Gebrauchtwägen gewährleistet ist.

Summary

In order to assess the risks for humans and the environment, there is a need for research to identify, quantify and evaluate the presence of non-technical polychlorinated biphenyl (PCB) congeners and decabromodiphenyl ether (decaBDE) in products and wastes.

Against this background, the Federal Environment Agency initiated the research project titled "Investigation of waste for the presence of non-technical PCB congeners and decaBDE". The project aims to identify products, processes and mechanisms that may lead to the unintentional formation of PCBs and to identify and sample appropriate waste streams. The presence of decaBDE in waste is also being investigated. A need for research arises in particular from the fact that decaBDE was included as a persistent organic pollutant in Annex A (elimination) at the 8th Conference of the Parties to the Stockholm Convention.

For this purpose, current information from the literature is presented and specific laboratory measurements of representative samples from relevant wastes that may contain non-technical PCB congeners and/or decaBDE are performed. These measurements and other project results were discussed at a final technical meeting with relevant interested parties.

On the basis of the results, the risks for humans and the environment as well as the effects on waste management are to be assessed, and proposals made for setting limit values¹⁰ and possible disposal routes.

In this summary, a first part describes the results on non-technical PCB congeners, followed by a second part with the results on decaBDE.

First part of the summary: Analysis of waste for the presence of non-technical PCB congeners

Background and objectives

There is evidence in the scientific literature that non-technical PCBs can be formed unintentionally during chemical processes, e.g. during the manufacture of certain articles. However, it is not yet clear which congeners are formed in which concentrations. There is also a need for research into which waste streams might be affected.

Therefore, this project has been initiated against the background of obtaining information on articles, processes and mechanisms that may lead to the unintentional formation of non-technical PCBs. In order to clarify these questions, in a first step a comprehensive literature research was carried out to determine which articles and waste streams are relevant. In a second step, PCB concentrations of congeners identified as relevant by the literature search were measured in specific samples (waste streams and articles).

Legal framework

Chemicals Prohibition Ordinance

The "Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens und über die Abgabe bestimmter Stoffe, Gemische und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz" (Ordinance on Prohibitions and Restrictions on the Distribution and Marketing of Certain Substances, Mixtures and Articles under the Chemicals Act), or Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV) (Chemicals Prohibition Ordinance (CPO)), aims to protect humans and the environment from harmful substances. It regulates the placing on the market of certain dangerous articles and products with dangerous contents and imposes requirements for

¹⁰ Lower POP limit value (UPGW) according to Annex IV of the EU POP Regulation for decaBDE

transfer or dispatch. The CPO came into force on 27.01.2017. The old version was valid from November 1993 and, due to the many innovations (e.g. Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH Regulation)), had to be changed so fundamentally in the meantime, that a new version became necessary. In the following, the current version (New CPO) will be compared with the old CPO with regard to PCBs. The New CPO refers to the requirements that apply under the REACH Regulation. In addition to the provisions of the REACH Regulation, Annex 1 of the CPO lists a number of substances that may not be put into circulation above a specified limit ((„Inverkehrbringungsverbot“) ("marketing ban")). These include formaldehyde, dioxins and furans, pentachlorophenol (including its compounds and salts) and biopersistent fibres and articles containing these ingredients. PCBs are not addressed in the new CPO.

This did not apply to the "old" version of the Regulation: in this version Annex I was considerably more extensive. Thus, in addition to substances such as mercury, asbestos and CMR substances, PCBs were also listed under Section 13 (with the group-CAS 1336-36-3). There was a ban on the placing on the market of (1.) PCBs themselves, (2.) preparations containing PCBs in excess of 50 mg/kg and (3.) articles containing PCBs themselves or preparations in excess of 50 mg/kg. In addition, there was a ban on suspicious cases (4.). According to the website of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU), many of the prohibition regulations from Annex 1 of the CPO have become obsolete due to the REACH Regulation. This includes PCB. In addition, further substances formerly covered by Annex 1 of the CPO were regulated in the EU POP Regulation when the Stockholm Convention came into force. For this reason, Annex 1 of the ChemVerbotsV has been reduced to the exclusively national regulatory requirements that still exist. Since then, the ban on PCBs has been regulated by the EU POP Regulation. Polychlorinated terphenyls (PCTs) are not covered by the EU POP Regulation, instead the ban on PCTs has been incorporated into the REACH Regulation.

EU POP Regulation

For PCBs, Annex I of the POP Regulation ((EU) 2019/1021) does not define a concentration limit for unintentional trace contaminants. The EU POPs Regulation defines trace contamination as follows: " 'unintentional trace contaminant' means a level of a substance that is incidentally present in a minimal amount, below which the substance cannot be meaningfully used, and above the detection limit of ex-isting detection methods to enable control and enforcement;". Hence, under current legislation, PCBs may not be present in articles. The term article in the POP Regulation is to be understood in the sense of Article 3 number 3 of the REACH Regulation and is defined an object which during production is given a special shape, surface or design which determines its function to a greater degree than does its chemical composition.

The concentration limit relevant to waste legislation in Annex IV of the EU POPs Regulation is 50 mg/kg. In addition to this limit value, the EU POPs Regulation article 7 paragraph 2 POP-V also refers to Directive 96/59/EC on the disposal of polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls (PCB/PCT Directive). The objective of this directive is complete disposal by means of the disposal (D) operations D8, D9, D10, D12 and D15 as defined in article 2 lit f. According to article 3 of the PCB/PCT Directive, the EU member states shall take the necessary measures to ensure that used PCBs ("any PCBs which are waste within the meaning of the Waste Framework Directive") are disposed of and PCBs and equipment containing PCBs are decontaminated or disposed of as soon as possible.

Furthermore, Article 6 paragraph 1 in conjunction with Annex III of the EU POPs Regulation, in implementation of the Stockholm Convention, requires that releases of persistent organic pollutants that are unintentional by-products of industrial processes shall be identified and

reduced as soon as possible with the ultimate aim of elimination, where feasible. This applies in particular to the PCBs that are the focus of this project. Polychlorinated dioxins and furans, hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene, pentachlorobenzene and polychlorinated naphthalenes are also included. See also the Stockholm Convention itself, Annex C.

Project results

Literature research

The results of the literature research show that unintentionally formed PCBs can be detected in all environmental media (atmosphere, waters, sediments, soils) and in human serum (Hu et al. 2010, Guo et al. 2014, Rodenburg et al. 2015, Pizzini et al. 2017). A total of 50 PCB congeners are mentioned in connection with unintentional PCB formation. The literature describes various possible sources of entry:

1. Silicone-based adhesives and silicone rubber (based on synthesis by chlorophenylsilanes or the use of bis(2,4-dichlorobenzoyl)peroxide as radical initiator) ((Anezaki et al. 2015b), (Leidos 2016) and (Perdih et al. 1994).
2. Chlorinated paraffins and their applications (e.g. seals) ((Takasuga et al. 2012) and (Takasuga, Nakano et al. 2013)
3. Organic pigments (azo- and polycyclic pigments) and their applications (dyed/printed papers, plastics, clothing, artists' paints, cosmetics, printing inks, printer cartridges etc.) (e.g. (L. A. Rodenburg et al. 2010), (Hu et al. 2010), (METI 2013a))
4. Pesticides (based on a chlorinated aromatic ring system) ((Masunaga, Takasuga et al. 2001), (Liu, Tao et al. 2012) and (Huang, Gao et al. 2015))

The results of the literature research are presented in more detail in the following table.

Table 1: Summary of the literature and database research on the occurrence of non-technical PCB

Source	Type	Further specification	Important materials/products/waste	Source of PCB contamination in the development process	Maximum concentration in articles (mg/kg)
Organic pigments	Azo or diarylide	PY12, PY13, PY14, PY83...	Pigments, inks, toners, textiles, coating materials	Educt (3,3-Chlorobenzidine, 2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine)	≤ 2.000
	Polycyclic	PB15, PH7, PB15, PB76...	Pigments, inks, toners, textiles	Educt (Chlorobenzene)	≤ 50
Silicone materials	Chlorophenylsilane		Silicone adhesive, silicone rubber	Educt (Chlorobenzene)	≤ 40

Source	Type	Further specification	Important materials/products/waste	Source of PCB contamination in the development process	Maximum concentration in articles (mg/kg)
Chlorinated alkanes	SCCP MCCP LCCP	Used as flame retardant (PCB-substitute) or plasticiser	PU foam, rubber materials	Contamination of the educts by aromatics	≤ 16
Aromatic organochlorine pesticides	Monocyclic organochlorine pesticides			Contamination of the educts by aromatics (benzene, phenol)	≤ 0,044

Sampling plan

Based on these identified sources, a sampling plan was developed, and subsequently relevant articles and waste streams were chemically analysed for the presence of non-technical PCBs. With regard to yellow diarylide-based pigments as a possible source:

- ▶ Printer ink
- ▶ Toner
- ▶ Yellow pigments
- ▶ Cosmetic articles
- ▶ Art supplies
- ▶ Plastic bags, PVC, HDPE
- ▶ Yellow printed papers

With regard to blue CuPC pigments as a possible source:

- ▶ Printer ink
- ▶ Modelling material
- ▶ De-inking sludges

With regard to chlorophenylsilanes as a possible source:

- ▶ Phenyl-based silicone hoses/sealing compounds

With regard to Bis(2,4-dichlorobenzoyl)peroxide as a possible source:

- ▶ Various silicone materials

With regard to chlorinated paraffins as a possible source:

- PU foam
- Rubber seals

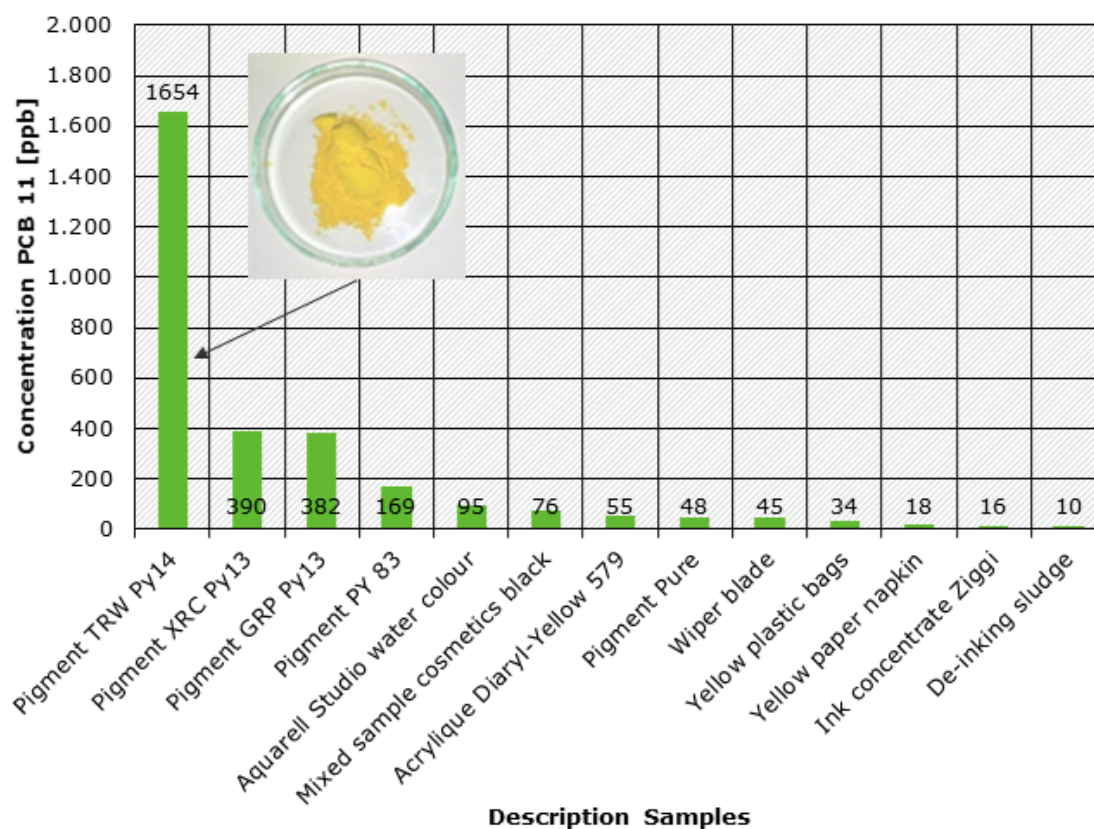
The samples were acquired in the period from mid to end 2018. Only a few pigments or articles, which were considered relevant based on the literature research, could not be obtained. Due to the fact that the mentioned pesticides are no longer used in Germany, they were not analysed.

Results of the chemical analyses

The results of the PCB measurements show that some of the samples tested contain PCB contamination. Particularly high concentrations were determined in **diarylide-based pigments**, with concentrations ranging from 94 ppb of PCB-28 to 1.6 ppm of PCB-11. PCB have also been found in articles or products in which these pigments are likely to be used (plastic bags, paper napkins, artists' materials and toners), although lower concentrations have been measured. This could be explained by a dilution effect, since pigments are only added to the actual product in low concentrations. Also, in de-inking sludge a contamination with PCB-11 was detected.

The following figure shows a bar chart in which the PCB-11 concentrations found are plotted against the sample name. In a further part of the diagram the tested pigment is shown as a picture.

Figure 1: Bar chart in which the found PCB-11 concentrations are plotted against the sample name. In a further section of the diagram the tested pigment is shown as a picture.



Source: Ramboll/IVV

The occurrence of PCB-11 of the articles tested in this project is consistent with the results of the literature research. However, PCB contamination in the high ppm range was found in the literature, whereas the concentrations measured in this project "only" amount to 1.6 ppm (PCB-11 in pigment PY 14). The occurrence of non-technical PCB in pigments can probably be explained by the synthesis process of the pigments (L. Rodenburg et al. 2015).

Therefore, it can be concluded from the project results presented **that PCB-11 in pigments is also a source of unintentionally produced PCB in Germany.**

In contrast, other entry sources mentioned in the literature could not be confirmed. In the majority of articles such as modelling material, ink concentrate, de-inking sludge, of a mixed pigment sample and cosmetics no PCB has been detected, which would indicate the source of input through copper phthalocyanine pigments. The exception here is again a pigment: PY 14 has a PCB-206 contamination of 533 ppb.

The product group chlorophenylsilanes also could not be clearly confirmed as a possible source. However, there were isolated low concentrations of various congeners (PCB-11 in a windscreen wiper blade at 45 ppb, PCB-101 in a PU insulation foam mat at 180 ppb, PCB 118 in a silicone-based assembly adhesive at 137 ppb).

In general, the concentrations measured in this project do not show any violations of the waste legislation. However, the presence of PCB in pigments has to be discussed in relation to the EU POPs Regulation. This was done, amongst other things, in a final technical discussion, where it was concluded that the "zero" limit value for PCB in the POP Regulation is a "political limit value", similar to that for asbestos, in order to demonstrate that PCB should no longer be detectable in articles. In the context of this detectability, reference was also made in the final technical discussion to ISO standard 787-28¹¹, which analyses the total content of all PCB congeners in pigments and will therefore be of great importance for the future determination of PCB-11 in pigments. A further point of discussion in the final technical discussion was a conference held in the USA, which also dealt with findings of non-technical PCBs in articles and various environmental compartments. On the accompanying website, a large amount of information can be found, which is in line with the presented results or extends the focus to the American regulation¹².

Second part of the summary: Examination of waste for the presence of DecaBDE

Background and objectives

The need for research on decaBDE arises in particular from the fact that this substance was included as a persistent organic pollutant in Annex A (elimination) at the 8th Conference of the Parties to the Stockholm Convention. With its inclusion in the Stockholm Convention, decaBDE was also included in the EU POPs Regulation. This results in consequences for the disposal of waste containing decaBDE according to Annexes I, IV and V of the EU POPs Regulation, including the need to derive waste-relevant limit values.

In the revision of the EU POPs Regulation, it was initially agreed on a cumulative limit value of 1,000 mg/kg for the lower POP limit value (UPGW) according to Annex IV of the EU POPs Regulation for the PBDEs listed in the Regulation, including decaBDE. In the light of scientific and technical progress, the EU Commission is to review this concentration limit value by July 2021 at the latest and, if necessary, submit a legislative proposal to reduce the limit value to 500 mg/kg (EU 2019a).

¹¹ Common test methods for pigments and fillers - Part 28: Determination of total polychlorinated biphenyls content in organic pigments by dissolving, purifying and GC/MS

¹² https://srrttf.org/?page_id=10745

However, there is hardly any specific information or waste analyses available, especially for assessing the situation in Germany. There is therefore a current need for research into the occurrence of decaBDE in certain waste streams in Germany in order to be able to assess the risks to humans and the environment as well as the effects on waste management.

Against this background, information on the occurrence of decaBDE in certain waste streams in Germany was researched and presented within the framework of this research project. Current information from the literature was presented and specific laboratory measurements of samples from relevant wastes that could contain decaBDE were carried out. On the basis of the results, risks to humans and the environment and the effects on waste management were assessed. Finally, proposals for setting limit values and possible disposal routes were derived and discussed.

Legal framework

In 2009, at the 4th Conference of the Parties, by decisions SC-4/14 and SC-4/18, tetrabromodiphenyl ether (tetraBDE), pentabromodiphenyl ether (pentaBDE), hexabromodiphenyl ether (hexaBDE) and heptabromodiphenyl ether (heptaBDE) were listed in Annex A (elimination) of the Stockholm Convention (SC-4/14 2009, SC-4/18 2009).

Eight years later, in May 2017, at the 8th Conference of the Parties to the Stockholm Convention, fully brominated decaBDE was included in Annex A as a persistent organic pollutant (Decision (SC-8/10 2017)). DecaBDE decomposes to lower brominated PBDEs including hexaBDE, heptaBDE, pentaBDE and tetraBDE. Thus, they contribute to the toxicity of decaBDE.

In particular, Article 7 in conjunction with Annexes IV and V of the EU POPs Regulation apply to the disposal of waste containing POPs. According to this article, waste consisting of, containing or contaminated with POPs shall be disposed of or recovered in such a way that the POP content is destroyed or irreversibly transformed. In this context, pre-treatment steps are permissible. Disposal and recovery operations aiming at recovery, recycling, reclamation or re-use of POPs are prohibited.

Permanent storage in safe, deep underground storage, in rock formations or salt mines, and in landfills for hazardous waste may be permitted in exceptional cases for waste listed in Part 2 of Annex V, provided that it does not exceed the relevant 'upper POP limit' (OPGW). However, the disposal of waste containing POPs in above-ground landfills is not permitted in Germany under § 7 paragraph 1 number 7 of the Deponieverordnung (Landfill Ordinance). Thus, the OPGW has no practical significance in Germany.

Exceptions to the destruction requirement

- ▶ are permitted under Article 7(4)(a) if the POP content is below the concentration limits of Annex IV;
- ▶ are also permitted under Article 7(4)(b) for those wastes for which destruction or irreversible transformation does not represent the environmentally preferable option. These types of waste are listed, along with the OPGW, in Annex V.

Article 3 in conjunction with Annexes I and II of the EU POPs Regulation applies to the placing on the market of recyclates. In accordance with this article, the production, placing on the market and use of POPs listed in Annex I is prohibited or restricted in Annex II. According to Article 4(1)(b) in combination with Annex I "a substance present as an unintentional trace contaminant, as specified in the relevant entries of Annex I or II, in substances, mixtures or articles" are exempted. Annex I specifies for some POPs above which concentration "unintentional trace

contaminants" can no longer be claimed. For POP-BDE individually, a concentration limit of 10 mg/kg or less applies to unintentional trace contamination in substances. For the sum of POP-BDE, a concentration limit of maximum 500 mg/kg applies for unintentional trace impurities in mixtures or articles. For PBDEs, a sum limit of 500 mg/kg applies to recyclates. This concentration limit will be reviewed by the European Commission by July 2021.

Against the project background, in addition to the EU POPs Regulation, other relevant legal regulations are discussed in this report in connection with decaBDE, in particular the following:

- ▶ Waste Electrical and Electronic Equipment Directive¹³ (WEEE)
- ▶ POP-Waste Monitoring Ordinance (POP-Abfall-ÜberwV) and the Waste List Ordinance (AVV)¹⁴
- ▶ REACH Regulation¹⁵
- ▶ ROHS Directive¹⁶

DECABDE IN RELEVANT SECTORS

Production, use and trends

Worldwide, about 90 % of c-decaBDE has been used in plastics, mainly in electronics, vehicles and construction. The share of c-DecaBDE used for plastics in Europe was 81.7 % in 2002 and has been decreasing since then (VECAP 2014).

Occurrence of decaBDE in products and wastes

DecaBDE was mainly used in the electrical appliances, automotive, construction and textile sectors. The relevant occurrences of decaBDE in corresponding wastes, information on concentration and the mass and material flows are briefly presented below.

Waste electrical and electronic equipment (WEEE)

The proportion of plastics in WEEE depends on the equipment category but corresponds on average to a proportion between 5 % and 73 % (Baxter et al. 2014, Ökopol 2017). In the average mixture of solid plastic waste recovered from WEEE, 5 - 10% typically consists of plastics with flame retardants (EC 2019).

Flame retardants, now listed as POP under the Stockholm Convention, are found in certain products of the electrical and electronic equipment sector (BSEF-Factsheet 2006).

The average service life of electrical appliances is about 9 years (EU 2011). In the plastics used in electrical and electronic equipment, c-decaBDE is typically used in concentrations ranging from 10 to 15% (maximum up to 40%) (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Concentrations

¹³ Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste of electrical and electronic equipment

¹⁴ Ordinance on the separate collection and monitoring of non-hazardous waste containing persistent organic pollutants

¹⁵ Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC

¹⁶ Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment

The literature values for decaBDE concentration in corresponding articles show a high variance. They range from 0 to 237,000 mg/kg and are thus in many cases higher than the concentration limit of 1,000 mg/kg stipulated in the RoHS Directive.

In the current project, selected measurements were carried out to improve the data basis, especially in Germany. DecaBDE contents between 4 mg/kg and 5,800 mg/kg were measured (see Tabelle 26 and Tabelle 27).

A median value for the decaBDE concentration of 610 mg/kg in WEEE plastics was calculated from the literature and measured values.

Waste treatment, identification and separation

Separately collected WEEE is first checked at an initial treatment facility, which carries out a preparation for reuse, to determine whether it or individual components of the WEEE can be sent for preparation for reuse (LAGA_31a 2017, LAGA_31b 2018). In the next step, WEEE is subjected to initial treatment in an initial treatment plant to remove pollutants and separate recyclables. The WEEE is usually disassembled manually or shredded in a shredder plant. If dismantling is carried out manually, pure fractions could be obtained. In the case of mechanical comminution, mechanical processes are required to produce separate fractions. The aim is to supply these fractions for further material recycling (UBA_21 2016). Plastic fractions resulting from this process can be treated separately.

According to WEEE, plastics from separately collected old appliances containing brominated flame retardants must be removed.

According to WEEE, plastics from separately collected old appliances containing brominated flame retardants must be removed. However, the law does not contain any information on limit values or standard procedures for the identification and analysis of decaBDE or other brominated substances. Thus, in many cases it is unclear whether and in what concentration decaBDE is present in the plastic.

Technically, it is possible to separate brominated plastics to a certain extent (see below; in practice, separation is most often achieved by density separation). Destruction of the brominated flame retardant also occurs during energy recovery, as applied (according to (Consultic 2016)) to 87% of WEEE plastic waste.

Material flow WEEE

The following material flow for decaBDE in plastics from WEEE in Germany in 2015 was established using the measured values and literature.

As there is no reliable information on the extent to which plastics containing bromine are separated in Germany, the material flow is presented in a simplified manner as if no separation had taken place. Accordingly, the DecaBDE concentration is shown in evenly distributed form. However, it can be assumed that the concentrations in the treatment option "mechanical recycling" are lower in reality. In contrast, the concentrations in the treatment option "energetic recovery" are higher in reality, since here mainly bromine-rich plastic fractions should be recovered.

According to the material flow estimate, most of the decaBDE (86.8% or 95.3 t) is destroyed in the waste stream. However, a significant proportion is potentially not destroyed, as it is recycled into other plastics (12.1% and 13.3 tonnes) or landfilled (1.1% and 1.2 tonnes).

Theoretically, depending on the degree of separation of plastics containing BFR in the WEEE recycling processes applied in Germany, the proportion of plastics not destroyed could also be lower.

End-of-life vehicles

On average, about 9 to 12 % of a vehicle weight consists of plastic, which corresponds to about 150 to 180 kg. About 20% of this is plastic composite material, i.e. plastic mixed with other materials that cannot be separated by hand. As with WEEE, a single vehicle may contain a number of plastic components containing different amounts of commercial PBDE formulations (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

C-decaBDE is used in certain parts of the automotive sector. The average age of end-of-life vehicles in Germany is 15 to 20 years (Öko-Institut 2018).

The main sources of c-decaBDE in automotive applications were the back coatings of textiles and heat shrinkable tubing in wire harnesses. According to European car manufacturers these applications have already been discontinued. Remaining uses subject to an exemption under the Stockholm Convention are listed in Annex A of the Stockholm Convention (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Concentrations

Plastics containing PBDE are found in the shredder fraction of the reprocessing of end-of-life vehicles (ASR). The decaBDE concentrations in ASR found in the literature are up to 3,915 mg/kg (mean value 2,163 mg/kg). Measured decaBDE concentrations are higher in shredder residues with mixed plastics and medium and high density plastics than in fractions with mixed light plastics (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). Average decaBDE concentrations in ASRs are usually reported in the literature in the range of 2 to 410 mg/kg. The highest concentrations in the range of materials used in vehicles are found mainly in seat covers, some of which were manufactured in the 1990s. The analysis also showed that many of the vehicle parts/materials investigated do not contain decaBDE or contain it only in some cases.

Under the project, a concentration of 12 mg/kg decaBDE was measured in a mixed sample of the shredder light fraction (SLF) (see Tabelle 30). On the basis of the literature measurements and the measured value, a median value for the decaBDE concentration of 100 mg/kg in the SLF from end-of-life vehicles was calculated.

Waste treatment, identification and separation

Directive 2000/53/EC on end-of-life vehicles regulates the dismantling and depollution of end-of-life vehicles, in particular in Article 6 (3). Hazardous substances and components must be selectively removed and separated so as not to contaminate subsequent shredder waste. Specific components including batteries and liquefied gas tanks, explosive components, specific liquids and components containing mercury must be removed. The selective dismantling of components containing decaBDE is not considered possible for two reasons: (1) In general, detailed information on decaBDE-containing parts cannot be made available to dismantling facilities; (2) it would be too complex and time-consuming a process (Öko-Institut 2018). Manual dismantling, mainly with the aim of recovering plastics, is therefore considered unlikely.

After dismantling, the depolluted end-of-life vehicles are shredded. According to (BMU_und_UBA 2018), in 2016 the shredding of end-of-life vehicles in Germany resulted in the production of approx. 321,000 t of recycled materials.

In order to recycle the plastics from end-of-life vehicles, shredder fractions containing decaBDE must be identified and separated. Post-shredder technologies (PST) allow the separation of the

shredder heavy fraction (SSF) and shredder light fraction (SLF) into several fractions for further processing. Only in very few cases are fractions for possible mechanical recycling recovered. The largest part is used for raw material recycling (e.g. as reducing agent in blast furnaces) or energy recovery (e.g. in cement kilns or modern waste incineration plants) (Öko-Institut 2018).

The methods of the PST are similar to those used to distinguish the fractions from shredder waste from WEEE. The exact situation in Germany for post-shredder treatment after shredding is still open.

Material flow end-of-life vehicles

The following material flow of decaBDE in plastics of end-of-life vehicles was established for Germany in 2016 by means of the determined measurement and literature values.

According to the material flow estimate, about 38 % or 2.8 t of the decaBDE from the SLF is destroyed in energy recovery. A proportion of 4.5 t is potentially not destroyed, as it is recycled into plastics (55.1% or 4 t) or disposed of, with potentially some being landfilled (7% or 0.5 t).

With regard to the recycling of SLF and SSF fractions, it is unclear to what extent recycling includes use as a reducing agent (consequence: destruction of the decaBDE content) or to what extent the plastic content is also used as a material for the production of regranulates or in other ways (consequence: no destruction of the decaBDE content) or possibly recovered for energy (consequence: destruction of the decaBDE content).

On the basis of the available information on PST, it is not possible to estimate the effects on the flow of substances and materials. In general, it was stated that in Germany no quality is usually achieved that allows a use comparable to the original plastic application (UBA_65 2016).

Construction sector

In the construction sector there is no concrete data on the amount of decaBDE used. However, it is estimated that approximately 20% of the decaBDE used in the EU may have been used in plastics in the construction sector.

C-decaBDE is used in the construction sector in certain parts (BSEF-Factsheet 2006). The average product life of plastic products in the construction sector can be assumed to be 50 +/- 25 years, based on (UBA_34 2015).

Concentrations

There is little data available on decaBDE concentrations in plastic waste from the construction sector. Concentrations in use range from 1 to 50%.

For building products, there is evidence, based among other things on the technical data sheets, that c-decaBDE is sometimes used in considerable quantities. Plastic waste from the construction sector could, therefore, be heavily contaminated with decaBDE. Samples taken from construction waste during sampling sometimes show high concentrations of bromine, but no relevant decaBDE concentration was found. The construction waste plastics originate from demolition work carried out on buildings built between 1980 and 1990. The low decaBDE concentrations in the available measurements can be explained by the period of origin of the samples, which is before the main period of use of decaBDE (between 1990 and 2010).

Waste treatment, identification and separation

Apart from mining waste, construction waste accounts for the largest share of the total waste volume in Germany. The material flows in construction waste relevant in the present project are not the primary target for mechanical recycling. (Flame retardant) plastics and rubbers,

adhesives, sealants and paints are generally regarded as impurities. If possible, they are separated from the mineral content and recycled or disposed of separately. However, a clean separation of impurities is often difficult, e.g. because of the adhesion to mineral components (concrete, brick, plaster, etc.). According to Article 11 paragraph 2 letter b of the Waste Framework Directive, the preparation for re-use, recycling and other material recovery of non-hazardous construction and demolition waste should be increased to at least 70 weight percent.

Material flow construction sector

Due to the insufficient data available on the concentration of decaBDE in building materials, it was decided not to make any estimates of possible substance and material flows.

Textiles and furniture

Textiles and furniture were also examined within the framework of the project. However, since the main application of decaBDE flame retardant textiles in Germany is in the vehicle manufacturing sector and the resulting waste has already been described in the context of the treatment of end-of-life vehicles, the information on textiles and furniture is only briefly outlined in this section. Textiles and furniture were also examined within the framework of the project. However, since the main application of decaBDE flame retardant textiles in Germany is in the vehicle manufacturing sector and the resulting waste has already been described in the context of the treatment of end-of-life vehicles, the information on textiles and furniture is only briefly outlined in this section.

In the EU c-DecaBDE has been used in certain textile and furniture products (RPA 2014). DecaBDE has been used for flame retardancy of textiles in automotive applications, e.g. seat covers, door panels, carpets, etc. Some manufacturers have not been using decaBDE for several years and all member companies of the European Automobile Manufacturers Association (ACEA) have given assurances that they will not use decaBDE by mid-2018 at the latest (UNEP/POPS/POPRC.12/INF/9 2016). The average service life of flame retardant textiles is 10 +/- 3 years (UBA_34 2015).

Concentrations

The literature values show a very inhomogeneous picture (0 to 27,000 mg/kg). The highest contents of specific materials were found in seat covers of cars manufactured in the 1990s. The measurements selected in the current project to improve the data basis in Germany show values between <0.1 mg/kg and 14.2 mg/kg (see Tabelle 35).

Waste treatment, identification and separation

Textiles in end-of-life vehicles are discussed within the framework of the recovery of end-of-life vehicles in particular as part of the SLF (see end-of-life vehicles). No data is available on the quantities of fire-resistant textiles used in institutional applications (wall coverings, carpets, etc. in places such as theatres, concert halls, cinemas, town halls, hotels, nursing homes, schools, etc.). However, the use of decaBDE was largely phased out around 2014, as decaBDE is already classified as an SVHC since 2012.

Textiles from the institutional sector are usually treated as bulky waste (waste code 20 03 07) or mixed municipal waste (waste code 20 03 01). It is assumed that a large proportion is sent for thermal recovery and thus the decaBDE content is destroyed.

Material flow textiles

Due to the insufficient data available on the concentration of decaBDE in textiles and furniture, it is refrained from making possible estimates of material flows. Textiles from the automotive sector containing decaBDE are included in the flow of materials of end-of-life vehicles.

Recommendations for limit values

On the basis of an established method, recommendations for possible limit values were derived (for details on the methodology see (European Commission 2011)(UBA_34 2015). The principle of the method is based on limiting the concentration range of a possible limit value for decaBDE upwards and downwards using various criteria. The aim is, on the one hand, to ensure that the limit value can be realistically implemented in the light of the available data and, on the other hand, to protect human health and the environment as far as possible from POPs.

For decaBDE it is recommended that the limit value (UPGW according to Annex IV of the EU POPs Regulation) be set in the range between 120 mg/kg and 1,000 mg/kg. Alternatively, a cumulative limit value in the range of 200 to 1,000 mg/kg for decaBDE and/or the sum of POP-BDEs including tetraBDE, pentaBDE, hexaBDE, heptaBDE and decaBDE is proposed for the inclusion of POP-BDE already regulated.

Recommendations for recovery and disposal routes

Recycling

Polluted plastic fractions can potentially be recycled. The decaBDE content is not destroyed in this process and therefore occurs in recycled materials. This practice leads to a carry-over of the decaBDE content into various plastic products, and to possible releases during further product cycles and end-of-life treatments. The risk can be minimised by increasing the separation efficiency of plastics containing decaBDE or by stopping the recycling of contaminated waste streams.

As stopping recycling is not considered a desirable option, a higher separation efficiency of plastics containing decaBDE should be considered. Two options are possible for this purpose:

1. Increasing the proportion of identification and separation of WEEE containing DecaBDE, and end-of-life vehicle plastics or components before the shredding process due to more knowledge (information on relevant components) and effort (e.g. more time and effort for screening before shredding).
2. Increase of separation performance in industrial separation processes through improved identification and separation technology. This could be density-based or by means of optical identification.

Pretreatment technologies like the CreaSolv® process can be used to separate contaminated fractions, as this process offers solutions for the removal of brominated flame retardants (Fraunhofer IVV 2018, EC 2019). A tailored ionic liquid solvent extraction of BFRs can also be considered (EC 2019). Supercritical waste oxidation and/or supercritical fluid technology allows recycling of crosslinked polymers by selective extraction and could be a potential option for the destruction of decaBDE and other POP (EC 2019).

It is also necessary that, also in the field of construction waste, the possibilities of identifying and separating decaBDE and other plastics containing POP-BDE are further investigated in order to make progress in the environmentally sound disposal of construction waste. In general, the same considerations apply as for other plastic waste containing decaBDE (e.g. from WEEE or end-of-life vehicles).

Landfilling

Landfilling of plastics in landfills is no longer permitted due to the ban on depositing untreated waste (UBA_65 2016). However, the disposal may be due to waste with a low plastic content, as a TOC of <1 to <6 mass% is allowed, depending on the landfill class. As a consequence, further data on the disposal or potential disposal of waste contaminated with decaBDE is necessary for a concrete assessment of the potential risks.

Export of used electrical equipment

Used electrical and electronic equipment and end-of-life vehicles are often exported from the EU. Adequate disposal or recovery leading to the destruction of the POP content is not necessarily guaranteed in importing countries. Thus, the disposal of WEEE or end-of-life vehicles/used cars in the recipient countries can contribute to global distribution and thus contribute to the risks to human health and the environment (UBA_11 2010). This risk can be minimized by restricting the corresponding exports to countries where appropriate recycling and disposal of waste electrical and electronic equipment and used cars is guaranteed.

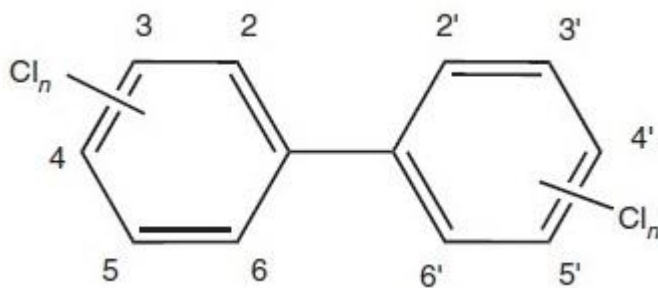
1 Hintergrund und Zielsetzung

1.1 Hintergrund

Teilprojekt „Nicht-technische PCB-Kongenerere“

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind persistente organische Schadstoffe und können reproduktions- und immunotoxische oder kanzerogene Effekte hervorrufen. Es handelt sich dabei um eine Gruppe von insgesamt 209 chlorierten Verbindungen, die das gleiche Biphenyl-Grundgerüst besitzen, sich aber in Anzahl und Lage der Chlorsubstituenten unterscheiden (Kongenerere)¹⁷. Das chemische Grundgerüst der PCB-Kongenerere besteht aus zwei Phenylringen, die über eine C-C-Einfachbindung miteinander verbunden sind (Abb.1). Die allgemeine Summenformel lautet $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, wobei n eine Zahl von 1 bis 10 annimmt. Nach der Anzahl der Chlorsubstituenten ergeben sich 10 verschiedene Homologengruppen und abhängig von der Position der Chlorsubstituenten 209 PCB-Kongenerere. Je nach Chlorgehalt (18% - 75% möglich) entstehen dünn- bis dickflüssige Öle oder Wachse¹⁸. In Abbildung 2 ist die PCB Grundstruktur gezeigt, die Zahlen stehen für die verschiedenen Positionen der Chlorsubstituierung.

Abbildung 2: PCB-Grundstruktur



Quelle: (Rodenburg et al. 2015)

PCB wurden weltweit bis in die 1980er Jahre in Form technischer Gemische hergestellt und unter verschiedenen Handelsnamen, wie z.B. Aroclor (USA) oder Clophen (Deutschland) vermarktet. PCB wurden v.a. in Gebäuden (Fugenmassen in Betonfertigbauweise), Transformatoren, elektrischen Kondensatoren, in Hydraulikanlagen als Hydraulikflüssigkeit sowie als Weichmacher in Lacken und Harzen, Dichtungs- und Vergussmassen, Isoliermittel und Kunststoffen verwendet. Aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften (z.B. stabil gegen Licht, nicht brennbar, nicht korrosiv, gute elektrische Isolierung, schwer flüchtig, etc.) sind sie biologisch schwer abbaubar und reichern sich in der Nahrungskette an. Aufgrund dieser Persistenz und ihres Potentials zum weiträumigen Transport können sie heute weltweit in allen Umweltbereichen nachgewiesen werden. Die offene Verwendung von PCB ist in Deutschland seit 1978 verboten und die beabsichtigte Produktion wurde 1983 eingestellt. Seit 1989 gilt in Deutschland ein grundsätzliches Verwendungsverbot für alle Erzeugnisse, die Zubereitungen mit mehr als 50 mg/kg PCB enthalten. Nach Maßgabe des Stockholmer Übereinkommens¹⁹ und

¹⁷ <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/analytes/10062>

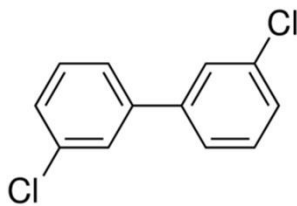
¹⁸ https://www.lfu.bayern.de/abfall/schadstoffratgeber_gebaeuderueckbau/suchregister/doc/512.pdf

¹⁹ <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>

EU-POP-Verordnung (Verordnung (EU) 2019/1021)²⁰ sind Herstellung und Verwendung von PCB seit 2004 verboten.

Es ist bekannt, dass PCB während chemischer Prozesse bei der Herstellung von bestimmten Erzeugnissen unbeabsichtigt gebildet werden können. In der Literatur wird berichtet, dass PCB unbeabsichtigt bei der Synthese von Organochlorverbindungen z.B. für die Herstellung von Farbpigmenten, Pestiziden oder Chlorparaffinen entstehen können (siehe (Weber et al. 2015) und (UBA_65 2017)). In (Grossmann 2013) wird PCB-11 als möglicher Indikator für die unbeabsichtigte Entstehung von PCB genannt. PCB-11 ist nur mit einem sehr geringen Anteil von 0,16 % in Aroclor 1221 enthalten, wobei PCB-1 mit ca. 36 % Hauptbestandteil ist (Frame et al. 1996) (EU 2011). Dieser, wenn auch sehr geringe, Anteil widerspricht den Annahmen zahlreicher Autoren, dass PCB-11 nie Bestandteil kommerzieller Mischungen (Hu et al. 2014) (Pizzini et al. 2017). Zusätzlich wurde das Kongener auch in Pigmenten und Farbstoffen entdeckt. Der Literatur zufolge ((Hu et al. 2010), (Rodenburg et al. 2015), (Pizzini et al. 2017), (Guo et al. 2014) sind unbeabsichtigt gebildete PCB einschließlich PCB-11 ubiquitäre Schadstoffe, die global in allen Umweltmedien (Atmosphäre, Gewässer, Sedimente, Böden) sowie im menschlichen Serum nachgewiesen werden können. In welchem Umfang PCB in bestimmten Farbpigmenten und evtl. weiteren Erzeugnissen in Deutschland vorkommen und in welchen Abfallströmen sie demzufolge wiederzufinden sind, bleibt unklar. In Abbildung 3 ist die chemische Struktur von PCB-11 (3,3'-Dichlorbiphenyl) gezeigt.

Abbildung 3: Struktur von PCB-11 (3,3'-Dichlorbiphenyl)



Quelle: Eigene Darstellung

Teilprojekt DecaBDE

Ein weiterer Projekthintergrund besteht bezüglich des Vorkommens von Decabromdiphenylether (DecaBDE) in Abfällen. Forschungsbedarf ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, dass DecaBDE auf der 8. Vertragsstaatenkonferenz des Stockholmer Übereinkommens als persistenter organischer Schadstoff in Anhang A (Eliminierung) aufgenommen wurde²¹. Aus diesem Anlass sollen bestimmte Abfallströme ebenfalls auf diesen Stoff untersucht werden. Mit seiner Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen wird DecaBDE auch in die EU-POP-Verordnung aufgenommen. Hieraus ergeben sich für DecaBDE-haltige Abfälle entsprechend den Anhängen I, IV und V der EU-POP-Verordnung Konsequenzen für deren Entsorgung einschließlich der Notwendigkeit, abfallrelevante Grenzwerte abzuleiten.

Aus dem Risikoprofil, das vom POP-Review-Committee erstellt wurde, geht hervor, dass DecaBDE aufgrund seiner flammhemmenden Eigenschaften vor allem in Kunststoffen und Textilien eingesetzt wurde (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014). Nach einer im Auftrag der norwegischen Umweltagentur durchgeführten Literaturstudie, wurde DecaBDE insbesondere in der Automobil-, Elektronik- und Bauindustrie sowie bei der Herstellung von Möbeln eingesetzt

²⁰ Am 25.6.2019 wurde im Amtsblatt der Europäischen Union die Neufassung der EU-POP-Verordnung veröffentlicht (VERORDNUNG (EU) 2019/1021 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe (Neufassung)). Die Verordnung (EG) Nr. 850/2004 wurde mit dem Inkrafttreten der Neufassung am 15. Juli 2019 aufgehoben.

²¹ Siehe Entscheidung SC-8/10, verfügbar unter

<http://www.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>

(NO_EA 2016). Diese Untersuchungen lassen vermuten, dass DecaBDE auch in relevanten Mengen in entsprechenden Abfällen vorkommt. Allerdings liegen dazu kaum spezifische Informationen oder Abfallanalysen, insbesondere zur Beurteilung der Situation in Deutschland, vor. Es besteht daher ein aktueller Forschungsbedarf zum Vorkommen von DecaBDE in bestimmten Abfallströmen in Deutschland, um die Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abschätzen zu können.

1.2 Gesetzlicher Hintergrund

In diesem Kapitel wird auszugsweise auf den PCB-spezifischen gesetzlichen Hintergrund eingegangen werden. Dabei werden nationales und europäisches Recht bezüglich PCB-spezifischer Grenzwerte betrachtet.

1.2.1 Chemikalienverbotsverordnung

Die „Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens und über die Abgabe bestimmter Stoffe, Gemische und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz“, kurz Chemikalienverbotsverordnung bzw. ChemVerbotsV, hat zum Ziel, Mensch und Umwelt vor schädlichen Stoffen zu schützen. Daher regelt sie das Inverkehrbringen bestimmter gefährlicher Stoffe und Erzeugnisse mit gefährlichem Inhalt und stellt Anforderungen an Übergabe oder Versand.

Die ChemVerbotsV ist am 27.01. 2017 neu in Kraft getreten. Die alte Version galt ab November 1993 und musste aufgrund der vielen Neuerungen (z.B. die Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung)) in der Zwischenzeit derartig grundlegend geändert werden, dass eine Neufassung notwendig wurde. Im nachfolgenden soll die aktuelle Version (Neue ChemVerbotsV) mit der alten ChemVerbotsV, im Hinblick auf PCB, verglichen werden.

Die Neue ChemVerbotsV verweist auf die Anforderungen, die durch die REACH Verordnung gelten. Über die-Bestimmungen der REACH-Verordnung hinaus werden in Anlage 1 der Chemikalienverbotverordnung einige Stoffe genannt, die nicht über einen festgelegten Grenzwert hinaus in Umlauf gebracht werden dürfen („Inverkehrverbringungsverbot“). Hierzu zählen:

- ▶ Formaldehyd
- ▶ Dioxine und Furane
- ▶ Pentachlorophenol (inkl. Seiner Verbindungen und Salze)
- ▶ biopersistente Fasern

sowie Erzeugnisse mit diesen Inhaltsstoffen. Demnach werden PCB in dem gesamten Dokument nicht adressiert.

Dies galt nicht für die „alte“ Version der Verordnung: In der **Alten ChemVerbotsV**²² war Anhang I noch erheblich umfangreicher. So waren, neben Stoffen wie Quecksilber, Asbest, und CMR-Stoffen, unter Abschnitt 13 auch PCB gelistet (mit der Gruppen-CAS 1336-36-3). Es galt ein Inverkehrverbringungsverbot für (1.) PCB selbst, (2.) für Zubereitungen mit PCB, die mehr als **50 mg/kg** PCB enthalten, sowie (3.) für Erzeugnisse die PCB selbst oder Zubereitungen mit mehr als 50 mg/kg enthalten. Zusätzlich galt ein Verbot für Verdachtsfälle (4.).

²² https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/agrar/duengemittel/Rechtsgrundlagen/Chemikalienverbotsverordnung_1993.pdf

Laut der Internetseite des BMU²³, sind wegen der REACH-Verordnung viele der Verbotsregelungen aus dem Anhang 1 der alten Chemikalien-Verbotsverordnung obsolet geworden. Zusätzlich wurden weitere Stoffe, die ehemals durch Anhang 1 der ChemVerbotsV erfasst wurden, mit in Kraft treten des Stockholmer Übereinkommens in der EU-POP-Verordnung geregelt. Daher wurde der Anhang 1 der ChemVerbotsV auf den ausschließlich national noch fortbestehenden Regelungsbedarf reduziert. Das Verbot von PCB wird über die EU-POP-Verordnung reguliert. Im Gegensatz dazu wurden Polychlorierte Terphenyle (PCTs) nicht in der EU-POP-Verordnung erfasst und das Verbot von PCT wurde daher in die REACH-Verordnung aufgenommen.

1.2.2 EU-POP-Verordnung

Für PCB ist in Anhang I der EU-POP-Verordnung keine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte PCB-Spurenverunreinigungen definiert. Demnach dürfen nach geltendem Recht keine PCB in Stoffen, Gemischen oder Erzeugnissen vorkommen. Der Begriff Erzeugnis in der POP-Verordnung ist im Sinne Artikel 3 Nummer 3 der REACH-Verordnung ((EG) Nr. 1907/2006) zu verstehen und ist als ein Produkt, das sich aus einem oder mehreren Stoffen und/oder Zubereitungen zusammensetzt, dem bei der Herstellung eine spezifische Form, Oberfläche oder Gestalt gegeben wird, die seine Endfunktion in größerem Ausmaß als die chemische Zusammensetzung bestimmt. Nach Artikel 2 Nummer 12 der EU-POP-VO bezeichnet der Begriff „Unbeabsichtigte Spurenverunreinigung“ einen Gehalt an einem Stoff, der unbeabsichtigt in sehr geringer Menge vorhanden ist, unterhalb dessen der Stoff nicht sinnvoll verwendet werden kann, und der oberhalb der Nachweisgrenze der zum Zwecke der Kontrolle und Durchsetzung eingesetzten Nachweismethoden liegt.

Die abfallrechtlich relevante Konzentrationsgrenze in Anhang IV der EU-POP-Verordnung liegt bei **50 mg/kg**. Neben diesem Grenzwert nimmt die EU-POP-Verordnung in Art. 7 Absatz 2 POP-V auch Bezug auf die Richtlinie 96/59/EG über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT-Richtlinie). Das Ziel dieser Richtlinie ist die vollständige Beseitigung mit den in Art. 2 lit f festgelegten Beseitigung (D)-Verfahren D8, D9, D10, D12 und D15. Nach Art. 3 müssen die EU-Mitgliedsstaaten die erforderlichen Maßnahmen treffen um so bald wie möglich für die Beseitigung von PCB-Abfall („jegliches PCB, das Abfall im Sinne der Abfallrahmenrichtlinie ist“) sowie für die Dekontaminierung oder Beseitigung von PCB und PCB-haltiger Geräte zu sorgen

Des Weiteren sollen nach Artikel 6 Absatz 1 in Verbindung mit Anhang III in Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens die Freisetzen persistenten organischer Schadstoffe, die ungewollte Nebenprodukte industrieller Verfahren sind, möglichst bald mit dem letztendlichen Ziel der Einstellung, soweit diese durchführbar ist, ermittelt und verringert werden. Dies gilt insbesondere für die in diesem Projekt in Fokus stehenden PCB. Weiterhin sind auch polychlorierte Dioxine und Furane, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, Pentachlorbenzol und Polychlorierte Naphthaline gemeint. Siehe hierfür auch das Stockholmer Übereinkommen selbst, Annex C.

1.3 Zielsetzung

Im Fokus dieses Forschungsprojektes stehen Abfälle, die möglicherweise nicht-technische PCB-Kongenere bzw. DecaBDE enthalten.

²³ <https://www.bmu.de/gesetz/verordnung-ueber-verbote-und-beschaenkungen-des-inverkehrbringens-und-ueber-die-abgabe-bestimmter-stoff/>

Dazu sollen für Deutschland Abfallströme recherchiert und identifiziert werden, die nicht-technische PCB-Kongenere enthalten könnten. Von den relevanten Abfällen sollen repräsentative Proben analytisch auf deren Gehalt an PCB quantitativ untersucht werden. Sofern eine Belastung mit PCB erkennbar ist, soll der Eintragspfad nachvollzogen werden und es sollen Vorschläge für weitere Untersuchungen sowie zur Vermeidung des Schadstoffeintrags abgeleitet und Risiken für Mensch und Umwelt abgeschätzt werden.

Basierend auf den Erkenntnissen aus einem UFOPLAN-Projekt zur hochwertigen Verwertung von gefährlichen Abfällen (FKZ 3714 313 250 (UBA_100 2017)) und einer Literaturrecherche werden folgende Abfallgruppen für eine genauere Betrachtung als relevant erachtet:

- ▶ 08 01 Abfälle aus Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung von Farben und Lacken
- ▶ 04 02 Abfälle aus der Textilindustrie
- ▶ 03 03 Abfälle aus der Herstellung und Verarbeitung von Zellstoff, Papier, Karton und Pappe (z. B. De-inking Schlämme)

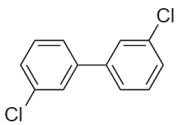
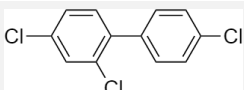
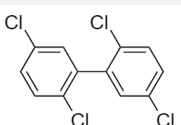
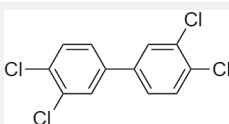
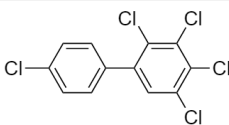
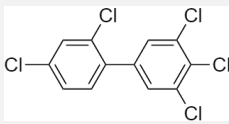
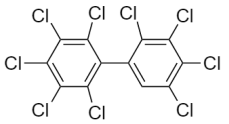
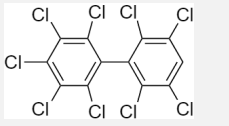
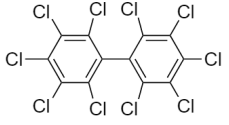
Weiterhin sollen Informationen zum Vorkommen von DecaBDE in bestimmten Abfallströmen in Deutschland recherchiert werden. Auf der Grundlage der Ergebnisse sollen Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abgeschätzt werden.

2 Recherche und Messergebnisse zum Vorkommen nicht-technischer PCB

2.1 Identifizierung der benötigten Daten und Datenquellen

Vor dem Projekthintergrund wurden in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt bestimmte PCB-Kongenerere ausgewählt. Die Auswahl umfasst bestimmte technische²⁴ und nicht-technische²⁵ sowie dioxinähnliche PCB-Kongenerere. Abbildung 4 zeigt, welche PCB-Kongenerere im Fokus des Forschungsvorhabens stehen.

Abbildung 4: Ausgewählte PCB Kongenerere die im Fokus des Vorhabens stehen

PCB Kongener	PCB Struktur	PCB Struktur
11	3,3'-Dichlorbiphenyl	
28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	
52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	
77	3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	
114	2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	
123	2,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl	
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorbiphenyl	
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorbiphenyl	
209	Decachlorbiphenyl	

Quelle: Eigene Darstellung

²⁴ PCB-Kongenerere die in erheblichen Konzentrationen in kommerziellen PCB Mischungen (z.B. Aroclor) enthalten sind.

²⁵ PCB-Kongenerere die nicht oder nur in ganz geringen Konzentrationen in kommerziellen PCB Mischungen enthalten sind.

Die Recherche wurde zielorientiert im Internet u.a. unter Verwendung verschiedener Datenbanken durchgeführt. Eine Übersicht über ausgewählte Medien befindet sich in Tabelle 2. Hierbei ist zu beachten, dass die Tabelle sowohl Stoffdatenbanken, bzw. Webseiten mit Informationen zu einzelnen Stoffen als auch Literaturdatenbanken auflistet.

Tabelle 2: Übersicht Datenquellen

Quelle	Erläuterung	Link
Chemistry Dashboard	Chemie Dashboard des Umweltbundesamtes der Vereinigten Staaten (US EPA)	https://comptox.epa.gov/dashboard
ECHA	Europäische Chemikalienagentur	https://echa.europa.eu/
eChem Portal	Globales Portal zur Information über chemische Stoffe	https://www.echemportal.org/echemportal/index.action
Europe PMC	Plattform zur weltweiten, biowissenschaftlichen Literaturrecherche	http://europepmc.org/
Google	Online Suchmaschine	https://www.google.de/
Google Scholar	Online Suchmaschine zur allgemeinen Literaturrecherche wissenschaftlicher Dokumente	https://scholar.google.de/
IPCS INCHEM	Information über Chemikalien-Sicherheit zwischenstaatlicher Organisationen	http://www.inchem.org/
NIEH	Staatliche Forschungseinrichtung im Verbund der US-amerikanischen National Institutes of Health (NIH)	https://www.niehs.nih.gov/
NTP	Nationale Toxikologieprogramm der USA	https://ntp.niehs.nih.gov/
PubChem	Chemiedatenbank des NIH	https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/
PubMed	Datenbank zu biomedizinischer Fachliteratur	https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed
ResearchGate		https://www.researchgate.net/
TOXNET	Toxikologisches Datennetzwerk	https://toxnet.nlm.nih.gov/
UConn	Universität Connecticut – Universitätsbibliothek	http://rdl.lib.uconn.edu/subjects/1855

Quelle: Eigene Darstellung

In den oben genannten Literaturdatenbanken wurde mit verschiedenen Suchalgorithmen gesucht, die sich, verknüpft durch die drei Boolean Operatoren AND, OR und NOT, aus den folgenden Stichworten zusammensetzten:

- ▶ Pigments
- ▶ Paints
- ▶ Sediment
- ▶ Inadvertent PCB congeners
- ▶ Non-Aroclor PCBs
- ▶ PCB-11 / PCB-28 / PCB-52 / PCB-77 / PCB-114 / PCB-123 / PCB-206 / PCB-208 / PCB-209
- ▶ Nonlegacy PCB contamination
- ▶ By-products
- ▶ Unintentional / unintentionally
- ▶ Diarylide yellow

So lieferte z.B. der Suchalgorithmus (PCB OR pigment*) AND (unintentional* OR by-product) in der Literaturdatenbank PubMed 182 Treffer von denen zahlreiche für das Projekt von Interesse sind. Um die relevanten Artikel heraus zu filtern, wurden alle Treffer einem kurzen Screening des Titels und des Abstracts unterzogen. Bei passender Thematik wurde der Volltext des Artikels heruntergeladen und relevante Inhalte für das Vorhaben verwendet.

2.2 Literatur- und Datenbankrecherche

Die Literatur- und Datenbankrecherche basiert auf Datenquellen, die in Kapitel 2.1 identifiziert wurden. Dabei wurde in einem ersten Schritt alle Erzeugnisse sowie Prozesse und Mechanismen ermittelt, die laut Literatur zu einer unbeabsichtigten Entstehung von PCB führen können und um welche PCB-Kongenere es sich handelt. In einem zweiten Schritt wurden alle möglicherweise betroffenen Abfallströme benannt, in denen das Vorkommen der relevanten PCBs aufgrund der Rechercheergebnisse zu erwarten ist und wo ein besonders großer Eintrag in die Abfallströme oder die Umwelt zu erwarten ist.

Die Recherche hat ergeben, dass die im Fokus dieses Vorhabens stehenden PCB Kongenere (PCB-11, PCB-28, PCB-52, PCB-77, PCB-114, PCB-123, PCB-206, PCB-208, PCB-209) und weitere PCBs in der Literatur als unbeabsichtigte Nebenprodukte bei der Herstellung organische Pigmente genannt werden. Eine Gesamtübersicht zu den einzelnen Autoren befindet sich in der Zusammenfassung in Kapitel 2.2.6.

Andere Autoren konnten unbeabsichtigt gebildete PCB-Kongenere in silikonbasierten Klebstoffen und Silikongummi nachweisen (Anezaki et al. 2015b), (Leidos 2016) und (Perdih et al. 1994).

(Takasuga et al. 2012) und (Takasuga et al. 2013) fanden unbeabsichtigt gebildete PCB-Kongenere in Gemischen von chlorierten Paraffinen.

(Masunaga et al. 2001), (Liu et al. 2012), (Masunaga et al. 2001, Huang et al. 2015) führen verschiedene Pestizide im Zusammenhang mit unbeabsichtigt gebildeten PCB-Kongeneren an.

Auf die Entstehung von nicht-technischen PCB-Kongeneren bei Verbrennungsprozessen wie z.B. Müllverbrennung oder der Verbrennung fossiler Brennstoffe usw. wird im vorliegenden Vorhaben nicht eingegangen. Dementsprechend liegt der Fokus der Recherche nicht bei thermischen aber bei chemischen Syntheseprozessen.

2.2.1 Organische Pigmente

2.2.1.1 Allgemein

Bei den farbgebenden Substanzen wird zwischen Farbstoffen/Färbemittel (engl.: dye) und Pigmenten unterschieden (Christie 2014). Farbstoffe/Färbemittel sind im Anwendungsmedium (z.B. Wasser, Öle, sonstige Lösungsmittel) löslich und werden hauptsächlich im Textilbereich verwendet. Dagegen sind Pigmente im Anwendungsmedium (z.B. Bindemittel wie Öl, Kunststoff) unlöslich. Sie lassen sich aufgrund ihrer chemischen Struktur in anorganische und organische Pigmente unterscheiden. Beide können aus Naturstoffen gewonnen oder synthetisch hergestellt werden. Pigmente werden vor allem zum Färben von Farben, Druckfarben/Tinte und Kunststoff verwendet und finden ihren weiteren Anwendungsbereich auch in Substraten, Papier, Textilien, Gummi, Keramik, Glas, Kosmetik, Stifte und Baumaterial wie Zement und Beton (Christie 2014). Die Verwendung bestimmter im Projektzusammenhang relevanter Pigmente – der Azopigmente – ist im Anhang XVII der REACH-Verordnung im Eintrag Nr. 43 (Azofarbstoffe) für bestimmte Textil- oder Ledererzeugnisse beschränkt.

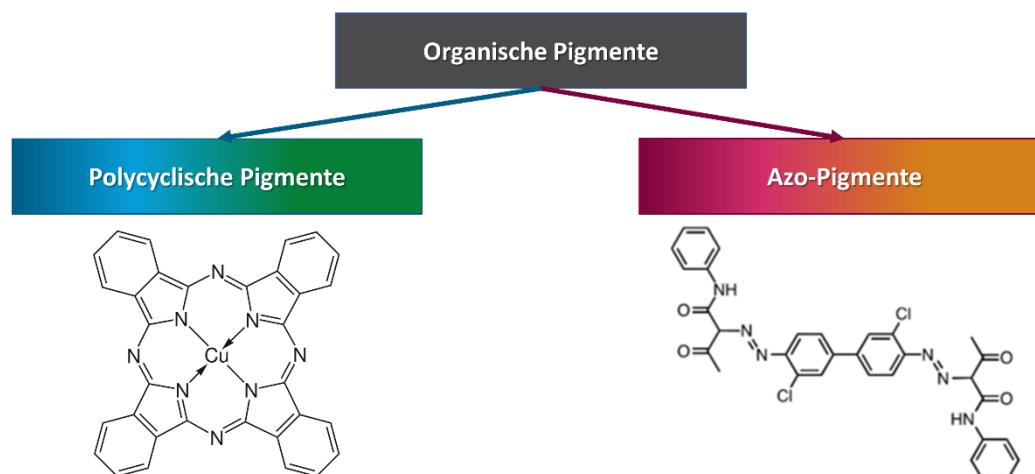
Anorganische Pigmente (mineralischen Ursprungs) sind Metallverbindungen, beispielsweise Oxide. Im Vergleich zu organischen Pigmenten ist ihre Anzahl gering. Beispiele natürlicher anorganischer Pigmente sind Umbra-Farbtöne, Ockerfarben und Siena-Farbtöne, wenn sie aus ausgegrabenen Erden stammen. Pigmente mit denselben Namen werden allerdings auch synthetisch produziert. Andere Beispiele synthetischer anorganischer Pigmente sind Cadmiumsalze (Cadmiumzinksulfid oder Cadmiumsulfoselenid), Cobaltblau und Titanweiß. Nach heutigem Kenntnisstand wurden PCBs in anorganischen Pigmenten nicht nachgewiesen (Hu et al. 2010). Deshalb liegt der Fokus dieser Studie auf den organischen Pigmenten. Organische Pigmente sind aus Kohlenwasserstoffverbindungen aufgebaut. Bevor sie synthetisch produziert wurden, waren sie tierischer oder pflanzlicher Herkunft.

Die synthetischen organischen Pigmente können nach ihrem chemischen Aufbau (funktionelle Gruppe) unterteilt werden:

- ▶ Azopigmente enthalten mindestens eine Azogruppe, bestehend aus zwei Stickstoffmolekülen, die über eine Doppelbindung verknüpft sind ($-N=N-$). Azopigmente sind meist gelb, orange und rot.
- ▶ Polycyclische Pigmente sind aus mehreren ringförmigen Komplexverbindungen aufgebaut. Die Vertreter dieser Gruppe sind meist blau und grün.

In Abbildung 5 sind die Gruppen der synthetischen organischen Pigmente mit jeweils einem Beispiel gezeigt.

Abbildung 5: Die Untergruppen der synthetischen organischen Pigmente: Polycyclische (hier als Beispiel Kupferphthalocyanin gezeigt) - und Azo-Pigmente (hier Pigment Yellow 12)



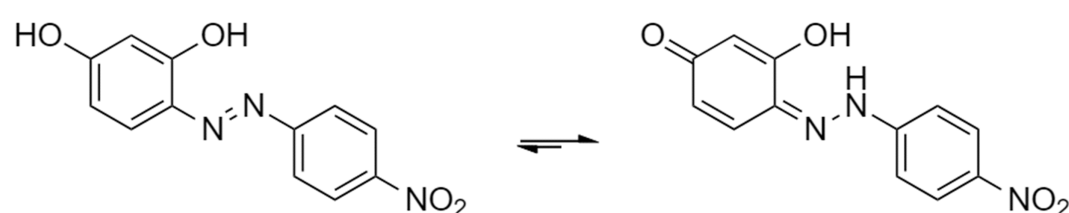
Quelle: Eigene Darstellung

2.2.1.2 Azopigmente

Die Farbtöne der Azopigmente liegen vor allem im Bereich von gelb, orange, rot, violett und braun. Weltweit haben sie einen Marktanteil von etwa 70 % an allen organischen Pigmenten²⁶. Generell wird die Gruppe der Azopigmente, entsprechend der Anzahl der Azogruppen, die sie enthalten unterteilt in Monoazopigmente (genau eine Azogruppe), Diazopigmente (zwei Azogruppen), Trisazo-, Tetraazo-, ..., Polyazopigmente. Dabei spielen Monoazo- und Diazopigmente in der technischen Herstellung die wichtigste Rolle.

Chemisch genauer betrachtet, liegt das Tautomergleichgewicht der Azopigmente hauptsächlich in der Ketohydrasonen- und nicht in der Azoenol-Form, wie in (Christie 2014) und (Rodenburg et al. 2015) berichtet wird. In Abbildung 6 ist das das Tautomergleichgewicht der Azofarbstoffe (hier Azoviolett als Beispiel gezeigt), welches auf der Keto-Form liegt (rechts) nochmal genauer gezeigt.

Abbildung 6: Das Tautomergleichgewicht der Azofarbstoffe (hier Azoviolett als Beispiel gezeigt), welches auf der Keto-Form liegt (rechts).



Quelle: Eigene Darstellung

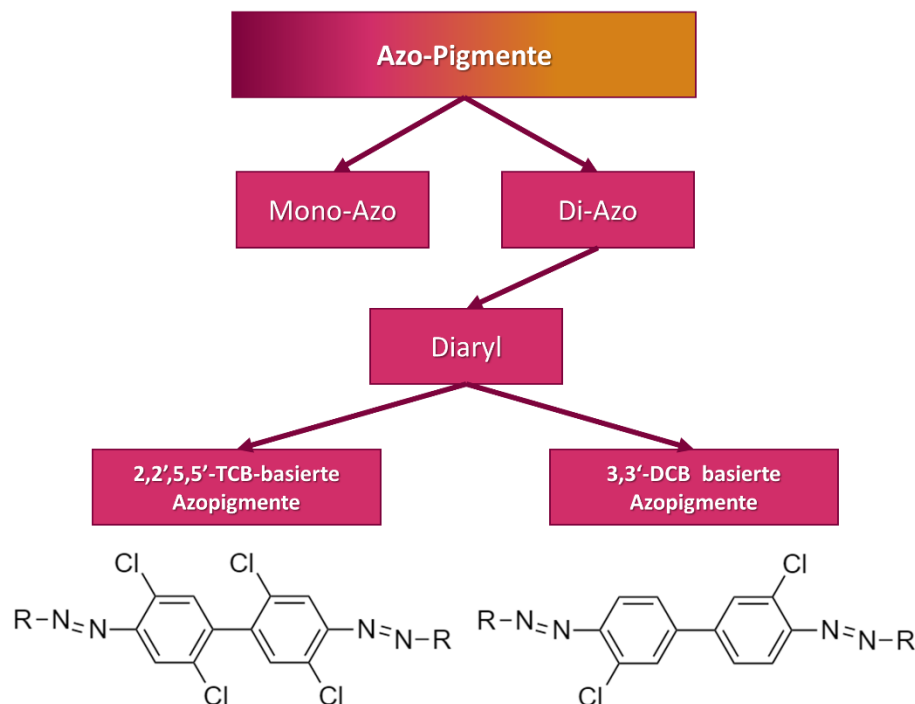
Die meisten gelben Azopigmente sind Azoacetoacetanilid (Monoazo- sowie Diazotyp). Die bedeutendsten Diazopigmente sind industriell als Hansagelb bekannt. Diazoacetoacetanilide, auch Diarylid genannt, stellen den wichtigsten Teil der gelben und orangen Pigmente dar. Vor allem Pigment Gelb 12, Pigment Gelb 13 und Pigment Gelb 14 weisen sehr guten Druckeigenschaften auf. Die Azonaphthole sind orange und rote Monoazopigmente, wobei hier der Aryl-Rest durch einen Naphthol-Rest ersetzt ist.

²⁶ Siehe: <http://www.vdmi.de/deutsch/produkte/pigmente-und-fuellstoffe/organische-pigmente.html>

(Christie 2014) führt an, dass Azopigmente allgemein eine hohe Farbintensität ermöglichen und gute bis sehr gute technische Eigenschaften haben. Sie sind wirtschaftlich von sehr großer Bedeutung, da sie aufgrund ihres Herstellungsprozesses und nach Meinung des Autors sehr kosteneffizient sind.

(Rodenburg et al. 2015) erläutern, dass die Monoazopigmente, wie z.B. das Pigment Rot 2 und das Pigment Rot 112, die Dichlor- oder Trichloraniline als Diazokomponenten aufweisen, eine kleine Gruppe von Azopigmenten bilden, bei deren Herstellung unbeabsichtigt PCB-Kongenerere entstehen können. Die Autoren führen weiter aus, dass ebenfalls bei der Herstellung der Diazopigmente Diarylidgelb und Diarylidorange unbeabsichtigt PCB gebildet werden können, da sie als Diazokomponente 3,3'-Dichlorbenzidin (3,3'-DCB) bzw. 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidine (2,2',5,5'-TCB) besitzen. Diese Pigmente sind nach der Darstellung von Rodenburg et al. von großer kommerzieller Bedeutung. So werden seit fast einem Jahrhundert diese Gelbpigmente in den Druckfarben der auflagenstarken, aber kostengünstigen Printmedien (Magazinen, Zeitungen, Zeitschriften, sonst. Drucksachen) sowie für das Bedrucken von Textilien verwendet. Genaue Mengenangaben und Verwendungen finden sich in dem Kapitel 3.1.3. In Abbildung 7 ist die Unterteilung der Azopigmente in Mono-Azo- und Di-Azo-Pigmente gezeigt, wobei auch auf die wichtigsten Azopigmente (Diaryl) eingegangen wird. Desweiteren sind die 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB-basierenden Azopigmente gezeigt.

Abbildung 7: Die beiden Untergruppen der Azo-Pigmente: Mono-Azo- und Di-Azo-Pigmente. Die wichtigsten Azopigmente sind Diarylidpigmente. Diese können auf 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB basieren.



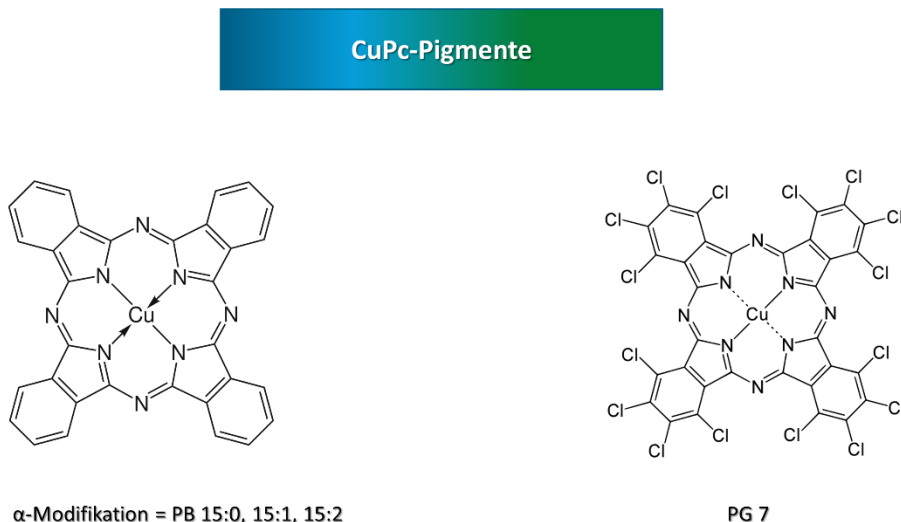
Quelle: Eigene Darstellung

2.2.1.3 Polyzyklische Pigmente

Der Begriff der polycyclischen Pigmente ist, chemisch gesehen, nicht eindeutig. Gemeinsam ist allen polycyclischen Pigmenten aber, dass sie meist aus aromatischen Sechsring- und/oder Fünfring-Kohlenstoffsystemen aufgebaut sind. Diese Ringsysteme können ebenfalls heterocyclischer Art sein, sodass auch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome enthalten sein können. Die wichtigsten polyzyklischen Pigmente stellen die Kupferphthalocyaninpigmente

(copper phthalocyanine, CuPc) im blauen (Pigment Blau 15) und grünen (Pigment Grün 7) Farbbereich dar. Kupferphthalocyanin existiert in elf Modifikationen (3D-Raumanordnung im Kristall), von denen nur drei von wirtschaftlicher Bedeutung sind: die rotstichige α -Form (C.I. Pigment Blue 15:0, 15:1 und 15:2), die grünstichige β -Form (C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4), sowie die stark rotstichige ϵ -Form (C.I. Pigment Blue 15:6). Bei Pigment Grün 7 (PG 7) handelt es sich um ein CuPc-Derivat, bei welchem die 16 ringförmigen Wasserstoffatome vollständig durch Chloratome ersetzt werden. In Abbildung 8 sind die Strukturformeln der genannten CuPc-Pigmente gezeigt.

Abbildung 8: Strukturformeln der CuPc-Pigmente (PB 15 und PG 7).

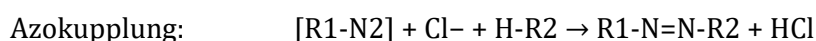


Quelle: Eigene Darstellung

Diese Pigmente gewährleisten nach (Rodenburg et al. 2015) bei moderaten Kosten, brillante, intensive Bilder und eine außergewöhnliche Farbstabilität, was dazu führt, dass sie in einem großen Umfang eingesetzt werden. Es gibt Hinweise darauf, dass PCB als unbeabsichtigte Nebenprodukte bei der Herstellung dieser Pigmente entstehen (Rodenburg et al. 2015). Allerdings sind diese Hinweise, laut, nicht so schlüssig, wie es bei den Azopigmenten der Fall ist (Rodenburg et al. 2015).

2.2.1.4 Synthese der organischen Pigmente

Die Synthese von allen Azopigmenten erfolgt in zwei Schritten. Bei der Diazotierung werden aromatische Amine mit Salpetriger Säure (HNO_2) zu einem Diazoniumsalz umgesetzt. Üblicherweise wird das aromatische Amin hierzu in einer wässrigen Salzsäure-Lösung mit Natriumnitrit bei 5 °C zur Reaktion gebracht. Bei der anschließenden Azokupplung wird das so gebildete Diazoniumsalz mit unterschiedlich substituierten Acetoacetylarniden gekoppelt. Hierbei entsteht die charakteristische -N=N-Azogruppe. Die Reaktionsgleichungen geben das Grundschemata wieder:



2.2.1.5 Nomenklatur der Pigmente

Der Colour Index (C.I.) gilt als das Standardwerk auf dem Gebiet der Pigment- und Farbstoffchemie. So werden die darin enthaltenden Farbbezeichnungen auch in der DIN-Norm „Farbmittel - Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten“ (DIN 55944:2011-12) verwendet. Der C.I. wird von der British Society of Dyers and Colourists und der American Association of Textile Chemists and Colourists herausgegeben und dient der genauen Charakterisierung der einzelnen Pigmente oder Farbstoffe. Die C.I. Gattungsbezeichnung setzt sich aus der Klassen- und englischen Farbbezeichnung sowie der fortlaufenden Nummer zusammen (Tabelle 3). Des Weiteren wird für jedes Pigment und jeden Farbstoff auch eine C.I. Constitution Number (Monoazo: 11000-19999, Diazo: 2000-29999) angegeben. Azopigmente befinden sich im Nummernbereich zwischen 11000 bis 39999, Phthalocyanine zwischen 74.000 und 74.999. Daneben werden auch noch Trivialname (Handelsname), CAS-Nummer und Modifikationen (z.B. C.I. PY 15:1) innerhalb eines Erzeugnisses genannt. Für ausgewählte Pigmente sind in Tabelle 3 die jeweilige Gattungsbezeichnung gezeigt.

Tabelle 3: Gattungsbezeichnung

C.I.	Klassenbezeichnung	Farbbezeichnung	Fortlaufende Nummer	Abkürzung
C.I.	Pigment	Yellow	12	C.I. PY 12
C.I.	Pigment	Blue	15	C.I. PB 15
C.I.	Pigment	Green	7	C.I. PG 7

Quelle: Eigene Darstellung

2.2.1.6 Hinweise aus der Literatur zum Vorkommen unbeabsichtigt entstandener PCB in Pigmenten und deren Anwendungsbereiche

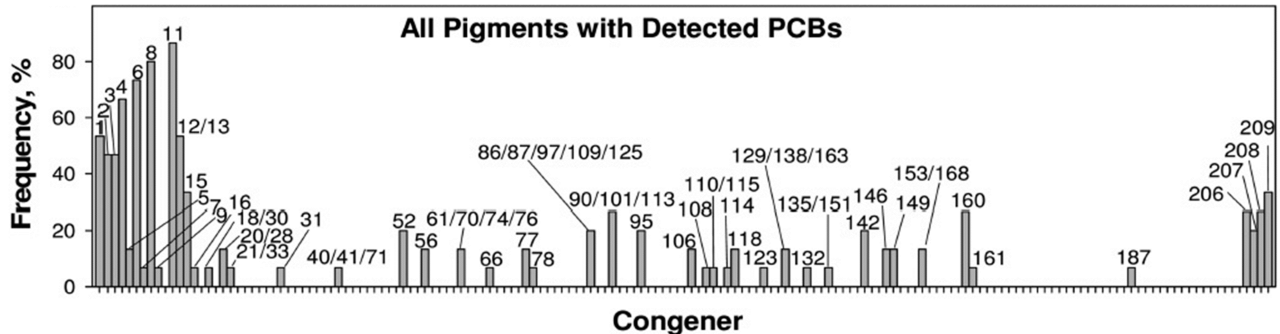
In (Rodenburg et al. 2010) wird darauf hingewiesen, dass bereits seit den 1970ern bekannt ist, dass PCB-11 bei der Produktion des Diarylidgelb-Pigmentes als ein unbeabsichtigtes Nebenprodukt entsteht. Des Weiteren wird erläutert, dass die Verwendung des Diarylgelb-Pigmentes in Konsumgütern wie z.B. Zeitungen, Magazinen, Kartonagen für Lebensmittelverpackungen und Plastiktüten dazu führt, dass PCB 11 in die Umwelt Luft, Wasser, Böden gelangt.

2011 hat der Verband der Hersteller von Farben und organischen Pigmenten (The Ecological and Toxi-cological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturer – ETAD) in seinem Positionspapier (ETAD 2011) bestätigt, dass kleine Spuren unbeabsichtigt entstandener PCB in einigen Pigmenten vorkommen können. Diese seien in der Regel unter 5 mg/kg. Sie erklären, dass aber auch Werte bis zu 20 mg/kg gemessen wurden.

(Hu et al. 2010) haben 33 handelsübliche Farbpigmente auf das Vorkommen aller 209 PCB-Kongenere hin untersucht. Dabei haben sie mehr als 50 PCB-Kongenere in Azo- und Phthalocyaninpigmenten gefunden (siehe Abbildung 9). Diese beiden Pigmenttypen werden grundsätzlich in Farben, Druckfarben, Textilien, Papier, Kosmetika, Leder, Plastik, Lebensmittel und anderen Materialien verwendet. Viele dieser PCB-Kongenere sind Bestandteile kommerzieller PCB-Mischungen wie Aroclor oder Clophen und stehen daher nicht im Fokus dieses Vorhabens. Dennoch wurden auch PCB-Kongenere entdeckt, die gar nicht oder nur in ganz geringen Mengen in Aroclor enthalten sind („nicht-technische PCB Kongenere“). Alle in diesem Vorhaben im Fokus stehenden und oben genannten PCB-Kongenere wurden von Hu und Hornbuckle als Teilstruktur von Pigmenten identifiziert. Dabei kommt PCB-11 (ein klassisches

non-Aroclor PCB Kongener (Schulz et al. 1989) bei weitem am häufigsten und in höchster Konzentration vor. (Hu et al. 2010) berichten, dass auch die hochchlorierten PCB Kongenerere PCB-206, PCB-208 und PCB-209 in den Analysen der Farbpigmente gefunden wurden.

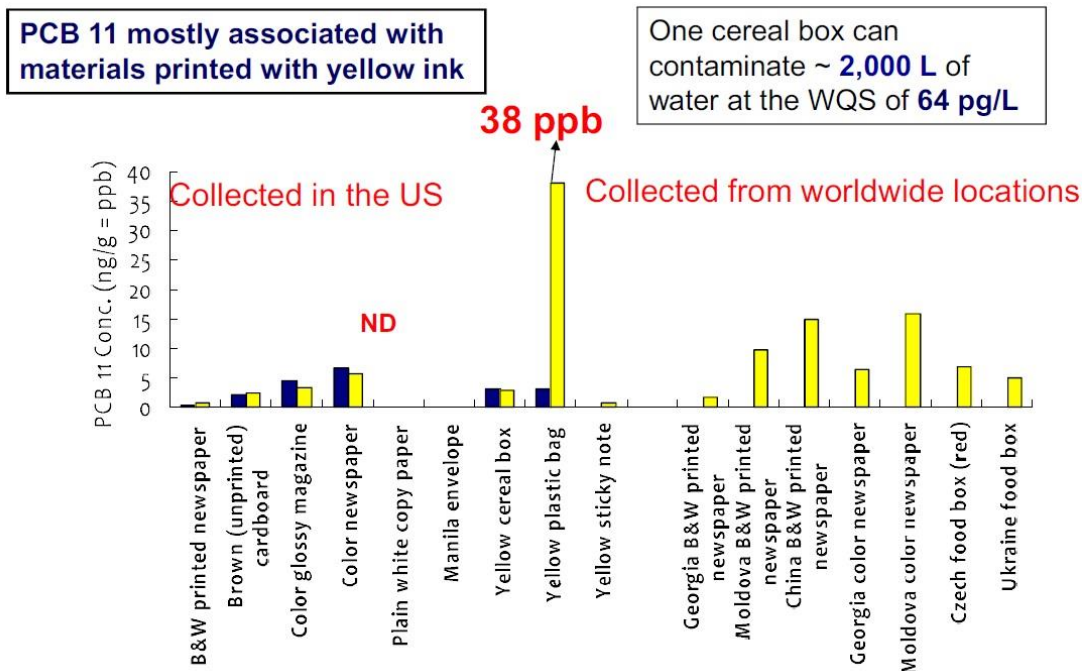
Abbildung 9: PCB-Kongenerere in 15 untersuchten Pigmenten



Quelle: (Hu et al. 2010) S. 2825

Auch (Rodenburg et al. 2015) berichten von der unbeabsichtigten Bildung von PCB-11 und PCB-52 bei der Herstellung in Azopigmenten sowie der Bildung der hochchlorierten PCB-Kongenerere PCB-206, PCB-208 und PCB-209 bei der Herstellung von Phthalocyaningrün Pigmenten. Diese drei Kongenerere sind zwar ebenfalls im Aroclor 1260 enthalten, jedoch nur in so geringen Mengen, dass sie nach Meinung der Autoren dennoch als non-Aroclor und somit als nicht-technische PCB einzuordnen sind. (Rodenburg 2012) veranschaulicht in ihrer Übersicht (siehe Abbildung 10) die Dominanz von PCB-11 in gelben Konsumgütern.

Abbildung 10: Vorkommen von PCB-11 in Konsumgütern



Quelle: (Rodenburg 2012)

(Shang et al. 2014) analysierten 24 gelbe Pigmentprodukte aus drei Produktionsanlagen in China auf den Gehalt an 20 PCB (12 dioxinähnliche PCB (dl-PCB), sechs Indikator-PCB²⁷, sowie

²⁷ In Deutschland gelten seit 1988 Höchstgehalte für sechs einzelne PCB-Kongenerere in Lebensmitteln, konkret für die Kongenerere PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180. Diese sechs PCB-Kongenerere sind annähernd repräsentativ für den Gesamt-

PCB-11 und PCB-209. Die Autoren veranschaulichen in Abbildung 11, dass der Anteil des PCB-11 an der Summenkonzentration der 20 gemessenen PCB bis zu 85,5 % (Mittelwert) beträgt, gefolgt von PCB-28, PCB-77 und PCB-52 mit Anteilen von 10,5 %, 6,7 % bzw. 5,4 %. Die gefundenen PCB-Konzentrationen bewegen sich in den Bereichen von ppb-mg/kg, wobei die höchsten Konzentrationen in PY14 und PY17 gefunden wurden. Das am häufigsten gefundene PCB-Kongener ist PCB-11, mit Gehalten von bis zu ca. 900 mg/kg. Shang et al. schlussfolgern, dass grade gelbe Pigmente eine wichtige Quelle für PCB-11 sein können.

Abbildung 11: PCB-Kongenere in Proben verschiedener Gelbpigmente (ng/g)

	Azo pigment													Q.P ^d
	Monoazo yellow pigment						Diarylide yellow pigment						B.A.P ^c	
	P.Y.1	P.Y.3	P.Y.5	P.Y.65	P.Y.191	LY ^a	M.Y ^b	P.Y.12	P.Y.13	P.Y.14	P.Y.17	P.Y.81	P.Y.16	P.Y.138
PCB-11	244	49.3– 1.93 × 10 ⁴	165	228	641–862	41.7	88.2	99.8–3.07 × 10 ³	4154–6337	844– 8.72 × 10 ⁵	1507–9.18 × 10 ⁵	1.84 × 10 ³	1.74 × 10 ³	62.9
PCB-28	28.6	15.1–36.4	85.8	66.2	622–1142	4.00	6.22	71.4–154	136–289	67.0–648	225–677	67.5	379	12.6
PCB-52	1.12	3.80–30.1	48.0	0.90	1.21–24.6	1.11	2.79	1.07–4410	3.83–74.4	1.12–15.9	2.67–5.24	0.77	6.40	6.50
PCB-77	15.7	8.30–72.8	62.9	91.0	341–670	0.96	5.82	4.31–27.0	51.5–230	24.1–630	88.9–620	85.9	406	1.49
PCB-81	ND	ND	ND	ND	ND-0.06	0.15	ND	ND	ND	ND	ND	0.26	ND	ND
PCB-105	0.04	ND-0.03	0.07	0.05	ND	0.13	0.02	0.04–0.61	0.04–0.07	0.04–0.14	ND-0.09	ND	0.08	0.06
PCB-114	ND	ND	ND	ND	ND-0.02	0.03	ND	ND-0.01	ND	ND-0.02	ND	ND	ND	0.01
PCB-118	0.08	0.12–0.15	0.28	0.29	0.17–1.26	0.52	0.07	0.05–0.14	0.12–0.22	0.12–0.63	ND-0.40	0.05	0.21	0.16
PCB-123	ND	ND	0.10	0.19	ND-0.19	0.06	ND	ND	ND-0.02	ND-0.04	ND-0.29	ND	ND	ND
PCB-126	ND	0.11–0.36	0.50	0.11	13.5–33.5	0.04	0.23	ND-0.12	0.25–0.77	0.14–5.88	0.65–5.93	0.15	0.55	ND
PCB-156	ND	ND	ND	ND	ND-0.07	0.03	ND	ND	ND-0.02	ND-0.01	ND	ND	ND	0.02
PCB-157	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB-167	ND	ND	0.01	ND	0.08–0.62	0.02	ND	ND	ND-0.04	ND	ND	ND	ND	0.01
PCB-169	ND	ND-0.16	0.20	0.04	10.1–26.2	ND	0.17	ND-0.03	ND-0.12	ND-0.12	ND-0.23	0.03	0.05	ND
PCB-189	ND	ND	ND	ND	ND-0.36	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB-101	0.25	ND	0.66	0.30	0.06–0.34	0.62	ND	ND-0.19	ND-0.42	ND-0.33	ND-0.81	ND	ND	0.07
PCB-138	0.11	ND-0.09	0.15	0.11	0.07–0.55	0.53	0.12	0.04–0.16	0.09–0.22	ND-0.2	ND-0.13	0.03	0.07	0.19
PCB-153	0.14	0.21–2.08	0.69	0.55	0.67–1.14	0.52	0.18	0.04–90.6	0.13–0.33	0.19–0.24	0.65–0.98	0.08	0.15	0.22
PCB-180	ND	ND-0.05	0.06	0.04	0.18–0.56	0.13	0.05	ND-0.05	ND-0.16	ND-0.07	ND-0.05	ND	ND	0.04
PCB-209	0.07	ND-0.11	0.04	ND	0.04–0.21	0.14	0.06	ND-0.08	0.11–0.83	0.05–0.18	ND	0.06	2.67	0.07
Σ 6 indicator PCBs	30.2	19.3–68.5	135	68.0	624–1.17 × 10 ³	6.90	9.37	72.6–4.65 × 10 ³	199–293	69.4–664	232–681	68.4	385	19.6
Σ 20 PCBs	290	77.4– 1.95 × 10 ⁴	364	388	63 × 10 ³ –2.76 × 10 ³	50.7	104	1.16 × 10 ³ – 4.76 × 10 ³	4.40 × 10 ³ – 6.86 × 10 ³	983– 8.73 × 10 ⁵	1.83 × 10 ³ – 9.19 × 10 ⁵	1.99 × 10 ³	2.54 × 10 ³	84.3
WHO ₂₀₀₅ -TEQ	1.58	16.9–43.5	62.0	21.6	1.69 × 10 ³ –	4.13	25.8	0.43–16.0	31.4–86.1	21.3–651	80.2–655	24.7	97.4	0.16

Quelle: (Shang et al. 2014)

In (Stone 2014b) wurden 68 Erzeugnisse (Farben, Zeitungen, gelbe Plastiktüten, Magazine, Postkarten) auf ihren Gehalt an unbeabsichtigt gebildeten PCB-Kongeneren analysiert. Sein besonderes Augenmerk lag dabei auf gelben, grünen und blauen Erzeugnissen, die mit organischen Pigmenten gefärbt wurden. Im Ergebnis weist der Autor darauf hin, dass PCB-11 in 66 % der Erzeugnisse mit Werten zwischen 5 bis 45 ppb festgestellt wurden. PCB-206 und PCB-208 konnte in den meisten Erzeugnissen nicht nachgewiesen werden. PCB-209 war in einigen grünen und blauen Pigmenten enthalten. Der Autoren der Studie weisen darauf hin, dass durch die breite Verteilung von PCB-11 in Konsumgütern, diese eine beständige Quelle für die Verbreitung von PCB-11 sind.

Anezaki et al. (2014b) haben bei ihren Untersuchungen von Azopigmenten insgesamt PCB-Konzentrationen im Bereich zwischen 0,007 und 740 mg/kg gefunden. In der gleichen Studie werden PCB-11 und PCB-52 als hauptsächliche PCB-Kongenere genannt. Bei den Phtalocyaninpigmenten sind vor allem die hochchlorierten PCB enthalten (PCB-209: 0,011–2,5 mg/kg; pentachlorierte PCB: 0,0035–8,4 mg/kg; hexachlorierte PCB: 0,027–75 mg/kg).

Weitere Literaturhinweise für das Vorkommen von unbeabsichtigt entstandenen PCB gibt es in (Anezaki et al. 2015a). Die Autoren haben handelsübliche Farben im Einzelhandel gekauft und untersucht. Sie nennen mehrere Gelbpigmente wie z. B. PY12, PY13, PY14 und PY81, bei deren Herstellung die PCB Kongenere PCB-11, PCB-52 und PCB-77 unbeabsichtigt gebildet werden (Abbildung 12).

Abbildung 12: Unbeabsichtigt gebildete PCB in Pigmenten

Chemical class	C.I. Name	Congener		Dioxin toxicity	Unintentional synthetic process	Note
		Dominant	Dependent			
Dis-azo pyrazolone	PY12, PY13, PY14, PY17, PY55, PY83, PY152, PO13, PO16	#11	#35, #77	Yes	Diazotization of 3,3'-dichlorobenzidine	There is a possibility that it is included in PY87, PY124, PO31, and PO34.
Dis-azo	PY81	#52	#101, #153	No	Diazotization of 2,2',5,5'-tetrachlorobenzidine	
Phthalocyanine	PG7, PG36	#209	#206, #207, #208, etc.	No	Chlorination of chlorobenzene and its biphenyl derivatization	Pentachlorobenzene and hexachlorobenzene are also included.
Dioxazine	PV23, PV37	#5, #12, #40, #56, #77	#1, #16, #20/33, etc.	Yes	Biphenyl derivatization of <i>o</i> -dichlorobenzene	
Diketopyrrolopyrrole	PR254, PR255	#6, #13, #15	#4, #8, #11, etc.	No	Biphenyl derivatization of <i>p</i> -chlorobenzonitrile	
Naphthol AS	PR9	#52	#18, #31, #101, etc.	No	Biphenyl derivatization of 2,5-dichloroaniline	There is a possibility that it is also included in PR2.
Naphthol AS	PR112	#146, #149, #153	#67, #48, #74, #101, #109, #118, etc.	Yes	Biphenyl derivatization of 2,4,5-trichloroaniline	

Quelle: (Anezaki et al. 2015b)

(METI 2013b), eine Studie des japanischen Ministeriums für Wirtschaft, Handel und Industrie (Ministry of Economy, Trade and Industry, METI), listet eine Reihe von Azopigmenten auf, die den in Japan gültigen PCB-Grenzwert von 50 mg/kg erreichen bzw. erheblich übersteigen (siehe Tabelle 4). Diese Azopigmente finden ihre Anwendung in Papier und Fasern für Färbemittel, Farben, Druckfarben, Stempelkissentinte, Künstlerbedarf, Innengewebe für Farbmittel und kosmetische Rohstoffe. METI hat nach Auswertung der Studie die Hersteller veranlasst, die Produktion bzw. den Import der betroffenen Pigmente einzustellen (METI 2013b). Es ist in der Publikation nicht weiter definiert, um welche PCB-Kongenere es sich handelt oder ob ein Summenwert betrachtet wird.

Tabelle 4: PCB-Konzentrationen in verschiedenen Azopigmenten (Japan)

Pigment	Handelsname	PCB Konz. (mg/kg)	Anwendungsbereich
Pigment Rot -2	ZA-855 Red	37 - 58	Färbemittel für Papier, Farbstoff für Faser
Pigment Rot -112	ZA-862 Rot Permanent Red GY	16 – 121	Papierfarben, Farben, Druckfarben
Pigment Rot -2	DAUER RED G-87	52	Beschichtetes Papier, Stempeltinte
Pigment Gelb -165	FAST YELLOW F5G	208	Malerfarbe
Pigment Gelb -13	Diazogelb 3GR-M Diazogelb 3GR-M-5	220	Färbemittel für Harz, Farbstoff für Gummi
Pigment Gelb - 83	SUMIKAPRINT FAST YELLOW HR-M SUMITONE FAST YELLOW HR-M-5 SUMIKAPRINT FAST YELLOW HR-T-2 SUMIKAPRINT FAST YELLOW HR-SP PY-2GN	52 - 280	Druckfarben, Malerfarben, Farbstoff für Harz
Pigment Rot -2	FAST RED F2R (PR-2) PULVER	61	Färbemittel für Papier, Farbstoff für Faser

Pigment	Handelsname	PCB Konz. (mg/kg)	Anwendungsbereich
Pigment Gelb -12	Pigment Yellow 1207	1.500	Kosmetische Rohstoffe
Pigment Orange -13	Orange BO-01	1.000	Notizbuch
Pigment Gelb -55	Suimei YELLOW DRO-10 Symuler Fast Yellow 4539	1.500	Künstlerbedarf
Pigment Gelb -14	Suimei YELLOW GGNB	810	Druckfarbe
Pigment Gelb -17	Suimei YELLOW 7G Suimei YELLOW 7GKT	700 – 1.000	Färbemittel für Innengewebe/Harze
Pigment Gelb -83	Suimei YELLOW ERT	2.000	Druckfarben, Baumaterialien, Farbstoffe für Harze
Pigment Orange -34	Suimei Pyrazolonorange GR- N	190	Künstlerbedarf
Pigment Gelb -81	Suimei YELLOW F10G	79	Farbstoff für Harz
Pigment Gelb -12	Disazo Yellow G 178-4	110	Harzfarben, Baumaterialien
Pigment Gelb -83	Permanent Yellow HR-1183- 2	59	Harzfarben, Baumaterialien

Quelle: (METI 2013a)

Die Ergebnisse der METI-Untersuchungen machen deutlich, dass u.a. die in (Christie 2014) erwähnten Pigmente Pigment Gelb 12 (PY 1.500 mg/kg), Pigment Gelb 13 (PY 1.000 mg/kg) und Pigment Gelb 14 (PY 810 mg/kg), die weltweit u.a. in Druckfarben (Druckpatronen) im gewerblichen wie im privaten Bereich vorkommen, sehr hohe PCB-Werte aufweisen (METI 2013b) und somit im Laufe ihres Produktlebens (Herstellung, Verwendung, Entsorgung) zur globalen Verbreitung von PCB beitragen können.

In (Andersson et al. 2012) wird festgestellt, dass es bei der Analyse von Boden- und Gewässerproben zu einer Kontamination der Proben bereits durch das Verpackungsmaterial für die Proben (z.B. wiederverschließbare, wasserabweisende Papiertüten für Erdproben oder Plastikcontainer für Gewässerproben) kommen kann. Es wurden unerwartet hohe Konzentrationswerte v.a. von PCB-28 und PCB-52 bei den Analysen des Verpackungsmaterials gefunden. Die Autoren diskutieren als mögliche Ursachen das Material des Verschlusses bzw. bei den Plastikkanistern möglicherweise kontaminiertes Recyclingmaterial.

2.2.1.7 Herstellung und Verwendung der relevanten Pigmente

In der Publikation von (Rodenburg et al. 2010) werden mehrere Kenngrößen genannt, die die Herstellung und Verwendung relevanter Pigmente für das Jahr 2006 näher charakterisieren. So werden ca. 65 % der organischen Pigmente in Druckerfarben eingesetzt, dabei machen Diarylid-basierte Pigmente im Jahr 2006 ein Viertel an dem weltweiten Produktionsvolumen (250 Millionen t) an organischen Pigmenten aus. In konkreten Zahlen bedeutet dies, dass Diaryl-Pigmente im Jahr 2006 ein Produktionsvolumen von 62,5 Millionen t aufwiesen (Rodenburg et al. 2010). Anhand dieser Zahl schätzen die Rodenburg et al., dass 1.5 t PCB-11 durch die Produktion von Diaryl-Pigmenten entstehen.

Zusätzlich zu diesen Zahlen sollen im weiteren Verlauf die bei ECHA registrierten Tonnagen betrachtet werden. Dies geschieht auf Grundlage der Pigmente, die durch die Literaturrecherche als diejenigen identifiziert wurden, bei denen PCB-Kongenere unbeabsichtigt gebildet werden können. In Tabelle 5 sind insgesamt 49 Pigmente angegeben. Um eine eindeutige chemische Identifizierung zu gewährleisten, ist die CAS-Nummer ermittelt worden. Mit Hilfe dieser Nummer konnte jeweilige Tonnage ermittelt werden, die angibt welche Substanzmenge in der EU pro Jahr hergestellt oder eingeführt wird. Von diesen 49 Pigmenten, ist/sind

- ▶ Acht Substanzen ohne CAS-Nummer²⁸ (PY113, PY92, PY124, PY130, PY165, PY171, PR154, PG58),
- ▶ Neun Substanzen vorregistriert (PY5, PY63, PY87, PY152, PY191, PR254, PR255, PV23, PV37) und
- ▶ Eine Substanz (CAS vorhanden) nicht bei der ECHA registriert (PY23).

Im weiteren Verlauf werden die 31 vollständig registrierten Substanzen betrachtet.

Von diesen 32 Pigmenten besitzen

- ▶ zwölf eine Diarylgruppe (ca. 38 %)
- ▶ elf eine Monoazogruppe (ca. 34 %)
- ▶ sechs eine CuPC-Gruppe (ca. 19 %)
- ▶ zwei eine Diazogruppe (nicht Diaryl) (ca. 6 %)
- ▶ eine Substanz ist polycyclisch, aber ohne CuPC-Gruppe (ca. 3%)

Zusammengerechnet besitzen 25 der 32 Pigmente mindestens eine Azogruppe, sodass die Azopigmente ca. 80 % der Pigmente ausmachen, die im Zusammenhang mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden und bei ECHA vollständig registriert sind.

Zwölf dieser Pigmente gehören zu der Klasse der Diarylidpigmente. Wie bereits erwähnt, sind diese Pigmente von besonderer Bedeutung, wenn die Bildung von PCB-11 und PCB-52 betrachtet wird. Dieses Thema wird detailliert in Kapitel 2.2.5 erörtert.

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass jeweils ein Vertreter der Diazo- und ein CuPC-Pigment mit 10.000-100.000 t importiert/hergestellt wird. Bei dem Pigment PY12 handelt es sich chemisch betrachtet um ein Diaryl-Pigment, dessen Synthese über das Molekül 3,3'-Dichlorbenzidin verläuft. PY12 wird laut ECHA in Tinten, Tonern, Beschichtungsprodukte und verschiedene Polymere eingesetzt. Das blaue polycyclische CuCP-Pigment PB15 wird neben diesen Erzeugnissen zusätzlich in Fingerfarbe, Spachtelmasse, Füllstoffen, Putzen und Knet- und Modelliermasse eingesetzt.

Bei der Betrachtung der 18 anderen Pigmente zeigt sich, dass diese hauptsächlich in Tinten & Toner, Beschichtungsprodukten und verschiedenen Polymeren eingesetzt werden. Diese Erzeugnisse sind demnach besonders geeignet, um die Konzentration einzelner PCB und einen Summenkonzentrationswert nachzuweisen.

²⁸ Die CAS Nummer konnte unter Verwendung der C.I. (Color Index)-Bezeichnung und/oder Chemikaliennamen bei verschiedenen Internetseiten (ECHA, Chempider etc.) nicht gefunden werden.

Tabelle 5: Pigmente, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Produktion genannt sind, nach Tonnage (in t) sortiert.

Pigment	CAS	Pigmentart	Tonnage (t)	Anwendung
PY12	6358-85-6	Di-Azo (Diaryl)	10.000 – 100.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PB15	147-14-8	Polycyclisch (CuPC)	10.000 – 100.000	Beschichtungsprodukte, Tinten, Toner, Fingerfarben, Polymere und Füllmaterialien, Mörtel, Modelliermasse
PY13	5102-83-0	Di-Azo (Diaryl)	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY 14	5468-75-7	Di-Azo (Diaryl)	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PB15:1	12239-87-1	Polycyclisch (CuPC)	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY83	5567-15-7	Di-Azo (Diaryl)	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PR2	6041-94-7	Mono-Azo	1.000 – 10.000	coating products, polymers, inks and toners and fillers, putties, plasters, modelling clay.
PR112	6535-46-2	Mono-Azo	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PO34	15793-73-4	Di-Azo (Diaryl)	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PG7	1328-53-6	Polycyclisch (CuPC)	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PB15:1	12239-87-1	Polycyclisch (CuPC)	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PB76	68987-63-3	Polycyclisch (CuPC)	1.000 – 10.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY1	2512-29-0	Mono-Azo	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere

Pigment	CAS	Pigmentart	Tonnage (t)	Anwendung
PY3	6486-23-3	Mono-Azo	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY17	4531-49-1	Di-Azo (Diaryl)	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY65	6528-34-3	Mono-Azo	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY154	68134-22-5	Mono-Azo	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PO36	12236-62-3	Mono-Azo	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PG36	14302-13-7	Polycyclisch (CuPC)	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY138	30125-47-4	Polycyclisch	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PO13	3520-72-7	Di-Azo (Diaryl)	100 – 1.000	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY81	22094-93-5	Di-Azo (Diaryl)	10 – 100	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PR242	52238-92-3	Di-Azo	10 – 100	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PR269	67990-05-0	Mono-Azo	10 – 100	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PO16	6505-28-8	Di-Azo (Diaryl)	10 – 100	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY95	5280-80-8	Di-Azo	10 - 100	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PY170	31775-16-3	Di-Azo (Diaryl)	10 – 100	Beschichtungsprodukte, Tinten, Toner, Fingerfarben, Polymere und Füllmaterialien, Mörtel, Modelliermasse

Pigment	CAS	Pigmentart	Tonnage (t)	Anwendung
PR38	6358-87-8	Di-Azo (Diaryl)	10 – 100	ECHA verweist, dass keine Daten zur Anwendung vorliegen
PBr25	6992-11-6	Mono-Azo	10 – 100	ECHA verweist, dass keine Daten zur Anwendung vorliegen
PY55	6358-37-8	Di-Azo (Diaryl)	1 – 10	Tinten & Toner, Beschichtungsprodukte, ver. Polymere
PR9	6410-38-4	Mono-Azo	1 – 10	ECHA verweist, dass keine Daten zur Anwendung vorliegen

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Daten laut ECHA

2.2.2 Silikonbasierte Klebstoffe und Silikongummi

2.2.2.1 Allgemeines

Silikone, chemisch Poly(organo)siloxane, sind synthetische Polymere, bei denen mehrere Siliciumatome über Sauerstoffatome verknüpft sind. Das Siliciumatom ist meist zusätzlich mit Methyl- oder Phenylsubstituenten verknüpft. Allgemein lässt sich sagen, dass die in der Technik verwendeten Silikonharze vernetzte Polymethylsiloxane oder Polymethylphenylsiloxane sind, deren Elastizität und Wärmebeständigkeit mit dem Gehalt an Phenylgruppen steigt.

Silikonbasierte Klebstoffe können in einem Temperaturbereich von –55 °C bis +300 °C eingesetzt werden, wodurch sie, grade in der Kälte, anderen Klebern materialtechnisch überlegen sind. Während der Synthese von Methylsilikonen werden Silicium und Methylchlorid benutzt, der Reaktionsweg ist als Müller-Rochow-Synthese bekannt. Die Edukte der Synthese von phenylbasierten Silikongummi verläuft über Silicium und Chlorbenzol, in Gegenwart von Kupfer und Silber als Katalysator. Phenyltrichlorsilan wird zur Herstellung von Silikonen, Hydrophobierungsmitteln und Haftvermittlern etc. verwendet (Bertau et al. 2013).

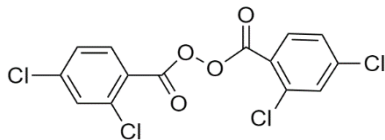
2.2.2.2 Literaturhinweis zum Vorkommen unbeabsichtigt entstandener PCB-Kongenere in Silikongummi und silikonbasierten Klebstoffen

Die Untersuchung von (Anezaki et al. 2015a) beschreibt das Vorkommen von niederchlorierten PCB in Chlorphenylsilanen. Es wurden monochlorierte-, dichlorierte- und trichlorierte und nicht chlorierte phenylsilanbasierte Klebstoffe untersucht. Es konnten vor allem mono- und dichlorierte PCB nachgewiesen werden., wobei die monochlorierten PCB-Kongenere mit einem Anteil von 89 % überwiegen. Es wurden vor allem die Kongenere PCB-2 und PCB-3 gefunden. Unter den dichlorierten PCB fanden sich hauptsächlich PCB-6, PCB-11 und PCB-13. Die ermittelten Konzentrationen für alle niederchlorierten PCB-Kongenere befinden sich im Bereich von unter der Nachweisgrenze bis zu 40 mg/kg. Zusätzlich wurden auch verschiedene Phenylsilane (Trichlorophenylsilan, CAS. 98-13-5; Dichlordiphenylsilan, CAS. 80-10-4 und Chlortriphenylsilan, CAS. 76-86-8) und Diphenylsilandiol (CAS. 947-42-2) untersucht. Diese Substanzen werden vor allem in der organischen Synthese eingesetzt. Hier wurden deutlich höhere Konzentrationen an niederchlorierten PCB-Kongeneren gefunden. Das gilt besonders für Dichlordiphenylsilan (Summenwert für alle niederchlorierten PCB zwischen 6,5 und 1500 mg/kg) und Diphenylsilandiol (0,12 bis 120 mg/kg) (Anezaki et al. 2015a). Die Autoren benennen als Ursache für die Bildung der vor allem monochlorierten PCB-Kongenere den Syntheseprozess. In diesem wird Chlorbenzol als Edukt eingesetzt, welches unbeabsichtigt zu den genannten PCB dimerisiert. Die Ergebnisse von Anezaki et al. zeigen, dass der

Herstellungsprozess und die Verwendung von verschiedenen Phenylsilikonen zur Entstehung und Freisetzung von niederchlorierten PCB führen könnten.

Bis(2,4-Dichlorbenzoyl)peroxid wird als Radikalstarter bei der Herstellung von Silikongummi eingesetzt. In Abbildung 13 ist die chemische Struktur von Bis(2,4-Dichlorbenzoyl)peroxid gezeigt. Perdih and Jan konnten in einer 1994 veröffentlichten Publikation zeigen, dass ungefähr 0,1 % des genannten Radikalstarters zu PCB umgesetzt wird (Perdih et al. 1994).

Abbildung 13: Chemische Struktur von Bis(2,4-Dichlorbenzoyl)peroxid.



Quelle: Eigene Darstellung

Als Gesamtkonzentration aller PCB-Kongenere (insgesamt wurden 35 Kongenere identifiziert²⁹, wobei die tatsächlich gemessene Kongeneranzahl offenbleibt) wird ein Wert von 10 mg/kg genannt. Entgegen der anfänglichen Annahme der Autoren, wurde nicht das PCB-47 (2,2',4,4'-Tetrachlorbiphenyl) als Hauptprodukt gebildet, sondern das niederchlorierte PCB-8 mit 1,8 mg/kg (2,4'-Dichlorbiphenyl). Die Autoren machen für diese Bildung Dechlorierungsprozesse verantwortlich und stellen in diesem Kontext die Hypothese auf, dass in dem Silikongummi Matrixeffekte auftreten (z.B. das Abfangen von Cl-Radikalen durch Silikongummi).

Dementsprechend lässt sich dieser Trend (Entstehung von monochlorierten PCB-Kongeneren vor Entstehung von höher chlorierten PCB-Kongeneren) nicht bei Untersuchungen der Reinsubstanz (Bis(2,4-Dichlorbenzoyl)peroxid) finden, hier entsteht beim Erwärmen, wie vorhergesagt, in erster Linie PCB-47, da hier keine Matrixinteraktion stattfinden kann.

Auch ein weiteres Dokument (Leidos, 2016) beschreibt die Bildung von PCB-Kongeneren bei der Herstellung von Silikongummi. Dieses Dokument stellt keine Publikation dar, die dem peer-review-Prozess unterzogen wurde, sondern ist ein technisches Memorandum. Anlass hierfür war, dass PCB-Konzentrationen in Grundwasserproben gefunden wurden, die sich nur durch „leaching“-Prozesse (Auswaschung) erklären lassen. Die Proben wurden in Seattle, USA durch das „Department of Natural Resources and Parks - King County“ entnommen. Um den Ursprung dieser Kontamination zu erfassen, wurden durch das Unternehmen Leidos, die zur Probenentnahme verwendeten Schläuche auf ihren PCB-Gehalt hin überprüft (Leidos 2016). Dies umfasst Silikonschläuche, platinvernetzte Silikonschläuche, PE-, Teflon-, Nylon- (Vertriebsname „Nylaf-low“) Vinyl- und auch Polyvinylchlorid (PVC)-Schläuche. In allen der genannten Materialien konnten PCB nachgewiesen werden, wobei PCB-47, PCB-51, und PCB-68 den Hauptteil der gefundenen PCB-Kongenere ausmachen (94-98%). Die gefundenen Konzentrationen in den Referenzproben (Wasser) sind mit 0,95-1,26 µg/L angegeben. Im weiteren Verlauf weisen die Autoren auf die Untersuchungen von Perdih et al. hin und zeigen auf, dass auch diese Publikation die gleichen PCB identifiziert (Perdih et al. 1994). In platinvernetzten Silikongummi, konnten nur bei einer von insgesamt drei Proben PCB-Kongenere nachgewiesen werden, wobei auch hier PCB-47, PCB-51 und PCB-68 gefunden wurden. Für zukünftige Wasserprobenentnahmen empfehlen die Autoren die Verwendung von platinvernetztem Silikongummi.

²⁹Bei den 35 identifizierten Kongeneren handelt es sich um PCB-4, PCB-10, PCB-6, PCB-7, PCB-9, PCB-8, PCB-16, PCB-32, PCB-17, PCB-18, PCB-19, PCB-24, PCB-25, PCB-26, PCB-28, PCB-33, PCB-40, PCB-42, PCB-37, PCB-44, PCB-45, PCB-46, PCB-47, PCB-48, PCB-49, PCB-51, PCB-52, PCB-56, PCB-60, PCB-66, PCB-68, PCB-70, PCB-74, PCB-99, PCB-101.

2.2.2.3 Herstellung und Verwendung der relevanten silikonbasierten Materialien

Um, in einer ersten Annäherung, die für Deutschland relevanten Mengen an silikonbasierten Materialien abzuschätzen, die im Zusammenhang mit der unbeabsichtigten Bildung der PCB-Kongener genannt werden, sind die jeweiligen Daten bei der ECHA eingeholt worden. In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die Substanzen mit ihrer spezifischen CAS-Nummer, ihrer Anwendung und der Menge in der EU hergestellten oder importierten Menge (Tonnage), gezeigt.

Tabelle 6: Phenylsilane, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Produktion genannt sind, nach Tonnage (in t) sortiert.

Substanz	CAS	Tonnage (t)	Anwendung
Trichlorophenylsilan	98-13-5	1.000 – 10.000	ECHA verweist, dass keine Daten zur Anwendung vorliegen
Dichlordiphenylsilan	80-10-4	100 – 1.000	ECHA verweist, dass keine Daten zur Anwendung vorliegen
Chlortriphenylsilan	76-86-8	Vorregistriert	Vorregistriert
Diphenylsilandiol	947-42-2	1 – 10	ECHA verweist, dass keine Daten zur Anwendung vorliegen
Polymethylphenylsiloxane	63148-58-3	Vorregistriert	Vorregistriert
Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid	133-14-2	1.000 – 10.000	Polymer

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Daten laut ECHA

Anhand der Tabelle ist erkennbar, dass die von (Anezaki et al. 2015b) beschriebenen Stoffe Dichlordiphenylsilan und Diphenylsilandiol, die mengenmäßig am stärksten mit PCB belastet waren, mit 100-1.000 t und 1-10 t importiert oder hergestellt werden. Zu der jeweiligen Anwendung der Substanzen liegen ECHA keine Daten vor. Laut den Datenblättern von Sigma-Aldrich werden die beiden Substanzen in ihrer monomeren Form als Laborchemikalie eingesetzt oder als Silikonelastomer.

Der Radikalstarter Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)peroxid wird mit einer Menge von 1.000 – 10.000 t in die EU importiert oder in der EU hergestellt. Laut (Perdih et al. 1994) werden 0,1 % des Stoffes zu dem entsprechenden PCB-Kongener umgesetzt. Hochgerechnet auf die Tonnage bedeutet dies, dass 1-10 t PCB bei der Verwendung von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)peroxid zur Quervernetzung entstehen. Als Anwendung ist bei der ECHA der Einsatz in Polymeren vermerkt.

2.2.3 Chlorierte Paraffine

2.2.3.1 Allgemeines

Chlorierte Paraffine (CP) werden aufgrund ihrer Kettenlänge in kurzkettige CP (SCCP, short chain CP, C10–13), mittelkettige CP (MCCP, medium chain CP, C14–17) und langkettige CP (LCCP, long chain CP C>17) unterteilt. SCCPs wurden 2017 auf der 8. Vertragsstaatenkonferenz (COP) der Stockholm Convention in Anhang A der Convention aufgenommen (SC-8/11 2017). CP werden u.a. als Flammschutzmittel in Kunststoffen, Gummi, Papier und Textilien eingesetzt. In bestimmten Anwendungen werden CP anstelle der früher verwendeten PCB verwendet und sind können daher als PCB-Ersatzstoffe gesehen werden (UBA_65 2017).

2.2.3.2 Literaturrecherche zum Vorkommen unbeabsichtigt gebildeter PCB-Kongeneren in chlorierten Paraffinen

(Takasuga et al. 2012) beschreiben den Fund von verschiedenen PCB-Kongeneren, Hexachlorbenzol und polychlorierten Naphthalinen (PCN) in Polyurethan (PU)-Schaum und verschiedenen Gummimaterialien. Die untersuchten Proben wurden mehreren „high volume air sampler (HVS)“-Pumpen entnommen, in welchen die Materialien zur Geräusch- und Vibrationsunterdrückung eingesetzt wurden. Durch die Untersuchung von mehreren Pumpen, mit verschiedenen Produktionsdaten konnten die Autoren eine Zeitserie erstellen, die verdeutlicht, dass ab 2006 die POP-Konzentrationen ansteigen. Die Steigerungen der Konzentrationen sind mit 10 auf 16 mg/kg in PU-Schaum und mit 4 auf 6 mg/kg in Gummimaterialien angegeben. Takasuga et al. beschreiben auch, dass vor allem niederchlorierte PCB-Kongeneren gefunden wurden. Das gefundene Kongenerenmuster lässt des Weiteren darauf schließen, dass die PCB hauptsächlich durch Chlorierung von Biphenylmolekülen gebildet werden. Diese Stoffe können wahrscheinlich als Verunreinigung in Paraffinprodukten gefunden werden. Die Chlorparaffine waren in einer Konzentration von 6% als Flammschutzmittel oder Weichmacher dem Gummimaterial zugesetzt worden (Takasuga et al. 2012).

Auch eine weitere Publikation beschäftigt sich mit der Bildung von PCB-Kongeneren aus chlorierten Paraffinen (Takasuga et al. 2013). Die Publikation wurde mittels Google Translator ins Deutsche übersetzt, demzufolge ist mit Übersetzungsbedingten Ungenauigkeiten zu rechnen. Ob die Publikation einem peer-review-Prozess unterzogen wurde, ist nicht bekannt. Die Publikation verweist hauptsächlich auf die in (Takasuga et al. 2012) vorgestellten Ergebnisse aus der Untersuchung von PU-Schäumen und Gummimaterialien. Zusätzlich werden von Takasuga et al. die Ergebnisse von Luftmessungen in Kansai, Japan gezeigt. Diese Messungen zeigen, dass vor allem monochlorierte PCB-Kongeneren in der Umgebungsluft nachgewiesen werden können. Auch in der Publikation von 2012 (Takasuga et al. 2012) konnten die Autoren hauptsächlich niederchlorierten PCBs nachweisen. Die Autoren schätzen, dass bei einer jährlichen Produktion von ungefähr 1 Million t Chlorparaffinen auch ca. 100 t PCB entstehen könnten (Takasuga et al. 2013).

2.2.3.3 Herstellung und Verwendung der relevanten chlorierten Paraffine

Chlorierte Paraffine selbst weisen keine aromatischen Strukturen auf, sodass, wie sich auch aus der Literaturrecherche ergibt, Verunreinigungen der Grund für die unabsichtliche Bildung von PCB sind. Es ist bekannt, dass die Alkan-Paraffinfraktion mit Aromaten verunreinigt ist (<100 mg/kg Aromaten) (SIDS_Paraffin 2009). Es besteht die Möglichkeit, die Aromaten durch Behandlung mit Schwefelsäure vor der Reaktion abzutrennen, inwieweit dies in der Industrie geschieht, ist unklar. Der industrielle Syntheseprozess von Chlorparaffinen verläuft über die Reaktion von Chlorgas mit unverzweigten Paraffinfraktionen bei Temperaturen von 80–100 °C (EA_UK 2009). Kurzkettige Chlorparaffine sind unter REACH und durch die EU-POP-Verordnung schon länger verboten, werden aber durch Ausnahmegenehmigungen mit 0-10 t in die EU importiert oder hergestellt. Als Anwendung ist der Einsatz in Polymeren als Klebe-, Dicht- oder Beschichtungsmittel angegeben. Mittelkettige Chlorparaffine werden mit einer Menge von 10.000-100.000 t in der EU hergestellt/importiert (siehe hierzu Tabelle 7). Als Anwendungsgebiete für mittelkettige Chlorparaffine wird, wie bei den kurzkettigen, der Einsatz als Flammschutzmittel und Weichmacher in Polymeren als Klebe-, Dicht- oder Beschichtungsmittel angegeben. Zusätzlich wird noch Behandeln von Textilien und Tinten genannt. Als Flammschutzmittel haben mittelkettige Chlorparaffine die früher eingesetzten kurzkettigen Chlorparaffine und PCB abgelöst.

Tabelle 7: Chlorparaffine, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden, nach Tonnage (in t) sortiert.

Substanz	CAS	Tonnage (t)	Anwendung
kurzkettige CP (SCCP, <i>short chain CP</i> , C ₁₀₋₁₃)	85535-84-8	0 – 10	Polymers, adhesives and sealants and coating products
mittelkettige CP (MCCP, <i>medium chain CP</i> , C ₁₄₋₁₇)	85535-85-9	10 000 – 100 000	Polymers, adhesives and sealants, coating products and textile treatment products and dyes
langkettige CP (LCCP, <i>long chain CP</i> C _{>17})		Nicht registriert	Nicht registriert
CP, C18-28, chloro	106232-86-4	Vorregistriert	Vorregistriert
CP, C22-26, chloro	108171-27-3	Vorregistriert	Vorregistriert
CP, C22-40, chloro	106232-86-4	Vorregistriert	Vorregistriert

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Daten laut ECHA

2.2.4 Pestizide

2.2.4.1 Allgemeines

Im Kontext der PCB-Bildung bei der Herstellung von Pestiziden werden vor allem die aus einem mit chlor-substituierten aromatischen Ring bestehenden Vertreter genannt. Dies umfasst Substanzen wie Pentachlorphenol (PCP), Chlornitrofen (CNP), Nitrofen (NIP), Chlorthalonil (TPN), Methylchlorphenoxyessigsäure (MCP), Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), Tetrachlor-p-benzochinon (auch Chloranil) und Pentachlornitrobenzol (PCNB). Im weiteren Verlauf wird auf die jeweiligen Publikationen genauer eingegangen. Zusätzlich ist in Abbildung 14 eine Übersicht über alle Pestizide gegeben, die in Verbindung mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden.

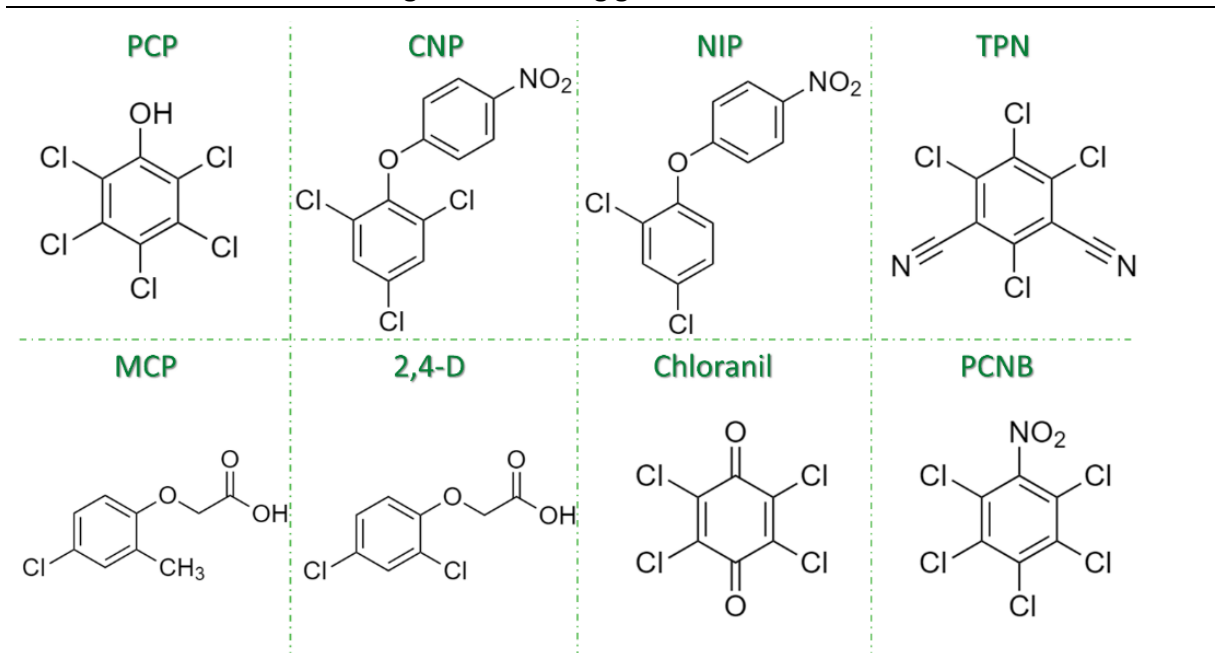
2.2.4.2 Literaturhinweis zum Vorkommen unbeabsichtigt entstandener PCB in Pestiziden

In der Studie von (Masunaga et al. 2001) wurden verschiedene Pestizide auf ihren PCB-Gehalt untersucht. Dabei wurden die Substanzen PCP, CNP, NIP, TPN, MCP und 2,4-D untersucht. Die Pestizide wurden in der Form von historischen Formulierungen analysiert, die bereits zum Zeitpunkt der Studie nicht mehr auf dem japanischen Markt verfügbar waren. Zwei der als Herbizide genutzten Substanzen (PCP und CNP) enthielten hohe Konzentrationen an hochchlorierten Dibenzo-para-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/PCDFs) und TEQ-Werte. So wurde das höchstkonzentrierte Dioxin-Kongener Octa-Dibenzodioxin mit einem Wert von 5,8 µg/g nachgewiesen. Die Konzentration an nachgewiesenen dioxinähnlichen PCB (PCB-77, PCB-81, PCB-105, PCB-114, PCB-118, PCB-123, PCB-126, PCB-156, PCB-157, PCB-167, PCB-169, PCB-170, PCB-180) beschreiben die Autoren in Relation zu den PCDD/F als gering. Das mit der größten Konzentration nachgewiesene PCB-Kongener ist das hochchlorierte PCB-180 mit einem Wert von 44 ng/g (entspricht ppb). Das niederchlorierte PCB-118 wurde mit einer Konzentration von 22 ng/g nachgewiesen.

Das als Fungizid eingesetzte Chloranil wurde im Jahr 2011 von (Liu et al. 2012) auf mögliche Kontaminationen mit PCDD, PCDF, PCB, HexCB und PeCB untersucht. Die Gesamtkonzentration an dioxinähnlichen PCB beträgt ca. 1,2 ng/g, wobei die Kongenerne PCB-123 und PCB-118 mit Konzentrationen von 246 und 255 pg/g den Hauptteil ausmachen. Weiterhin zeigen die Autoren, dass über in China hergestelltes Chloranil etwa 1 kg TEQ/Jahr in Produkte gelangt. Bezüglich des Synthesewegs der Verunreinigungen schlussfolgern die Autoren, dass basierend auf phenol- und benzolhaltigen Verunreinigungen im Chlorierungsprozess bei der entsprechenden Temperatur PCDD/PCDF und PCB gebildet werden.

Auch eine 2015 erschienene Publikation von Huang et al. beschäftigt sich mit Kontaminationen von PCDD, PCDF und dioxinähnlichen PCB in chinesischen PCNB-Produkten (Huang et al. 2015). Die Publikation fokussiert auf die dioxin-ähnlichen PCB. Für die non-ortho PCB wird ein Konzentrationswert von 12 ng/g und für die mono-ortho PCB von 9 ng/g angegeben. Die beiden am häufigsten gefundenen PCB-Kongenerne sind PCB-126 und PCB-169. In Abbildung 14 ist eine Übersicht über die chemischen Strukturformeln aller Pestizide, die in Verbindung mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden, gegeben.

Abbildung 14: Übersicht über die chemischen Strukturformeln aller Pestizide, die in Verbindung mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden.



Quelle: Eigene Darstellung

2.2.4.3 Herstellung und Verwendung der relevanten Pestizide

Die aktuelle Datenlage zu den im Kontext zur unbeabsichtigten PCB-Bildung genannten Pestiziden ist ungenügend, da keine der Substanzen ein vollständiges Registrierungsdossier besitzt. Die Menge, die in die EU importiert bzw. in der EU hergestellt wird, kann daher nicht benannt werden. In Tabelle 8 ist eine Übersicht über diejenigen Pestizide gegeben, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Produktion genannt sind, nach Tonnage (in t) sortiert. Laut der EU -Pestizid Datenbank³⁰ ist von den sechs Substanzen keine zugelassen. Als letzte Substanz wurde auch für Chlorothalonil die Mitte 2019 EU-Genehmigung als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln nicht erneuert (Durchführungsverordnung (EU) 2019/677). In der Durchführungsverordnung sind Fristen für die Beendigung bestehender Zulassungen und

³⁰ <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=EN>

Aufbrauchfristen festgesetzt: Abverkaufsfrist bis zum 30. April 2020 und eine Aufbrauchfrist bis zum 20. Mai 2020³¹. Der deutsche Inlandsabsatz von Chlorthalonil betrug im Jahr 2015 in Deutschland zwischen 250 und 1.000 Tonnen. Auf der Rangliste der Wirkstoffe mit den höchsten Mengen des Inlandsabsatzes im Jahr 2015 belegt Chlorthalonil damit Platz 9 für berufliche Verwender (siehe (BVL 2017)). Die anderen Substanzen sind nicht zugelassen oder es wurde kein Eintrag gefunden.

Tabelle 8: Pestizide, die im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Produktion genannt sind, nach Tonnage (in t) sortiert.

Substanz	CAS	Tonnage (t)
Pentachlorophenol	87-86-5	Vorregistriert
Chlornitrofen	1836-77-7	Vorregistriert
Nitrofen	1836-75-5	Vorregistriert
Chlorthalonil	1897-45-6	Vorregistriert
Methylchlorphenoxyessigsäure	94-74-6	Vorregistriert
Dichlorphenoxyessigsäure	94-75-7	Vorregistriert

Quelle: Eigene Darstellung

2.2.5 Erklärung für die unbeabsichtigte Entstehung von PCB

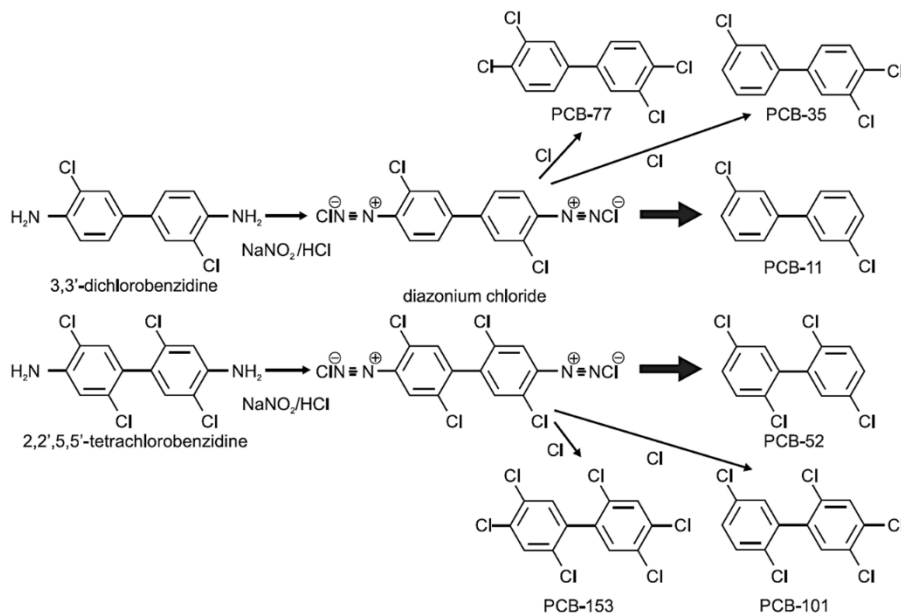
Für die unbeabsichtigte Bildung von PCB ist typischerweise eine Kombination aus Chlor, Salzen, Kohlenwasserstoffen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen verantwortlich (Grossmann 2013).

2.2.5.1 Herstellung organischer Pigmente

(Anezaki et al. 2015a) erläutern, dass Azopigmente auf Basis von 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB hergestellt werden (siehe Abbildung 15). Die Autoren beobachten, dass hochchlorierte PCB-Kongenere, vor allem PCB-209 (Ausgangsstoffe Penta- und Hexachlorbenzol) während der Produktion des wichtigsten polyzyklischen CuPc-Pigments PG 7 gebildet werden. Daraus folgern die Autoren, dass PCB dann entstehen können, wenn die Ausgangsstoffe zur Pigmentherstellung eine Biphenylstruktur aufweisen, so wie dies bei 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB der Fall ist (Abbildung 15 und Abbildung 17) oder wenn Chlorbenzol, welches als Lösungsmittel verwendet wird, eine Radikalreaktion eingeht (Abbildung 16).

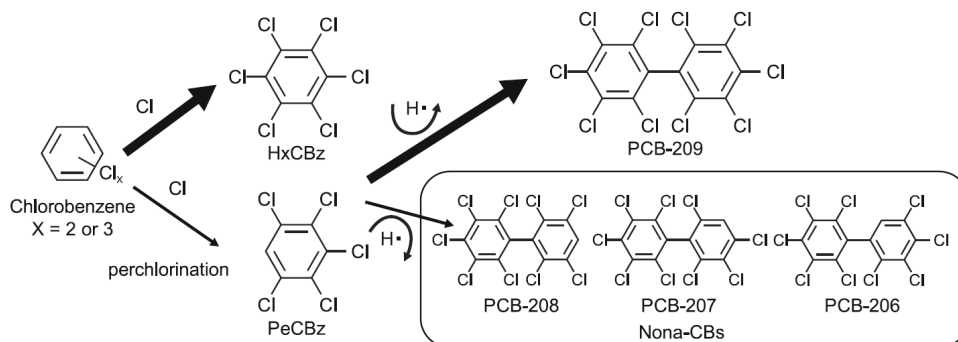
³¹ https://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/06_Fachmeldungen/2019/2019_06_20_Fa_Widerruf_Chlorthalonil.html

Abbildung 15: Unbeabsichtigte PCB-Bildung bei der Herstellung von Azopigmenten



Quelle: (Anezaki et al. 2015b)

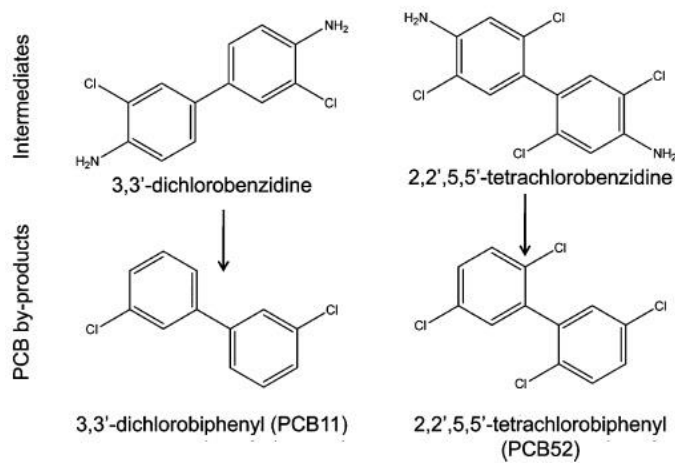
Abbildung 16: Unbeabsichtigte PCB-Bildung im Herstellungsprozess von Phthalocyanin-Pigmenten



Quelle: (Anezaki et al. 2015b)

(Hu et al. 2011) bestätigt die Annahme von (Anezaki et al. 2015a), dass sich PCB-11 bildet, wenn Chlorbenzol als Lösungsmittel zur Herstellung von Azo- und Phthalocyanin-Pigmenten verwendet wird. Des Weiteren berichten (Hu et al. 2011), dass PCB-11 als Abbauprodukt der Diaryl-Pigmente bei Temperaturen über 200 °C gebildet werden kann. In Abbildung 17 die unbeabsichtigte Entstehung von PCB-11 und PCB-52 aus Intermediaten der Azo- und Phthalocyanin-Pigmentherstellung nach (Hu et al. 2011) gezeigt.

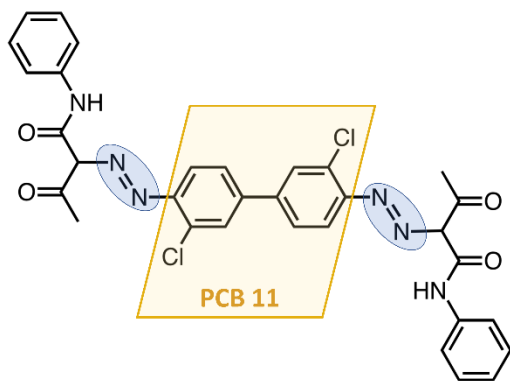
Abbildung 17: Unbeabsichtigte Entstehung von PCB-11 und PCB-52 aus Intermediaten der Azo- und Phthalocyanin-Pigmentherstellung



Quelle: (Hu et al. 2010)

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 18 die chemische Struktur von Pigment Gelb 12 (PY 12) gezeigt. Dabei ist die PCB-11-Teilstruktur mit gelb hinterlegt. In blau gekennzeichnet sind die beiden Azobindungen, die die PCB-Teilstruktur in dem Molekül integrieren. Dieses Motiv wiederholt sich gleichartig in allen Diarylgelb-Pigmenten. Nur die nicht weiter gekennzeichneten organischen Reste variieren je nach Pigment.

Abbildung 18: Chemische Struktur von Pigment Gelb 12



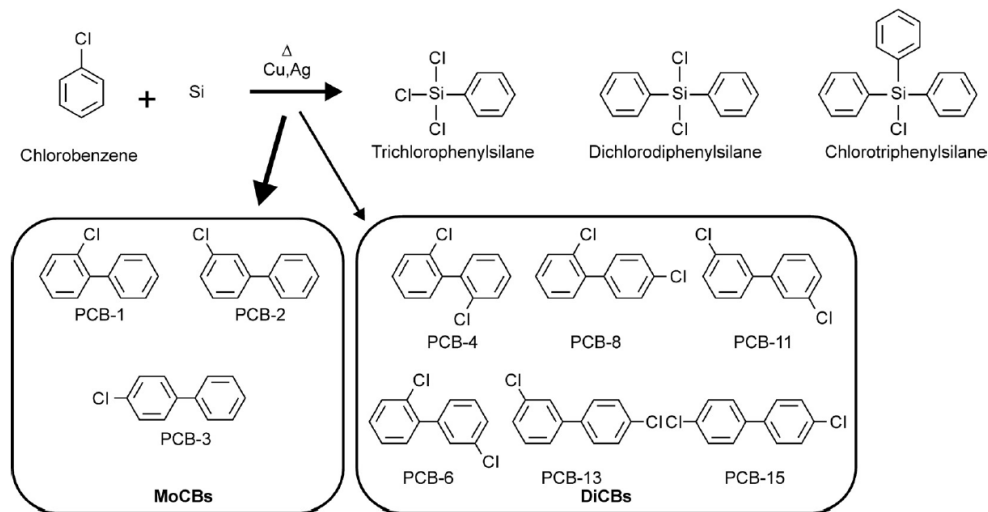
In dem gelben Kasten ist die strukturelle PCB-11-Untereinheit gekennzeichnet. In Blau sind die beiden Azo-Bindungen dargestellt.

Quelle: Eigene Darstellung

Herstellung von Silikongummi

Auch bei der Herstellung von Silikongummi spielt Chlorbenzol eine entscheidende Rolle, da es als Edukt eingesetzt wird. (Anezaki et al. 2015a) beschreiben, dass Chlorbenzol unbeabsichtigt zu den PCB dimerisieren kann. Hierbei entstehen vor allem monochlorierte PCB-Kongenerer und in geringerem Maß auch dichlorierte PCB-Kongenerer (Abbildung 19).

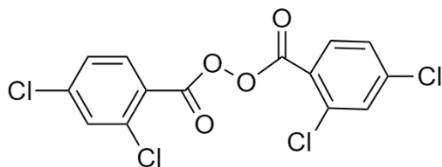
Abbildung 19: Unbeabsichtigte Entstehung von PCB bei der Herstellung von Chlorphenylsilanen



Quelle: (Anezaki et al. 2015a)

Eine weitere Quelle der PCB-Entstehung kann der Einsatz von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid (Abbildung 20) zur Quervernetzung bei der Herstellung von Silikongummi sein. Auch Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid weist als Teilstruktur einen dichlorierten Benzolring auf. (Perdih et al. 1994) konnten zeigen, dass ungefähr 0,1 % des Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxids zu PCB umgesetzt wird. Die Autoren zeigen keinen Reaktionsweg auf, verweisen allerdings auch auf Dimerisierungsprozesse, die nachfolgend von matrixabhängigen Dechlorierungsprozessen gefolgt sein können.

Abbildung 20: Chemische Struktur von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid



Quelle: Eigene Darstellung

2.2.5.2 Herstellung von chlorierten Paraffinen

Bei der Herstellung von chlorierten Paraffinen sind eigentlich keine aromatischen Ringe vorgesehen. Allerdings verweisen (Takasuga et al. 2013) in einer Publikation, die sich mit PCB aus CPs beschäftigt darauf hin, dass monocyclische aromatische Stoffe wahrscheinlich als Verunreinigung (<100 mg/kg) in Paraffinprodukten gefunden werden können. Diese werden in dem radikalischen Chlorierungsprozess ebenfalls chloriert und können nachfolgend dimerisieren (Takasuga et al. 2013). Desweiteren lässt das gefundene Kongenerenmuster darauf schließen, dass die PCB hauptsächlich durch Chlorierung von Biphenylmolekülen gebildet werden.

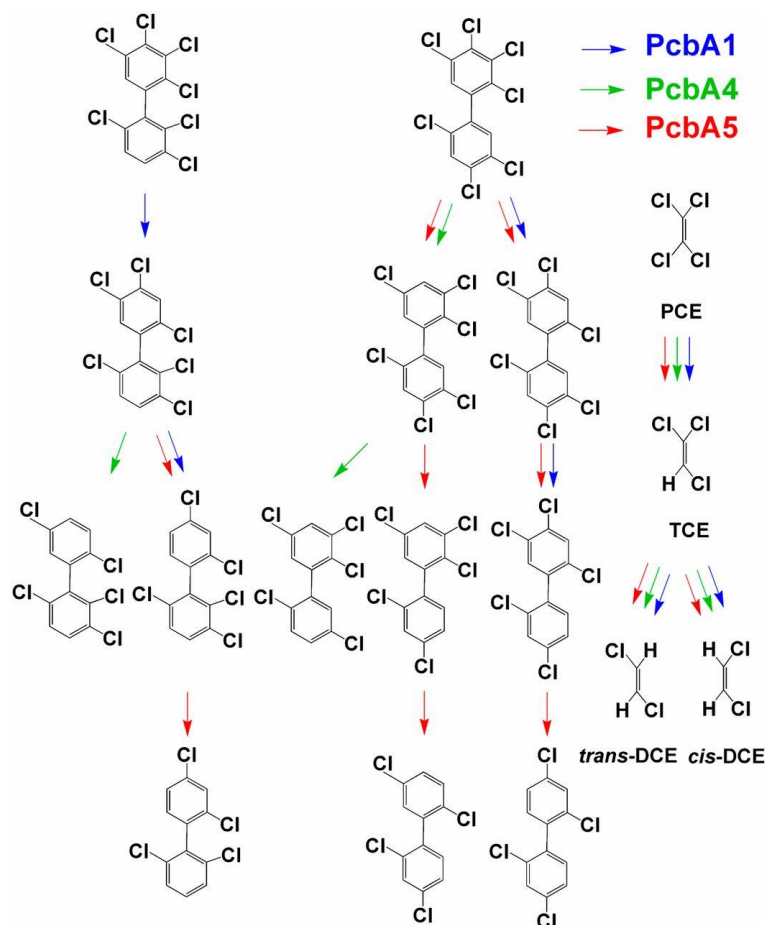
2.2.5.3 Biologischer Abbau von Azopigmenten bzw. von hochchlorierten zu niederchlorierten PCB

Der Abbau von PCB in Säugetieren, Pflanzen und auch in der Atmosphäre findet durch oxidative Transformierung statt, ein Prozess, der PCB zu PCB-OH umwandelt (Tehrani et al. 2014). Dies betrifft alle PCB, die eine C-H-Bindung aufweisen, also alle außer PCB-209.

In Säugetieren geschieht dies durch einen dreistufigen Cytochrom-P450-abhängigen Detoxifizierungsprozess in der Leber, in welchem die Löslichkeit von PCB durch Hydroxylierung erhöht wird (Anhängen eines OH-Restes). Neben dieser Modifikation sind zusätzlich noch die Sulfonierung (SO₃²⁻) und die Glucuronidierung (Zuckerrest) beschrieben. Auch der pflanzliche PCB-Metabolismus umfasst die Oxidierung und die Konjugation mit löslichkeitssteigernden Resten, wobei zusätzlich zu den beschriebenen Resten auch Glutathion verwendet wird. Auch in der Atmosphäre reagiert PCB mit OH--Radikalen, wobei neben PCB-OH und zahlreiche zusätzliche Erzeugnisse (wie z.B. 2-Chlorbenzoesäure) entstehen (Tehrani et al. 2014).

Im Gegensatz zu diesen Oxidationsprozessen in Säugetieren, Pflanzen und der Atmosphäre umfasst der mikrobielle Abbau auch die Umwandlung von höherchlorierten (Kongenerne mit vier oder mehr Chloratomen) zu niederchlorierten Kongenernen durch reduktive Dechlorierung. Bisher ist ausschließlich für die anaerob-lebenden Dehalococcoides-Bakterien der Abteilung Chloroflexi (deutsch: grüne Nichtschwefelbakterien) nachgewiesen worden, dass sie neben PCB auch Chlorbenzole, polychlorierte Dioxine und chloriertes Ethen dechlorieren (Bedard et al. 2005)(Bedard 2014)(Fagervold et al. 2005). In Abbildung 21 ist der Reaktionsweg der Dechlorierung von höherchlorierten PCB zu niederchlorierten PCB nach Bedard gezeigt, dabei sind die agierenden Enzyme und deren Reaktion (PcbA1, PcbA4 und PcbA5) farbig dargestellt (Bedard 2014).

Abbildung 21: Reaktionsweg der Dechlorierung von höherchlorierten PCB zu niederchlorierten PCB (Bedard 2014)



Rechts oben sind die Enzymnamen angegeben, die die Reaktion katalysieren. Die Farbe der Pfeile bezieht sich auf das jeweilige Enzym.

Quelle: (Bedard 2014)

Die Erzeugnisse der reduktiven Chlorierung, also niederchlorierte PCB mit drei oder weniger Chloratomen werden im Weiteren bevorzugt aerob oxidativ abgebaut, dies ist für *Pseudomonas* -, *Burkholderia* -, *Comamonas* -, *Rhodococcus* - und *Bacillus* - Arten beschrieben (Pieper et al. 2008).

Auch die Zersetzung von PCB-haltigen Pigmenten ist Gegenstand aktueller Forschung. In einem Review-Artikel wird Larry Robertson mit der Aussage zitiert, dass Pigmente im Allgemeinen viele verschiedene funktionelle chemische Gruppen besitzen (Grossmann 2013). Diese Gruppen können, vor allem in wässriger Umgebung, Ziel von Abbauprozessen durch Mikroben und andere Organismen werden. Nach dem Abbau der Pigmente, verbliebe dann die Abbauprodukte in der Umwelt. Im Kontext mit Diaryl-Pigmenten, wären die Abbauprodukte die persistenten PCB-11 oder PCB-52.

2.2.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die Literaturrecherche belegt wird, dass insgesamt 50 PCB-Kongenere in Zusammenhang mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden. Dabei wurden Publikationen untersucht, die sich mit der unbeabsichtigten Bildung von PCB bei der Herstellung von organischen Pigmenten, silikonbasierten Klebstoffen, chlorierten Paraffinen und Organochlorpestiziden beschäftigen.

In diesen Publikationen werden mehrere Quellen bzw. Produktionsschritte, die mit einer unbeabsichtigten PCB-Bildung verknüpft sind, aufgezeigt:

- ▶ 1. Quelle: Einsatz von monozyklischen, nicht chlorierten/chlorierten Aromaten, als Verunreinigung, Lösungsmittel oder Edukt
- ▶ 2. Quelle: Dechlorierung von hochchlorierten PCB zu niederchlorierten durch biologischen Abbau
- ▶ 3. Quelle: Einsatz von Edukten, die chloriertes Biphenyl als Teilstruktur (z. B. 3,3'-Chlorbenzidin und 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin) aufweisen.
- ▶ 4. Quelle: Degradierung von Diaryl-Azopigmenten durch biologischen Abbau

Im Weiteren sollen die verschiedenen Prozesse und Erzeugnisse, die mit der unbeabsichtigten PCB-Entstehung verknüpft sind, näher charakterisiert werden.

Organochlorpestizide können aus chlorierten Benzolringen mit optionalen weiteren funktionellen Gruppen bestehen. Durch drei Publikationen gibt es Hinweise, dass bei der Synthese von Organochlorpestiziden auch unbeabsichtigt PCB entstehen können (Masunaga et al. 2001, Liu et al. 2012, Huang et al. 2015). In diesem Zusammenhang verweisen die Autoren auf phenol- und benzolhaltige Verunreinigungen hin, die beim Chlorierungsprozess in Zusammenwirkungen mit der entsprechenden Temperatur zu PCDD/PCDF und PCB umgesetzt werden. Laut der EU -Pestizid Datenbank³² ist von den sechs Substanzen keine zugelassen. Als letzte Substanz wurde auch für Chlorothalonil die Mitte 2019 EU-Genehmigung als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln nicht erneuert (Durchführungsverordnung (EU) 2019/677). In der Durchführungsverordnung sind Fristen für die Beendigung bestehender Zulassungen und Aufbrauchfristen festgesetzt: Abverkaufsfrist bis zum 30. April 2020 und eine Aufbrauchfrist bis zum 20. Mai 2020³³. Der deutsche Inlandsabsatz von Chlorthalonil betrug im Jahr 2015 in

³² <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=EN>

³³ https://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/06_Fachmeldungen/2019/2019_06_20_Fa_Widerruf_Chlorthalonil.html

Deutschland zwischen 250 und 1.000 Tonnen. Auf der Rangliste der Wirkstoffe mit den höchsten Mengen des Inlandsabsatzes im Jahr 2015 belegt Chlorthalonil damit Platz 9 für berufliche Verwender (siehe (BVL 2017)). Die anderen Substanzen sind nicht zugelassen oder es wurde kein Eintrag gefunden. Die gefundenen PCB-Konzentrationen mit Werten im ppb-Bereich im Vergleich zu anderen Erzeugnissen zu vernachlässigen.

Auch bei der Herstellung von chlorierten Paraffinen können die als Edukt eingesetzten Alkane mit aromatischen Verbindungen (Benzol, Naphthalin, Biphenyl) verunreinigt sein. Diese Verunreinigungen werden im Verlauf der Reaktion ebenfalls (per)-chloriert. Im Falle von Benzol-Verunreinigungen kann so Chlorbenzol entstehen, welches zu verschiedenen PCB-Kongeneren weiterreagieren kann. Da Chlorparaffine, hauptsächlich die mittellangen, prozentual betrachtet mit relativ hohen Mengen (genannt werden von (Takasuga et al. 2012) ein prozentualer Anteil von 6 %) als Flammenschutzmittel oder Weichmacher eingesetzt werden, ist auch die Konzentration der aus Verunreinigung entstandenen PCB-Kongeneren von Bedeutung. Diese Bedeutung wird zusätzlich bestärkt durch die große Menge (10.000 – 100.000 t) an mittellangen Chlorparaffinen, die in der EU hergestellten oder importiert werden.

Die Produktion von silikonbasierten Klebstoffen und Silikongummi umfasst den Einsatz von Chlorbenzol als Edukt. In Silikongummi finden sich vor allem mono- und dichlorierte PCB-Kongeneren, wobei hauptsächlich monochlorierten PCB-Kongeneren (89 %) überwiegen (Anezaki et al. 2015a). Die monochlorierten Kongeneren PCB-2 und PCB-3 wurden am häufigsten gefunden. Bei den dichlorierten Kongeneren fanden sich hauptsächlich PCB-6, PCB-11 und PCB-13. Die ermittelte Konzentration für alle niederchlorierten PCB befindet sich im Bereich von unter der Nachweisgrenze bis 40 mg/kg.

Eine weitere Quelle der PCB-Entstehung kann der Einsatz von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid zur Quervernetzung bei der Herstellung von Silikongummi sein. In der Literatur ist beschrieben, dass 0,1 % des Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxids zu PCB umgesetzt wird (Perdih et al. 1994). Laut ECHA wird der Stoff mit einer Menge von 1.000 – 10.000 t jährlich in die EU importiert oder ebenda hergestellt.

Zusammenfassend kann für diese Erzeugnisse (silikonbasierte Materialien, chlorierte Paraffine, Pestizide) festgehalten werden, dass in den Herstellungsprozessen chlorierte Aromaten eingesetzt werden, die dann wie in dem vorangegangenen Kapitel beschrieben durch radikalische Reaktionen dimerisieren können. Hierbei können, je nach Chlorierungsgrad des Aromaten, nieder- oder hochchlorierte PCB-Kongeneren entstehen. Zusätzlich kann es auch zu biologischem Abbau von PCB-Kongeneren kommen, wobei niederchlorierte PCB-Kongeneren entstehen. Demnach sind für silikonbasierte Materialien, chlorierte Paraffine und Pestizide vor allem die anfangs beschriebenen ersten beiden Quellen/Produktionsschritte von Relevanz.

Ein gegensätzliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung von organischen Pigmenten, hier sind diese Quellen/Produktionsschritte von nachgeordneter Relevanz.

Allgemein müssen Pigmente verschiedene Eigenschaften wie hohe Farbintensität, Helligkeit der Farbe, sehr gute Transparenz beim Mehrfarbendruck und niedrige Kosten erfüllen, um großindustriell genutzt zu werden (Christie, 2014). Der Autor führt weiter auf, dass für den auflagenstarken Mehrfarbendruck hauptsächlich die Grundfarben Gelb, Magenta und Cyan, zusammen mit Schwarz verwendet werden. Überwiegend kommen dabei folgende Pigmente vor:

- ▶ Gelb: Diarylgelb Pigmente (v.a. Pigment Gelb 12, Pigment Gelb 13, Pigment Gelb 14)
- ▶ Magenta: Phenylazo Naphthol Pigment Ca4B (Pigment Rot 57:1)

► Cyan und Schwarz: CuPC (v.a. Pigment Blau 15

Laut Literaturrecherche sind im Kontext mit unbeabsichtigter PCB-Bildung, die CuPC- und die Diarylpigmente von Bedeutung.

So haben mehrere Autoren diese Pigmente, teilweise in Form von Farben/Künstlerbedarf, auf ihren PCB-Gehalt hin untersucht (Hu et al. 2010, Anezaki et al. 2014a, Shang et al. 2014, Anezaki et al. 2015b). Dabei fanden sich in allen Studien hohe Konzentration (bis zu 918 mg/kg) an dem PCB-Kongener PCB-11. Zusätzlich sind in diesen Publikationen auch PCB-52 und PCB-77 nachgewiesen worden.

Weniger hohe PCB-11-Konzentrationen wurden in verschiedenen Konsumgütern gefunden. Die getesteten Erzeugnisse umfassen gelbe bzw. gelbbedruckte Zeitschriften, Plastikprodukte, Farben, Druckfarben, Textilien, Gummi, Glas, Keramik, Kosmetik, Stifte, Baustoffe (Dichtungsmassen) usw. (Rodenburg et al. 2010, Stone 2014b).

In diesem Zusammenhang ist eine Studie des japanischen Ministeriums für Wirtschaft, Handel und Industrie hervorzuheben (METI 2013b). Diese umfangreiche Studie listet verschiedene Azopigmente auf, die den in Japan gültigen PCB-Grenzwert von 50 mg/kg erreichen bzw. erheblich übersteigen. Das japanische Ministerium hat, nach Auswertung der Studie, die Hersteller veranlasst, die Produktion bzw. den Import der betroffenen Pigmente einzustellen. Eine detaillierte Auflistung aller Proben und den jeweiligen Kongenerkonzentrationen findet sich in Tabelle 9.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhaben wurden alle Pigmente, die im Zusammenhang mit unabsichtlicher PCB-Bildung genannt werden, tabellarisch erfasst (siehe Tabelle 5). Soweit verfügbar, sind in dieser Tabelle auch die recherchierten CAS-Nummern, die Pigmentart, die Tonnage (t pro a) und die Anwendung laut ECHA hinterlegt. Von den insgesamt 50 identifizierten Pigmenten sind 32 vollständig bei der ECHA registriert. Von diesen 32 Pigmenten sind wiederum ca. 38 % Diarylgelb-Pigmente, ca. 34 % Monoazo-Pigmente und zwei Diazo-Pigmente (ca. 6 %). Zusammengefasst sind ca. 80 % der Pigmente, die in Zusammenhang mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt werden, Azopigmente. Das am häufigsten in die EU importierte Pigment ist PY12, mit einer Tonnage von 10.000-100.000 t. Unter den Top 10 der häufigsten Pigmente finden sich insgesamt fünf Diaryl-Pigmente, was noch einmal die besondere Relevanz dieser Pigmentklasse unterstreicht. Laut der bei der ECHA registrierten Verwendung, werden die Diaryl-Pigmente in Tinten, Tonern, Beschichtungsprodukten und verschiedenen Plastikpolymeren eingesetzt. Diese Angabe deckt sich mit der Aussage von Christie et al., dass dieses Pigment vor allem im Mehrfarbendruck eingesetzt wird (Christie 2014).

Mehrere der gefundenen Publikationen haben auf verschiedene PCB-Kongenere getestet. Dabei konnte gezeigt werden, dass das konzentrationsbezogen am häufigsten nachgewiesene PCB-Kongener in allen Fällen PCB-11 ist. So konnte in einer Publikation, in der 68 verschiedene Konsumgüter getestet werden in 66 % der Fälle dieses Kongener mit Konzentrationen zwischen 5-45 ppb nachgewiesen werden (Stone 2014b). Auch in den Pigmenten selbst ist PCB-11 das häufigste Pigment, wobei hier deutlich höhere Konzentrationen von bis zu ca. 900 mg/kg gefunden wurden (METI 2012).

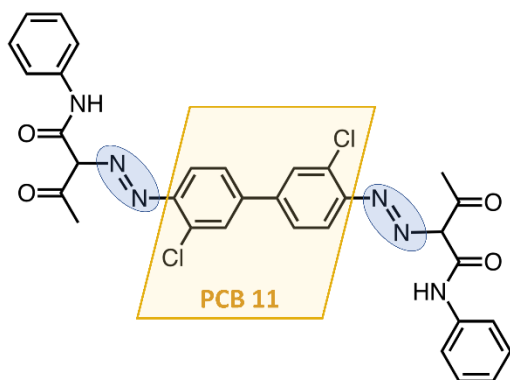
Im weiteren Verlauf wird daher im Detail auf PCB-11 eingegangen. In diesem Zusammenhang ist wichtig zu erwähnen, dass PCB-11 nur zu sehr geringen Anteilen Bestandteil (0,16 % w/w) kommerzieller PCB-Mischungen war, und es bisher keine Hinweise darauf gibt, dass es das Produkt biologischer oder physikalischer Dechlorierungsprozesse ist. Demnach geht die Mehrzahl der in diesem Feld publizierenden Wissenschaftler davon aus, dass der Nachweis von

PCB-11 in Umweltproben ausschließlich mit unbeabsichtigter PCB-Bildung assoziiert ist (Grossmann 2013).

Chemisch betrachtet, ist PCB-11 strukturelle Untereinheit von zahlreichen gelben Pigmenten, wie z.B. PY12, PY13 und PY14. Von den in Tabelle 5 erfassten Pigmenten, enthalten elf der zwölf genannten Diaryl-Pigmente die PCB-11-Struktur als funktionelle Untereinheit. Nur PY81 basiert auf PCB-52.

Zum besseren Verständnis dieser strukturellen Gegebenheiten, ist in Abbildung 22 die chemische Struktur von Pigment Gelb 12 (PY 12) gezeigt. Dabei ist die PCB-11-Teilstruktur mit gelb hinterlegt. In blau gekennzeichnet sind die beiden Azobindungen, die das PCB-Teilstruktur in dem Molekül integrieren. Dieses Motiv wiederholt sich gleichartig in allen Diarylgelb-Pigmenten. Nur die nicht weiter gekennzeichneten organischen Reste variieren je nach Pigment.

Abbildung 22: Chemische Struktur von Pigment Gelb 12.

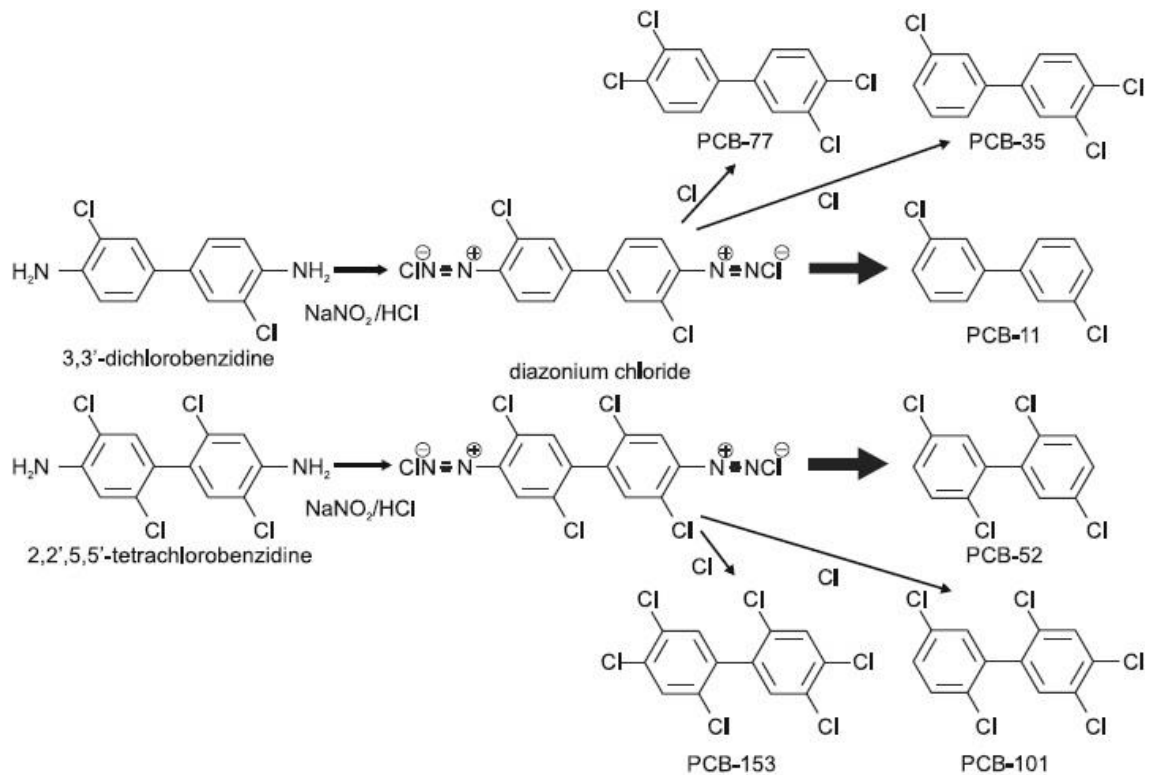


In dem gelben Kasten ist die strukturelle PCB-11-Untereinheit gekennzeichnet. In Blau sind die beiden Azo-Bindungen dargestellt.

Quelle: Eigene Darstellung

Bei der Synthese von Azopigmenten wird nicht PCB-11 bzw. PCB-52 eingesetzt, sondern 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB, die zusätzlich noch zwei Amingruppen (-NH₂) in para-Stellung der Biphenylringe aufweisen. Es gibt Hinweise, dass diese Edukte innerhalb des Prozesses zu den jeweiligen PCB umgesetzt werden (Anezaki et al. 2014b). In der nachfolgenden Abbildung ist die unbeabsichtigte Entstehung von verschiedenen PCB-Kongeneren im Herstellungsprozess von Diarylidbasierten Azopigmenten gezeigt. Ausgehend von 3,3'-DCB entsteht PCB-11 als Hauptprodukt (markiert durch den fetten Pfeil). Nebenprodukte, die durch erneute radikalische Chlorierung entstehen, können PCB-77 und PCB-35 sein. Im Fall von 2,2',5,5'-TCB entsteht als Hauptprodukt PCB-52. Nebenprodukte sind hier PCB-153 und PCB-101.

Abbildung 23: Mögliche unbeabsichtigte Entstehung von verschiedenen PCB-Kongeneren im Herstellungsprozess von Diarylidbasierten Azopigmenten.



Quelle: (Anezaki et al. 2014b)

Zusätzlich zu der Bildung als Nebenprodukt bei der Pigment-Synthese, ist auch die Zersetzung von PCB-haltigen Pigmenten im Wasser und durch Mikroorganismen Gegenstand aktueller Forschung (Grossmann 2013). Wie in Abbildung 22 erkennbar, weisen die Pigmente neben der Azobindung auch verschiedene andere funktionelle Gruppen, wie z.B. eine Amidbindung auf. Diese Gruppen können, vor allem in wässriger Umgebung, Ziel von Abbauprozessen durch Mikroben und andere Organismen werden. Es wird vermutet, dass die PCB-Teilstruktur als Abbauprodukte in der Umwelt verbleibt. Neben diesem biologischen Abbau ist für Diarylidpigmente auch die thermische Zersetzung bei erhöhter Temperatur von Relevanz. In der Literatur wird hierfür auf eine Temperatur von 200 °C verwiesen (Hu et al. 2011). Interessanterweise wird dieser Wert auch in mehreren technischen Datenblättern der Hersteller erwähnt (BASF_PY83 2018).

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Literatur- und Datenbankrecherche tabellarisch dargestellt. Dabei sind die jeweiligen Erzeugnisse mit nachgewiesener PCB-Belastung, die vorgeschlagene Quelle der Kontamination in der Synthese und die höchste PCB-Konzentration angegeben. Anhand dieser Tabelle ist es möglich, eine erste Abschätzung zu tätigen, welche Erzeugnisse und die dazugehörenden Abfallströme im Rahmen dieses Forschungsprojekts beprobt werden sollten. Es zeigt sich, dass mit Abstand die höchsten PCB-Konzentrationen in Azopigmenten gefunden wurden.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Literatur- und Datenbankrecherche zu dem Vorkommen von nicht-technischen PCB

Quelle	Typ	Weitere Spezifizierung	Wichtige Materialien/Erzeugnisse/Abfälle	Quelle der PCB Kontamination in der Entstehung	Höchste Konzentration in Produkt (mg/kg)
Organische Pigmente	Azo	PY12, PY13, PY14, PY83...	Pigmente, Tinten, Toner, Textilien, Beschichtungsmaterialien	Edukt (3,3-Chlorbenzidin, 2,2',5,5-Tetrachlorbenzidin)	≤ 2.000
Organische Pigmente	Polyzyklisch	PB15, PH7, PB15, PB76...	Pigmente, Tinten, Toner, Textilien,	Edukt (Chlorbenzol)	≤ 50
Silikonmaterialien	Chlorophenylsilan		Silikonkleber, Silikongummi	Edukt (Chlorbenzol)	≤ 40
Chlorierte Alkane	SCCP MCCP LCCP	Eingesetzt als Flammschutzmittel (PCB-Ersatz) oder Weichmacher	PU-Schaum, Gummimaterialien	Verunreinigung des Edukts durch Aromaten	≤ 16
Aromatischen Organochlorpestizide	Monozyklische Organochlorpestizide			Verunreinigung der Edukte durch Aromaten (Benzol, Phenol)	≤ 0,044

Quelle: Eigene Darstellung

Noch einmal zusammengefasst zeigt die Literaturrecherche, dass die unbeabsichtigt entstandene PCB-Vorkommen in Zusammenhang mit organischen Pigmenten, Phenylsilikonmaterialien, chlorierten Paraffinen und in geringem Anteil auch mit aromatischen Organochlorpestiziden stehen.

Bei den organischen Pigmenten sind vor allem die Diarylid-basierten Azopigmente von großer Relevanz, da hier sowohl bei der Herstellung als auch bei dem späteren biologischem und/oder physikalischem Abbau unbeabsichtigt PCB entstehen können. Diarylid-basierte Azo-Pigmente werden laut ECHA Registrierung in großen Tonnagen in die EU importiert oder in der EU hergestellt. Hierbei sind vor allem die Gelbtöne PY12, PY13 und PY14 von großer Bedeutung.

Aus diesem Grund wird im dem nächsten Kapitel, das der Identifizierung von Abfallströmen dient, in denen unbeabsichtigt gebildete PCB-Kongenere von Relevanz sind, besonders auf Pigmente bzw. bedruckte/gefärbte Materialien/Erzeugnisse/Abfälle eingegangen

2.3 Identifizierung relevanter Abfallströme aufgrund der Recherchen und Identifizierung von mit nicht-technischen PCB-belasteten Abfallströmen

Basierend auf der vorangegangenen Literaturrecherche ist das Ziel dieses Kapitels relevante Abfallströme zu identifizieren, welche in Zusammenhang mit der unbeabsichtigten Bildung von PCB stehen.

Unter anderem bilden sich nicht-technische PCB-Kongenere unbeabsichtigt während der Herstellung von organischen Farbpigmenten, da hier das Edukt Chlorbenzol verwendet wird. Dieser Weg ist auch von Relevanz, wenn chlorierte Paraffine oder phenylbasierte Gummimaterialien oder Klebstoffe betrachtet werden.

In diarylidbasierten Azopigmenten, die vor allem Gelbtöne ausmachen, ist zusätzlich die PCB-11-Struktur in dem finalen Pigment enthalten. Inwieweit diese biologisch oder physikalisch zersetzt werden, ist derzeit Gegenstand der aktuellen Forschung.

Da Farbstoffe in unterschiedlichen Erzeugnissen eingesetzt werden, besteht folglich die Möglichkeit, auch in diesen Erzeugnissen nicht-technische PCB-Kongenere vorzufinden. Die vorangegangene Literaturrecherche gibt dabei Aufschluss über konkrete Produktgruppen, welche mit nicht-technischen PCB belastet sind. Zu den Produktgruppen gehören Papier, Pappe und Kartonage, Kunststoffe, Textilien, Verpackungen, Pigmente/Farben, Druckerfarben, Lacke und Silikongummi.

Die Ergebnisse werden in nachfolgender Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Überblick über nicht-technische PCB-belastete Erzeugnisse, beim Einsatz von Pigmenten

Produktgruppe	Produkt	Quelle
Papier, Pappe, Kartonage*	Papiertüten, (recyceltes) Papier, Haftnotizen, Kuverts	(Andersson et al. 2012); (Christie 2014); (Grossmann 2013); (Hu et al. 2010); (Borgias et al. 2013); (Rodenburg et al. 2010); (Rodenburg et al. 2015); (Stone 2014a); (Vorkamp 2016)
Papier, Pappe, Kartonage*	Zeitungen; Zeitschriften; Landkarten, Postkarten	(Anezaki et al. 2014b); (Guo et al. 2014); (Pizzini et al. 2017); (Rodenburg et al. 2010); (Stone 2014b); (Anezaki et al. 2014a); (Stone 2016)
Papier, Pappe, Kartonage*	Karton	(Cargill 2014, Stone 2014b)
Papier, Pappe, Kartonage*	Servietten	(Guo et al. 2014)
Papier, Pappe, Kartonage*	De-inking Schlämme	(Grossmann 2013)
Kunststoffe*	Kunststoffprodukte (z.B. Kunststofftüten; Kunststoffkanister)	(Andersson et al. 2012); (Anezaki et al. 2014b); (Cargill 2014); (Christie 2014); (Grossmann 2013); (Hu et al. 2010); (Pizzini et al. 2017); (Borgias et al. 2013); (Rodenburg et al. 2015); (Stone 2014a); (Stone 2016)
Textilien*	Textilien	(Cargill 2014); (Christie 2014); (Guo et al. 2014); (Hu et al. 2010); (Rodenburg et al. 2015); (Vorkamp 2016)
Verpackungen*	Verpackungen z.B. Lebensmittelverpackungen	(Cargill 2014); (Grossmann 2013); (Pizzini et al. 2017); (Stone 2014a); (Vorkamp 2016)

Produktgruppe	Produkt	Quelle
Pigmente, Farben	Farben (z.B. für Straßenmarkierungen; handelsübliche Farbe; Stifte)	(Christie 2014); (City_of_Spokane 2015); (Grossmann 2013); (Hu et al. 2010); (Hu et al. 2011); (Rodenburg et al. 2015); (Stone 2014b); (Stone 2014a); (Stone 2016)
Druckerfarben	Druckerfarbe	(Anezaki et al. 2015a), (Christie 2014) ; (Christie 2016); (Anezaki et al. 2015a); (Pizzini et al. 2017)
	Tinte	(Hu et al. 2010); (Stone 2014a)
Lacke	Autolacke	(Borgias et al. 2013)
Bauteile	Baustoffe (Zement, Beton) Keramik	(Christie 2014)
Silikongummi		(Christie 2014)
Sonstiges	Kosmetik	(Christie 2014)

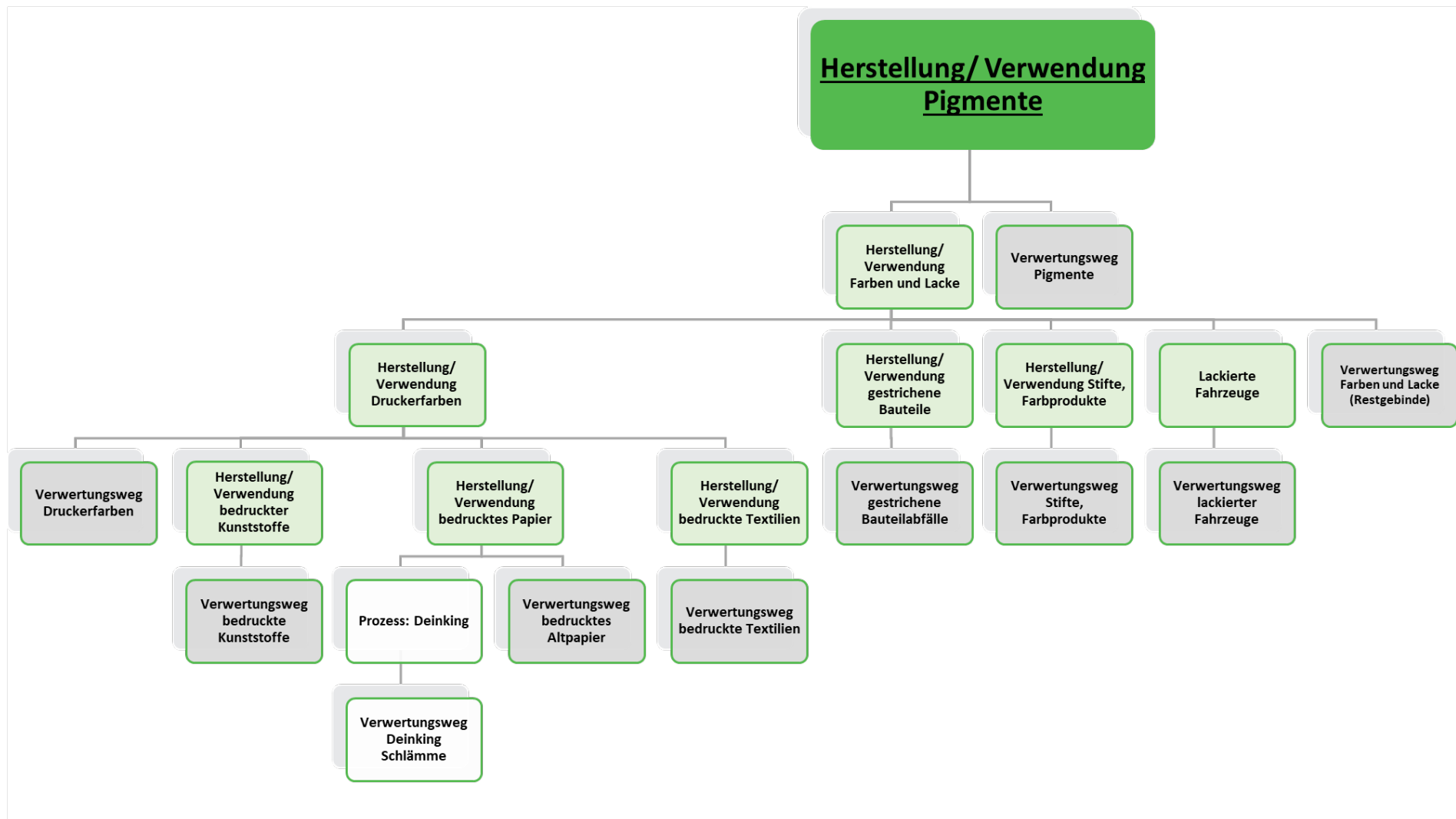
*Voraussetzung: Produkt ist mit Farbe bedruckt oder gefärbt/

Quelle: Eigene Darstellung

Durch das Bedrucken oder Färben dieser Erzeugnisse bzw. das Herstellen von Farben/Lacke sind Farbpigmente Bestandteil dieser Erzeugnisse/Farben/Lacke. Folglich reicht es nicht aus, den Lebensweg der Pigmente zu betrachten, sondern es verlangt gleichzeitig die Analyse des Lebenswegs betroffener Erzeugnisse

Vereinfacht wird dieser hierarchische Verlauf in Abbildung 24 dargestellt. Abfälle fallen dabei bei der Herstellung, der Zubereitung, dem Vertrieb und der Anwendung eines bestimmten Erzeugnisses an, sowie bei der tatsächlichen Verwertung des Erzeugnis. In allen Abfallströmen von Erzeugnissen, die Pigmente enthalten, ist es folglich grundsätzlich möglich, nicht-technische PCB-Konzentrationen zu finden. Um die tatsächlich relevanten Abfallströme zu identifizieren, werden diese im Folgenden genauer analysiert.

Abbildung 24: Vereinfachter Lebensweg von Pigmenten sowie Farben, Lacke und bedruckter Erzeugnisse



Quelle: Eigene Darstellung

2.3.1 Papier, Pappe und Kartonage

2016 wurden in Deutschland 22,6 Millionen t Papier, Pappe und Kartonage (PPK) erzeugt. 20,5 Millionen t wurden tatsächlich in Deutschland verbraucht³⁴. Nicht in allen PPK-Erzeugnissen sind dabei nicht-technische PCB-Kongenere enthalten. Diese wurden bisher nur in (vorrangig mit gelber Farbe) bedruckten PPK-Produkten nachgewiesen (METI - Ministry of Economy 2012). Für die Analyse der Abfallströme sind folglich nur farbig bedruckte PPK-Produkt(-abfälle) relevant bzw. Abfallströme, welche möglicherweise Farbpigmente enthalten. Potenziell relevante Abfallströme werden in Tabelle 12 mit entsprechendem Abfallschlüssel aufgelistet. Diese berücksichtigen sowohl Abfälle während Herstellung und Verarbeitung der Produkte wie auch die Produktabfälle selbst und decken damit den Lebensweg der Produktgruppe wie auch der darin enthaltenen Pigmente bzw. nicht-technischen PCB-Kongenere ab. In Tabelle 11 sind die Produktionsmengen (in t) von Papier, Karton und Pappe nach Sorten sortiert dargestellt.

Tabelle 11: Produktion von Papier, Karton und Pappe nach Sorten

Papiertyp	Mengen in (t)
Grafische Papiere	
Zeitungsdruk Standard	1.760.853
LWC Papiere	1.520.248
Andere Presse- und Katalogpapiere	1.932.956
Recyclingpapiere	255.040
Gestrichene Druck- und Schreibpapiere	1.282.407
Ungestrichene Druck- und Schreibpapiere	1.608.620
PPK für Verpackungszwecke	
Pack- und Wellpappenpapiere	8.250.980
Maschinenkarton	2.518.922
Wickelpappe	47.412
Verpackungspapiere	569.162
Hygiene-Papiere	
	1.507.242
PPK für technische und spezielle Verwendungszwecke	
Tapetenroh papier	149.594
Roh papier für z.B. Fotopapier	529.490
Andere Papiere	697.559
Gesamt	22.630.485

³⁴ <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/altpapier#textpart-1>

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (VDP 2018).

Zusätzlich zu den jeweiligen Produkten und den dazugehörigen Produktionsmengen, sind in Tabelle 12 die potenziell relevanten Abfallströme der Produktgruppe PPK. In der gleichen Tabelle findet sich auch eine Einschätzung der Relevanz der jeweiligen Abfallströme.

Tabelle 12: Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe PPK

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
03	Abfälle aus der Holzbearbeitung und der Herstellung von Platten, Möbeln, Zellstoffen, Papier und Pappe		
03 03	Abfälle aus der Herstellung und Verarbeitung von Zellstoff, Papier, Karton und Pappe		
03 03 01	Rinden- und Holzabfälle	- -	264
03 03 02	Sulfitschlämme (aus der Rückgewinnung von Kochlaugen)	- -	0
03 03 05	De-inking-Schlämme aus dem Papierrecycling	+ +	747
03 03 07	mechanisch abgetrennte Abfälle aus der Auflösung von Papier- und Pappabfällen	-	734
03 03 08	Abfälle aus dem Sortieren von Papier und Pappe für das Recycling	+	0
03 03 09	Kalkschlammabfälle	-	0
03 03 10	Faserabfälle, Faser-, Füller- und Überzugsschlämme aus der mechanischen Abtrennung	-	1.335
03 03 11	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 03.03.10 fallen	+ +	98
15	Verpackungsabfall, Aufsaugmassen, Wischtücher, Filtermaterialien und Schutzkleidung (a. n. g.)		
15 01	Verpackungen (einschließlich getrennt gesammelter kommunaler Verpackungsabfälle)		
15 01 01	Verpackungen aus Papier und Pappe	+ +	3.340
15 02	Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung		
15 02 02*	Aufsaug- und Filtermaterialien (einschließlich Ölfiler a. n. g.), Wischtücher und Schutzkleidung, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind	-	159
15 02 03	Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung mit Ausnahme derjenigen, die unter 15 02 02 fallen	+	26

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
20	Siedlungsabfälle (Haushaltsabfälle und ähnliche gewerbliche und industrielle Abfälle sowie Abfälle aus Einrichtungen), einschließlich getrennt gesammelter Fraktionen		
20 01	Getrennt gesammelte Fraktionen (außer 15.01)		
20 01 01	Papier und Pappe	++	4.762

Legende: -- nicht relevant; - wenig relevant; + relevant; ++ sehr relevant

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Abfallverzeichnis-Verordnung AVV und Destatis

Zu diesen Abfallströmen dokumentiert das Statistische Bundesamt ³⁵ entsprechende Statistiken zur Abfallentsorgung. Diese Daten unterscheiden jedoch nicht zwischen mit Farbe bedruckten und unbedruckten PPK. Auf der Grundlage von Schätzungen zum prozentualen Anteil farbig bedruckter PPK an der gesamten Menge der PPK wäre es möglich, auf Basis dieser Anteile Abfallströme und Entsorgungswege für nicht-technische PCB-Kongenere in PPK abzuschätzen.

2.3.2 Kunststoffe

Laut einer Studie von Consultic wurde 2015 wurde in Deutschland 10,15 Millionen t Kunststoff produziert (Consultic 2016). Unter Betrachtung von Export und Import wurden innerhalb Deutschlands um die 10,1 Millionen t Kunststoff verbraucht. 2015 betrugen die angefallenen Mengen an Kunststoffabfällen in Deutschland fast 5,92 Millionen t, wovon ca. 15,5 % bei der Herstellung und der Verarbeitung anfielen und der Großteil, mit 84,5%, nach dem Gebrauch. Bei der Herstellung entfielen 73,9% auf folgende Thermoplaste: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und expandiertes Polystyrol und Polyamid. Weitere 15% der produzierten Kunststoffe waren andere Thermoplasten wie Polycarbonat und Polyethylenterephthalat, die restlichen 11% entfielen auf sonstige Kunststoffe.

Auf seiner Webseite³⁶ erläutert das UBA, dass im Jahr 2017 beinahe 99 % der anfallenden Kunststoffabfälle 2015 einer Verwertung zugeführt werden konnten. Dabei wurden 46 % werk- und rohstofflich genutzt, 53 % wurden energetisch verwertet und weniger als 1 % wurde beseitigt. Der beseitigte Anteil kann insbesondere Kunststoffe sein, die noch zu geringfügigen Anteilen in deponierten Bauabfällen oder Aufbereitungsabfällen aus mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBA) enthalten sind.

Nicht in allen Kunststofferzeugnissen sind nicht-technische PCB-Kongenere enthalten. Diese wurden bisher nur in (vorrangig mit gelber und blauer Farbe) bedruckten oder eingefärbten Kunststoffen nachgewiesen. In Tabelle 13 sind die Produktionsmengen von verschiedenen Kunststoffen in Deutschland für das Jahr 2015 gezeigt.

³⁵ Siehe: <https://www.destatis.de/DE/Startseite.html>

³⁶ Siehe: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle#textpart-5>

Tabelle 13: Produktion von Kunststoffen

Kunststofftyp	Mengen in (kt)
Polyethylen	2.800
Polypropylen	2.000
Polystyrol	135
expandiertes Polystyrol	400
Polyvinylchlorid	1.550
Polyamid	615
Sonstige Thermoplaste	1.520
Sonstige Kunststoffe	1.130
Gesamt	10.150

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (Consultic 2016).

Für die Analyse der Abfallströme sind nur farbig bedruckte Kunststoff-Produkt(-abfälle) relevant bzw. Abfallströme, welche möglicherweise Farbpigmente enthalten. Potenziell relevante Abfallströme werden in nachfolgender Tabelle 14 mit entsprechenden Abfallschlüssel aufgelistet und berücksichtigen den Lebensweg der Produktgruppe. Zu diesen Abfallströmen dokumentiert das Statistische Bundesamt entsprechende Statistiken zur Abfallentsorgung. Diese Daten unterscheiden jedoch nicht zwischen mit Farbe bedruckten und unbedruckten bzw. eingefärbten Kunststoff- und Gummiabfällen. Auf der Grundlage von Schätzungen zum prozentualen Anteil farbig bedruckter Kunststoffe an der gesamten Menge der Kunststoffe wäre es möglich, auf Basis dieser Anteile Abfallströme und Entsorgungswege für nicht-technische PCB-Kongenere in Kunststoffen abzuschätzen. Auch hier findet sich eine Einschätzung der Relevanz der jeweiligen Abfallströme.

Tabelle 14: Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Kunststoffe

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
07	Abfälle aus organisch-chemischen Prozessen		
07 02	Abfälle aus HZVA von Kunststoffen, synthetischem Gummi und Kunstfasern		
07 02 01*	wässrige Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	-	17
07 02 03*	halogenorganische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	-	3
07 02 04*	andere organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	-	31
07 02 07*	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	-	6

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
07 02 08*	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	-	77
07 02 09*	halogenierte Filterkuchen, gebrauchte Aufsaugmaterialien	-	0,3
07 02 10*	andere Filterkuchen, gebrauchte Aufsaugmaterialien	-	4
07 02 11*	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten	+	0,1
07 02 12	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 07 02 11 fallen	+	13,5
07 02 13	Kunststoffabfälle	++	330
07 02 14*	Abfälle von Zusatzstoffen, die gefährliche Stoffe enthalten	+	4
07 02 15	Abfälle von Zusatzstoffen mit Ausnahme derjenigen, die unter 07 02 14 fallen	+	0,8
07 02 16*	Abfälle, die gefährliche Silicone enthalten	--	0,6
07 02 17	Silikonhaltige Abfälle, andere als die in 07 02 16 genannten	--	0,1
02	02 Abfälle aus Landwirtschaft, Gartenbau, Teichwirtschaft, Forstwirtschaft, Jagd und Fischerei sowie der Herstellung und Verarbeitung von Nahrungsmitteln		
02 10	Abfälle aus Landwirtschaft, Gartenbau, Teichwirtschaft, Forstwirtschaft, Jagd und		
02 01 04	Kunststoffabfälle (ohne Verpackungen)	+	45
15	Verpackungsabfall, Aufsaugmassen, Wischtücher, Filtermaterialien und Schutzbekleidung (a. n. g.)		
15 01	Verpackungen (einschließlich getrennt gesammelter kommunaler Verpackungsabfälle)		
15 01 02	Verpackungen aus Kunststoff	++	1.086
20	Siedlungsabfälle (Haushaltsabfälle und ähnliche gewerbliche und industrielle Abfälle sowie Abfälle aus Einrichtungen), einschließlich getrennt gesammelter Fraktionen		
20 01	Getrennt gesammelte Fraktionen (außer 15 01)		
20 01 39	Kunststoffe	++	118
19	Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke		

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
19 12	Abfälle aus der mechanischen Behandlung von Abfällen (z.B. Sortieren, Zerkleinern, Verdichten, Pelletieren) a. n. g.		
19 12 04	Kunststoff und Gummi	++	1.256

Legende: -- nicht relevant; - wenig relevant; + relevant; ++ sehr relevant

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Abfallverzeichnis-Verordnung AVV und Destatis

2.3.3 Textilien

Die Textilindustrie in Deutschland ist eine der wichtigsten Konsumgüterbranchen. Mehr als 50 % der hergestellten Textilien in Deutschland sind technische Textilien, welche Einsatz in der Autoproduktion, im Baugewerbe, in der Medizin und im Umweltschutz finden. Neben technischen Textilien werden Bekleidungs-, Heim- und Haustextilien hergestellt. Die textile Abfallmenge von Endverbrauchern kann nicht eindeutig zugeordnet werden. 2015 fielen 2.08 Mio t. sonstiger Siedlungsabfall an, welcher Textilien inkludiert. Der sonstige Siedlungsabfall wurde zu größten Teilen einer stofflichen oder energetischen Verwertung zugeführt.

Da PCB-Kongenere bisher nur in bedruckten Textilien nachgewiesen wurden, werden folglich nur farbig bedruckte Textil-Produkte(-abfälle) bzw. relevante Abfallströme, welche möglicherweise Farbpigmente enthalten, für die Analyse betrachtet. Potenziell relevante Abfallströme werden in nachfolgender Tabelle 15 mit entsprechenden Abfallschlüssel aufgelistet und berücksichtigen den gesamten Lebensweg. Auch hier findet sich eine Einschätzung der Relevanz der jeweiligen Abfallströme.

Tabelle 15: Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Textilien

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
04	Abfälle aus der Leder-, Pelz- und Textilindustrie		
04 02	Abfälle aus der Textilindustrie		
04 02 09	Abfälle aus Verbundmaterialien (imprägnierte Textilien, Elastomer, Plastomer)	-	15
04 02 10	organische Stoffe aus Naturstoffen (z.B. Fette, Wachse)	-	1
04 02 14*	Abfälle aus dem Finish, die organische Lösungsmittel enthalten	+	-
04 02 15	Abfälle aus dem Finish mit Ausnahme derjenigen, die unter 04 02 14 fallen	+	0,4
04 02 16*	Farbstoffe und Pigmente, die gefährliche Stoffe enthalten	++	0,1

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
04 02 17	Farbstoffe und Pigmente mit Ausnahme derjenigen, die unter 04 02 16 fallen	++	-
04 02 19*	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten	++	-
04 02 20	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 04 02 19 fallen	++	1
04 02 21	Abfälle aus unbehandelten Textilfasern	-	2,5
04 02 22	Abfälle aus verarbeiteten Textilfasern	-	33
15	Verpackungsabfall, Aufsaugmassen, Wischtücher, Filtermaterialien und Schutzkleidung (a. n. g.)		
15 01	Verpackungen (einschließlich getrennt gesammelter kommunaler Verpackungsabfälle)		
15 01 09	Verpackungen aus Textilien	-	0,1
20	Siedlungsabfälle (Haushaltsabfälle und ähnliche gewerbliche und industrielle Abfälle sowie Abfälle aus Einrichtungen), einschließlich getrennt gesammelter Fraktionen		
20 01	Getrennt gesammelte Fraktionen (außer 15 01)		
20 01 11	Textilien	++	137,5

Legende: -- nicht relevant; - wenig relevant; + relevant; ++ sehr relevant

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Abfallverzeichnis-Verordnung AVV und Destatis

Zu diesen Abfallströmen dokumentiert das Statistische Bundesamt entsprechende Statistiken zur Abfallentsorgung. Diese Daten unterscheiden jedoch nicht zwischen mit Farbe bedruckten und nicht-bedruckten bzw. gefärbten Abfällen. Auf der Grundlage von Schätzungen zum prozentualen Anteil farbig bedruckter Textilien an der gesamten Menge der Textilien wäre es möglich, auf Basis dieser Anteile Abfallströme und Entsorgungswege für nicht-technische PCB-Kongenere in Textilien abzuschätzen.

2.3.4 Druckerfarben

Druckerfarben finden eine Verwendung in einer Vielzahl von Endprodukten. 2015 fielen in Deutschland 22,4 Millionen t Abfall aus der Herstellung, Zubereitung, dem Vertrieb und der Anwendung von Druckerfarben an³⁷. Bei der Herstellung von Druckerfarben kann es zur unbeabsichtigten PCB-Bildung kommen. Potenziell relevante Abfallströme werden in nachfolgender Tabelle 16 mit entsprechenden Abfallschlüssel aufgelistet und berücksichtigen den gesamten Lebensweg der Druckerfarbe. Auch hier findet sich eine Einschätzung der Relevanz die jeweiligen Abfallströme.

³⁷ Siehe: <https://www.destatis.de/DE/Startseite.html> (betrachteter Zeitraum 2015)

Tabelle 16: Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Druckerfarben

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
08	08 Abfälle aus Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung (HZVA) von Beschichtungen (Farben, Lacke, Email), Klebstoffen, Dichtmassen und Druckfarben		
08 03	Abfälle aus HZVA von Druckfarben		
08 03 07	wässrige Schlämme, die Druckfarben enthalten	++	0,2
08 03 08	wässrige flüssige Abfälle, die Druckfarben enthalten	++	9
08 03 12*	Druckfarbenabfälle, die gefährliche Stoffe enthalten	++	4
08 03 13	Druckfarbenabfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 03 12 fallen	-	2
08 03 14*	Druckfarbenschlämme, die gefährliche Stoffe enthalten	+	3
08 03 15	Druckfarbenschlämme mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 03 14 fallen	-	1
08 03 16*	Abfälle von Ätzlösungen	--	-
08 03 17*	Tonerabfälle, die gefährliche Stoffe enthalten	++	-
08 03 18	Tonerabfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 03 17 fallen	++	3
08 03 19*	Dispersionsöl	--	-
20	Siedlungsabfälle (Haushaltsabfälle und ähnliche gewerbliche und industrielle Abfälle sowie Abfälle aus Einrichtungen), einschließlich getrennt gesammelter Fraktionen		
20 01	Getrennt gesammelte Fraktionen (außer 15 01)		
20 01 27*	Farben, Druckfarben, Klebstoffe und Kunstharze, die gefährliche Stoffe enthalten	+	15
20 01 28	Farben, Druckfarben, Klebstoffe und Kunstharze mit Ausnahme derjenigen, die unter 20 01 27 fallen	++	14,5

Legende: -- nicht relevant; - wenig relevant; + relevant; ++ sehr relevant

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Abfallverzeichnis-Verordnung AVV

2.3.5 Pigmente, Farben

Bei der Herstellung von Pigmenten und Farben kann es zur unbeabsichtigten PCB-Bildung kommen. Potenziell relevante Abfallströme werden in nachfolgender Tabelle 17 mit entsprechenden Abfallschlüssel aufgelistet und berücksichtigen den Lebensweg der Produktgruppe. Auch hier findet sich eine Einschätzung der Relevanz der jeweiligen Abfallströme.

Tabelle 17: Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Pigmente und Farben

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
04	Abfälle aus der Leder-, Pelz- und Textilindustrie		
04 02	Abfälle aus der Textilindustrie		
04 02 16	Farbstoffe und Pigmente, die gefährliche Stoffe enthalten	++	0,1
04 02 17	Farbstoffe und Pigmente mit Ausnahme derjenigen, die unter 04 02 16 fallen	++	-
04 02 19*	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten	+	-
04 02 20	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 04 02 19 fallen	+	1
07	Abfälle aus organisch-chemischen Prozessen		
07 03	Abfälle aus HZVA von organischen Farbstoffen und Pigmenten (außer 06.11)		
07 03 01*	wässrige Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	+	5
07 03 03*	halogenorganische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	+	1
07 03 04*	andere organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	+	34
07 03 07*	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	+	1
07 03 08*	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	+	3
07 03 09*	halogenierte Filterkuchen, gebrauchte Aufsaugmaterialien	-	0,1
07 03 10*	andere Filterkuchen, gebrauchte Aufsaugmaterialien	-	0,4
07 03 11*	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten	+	-
07 03 12	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 07 03 11 fallen	+	0,4
08	Abfälle aus Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung (HZVA) von Beschichtungen (Farben, Lacke, Email), Klebstoffen, Dichtmassen und Druckfarben		
08 01	Abfälle aus HZVA und Entfernung von Farben und Lacken		
08 01 11*	Farb- und Lackabfälle, die organische Lösemittel oder andere gefährliche Stoffe enthalten	++	47

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
08 01 12	Farb- und Lackabfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 11 fallen	++	25
08 01 13*	Farb- und Lackschlämme, die organische Lösemittel oder andere gefährliche Stoffe enthalten	++	23
08 01 14	08 01 14 Farb- und Lackschlämme mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 13 fallen	++	3,9
08 01 15*	wässrige Schlämme, die Farben oder Lacke mit organischen Lösemitteln oder anderen gefährlichen Stoffen enthalten	+	24,5
08 01 16	wässrige Schlämme, die Farben oder Lacke enthalten, mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 15 fallen	+	49
08 01 17*	Abfälle aus der Farb- oder Lackentfernung, die organische Lösemittel oder andere gefährliche Stoffe enthalten	++	20
08 01 18	Abfälle aus der Farb- oder Lackentfernung mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 17 fallen	+	2
08 01 19*	wässrige Suspensionen, die Farben oder Lacke mit organischen Lösemitteln oder anderen gefährlichen Stoffen enthalten	+	11
08 01 20	wässrige Suspensionen, die Farben oder Lacke enthalten, mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 19 fallen	+	16
08 01 21*	Farb- oder Lackentfernerabfälle	++	-
08 02	Abfälle aus HZVA anderer Beschichtungen (einschließlich keramischer Werkstoffe)		
08 02 01	Abfälle von Beschichtungspulver	+	3
08 02 02	wässrige Schlämme, die keramische Werkstoffe enthalten	-	2
08 02 03	wässrige Suspensionen, die keramische Werkstoffe enthalten	-	1
20	Siedlungsabfälle (Haushaltsabfälle und ähnliche gewerbliche und industrielle Abfälle sowie Abfälle aus Einrichtungen), einschließlich getrennt gesammelter Fraktionen		
20 10	Getrennt gesammelte Fraktionen (außer 15.01)		
20 10 27*	Farben, Druckfarben, Klebstoffe und Kunstharze, die gefährliche Stoffe enthalten	++	15
20 10 28	Farben, Druckfarben, Klebstoffe und Kunstharze mit Ausnahme derjenigen, die unter 20 01 27 fallen	++	14,5

Legende: -- nicht relevant; - wenig relevant; + relevant; ++ sehr relevant
Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Abfallverzeichnis-Verordnung

2.3.6 Lacke

2015 fielen bei der Herstellung, Zubereitung, dem Vertrieb, der Anwendung und der Entfernung von Lacken und Farben 221,3 Millionen t Abfälle an. Bei der Herstellung von Lacken kann es ebenfalls zur unbeabsichtigten PCB-Bildung kommen. Potenziell relevante Abfallströme werden in nachfolgender Tabelle 18 mit entsprechenden Abfallschlüssel aufgelistet und berücksichtigen den Lebensweg der Produktgruppe. Auch hier findet sich eine Einschätzung der Relevanz der jeweiligen Abfallströme.

Tabelle 18: Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Lacke

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
08	Abfälle aus Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung (HZVA) von Beschichtungen (Farben, Lacke, Email), Klebstoffen, Dichtmassen und Druckfarben		
08.01	Abfälle aus HZVA und Entfernung von Farben und Lacken		
08 01 11	Farb- und Lackabfälle, die organische Lösemittel oder andere gefährliche Stoffe enthalten	++	47
08 01 12	Farb- und Lackabfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 11 fallen	++	25
08 01 13*	Farb- und Lackschlämme, die organische Lösemittel oder andere gefährliche Stoffe enthalten	++	23
08 01 14	Farb- und Lackschlämme mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 13 fallen	++	3,9
08 01 15*	wässrige Schlämme, die Farben oder Lacke mit organischen Lösemitteln oder anderen gefährlichen Stoffen enthalten	++	24,5
08 01 16	wässrige Schlämme, die Farben oder Lacke enthalten, mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 15 fallen	++	49
08 01 17*	Abfälle aus der Farb- oder Lackentfernung, die organische Lösemittel oder andere gefährliche Stoffe enthalten	++	20
08 01 18	Abfälle aus der Farb- oder Lackentfernung mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 17 fallen	++	2
08 01 19*	wässrige Suspensionen, die Farben oder Lacke mit organischen Lösemitteln oder anderen gefährlichen Stoffen enthalten	++	11

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
08 01 20	wässrige Suspensionen, die Farben oder Lacke enthalten, mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 01 19 fallen	++	16
08 01 21*	Farb- oder Lackentfernerabfälle	++	-
16	Abfälle, die nicht anderswo im Verzeichnis aufgeführt sind		
16 01	Altfahrzeuge verschiedener Verkehrsträger (einschließlich mobiler Maschinen) und Abfälle aus der Demontage von Altfahrzeugen sowie der Fahrzeugwartung (außer 13, 14, 16 06 und 16 08)		
16 01 04*	Altfahrzeuge	+	477
16 01 06	Altfahrzeuge, die weder Flüssigkeiten noch andere gefährliche Bestandteile enthalten	+	418
16 01 22	Bauteile a.n.g.	+	14

Legende: - - nicht relevant; - wenig relevant; + relevant; + + sehr relevant

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Abfallverzeichnis-Verordnung AVV

2.3.7 Gummi

Die Herstellung von Gummi lässt sich grob in zwei Untergruppen kategorisieren, zum einen die Herstellung und Runderneuerung von Bereifung, sowie die Herstellung von sonstigen Gummiwaren. 2015 fielen 550.000 t Gummiabfälle an³⁷. Weitere Gummiabfallmengen sind unter der Abfallschlüsselnummer 07.02 Kunststoffabfälle zusammengefasst. Bei der Produktion von Silikongummi können unbeabsichtigt PCB-Kongenerere entstehen. Potenziell relevante Abfallströme werden in nachfolgender Tabelle 19 mit entsprechenden Abfallschlüssel aufgelistet. Innerhalb Deutschlands wurde 2012 von einer Belastung der Gummiindustrie mit SCCP von 26 t pro Jahr ausgegangen und einem Abfallaufkommen von 176 t im Jahr (UBA_34 2015). Auch hier findet sich eine Einschätzung der Relevanz der jeweiligen Abfallströme.

Tabelle 19: Potenziell relevante Abfallströme der Produktgruppe Gummi

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
07	Abfälle aus organisch-chemischen Prozessen		
07 02	Abfälle aus HZVA von Kunststoffen, synthetischem Gummi und Kunstfasern		
07 02 01*	wässrige Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	-	17
07 02 03*	halogenorganische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	-	3

Abfallschlüssel	Bezeichnung	Einschätzung Relevanz	In Deutschland behandelte Abfallmengen (1.000 t)
07 02 04*	andere organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen	-	31
07 02 07*	halogenierte Reaktions- und Destillationsrückstände	-	6
07 02 08*	andere Reaktions- und Destillationsrückstände	-	77
07 02 09	halogenierte Filterkuchen, gebrauchte Aufsaugmaterialien	-	0,3
07 02 10*	andere Filterkuchen, gebrauchte Aufsaugmaterialien	- -	4
07 02 11*	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten	-	0,1
07 02 12,	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 07 02 11 fallen	-	13,5
07 02 14*	Abfälle von Zusatzstoffen, die gefährliche Stoffe enthalten	-	4
07 02 15	Abfälle von Zusatzstoffen mit Ausnahme derjenigen, die unter 07 02 14 fallen	-	0,8
07 02 16*	Abfälle, die gefährliche Silikone enthalten	++	0,6
07 02 17	silikonhaltige Abfälle, andere als die in 07 02 16 genannten	++	0,1
19	Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke		
19 12	Abfälle aus der mechanischen Behandlung von Abfällen (z.B. Sortieren, Zerkleinern, Verdichten, Pelletieren) a. n. g.		
19 12 04	Kunststoff und Gummi	++	1.256

Legende: - - nicht relevant; - wenig relevant; + relevant; + + sehr relevant.

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Abfallverzeichnis-Verordnung AVV

2.4 Chemische Analysen und Messergebnisse PCB

2.4.1 Probenvorbereitung und Extraktion

Nach Zugabe von ¹³C₁₂-markierten PCB Standards werden die Proben je nach Probenart über eine Fest-Flüssig- oder eine Flüssig-Flüssig-Extraktion extrahiert, wobei Dichlormethan, THF/Ethanol oder Hexan/Aceton Mischungen eingesetzt werden. Das Extraktionsmittel wurde dabei auf den jeweiligen Probentyp angepasst, um Matrixeffekte zu vermeiden.

2.4.1.1 Clean-up

Die Extrakte werden in der Folge über eine gemischte basisch-saure Silikasäule bzw. durch Zugabe von Schwefelsäure gereinigt und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Wenn möglich wurden klare Extrakte direkt nach einer Spritzenfilter-Filtration (PTFE, 0,45 µm) eingeeengt und der Analyse zugeführt.

2.4.1.2 Instrumentelle Analytik

Die quantitative Bestimmung der Polychlorierten Biphenyle erfolgte mittels hochauftrennender Gaschromatographie (HRGC) an einer unpolaren Säule (z.B. DB-5 MS, 60 x 0,25 x 0,25) gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Shimadzu 2010). Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß (EI) mit 70eV, als Messverfahren wurde aufgrund der höheren Empfindlichkeit der SIM-Modus gewählt. Die Identifizierung der verschiedenen Isomere wurde über Retentionszeitenvergleich mit bekannten externen Standardlösungen und Probenextrakten erreicht, die Quantifizierung über die Isotopenverdünnungsmethode unter Verwendung von zwei Massenspuren je Kongener. Bei dieser Methode wurden die nativen Kongenerere über den in definierter Menge zugegebenen ¹³C¹²-markierten Standard quantifiziert. Wenn der markierte interne Standard verfügbar ist, erfolgt die Quantifizierung direkt über das isotopenmarkierte Analogon des gesuchten Analyten, andernfalls erfolgt die Quantifizierung über im Chromatogramm benachbarte ¹³C¹²-PCB Kongenerere des gleichen Chlorierungsgrades.

2.4.2 Qualitätssicherung

Die Bestimmungsgrenzen der beschriebenen PCB-Analytik können über die Parameter Probeneinwaage und das Einengen der aufgereinigten Extrakte stark variieren; sie schwanken aber auch leicht für die einzelnen Parameter und unterliegen u.U. Matrixeinflüssen. In der Routineanalytik für Produktanalysen liegen die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen im Bereich von 0.1-1 µg/kg.

2.4.3 Ergebnisse der PCB-Messungen

Anhand des in Kapitel 2.4 vorgeschlagenen Probenplans, wurden zunächst Materialien mit möglichen Quellen für nicht-technische PCBs beschafft und anschließend analytisch untersucht. Die Proben wurden im Zeitraum von Mitte-Ende 2018 besorgt. Erfreulicherweise konnten nur wenige Pigmente bzw. Produkte, welche aufgrund der durchgeführten Literaturrecherche als relevant erachtet wurden, nicht beschafft werden. Im Ergebnis konnten aus den folgenden Kategorien Proben beschafft und untersucht werden:

Im Hinblick auf gelbe diarylidbasierte Pigmente als mögliche Quelle:

- ▶ Druckertinte
- ▶ Toner
- ▶ Gelbe Pigmente
- ▶ Kosmetische Erzeugnisse
- ▶ Künstlerbedarf
- ▶ Plastiktüten, PVC, HDPE
- ▶ Gelb bedruckte Papiere

Im Hinblick auf blaue CuPC-Pigmente als mögliche Quelle:

- ▶ Druckertinte
- ▶ Modelliermasse
- ▶ De-Inking Schlämme

Im Hinblick auf Chlorophenylsilane als mögliche Quelle:

- ▶ Phenylbasierte Silikonschläuche/Dichtungsmassen

Im Hinblick auf Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid als mögliche Quelle:

- ▶ Verschiedene Silikonmaterialien

Im Hinblick auf chlorierte Paraffine als mögliche Quelle:

- ▶ PU-Schaum
- ▶ Gummidichtungen

Die Probenbeschaffung und die Ergebnisse der PCB-Messungen in der Einheit ppb (entspricht µg/kg) sind in Anhang B (siehe separates Anhangsdokument) dargestellt. Wurden bei einer Probe PCB-Kongeneren nachgewiesen, sind die Messergebnisse dieser Kongeneren in fett hervorgehoben. Messwerte über 100 ppb sind rot gekennzeichnet.

Im Weiteren werden die Ergebnisse der PCB-Messungen beschrieben. Anschließend werden die Messergebnisse mit den Ergebnissen der Literaturrecherche und den relevanten Abfallströmen in Bezug gebracht. Dabei werden die Ergebnisse nach den verschiedenen PCB-11-Quellen getrennt dargestellt und diskutiert.

2.4.3.1 Organische (Azo)-Pigmente als mögliche Quelle

2.4.3.1.1 Pigmente

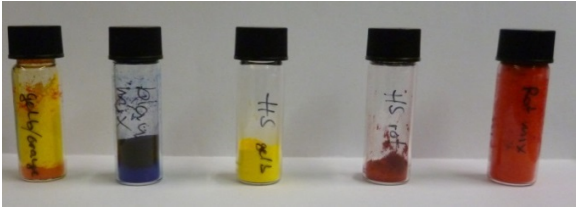
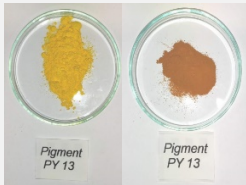


Pigmente wurden aus Rückstellproben umfangreicher Fraunhofer IVV Kundenaufträge gewonnen (Jahre 2015-18). Insgesamt wurden, nach einem weiteren Vorscreening auf flüchtige chlorierte Verbindungen (HS-GC-MS, hier nicht berichtet) fünf farbsortierte Mischproben erstellt: Zwei gelb/orange (thermisch belastet (#16862) bzw. unbelastet (#16858), eine blaue (#16859) und zwei rote Mischprobe (thermisch belastet (#16863) bzw. unbelastet (#16860)). Die thermische Belastung (Erwärmung auf >200 °C) erfolgte, da es in der Literatur und in den Sicherheitsdatenblättern Hinweise auf eine mögliche Zersetzung der Pigmente ab ca. 200 °C gibt (BASF_PY83 2018). In der gelb/orangen Mischprobe konnte sowohl im thermisch belasteten bzw. unbelasteten Zustand kein PCB-11 nachgewiesen werden (#16862 und #16858). Auch die anderen getesteten PCB (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-153, PCB-138, PCB-180, PCB-206, PCB-208, PCB-209) konnten nicht nachgewiesen werden. Die gleichen Ergebnisse ergaben sich auch für die Messungen der blauen Probe (#16859). Dahingegen weist die rote Mischprobe im thermisch unbelasteten Zustand eine PCB-52 Konzentration von 6 ppb auf (#16860). Zusätzlich zu diesem Kongener findet sich für PCB-28 eine höhere Konzentration von PCB-28 von 94 ppb. Diese erhöht sich nach der Erwärmung auf 332 ppb (#16863). Hier ist PCB-52 dann nicht mehr nachweisbar.

Weitere vier Pigmentproben wurden von einem italienischen Handelsunternehmen bezogen, das den europäischen Markt im online-Handel bedient. Im Detail handelt es sich hierbei um die

Pigmente: PY 13 (GRP), PY 13 (XRC), PY 14 (TRW) und PY 83 (#17114, #17115, #17116 und #17117). Diese Pigmente basieren in ihrer chemischen Struktur auf PCB-11 und stehen daher besonders im Verdacht, mit diesem Kongener belastet zu sein. Dieser Verdacht wird durch die Messerergebnisse bestätigt. So weist PY 13 (GRP) (#17114) eine PCB-11- Konzentration von 382 ppb auf, und PY 13 (XRC) (#17115) eine Konzentration von 390 ppb. Andere Kongenere sind nicht nachzuweisen. In einem ähnlichen Bereich liegt die nachgewiesene PCB-11 Konzentration von PY 13 mit einem Wert von 390 ppb. In PY 83 (#17117) konnte eine Konzentration von 169 ppb nachgewiesen werden. Am höchsten belastet ist PY 14 mit 1,6 mg/kg (ppm) (#17116). In dieser Pigmentprobe konnten zudem noch zwei weitere Kongenere nachgewiesen werden: PCB-153 (274 ppb) und PCB-206 (533 ppb). Das letztere Kongener (PCB-206) wird mit der Synthese von grünen/blauen Phtalocyaninpigmenten in Verbindung gebracht. An dieser Stelle kann aber nur vermutet werden, ob diese Pigmentart auch in dieser Probe nachzuweisen ist.

In Abbildung 25 sind die getesteten Pigmente zu sehen. Man erkennt deutlich die jeweiligen Farbnuancen.

Abbildung 25: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Pigmentproben.

IVV- Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung	Relevante Funde (Kongener & Konzentration in ppb)
#16858	Pigmentmischprobe gelb/orange (IVV Bestand)		keine
#16859	Pigmentmischprobe blau (IVV Bestand)		
#16862	Pigmentmischprobe gelb, thermisch belastet (IVV Bestand)		
#16860	Pigmentmischprobe rot (IVV Bestand)		PCB-28: 332
#16863	Pigmentmischprobe rot, thermisch belastet (IVV Bestand)		PCB-28: 94
#17114	Pigment PY 13 (GRP)		PCB-11: 382
#17115	Pigment PY 13 (XRC)		PCB-11: 390
#17116	Pigment PY 14		PCB-11: 1654 PCB-153: 274 PCB-206: 533
#17117	Pigment PY 83		PCB-11: 169

Quelle: Ramboll/IVV

2.4.3.1.2 Toner, Druckertinte und De-inking Schlämme

Eine Endanwendung von Pigmenten ist der Einsatz in Tonern und Druckertinten. Daher wurden auch für diese Produkte Proben analysiert. Zusätzlich wurde auch De-inking Schlamm beprobt, einem Abfall aus der Herstellung von Papier aus Altpapier. Der Schlamm wird zumeist

mechanisch entwässert und besteht überwiegend aus Fasern, Feinststoffen, Füllstoffen und Druckfarbenbestandteilen³⁸.

Eine Tonerprobe (#16861) wurde aus ausgedienten gelben Tonerkartuschen des Fraunhofer IVV gewonnen. Dazu wurde eine Kartusche eröffnet und Tonerpigmente wurden aus der Restbefüllung beprobt. Der Hersteller bezeichnet die Toner: TN-324Y gelb. In dieser Probe wurde keines der getesteten PCB-Kongenerere (PCB-11, PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-153, PCB-138, PCB-180, PCB-206, PCB-208, PCB-209) nachgewiesen. Die Druckertintenproben (#16689 und #16690) wurden als Tintenkonzentrat von einem etablierten nordbayerischen Recycler von Druckerkartuschen bezogen, der Kartuschen aus ganz Deutschland aufbereitet. Diese beiden Proben liefern ein gegensätzliches Bild. In einer der Proben (#16689) konnte PCB-11 in einer Konzentration von 16 ppb nachgewiesen werden, wohingegen in der anderen Probe (#16690) keinerlei PCB-Kongenerere gefunden wurden.

Eine repräsentative De-inking Schlammprobe (#16811) wurde von einer norddeutschen Papierfabrik geordert. Dieser Schlamm fällt beim Papierrecycling an. Im Detail ist er Produkt des Entfernens der Druckfarbe aus bedrucktem Altpapier. Das Altpapier wird dabei durch mechanische und chemische Methoden gebleicht. In Deutschland wird Altpapier entfärbt, um daraus Zeitungsdruckpapier, Büro- bzw. Kopierpapier und Hygienepapiere herzustellen. Dunkle Altpapiersorten (Verpackungen, Karton) können nicht entfärbt werden. Sie werden daher aussortiert und in der selben Anwendung recycled. In dieser De-inking Schlammprobe (#16811) wurde nur das Kongener PCB-11 in einer Konzentration von 10 ppb nachgewiesen, andere Kongenerere wurden nicht gefunden. Auf Grundlage dieser Konzentration (10 ppb) und der registrierten Menge an De-inking-Schlämmen (Abfallschlüssel 03.03.05) aus dem Papierrecycling (747 000 t), kann eine mögliche Belastung dieses Abfallstroms von 7,5 kg berechnet werden.

³⁸

https://www.abfallbewertung.org/ipa/repagen.php?report=ipa&char_id=0303_Altpa&lang_id=de&avv=030310&synon=&kapitel=2>active=no

Abbildung 26: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Tintenkonzentrat, Toner und De-inking Schlamm.

IVV- Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung	Relevante Funde (Kongener & Konzentration in ppb)
#16689	Tintenkonzentrat		16
#16690	Tintenkonzentrat		keine
#16861	Toner, gelb		keine
#16811	De-inking Schlamm		PCB-11: 10

Quelle: Ramboll/IVV

2.4.3.1.3 Künstlerbedarf

Eine weitere Endanwendung von Pigmenten ist die Verwendung in verschiedenen Künstlermaterialien. Daher wurden auch verschiedene gelbe Materialien aus diesem Bereich getestet: Ölfarbe (#16819), Pastellkreide (#16820), Wasserfarben (#16821 und #16822), ein Pigment (#16823) und Acrylfarbe (#16824). Diese waren nach einer Recherche über die Inhaltstoffe, um sicher zu stellen, dass PY-Pigmente enthalten sind, im Online-Handel erstanden und einzeln untersucht worden. Die Ergebnisse der PCB-Messungen dieser Proben aus dem Künstlerbedarf zeigen ein uneinheitliches Bild. In der Ölfarbe (#16819) und der Pastellkreide (#16820) konnten keine PCB-Kongener nachgewiesen werden. In einer der beiden Wasserfarben (#16821) wurde ausschließlich das Kongener PCB-118 in einer Konzentration von 17 ppb gemessen, wohingegen in der anderen Wasserfarbe (#16822) nur das Kongener

PCB-11 mit einer Konzentration von 95 ppb nachgewiesen wurde. Das Pigment (#16823) und die Acrylfarbe (#16824) enthielten beide ebenfalls ausschließlich das Kongener PCB-11 mit einer Konzentration von 48 ppb (#16823) bzw. 55 (#16824).

Im Vergleich zu der gemessenen PCB-Konzentration in den Pigmenten, ist in den Farben eine Verdünnung der Belastung zu beobachten. Während in den Pigmenten relativ hohe PCB-11 Konzentrationen von 382 bis 1654 ppb nachgewiesen wurden (#17114, #17115 und #17116), liegen die PCB-11 Konzentrationen in den Verbraucherprodukten mit hohem Pigmentanteil zwischen 48 und 95 ppb (#16822, #16823 und #16824).

Abbildung 27: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Künstlerbedarf

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung	Relevante Funde (Kongener & Konzentration in ppb)
#16819	Studien Ölfarbe, indischgelb 240, Pigment PY42, PY3		Keine
#16820	Pastellkreide, Indischgelb		keine
#16821	Professional Water Colour, Indischgelb		PCB-118: 17
#16822	Aquarell Studio watercolour, 204, indischgelb		PCB-11: 95
#16823	Pigment Pur, Indian Yellow, 517, Pigment PY 1, PY 83		PCB-11: 48
#16824	Acrylique, Diaryl-Gelb 579, Pigment PY 83		PCB-11: 55

Quelle: Ramboll/IVV

2.4.3.1.4 Kosmetische Erzeugnisse

Das Vorkommen von PCB-11 in Kosmetik wurde auch in der Literatur beschrieben ((Stone 2014a) (Rodenburg et al. 2015)). Daher wurden kosmetische Erzeugnisse aus dem Bestand der IVV Mitarbeiter und ihrer Familien zusammengetragen. Es wurden gelbe, rote, grün/blau und schwarze Erzeugnisse gesammelt und zu vier farbsortierten Mischproben zusammengefasst. Dabei wurden ausschliesslich Nagelläcke verwendet.

In den Mischproben Kosmetik gelb (#16865), grün-blau (#16868) und rot (#16866) wurden keine PCB-Kongener nachgewiesen. Dagegen wurde in der schwarzen Mischprobe (#16867) 76 ppb PCB-11 gemessen. Andere Kongener wurden nicht nachgewiesen.

2.4.3.1.5 Gefärbte/bedruckte Papier, Pappe und Kartonagen

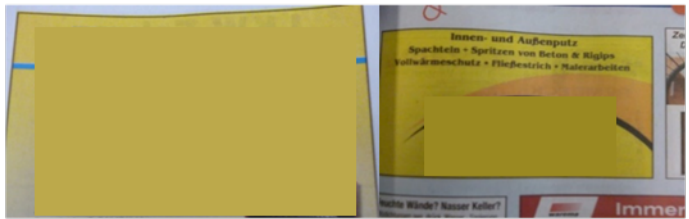

Wie in Kapitel 2.2 gezeigt, wird in der wissenschaftlichen Literatur durch mehrere Autoren beschrieben, dass PCB-11 in Pigmenten und deren erweiterten Anwendungsbereichen vorkommt. In diesem Unterkapitel soll auf die Anwendung zur Bedruckung von Papier, Pappe und Kartonage eingegangen werden.

Insgesamt wurden zwei Proben aus gelb bedruckten/gefärbten Papiererzeugnissen gewonnen. Im Detail handelt es sich hierbei um eine gelb bedruckte Papierserviette (#16880) und eine

Mischprobe aus 50 gelb-bedruckten Papieren. Diese wurden aus Zeitschriften, Magazinen, Katalogen und Werbeprospekten entnommen (#16881). In der Mischprobe aus gelb-bedruckten Papieren waren keine PCB-Kongenere nachweisbar. Dahingegen wurden in der gelben Papierserviette PCB-11 mit einer Konzentration von 18 ppb gemessen. Weitere PCB-Kongenere wurden nicht nachgewiesen.

Dementsprechend sind die Ergebnisse aus diesem Anwendungsbereich als gegensätzlich zu bewerten. Diese Gegensätzlichkeit könnte ggf. damit erklärt werden, dass die Papierserviette mit einer höheren Menge an Pigmenten gefärbt ist, wohingegen die Papiererzeugnisse nur oberflächlich mit Pigmenten bedruckt sind. Zusammenfassend, kann zu dem Papier-, Pappen- und Kartonagen-Abfallstrom gesagt werden, dass es Hinweise für eine mögliche PCB-11-Belastung gibt. Da es sich bei Servietten um Hygienepapier handelt, ist der im Zusammenhang mit Papierservietten betroffene Abfallstrom, der der „Siedlungsabfälle“, wobei jedoch völlig offen ist, in welchem Anteil gelb bedruckte Papiererzeugnisse in diesem Abfallstrom enthalten sind.

Abbildung 28: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus gelbbedruckten Zeitungsseiten

IVV- Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16881	Mischprobe gelb bedruckte Papiere	
#16880	Gelbe Papierserviette	

Quelle: Ramboll/IVV

2.4.3.1.6 Plastiktüten

Gelb bedruckte bzw. gefärbte Kunststoffplastiktüten wurden als gleichgewichtete Mischprobe aus Einkaufstüten, Müllbeuteln und Umverpackungstüten gewonnen. In der Mischprobe (#16856) wurde ausschließlich das PCB-Kongener PCB-11 mit einer Konzentration von 34 ppb nachgewiesen.

Diese repräsentative Probe zeigt, dass die Ergebnisse der Literaturrecherche auch durch die im Rahmen dieses Projektes getätigten Untersuchungen bestätigt werden können. Die Höhe der gefundenen PCB-Konzentration passt sehr gut zu den Ergebnissen der Literaturrecherche. So beschreiben Rodenburg et al. eine Konzentration von 38 ppb.

Abbildung 29: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Plastiktüten, PVC, HDPE

IVV- Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16856	Gelb bedruckte bzw. gefärbte Kunststoffplastiktüten	

Quelle: Ramboll/IVV

2.4.3.1.7 Modelliermassen

Es wurden zwei Mischproben generiert, eine aushärtender (#16929) und eine aus nichthärtender Modelliermasse (#16930). Es sollte untersucht werden, ob das CuCP-Pigment PB15, das in Modelliermassen eingesetzt wird, zu einer unbeabsichtigten PCB-Belastung in Modelliermasse führt. In beiden Modelliermassen wurden keine PCB-Kongenere nachgewiesen.

2.4.3.2 Blaue Pigmente (CuPc)

2.4.3.2.1 Pigmente

Die Ergebnisse zu den CuPC-Pigmenten wurden bereits bei den gelben, diarylidbasierten Pigmenten vorgestellt, siehe 2.4.3.1 (Pigmente).

2.4.3.2.2 Toner, Druckertinte und De-inking Schlämme

Die Ergebnisse zu den CuPC-Pigmenten in Tonern, Druckertinten und De-inking Schlämmen wurden bereits bei den gelben, diarylidbasierten Pigmenten vorgestellt, siehe 2.4.3.1.

2.4.3.2.3 Kosmetische Erzeugnisse

Die Ergebnisse zu den CuPC-Pigmenten in kosmetischen Erzeugnissen wurden bereits bei den gelben, diarylidbasierten Pigmenten vorgestellt, siehe 2.4.3.1.

2.4.3.2.4 Modelliermassen

Es wurden zwei Mischproben generiert, eine aus härtender (#16929) und eine aus nichthärtender Modelliermasse (#16930). Es sollte untersucht werden, ob das CuCP-Pigment PB15, das in Modelliermassen eingesetzt wird, zu einer unbeabsichtigten PCB-Belastung in Modelliermasse führt. In beiden Modelliermassen wurden keine PCB-Kongenere nachgewiesen.

2.4.3.3 Chlorophenylsilane, Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid und SCCPs als mögliche Quelle

2.4.3.3.1 Phenylbasierten Silikonschläuche, die für Peristaltikpumpen verwendet werden

Fünf Peristaltikpumpenschläuche wurden im Laborfachhandel gekauft. Davon wurden zwei Mischproben gebildet, die Mischprobe „Tygon,PVC“ (#16914) sowie die Mischprobe „Pharmaperistaltik“ (#16915). Zusätzlich wurde ein Silikonschlauch für Laborzwecke untersucht (#17094). Die Proben wurden gewählt, um eine mögliche PCB-Belastung aus Chlorophenylsilan I zu untersuchen

In allen drei Proben wurde kein PCB-11, und PCB-180 nachgewiesen. Die Kongenere PCB-52, PCB-153 und PCB-138 lagen in allen Proben unter der Bestimmungsgrenze von 50 ppb. Ebenfalls in allen drei Proben war die Konzentration des PCB Kongeners PCB-101 unter 10 ppb.

Die Konzentration des PCB-118 wurde im Silikonschlauch für Laborzwecke zu unter 50 ppb bestimmt, während die Silikon-Mischprobe und die Pharmaperistaltikpumpenschläuche unter der Bestimmungsgrenze von 10 ppb lagen. Die Konzentrationen der Kongenere PCB-206, PCB-208 und PCB-209 lagen in allen drei Proben unter 200 ppb. Die Ergebnisse der Literaturrecherche zu einer möglichen Belastung von flexiblen Peristaltikpumpenschläuchen konnte also nicht bestätigt werden.

2.4.3.3.2 Phenylbasierte Silikonkleber, Silikondichtungsmasse

Zwei Phenylbasierte Silikondichtungsmassen wurden im ortansässigen Baumarkt gekauft und nach positiver Prüfung auf Chlor mittels Röntgenfluoreszenzanalyse einzeln der Analytik zugeführt. Getestet wurden ein Sanitärsilikon mit 11 mg/kg Chlor (#17086), sowie ein Montagekleber auf Silikonbasis mit 75 mg/kg Chlor (#17091).

Im Sanitärsilikon waren keine PCB-Kongenere nachweisbar. Dagegen wurde im Montagekleber das PCB-118 mit 137 ppb gemessen. Zusätzlich wurden einige Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze (qualitativ) nachgewiesen. PCB-52, PCB-153 sowie PCB-138 lagen unter 50 ppb, PCB-101 unter 10 ppb und PCB-206, PCB-208 sowie PCB-209 unter 200 ppb.

2.4.3.3.3 Silikonmaterialien mit Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid

Silikonmaterialien mit Anteilen von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid wurden nach Literaturrecherche in verschiedensten Silikonprodukten verwendet. Analysiert wurden ein Silikon-Babyschnuller (#17133), ein Silikon-Backofen-Handschuh (#17132), ein Smartphone Anti-Rutsch-Pad (#17130), ein Uhrband aus Silikon #17128, Ohrstöpseln aus Silikon für Audio Kopfhörer (#17129), sowie die Tasten einer Fernbedienung aus Silikon (#17131).

In allen diesen Proben wurden keine PCB-Kongenere nachgewiesen, bzw. lagen die Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze.

2.4.3.3.4 PU-Schaum

PU-Schäume wurden bei einer öffentlichen Abfall-Annahmestelle im Freisinger Umland beprobt und in mengengleichen Anteilen zu einer Mischprobe vereinigt (#16953). Zusätzlich wurde eine PU-Schaum-Dämmplatte (#16955), eine PU-Isolierungsschaummatte (#16954) und ein PU-Spülschwamm (#16956) erworben und jeweils als Einzelprobe der Analytik zugeführt. In der Mischprobe der PU-Schäume, der PU-Schaum-Dämmplatte und dem Spülschwamm wurden keine PCB-Kongenere nachgewiesen. In der Isolierungsschaummatte (#16954) dagegen, wurde das Kongener PCB-101 mit einer Konzentration von 180 ppb gemessen. Andere Kongenere wurden nicht nachgewiesen.

2.4.3.3.5 Gummidichtungen

Es wurde ein roter Labor-Gummischlauch (#17134), ein HT Dichtring (#16995), eine Rohr-Dichtmanschette (#16996), O-Ringe (#16997), eine Sanitär-Dichtscheibe (#16998) und ein Scheibenwischerblatt (#16999) untersucht. Bis auf dem Scheibenwischerblatt, wurden in keiner Probe PCB-Kongenere nachgewiesen, bzw. lagen unter der Bestimmungsgrenze.

Der Scheibenwischer (#16999) wies eine PCB-11 Konzentration von 45 ppb auf.

2.5 Diskussion und Fazit

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Literaturrecherche, sowie die Ergebnisse des Abschlussfachgesprächs mit denen der chemischen Messungen zusammengebracht und diskutiert werden. Zu diesem Zweck sind in Tabelle 20 noch einmal die höchsten PCB-11-Funde aufgelistet. In Kapitel 2.5.1 finden sich eine Zusammenfassung des Abschlussfachgesprächs.

In der folgenden Tabelle sind die PCB-11-haltigen Proben, sortiert nach Konzentration, aufgeführt.

Tabelle 20: Bezeichnung, Probennummer und Konzentration (in ppb) der Proben, in denen PCB-11 nachgewiesen wurde.

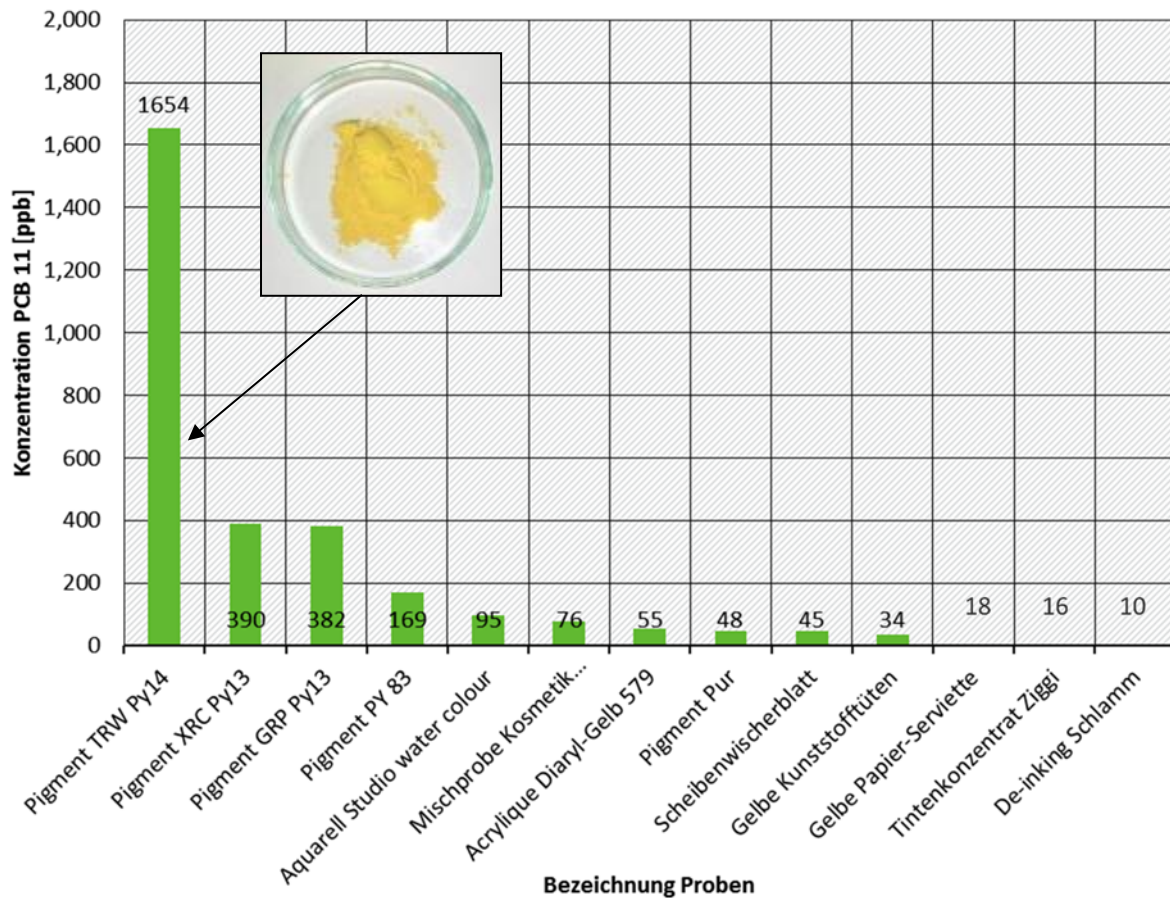
Bezeichnung	IVV-Probennummer	Konzentration in ppb
Pigment TRW Py14	#17116	1654
Pigment XRC Py13	#17115	390
Pigment GRP Py13	#17114	382
Pigment PY 83	#17117	169
Aquarell Studio water colour	#16822	95
Mischprobe Kosmetik schwarz	#16867	76
Acrylique Diaryl-Gelb 579	#16824	55
Pigment Pur	#16823	48
Scheibenwischerblatt	#16999	45
Gelbe Kunststofftüten	#16856	34
Gelbe Papier-Serviette	#16880	18
Tintenkonzentrat Ziggi	#16689	16
De-inking Schlamm	#16811	10

Quelle: Ramboll/IVV

Zur Visualisierung kann mit den in Tabelle 20 dargestellten Werten ein Balkendiagramm erstellt werden, siehe Abbildung 30.

In diesem Balkendiagramm ist die gefundenen PCB-11 Konzentrationen gegen die Probenbezeichnung aufgetragen. In einem Bildausschnitt ist das getestete Pigment als Beispiel abgebildet.

Abbildung 30: Balkendiagramm in welchem die gefundenen PCB-11 Konzentrationen gegen die Probenbezeichnung aufgetragen ist. In einem weiteren Bildausschnitt ist das getestete Pigment als Bild gezeigt.



Quelle: Ramboll/IVV

2.5.1 Ergebnisse Abschlussfachgespräch

Am 22. Oktober 2019 fand ein Abschlussworkshop zur Präsentation und Diskussion der Projektergebnisse in den Räumen des BMU in Berlin statt. Der Workshop wurde vom Projektteam in enger Abstimmung mit dem Umweltbundesamt organisiert durchgeführt.

Ziel des Workshops war es bezüglich PCB sinnvolle Maßnahmen für eine Beendigung des Inverkehrbringens von nicht-technischen PCB aus deutscher Sicht zu diskutieren, sowie Maßnahmen, durch die die Freisetzen von PCB aus solchen Erzeugnissen in Deutschland entsprechend den Vorgaben der EU-POP-Verordnung auf ein Minimum reduziert werden können (Artikel 6 Absatz 1 in Verbindung mit Anhang III) zu identifizieren.

Anhang A (siehe separates Anhangsdokument) zu diesem Bericht enthält das Einladungsschreiben und die Agenda zum Workshop, die im Vorfeld an die Teilnehmer verteilte Diskussionsgrundlagen zu PCB und DecaBDE sowie das Protokoll der Veranstaltung.

Neben Teilnehmenden des Projektteams, des Umweltbundesamtes und des BMUs wurden Experten aus Industrie und Entsorgungswirtschaft eingeladen. Die 24 Teilnehmenden diskutierten zu den Ergebnissen des Forschungsprojekts. Thematische Schwerpunkte bildeten die Funden von PCB in Pigmenten, die Kunststoffmengen in Elektroaltgeräten, das Schreddern von Altfahrzeugen und Elektroaltgeräten sowie die Grenzwerte sowohl für PCB (Anhang 1 der POP-Verordnung) wie auch für DecaBDE (Anhang IV der POP-Verordnung).

Nach einer Einführung, welche mit allen Teilnehmenden stattfand, wurden die Teilnehmenden zur Diskussion der in den Diskussionsgrundlagen aufgeworfenen Fragen in insgesamt vier Arbeitsgruppen aufgeteilt (3 Gruppen zu DecaBDE und eine Gruppe zu PCB). Die in den Gruppen diskutierten Fragen sind hier für PCB dargestellt.

► Ergebnisse der Literaturrecherche:

1. Sind die PCB-Funde Ihrer Meinung nach auch durch andere Quellen erklärbar?
2. Welche anderen Probleme mit den vorgestellten Ergebnissen ergeben sich aus Ihrer Sicht?
3. Inwieweit sind die Ergebnisse auf Deutschland übertragbar?
4. Weitere wesentliche Aspekte?

► Synthese von Diarylid-Pigmenten:

1. In welchem Schritt der Synthese könnte PCB-11 entstehen? (Verunreinigung der Edukte/Lösungsmittel, während der Synthese oder durch Abbau)
2. Wird aktuell in der industriellen Praxis die Entstehung von PCB-11 betrachtet bzw. routinemäßig erfasst? (siehe hierzu auch ISO Norm 787-28: Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe - Teil 28: Bestimmung des Gesamtgehalts an polychlorierten Biphenylen in organischen Pigmenten durch Auflösung, Reinigung und GC/MS)
3. Kann PCB-11 in einem (weiteren) Aufreinigungsschritt abgetrennt werden? Wird das bereits getan?
4. Können chlorierte Diarylidpigmente ersetzt werden? Es gibt methylierte (nicht chlorierte) Alternativen.
5. Welche BAT/BREF-Empfehlungen könnten möglicherweise gegeben werden um den PCB-Gehalt von betroffenen Pigmenten zu minimieren?
6. Wie sieht die Produktion der Pigmente innerhalb und außerhalb von Europa aus? Welche Rolle spielen Importe?
7. Weitere wesentliche Aspekte?

► Diskussion der Funde im Kontext von existierenden Grenzwerten:

1. Die abfallrelevante Konzentrationsgrenze in Anhang IV der POP-Verordnung liegt bei 50 mg/kg und damit weit über den in diesem Vorhaben gefundenen Konzentrationen. Abfallwirtschaftlich sind die gefundenen Werte unter Berücksichtigung der Projektergebnisse daher nicht von Bedeutung.
2. Für PCB ist in Anhang I der POP-Verordnung keine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen definiert. Demnach dürfen streng genommen keine PCB, unabhängig von der Konzentration, in Produkten vorkommen.
3. Sollte in Anhang I der EU-POP-Verordnung eine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte Spurenverunreinigung mit PCB angegeben werden und wenn ja, in welcher Höhe?
4. Weitere wesentliche Aspekte?

► Weitere?

Im Nachgang wurden die Ergebnisse der Diskussion aus den jeweiligen Kleingruppen präsentiert. Die Ergebnisse werden hier zusammengefasst³⁹.

Zu den präsentierten Messergebnissen zu nicht technischen PCB, welche in der Literatur gefunden wurden, wurden mögliche anderen Quellen wie z.B. verunreinigte Rohstoffe, , nicht

³⁹ Die beschriebenen Ergebnisse stellen Aussagen der Teilnehmenden dar und nicht notwendigerweise die Meinung des Projektteams oder des Umweltbundesamtes.

umgesetzte Vor-Vor-Stoffe oder der Zerfall von Pigment-Vorläufersubstanzen genannt. Weitere Probleme ergeben sich bei der Synthese von CuPC-Pigmenten, wenn Chlorbenzole als Lösungsmittel eingesetzt werden, da diese zu PCB kuppeln können und sich nachfolgend in das Kristallgitter des Pigments einlagern. Es kann auch zur PCB-Verschleppung kommen, wenn dieses Lösungsmittel regeneriert wird.

Zur Erfassung von PCB-11 in der industriellen Praxis wurde auf die ISO Norm 787-28 verwiesen. Eine Waschung mit Chlorbenzol findet momentan nicht statt und wurde als kontraproduktiv gesehen. Alternativen für Diarylidpigmente sind momentan kommerziell nicht von Interesse.

Zur Minimierung des PCB-Gehalts von betroffenen Pigmenten wurde auf bereits bestehende europäische und amerikanische Gesetzgebung verwiesen. Ferner wurde angemerkt, dass in Anhang I der POP-Verordnung eine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte Spurenverunreinigung mit PCB von 50 mg/kg Eingang finden sollte.

Allgemein sollten die Ergebnisse im europäischen Kontext betrachtet werden, da diese auch aus Im-porten stammen könnten. Zu den Ländern, die Pigmente in die EU importiert gehören China und Indien.

2.5.2 Diskussion

Sowohl die Tabelle (Tabelle 20) als auch das Balkendiagramm (Abbildung 30) zeigen, dass vor allem Pigmente mit PCB-11 belastet sind, da hier durchgehend vergleichsweise hohe Konzentrationen gefunden wurden. Wie bereits in dem dazugehörigen Unterkapitel 2.4.3.1 erwähnt, ist diese Eintragsquelle daher auch für Deutschland erhältliche Pigmentprodukte als bewiesen anzusehen. Im Vergleich mit in der Literatur genannten Konzentrationen, sind die in diesem Projekt gemessenen Konzentrationen relativ niedrig (hoher ppb- bis niedriger ppm-Bereich vs hoher ppm-Bereich). Die Höhe der in diesem Projekt gefundenen Konzentrationen variiert zwischen den einzelnen Proben von 169 ppb bis 1,7 mg/kg (1654 ppb). Diese Varianz ist so auch in der wissenschaftlichen Literatur wiederzufinden, so zitiert eine Publikation z.B. Konzentrationen zwischen 0,007 und 740 mg/kg (Anezaki et al. 2014a). Weitere Untersuchungen des japanischen Ministeriums für Internationalen Handel und Industrie (METI) zeigen eine deutlich höhere PCB-11-Belastung von Pigmenten (METI 2013b). So ist in diesem Bericht PY 12 mit 1.500 mg/kg, PY 13 mit 1.000 mg/kg und PY 14 mit 810 mg/kg belastet. Beim direkten Vergleich der gefundenen Konzentrationen lässt sich festhalten, dass die hier beschriebenen Konzentrationen niedriger sind, als durch die Literaturrecherche vermutet wurde. Es ist wahrscheinlich, dass die PCB-11 Belastung durch den Syntheseprozess der Pigmente verursacht wird (Rodenburg et al. 2015). Daher könnte es sein, dass unterschiedliche Synthesebedingungen bzw. Aufreinigungs-schritte zu den jeweiligen Belastungen führen.

Toner, Druckertinte und De-inking Schlämme werden in der Literatur als Eintragsquelle für PCB-11 genannt. So ergaben die Ergebnisse der METI-Untersuchungen, dass u.a. die in (Christie 2014) erwähnten Pigmente, die weltweit u.a. in Druckfarben (Druckpatronen) im gewerblichen wie im privaten Bereich vorkommen, sehr hohe PCB-Werte aufweisen (METI 2013b)(mehr Details in Kapitel 0). Zusätzliche Hinweise liefert auch die Recherche in der ECHA-Datenbank bzw. der darin enthaltenden Registrierungs-dossiers. So ist für eine Vielzahl von diarylidbasierten Azopigmenten die Nutzung als Toner bzw. Druckertinte angegeben (siehe 2.2.1.7). Dementsprechend wurde auch diese Produktgruppe getestet (als Tintenkonzentrat und De-inking-Schlamm). In beiden Proben fanden sich niedrige Konzentrationen an PCB-11 (zweistelliger ppb-Bereich). Jedoch zeigen auch diese niedrigen Konzentrationen, dass PCB-11 sowohl in Druckertintenkonzentrat vorkommt als auch in den nachgeschalteten De-Inking-Schlämmen, die beim Papierrecycling anfallen. Zusammengefasst kann aus der Beprobung von

Toner, Druckertinte und De-Inking Schlämmen geschlussfolgert werden, dass diese potentiell mit PCB-11 belastet sein können. Zwar wurde in der Tonerprobe kein PCB nachgewiesen, allerdings besteht hier die Möglichkeit, dass ein anderes nicht auf diarylbasierendes Pigment verwendet wurde. Die gefundenen Konzentrationen bewegen sich allerdings im niedrigen ppb-Bereich und sind daher aus abfallrechtlicher Sicht nicht relevant.

Neben den Pigmenten und ihrer Anwendung in Tonern und Tinten, wurden auch eine Vielzahl von nachgeschalteten Produkten gemessen, also solche die mit den belasteten Pigmenten bedruckt/gefärbt werden. Dies umfasst z.B. Plastiktüten, Servietten aber auch Künstlerbedarf, wie Aquarell- oder Acrylfarbe. Auch in diesen Produkten wurde im Rahmen dieses Projektes PCB-11 nachgewiesen, wobei die gemessenen Konzentrationen nochmal um eine Magnitude geringer als die der Pigmente ist (gefundene Konzentration liegt im hohen zweistelligen ppb-Bereich). Es ist wahrscheinlich, dass sich hier wahrscheinlich ein Verdünnungseffekt der Pigmente in den einzelnen Produkten zeigt, durch z.B. die Acrylmatrix in der Künstlerfarbe. Das Vorhandensein von PCB-11 in Farben deckt sich mit den Ergebnissen der Literaturrecherche (vgl. Kapitel 2.2.1.6). Beispielsweise beschrieben Anezaki, Kannan, et al. (2015) das Vorkommen von PCB-11 und weiteren Kongeneren in Farben aus dem Einzelhandel durch belastete Pigmente. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Anezaki, Kannan et al. 2015 wurde in der hier vorliegenden Untersuchung allerdings keine weiteren PCBs nachgewiesen (Anezaki et al. 2015a).

Auch gelbbedrucktes Papier (Mischprobe aus 50 einzelnen gelb-bedruckten Zeitungspapieren) wurde im Rahmen dieses Projektes getestet. In dieser Probe konnte allerdings kein PCB nachgewiesen werden. Dieser negative Befund, könnte auf die nochmalige Verdünnung durch das Bedrucken zurückzuführen sein, wobei die daraus resultierende derart niedrige Konzentration unter der Nachweisgrenze liegen könnte. Desweiteren gibt es auch noch andere gelbe Pigmente, die zum Bedrucken in Einsatz kommen könnten und somit die eine mögliche PCB-11-Konzentration weiter verringern würden.

Laut Literatur sollen auch kosmetische Produkte mit PCB-11 belastet sein. Dies konnte im Rahmen dieses Projektes nur für eine schwarze Mischprobe nachgewiesen werden. Die andersfarbigen Proben (Rot, Blau, Gelb) zeigten keine Belastung. Vorallem der negative Befund der gelben Probe ist insofern verwunderlich, als dass auch im Bereich der Kosmetika diarylidbasierte Pigmente laut Europäischer Kosmetik-Verordnung ((EC) No 1223/2009) erlaubt sind (PY13 und PY14). Beide Farbstoffe sind aber nur als sog. „rinse-off“-Pigmente in Kosmetik zugelassen. In diesem Projekt wurden aber aufgrund der Ergebnisse der Literaturrecherche andere Kosmetiktypen getestet (Nagellack). Daher kann nicht davon ausgegangen werden, dass (gelbe) Kosmetik generell nicht belastet ist.

Neben den diarylidbasierten Pigmenten sind auch grüne bzw. blaue Pigmente in der Literatur im Zusammenhang mit einer ungewollten Herstellung von höherchlorierten PCB genannt. Dies betrifft, wie im Kapitel ausführlich beschrieben, Kupferphthalocyanin-Pigmente (CuPC-Pigmente). Im Gegensatz zu den diarylidbasierten Pigmenten, die hauptsächlich im Zusammenhang mit PCB-11 bzw. PCB-52 genannt werden, sind bei dieser Art von Pigmenten PCB-206, 207, 208 und 209 besonders relevant. Zusätzlich wird aber auch hier die weitere Eintragsquelle durch den Einsatz von Chlorbenzol als Lösungsmittel diskutiert. Es wurden die folgenden Produkte spezifisch auf ein Vorkommen von dieser CuPC-Pigmentart getestet: Modelliermasse, Tintenkonzentrat, De-Inking-Schlamm, eine Pigmentmischprobe und Kosmetik. In keiner der dazugehörigen Probe konnten die genannten höherchlorierten PCB nachgewiesen werden. Neben diesen CuPC-spezifischen Messungen wurden auch alle weiteren Proben, also auch solche die eigentlich auf PCB-11 getestet wurden, auf PCB-206, 208 und 209 getestet. Dabei zeigte sich, dass die gelbe Pigmentprobe TRW Py14 (#17116) eine PCB-206 von 533 µg/kg

aufweist. Dieser Fund ist vor allem daher interessant, da diese Farbnuance als grünstichig beworben wird.

In der Literatur werden neben den Pigmenten auch noch weitere PCB-Eintragsquellen genannt. Dabei liegt der Fokus nicht wie bei den diarylidbasierten Pigmenten auf einer PCB-basierten Teilstruktur, sondern auf der unbeabsichtigten Entstehung durch Chlorierungsprozesse und der Verwendung von chlorierten Lösungsmitteln. So werden auch chlorierte Paraffine als mögliche Eintragsquellen in die Umwelt genannt. Diese Substanzen wurden z.B. als Weichmacher in Dichtungsmassen eingesetzt. Daher wurden u.a. diese Produkte im Rahmen des Projektes getestet. Wie bereits erwähnt, konnten aber keine PCB nachgewiesen werden. Auch der Einsatz von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid als Radikalstarter in der Herstellung von phenylbasierten Silikonschläuchen wurde in der Literatur als PCB-Quelle genannt. Auch dies konnte im Rahmen dieses Projektes nicht bestätigt werden. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass für die genannten weiteren Quellen eine große Anzahl an Proben aus unterschiedlichen Anwendungsfeldern getestet wurde. Es kann daher in erster Annäherung davon ausgegangen werden, dass eine gewisse Repräsentativität gewährleistet ist.

Der Einsatz von grünen/blauen CuPC-Pigmente in verschiedenen Produkten (Modelliermasse, Künstlerpigment, Toner/Tinte) hingegen konnte nicht als PCB-Eintragsquelle bestätigt werden.

Andere Quellen, die durch den Einsatz von chlorierten Lösungsmitteln und/oder Chlorierungsprozessen zurückzuführen sind, konnten nicht bestätigt werden. Dies umfasst zum Beispiel chlorierte, kurzkettige Paraffine und verschiedene Silikonmaterialien, deren Synthese über einen chlorierten Radikalstarter verläuft.

Die hier beschriebenen Funde in Pigmenten werden auch durch ein Positionspapier der ETAD bestätigt (ETAD = „*Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers*“, deutsch: „Toxikologische Vereinigung der Hersteller von Farbstoffen und organischen Pigmenten“). Dort wird darauf hingewiesen, dass es winzige Spuren von versehentlich erzeugten PCB in einigen Pigmenten (in der Regel weniger als 5 mg/kg aber auch Werte bis zu 20 mg/kg) gibt (ETAD 2011). Desweiteren ist es interessant zu erwähnen, dass sich die Mitglieder des weltweiten Verbands verpflichten, dass ETAD-interne Limit von PCB-Verunreinigungen von 50 mg/kg einzuhalten (ETAD 2016). Dieser Grenzwert könnte aus Richtlinie 89/677/EWG entnommen sein, die im Zusammenhang mit Einschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe und Zubereitungen haben den Gehalt an PCB/PCT in Zubereitungen (einschließlich Altölen) überprüft und einen Grenzwert von 50 ppm festlegt. Wie in Kapitel 1.2 (Gesetzlicher Hintergrund) erläutert, ist für PCB in Anhang I der EU-POP-Verordnung keine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte PCB-Spurenverunreinigungen definiert. Demnach dürfen nach dem geltenden Recht keine PCB in Erzeugnissen vorkommen.

Eine Erweiterung der der pigmentspezifischen DIN EN ISO 787-Norm (Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe) um einen weiteren Teil (Teil 28: Bestimmung des Gesamtgehalts an polychlorierten Biphenylen in organischen Pigmenten durch Auflösung, Reinigung und GC/MS), zeigt dass sich auch die Hersteller mit einer möglichen PCB-Kontamination ihrer Produkte beschäftigen⁴⁰. So ist für diese Norm eine durch die ETAD entwickelte Methode die Grundlage (Methode 229). Der Entwurf der Methode sieht eine Bestimmungsgrenze (für die einzelnen Kongenere) von 1 mg/kg vor.

An dieser Stelle sei nochmal auf die in Kapitel 2.2.6 vorgestellten Quellen für einen möglichen PCB-Eintrag hingewiesen:

⁴⁰ <https://www.beuth.de/de/norm/iso-787-28/308442299>

- ▶ 1. Quelle: Einsatz von monozyklischen, nicht chlorierten/chlorierten Aromaten, als Verunreinigung, Lösungsmittel oder Edukt
- ▶ 2. Quelle: Dechlorierung von hochchlorierten PCB zu niederchlorierten durch biologischen Abbau
- ▶ 3. Quelle: Einsatz von Edukten, die chloriertes Biphenyl als Teilstruktur (z. B. 3,3-Chlorbenzidin und 2,2',5,5-Tetrachlorbenzidin) aufweisen.
- ▶ 4. Quelle: Degradierung von Diaryl-Azopigmenten durch biologischen Abbau

2.5.3 Fazit

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse und der dazugehörigen Diskussion und unter Berücksichtigung der zuvor gezeigten Auflistung möglicher Quellen, kann zusammenfassend gesagt werden, dass in diesem Projekt bewiesen werden konnte, dass gelbe bzw. orangene Pigmente, die auf einer PCB-11-Teilstruktur basieren, als Eintragsquelle in die Umwelt in Frage kommen (Quelle 3 der oben gezeigten Liste). Die getesteten Pigmente sind dabei niedriger belastet, als zunächst durch die Literaturrecherche angenommen. So wurden relativ geringe PCB-11-Konzentrationen von bis zu ca. 2 ppm nachgewiesen. Aufgrund ihrer geringen Konzentration sind die hier gefundenen Werte aus abfallrechtlicher Sicht nicht relevant, da sie alle deutlich unter dem Grenzwert nach dem Stockholmer Abkommen von 50 mg/kg liegen. Es bleibt aber zu diskutieren, wie die gefundenen Werte in Produkten zu bewerten ist.

Es ist überlegenswert, ob es ein realistischer Ansatz wäre, eine Konzentrationsgrenze für Pigmente und/oder andere Produkte zu etablieren, die in, nach einem guten Stand der Technik hergestellten Pigmenten/Produkten, eingehalten werden kann.

3 Untersuchung zum Vorkommen von DecaBDE in Abfällen

Forschungsbedarf und Herangehensweise

Forschungsbedarf zu DecaBDE ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, dass diese Substanz auf der 8. Vertragsstaatenkonferenz des Stockholmer Übereinkommens als persistenter organischer Schadstoff in Anhang A (Eliminierung) aufgenommen wurde⁴¹. Mit seiner Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen wird DecaBDE auch in die EU-POP-Verordnung aufgenommen. Hieraus ergeben sich für DecaBDE-haltige Abfälle entsprechend den Anhängen I, IV und V der EU-POP-Verordnung Konsequenzen für deren Entsorgung einschließlich der Notwendigkeit, abfallrelevante Grenzwerte abzuleiten.

Vor diesem Hintergrund sollen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens Informationen zum Vorkommen von DecaBDE in bestimmten Abfallströmen in Deutschland recherchiert und dargestellt werden. Neben den Recherchen wurden außerdem 20 Proben hinsichtlich ihres DecaBDE-Gehaltes analysiert. Auf der Grundlage der Ergebnisse werden Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abgeschätzt sowie Vorschläge zur Grenzwertsetzung und zu möglichen Entsorgungswegen abgeleitet und diskutiert.

Grundsätzlich orientiert sich die Vorgehensweise an der Herangehensweise und Methodik wie sie im Detail in Kapitel 2 des UBA Berichtes „Ermittlung von potentiell POP-haltigen Abfällen und Recyclingstoffen - Ableitung von Grenzwerten“ von Mitgliedern des Projektteams beschrieben wurde (siehe (UBA_34 2015)).

Was sind polybromierte Diphenylether (PBDE) und die entsprechenden kommerziellen Mischungen?

Bromierte Flammenschutzmittel (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, die als Flammenschutzmittel seit den 1950ern weite Verbreitung in verschiedenen Einsatzgebieten finden. PBDE kommen häufig in Kunststoffen, Textilien und elektrischen und elektronischen Geräten zum Einsatz. Die wichtigsten technischen PBDE-Gemische sind die kommerziellen Mischungen: c-PentaBDE, c-OctaBDE und c-DecaBDE („c-“ steht für das englische Wort „commercial“). Tabelle 21 zeigt typische Zusammensetzungen der relevanten kommerziellen PBDE-Gemische.

Tabelle 21: Typische Zusammensetzung kommerzieller PBDE-Gemische

	PBDE-Kongenerengruppen und Gehalte						
	Tetra-BDE	Penta-BDE	Hexa-BDE	Hepta-BDE	Octa-BDE	Nona-BDE	Deca-BDE
kommerzieller PBDE-Gemische	BDE-47, etc.	BDE-99, etc.	BDE-153, BDE-154, etc.	BDE-175, BDE-183, etc.	BDE-203, BDE-204, etc.	BDE-207, BDE-208	BDE-209

⁴¹ Siehe Decision SC-8/10, verfügbar unter <http://www.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>

	PBDE-Kongenerengruppen und Gehalte						
c-PentaBDE	24 – 38%	50 – 62%	4 – 12%	Spuren	-	-	-
c-OctaBDE	-	0.5%	12%	45%	33%	10%	0.7%
c-DecaBDE	-	-	-	-	Spuren	0.3 – 3%	97 – 98%

Quelle: Übersetzt aus (Canada_ENV 2006)

PBDE können bei der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von PBDE-haltigen Produkten sowie dem Umgang mit den resultierenden Abfällen in die Umwelt eingetragen werden. Sie kommen daher weit verbreitet in den Umweltkompartimenten vor (UBA_65 2017).

Im Jahr 2009 wurden im Rahmen der 4. Vertragsstaatenkonferenz, mit den Beschlüssen SC-4/14 und SC-4/18 Tetrabromdiphenylether (TetraBDE), Pentabromdiphenylether (PentaBDE), Hexabromdiphenylether (HexaBDE) und Heptabromdiphenylether (HeptaBDE) in Anhang A (Eliminierung) des Stockholmer Übereinkommens gelistet (SC-4/14 2009), (SC-4/18 2009).

Das vollständig bromierte DecaBDE wurde acht Jahre später, im Mai 2017, im Rahmen der 8. Vertragsstaatenkonferenz des Stockholmer Übereinkommens als persistenter organischer Schadstoff in Anhang A aufgenommen (Entscheidung (SC-8/10 2017)).

Die Entscheidungen beruhen auf der Tatsache, dass die verschiedenen Stoffe als persistent und bioakkumulierend eingeschätzt werden. Des Weiteren ist ein Potential zum weiträumigen Transport nachgewiesen, wodurch das ubiquitäre Vorkommen erklärbar ist. Auch zahlreiche adverse Effekte auf aquatische Organismen, Vögel und Säugetiere werden berichtet (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014). Diese umfassen Effekte, die die Reproduktion, die allgemeine Entwicklung, das endokrine sowie das neuronale System betreffen (mehr Details finden sich in (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014), in der Tabelle 3).

DecaBDE wird zu niedriger bromierten PBDE einschließlich HexaBDE, HeptaBDE, PentaBDE und TetraBDE, abgebaut. So tragen diese zu der DecaBDE-Toxizität bei. Aufgrund der Debromierung und der historischen Reservoirs der c-Penta- und c-OctaBDE-Kongeneren in der Umwelt sind Organismen somit einer komplexen Mischung von PBDEs ausgesetzt, die in Kombination ein höheres Risiko als DecaBDE allein darstellen (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014).

Nach Aufnahme in Anhang A des Stockholmer Übereinkommens wurden bzw. werden (im Fall des DecaBDE) die verschiedenen PBDE auch in die EU-POP-Verordnung aufgenommen. Hieraus ergeben sich für PBDE-haltige Abfälle entsprechend den Anhängen IV und V der EU-POP-Verordnung Konsequenzen für deren Entsorgung einschließlich der Notwendigkeit, abfallrelevante Grenzwerte abzuleiten.

Im Einzelnen umfasst der Anhang IV der POP-Verordnung eine Liste der Stoffe, die den Abfallbewirtschaftungsbestimmungen gemäß Artikel 7 unterliegen, zusammen mit Konzentrationsgrenzen, unterhalb derer Abfälle, in anderer Weise nach einschlägigen Rechtsvorschriften der Gemeinschaft beseitigt oder verwertet werden können (UBA_34 2015), siehe S. 49/50. Zusätzlich sieht der Anhang einen Summengrenzwert für die Konzentration von TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE und HeptaBDE von 1.000 mg/kg vor.

Bei der Neufassung der EU-POP-VO in 2019 hat man sich zunächst auf einen Summengrenzwert von 1.000 mg/kg für den UPGW nach Anhang IV der EU-POP-Verordnung für die in der Verordnung gelisteten PBDE einschließlich DecaBDE verständigt. In Anbetracht des

wissenschaftlichen und technischen Fortschritts soll die EU Kommission spätestens bis Juli 2021 diesen Konzentrationsgrenzwert überprüfen und erforderlichenfalls einen Legislativvorschlag zur Senkung des Grenzwerts auf 500 mg/kg vorlegen (EU 2019a).

Vor der Betrachtung von abfallrelevanten Grenzwerten stellt sich in einem vorgelagerten Schritt die Frage nach den Einsatzgebieten der Substanz. Wie bereits erwähnt, wird DecaBDE als Flammenschutzmittel eingesetzt. Die Einsatzgebiete, wie aus dem Risikoprofil entnommen werden kann, sind vor allem Kunststoffe aber auch Textilien (siehe (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014)). C-DecaBDE wurde insbesondere in der Fahrzeug-, Elektronik- und Bauindustrie sowie bei der Herstellung von Möbeln eingesetzt (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). Die Einsatzgebiete von c-DecaBDE lassen darauf schließen, dass DecaBDE auch in relevanten Mengen in entsprechenden Abfällen vorkommt (u. a. Schredderleichtfraktion). Allerdings liegen dazu kaum spezifische Informationen oder Abfallanalysen vor, insbesondere zur Beurteilung der Situation in Deutschland. Es besteht daher aktueller Forschungsbedarf zum Vorkommen von DecaBDE in bestimmten Abfallströmen in Deutschland, um die Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abzuschätzen.

Diese Wissenslücken sollen verkleinert werden, indem die Datenlage zum Vorkommen von DecaBDE in Abfällen erhoben wird. Soweit möglich sollen dabei produzierte und importierte Mengen an Stoffen und Erzeugnissen sowie im Inland entsorgte und ins Ausland verbrachte Abfallmengen berücksichtigt werden. Zur Verbesserung der Datenverfügbarkeit werden 20 Proben verschiedener Herkunft hinsichtlich ihres DecaBDE-Gehaltes analysiert. Auf der Grundlage der Ergebnisse sollen Vorschläge zur Grenzwertsetzung und zu möglichen Entsorgungswegen gemacht werden.

3.1 Hintergründe, Material- und Stoffflüsse

3.1.1 Chemische Charakterisierung

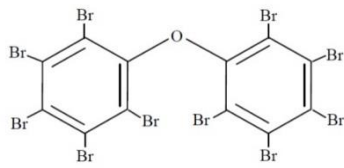
Die bromierten Diphenylether sind eine Gruppe von Stoffen, in deren Molekülen jeweils zwei Phenylgruppen über ein Sauerstoff-Atom miteinander verbunden sind. Einzelne (oder im Fall von DecaBDE oder BDE-209) alle Wasserstoffatome an den Phenylringen sind durch Brom-Atome ersetzt. Die Familie der PBDE besteht, wie die der PCB, aus insgesamt 209 verschiedenen Einzelverbindungen, die auch als Kongenere bezeichnet werden. In Tabelle 22 sind verschiedene chemische und physikalische Größen von DecaBDE gezeigt.

Tabelle 22: Chemische Charakterisierung von DecaBDE (BDE-209)

Parameter	Wert
Chemische Formel:	C ₁₂ Br ₁₀ O
CAS-Nummer:	1163-19-5
Molare Masse:	959,2 g/mol
Henry-Konstante (Dampfdruck):	4,63 *10 ⁻⁶ Pa bei 21°C
Wasserlöslichkeit:	<0,1 µg/L bei 25°C
LogK _{ow} :	6,27

Quelle: Eigene Darstellung

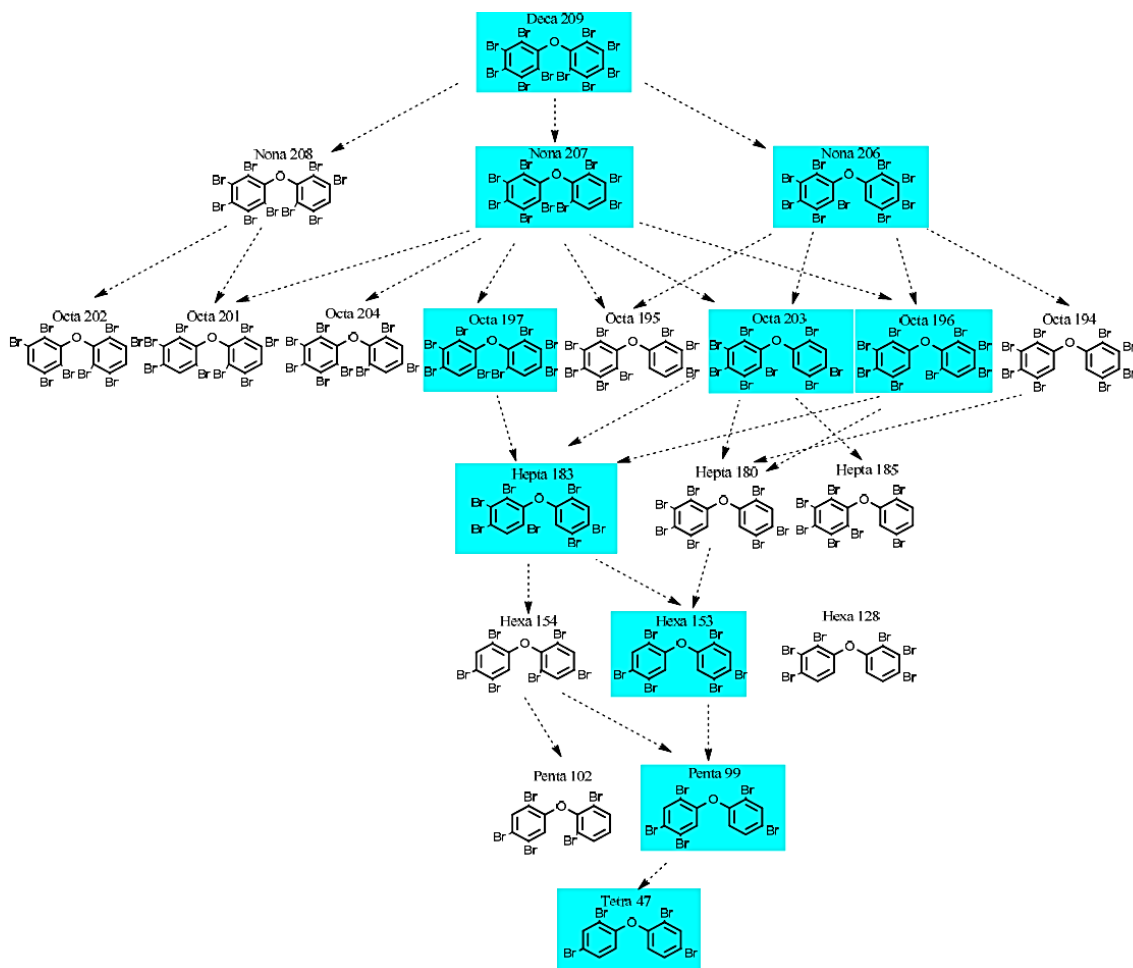
Abbildung 31: Allgemeine Strukturformel von PBDEs und von DecaBDE (BDE 209)



Quelle: <http://deacademic.com>

Grundsätzlich werden PBDEs nach ihrer Bromsubstitution eingeteilt, so spricht man unter Anderem von Tetrabromdiphenylethern (TetraBDE), Pentabromdiphenylethern (PentaBDE), Hexabromdiphenylethern (HexaBDE) und Heptabromdiphenylethern (HeptaBDE) und Decabromdiphenylether (DecaBDE). Letzteres ist Hauptbestandteil der am häufigsten produzierten kommerziellen DecaBDE-Mischung (C-DecaBDE und macht ca. 75 % der Menge aus (Fent 2013). Chemisch betrachtet, sind die verschiedenen PBDE-Kongenerere sehr lipophil. Des Weiteren haben die PBDE-Kongenerere mit vier, fünf und sechs Bromatomen die höchsten Bioakkumulations- und Toxizitätspotenziale (Fent 2013). In folgender Abbildung sind die Abbauewege von DecaBDE dargestellt. C-DecaBDE wird auch zu bromärmeren PBDEs mit bekannten PBT / vPvB- und POP-Eigenschaften abgebaut. Kongenerere mit niedrigerem Bromgehalt sind Mitgrund für die Toxizität von c-DecaBDE (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014)).

Abbildung 32: Abbauewege von DecaBDE



Quelle: (Wei et al. 2013)

Unter dem Stockholmer Übereinkommen wurde DecaBDE in kommerziellem Decabromdiphenylether (CAS No: 1163-19-5) in Anhang A gelistet (siehe Entscheidung (SC-8/10 2017)). Typischerweise besteht c-DecaBDE hauptsächlich aus dem Kongener BDE-209 oder DecaBDE ($\geq 97\%$) und niedrigen Anteilen anderer PBDE-Kongenere wie Nonabromdiphenylether (0,3-3 %; Kongenere BDE-206 – BDE-208) und Octabromdiphenylether (0-0,04 %; Kongenere 194-205) (weitere Details siehe das Risikoprofil von c-DecaBDE (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014)).

Laut dem ECHA-Registrierungsdossier ist DecaBDE, gemäß Annex VIII der REACH-Regulation, als PBT-/vPvB-Substanz charakterisiert (ECHA 2012). Der gesetzliche Hintergrund wird in dem nächsten Kapitel im Detail erläutert.

Detaillierte Informationen zur weiteren chemischen Charakterisierung von BDE-209 ist im unter dem Stockholmer Übereinkommen ausgearbeiteten Risk Profile verfügbar (siehe (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014)).

3.1.2 Gesetzlicher Hintergrund

3.1.2.1 Abfallbehandlung

EU-POP-Verordnung

DecaBDE wurde im Jahr 2017 unter dem Stockholmer Übereinkommen gelistet. Mit dem Beschluss BC 13/4 der 13. COP des Basler Übereinkommens über technische Leitlinien für die umweltgerechte Behandlung von Abfällen, die aus persistenten organischen Schadstoffen bestehen, diese enthalten oder mit diesen kontaminiert sind, werden allgemeine und spezifische technische Leitlinien für die umweltgerechte Behandlung und Beseitigung von POP Abfällen erlassen. Der spezifische Technische Leitfaden zu PBDE wird derzeit überarbeitet, um DecaBDE mit zu berücksichtigen⁴².

Für die Entsorgung POP-haltiger Abfälle gilt insbesondere Artikel 7 in Verbindung mit den Anhängen IV und V der EU-POP-Verordnung. Demnach müssen Abfälle, die aus POP bestehen, diese enthalten oder mit ihnen verunreinigt sind, grundsätzlich so beseitigt oder verwertet werden, dass der POP-Gehalt zerstört oder unumkehrbar umgewandelt wird. Hierbei sind Vorbehandlungsschritte zulässig. Beseitigungs- und Verwertungsverfahren mit dem Ziel einer Verwertung, Wiedergewinnung, Rückgewinnung oder Wiederverwendung von POP sind verboten.

Nach Artikel 7 Absatz 2 in Verbindung mit Anhang V Teil 1 sind für jeden Abfall nur die nachfolgend aufgeführten Abfallbeseitigungs- bzw. -verwertungsverfahren erlaubt:

- ▶ D9 (physikalisch-chemische Behandlung)
- ▶ D10 (Verbrennung an Land)
- ▶ R1 (Verwendung als Brennstoff)
- ▶ R4 (Verwertung/Rückgewinnung von Metallen und Metallverbindungen).

Die dauerhafte Lagerung in sicherem, tief gelegenem Untergrund, in Felsformationen oder in Salzbergwerken sowie auf Deponien für gefährliche Abfälle können in Ausnahmefällen für

⁴² Siehe <http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/TechnicalGuidelines/tabid/5052/Default.aspx>

Abfälle, die in Teil 2 des Anhangs V sind, erlaubt werden, wenn sie den jeweiligen „oberen POP Grenzwert“ (OPGW) nicht überschreiten. Dieser bezieht sich jedoch ausschließlich auf Deponien für gefährliche Abfälle und ist nicht anwendbar auf dauerhafte untertägige Lager für gefährliche Abfälle, einschließlich Salzbergwerke. Allerdings ist die Ablagerung POP-haltiger Abfälle auf obertägigen Deponien nach § 7 Absatz 1 Nummer 7 Deponieverordnung in Deutschland nicht erlaubt. Damit hat der OPGW in Deutschland keine praktische Bedeutung.

Ausnahmen von dem Zerstörungsgebot

- ▶ sind nach Artikel 7(4) lit. a zulässig, wenn der POP-Gehalt unterhalb der Konzentrationsgrenzen des Anhangs IV liegt;
- ▶ sind außerdem nach Artikel 7(4) lit. b bei solchen Abfällen zulässig, bei denen die Zerstörung oder unumkehrbare Umwandlung nicht die unter Umweltgesichtspunkten vorzuziehende Möglichkeit darstellt. Diese Abfallarten sind mitsamt dem OPGW in Anhang V gelistet.

Es sollte im Zusammenhang mit Recycling erwähnt werden, dass Artikel 3 sowie die Anhänge I und II der EU-POP-Verordnung die Möglichkeit zu produktbezogenen Regelungen eröffnen. Demnach sind die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung bestimmter POP verboten (Anhang I) bzw. beschränkt (Anhang II). Dies gilt gemäß Artikel 4(1) lit. b) nicht für „Stoffe, die gemäß den Angaben in den einschlägigen Einträgen in Anhang I oder II als unbeabsichtigte Spurenverunreinigung in Stoffen, Gemischen oder Erzeugnissen vorhanden sind“; Anhang I legt für einige POP speziell fest, oberhalb welcher Konzentration nicht mehr von „unbeabsichtigten Spurenverunreinigungen“ ausgegangen werden kann.

Für das Inverkehrbringen von Recyclaten gilt Artikel 3 in Verbindung mit den Anhängen I und II. Demnach sind die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung der in Anhang I aufgeführten POP verboten bzw. der in Anhang II beschränkt. Gemäß Artikel 4(1) lit. b) in Verbindung mit Anhang I sind „Stoffe, die gemäß den Angaben in den einschlägigen Einträgen in Anhang I oder II als unbeabsichtigte Spurenverunreinigung in Stoffen, Gemischen oder Erzeugnissen vorhanden sind“ ausgenommen. Anhang I legt für einige POP speziell fest, oberhalb welcher Konzentration nicht mehr von „unbeabsichtigten Spurenverunreinigungen“ ausgegangen werden kann. Für die PBDE gilt ein Summengrenzwert von 500 mg/kg. Auch dieser soll bis Juli 2021 von der KOM überprüft werden.

WEEE-Richtlinie

Elektro- und Elektronikaltgeräte müssen nach der WEEE-Richtlinie behandelt werden. Die WEEE-Richtlinie (Kennziffer 2012/19/EU, von engl.: „*Waste of Electrical and Electronic Equipment*“) legt Anforderungen für die Behandlung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten fest. Die Richtlinie dient der Vermeidung, der Verwertung und der sicheren Entsorgung von Abfällen von Elektro- und Elektronikgeräten.

Anhang VII der WEEE-Richtlinie stellt für alle getrennt gesammelten Elektroaltgeräte Anforderungen an die Schadstoffentfrachtung. U.a. ist die Entfernung von Kunststoffen gefordert, die bromierte Flammschutzmittel enthalten.

Der Begriff „Entfernen“ ist in Artikel 3 I) der WEEE Richtlinie als „die manuelle, mechanische, chemische oder metallurgische Bearbeitung, in deren Folge im Laufe des Behandlungsverfahrens gefährliche Stoffe, Gemische oder Bestandteile in einem unterscheidbaren Strom erhalten werden oder einen unterscheidbaren Teil eines Stromes bilden. Stoffe, Gemische oder Bestandteile gelten dann als unterscheidbar, wenn sie überwacht werden können, um ihre umweltgerechte Behandlung zu überprüfen“ definiert.

In Deutschland wird die WEEE-Richtlinie durch das Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltgerechte Beseitigung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz - ElektroG) umgesetzt. Anhang VII der WEEE-Richtlinie wird in Anlage 4 des ElektroG spezifiziert.

Ab welchem Grenzwert Kunststoffe als bromierte Flammschutzmittel enthaltend gelten, ist jedoch weder im Richtlinienentwurf noch im ElektroG weiter definiert. Die aktuelle Version des Standards CENELEC TS 50625 des Europäischen Komitees für elektrotechnische Normung (CENELEC) zur Behandlung von Elektroaltgeräten konkretisiert diesen Aspekt jedoch für die Praxis (CENELEC 2016). Dieser Standard schreibt vor, dass für Kunststoffe, die bromierte Flammschutzmittel (d.h. Kunststoffe aller Elektroaltgeräte (EAG)-Kategorien außer Großgeräte und Kühl- und Tiefkühlgeräte) enthalten können, ein Trennvorgang dieser bromierten Flammschutzmittel sicherzustellen ist, wenn die Brom Gesamtkonzentration über 2.000 mg/kg liegt. Wenn keine Angaben zum Inhalt der bromierten Flammschutzmittel vorliegen oder die Konzentration über 2.000 mg/kg liegt, muss die Kunststofffraktion nach entsprechender Gesetzgebung behandelt werden. In der Praxis kann eine Sortierung in eine flammenschutzmittelarme und -reiche Fraktion erfolgen, wobei die flammenschutzmittelreiche Fraktion in der Regel der Verbrennung zugeführt wird, um den POP-Anteil zu zerstören. Es wäre ebenfalls zulässig, den POP-Gehalt aus der Kunststofffraktion (z. B. durch Solvolyse) zu separieren und anschließend irreversibel zu zerstören oder umzuwandeln. Wenn die Bromgesamtkonzentration in der flammenschutzmittelarmen Fraktion unterhalb von 2.000 mg/kg liegt, dann stimmt der Behandlungsprozess mit der Anforderung zur Schadstoffentfrachtung für bromierte Flammschutzmittel aus der WEEE Richtlinie überein. Damit stellt CENELEC nicht explizit auf die in der EU-POP-Verordnung aufgeführten Flammschutzmittel ab und nutzt einen pragmatischen Ansatz, um zu ermöglichen, dass die entsprechende Anforderung der WEEE-Richtlinie nach Maßgabe der Brom Gesamtkonzentration in der Praxis umgesetzt werden kann.

Verordnung über die Getrenntsammlung und Überwachung von nicht gefährlichen Abfällen mit persistenten organischen Schadstoffen (POP-Abfall-ÜberwV)

Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) - Gefährliche Abfälle

Gefährliche Abfälle sind in dem Abfallverzeichnis der AVV mit einem * gekennzeichnet. Als gefährlich gilt ein Abfall, sobald er eine oder mehrere Eigenschaften aufweist, welche in Anhang III der Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle gelistet sind.

Grundsätzlich gilt für alle Abfälle, ungeachtet ihrer Gefährlichkeit, die Einhaltung der Abfallhierarchie und die Grundpflichten der §§ 7 und 8 KrWG. Sofern keine der drei Ausnahmen nach § 9 Abs. 2 zutrifft, gilt jedoch nach § 9 Abs. 2 KrWG ein Vermischungs- sowie Verdünnungsverbot für gefährliche Abfälle mit anderen Abfällen, Stoffen oder Materialien. Sind nach Landesrecht Andienungs- und Überlassungspflichten für gefährliche Abfälle zur Beseitigung (sowie im Falle Rheinland-Pfalz gemäß § 8 Abs. 4 LKrWG RfP (Landeskreislaufwirtschaftsgesetz Rheinland-Pfalz) auch Andienungspflichten bei gefährlichen Abfällen zur Verwertung) bestimmt, muss diesen nachgekommen werden (§ 17 Abs. 4 KrWG). Die Erzeuger, Besitzer, Sammler, Beförderer und Entsorger von gefährlichen Abfällen haben eine ordnungsgemäße Entsorgung gefährlicher Abfälle nachzuweisen (§ 50 KrWG, NachwV). Insbesondere kann die Einstufung von Abfällen als gefährlich insofern hinderlich für Recyclingaktivitäten sein, als beim Umgang mit diesen Abfällen eine entsprechende Genehmigungslage beim Abfallbehandler vorliegen muss. Generell drückt das Abfallrecht Skepsis gegenüber Recyclingaktivitäten bei gefährlichen Aktivitäten aus, wo diese zur Anreicherung gefährlicher Substanzen im Stoffkreislauf führen (siehe aktuell bereits § 6 Abs. 2

Satz 2 Nr. 4 KrWG; die neueste Fassung der Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle regelt in Artikel 10 Abs. 5:

Falls (...) zur Erleichterung oder Verbesserung der Verwertung erforderlich ist, treffen die Mitgliedstaaten die notwendigen Maßnahmen, um vor oder während der Verwertung gefährliche Stoffe, Gemische oder Bestandteile aus gefährlichen Abfällen zu entfernen um sie anschließend im Einklang mit Artikel 4 und 13 zu behandeln.

POP und POP-Abfälle

Generell ist das Ziel unter dem Vorsorgeprinzip POP und POP-haltige Abfälle aus dem Kreislauf auszuschleusen (Artikel 1 EU-POP-Verordnung). Enthalten Abfälle Konzentration oberhalb der relevanten Grenzwerte von Anhang IV und V der EU-POP-Verordnung, gelten die Pflichten aus Artikel 7 dieser Verordnung. Laut Anlage der AVV führt die Überschreitung der Grenzwerte bei einigen Stoffen – wie bei PCB – zugleich automatisch zur Einstufung des Abfalls als gefährlich; falls nicht, gelten die nationalen Pflichten aus der bundesrechtlichen POP-Abfall-ÜberwV. Diese sieht vor, dass POP-Abfälle zwar nicht gefährlich, aber dennoch überwachungsbedürftig sind. § 2 der Verordnung konkretisiert weiter POP-haltige Abfälle nach Abfallarten gemäß der Anlage zur Abfallverzeichnis-Verordnung. POP-haltige Abfälle sind gemäß der POP-Abfall-ÜberwV:

1. Abfälle, die:

- a) *aus den in Anhang IV der Verordnung (EG) Nr. 850/2004⁴³ des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG (ABl. L 158 vom 30.4.2004, S. 7; L 229 vom 29.6.2004, S. 5), die zuletzt durch die Verordnung (EU) 2016/460 (ABl. L 80 vom 31.3.2016, S. 17) geändert worden ist, in der jeweils geltenden Fassung genannten persistenten organischen Schadstoffe*
- b) *mindestens eine der in Anhang IV der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 aufgeführten Konzentrationsgrenzen erreichen oder überschreiten,*
- c) *als nicht gefährliche Abfälle gemäß der Abfallverzeichnis-Verordnung vom 10. Dezember 2001 (BGBl. I S. 3379), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 17. Juli 2017 (BGBl. I S. 2645) in der jeweils geltenden Fassung eingestuft sind und*
- d) *einer der folgenden Abfallarten gemäß der Anlage zur Abfallverzeichnis-Verordnung zuzuordnen sind:*
 - aa) *Bauteile a. n. g. (Abfallschlüssel 16 01 22),*
 - bb) *gebrauchte Geräte mit Ausnahme derjenigen, die unter die Abfallschlüssel 16 02 09 bis 16 02 13 fallen (Abfallschlüssel 16 02 14),*
 - cc) *aus gebrauchten Geräten entfernte Bauteile mit Ausnahme derjenigen, die unter den Abfallschlüssel 16.02.15 fallen (Abfallschlüssel 16 02 16),*
 - dd) *Kunststoff (Abfallschlüssel 17 02 03),*
 - ee) *Dämmmaterial mit Ausnahme desjenigen, das unter die Abfallschlüssel 17 06 01 und 17.06.03 fällt (Abfallschlüssel 17 06 04),*
 - ff) *gemischte Bau- und Abbruchabfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter die Abfallschlüssel 17 09 01, 17 09 02 und 17 09 03 fallen (Abfallschlüssel 17 09 04),*

⁴³ Verweis ersätzt und daher gültig für Verordnung (EU) 2019/1021 laut Artikel 21 der Verordnung (EU) 2019/1021

- gg) Schredderleichtfraktionen und Staub mit Ausnahme derjenigen, die unter den Abfallschlüssel 19.10.03 fallen (Abfallschlüssel 19 10 04),*
 - hh) andere Fraktionen mit Ausnahme derjenigen, die unter die Abfallschlüssel 19 10 05 fallen (Abfallschlüssel 19 10 06) oder*
 - ii) gebrauchte elektrische und elektronische Geräte mit Ausnahme derjenigen, die unter die Abfallschlüssel 20 01 21, 20 01 23 und 20 01 35 fallen (Abfallschlüssel 20 01 36),*
- 2. in einer Anlage erzeugte oder in sonstiger Weise angefallene Gemische, die die in Nummer 1 genannten Abfälle enthalten, unabhängig davon, ob diese Gemische eine der in Anhang IV der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 aufgeführten Konzentrationsgrenzen unter- oder überschreiten und*
 - 3. in einer Anlage aussortierte Abfälle, die die in Nummer 1 Buchstabe a bis c genannten Anforderungen erfüllen und hinsichtlich der Art und Zusammensetzung den in Nummer 1 Buchstabe d genannten Abfallarten entsprechen.*

Durch die POP-Abfall-ÜberwV soll eine lückenlose Überwachung der Abfälle bis zum Punkt der Zerstörung oder unumkehrbaren Umwandlung der POP-haltigen Abfälle laut § 2 Absatz 1 gewährleistet werden (§§ 4 und 5 Absatz 1 POP-Abfall-ÜberwV).

Weiter konkretisiert die POP-Abfall-ÜberwV das Getrenntsammlungsgebot und das Vermischungsverbot der EU POP-Verordnung (§ 3 POP-Abfall-ÜberwV).

Soweit POP-haltige Abfälle im Sinne der POP-ÜberwachungsV in unzulässiger Weise vermischt worden sind, sind diese zu trennen. Eine Vermischung ist nur zulässig, sofern sichergestellt wird, dass das gesamte entstehende Gemisch entsprechend dem KrWG ordnungsgemäß und schadlos verwertet oder beseitigt wird. POP-haltige Abfälle, die unzulässig vermischt worden sind, sind zu trennen und einer schadlosen Verwertung oder Beseitigung zuzuführen, wenn die Trennung technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist (Bundesrat 2017).

3.1.2.2 Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung

EU-POP-Verordnung

DecaBDE wurde im Jahr 2017 unter dem Stockholmer Übereinkommen gelistet. Folglich müssen die Vertragsstaaten die Herstellung und Verwendung von DecaBDE verbieten, dabei sind einige spezifische Ausnahmen möglich. Mögliche Ausnahmen bezüglich der Herstellung werden in Teil I, Annex A, bezüglich der Verwendung in Teil I und IX, Annex A des Stockholmer Übereinkommens spezifiziert (SC-4/18 2009). Im Unterschied zu c-Octa- und c-PentaBDE wurde für das Recycling keine Ausnahme vorgesehen.

In der aktuellen Neufassung der EU-POP-Verordnung sind die Ausnahmen für DecaBDE (für Luftfahrzeuge, Kraftfahrzeuge, Elektrogeräte die unter die RoHS-Richtlinie fallen, Ersatzteile für Kraftfahrzeuge) für die Verwendung als Zwischenprodukt und andere Spezifikation (wie z.B. Konzentrationsgrenzen) in Anhang I folgendermaßen formuliert:

„1. Für die Zwecke dieses Eintrags gilt Artikel 4 Absatz 1 Buchstabe b für Konzentrationen von DecaBDE von höchstens 10 mg/kg (0,001 Gew.-%), wenn DecaBDE in Stoffen vorhanden ist.

2. Für die Zwecke der Einträge zu Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und DecaBDE gilt Artikel 4 Absatz 1 Buchstabe b für die Summe der Konzentrationen von höchstens 500 mg/kg, wenn sie in Gemischen oder Erzeugnissen vorhanden sind, vorbehaltlich einer Überprüfung und Bewertung durch die Kommission bis zum 16. Juli 2021. Bei dieser Überprüfung werden unter anderem alle relevanten Auswirkungen auf die Gesundheit und die Umwelt bewertet.

3. Abweichend hiervon sind, sofern die Mitgliedstaaten der Kommission im Einklang mit dem Übereinkommen bis Dezember 2019 Bericht erstatten, die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von DecaBDE zu folgenden Zwecken zulässig:

a) bei der Herstellung eines Luftfahrzeugs, für das die Typgenehmigung vor dem 2. März 2019 beantragt und vor Dezember 2022 erteilt wurde, bis zum 18. Dezember 2023 oder in Fällen, in denen der kontinuierliche Bedarf begründet ist, bis zum 2. März 2027;

b) bei der Herstellung von Ersatzteilen für

i) ein Luftfahrzeug, für das die Typgenehmigung vor dem 2. März 2019 beantragt und vor Dezember 2022 erteilt wurde und das vor dem 18. Dezember 2023 hergestellt wurde bzw. ein Luftfahrzeug, das in Fällen, in denen der kontinuierliche Bedarf begründet ist, vor dem 2. März 2027 hergestellt wurde, bis zum Ende der Betriebsdauer dieses Luftfahrzeugs,

ii) Kraftfahrzeuge, die unter die Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates (2) fallen und vor dem 15. Juli 2019 hergestellt wurden, entweder bis 2036 oder dem Ende der Betriebsdauer dieser Kraftfahrzeuge, je nachdem, welcher Zeitpunkt früher eintritt;

c) bei Elektro- und Elektronikgeräten, die unter die Richtlinie 2011/65/EG fallen.

4. Die besonderen Ausnahmen für Ersatzteile, die für Kraftfahrzeuge im Sinne von Nummer 2 Buchstabe b Ziffer ii verwendet werden können, gelten für die Herstellung und Verwendung von gewerblich genutztem DecaBDE in einer oder mehreren der folgenden Kategorien:

a) Antriebsstrang und Ausstattungen unter der Motorhaube wie Batteriemassekabel, Batterieverbindingskabel, Schlauchleitung für mobile Klimaanlage (MAC), Antriebsstränge, Auspuffkrümmer, Motorhaubenisolierung, Verkabelung und Kabelbaum unter der Motorhaube (Motorverkabelung usw.), Geschwindigkeitssensoren, Schläuche, Ventilatormodule und Klopfensensoren;

b) Kraftstoffsystemausstattungen wie Kraftstoffschläuche, Kraftstofftanks und Unterboden-Kraftstofftanks;

c) pyrotechnische Geräte und damit zusammenhängende Anwendungen wie Airbag-Auslösungskabel, Sitzbezüge/Bezugsmaterial (nur falls airbag-relevant) und (vordere und seitliche) Airbags;

5. Die Verwendung von Erzeugnissen, die in der Union bereits vor dem 15. Juli 2019 verwendet wurden und DecaBDE enthalten, ist zulässig. Artikel 4 Absatz 2 Unterabsätze 3 und 4 finden auf solche Erzeugnisse Anwendung.

6. Unbeschadet der Anwendung sonstiger Unionsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung von Stoffen und Gemischen müssen Erzeugnisse, in denen DecaBDE verwendet wurde, durch Kennzeichnung oder andere Mittel während ihres gesamten Lebenszyklus identifizierbar sein.

7. Das Inverkehrbringen und die Verwendung von Erzeugnissen, die DecaBDE enthalten und zum Zwecke der in Nummer 2 genannten spezifischen Ausnahmen eingeführt wurden, ist bis zum Ablauf der Gültigkeit dieser Ausnahmen zulässig. Nummer 6 findet Anwendung, wie wenn diese Erzeugnisse im Einklang mit der in Nummer 2 genannten Ausnahme hergestellt wurden. Erzeugnisse, die zu dem Zeitpunkt des Ablaufs der Gültigkeit der entsprechenden Ausnahme bereits verwendet wurden, dürfen weiterhin verwendet werden.

8. „Luftfahrzeug“ bezeichnet für die Zwecke dieses Eintrags Folgendes: a) ein Zivilluftfahrzeug, das entsprechend einer nach der Verordnung (EG) Nr. 216/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates (3) ausgestellten Musterzulassung oder einer nach den nationalen Vorschriften eines

Vertragsstaats der ICAO erteilten Konstruktionsgenehmigung hergestellt worden ist, oder für das ein Lufttüchtigkeitszeugnis von einem Vertragsstaat der ICAO nach Anhang 8 des Abkommens über die internationale Zivilluftfahrt ausgestellt worden ist;

b) ein Militärluftfahrzeug“.

REACH

DecaBDE ist im Rahmen der REACH-Regulierung als PBT (Abkürzung für engl. „*Persistent, Bioaccumulative & Toxic*“, nach Artikel 57 (d)) und vPvB (Abkürzung für engl. „*very Persistent & very Bioaccumulative*“, nach Artikel 57 (e)) identifiziert⁴⁴

. Die Herstellung, das Inverkehrbringen oder die Verwendung von DecaBDE als Stoff oder als Bestandteil anderer Stoffe, in Gemischen und in Erzeugnissen sind in Anhang XVII (Liste der Beschränkungen) der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates (REACH) eingeschränkt. Seit dem 2. März 2019 ist somit die Herstellung und das Inverkehrbringen von DecaBDE als Reinsubstanz verboten. Für den Einsatz als Bestandteil anderer Stoffe, in Gemischen und in Erzeugnissen existiert seit dem 2. März 2019 ein 0,1 % (Gewicht) Limit mit einigen Ausnahmeregelungen bis 2027.

Weiterhin wurde DecaBDE aufgrund der genannten Eigenschaften als besonders besorgniserregende Substanz identifiziert (engl. „*substances of very high concern*“ (SVHC)) und am 19.12.12 in die Liste der für eine Zulassung in Frage kommenden besonders besorgniserregenden Stoffe aufgenommen. Daraus resultieren bestimmte Verpflichtungen, die in der REACH-Verordnung in Artikel 7.2 (unterrichten der ECHA), Artikel 7.3 (geeignete Anweisungen an den Abnehmer), Artikel 31.1 (zur Verfügung stellen eines Sicherheitsdatenblatts) und Artikel 33 (Pflicht zur Weitergabe von Informationen über Stoffe in Erzeugnissen) niedergelegt sind.

RoHS

Die Richtlinie 2011/65/EU (auch RoHS-Richtlinie, engl. „*Restriction of Hazardous Substance*“) dient der Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten. Auch in dieser Richtlinie ist DecaBDE betroffen. Mitgliedsstaaten sind verpflichtet sicher zu stellen, dass in Verkehr gebrachte Elektro- und Elektronikgeräte einschließlich Kabeln und Ersatzteilen für die Reparatur, die Wiederverwendung, die Aktualisierung von Funktionen oder die Erweiterung des Leistungsvermögens keine der in Anhang II aufgeführten Stoffe enthalten. In dieser Richtlinie werden die PBDE als Summe betrachtet, sodass PBDE, einschließlich DecaBDE, mit einer zulässigen Höchstkonzentration in homogenen Werkstoffen in Gewichtsprozent von 0,1 % zulässig sind. In Deutschland setzt seit Mai 2013 die Elektro- und Elektronikgeräte-Stoff-Verordnung (ElektroStoffV) die RoHS-Richtlinien in geltendes deutsches Recht um.

3.1.2.3 Einstufung gemäß CLP-Verordnung

Seit 2009 ist die sog. CLP-Verordnung in Kraft. Ziel der Verordnung (englisch „*Regulation on Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures*“) ist ein hohes Schutzniveau für die menschliche Gesundheit und für die Umwelt sicherzustellen sowie den freien Warenverkehr innerhalb des gemeinsamen europäischen Binnenverkehrs von chemischen Stoffen, Gemischen und bestimmten spezifischen Erzeugnissen zu gewährleisten. So soll die Verordnung u.a. durch die Harmonisierung der Kriterien für die Einstufung von Stoffen und

⁴⁴ Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates (REACH)

Gemischen sowie der Vorschriften für die Kennzeichnung und Verpackung gefährlicher Stoffe und Gemische.

Die CLP-Verordnung beruht auf dem sogenannten *Globally Harmonised System (GHS) of Classification and Labelling of Chemicals* der Vereinten Nationen (UN). Hersteller, Importeure oder nachgeschaltete Anwender müssen Stoffe und Gemische nach den Kriterien der CLP-Verordnung in Anhang I selbst einstufen.

DecaBDE ist nicht in Anhang VI der Verordnung (EC) Nr. 1272/2008 gelistet. Bis zum 14. März 2018 wurden verschiedene Selbsteinstufungen im CLP Inventar vorgenommen. Die Vorgaben zur Einstufung von Gemischen, die diesen Stoff enthalten, ergeben sich aus Anhang 1 der CLP-Verordnung (EG) 1272/2008.

Insgesamt 114 Hersteller, Importeure oder nachgeschaltete Anwender haben DecaBDE in einem gemeinsamen Eintrag („engl. „*joint entry*“) als „*not classified*“ ein kategorisiert ⁴⁵⁾.

3.1.3 Herstellung, Verwendung und Trends

Die kommerziellen PBDE-Mischungen 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/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014), 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 (EFSA 2011).

Im Gegensatz zu c-Penta und c-OctaBDE wird c-DecaBDE nach wie vor produziert und angewendet (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014). Die genauen weltweiten Herstellungsmengen sind nicht bekannt, jedoch wird in Europa, Kanada und den USA kein c-DecaBDE mehr hergestellt. Die c-DecaBDE-Herstellung ist somit keine primäre Quelle in Deutschland. Jedoch ist bekannt, dass es in der Vergangenheit in relevanten Mengen importiert und verwendet wurde. Eine weitere Quelle sind die mit DecaBDE behandelten Erzeugnisse (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014).

C-DecaBDE hat vielseitige Anwendungsmöglichkeiten und wird in vielen verschiedenen Sektoren eingesetzt. Die Anwendungen von c-DecaBDE können grob in zwei Kategorien eingeteilt werden – in Kunststoffen und in Textilien (NO_EA 2015). In kleinerem Maßstab wurde c-DecaBDE auch in Klebstoffen, Dichtungsmitteln, Beschichtungen und Druckfarben verwendet. Wie im Risikoprofil ausführlich erörtert (siehe (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014)), variiert die Verwendung von c-DecaBDE innerhalb dieser Anwendungen im nationalen und überregionalen Kontext. Weltweit kann davon ausgegangen werden, dass bis zu etwa 90 % des c-DecaBDE in Kunststoff verwendet wurde (hier vor allem in der Elektronik), während der Rest in beschichteten Textilien, Polstermöbeln und Matratzen zu finden ist.

Der globale c-DecaBDE-Verbrauch erreichte in den Anfängen des 21. Jahrhunderts seinen Höhepunkt. Die Gesamtproduktion von c-DecaBDE im Zeitraum 1970-2005 lag zwischen 1,1 und 1,25 Millionen Tonnen (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014) (UNEP/POPS/POPRC.11/10/Add.1 2015). Die verfügbaren Produktionsdaten deuten darauf hin, dass die Produktion von c-DecaBDE etwa 75 % der weltweiten Produktion von PBDE ausmacht.

⁴⁵⁾ Siehe <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/131436> (Zugriffsdatum 25.04.2019)

2014 wurde c-DecaBDE nur mehr in wenigen Ländern (China, Indien, Japan) ⁴⁶ weltweit hergestellt. Viele Länder haben bereits Beschränkungen erlassen bzw. freiwillige Programme initiiert, um die Verwendung von c-DecaBDE zu beenden.

C-DecaBDE wurde und wird in Produkten verwendet, die global gehandelt werden. Um einzuschätzen, wie relevant das Vorkommen von c-DecaBDE in Deutschland für Abfälle ist, sind daher weniger die in Deutschland hergestellten oder verwendeten Mengen der kommerziellen PBDE-Mischung erheblich, sondern eher die Fragen, welche c-DecaBDE-haltigen Produkte in welchen Mengen auf dem Markt sind, in welchen Konzentration sie DecaBDE enthalten und wann diese Produkte zu Abfällen werden. Ein Informationsdokument des Basler Übereinkommens gibt einen Überblick über die c-DecaBDE-Importmengen nach Europa (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). Hierbei sind abnehmende Importmenge zu beobachten, so waren es im Jahr 2007 noch 11.484 t und in 2012 nur 4.133 t c-DecaBDE (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Tabelle 23 gibt einen Überblick über die relevanten Produktions-, Verbrauchs- und Importmengen gemäß den Informationen, die dem Sekretariat des Basler Übereinkommens vorgelegt wurden (NO_EA 2015).

Tabelle 23: Überblick über die relevanten Produktions- und Verbrauchsmengen von c-DecaBDE

Menge (t)	Jahr	Bemerkung
30.000	1994	Weltweiter Verbrauch in 1994
56.100	2001	Weltweiter Verbrauch in 2001
56.150	2001	Marktnachfrage von c-DecaBDE im Jahr 2001 in Amerika (24.500 t), Europa (7.600 t) und Asien (24.050 t).
3.000	2009	Eintritt in den kanadischen Markt im Jahr 2009 aus allen Quellen (Substanz und in importierten Produkten); einige PBDE werden aus Kanada in Fertigprodukte exportiert.
25.000-50.000	2011	Weltweiter Verbrauch in 2011
4.133	2012	Einfuhren in die EU27 im Jahr 2012 (sinkende Tendenz von 11.484 t im Jahr 2007 auf 4.133 t im Jahr 2012)
8.215	2012	Nationales Produktionsvolumen der USA einschließlich inländischer Produktion und Import im Jahr 2012.
1.600	2013	Verbrauch in Japan in 2013.
< 1.000	2013	c-DecaBDE hergestellt und importiert war weniger als 1.000 Tonnen im Jahr 2013 (Produktion und Import noch im Gange, 2014).

⁴⁶ Nach UNEP/POPS/POPRC.10/3 aus dem Jahr 2014

1.000 – 2.500	2014	Volumen verkauft in Europa von VECAP/EFRA Mitgliedsunternehmen in 2014.
---------------	------	--

Quelle: (NO_EA 2016)

Eine Schätzung zur globalen Kunststoffmenge, welche c-DecaBDE enthält ist schwierig, da die Produktion, abhängig von Verbrauch und Lagerbeständen, jährlich schwanken. Folglich können Schätzungen nur für bestimmte Jahre oder für die gesamte historische Verwendung von c-DecaBDE gemacht werden (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Die nachfolgende Tabelle 24 zeigt Verbrauchszahlen für c-DecaBDE. Der weltweite Verbrauch von c-DecaBDE erreichte in den 2000er Jahren sein Maximum mit einem Gesamtverbrauch von 56.100 t im Jahr 2001, was einen Anteil von 18 % der gesamten verwendeten bromierte Flammschutzmittel entspricht. Der Verbrauch im Jahr 2011 wird in einem Bereich zwischen 25.000 und 50.000 t angenommen. So hat die Verwendung von c-DecaBDE seit dem Höhepunkt in den 2000er Jahren aufgrund der Verwendung von Alternativen und als Folge von regulatorischen Maßnahmen (z. b. EU-RoHS-Richtlinie) abgenommen (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Tabelle 24: Historische Daten zum weltweiten Verbrauch von c-DecaBDE

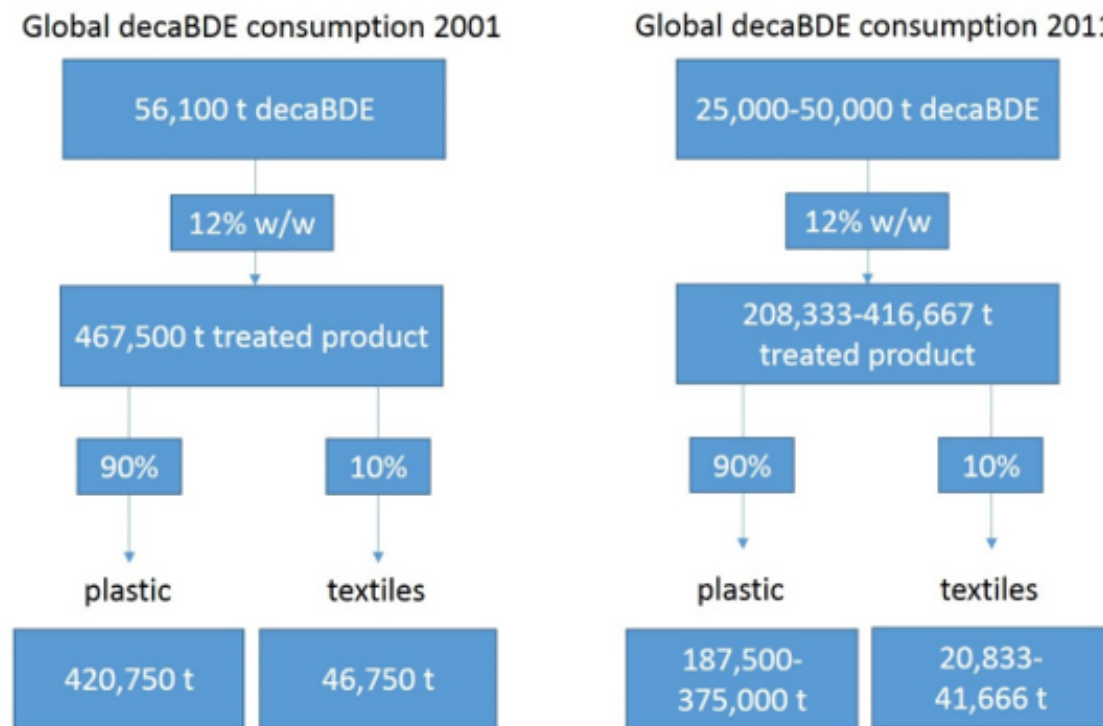
	1994		2001		2011
	t/a	Anteil c-Deca-BDE*	t/a	Anteil c-Deca-BDE*	t/a
DecaBDE	30.000	20	56.100	18	25.000-50.000
Total BFR	150.000	100	310.000	100	360.000

Quelle: (UNEP/CHW.13/INF/14 2017)

*Anteil an der gesamten Menge von verwendeten bromierten Flammschutzmitteln

Basierend auf typischen Konzentrationsniveaus und allgemeinen Informationen über den Verbrauch im Textil- und Kunststoffbereich kann eine grobe Abschätzung der Menge an Kunststoff, welcher mit c-DecaBDE weltweit in den Jahren 2001 und 2011 behandelt wurde, vorgenommen werden.

Abbildung 33: Stoffflussdiagramm für den c-DecaBDE Verbrauch in 2001 (links) und 2011 (rechts)



Quelle: (Danish_EPA 2014) aus (UNEP/CHW.13/INF/14 2017)

Abbildung 33 zeigt eine Schätzung für den c-DecaBDE Verbrauch für 2001 und 2011. Um eine Berechnung der Produktmenge, welche mit c-DecaBDE behandelt wurde, zu ermöglichen, wurde eine typische Konzentration von 12% (120.000 mg/kg) sowohl für Kunststoff- als auch in Textilerzeugnissen verwendet. Nach Angaben der ECHA beträgt die Konzentration von c-DecaBDE in Kunststoffen 10 bis 15 % (100.000-150.000 mg/kg) (ECHA 2012). Für Textilien beträgt die Konzentration gemäß (Canada_ENV 2006) 12%. Dieser Anteil wurde für die Schätzung als typischer Massenanteil für beides gewählt. Auf dieser Grundlage kann geschätzt werden, dass weltweit im Jahr 2001 ca. 467.500 Tonnen c-DecaBDE-haltiges Material und im Jahr 2011 zwischen 208.333 und 416.667 Tonnen c-DecaBDE-haltiges Material hergestellt wurde (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Gemäß (UNEP/POPS/POPRC.11-1 2015) wurde bis zu 90 % des c-DecaBDE in Kunststoffen verwendet. Dementsprechend wären im Jahr 2001 bis zu 420.750 t und im Jahr 2011 bis zu 375.000 t c-DecaBDE haltige Kunststoffe hergestellt worden.

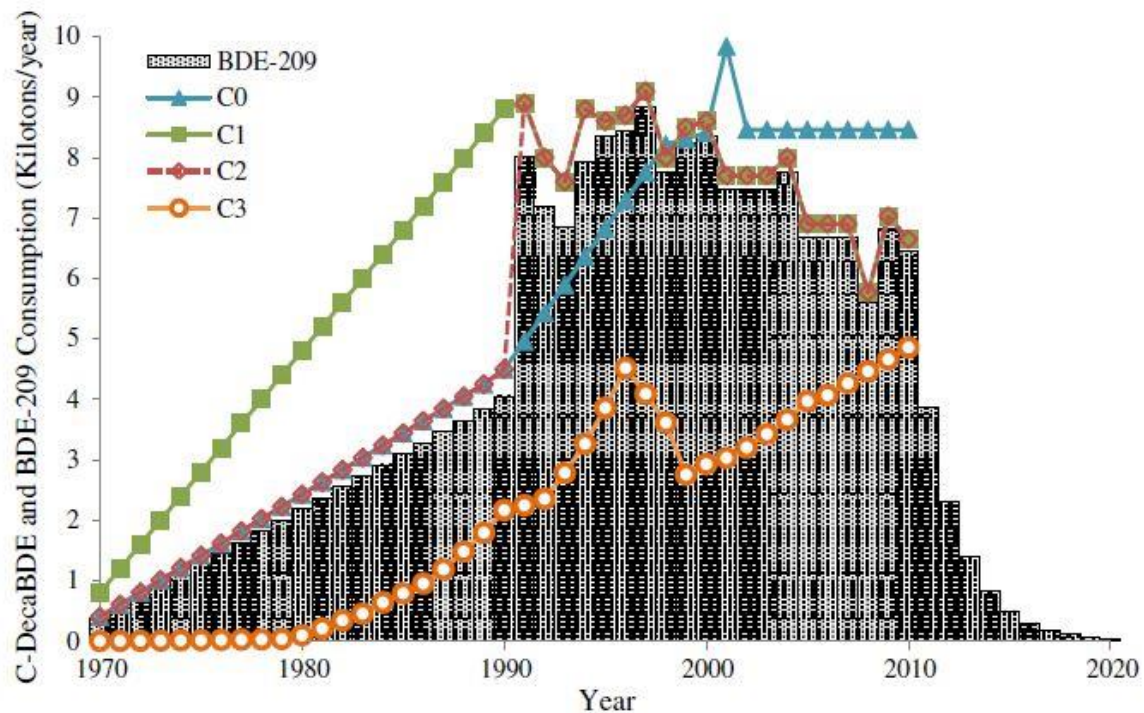
Diese Schätzungen können eine grobe Berechnung des Anteils von Kunststoffen, die mit c-DecaBDE der gesamten Kunststoffproduktion in den Jahren 2001 und 2011 behandelt werden, ermöglichen. Im Jahr 2001 wurde ein geschätzter Anteil von 0,21 % des weltweit produzierten Kunststoffs (~ 200 Millionen t im Jahr 2001) mit c-DecaBDE behandelt. Im Jahr 2011 wurde ein geschätzter Anteil zwischen 0,07 und 0,13 % des gesamten Kunststoff-Produktionsvolumens (~ 280 Millionen t im Jahr 2011) mit c-DecaBDE behandelt (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Verschiedene Einschätzungen verdeutlichen die Relevanz von Kunststoffen für Elektrogeräte, Fahrzeuge und Baumaterialien und für Textilien im Zusammenhang mit c-DecaBDE. So wurde der Anteil an c-DecaBDE in 2002, der für Kunststoffe in Europa verwendet wurde mit 81,7 % des Gesamtverbrauch geschätzt (ECB 2002). Dieser Wert ist seitdem zurückgegangen. Im Jahr 2010 wurden nur noch etwa 66 % des gesamten produzierten c-DecaBDE für die

Formulierung von Kunststoffen verwendet und im Jahr 2012 lag dieser Anteil in Europa unter 50 % (RPA 2014, VECAP 2014). In Japan wird 60 % des c-DecaBDE für Fahrzeugsitze, 19 % für Baumaterialien und 15 % für Textilien und 6 % für andere Anwendungen eingesetzt (Sakai et al. 2009). In der Schweiz sind 45 % des c-DecaBDE für in Elektrogeräten, 30 % in Fahrzeugen und 25 % in Baumaterialien enthalten (Buser et al. 2007). Der Verbrauch von c-DecaBDE in den USA (ohne Importe in Produkten) wird für den Transportsektor, den Bausektor und den Textilbereich mit jeweils 26 % sowie für den Bereich Elektrogeräte mit 13 % und für sonstige Anwendungen mit 9 % angegeben (Levchik 2010).

Earnshaw et al. (2013) stellen eine Einschätzung der europäischen historischen Produktion, des Verbrauchs und der atmosphärischen Emissionen von DecaBDE dar (siehe (Earnshaw et al. 2013)). Die Autoren sammelten Daten zum europäischen DecaBDE-Verbrauch und erstellten anhand verschiedener Interpolationen vier Verbrauchsszenarien (siehe Abbildung 34).

Abbildung 34: Geschätzter historischer europäischer DecaBDE-Verbrauch in verschiedenen Szenarien



Quelle: (Earnshaw et al. 2013)

Vor 1970 sind die Verbrauchsmengen in allen Szenarien gleich Null. Danach unterscheiden sich die Interpolationen vor allem für die Zeit von 1970 bis 1990. Szenario C2 basiert auf den europäischen Verbrauchsdaten nach BSEF und dem freiwilligen Emissionskontrollprogramm (VECAP) nach 1991 und kann als vergleichsweise realistisch angesehen werden. Dieses Szenario verwendet eine lineare Interpolation von 0 Tonnen/Jahr im Jahr 1969 auf 4.200 Tonnen/Jahr im Jahr 1991, berechnet aus den BSEF-Gesamtzahlen für 1991 (30.000 Tonnen/Jahr) und der Annahme, dass der europäische Verbrauch konstanten 14% des Weltmarktes entsprach. Der gesamte europäische Verbrauch für 1970–2010 wird für Szenario C2 auf 200.000 Tonnen geschätzt. Dem Szenario C2 zufolge steigt der DecaBDE-Verbrauch in der EU von 1970 (387 Tonnen) bis 1992 (8.900 Tonnen) an. Für den Zeitraum von 1992 bis 2010 schwankt der Verbrauch zwischen 6.000 und 9.000 Tonnen pro Jahr (siehe (Earnshaw et al. 2013)). Spezifische Abschätzungen für den deutschen Markt liegen nicht vor.

Die Bedeutung der Nutzungsphase als Emissionsquelle für PBDE ist erheblich und folgt direkt nach den Hauptquellen Produktion und Abfall (Morf et al. 2005) (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014). Als additives Flammschutzmittel sind PBDE nicht chemisch in der Kunststoffmatrix gebunden und können aus Produkten verdampfen, als Abrieb oder durch Waschen aus Produkten emittieren. Das Entweichen von DecaBDE in die unmittelbare Umgebung wurde sowohl für Textilien als auch für Fernseher nachgewiesen (Kemmlin 2006) (Kajiwara et al. 2013). Für c-PentaBDE wird angenommen, dass während einer Nutzungsphase von 10 Jahren, ungefähr 3,9 % des in den Produkten enthaltenen c-PentaBDE aus den Produkten jährlich austritt. Die genaue Freisetzungsrates unterscheidet sich je nach Kongener (UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1 2006). Auch wurde nachgewiesen, dass sich c-PentaBDE aus PUR-Schäumen verflüchtigt, wenn sie direktem Sonnenlicht ausgesetzt werden (Hale et al. 2002). Die Freisetzungsrates in der Nutzungsphase könnten wegen des niedrigeren Dampfdrucks von DecaBDE niedriger als bei anderen PBDE liegen. Wegen der großen Unsicherheiten bezüglich der Berechnungen der Stoffflüsse und der Freisetzungsrates werden diese bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

3.1.4 Auswahl der relevanten Vorkommen

Um einen Überblick über die Mengen und Konzentrationen von DecaBDE in Materialien, bestimmten Erzeugnissen, deren Abfällen und recycelten Materialien und Produkten zu erhalten, konzentriert sich dieses Kapitel auf die Abfallströme EAG, ELV, Bausektor und Textilsektor, da diese Abfallströme bereits in früheren Studien zu c-DecaBDE als Hauptverwendungen identifiziert wurden (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

3.1.4.1 Elektroaltgeräte

3.1.4.1.1 Hintergrundinformationen

Allgemeines

Flammschutzmittel die inzwischen unter dem Stockholmer Übereinkommen als POP gelistet sind, befinden sich aufgrund ihrer früheren Verwendung in Kunststoffen von Elektro- und Elektronikaltgeräten. Laut dem „*Bromine Science and Environmental*“-Forum wurde c-DecaBDE in folgenden Produkten des Elektro- und Elektronikgerätesektors angewendet (BSEF-Factsheet 2006):

- ▶ Gehäuse und interne Komponenten von Fernsehgeräten
- ▶ Mobiltelefone und Faxgeräte
- ▶ Audio- und Videogeräte
- ▶ Fernbedienungen
- ▶ Kommunikationskabel
- ▶ Kunststoff-Folienkondensatoren
- ▶ Gebäudekabel
- ▶ Kabel, z. B. Warmschrumpfschläuche
- ▶ Verbindungen in Elektrogeräten

- ▶ Leistungsschutzschalter
- ▶ Spulen von Spulenkörpern
- ▶ Komponenten für Drucker und Fotokopierer - Tonerkartuschen und Anschlüsse
- ▶ Scanner-Komponenten

Die EU-RoHS-Richtlinie beschränkt die Verwendung von PBDE (einschließlich DecaBDE) in einigen Elektro- und Elektronikgeräten und Komponenten von Elektro- und Elektronikgeräten. PBDE sind in Mengen von mehr als 0,1% (1.000 mg/kg), bezogen auf das Gewicht des homogenen Materials, in den folgenden Elektro- und Elektronikgeräten, laut Anhang I der RoHS-Richtlinie, nicht erlaubt:

- ▶ Haushaltsgroßgeräte
- ▶ Haushaltskleingeräte
- ▶ IT- und Telekommunikationsgeräte
- ▶ Geräte der Unterhaltungselektronik
- ▶ Beleuchtungskörper
- ▶ Elektrische und elektronische Werkzeuge
- ▶ Spielzeug sowie Sport- und Freizeitgeräte
- ▶ Medizinische Geräte
- ▶ Überwachungs- und Kontrollinstrumente einschließlich Überwachungs- und Kontrollinstrumenten in der Industrie
- ▶ Automatische Ausgabegeräte
- ▶ Sonstige Elektro- und Elektronikgeräte, die keiner der bereits genannten Kategorien zuzuordnen sind.

Es stellt sich die Frage, in welchem Verhältnis dieser Grenzwert von 1.000 mg PBDE/kg aus der EU-RoHS-Richtlinie zu den bereits diskutierten Grenzwerten von je höchstens 500 mg/kg für unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen für die Summe der POP-BDE (Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und DecaBDE) in Gemischen oder Erzeugnissen aus Anhang I der EU-POP-Verordnung steht. Zwar lautet Ziffer 3 zu den jeweiligen Einträgen zu den einzelnen POP-BDE

Abweichend [von den Grenzwerten mit Blick auf die Präsenz der Einzel-BDE in Stoffen und die Präsenz der Summen-BDE in Gemischen und Erzeugnissen] zulässig sind die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von Elektro- und Elektronikgeräten, die unter die [RoHS-Richtlinie] fallen

jedoch dürfte der strengere Grenzwert der EU POP-Verordnung de facto gelten, da die Kunststoffe zwischenzeitlich bereits den Status eines Produkts annehmen und als solche nicht in den Anwendungsbereich der RoHS fallen und damit nicht vom Grenzwert der POP-Verordnung ausgenommen sind.

Aktivitätsdaten

Elektrogeräte werden global hergestellt und gehandelt. Die relevanten Daten für eine Einschätzung der Situation bezüglich c-DecaBDE in Elektroaltgeräten in Deutschland sind die Mengen der als Abfall anfallenden Elektroaltgeräte. Im Jahr 2015 wurden circa 1.900.000 t an Elektrogeräten auf den deutschen Markt gebracht. Circa 722.000 t wurden im gleichen Jahr in Deutschland gesammelt. Davon stammen circa 623.000 t von Haushalten und 99.000 t von anderen Quellen (Eurostat 2017).

Nach Angaben von Taverna et al. machen DecaBDE, OctaBDE und PentaBDE auf Basis der in der Schweiz gesammelten Abfallströme in Elektro- und Elektronik-Altgeräten jeweils 22%, 7% bzw. 0% der Bromierten Flammschutzmittel in EAG-Kunststoffen im Jahr 2011 aus (Taverna et al. 2017). Die gefundenen Konzentrationen nahmen seit 2003 kontinuierlich ab. Der Anteil an Kunststoffen in EAG ist abhängig von der Gerätekategorie, entspricht aber durchschnittlich einem Anteil zwischen 5 % und 20 % (Baxter et al. 2014). Ökopol schätzt den Anteil in EAG wesentlich höher ein mit 5 % bis 73 % (Ökopol 2017). Den massenrelevantesten Anteil der Kunststoffe machen Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), PP und PS aus. Diese sind gem. Köhnlechner (2017, zitiert nach UBA_31 2018) in einer Qualität separierbar, welche ein funktionales Recycling erlaubt. In der durchschnittlichen Mischung aus festen Kunststoffabfällen, die aus den Elektro- und Elektronik-Altgeräten gewonnen werden, enthalten typischerweise 5 - 10% der Kunststoffe Flammschutzmittel (EC 2019).

Die durchschnittliche Lebensdauer von Elektrogeräten beträgt etwa 9 Jahre (EU 2011).

Konzentrationen

Informationen aus der Literatur

In den Kunststoffen von Elektro- und Elektronikgeräten wird c-DecaBDE typischerweise in Konzentrationen im Bereich von 10 bis 15% verwendet (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). In extremen Fällen sind auch bis zu 40% berichtet worden. Diese Konzentration wurde in TV- und PC-Monitoren gefunden, die demnach die beiden ergiebigsten c-DecaBDE-Quellen sind (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

In Zahlen bedeutet dies, dass einige der höchsten Werte in Computerkomponenten gefunden wurden. Vergleichsweise hohe Konzentrationen wurden auch in Platinen (11.583 mg/kg), in Röhrenfernsehern (72.300 und 237.000 mg/kg) und CRT-Kathodenstrahlröhrenbildschirmen (7.800 mg/kg) gefunden (Chen et al. 2010) (Wäger et al. 2012) (IVM-IVAM et al. 2013, Kumari et al. 2014) (Sindik et al. 2015). In einer Studie von Taverna et al. zeigte die Analyse für DecaBDE, dass die Unterschiede der Anwendung von DecaBDE in neuen LCD-Geräten und alten CRT-Geräten insignifikant sind (Taverna et al. 2017).

Dieser Trend lässt sich auch in einer britischen Studie wiederfinden, die hohe DecaBDE-Werte im Abfall nachweisen konnte. In dieser Studie wurden 44 Proben von Fernsehgeräten, IT-Geräten, Leiterplatten, Digiboxen, Haushaltsgroßgeräten, kleine EAG, Kleiderbügel, Kühlschränken und PC-Monitoren auf DecaBDE Konzentrationen bestimmt. Hier lagen die meisten Konzentrationen zwischen 0,162 und 80.400 mg/kg. Die höchste Konzentration von 138.000 mg/kg DecaBDE wurde in Fernsehgeräten festgestellt (NO_EA 2015).

In einer UBA-Studie wurden Untersuchungen zu Konzentrationen von DecaBDE an 6 spezifischen Gerätearten von Elektroaltgeräten (EAG) durchgeführt (UBA_31 2018). Bei diesen Gerätearten bestand nach Literaturrecherche eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von bromierten Flammschutzmitteln (UBA_31 2018). Tabelle 25 gibt eine Übersicht über DecaBDE Gehalte. Die erhaltenen Analysen von jeweils zwei Probenahmen je

Geräteart ergaben bisher kein eindeutiges Bild. Damit ließ sich keine begründete Liste mit Verdachtsgeräten erstellen (UBA_31 2018).

Tabelle 25: Analysen zu Konzentration von DecaBDE in mg/kg

	Drucker, Scanner, Kopierer		Werkzeuge		Unterhaltungs- elektronik		Telefone		Computer, Dockingstation		Kleingeräte, die heiß werden	
Probennahme	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Konzentration (mg/kg)	< 10	350	< 10	210	< 10	5.100	< 10	39	< 10	11	45	4.700

Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (UBA_31 2018)

Auch andere Studien setzten sich mit dem Vorkommen von DecaBDE und anderen Flammschutzmitteln (Tetrabromobisphenol A (TBBPA), Hexabromocyclododecan (HBCD), Decabromodipheylethan (DBDPE)) in Kunststoffabfällen auseinander. Im Rahmen einer dieser Studie wurden insgesamt 50 Proben genommen, die aus verschiedenen europäischen Ländern (u.a. Deutschland, Spanien, UK, Frankreich, Norwegen) und Abfallströmen (u.a. EAG, ELV) stammen. Von diesen Proben wurden 25 mittels Gaschromatograph Massenspektrometer (GC-MS) auf die genannten Flammschutzmittel untersucht. Die höchste Konzentration wurde in dem Referenzmaterial gefunden (900 mg/kg). Diese Probe war als Mischung aus PS/ABS-Plastik gekennzeichnet, welches ursprünglich in Fernsehgeräten verwendet wurde. Auch in einer Probe aus Deutschland, die PS-Plastik aus Haushaltskleingeräten enthielt, wurde eine DecaBDE-Konzentration von 610 mg/kg gefunden. Es ist wichtig zu erwähnen, dass diese beiden Proben keinem Selektionsprozess (Dichteseparierung, manuelles Sortieren, CreaSolv® Prozess, RFA-Trennung o.Ä.) unterzogen wurden. Die Konzentration an DecaBDE bei einer Probe, die durch ihre Dichte sortiert wurde, fand sich bei einer Probe aus Schweden mit 280 mg/kg. Auch hierbei handelte es sich um eine Mischung aus PS/ABS-Plastik, die aus Haushaltskleingeräten gewonnen wurde (Swerea_IVF_AB 2018).

In einer Studie der schwedischen Umweltbehörde wurden 54 Proben von Kunststoffzyklen aus EAG und ELV (PE, PP, ABS und PS) aus Europäischen Recyclinganlagen auf regulierte Chemikalien untersucht. In 17 Proben wurden regulierte bromierte Flammschutzmittel gefunden. Die höchsten Werte wurden hierbei in ABS Proben aus ELV gefunden. Die DecaBDE-Werte bewegten sich durchschnittlich um 19 mg/kg. Der höchste Wert war 48 mg/kg (Andersson et al. 2019).

In Frankreich wurden EAG mit bekanntermaßen hohem Bromgehalt (Haushaltskleingeräte, Kathodenstahlröhren und Flachbildschirme) gesammelt um die Verteilung der verschiedenen BFRs, ihrer Konzentrationen und deren Beziehung zu dem Gesamtbromgehalt festzustellen. Hierbei wurden mittlere DecaBDE-Konzentrationen von 463 mg/kg (Haushaltskleingeräte 2014) bis zu 4290 mg/kg (Flachbildschirme 2014) im Input von Recyclinganlagen gefunden (Hennebert et al. 2018).

In einer Studie des Schweizer Bundesamt für Umwelt (BAFU) zu Stoffflüssen in der Schweiz wurde für DecaBDE ein Mittelwert von 390 mg/kg aus 220 Tonnen repräsentativen EAG-Gemischs für 2011 ermittelt (Taverna et al. 2017).

In einem aktuellen Bericht der Europäischen Kommission wurde, basierend auf einer Recherche, eine theoretische durchschnittliche DecaBDE Konzentration von 525 mg/kg geschätzt (EC 2019). Dazu wurden die Literaturwerte in zwei Gruppen eingeteilt: Eine niedrigbromierte Fraktion unter 2.000 mg/kg Brom und eine hochbromierte Fraktion über 2.000 mg/kg Brom.

Für beide Gruppen wurde basierend auf den Literaturwerten der Median gebildet. Für die hochbromierte Fraktion wurde eine Konzentration von 5.410 mg/kg und für die niedrigbromierte Fraktion eine Konzentration von 100 mg/kg ermittelt. Auf der Grundlage des abgeleiteten Stoffflusses wurde eine theoretische durchschnittliche Konzentration für unsortiertes Plastik aus Elektroaltgeräten von 525 mg/kg berechnet. Dieser berechnete Konzentrationswert liegt etwas niedriger als der im vorliegenden Vorhaben aus den Literaturdaten abgeleitete Medianwert für die DecaBDE Konzentration in Kunststoffen aus Elektroaltgeräten von 610 mg/kg, aber in einem ähnlichen Bereich.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die verschiedenen Literaturquellen für DecaBDE Werte in Erzeugnissen nachweisen, die in vielen Fällen höher als die Konzentrationsgrenzen aus der RoHS-Richtlinie von 1.000 mg PBDE/kg bzw. aus der EU-POP-VO von 500 mg POP-BDE/kg liegen. Diese höher mit POP-BDE belasteten WEEE-Kunststoffe sollten soweit möglich separiert und in geeigneter Weise behandelt werden. Allgemein zeigen die Werte eine hohe Streuung, so liegen die Werte zwischen 0 und 237.000 mg/kg (eine Übersicht über berichtete Konzentration und deren graphische Darstellung findet sich in Annex IV, entnommen aus (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Messergebnisse aus dem vorliegenden Forschungsvorhaben

Im aktuellen Vorhaben wurden ausgewählte Messungen zur Verbesserung der Datengrundlage insbesondere in Deutschland durchgeführt (siehe Kapitel 3.2). Die Messergebnisse bezüglich des Vorkommens von DecaBDE in Elektroaltgeräten sind in Tabelle 26 und Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 26: Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in verschiedenen Elektroaltgeräten

IVV-Probennummer	Elektroaltgeräte	BDE209 in mg/kg
#16692-1	Telefone	6,0
#16692-2	Telefone	4,4
#16693-1	Computer /Docking Stations	4,0
#16693-2	Computer /Docking Stations	4,6
#16694-1	Kleingeräte (heiß)	2.056
#16694-2	Kleingeräte (heiß)	846
#16695-1	Unterhaltungselektronik	1.951
#16695-2	Unterhaltungselektronik	1.306
#16696-1	Drucker/Scanner/Kopierer	41,6
#16696-2	Drucker/Scanner/Kopierer	9,0
#16697-1	Werkzeuge	22,5
#16697-2	Werkzeuge	20,1

Quelle: Ramboll/IVV

Tabelle 27: Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in Schredderfraktionen der der Elektroaltgeräteverwertung

IVV-Probennummer	Schredder aus der EAG und Altautoverwertung	BDE209 in mg/kg	Brom (RFA) in mg/kg
#17199	Input Recyclingverfahren (Kunststoffe aus Haushaltskleingeräten)	734	2.500
#17200	Nebenprodukt des Recyclingverfahrens zur Entsorgung (Sinkfraktion; „bromreiche Fraktion“)	1.376	5.800
#17201	Mischprobe der Recyclingprodukte („bromarme Fraktion“; Kunststoffrezyklate ABS, PS)	219	740

Quelle: Ramboll/IVV

Die Messergebnisse bestätigen Angaben aus der Literatur, dass DecaBDE Konzentrationen in Kleingeräten, die heiß werden, sowie in Geräten der Unterhaltungselektronik vergleichsweise hoch liegen können (oft über 1.000 mg/kg) (siehe Messergebnisse zu Probennummern #16694-1, #16694-2, #16695-1, #16695-2 und #17199). In den Kunststoffen aus anderen untersuchten EAG liegen die Messergebnisse durchgängig deutlich unter 100 mg/kg (siehe Probennummern #16692-1, #16692-2, #16693-1, #16693-2, #16696-1, #16696-2, #16697-1, #16697-2).

Des Weiteren zeigen die Messergebnisse, dass Trennungsvorgänge in Recyclingprozessen, wie z.B. hier die Dichtentrennung, einen erheblichen Effekt auf die DecaBDE- sowie Bromkonzentrationen der Outputfraktionen haben können (siehe Messergebnisse zu Probennummern #17199, #17200, #17201) und daher grundsätzlich geeignet sind, DecaBDE-haltige (und allgemein BFR-haltige) Kunststoffe in Recyclingprozessen bis zu einem gewissen Grad zu separieren.

3.1.4.1.2 Abfallbehandlung

In folgender Abbildung ist der Entsorgungsweg von Kunststoffabfällen aus EAG in Deutschland grafisch dargestellt und im nachfolgenden beschrieben,

Abbildung 35: Mögliche Entsorgungswege für Kunststoffe aus EAG in Deutschland



Quelle: Eigene Darstellung

Gemäß einer Mitteilung der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall zur Umsetzung des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes mit Anforderungen an die Entsorgung von EAG soll für getrennt gesammelte EAG zuallererst bei einer Erstbehandlungsanlage, welche eine Vorbereitung zur Wiederverwendung durchführt (EBA VzW) geprüft werden, ob sie oder einzelne Bauteile der EAG einer Vorbereitung zur Wiederverwendung zugeführt werden können (LAGA_31a 2017, LAGA_31b 2018).

Im nächsten Schritt werden die EAG einer Erstbehandlung in einer Erstbehandlungsanlage zur Schadstoff- und Wertstoffseparierung (EBA SW) unterzogen. In der Praxis werden die EAG in der Regel manuell zerlegt oder in einer Schredderanlage zerkleinert. Wird eine manuelle Demontage durchgeführt, könnten durch Sortierung von Materialien sortenreine Fraktionen erzielt werden. Im Falle einer mechanischen Zerkleinerung werden durch geeignete Sortiertechnik, wie z.B. mechanischen Verfahren wie Windsichtung oder Magnetabscheidung, getrennte Fraktionen erzeugt (FE und NE Metalle, Glas, Kunststoffe, etc.). Ziel ist es, diese Fraktionen einer weiteren stofflichen Verwertung zuzuführen (UBA_21 2016). Dabei entstehende Kunststofffraktionen können separat weiterbehandelt werden. Die Separation kann mit dem Ziel erfolgen, verwertbare bzw. nicht verwertbare Kunststoffe zu separieren.

Eine Studie aus dem Jahr 2016 gibt folgende Entsorgungswege für Kunststoffabfälle aus EAG an (Consultic 2016):

Tabelle 28: Post-Consumer Kunststoffabfälle aus EAG und Entsorgungswege 2015 in (t)

Angaben	Abfallaufkommen	Werkstoffliche Verwertung	Rohstoffliche Verwertung	Energetische Verwertung	Beseitigung
Total	280.000	34.000	-	243.000	3.000
Prozentual	100 %	12 %	-	87 %	1 %

Quelle: (Consultic 2016)

Im Vergleich hierzu wurde in einer Studie für das UBA ein Kunststoffabfallaufkommen aus EAG von 180.000 t ermittelt (UBA_31 2018). Daher wird angenommen, dass in dem von Consultic angegebenen Abfallaufkommen (siehe Tabelle 28), ebenfalls Geräte mitbegriffen sind, welche beispielsweise über den Restmüll entsorgt werden, wodurch der Anteil der energetischen

Verwertung möglicherweise erhöht wird. Dennoch lässt sich auf Basis dieser Daten feststellen, dass der Großteil der Kunststoffabfälle einer energetischen Verwertung zugeführt wird.

Laut ElektroG müssen Kunststoffe aus getrennt gesammelten Altgeräten, welche bromierte Flammenschutzmittel enthalten, entfernt werden. In dem Gesetz finden sich aber keine Hinweise zu Grenzwerten oder Standardvorgehensweisen bezüglich der Identifikation und Analyse von DecaBDE oder anderen bromierten Substanzen.

Somit ist in vielen Fällen unklar, ob und in welcher Konzentration DecaBDE im Kunststoff vorhanden ist.

Technisch ist eine Abtrennung der bromhaltigen Kunststoffe bis zu einem gewissen Grad möglich (s.u.; in der Praxis findet die Trennung am häufigsten durch eine Dichteseparierung statt). Eine Zerstörung des bromierten Flammenschutzmittels findet auch bei der energetischen Verwertung statt, wie sie bei 87 % der Kunststoffabfälle der EAG angewandt wird.

Identifizierung und Separierung BFR-haltiger Kunststoffe aus getrennt gesammelten EAG

Die übliche Behandlung von Kunststoffen aus dem Elektronikschrott umfasst die manuelle Demontage oder die mechanische Behandlung in Schreddern. Das mechanische Zerkleinern wird in großen Metallschreddern oder Schreddern für die jeweiligen EAG-Kategorien durchgeführt. Um eine werkstoffliche Verwertung von EAG-Kunststoffen zu erreichen, müssen DecaBDE-haltige Kunststoffe von DecaBDE-freien (oder DecaBDE-armen) Kunststoffen getrennt werden. Die manuelle Demontage ermöglicht die manuelle Abtrennung einzelner Kunststoffteile. Schredder-Prozesse sind oft mit einem automatischen Separierungsprozess zur Sortierung in unterschiedliche Materialfraktionen (beispielsweise einer Kunststofffraktion) verbunden.

Einen praktischen Ansatz zur Umsetzung der Verpflichtung des ElektroG, BFR-haltige Kunststoffe aus getrennt gesammelten EAG zu entfernen, bietet das Europäische Komitee für elektrotechnische Normung (CENELEC). CENELEC legt für die Behandlung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten einen Konzentrationsgrenzwert für Brom fest, der als Indikator für den Gehalt an BFR verwendet wird (siehe CENELEC TS 50625 2016(CENELEC 2016)). Dieser Konzentrationsgrenzwert erfordert die Trennung von Kunststoffen aus dem Kunststoffrecyclingstrom aller Elektro- und Elektronikaltgeräte außer Großgeräten sowie Kühl- und Gefriergeräten, die eine Gesamtbromkonzentration von mehr als 2.000 mg/kg enthalten. Liegen keine Angaben zum Gehalt an BFR vor oder liegt die Konzentration über 2.000 mg/kg, muss die Kunststofffraktion gemäß den einschlägigen Rechtsvorschriften behandelt werden.

DecaBDE (C₁₂Br₁₀₀) besteht aus 83,3% Brom (w/w). Daher entspricht ein Bromgehalt von 2.000 mg/kg einem DecaBDE-Gehalt von 2.401 mg/kg unter der Annahme, dass DecaBDE die einzige bromierte Substanz im Kunststoff ist. Da verschiedene BFRs in EAG-Kunststoffen statistisch gefunden werden (TBBPA (36%), DecaBDE (22%), DBDPE (20%), BTBPE (9%) und OctaBDE (7%)) (siehe (Taverna et al. 2017)), lässt sich schließen, dass der DecaBDE- und der POP-BDE-Gehalt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen statistisch gefundenen BFRs bei einem Bromgehalt unter 2.000 mg/kg deutlich unter 1.000 mg/kg liegt (durchschnittlicher Gehalt <530 mg/kg⁴⁷ für DecaBDE und <700 mg/kg⁴⁸ für DecaBDE und OctaBDE).

Der abgetrennte bromreiche Anteil kann zur Zerstörung des DecaBDE Anteils in dafür zugelassenen Anlagen verbrannt werden. Der bromarme Anteil kann zur Herstellung von

⁴⁷ Berechnung: 2410 mg/kg x 22% entsprechen ~ 530 mg/kg DecaBDE

⁴⁸ Berechnung: 2410 mg / kg x (22%+7%) entsprechen ~ 700 mg/kg POP-BDEs

recycelten Kunststoffgranulaten verwendet werden. Da in der Praxis keine vollständige Abtrennung der BFR-haltigen Kunststoffe erfolgt, wird DecaBDE über recyceltem Material in neue Produkte verschleppt. Für das Schicksal des DecaBDE ist daher entscheidend, ob und in welchem Ausmaß BFR-haltige Kunststoffe aus EAG entfernt werden, und wie die BFR-haltige Fraktion behandelt wird.

Für die Europäische Ebene ist der Recyclingprozess für Kunststoffe aus EAG in einem aktuellen Bericht der Europäischen Kommission beschrieben (siehe insbesondere Kapitel 4.1.6.5 in (EC 2019)).

Den Angaben in dem Bericht zufolge wird nur ein kleiner Anteil der EAG manuell demontiert und die Kunststoffkomponenten werden manuell auf ihren Bromgehalt getestet und ggfs. nach CENELEC Standard (beschrieben in der Norm EN 50625-1) separiert. Der größte Teil der EAG wird nicht manuell demontiert und direkt in einer spezialisierten Recyclinganlage für EAG-Kunststoffe behandelt. Dort werden automatisierte Prozesse zur Identifizierung und Separierung bromhaltiger Kunststoffe angewendet. Kunststoffe mit einem Gehalt von >2.000 mg/kg werden als bromreiche Fraktion behandelt. Als Ergebnis der Sortiervorgänge sind ca. 8% der gesamten EAG-Kunststoffe der bromreichen und ca. 92% der bromarmen Fraktion zuzurechnen. Kunststoffe der bromreichen Fraktion werden typischerweise als Abfall verbrannt. Kunststoffe der bromarmen Fraktion werden typischerweise in Recyclingprozessen eingesetzt. Der erste Schritt im Recycling ist die Trennung der einzelnen Polymere. Die aus den EAG abgetrennten Polymere werden extrudiert und bei Bedarf mit Zuschlagsstoffen versetzt. Nicht recycelbare Fraktionen innerhalb der bromarmen Fraktion werden typischerweise als Abfall verbrannt (EC 2019).

Um eine stoffliche Verwertung von EAG-Kunststoffen zu erreichen, müssen DecaBDE-haltige und DecaBDE-freie Abfälle anschließend identifiziert und separiert werden. Es gibt verschiedene Methoden, um zwischen diesen beiden Fraktionen zu unterscheiden. Sie können nach Dichte und optischen Eigenschaften differenziert werden. Basierend auf diesen physikalischen Prinzipien können Kunststoffe, die BFRs enthalten, identifiziert und getrennt werden. Die Dichtentrennung ist auf EU-Ebene der am weitesten verbreitete Trennungsprozess. Da hier allgemein Kunststoffe abgetrennt werden, die eine höhere Dichte aufweisen, umfasst das abgetrennte Material auch andere schwerere Kunststoffe, die keine BFR enthalten. Zur Manuellen Abtrennung können „Negativlisten“ verwendet werden, die Komponenten von EAG bezeichnen die typischerweise BFR enthalten und die im Zuge der manuellen Demontage abgetrennt werden sollten.

Die relevanten Methoden zur Identifizierung von Brom oder DecaBDE in Kunststoffen (GC-MS und RFA) werden in einem aktuellen EU Bericht beschrieben und diskutiert (siehe Kapitel 6.2.1.1 in (EC 2019)). In dem Bericht wird zusammenfassend gefolgert, dass Screening-Verfahren zur Überprüfung, ob Kunststoff- oder Textilabfälle DecaBDE oberhalb von 200 mg/kg enthalten, verfügbar sind. Es gibt Standards für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und GC-MS, die für 1.000 mg Brom/kg validiert sind (IEC 62321-3-1:2013 2013) (IEC 62321-6:2015 2015). Da niedrigere abfallwirtschaftliche Konzentrationsgrenzen für DecaBDE in der Diskussion sind und da bestehende Standards regelmäßig angepasst werden, sollte im Zuge der Anpassungen eine Validierung der Standards für niedrigerer Konzentration angestrebt werden. Laut Expertenauskunft von der Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE (DKE) wird jedoch momentan an keinem neuen Standard gearbeitet (DKE 2019b).

Nach Angaben von EERA werden auf EU Ebene von insgesamt 1,2 Mio Tonnen Kunststoffen aus Elektroaltgeräten etwa 8% bromreiche Kunststoffe abgetrennt und verbrannt. Unter

zusätzlicher Berücksichtigung von EUROSTAT-Daten (auf der Basis vor Anwendung der neuen Berechnungsmethoden unter dem Durchführungsbeschluss der Kommission 2019/2193) ergibt sich, dass etwa dreiviertel der Gesamtmenge des Kunststoffs aus EAG stofflich verwertet werden (Bezugsjahr 2015; siehe (EC 2019)).

In der EU gibt es allerdings Anzeichen dafür, dass nur wenige EAG-Verwertungsanlagen bromhaltige Kunststoffe abtrennen, wie in den EU-Rechtsvorschriften gefordert. Es bestehen daher Zweifel, ob die Kapazität der europäischen EAG-Recyclinganlagen zur Trennung von bromhaltigen Kunststoffen derzeit ausreichend entwickelt ist (siehe (EC 2019)).

In Deutschland wurden im Jahr 2015 von insgesamt 280.000 Tonnen Kunststoffen aus Elektroaltgeräten nur 12% stofflich verwertet (siehe Tabelle 28), was im Vergleich zu den o.g. EU Daten (etwa 75%) vergleichsweise wenig erscheint. Über die Praxis zur Identifizierung und Separierung von bromhaltigen Kunststoffen in Deutschland (Wie weit erfolgt eine Abtrennung durch manuelle Identifizierung und Separierung bzw. durch automatisierte Verfahren? Wie wird dabei vorgegangen? Wie werden die Outputströme behandelt?) liegen gegenwärtig nur wenige konkrete Informationen vor.

Die Messergebnisse aus dem vorliegenden Forschungsvorhaben zeigen, dass die Dichtentrennung in der industriellen Praxis, einen erheblichen Effekt auf die DecaBDE- sowie Bromkonzentrationen der Outputfraktionen haben können (siehe Tabelle 27) und daher grundsätzlich geeignet sind, DecaBDE-haltige (und allgemein BFR-haltige) Kunststoffe in Recyclingprozessen bis zu einem gewissen Grad zu separieren.

Ebenso sind industriell verfügbare optische Verfahren zur Identifizierung und Separierung von BFR-haltigen Kunststoffen geeignet. (Hennebert et al. 2018) untersuchten die DecaBDE-Konzentration von in Frankreich gesammelten EAG, welche bekanntermaßen einen hohen Bromgehalt haben (Haushaltskleingeräte, Kathodenstrahlröhren und Flachbildschirme) mittels RFA-Verfahren zur Identifizierung und Separierung der BFR-haltigen Kunststoffe. Der geschredderte Abfallstrom wurde automatisch in einem RFA Verfahren nach dem Gesamtbromgehalt (Kriterium: > oder < 2000 mg/kg Br) getrennt. Die durchschnittliche DecaBDE-Konzentration im Eingangsstrom beider Jahre betrug 1.673 mg/kg. Nach der Sortierung betrugen die durchschnittlichen Konzentration 5,577 mg/kg in der bromreichen Fraktion und 335 mg/kg in der bromarmen Fraktion.

Andersson et al. untersuchten die Konzentration von Brom, DecaBDE und anderen regulierten BFR in Kunststoffrezyklaten aus verschiedenen Europäischen Kunststoffrecyclinganlagen, deren Input aus EAG- und ELV-Kunststoffen besteht (Andersson et al. 2019). Alle getesteten Kunststoffe wurden in Recyclinganlagen mit dichtebasierter Separierung zur Trennung der Polymere und zur Abtrennung der BFR-haltigen Kunststoffe behandelt. Die getesteten Kunststoffe (Schredderfraktionen und Regranulate) entstammen der bromarmen Fraktion (Dichte < 1,1 g/cm³) aus dem Recyclingprozess. Die insgesamt 54 Proben stammen aus Norwegen, der Slowakei, Österreich, dem Vereinigten Königreich, Schweden, Frankreich, den Niederlanden und Deutschland. Die Proben stammen entweder von EAG und/oder ELV. Weitere Details sind nicht bekannt. Proben aus dem Recycling von ELV stammen gemäß einer Tabelle aus dem Bericht nur aus dem Vereinigten Königreich und aus Deutschland. Die 2 Proben aus Deutschland stammen demzufolge ausschließlich von ELV. Das Herkunftsspektrum umfasst Materialien aus kleinen und großen Haushaltsgeräten, Fernsehern, Monitoren, Kühlschränken und verschiedenen Arten von ELV-Kunststoffen. 47 Proben enthielten Brom mit einer durchschnittlichen Konzentration von 377 mg/kg (Bestimmungsgrenze 50 mg/kg). Zwei Proben lagen über 1.000 mg/kg. Eine Verteilung der Proben zeigte jedoch, dass bei einer Großzahl der Proben (32) die Konzentration mit Werten zwischen 0 und 250 mg/kg deutlich niedriger lag.

PBDE wurden in 15 Proben gefunden, 14 davon enthielten DecaBDE (Bestimmungsgrenze nicht angegeben; niedrigste angegebene Konzentration 5,9 mg/kg) und 3 davon enthielten neben DecaBDE auch nonaBDE und octaBDE in nicht spezifizierten Konzentrationen. Die durchschnittliche DecaBDE-Konzentration beträgt 19 mg/kg, die maximale Konzentration, in einem PS-Rezyklat aus Österreich, 48 mg/kg. In den beiden Proben aus Deutschland waren weder Brom, DecaBDE noch andere PBDE oberhalb der Bestimmungsgrenzen enthalten (siehe (Andersson et al. 2019)).

Bezüglich der Verteilung der bromhaltigen Kunststoffpartikel im EAG-Kunststoffschredderstrom liegen Informationen aus einer vorläufigen Untersuchung aus Frankreich vor. Ein großer Teil dieser Kunststoffpartikel enthält der Untersuchung zufolge sehr wenig oder kein Brom und ist daher, sofern keine anderen bromierten Flammenschutzmittel oder andere Substanzen, welche eine schadlose Verwertung verhindert, enthalten sind, grundsätzlich für eine werkstoffliche Verwertung geeignet. Nur wenige Partikel sind stark bromhaltig (>2000 mg/kg). Vorläufige Ergebnisse einer Untersuchung mit einer Probe aus 289 Partikeln und einer geschätzten durchschnittlichen Bromkonzentration von 632 mg/kg, zeigen an, dass in 91% der Partikel innerhalb der Probe die Bromkonzentration unter 100 mg/kg lag. In 3,1% der Partikel (9 Partikel) lag die Bromkonzentration über 2.000 mg/kg. Diese 9 Partikel verursachen den Einschätzungen aus EU 2019b zufolge, annähernd 90% des gesamten Bromgehaltes der Probe (EC 2019).

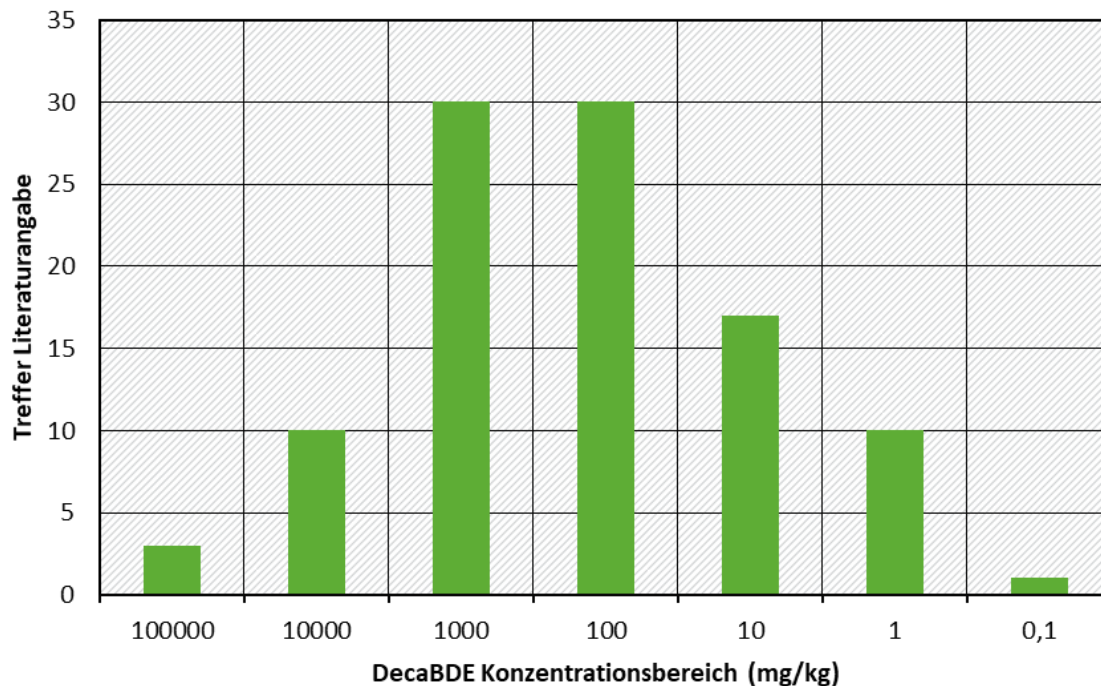
3.1.4.1.3 Stoff- und Materialflüsse

Bei der Betrachtung der in der Literatur beschriebenen Konzentrationen, sowie der Konzentrationen der Probenahmen, zeigt sich ein inhomogenes Bild. So ist der Konzentrationsbereich mit wenigen bis Hunderttausend mg/kg sehr weit. Trotzdem soll, im Rahmen dieses Projekts, ein Konzentrationswert als gegenwärtig beste Einschätzung (engl. „*best estimate*“) gefunden werden. Mit Hilfe dieses Wertes soll der Stofffluss für Deutschland realistisch eingeschätzt werden.

In einem ersten Schritt wurden alle genannten Konzentrationen in einer Excel-Tabelle gesammelt. Im Detail umfasst dies umfassende Literaturrecherchen nach (NO_EA 2016, Hennebert et al. 2018, Swerea_IVF_AB 2018, EC 2019). (Taverna et al. 2017) wurde miteinbezogen. Wichtig ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, dass bei einer Vielzahl der Quellen Konzentrationsbereiche genannt werden. In diesen Fällen wurde, gemäß dem Vorsorgeprinzip, die höchste Konzentration in die weitere Berechnung einbezogen. Des Weiteren wurden nur Daten aus der dem Europäische Wirtschaftsraum (EWR) betrachtet.

Insgesamt werden 101 Konzentrationen aus Literaturquellen inklusive der Messwerte aus der Beprobung betrachtet (siehe separates Anhangsdokument in Anhang C). Um einen Überblick über deren Verteilung zu geben wurden die Werte in dem nachfolgenden Säulendiagramm (Abbildung 37) nach Konzentrationsbereichen sortiert (jeweils in mg/kg: ≥ 100.000 , ≥ 10.000 , ≥ 1.000 , ≥ 100 , ≥ 10 , ≥ 1 , ≥ 0.1). Die Treffer, also die einzelne Nennung in dem jeweiligen Bereich, werden gegen die Konzentrationsbereiche aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Mehrheit der in der Literatur genannten Konzentrationen in dem Bereich zwischen 100-1.000 mg/kg liegt. Ein realistischer Konzentrationswert für den Stoff- bzw. den Materialfluss sollte demnach in diesem Bereich liegen.

Abbildung 36: Verteilungsanalyse der in der Literatur gefundenen DecaBDE-Konzentrationswerte in EAG.



Quelle: Eigene Darstellung

Um den Wert noch weiter einzugrenzen, wurde anschließend der Median gebildet. Vier Literaturwerte wurden für die Berechnung der Konzentration ausgeschlossen, da diese die Konzentration in Artikeln oder Materialwerte darstellen. Diese sind nicht in Abbildung 36 dargestellt. Dadurch ergab sich ein Wert von 610 mg/kg. Der Wert liegt in dem durch die Verteilungsanalyse gefundenen Intervall von 100-1.000 mg/kg, in dem auch die meisten Literaturtreffer zu finden sind und wird in die weitere Berechnung mit einbezogen. Aufgrund der Vorgehensweise zur Ermittlung des Durchschnittswertes von 610 mg/kg (Maximalwerte bei Konzentrationsbereichen; keine Berücksichtigung von „Nicht-Nachweisen“) dürfte der Wert von 610 mg/kg eher höher als eine tatsächliche Durchschnittskonzentration liegen. Dieser kann auch durch den sogenannten „Positive Results Bias“, verursacht werden. Dieser thematisiert die fehlenden Publikationen, welche negative oder Nullresultate beschreiben und daher zu einer potentiellen Überschätzung der Ergebnisse führt.

Nachfolgend ist in Abbildung 37 die Abschätzung des Materialflusses von EAG in Deutschland für das Jahr 2015 gezeigt. Generell muss jedoch die mangelnde Datenlage zu Abfällen aus EAG-Kunststoffen und deren Verwertungsweg bei Kunststoffen aus EAG angesprochen werden.

Die verwendeten Angaben zur Abfallmenge basieren auf Daten vom UBA (UBA_31 2018). Diese gaben den Anteil an Kunststoffabfällen aus EAG für 2013 mit 180.000 t an. Dieser Wert basiert auf den von Baxter et al. angegebenen Kunststoffanteilen in EAG, welche zwischen 5 und 20 % je nach EAG liegen (Baxter et al. 2014). UBA-Experten gehen, basierend auf denselben Kunststoffanteilen, von einem Wert von 124.781 t für 2016 aus (UBA 2019). Abweichende Werte zu den Anteilen an Kunststoff in EAG liefern die UBA-Studien UBA_70 (2017) und UBA_65 (2016) mit durchschnittlich höheren Konzentrationen (5 % bis 73 %). Unter der Verwendung von mittleren Kunststoffanteilen, basierend auf Baxter et al. (2014), und den UBA-Studien (UBA_65 (2016), UBA_70 (2017)) für die jeweiligen EAG-Kategorien, ergibt sich ein Wert von etwa 173.000 t für das Jahr 2016. Dieser Wert liegt also in einem ähnlichen Bereich wie der in der o.g. Studie ermittelte Wert von 180.000 t für das Jahr 2013. (UBA_31 2018).

Des Weiteren publiziert die „stiftung elektro-altgeräte register“ Jahres-Statistik-Mitteilung gemäß Artikel 16 Abs. 5 der WEEE-Richtlinie zu den Input- und Outputmenge der von Herstellern in Verkehr gebrachten (Input) und zurückgenommenen (Output) Geräten (b2cb) und den Angaben zu Geräten, welche in privaten Haushalten genutzt werden (b2c). Die Outputmengen sind in der folgenden Tabelle 29 für 2015 dargestellt.

Tabelle 29: Jahres-Statistik-Mitteilung gemäß Artikel 16 Abs. 5 der WEEE-Richtlinie für 2015

Kategorie		Hersteller			Vertreiber	örE	Gesamt
		b2b Output	b2c Output (AHK)	b2c Output (ER)	Output	Output (EV)	
1	Haushaltsgroßgeräte	863	95.934	21.634	32.755	119.417	270.603
2	Haushaltskleingeräte	51	6.515	338	1.439	66.601	74.944
3	IT- und Telekommunikationsgeräte	13.931	15.764	351	1.018	76.166	107.230
4	Geräte der Unterhaltungselektronik	15	17.782	880	2.206	99.274	120.157
5	Beleuchtungskörper*	158	2.874	4.021	50	923	8.026
6	Elektrische und elektronische Werkzeuge	241	2.874	1.372	146	25.348	29.981
7	Spielzeug sowie Sport- und Freizeitgeräte	6.377	137	-	32	3.361	9.907
8	Medizinische Geräte	1.764	45	38	15	1.158	3.020
9	Überwachungs- und Kontrollinstrumente	548	58	2	12	1.185	1.805
10	Automatische Ausgabegeräte	3.355	9	-	19	1.201	4.584
Gesamt		27.303	141.992	28.636	37.692	394.634	630.257

b2b: von den Herstellern in Verkehr gebrachten (Input) und zurückgenommenen (Output) b2b-Geräte aufgeführt

b2c: Angaben zu Geräten, die in privaten Haushalten genutzt werden können dargestellt

AHK: Mengen, die im Rahmen der Abholkoordination der stiftung ear von Herstellern abgeholt und verwertet wurden

ER: Mengen, die auf dem Weg sog. Eigenrücknahmen von Herstellern freiwillig zurückgenommen wurden

Vertreiber: Menge der von Vertreibern zurückgenommen Altgeräte

EV: Menge der von öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträgern in Folge von Optierung selbst verwerteten Altgeräte

örE: öffentlich-rechtliche Entsorgungsträger

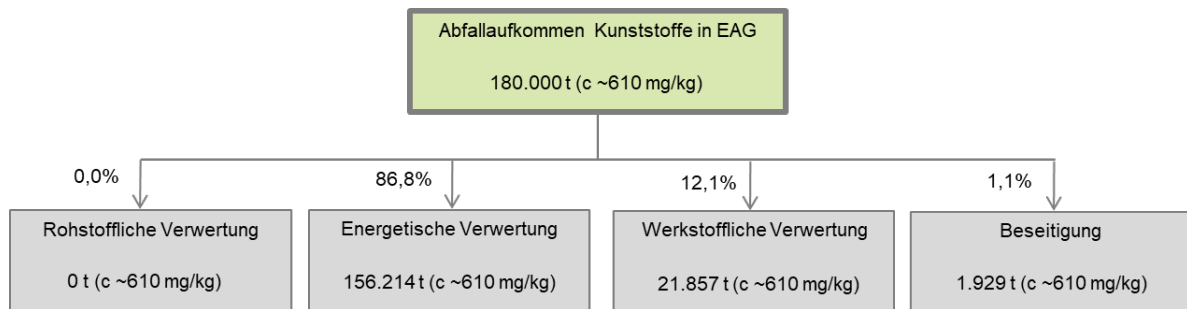
Quelle: (stiftung elektro-altgeräte register 2019)

Basierend auf den von der stiftung elektro-altgeräte register publizierten Werten, unter Anwendung mittlerer Kunststoffanteile, basierend auf Baxter et al. (2014) den UBA-Studien (UBA_65 (2016), UBA_70 (2017)) für die jeweilige Kategorien, ergibt sich eine Gesamtkunststoffmenge von 147.737,29 t für das Jahr 2015. Consultic verwendet eine Kunststoffabfallmenge von 280.000 t für 2015, diese beinhaltet jedoch vermutlich EAG welche über den Restmüll entsorgt wurden (Consultic 2016).

In Anbetracht der verschiedenen Literaturwerte wird ein Abfallaufkommen von 180.000 t für 2015, durch die verschiedenen Angaben zu den Kunststoffanteilen, als plausibel erachtet. Hinsichtlich der Entsorgungswege sind kaum Informationen verfügbar. Deshalb dienen die von Consultic genannten Werte als Ausgangspunkt für die prozentuelle Berechnung der Entsorgungswege (Consultic 2016). Wie weit die verschiedenen Gruppen (bzw. damaligen Kategorien) der WEEE-Richtlinie und die darin enthaltenen Kunststoffe tatsächlich einem Schredderprozess zugeführt werden und in welchem Maß Kunststoffe aus diesen zurückgewonnen werden ist jedoch unklar.

Da keine verlässlichen Informationen zum Ausmaß der Abtrennung von bromhaltigen Kunststoffen in Deutschland vorliegen, wird der Materialfluss vereinfachend so dargestellt, als würde keine Abtrennung stattfinden. Dementsprechend ist die DecaBDE-Konzentration gleich verteilt dargestellt. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Konzentration in der Behandlungsoption „werkstoffliche Verwertung“ in der Realität niedriger sind, da hier vorwiegend bromarme Kunststofffraktionen behandelt werden sollten. Dagegen sind die Konzentrationen in der Behandlungsoption „energetische Verwertung“ in der Realität höher, da hier vorwiegend bromreiche Kunststofffraktionen verwertet werden sollten.

Abbildung 37: Abschätzung Materialfluss von Kunststoffen in EAG für Deutschland im Jahr 2015



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Consultic (2016), UBA_31 (2018)

Die Betrachtung des Abfallaufkommens von EAG-Kunststoffen zeigt, basierend auf den Daten von Consultic (2016), dass ca. 87 % der energetischen Verwertung zugeführt werden. Im Jahr 2015 machte dies insgesamt 156.240 t aus. Nur ein geringer Anteil wird werkstofflich verwertet (12,1 %, entspricht 21.780 t) und so wiederverwendet. 1,1 %, 1.980 t werden beseitigt. Consultic geht hier von einer Ablagerung auf Deponien aus (Consultic 2016).

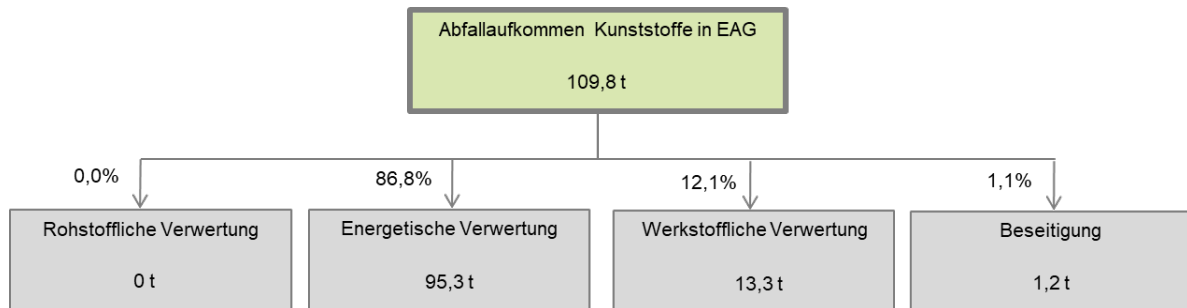
Eine Ablagerung auf Deponien von Kunststoffen ist in Deutschland seit 2005 und dem Inkrafttreten der Deponieverordnung durch das Verbot der Deponierung unvorbehandelter Abfälle nicht mehr zulässig (UBA_65 2016). Die Angabe kann jedoch auf Abfälle mit einem geringen Kunststoffanteil zurückzuführen sein, da hierbei ein TOC von <1 bis <6 Masse%, abhängig nach Deponieklasse, erlaubt ist. Aufbauend auf eine Vorgängerstudie von Consultic und Informationen des Umweltbundesamt, wird davon ausgegangen, dass diese Kunststoffabfälle zu geringen Anteilen in Aufbereitungsabfällen aus der mechanischen Abfallbehandlungsanlagen enthalten waren (Consultic 2014, UBA_65 2016, UBA 2018b).

Bei geeigneter thermischer Verwertung wird der DecaBDE-Anteil der EAG-Kunststoffe zerstört, wohingegen das DecaBDE weder in der werkstofflichen Verwertung noch bei der Beseitigung mittels Deponierung zerstört oder irreversibel umgewandelt wird.

In Abbildung 38 ist die median-basierte Abschätzung des Stoffflusses für DecaBDE in EAG-Kunststoffen in Deutschland für 2015 gezeigt. Wie bereits erläutert, wurde für die Abschätzung der errechnete Medianwert zu Hilfe genommen. Wenn angenommen wird, dass DecaBDE mit

einer Konzentration von 610 mg/kg in EAG-Kunststoffen vorliegt und der Abfall zu 87 % energetisch verwertet wird, so werden auf diesem Wege ca. 95,3 t DecaBDE verwertet. Zudem werden ca. 13,3 t DecaBDE werkstofflich verwertet und ca. 1,2 t anderweitig beseitigt.

Abbildung 38: Abschätzung Stofffluss für DecaBDE in Kunststoffen von EAG in Deutschland in 2015



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (Consultic 2016)

Der Stoffflussabschätzung zufolge wird der Großteil des DecaBDE (86,8% bzw. 95,3 t) im Abfallaufkommen zerstört. Dennoch wird ein nicht unerheblicher Anteil potentiell nicht zerstört, da er in Kunststoffen recycelt wird (12,1% bzw. 13,3 t) oder deponiert wird (1,1% bzw. 1,2 t).

Wie bereits beschrieben ist in der Realität von einer geringeren DecaBDE-Konzentration als 610 mg/kg in EAG auszugehen, da Maximalwerte und keine „Nicht-Nachweise“ für die Medianbildung betrachtet wurden. In einer Studie des BAFU zu Stoffflüssen in der Schweiz würde für DecaBDE ein Mittelwert von 390 mg/kg aus 220 Tonnen repräsentativen EAG-Kunststoffgemischs für 2011 ermittelt (Taverna et al. 2017). Ein ähnlicher DecaBDE-Konzentrationswert könnte auch für Deutschland angenommen werden. Ausgehend von dieser Konzentration würde ein geringerer Anteil von ca. 9 t DecaBDE in die werkstoffliche Verwertung und ca. 1 t in die Beseitigung eingehen.

Theoretisch könnte, je nach dem Grad der Abtrennung der BFR-haltiger Kunststoffe in den in Deutschland angewandten EAG-Recyclingprozessen, der nicht zerstörte Anteil auch niedriger liegen. Bei einer hypothetischen DecaBDE-Konzentration von 219 mg/kg, in Anlehnung an die Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in Schredderfraktionen der Altautoaufbereitung und der Elektroaltgeräteverwertung (siehe Tabelle 27), würde der nicht zerstörte Anteil in der werkstofflichen Verwertung ca. 4,8 t betragen. Geht man von einer hypothetischen DecaBDE Konzentration von nur 19 mg/kg in den Rezyklaten aus (siehe (Andersson et al. 2019)), würde der nicht zerstörte Anteil nur noch bei lediglich ca. 0,4 t liegen. Innerhalb Deutschlands gibt es nach dem Kenntnisstand des Projektteams jedoch nur eine Anlage, welche eine dichte-basierte Abtrennung von bromhaltigen EAG-Kunststoffen im industriellen Maßstab vornimmt. In dieser Anlage wird nur ein Bruchteil des in Deutschland anfallenden EAG-Kunststoffs verarbeitet. Wie hoch der Anteil der Abtrennung von BFR-haltigen Kunststoffen aus EAG-Kunststoffen in Deutschland ist, ist nicht bekannt. In Ermangelung weiterführender Information wird daher auf die Darstellung eines angepassten Stoff- und Materialflusses mit einer Separierung der BFR-haltigen Kunststofffraktion verzichtet.

Der derzeit recycelte Anteil an EAG-Kunststoffen ist ebenfalls nicht bekannt. Eine Studie geht von einem theoretischen Kunststoffrecyclingpotential, nach der Separation der bromierten Flammenschutzmittel-Kunststoffe oberhalb der gesetzlichen Angaben, von ca. 120.000 t aus (UBA_31 2018). Dies würde beim abgebildeten Stofffluss ca. 67 % des Gesamtkunststoffaufkommens aus EAG entsprechen. Angesichts des geringen Anteiles von ca. 12 %, welcher momentan einer werkstofflichen Verwertung zugeführt wird, könnte das theoretische Potential dementsprechend weiter erhöht werden.

3.1.4.2 Altfahrzeuge (ELV)

3.1.4.2.1 Hintergrundinformationen

Allgemeines

Flammschutzmittel befinden sich besonders in Kunststoffen im Fahrzeuginnenraum (UBA_100 2017). DecaBDE befindet sich in Fahrzeugen beispielsweise in Hartkunststoff (z.B. ABS, HIPS), Elektronikkomponenten/-gehäusen und Textilien (Sitze) (UBA_100 2017).

Im Durchschnitt bestehen etwa 9 bis 12 % eines Fahrzeuggewichts aus Kunststoff, das entspricht etwa 150 bis 180 kg. Hiervon sind etwa 20 % Kunststoffverbundmaterial, d. h. Kunststoff, vermischt mit anderen Materialien, die von Hand nicht zu trennen sind (EC 2011) . Wie bei EAG kann ein einzelnes Fahrzeug eine Reihe von Kunststoffkomponenten enthalten, die unterschiedliche Mengen an kommerziellen PBDE-Formulierungen enthalten (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). C-DecaBDE wird im Automobilsektor in folgenden Teilen angewendet:

- ▶ Stoff (in dem c-DecaBDE in die Rückseitenbeschichtung des Erzeugnisses eingekapselt ist)
- ▶ Hinterdeck
- ▶ Polsterung
- ▶ Dachhimmel
- ▶ Sonnenblende
- ▶ Kopfstütze
- ▶ Verkleidung
- ▶ Verstärkte Kunststoffe
 - Instrumententafel
 - Innenverkleidung
- ▶ Unter der Motorhaube oder dem Armaturenbrett
 - Klemmen /Sicherungsblöcke
 - Kabel für hohe Stromstärken & Kabelummantelung (Zündkerze)
- ▶ Elektro- und Elektronikgeräte
 - Batteriefach und -ablage
 - Motorsteuerung
 - Elektrische Anschlüsse
 - Komponenten in Radio-, GPS und Computersystemen

In einer Studie des Umweltbundesamtes von 2017 wurden PBDE-Gehalte in Schredderrückständen untersucht (UBA_15 2020). Es erfolgten Mono-Schredderversuche mit

Altfahrzeugen an zwei Schredderanlagen und es wurde differenziert zwischen der „rohen“ Schredderleichtfraktion (SLF) < 180 mm und der „feinen“ Schredderschwerfraktion (SSF) < 2 bzw. 18 mm. Es wurden jeweils drei Mischproben mit Doppelbestimmung untersucht. Jedoch stellen die Ergebnisse nur erste Anhaltspunkte dar, denn die Bestimmung von DecaBDE-Gehalten liefert nach wie vor keine hohe Datenqualität, da die DecaBDE-Analytik nicht immer nach den gleichen Standards durchgeführt wird. Weiterhin sind die Probenahme und Analytik aufgrund der Heterogenität der Schredderfraktionen nicht repräsentativ.

Aktivitätsdaten

In 2016 wurden laut (BMU_und_UBA 2018) 424.518 t an Altfahrzeugen in Deutschland angenommen. Davon stammen 4.405 t aus dem Ausland ⁴⁹. Diese Altfahrzeuge wurden in insgesamt 1.153 Demontagebetrieben angenommen. Insgesamt wurden 2016 89,3 % der Altfahrzeuge wiederverwendet und recycelt, wohingegen die Gesamt-Verwertungsquote bei 98 % lag. Damit wurden die EU-weit ab 2015 geltenden Zielwerte von 85 % (Wiederverwendung und Recycling) bzw. 95 % (Wiederverwendung und Verwertung) übertroffen. Faulstich et al. gehen von einem Kunststoffanteil von etwa 16 % in ELV aus, welche derzeit in die Verwertung gehen (Faulstich et al. 2018). Der tatsächliche Anteil von Kunststoffen zur Wiederverwendung bzw. zum Recycling, laut Angaben des Statistischen Bundesamtes (Abfallschlüssel 16 01 19 Kunststoffe), liegt jedoch weit unter diesen Werten (Destatis 2018).

Die Automobilindustrie hat Fortschritte in Richtung Substitution und Eliminierung von c-DecaBDE gemacht (UNEP/POPS/POPRC.12/INF/9 2016). Während die Automobilhersteller in einigen Regionen, darunter auch die Mitgliedsunternehmen der European Automobile Manufacturers Association (ACEA), die Verwendung von DecaBDE bereits eingestellt haben, sind andere noch dabei DecaBDE zu substituieren. Beim 11. Treffen des POPRC gaben die 15 europäischen Automobilhersteller von ACEA bekannt, dass sie DecaBDE spätestens Mitte 2018 für bereits in der Produktion befindliche Fahrzeuge und für die in Entwicklung befindlichen neuen Modelle auslaufen lassen. Die Substitution in älteren Ersatzteilen, bzw. Teile für Autos, die nicht mehr in Massenproduktion sind, wird nicht durchgeführt. In Kanada und den Vereinigten Staaten läuft die Verwendung von DecaBDE seit einigen Jahren schrittweise aus. Die Mitglieder der Canadian Vehicle Manufacturers 'Association (CVMA) haben angegeben, dass sie mindestens fünf Jahre benötigen, d.h. einen vollständigen Designzyklus, um einen Stoff für alle Anwendungen in neuen Fahrzeugmodellen zu eliminieren (UNEP/POPS/POPRC.12/INF/9 2016).

Die Hauptquellen für c-DecaBDE in Automobilanwendungen waren die Rückenbeschichtungen von Textilien und Schrumpfschläuche in Kabelbäumen. Laut europäischen Automobilherstellern wurden diese Anwendungen bereits eingestellt. Verbleibende Verwendungen, für die eine Ausnahmeregelung nach dem Stockholmer Übereinkommen gilt, sind in Annex A des Stockholmer Übereinkommens aufgeführt und sind in der Neufassung der EU POP-Verordnung für die EU gesetzlich geregelt (siehe Kapitel 3.1.2.2). (UNEP/CHW.13/INF/14 2017)

Das durchschnittliche Alter von Altfahrzeugen beträgt 15 bis 20 Jahre (Öko-Institut 2018).

Konzentrationen

⁴⁹ „Aufgrund des geringen Importanteils von einem Prozent wurde auf einen „Korrekturfaktor“ zum Herausrechnen der aus dem Ausland angenommenen Altfahrzeuge verzichtet, da ein solcher die Höhe der Gesamt-Verwertungsquote lediglich um 0,07 % verringern würde“ BMU_und_UBA (2018): Jahresbericht über die Altfahrzeug-Verwertungsquoten in Deutschland im Jahr 2016 nach Art. 7 Abs. 2 der Altfahrzeug-Richtlinie 2000/53/EG. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit und Umweltbundesamt. .

Informationen aus der Literatur

PBDE-haltige Kunststoffe befinden sich in der Schredderfraktion bei der Wiederaufarbeitung von ELV (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). Schredderrückstände von Kraftfahrzeugen (ASR) bestehen aus allem, was nach der Rückgewinnung von Metallen, aus geschredderten Autos übrigbleibt. Typischerweise bestehen die Schredderrückstände aus Kunststoff, Gummi, Schaum, Glas, nicht wiedergewonnenem Metall (z. B. Kupferdraht, beschichtetes Metall), Steinen, Schlamm, Filz und Fasern, Holz, Wasser und allgemeinem Straßenschmutz und machen ungefähr 20-25 % des ursprünglichen Autogewichts aus. Schredderrückstände von Kraftfahrzeugen werden üblicherweise in die Schredderleichtfraktion (SLF; < 180 mm) die etwa 10 bis 24 % des wiedergewonnenen Kunststoffs enthält und in die Schredderschwerfraktion (SSF), die nur 2 bis 8 % der gewonnenen Kunststoffe enthält, getrennt (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Anhang C (siehe separates Anhangsdokument) bietet einen umfassenden Überblick über die DecaBDE-Konzentrationswerte, welche in Altfahrzeugen und Abfällen gemessen wurden. Die höchsten Konzentrationen im Bereich der Materialien findet man vor allem in Sitzbezügen, die in den 1990er Jahren hergestellt wurden. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass viele der untersuchten Fahrzeugteile/-materialien kein oder nur in einigen Fällen DecaBDE enthalten. Die in der Literatur gefundenen DecaBDE-Konzentrationen in ASR betragen bis zu 3.915 mg/kg (Mittelwert 2.163 mg/kg). Gemessene DecaBDE Konzentrationen sind in den Schredderrückständen mit gemischten Kunststoffen und Kunststoffen mit mittlerer und hoher Dichte höher als in Fraktionen mit gemischten Leichtkunststoffen (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

DecaBDE Werte in SLF und SSF gemischter Proben, aus insgesamt 201 Altfahrzeugen aus Irland, betrugen 3,5 bzw. 2,55 mg/kg (ELVES 2016).

In einer Studie der schwedischen Umweltbehörde wurden 54 Proben recycelter Kunststoffe, welche in Recyclinganlagen verarbeitet wurden (PE, PP, ABS und PS) auf regulierte Chemikalien untersucht. Das Plastik stammte von EAG und ELV, welches europaweit gesammelt wurde. Allein in Vereinigten Königreich wurden DecaBDE in PS aus ELV/EAG mit 13 mg/kg gemessen. Innerhalb der zwei PP-Proben aus Deutschland aus ELV wurde kein DecaBDE oberhalb der Bestimmungsgrenze (LOQ) nachgewiesen (Andersson et al. 2019).

Swerea 2018 analysierten bestimmte ASR-Fraktionen. Alle untersuchten Fraktionen haben eine Dichte von <1,1 g/cm³ und einen DecaBDE-Gehalt von meist deutlich unter 200 mg/kg (siehe (Swerea_IVF_AB 2018)).

Neuere Messungen von bestimmten ASR Fraktionen ergaben, dass die DecaBDE-Gehalte in Schreddergranulat mit einer Dichte <1,1 g/cm³ und Schredder-Fluff unter 50 mg/kg, und die Summe der PBDEs (einschließlich DecaBDE) unter 200 mg/kg liegen (siehe (Öko-Institut 2018)).

Laut einer japanischen Studie gibt es einen signifikanten Unterschied in DecaBDE Konzentrationen in ASR von Altautos aus dem japanischen Markt zwischen Autos, die vor 1996 hergestellt wurden und Autos, die nach 2000 hergestellt wurden. Während die ASR von Altautos vor 1996 einen Mittelwert von 406 mg/kg und einen Höchstwert von 590 mg/kg enthalten, zeigt die ASR von Altautos nach 2000 einen Mittelwert von 123 mg/kg und einen Höchstgehalt von 180 mg/kg. Aufgrund der Gesetzgebung ist die verwendete Menge an c-DecaBDE gesunken (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). Die Daten zeigen einen abnehmenden Zeittrend für DecaBDE in ASR von ELV.

Einer aktuellen Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes sind weitere Konzentrationswerte von DecaBDE aus Altfahrzeugen zu entnehmen (UBA_15 2020). Messungen der SSF ergeben

jeweils Mittelwerte von unter 10 mg/kg und 410 mg/kg. Messungen der SLF ergeben jeweils Mittelwerte von 77 mg/kg und 1.400 mg/kg.

Die durchschnittlichen DecaBDE-Konzentrationen in ASR liegen jedoch gewöhnlich im Bereich zwischen 2 und 410 mg/kg.

Messergebnisse aus dem vorliegenden Forschungsvorhaben

In einer Mischprobe der SLF, welche im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersucht wurden, wurde eine Konzentration von 12 mg/kg DecaBDE gemessen (siehe Probe #17228 der durchgeführten Messungen im Rahmen dieses Forschungsprojekts Tabelle 30).

Der gemessene Wert liegt eher im unteren Bereich der aus der Literatur verfügbaren Messwerte. Er bestätigt jedoch, dass DecaBDE in aktuell anfallenden Schredderleichtfraktionen aus der Altautoverwertung enthalten ist (UNEP/POPS/POPRC.12/INF/9 2016).

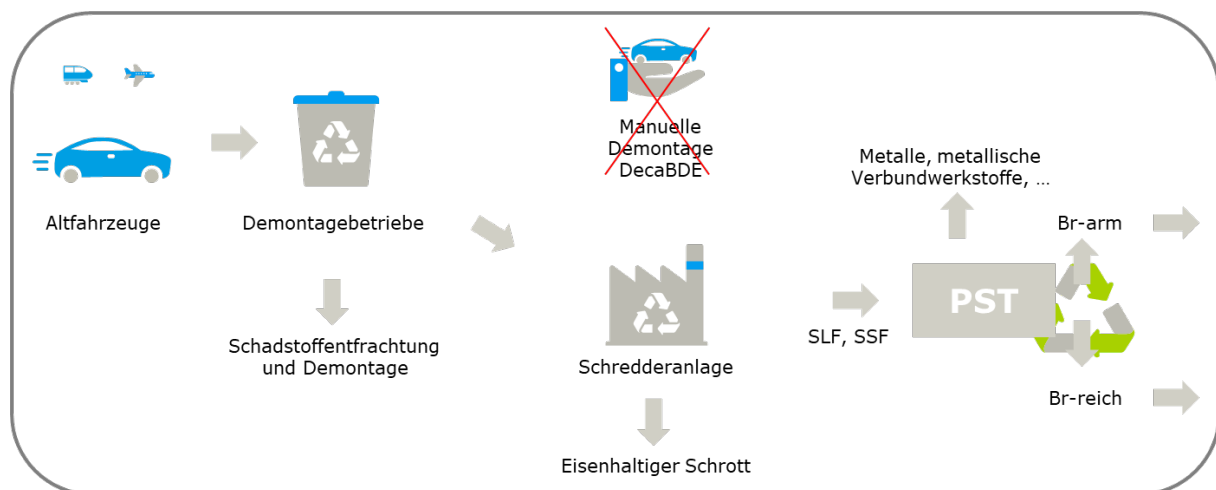
3.1.4.2.2 Abfallbehandlung (ELV)

Schadstoffentfrachtung und Demontage

Die Richtlinie 2000/53/EG über Altfahrzeuge regelt die Demontage und die Schadstoffentfrachtung von ELVs insbesondere in Artikel 6 (3). Gefährliche Stoffe und Komponenten sind selektiv zu entfernen und zu trennen, um nachfolgende Schredderabfälle nicht zu verunreinigen. Spezifische Komponenten einschließlich Batterien und Flüssiggastanks, explosionsfähiger Bauteile, spezifische Flüssigkeiten und quecksilberhaltige Bauteile sind zu entfernen.

In folgender Abbildung sind die Schritte der Abfallbehandlung grafisch aufbereitet dargestellt. Sie geben einen ersten Überblick über die Demontage und die weiteren Schritte welche nachfolgenden erläutert werden.

Abbildung 39: Mögliche Entsorgungswege für ELV in Deutschland



Quelle: Eigene Darstellung

Während der Demontage können wertvolle und wiederverwendbare Teile für die Herstellung oder Wiederaufarbeitung entfernt werden. Gemäß Anhang 2 der Studie zur Untersuchung der Kosten und Nutzen der Altfahrzeugrichtlinie der Europäischen Kommission waren die am häufigsten wiederverwendeten Gegenstände bei Demontagebetrieben Räder (Stahl/Legierung), Motoren, Getriebe, Ersatzteile (z.B. Vergaser), Reifen und Kühler (GHK 2006). Die selektive Demontage von DecaBDE-haltigen Komponenten wird aus zwei Gründen als nicht möglich

erachtet: (1) In der Regel können den Demontagebetriebe keine detaillierten Informationen über DecaBDE-haltige Teile, zur Verfügung gestellt werden; (2) wäre es ein zu komplexer und zeitaufwendiger Prozess (Öko-Institut 2018). Daher wird manuelle Demontage, vor allem mit dem Ziel Kunststoffe zurückzugewinnen, als unwahrscheinlich angesehen.

Schreddern und Sortieren

Laut (BMU_und_UBA 2018) fielen 2016 beim Schreddern von Altfahrzeugen in Deutschland ca. 321.000 t Werkstoffe an (Metalle sind hierbei nur anteilig berücksichtigt).

Unterteilt werden diese Schredderabfälle in eisenhaltigen Schrott, die Schredderleichtfraktion (SLF) sowie nichteisenhaltige Werkstoffe (Schredderschwerfraktion (SSF)). Ca. 66,8 % der Abfälle sind dabei eisenhaltigem Schrott zuzuordnen, 22,7 % der SLF und 10,4 % der SSF (BMU_und_UBA 2018). Kunststoffe werden nur in geringem Ausmaß vor dem Schreddern separiert und der kunststoffverarbeitenden Industrie zugeführt (UBA_15 2020).

Eisenhaltiger Schrott wie auch teilweise die Abfälle der SSF werden vollständig einem Recycling zugeführt. Die 72.900 t der SLF werden dabei zu ca. 55 % recycelt. Die restlichen Abfälle werden der energetischen Verwertung (38%) zugeführt oder beseitigt (7%) (BMU_und_UBA 2018).

In der UBA-Studie zur „Evaluierung und Fortschreibung der Methodik zur Ermittlung der Altfahrzeugverwertungsquoten durch Schredderversuche unter der EG-Altfahrzeugrichtlinie 2000/53/EG“, wurden Literaturquellen und die Schredderoutputfraktionen (Gew.-%) zweier Schredderunternehmen verglichen. Dabei wurde festgehalten, dass Kunststoffe wie etwa PP, PE, ABS, PET oder PUR überwiegend in der SLF verbleiben und nur in geringeren Mengen in der SSF vorkommen (UBA_15 2020). Der Anteil an Kunststoff und Elastomeren in der SSF wurde mit Werten zwischen 3,62 % und 21,88 % angegeben. Für die SLF kann ein Mittelwert von 69,2 % für den Kunststoffanteil aus der Studie, basieren auf der Outputfraktion und Literaturquellen, abgeleitet werden. Generell werden Kunststoffe aus dem Schredderprozess überwiegend einer energetischen Verwendung zugeführt (UBA_15 2020).

Allgemeingültige Aussagen zu den tatsächlichen Kunststoffmengen sind jedoch schwer zu tätigen, da die stoffliche Zusammensetzung der Fraktionen stark von der Art des Ausgangsmaterials sowie von der Art der Windsichtung abhängig ist (UBA_21 2016).

Post-Schredder Technik

Post-Schredder-Techniken (PST) ermöglichen die Trennung der SSF in mehrere Fraktionen zur Weiterverarbeitung. Laut Martens ergeben sich folgende Fraktionen: Metalle (direkt wiederverwendbar, Eisen, Aluminium, Kupfer, Stahl), metallische Verbundwerkstoffe, Kunststoffe, Ersatzbrennstoffe (Martens 2011).

Im Bereich der Abfallwirtschaft ist die SLF der anspruchsvollste Teil der ASR. Aufgrund des hohen organischen Anteils und der Toxizität wird die SLF in vielen Ländern als gefährlicher Abfall eingestuft (Kanari 2003). Die Toxizität wurde in zwei Studien durch Schwermetalle verursacht (BMNT 2018) (Sachsen-Anhalt 2013). In einer Messung des Schredderabfall (Abfallart 19 10 03* - Schredderleichtfraktionen und Staub, die gefährliche Stoffe enthalten) des Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt wurden die Grenzwerte für Blei und Nickel in allen und für Zink in einer Proben überschritten (Sachsen-Anhalt 2013). Die Ablagerung von SLF ohne Vorbehandlung ist in einigen EU-Mitgliedstaaten, z.B. in Deutschland und den Niederlanden, auf Deponien verboten. Grundsätzlich werden Schredderrückstände vor bestimmten Verarbeitungsschritten nicht abgelagert. Aufgrund des hohen Kunststoffanteils ist die stoffliche oder energetische Verwertung die bevorzugte Behandlungsoption für die SLF (Martens 2011).

Um die Vielfalt der Materialien innerhalb der SLF zu trennen, stehen verschiedene Technologien zur Verfügung. Einfache Methoden von PST beinhalten die Metallabscheidung und -siebung und erzeugen ein mineralangereichertes feinkörniges Material, das in einigen EU Mitgliedsstaaten abgelagert wird, während die grobkörnige Fraktion in Müllverbrennungsanlagen verwertet wird. Metallkonzentrate werden an metallurgische Anlagen weitergegeben. PST nach dem Stand der Technik separieren die SLF in Fraktionen höherer Qualität, um sie in effizienteren Rückgewinnungsprozessen einsetzen zu können. Nur in sehr wenigen Fällen werden Fraktionen für ein mögliches werkstoffliches Recycling gewonnen. Der größte Teil wird für das rohstoffliche Recycling (z.B. als Reduktionsmittel in Hochöfen) oder die Energierückgewinnung (z.B. in Zementöfen oder modernen Müllverbrennungsanlagen verwendet (Öko-Institut 2018).

Martens und Öko-Institut beschreiben die „VW-Si-Con-Technologie“, die ein Kunststoff-Rohgranulat als Endprodukt eines zweistufigen Nasssortierprozesses erzeugt (Martens 2011, Öko-Institut 2018). Hauptziel ist es, schwerere Kunststoffarten (Hartkunststofffraktionen wie PVC) für weiteres werkstoffliches Recycling auszusortieren. Die Technologie wird in mehreren EU-Mitgliedstaaten angewandt (Öko-Institut 2018).

Die Outputfraktionen dieses Prozesses sind folgende (Öko-Institut 2018):

- ▶ Schreddergranulat, als Ersatz für Schweröl oder Kohlenstaub in einem Hochofen,
- ▶ PVC-reicher Kunststoff, für das werkstoffliche Recycling,
- ▶ Schredder Fluff, findet Verwendung in der Klärschlammmentwässerung,
- ▶ Fasern, als Zusatzstoffe in Zementöfen,
- ▶ Schredder-Sand, nach weiteren Verarbeitungsschritten potenziell als Einsatzmaterial für bestimmte Baustoffe, die Eisen- und Nichteisenmetallurgie und für Verfüllungen.

Messungen bestätigen, dass PST Fraktionen mit hohem PBDE-Gehalt und Fraktionen mit niedrigem PBDE-Gehalt (einschließlich DecaBDE) durch Wiederaufbereitung von Schredder-Rückständen mittels Dichtentrennverfahren, gegebenenfalls in Kombination mit elektrostatischer Trennung, abtrennen können (siehe oben). PST nach dem Stand der Technik ermöglicht die Trennung der verschiedenen Schredderfraktionen und kann folglich Fraktionen mit höherem Bromgehalt, z.B. Schreddergranulat mit einer Dichte von $> 1,3 \text{ g/cm}^3$, erzeugen und einer entsprechenden Behandlung zuführen. Fraktionen mit höherem Bromgehalt werden entweder als Reduktionsmittel für Hochöfen eingesetzt (entspricht nach Meinung der Autoren dem Rohstoffrecycling) oder in Müllverbrennungsanlagen thermisch verwertet. Beide Optionen gelten als mögliche Behandlungsmaßnahmen zur Zerstörung von DecaBDE (Öko-Institut 2018).

In einem Werk der Firma ARN-Recycling in den Niederlanden wird SLF in Fraktionen getrennt, die dem Recycling bzw. der Verwertung unterliegen (Kunststoffe mit einer Dichte $< 1,1 \text{ g/cm}^3$ und Fasern) (EC 2019).

Da Brom eine größere Dichte aufweist als Kunststoff wie z.B. PE ($3,12 \text{ g/cm}^3$ im Vergleich zu $0,91\text{-}0,97 \text{ g/cm}^3$) (Martens 2011), ist bromierter Kunststoff schwerer als nicht-bromierter. Daher wird vermutet, dass Kunststoffe mit einer Dichte über $1,1 \text{ g/cm}^3$ bromiert sein müssen.

PST auf Basis der Dichtentrennung ermöglichen daher, bromierte Anteile in den Schredderrückständen mit höherer Dichte (z.B. über $1,1 \text{ g/cm}^3$) anzusammeln. Diese hochdichten Fraktionen können z.B. unter geeigneten Bedingungen verbrannt werden, um den PBDE-Gehalt (einschließlich des DecaBDE-Gehalts) zu zerstören.

Andersson et al. untersuchten die Konzentration von Brom, DecaBDE und anderen regulierten BFR in Kunststoffrezyklaten aus verschiedenen Europäischen Kunststoffrecyclinganlagen deren Input aus EAG- und ELV-Kunststoffen bestand (Andersson et al. 2019). Alle getesteten Kunststoffe wurden in Recyclinganlagen mit dichtebasierter Separierung zur Trennung der Polymere und zur Abtrennung der BFR-haltigen Kunststoffe behandelt. Die getesteten Kunststoffe (Schredderfraktionen und Regranulate) entstammen der bromarmen Fraktion (Dichte < 1,1 g/cm³) aus dem Recyclingprozess. Zwei Proben aus Deutschland stammen dem Bericht zufolge von Altfahrzeugen. In den beiden Proben waren weder Brom, DecaBDE noch andere PBDE oberhalb der Bestimmungsgrenzen enthalten (siehe (Andersson et al. 2019)).

3.1.4.2.3 Stoff- und Materialflüsse

Die in der Literatur für ASR von ELV beschriebenen DecaBDE-Konzentrationen sind inhomogen und reichen von 0,01 bis 2.163 mg/kg (Mittelwert). Für dieses Vorhaben wurden Literaturdaten zu DecaBDE Konzentrationswerten aus verschiedenen Quellen zusammengetragen und so ein Datensatz erstellt, der als Grundlage für weitere Berechnungen dient. Im Einzelnen wurden Werte der Studien (Sinkkonen 2004, Petreas 2009, MoE 2011, WRc 2012, IVM-IVAM et al. 2013, ELVES 2016, NO_EA 2016, Swerea_IVF_AB 2018); UBA 2018a) verwendet wie auch Werte der informellen Stakeholder-Konsultation (EC 2019). Ebenso wurde der Messwert des vorliegenden Forschungsvorhabens einberechnet. Weitere DecaBDE-Werte, welche sich jedoch nicht ausschließlich auf ASR beziehen, finden sich in Anhang C (siehe separates Anhangsdokument).

Für die Kalkulation des durchschnittlichen DecaBDE-Gehalts der SLF und der SSF wurde der Mittelwert der Konzentrationswerte von DecaBDE verwendet, die in den relevanten ASR angegeben sind (grundsätzliche Verwendung von Mittelwerten; sofern nur Bereiche angegeben, Verwendung des höchsten Werts). Insgesamt werden 23 relevante Werte für die Abschätzung der Kalkulation miteinbezogen (siehe Tabelle 30).

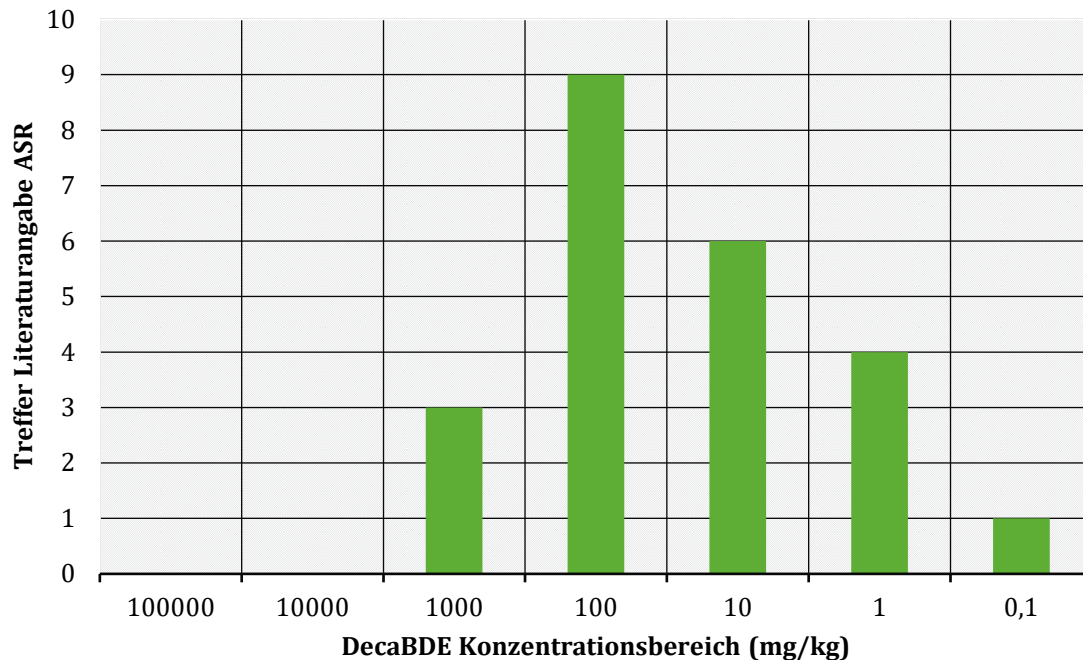
Tabelle 30: Verwendete Daten zur Ermittlung der DecaBDE Konzentration in ASR

Nr.	Quelle	Land	DecaBDE Konzentration [mg/kg]	Kommentar
1	(Swerea_IVF_AB 2018)	Frankreich	140	Mahlgut
2	(Swerea_IVF_AB 2018)	UK	5,1	Mahlgut
3	(Petreas 2009)	US	43,5	ELV Schredder Abfälle
4	(WRc 2012)	UK	138	Leicht-ASR (Schaumstoff, Textilien); Mittelwert aus n=3
5	(WRc 2012)	UK	118	gemischte Leichtkunststoffe; Mittelwert aus n=5
6	(WRc 2012)	UK	2.163	Mischkunststoffe mittlerer Dichte; Mittelwert aus n=5
7	(WRc 2012)	UK	1.357	gemischte Kunststoffe hoher Dichte
8	(Sinkkonen 2004)	Finnland	0,01	SLF
9	(ARN 2015) in (NO_EA 2016)	Niederlande	800	Kunststofffraktion

10	(MoE 2011)	Japan	406	ASR aus ELVs vor 1996; Mittelwert aus n=70
11	(MoE 2011)	Japan	123	ASR aus 2000 oder später; Mittelwert aus n=70
12	(ELVES 2016)	Irland	3,5	
13	(ELVES 2016)	Irland	2,55	
14	(IVM-IVAM et al. 2013)	Niederlande	70	Rückstände aus geschredderten ELVs; Bereich von 0,2 bis 70
15	(IVM-IVAM et al. 2013)	Niederlande	810	EAG/ASR; Bereich von 6 bis 810, n=5
16	(Danish_EPA 2014)	Dänemark	100	EAG/ASR
17	(EC 2019)	Niederlande	48	Fasern aus ASR (gewonnen bei der Separation nach dem Schreddern), Bereich von 0 bis 48; gemessen von ARN 2017
18	(EC 2019)	Niederlande	12	Kunststoff (< 1,1 g/cm ³) (gewonnen bei der Separation nach dem schreddern), Bereich von 0 bis 12; gemessen von ARN 2017
19	(Ramboll/IVV 2018)	Deutschland	12	ELV Schredder, SLF Mischprobe (Messwert #17228)
20	(UBA_15 2020)	Deutschland	<10	SSF > 2mm bzw. < 18 mm
21	(UBA_15 2020)	Deutschland	410	SSF > 2mm bzw. < 18 mm
22	(UBA_15 2020)	Deutschland	77	SLF > 180 mm
23	(UBA_15 2020)	Deutschland	1.400	SLF > 180 mm

Diese Werte wurden nach Konzentrationsbereichen eingeteilt (jeweils in mg/kg: ≥ 100.000 , ≥ 10.000 , ≥ 1.000 , ≥ 100 , ≥ 10 , ≥ 1 , ≥ 0.1). In der nachfolgenden Abbildung (Abbildung 40) sind die Treffer, also die einzelne Nennung in dem jeweiligen Bereich, gegen die Konzentrationsbereiche aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Mehrheit der in der Literatur genannten sowie gemessenen Konzentrationen in dem Bereich um ca. 100 mg/kg. Ein realistischer Konzentrationswert für den Stoff- bzw. den Materialfluss sollte demnach nah an 100 mg/kg Bereich liegen.

Abbildung 40: Verteilungsanalyse der in der Literatur gefundenen DecaBDE-Konzentrationswerte in ELV



Quelle: Eigene Darstellung (Quellen siehe Tabelle 30)

Der resultierende Median der Konzentrationen aus diesem Datensatz (23 Werte) beträgt 100 mg/kg (engl. „Best Estimate“) (siehe Abbildung 40). Da der Wert von 100 mg/kg als plausibel erachtet wird, wird dieser Wert zur Berechnung der Stoff- und Materialflüsse verwendet. Gemäß den Daten aus früheren Studien kann davon ausgegangen werden, dass die DecaBDE-Konzentration in SLF-Fractionen mit geringer Dichte ($< 1,1 \text{ g/cm}^3$) tendenziell niedriger ist, während sie in Fractionen mit mittlerer oder hoher Dichte ($\geq 1,1 \text{ g/cm}^3$) höher ist (Öko-Institut 2018, EC 2019).

Insgesamt fielen 2016 ca. 321.000 t Abfälle durch das Schreddern von Altfahrzeugen an (BMU_und_UBA 2018).

Da Kunststoffabfälle geschredderter ELVs in der SSF sowie in der SLF zu finden sind (im Gegensatz zur Fraction des eisenhaltigen Schrotts), liegt der Fokus bei der Abbildung der Stoff- und Materialflüsse von in ELVs auf diesen beiden Fractionen.

Nichteisenhaltige Schredderfraction (Schredderschwerfraction)

Vorrangig finden sich in dieser Fraction Aluminium, Kupfer und Zink wieder. Zu den Reststoffen dieser Fraction gehören beispielsweise Gummi, Kunststoffe, Glas oder Steine (Martens 2011). Der Anteil an Kunststoffen in der Nichteisenhaltigen Fraction wird zwischen 15 und 20 % geschätzt (Stakeholderbefragung aus (UBA_21 2016)). In den Stoffflussbetrachtungen wird mit einem Mittelwert von 17,5 % Kunststoffanteil gerechnet.

Im Jahr 2016 fielen laut dem Jahresbericht über die Altfahrzeug-Verwertungsquoten in Deutschland des BMUs 33.490 t an nichteisenhaltigen Werkstoffen durch das Schreddern von Altfahrzeugen an. Diese werden dem Bericht zufolge vollständig einer stofflichen Verwertung zugeführt (BMU_und_UBA 2018). Im Schredderprozess erfolgt eine weitere Abtrennung der NE-Metalle. Der Kunststoffanteil (15 bis 20%) befindet sich nach der Trennung in einer Fraction der Schredderschwerfraction (SSF $> 2\text{mm}$ bzw. $< 18 \text{ mm}$). Wie dieser Anteil stofflich verwertet wird,

ist in dem Bericht nicht ausgeführt. Möglich wäre die Verwendung als Reduktionsmittel in thermischen Prozessen.

Für den Kunststoffanteil kommt grundsätzlich auch die stoffliche Verwertung (insbesondere nach PST zur Herstellung von Regranulaten) und die thermische Verwertung in Frage.

Unter der Annahme, dass DecaBDE mit einer durchschnittlichen Konzentration von 100 mg/kg in der SLF sowie SSF von ELV vorhanden sind, ergibt sich folglich eine recycelte Menge von 3,3 t DecaBDE in der nichteisenhaltigen Schredderfraktion (siehe dazu Abbildung 41).

Schredderleichtfraktion

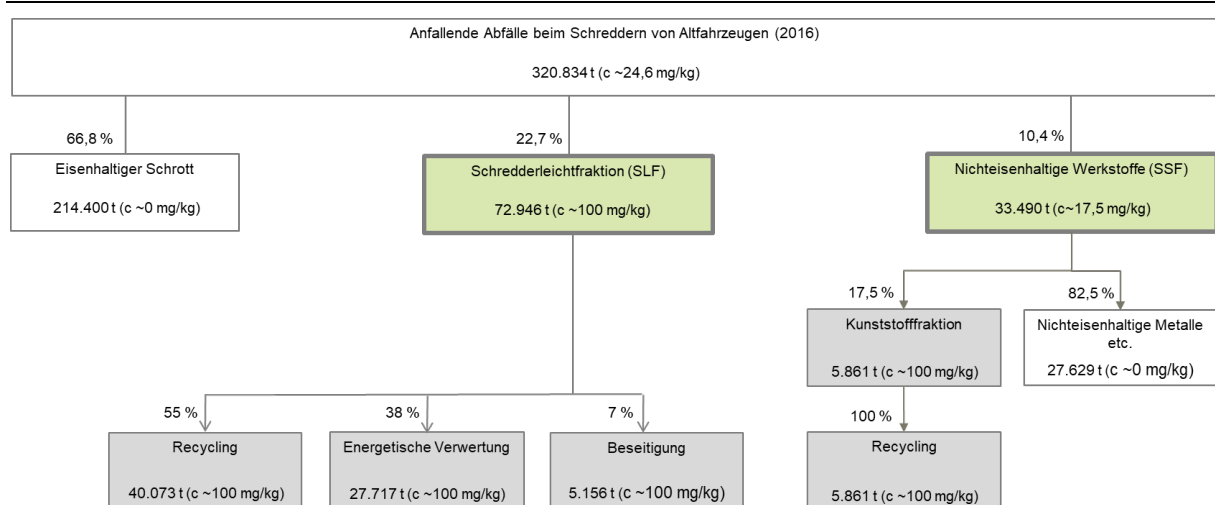
BMU und UBA geben in ihrer Studie für 2016 ein Mengenaufkommen der SLF in Deutschland von rund 72.950 t an (BMU_und_UBA 2018). Davon wurden 40.073 t recycelt (55 %), 27.700 t energetisch verwertet (38 %) und 5.156 t (7 %) beseitigt. Das BMU und UBA machen hierbei keine spezifischen Angaben zur Art der Beseitigung. Laut Kreislaufwirtschaftsgesetz kann laut Anlage 1 die Beseitigung sowohl eine Deponierung (D1, D5, D15) wie auch die Verbrennung (and Land D10 und See D11) und andere Verfahren zur Beseitigung meinen. Aufbauend auf Daten von Destatis wird angenommen, dass ca. 89 % des beseitigten Aufkommens der Schredderleichtfraktion (Abfallart 19 10 04 - Schredderleichtfraktionen und Staub mit Ausnahme derjenigen, die unter 19 10 03 fallen) auf Deponien abgelagert wird (Destatis 2018).

Das UBA geht davon aus, dass der recycelte Kunststoffanteil ca. 10 % der insgesamt erzeugten SLF darstellt (UBA_21 2016). Demzufolge wird ein Kunststoffanteil in der stofflichen Verwertung von ca. 10 % angenommen bzw. wurden 2016 ca. 7.300 t Kunststoffe recycelt. Weiter wird der Anteil von Kunststoffen in der energetischen Verwertung zwischen 30 und 40 % angenommen. Folglich würden 9.700 t Kunststoffe energetisch verwertet werden. Zum Anteil der Kunststoffabfälle, welche beseitigt werden, gibt es keine Spezifikationen.

Das UBA hingegen gibt insgesamt einen Kunststoffanteil der SLF zwischen 28 und 50 Massenprozent an (UBA_21 2016).

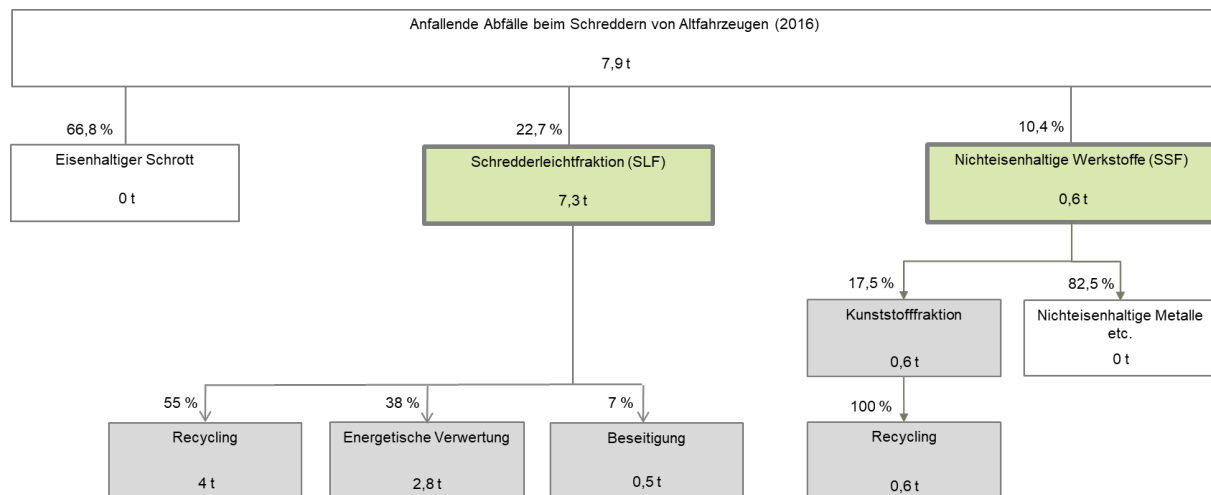
Unter der Annahme einer Konzentration von 100 mg/kg DecaBDE in der SLF und SSF von ELVs würden 4 t DecaBDE über die SLF in das Recycling gelangen und 2,8 t DecaBDE in die energetische Verwertung. 0,5 t DecaBDE würden beseitigt werden. Der entsprechende Stoff- und Materialfluss wird in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt.

Abbildung 41: Abschätzung Materialfluss für Abfälle durch das Schreddern von ELVs für Deutschland im Jahr 2016 mit Angaben zur Konzentration von DecaBDE



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (UBA_21 2016, BMU_und_UBA 2018)

Abbildung 42: Abschätzung Stofffluss von DecaBDE in ELV für Deutschland im Jahr 2016



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (UBA_21 2016, BMU_und_UBA 2018)

Wie in Abbildung 42 dargestellt, werden der Stoffflussabschätzung zufolge etwa 38 % bzw. 2,8 t des DecaBDE aus der SLF zerstört. Ein Anteil von 4,5 t wird potenziell nicht zerstört, da er in Kunststoffen recycelt (55,1 % bzw. 4 t) oder beseitigt, und dabei potenziell zu Teilen auf Deponien abgelagert wird (7 % bzw. 0,5 t).

Bezüglich des Recyclings von SLF- und SSF-Fractionen ist unklar, wie weit das Recycling die Verwendung als Reduktionsmittel umfasst (Konsequenz: Zerstörung des DecaBDE-Anteils) oder wie weit der Kunststoffanteil auch zur Herstellung von Regranulaten oder in anderer Weise werkstofflich verwendet wird (Konsequenz: keine Zerstörung des DecaBDE-Anteils) oder möglicherweise energetisch verwertet wird (Konsequenz: Zerstörung des DecaBDE-Anteils).

Mögliche Auswirkungen durch Anwendung einer Post-Schredder-Technik

Post-Schredder-Techniken könnten, wie bereits beschrieben, einen erheblichen Beitrag, durch Abtrennung der bromreichen Fraktion innerhalb des SLF, zur Erhöhung des Recyclingpotential leisten und damit gleichzeitig potentiellen Schadstoffeintrag in die Umwelt vermeiden. Laut Öko-Institut wird in der EU in mehreren Anlagen die SLF keiner PST zugeführt (UBA_65 2016). Für Deutschland werden aktuell keine konkreten Angaben zum Ausmaß der PST gemacht. Generell wurde in einer Studie des UBA zu Altfahrzeugen angegeben, dass der Kunststoffoutput nur in geringem Umfang einer PST zugeführt und dabei weiter separiert wird.

Auf Grundlage der verfügbaren Informationen zur PST können daher keine Abschätzungen der Auswirkungen auf den Stoff- und Materialfluss gemacht werden. Generell wurde angegeben, dass in Deutschland üblicherweise keine Qualität erreicht wird, welche eine Verwendung erlaubt, die mit dem ursprünglichen Kunststoffeinsatz vergleichbar ist (UBA_65 2016).

3.1.4.3 Bausektor

3.1.4.3.1 Hintergrundinformationen

Allgemeines

In der Baubranche kann c-DecaBDE in verschiedenen Materialien vorhanden sein. Im Jahr 2006 veröffentlichte BSEF ein Merkblatt über c-DecaBDE Anwendungen für die öffentliche, private und industrielle Baubranche. C-DecaBDE kann in den folgenden Bauteilen enthalten sein (BSEF-Factsheet 2006):

- ▶ Rohre
- ▶ Lampenhalter
- ▶ Stadionsitze
- ▶ Verstärkte Kunststoffe
- ▶ Schalter und Anschlüsse
- ▶ Lamierte Dämmplatten
- ▶ Film für den Einsatz unter dem Dach und zum Schutz der Bauflächen
- ▶ elektrische Kanäle und Armaturen
- ▶ Komponenten in analytischen Geräten in Industrie- und Medizin Laboratorien
- ▶ Luftkanäle für Lüftungsanlagen
- ▶ Säulen für Telefon- und Kommunikationskabel.

In einer Studie der RPA wurden die einschlägigen und möglichen Verwendungen von c-DecaBDE im Bausektor auf EU-Ebene identifiziert:

- ▶ Dachdeckung (opake Dächer aus ungesättigten PES sowie Polyolefin basierte Dächer; quervernetzte Elastomer-Zusammensetzungen auf Basis von PVC/Nitril-Kautschuk oder PE)
- ▶ Dichtungen und Klebstoffe (Klebstoffe, die bis 2010 eingeführt wurden, enthielten auch c-DecaBDE (von Norwegen festgestellt); identifizierte Verwendung gemäß dem Registrierungsdossier; Industrie verweigert diese Verwendung)
- ▶ Beschichtungen (in Gebäuden möglicherweise in Schutzbeschichtungen)
- ▶ Isolierung (möglich): c-DecaBDE wird in PVC-Nitril-Kautschukmischungen für Heizrohrisolierungen oder A/C-Systeme und in PE-Schaum für thermische und akustische Isolierung eingesetzt. PU-Europe bestreitet die Verwendung von c-DecaBDE in PU-basierter Wärmedämmung.

Zusätzlich wurden in einer Studie der amerikanischen Umweltbehörde (EPA) die Verwendung von c-DecaBDE in Epoxidharze identifiziert.

Die Verwendungen im Bauwesen kann laut der RPA Studie den folgenden Anwendungen zugeordnet werden (RPA 2014):

- ▶ Strukturelle Bauelementen (Dach-, Wand- und Bodenbeläge)
- ▶ Isolierung (thermisch)
- ▶ Kabel und Leitungen.

Aktivitätsdaten

Bauprodukte werden global hergestellt und vertrieben. Im Rahmen dieses Projektes werden vor allem kunststoffbasierte Bauprodukte betrachtet. Spezifische Daten innerhalb der EU über die verwendeten Mengen an DecaBDE, welche im Bausektor eingesetzt werden, sind nicht verfügbar.

Die durchschnittliche Produktlebensdauer von Kunststoffprodukten im Baubereich kann in Anlehnung an (UBA_34 2015) mit 50 +/- 25 Jahren angenommen werden.

Basierend auf den Daten und Annahmen von Earnshaw et al. können jedoch theoretische Abschätzungen über das zukünftige Aufkommen von DecaBDE in Abfällen aus dem Bauwesen gemacht werden (Earnshaw et al. 2013). Basierend auf den von Earnshaw et al. Entwickelten Szenario C2 (siehe Abbildung 43) und unter betrachtet der typische Lebensdauer eins Gebäudes von 50 +/- 25 Jahren, lässt sich ableiten, dass DecaBDE in den Kunststoffabfällen aus dem Baubereich Baumischabfälle im Zusammenhang mit seiner Nutzung um 1970 etwa im Jahr 2020 in Abfällen auftritt und danach in den folgenden 20 Jahren stetig ansteigt.

Konzentrationen

Informationen aus der Literatur

Es sind nur wenige Daten zu DecaBDE-Konzentrationen in Bauabfällen vorhanden. Die wenigen Daten, die im Rahmen einer 2015 angefertigten Literaturrecherche gefunden wurden, sind in Tabelle 31 gezeigt.

Die beiden Datenpunkte aus Großbritannien sind keine Messungen, sondern beruhen auf Konzentrationsangaben im Technischen Datenblatt eines Herstellers. Bisher wurden nur eine Dampfbremsfolie und eine aus Gummi bestehende Dämmplatte auf ihren DecaBDE-Gehalt untersucht, beide Konzentrationsangaben sind mit über 1.000 mg/kg und mit 60.000 mg/kg relativ ungenau.

Tabelle 31: Konzentrationsbereich von DecaBDE in Bauabfällen

Land	Produkt/ Produktkategorie	DecaBDE Konzentration (mg/kg)	Referenz
GB	Elektrische Isolierung	100.000 – 300.000	(RPA 2014)
GB	Epoxidharz Klebstoff	<300.000	(RPA 2014)
Indien	PVC Bodenbeläge	ND	(Kumari et al. 2014)
Schweiz	Feuchtigkeitsbeständige Membran/Folie (Dampfbremsfolie)	> 1.000	(Kant.Lab.BS 2009)
Deutschland	Gummi-Isolier-/Dämmplatte	60.000	(Kemmlin 2006)

Quelle: (NO_EA 2015)

Zusätzlich zu dieser Quelle, gibt es noch einen vorläufigen Bericht der EPA, der sich mit der Herstellung, der Verteilung, der Benutzung und der Entsorgung von c-DecaBDE auseinandersetzt (EPA 2017). In diesem Bericht ist eine Zusammenfassung von Materialien bzw. Produkten gegeben (s. Tabelle 32). Die angegebenen DecaBDE-Konzentrationen beziehen sich hierbei in den meisten Fällen auf Technische Datenblätter, es handelt sich also um die eingesetzten Konzentrationen in dem Produkt bzw. Material. Inwieweit diese Produkte auch in Deutschland eingesetzt werden, ist unklar. Die im Zusammenhang mit Bauprodukten genannten DecaBDE-Konzentrationen sind in der nachfolgenden Tabelle gezeigt (Tabelle 32).

Tabelle 32: Konzentrationsbereich von DecaBDE in Bauprodukten

Produkt (engl.)	Produkt (Übersetzung, deutsch)	DecaBDE Konzentration (% w/w)	Handelsname
Polypropylene glass fiber product	Polypropylen bzw. Glasfaser / Polypropylen (GF / PP)-Hybridgarngewebe	20-50	RTP PP 30 GF FR0 BLK
Coating product	Beschichtungsprodukt	1-10	Superseal® Edge Treatment; Superseal® HV
Facing for fiberglass batt insulation, duct wrap or duct board products.	Verkleidung für Fiberglasplattenisolierung, Kanalummüllungs- oder Kanalplattenprodukte.	7-11	GL-10; GL-30; GL-PD; GL-VR
Polyurethane polyol blend with additives	Polyurethan-Polyol-Mischung mit Additiven	1-20	CHEMTHANE 7001F B FR
Industrial applications. Plastics	Plastik	25 - 50	V0044G Natural
Industrial applications. Plastics.	Plastik	5 – 10 %	XCPE 30-2 D5 BLACK
Epoxy resin paste	Epoxyharz	10-30	Araldite 252 Resin

Quelle: (EPA 2017)

Obwohl der genaue Anteil an DecaBDE-Nutzung im Bauwesen für Deutschland nicht bekannt ist, wird ein Anteil von 20 % des gesamten DecaBDE-Konsums, basierend auf Daten aus Japan, der Schweiz und den USA, innerhalb des Bausektors als realistisch angesehen (EC 2019). Europaweit kann unter dieser Annahme von etwa 15.000 Tonnen DecaBDE pro Jahr, welche über das Bauwesen zwischen 2040 und 2060 zu Abfall werden, ausgegangen werden. Eine Studie gibt, basierend auf den oben genannten Annahmen, eine theoretische europäische Konzentration von 1.600 mg/kg an (EC 2019).

Messergebnisse aus dem vorliegenden Forschungsvorhaben

Die folgende Abbildung stellt die DecaBDE-Messergebnisse des Forschungsvorhabens für verschiedene Bauabfälle da.

Abbildung 43: Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in verschiedenen Bauabfällen

IVV- Probennummer	Bauabfälle		BDE209 (GC/HRMS) in mg/kg	Brom (RFA) in mg/kg
#16908	Heizungsrohrkaschierung		0,0	< 5
#16909	PE-Schlauch, Gummidichtung		0,0	28
#16910	PU-Isolierung		0,0	110
#16911	Rohre		< 1	7.750
#16912	Baufolie weiß		0,0	< 5

Quelle: Ramboll/IVV

Die Messergebnisse zeigten teilweise hohe Bromkonzentration, jedoch wurde keine relevante DecaBDE-Konzentration gefunden. Die Bauabfallkunststoffe stammen von Abrissarbeiten aus dem Baujahren 1980 bis 1990. Die niedrigen DecaBDE-Konzentrationen in den vorliegenden Messwerten resultieren vermutlich aus dem Baujahr der Proben. Laut Earnshaw et al. liegt der Verwendungszeitraum von DecaBDE in Gebäuden zwischen 1990 und 2010 (Earnshaw et al. 2013).

3.1.4.3.2 Abfallbehandlung

Bauabfälle stellen in Deutschland – neben Bergbaurestmassen – den größten Anteil am Gesamtabfallaufkommen dar. Die im vorliegenden Projekt relevanten Stoffströme im Bauabfall nicht primäres Ziel für eine werkstoffliche Verwertung. Flammgeschützte Kunststoffe und Gummis, Kleber, Dichtungen und Anstriche werden in der Regel als Störstoffe gesehen und werden möglichst vom mineralischen Anteil abgetrennt und gesondert verwertet oder beseitigt. Eine saubere Abtrennung von Störstoffen ist allerdings z.B. wegen der Anhaftung an mineralischen Anteilen (Beton, Ziegel, Putz, etc.) oft nur schwer möglich. Innerhalb der EU wird eine Recyclingquote von 50 % für Bauabfälle angestrebt, wobei das Ziele der Abfallrahmenrichtlinie (AbfRRL) für 2020 bei 70 % liegen.

Nach Angaben von Consultic fielen in 2015 insgesamt 455 kt Post-Consumer Kunststoffabfälle (das heißt Kunststoffabfälle, welche durch private oder gewerbliche Endverbraucher entstehen) aus dem Baubereich an. Dies ist eine Steigerung um +4,6 % im Vergleich zu den 2013 Mengen (436 kt) (Consultic 2016). Es wurden ebenfalls die Verwertungswege von Post-Consumer Kunststoffabfällen aus dem Baubereich in Deutschland ermittelt. Diese sind in Tabelle 33 aufgeschlüsselt. Beseitigung meint hier, laut Consultic, die Ablagerung der Abfälle auf Deponien.

Eine Ablagerung von Kunststoffen auf Deponien ist jedoch seit 2005 durch das Verbot der Ablagerung unvorbehandelter Abfälle nicht mehr zulässig (DepV). Die Angabe kann jedoch auf Abfälle mit einem geringen Kunststoffanteil zurückzuführen sein, da hierbei ein TOC von <1 bis <6 Masse%, in Abhängigkeit der Deponieklasse, erlaubt ist oder Kunststoffabfälle in den inerten Abfällen nicht mehr als 5 Volumenprozent ausmacht (DepV). Aufbauend auf einer Vorgängerstudie von Consultic und Informationen des Umweltbundesamt, wird davon ausgegangen, dass diese Kunststoffabfälle zu geringen Anteilen in deponierten Bauabfällen enthalten waren (Consultic 2014, UBA 2018b).

Tabelle 33: Post-Consumer Kunststoffabfälle aus Bauabfällen und Entsorgungswege 2015 in (t)

Angaben	Abfallaufkommen	Werkstoffliche Verwertung	Rohstoffliche Verwertung	Energetische Verwertung	Beseitigung
Total	455.000	125.000	-	319.000	11.000
Prozentual	100 %	27 %	-	70 %	2 %

Quelle: (Consultic 2016)

3.1.4.3.3 Stoff- und Materialflüsse

Aufgrund der unzureichenden Datenlage bezüglich der Konzentration von DecaBDE in Baumaterialien wird in diesem Bericht darauf verzichtet, mögliche Abschätzung für Stoff- und Materialflüsse zu treffen.

3.1.4.4 Textilien und Möbel

3.1.4.4.1 Hintergrundinformationen

Allgemeines

Neben der Verwendung von c-DecaBDE in Textilien in Kraftfahrzeugen und anderen Transportmitteln sind in der Literatur ausgewiesene typische Produkte beschichtete Textilien, Polster, Fenstervorhänge, Vorhänge, Matratzen und Teppiche für Gebäude, Zelte sowie in Textilien, die im Transportsektor verwendet werden (UNEP/POPS/POPRC.11-1 2015).

In der EU wurde c-DecaBDE in den folgenden Textil- und Möbelprodukten verwendet (RPA 2014):

- Polster für den Sitz in öffentlichen Gebäuden und Fahrzeugen (c-DecaBDE als Rückenbeschichtung angewendet)
- Schäume und Füllungen (möglich, aber nicht bestätigt); möglicher Einsatz in synthetischem Latexschaum für Matratzen
- Armeezelte
- Beschichtungen (z. B. in einer breiten Palette von natürlichen und synthetischen Fasern, sowie Mischungen; in der Rückenbeschichtung von Textilien, dies ist eine sehr häufige Praxis. Die c-DecaBDE- Antimonoxid (ATO) Kombination ist wahrscheinlich das am weitesten verbreitete FR-Gemisch, weil es sehr unlöslich ist, chemisch inert und es kann auf einem breiten Spektrum von Fasern verwendet werden)

- Teppiche (möglich in Flugzeugen; nicht geklärt ob auch in häuslichen oder kommerziellen Teppichen)

Aktivitätsdaten

Analog zur Verwendung von anderen Flammenschutzmitteln für Textilien ist davon auszugehen, dass DecaBDE in Deutschland insbesondere im Fahrzeugbereich sowie im institutionellen Bereich in Versammlungsstätten eingesetzt wurde (siehe UBA_34 2015).

Zum Flammschutz von Textilien im Fahrzeugbereich wurde DecaBDE z.B. für Sitzbezüge, Türverkleidungen, Teppiche, etc. eingesetzt. Einige Hersteller verwenden DecaBDE bereits seit einigen Jahren nicht mehr und alle Mitgliedsunternehmen des Europäischen Verbands der Automobilehersteller (ACEA) haben zugesichert, DecaBDE spätestens bis Mitte 2018 nicht mehr zu verwenden (siehe (UNEP/POPS/POPRC.12/INF/9 2016).

Aufgrund strengerer Brandschutzanforderungen an öffentlichen Institutionen, werden flammhemmende Textilien besonders für Polsterstoffe, Vorhänge, Wandbeläge, Teppiche usw. in Orten wie Theatern, Konzertsälen, Kinos, Stadthallen, Hotels, Pflegeheimen, Schulen, etc. im sogenannten institutionellen Bereich verwendet. Daher wird davon ausgegangen, dass die Verwendung von c-DecaBDE in Textilien besonders an entsprechenden öffentlichen Institutionen relevant ist. Obwohl dies wahrscheinlich in vielen Ländern der Fall ist, haben andere Länder weitere national rechtliche Verpflichtungen für den häuslichen Sektor. In Großbritannien wird davon ausgegangen, dass etwa 95 % aller Polstermaterialien flammhemmend sind, und es wird weiter geschätzt, dass die Textilindustrie mehr als 50 % des gesamten PBDE-Einsatzes in Großbritannien ausmacht (NO_EA 2015). In den meisten anderen Ländern wird davon ausgegangen, dass die Anwendung von c-DecaBDE in Textilien und Möbeln wesentlich geringer ausfällt (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). Daten über die Verwendungsmengen von DecaBDE in Deutschland im institutionellen Bereich liegen nicht vor. Die Verwendung von DecaBDE in anderen Textil- und Möbelanwendungen (Anmerkung: nicht im Fahrzeugbereich) wurde bereits um das Jahr 2014 weitgehend eingestellt. Aufgrund der Einstufung von DecaBDE als SVHC in 2012 hatten die meisten Textilveredler zu diesem Zeitpunkt bereits auf Alternativen umgestellt (EC 2019).

Die Sammlung von Textilien läuft größtenteils über Altkleidercontainer. Textilien und Möbel werden international hergestellt und gehandelt. So stammt circa 90 Prozent der in Deutschland gekauften Bekleidung aus dem Import, zum größten Teil aus China, der Türkei und Bangladesch. Das potenzielle Sammelaufkommen (Inlandsverfügbarkeit) von Alttextilien in Deutschland lag im Jahr 2013 bei rund 1,35 Millionen t. Tatsächlich gesammelt wurden davon rund 1,01 Millionen t. Ungefähr die Hälfte dieser Alttextilien werden wiederverwendet, d.h. unter Beibehaltung des ursprünglichen Verwendungszwecks beispielsweise als Kleidung weitergetragen (UBA 2014)

Die durchschnittliche Lebensdauer von flammgeschützten Textilien beträgt 10 +/- 3 Jahre (UBA_34 2015)

Konzentrationen

Konzentrationen aus der Literatur

Die Tabelle in Anhang C (siehe separates Anhangsdokument) bietet einen Überblick über die DecaBDE-Werte in Altfahrzeugen und Abfällen. Die DecaBDE-Werte in ELV-Materialien liegen zwischen 0 und 27.000 mg / kg. Die höchsten Gehalte an spezifischen Materialien wurden in Sitzbezügen von Autos gefunden, die in den 1990er Jahren hergestellt wurden. Die berichteten

Konzentrationswerte sind sehr inhomogen und zeigen, dass viele der untersuchten Textilien kein oder nur sehr wenig DecaBDE enthielten.

Innerhalb der EU-Studie wurde nahegelegt, dass der DecaBDE-Gehalt in Textilien abhängig von dem jeweilig eingesetzten Kunststoff ist. Die aus diesem Bericht stammenden europäischen Konzentrationen sind in Tabelle 34 wiedergegeben (EC 2019).

Tabelle 34: DecaBDE-Konzentrationen in Textil- und Möbelprodukten in der EU (EC 2019)

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	DecaBDE-Konzentration (Zahlenbereich)
Norwegen	Zelte	2 g/tent
Vereinigtes Königreich	Veloursstoff (70-80 g/m ²)	21-32 g/m ²
Vereinigtes Königreich	Baumwolle (30-40 g/m ²)	9-16 g/m ²
Vereinigtes Königreich	Flachgewebe (30-80 g/m ²)	9-32 g/m ²
	Zelt	19.000 mg/kg
	Polsterung	70 – 22.000 mg/kg
	Textilien (in Fahrzeugen und Möbeln)	200.000-300.000 mg/kg
	Polstermöbel	60-100 g/m ²
	Klebeschicht eins reflektierenden Klebebandes	10.000 – 50.000 mg/kg
	Verschiedene Textilien	15.500 – 64.200 mg/kg

Konzentrationen in Textilabfällen standen nicht zur Verfügung.

Quelle: (NO_EA 2015)(UNEP/CHW.13/INF/14 2017)

Messergebnisse aus dem vorliegenden Forschungsvorhaben

Im aktuellen Vorhaben wurden ausgewählte Messungen zur Verbesserung der Datengrundlage insbesondere in Deutschland durchgeführt (siehe Kapitel 3.2). Die Messergebnisse bezüglich des Vorkommens von DecaBDE in Textilien und Möbeln sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in verschiedenen Textilien (Altauto / Bahn)

IVV-Probennummer	Textilien aus Altfahrzeugen und Zugsitzen zur Entsorgung	BDE209 (GC/HRMS) in mg/kg	Brom (RFA) in mg/kg
#17231	Mischprobe aus Sitztextilien europäischer Hersteller	< 0,1	1-45
#17232	Mischprobe aus Sitztextilien asiatischer Hersteller	< 0,1	2-650
#17233	Mischprobe aus Sitztextilien amerikanischer Hersteller	3,8	6-1.033

IVV-Probennummer	Textilien aus Altfahrzeugen und Zugsitzen zur Entsorgung	BDE209 (GC/HRMS) in mg/kg	Brom (RFA) in mg/kg
#17525	ICE Sitzbezüge (Mischprobe aus 5 Textilien: Kopfkissenbezüge, Armlehnentextil, Rückenlehnenbezug, Sitzpolster)	0,3	50-150
#17529	ICE T Sitzbanktextil Speisewagen	14,2	28.950
#17531	ICE 3 Sitzpolster 1. Klasse (Bromgehalt	3,7	12.790

Quelle: Ramboll/IVV

Generell zeigten die Messergebnisse (siehe Abbildung 46) hohe Bromwerte, die DecaBDE-Konzentration befindend sich jedoch in einem niedrigen Bereich (< 15 mg/kg). Die Messergebnisse aus Altfahrzeugen liegen zwischen < 0,1 mg/kg und 3,8 mg/kg. Die höchste Konzentration wurde in brandgeschützten Textilien aus dem institutionellen Bereich mit 14,2 mg/kg nachgewiesen.

3.1.4.4.2 Abfallbehandlung

Textilien in Altfahrzeugen werden im Rahmen der Altfahrzeugverwertung insbesondere als Bestandteil der Schredderleichtfraktion behandelt (Details siehe Kapitel 3.1.4.2).

Grundsätzlich sind Textilien der Abfallschlüsselnummer 19 12 08 zuzuordnen. Brandgeschützte Textilien aus dem institutionellen Bereich werden zwar nicht ausschließlich, jedoch häufig als Abfallart 20 03 07 - Sperrmüll oder gemischte Siedlungsabfälle (Abfallart 20 03 01 - Haushaltsabfälle und ähnliche gewerbliche und industrielle Abfälle sowie Abfälle aus Einrichtungen) anfallen. Angaben einzelner Versammlungsstätten bestätigen dies. Brandgeschützte Textilien werden dort nicht getrennt gesammelt, sondern als gemischte Siedlungsabfälle oder als Sperrmüll entsorgt (UBA_34 2015).

Betrachtet man nur die beiden oben genannten Abfallschlüssel 20 03 01 (ohne die separat gesammelten Gartenabfälle) und 20 03 07, so liegt der Anteil der thermischen Abfallbehandlung (D10 und R1) nach Destatis bei ca. 85 % (Destatis 2018). Weitere rund 19% werden in Deutschland entweder einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen zugeführt oder in Sortieranlagen behandelt. Es ist anzunehmen, dass der Anteil flammgeschützter Textilien, welcher in genannten Anlagen für eine weitere stoffliche Verwertung abgetrennt wird, relativ gering ist. Vielmehr ist davon auszugehen, dass ein Großteil der flammgeschützten Textilien nach Durchlaufen dieser Anlagen einer energetischen Verwertung/thermischen Beseitigung zugeführt wird. Weitere 5% der Abfallmenge der beiden genannten Abfallschlüssel werden in Deutschland sonstigen Behandlungsanlagen zugeführt. Da auch hierzu keine spezifischen Informationen vorliegen, wird aufgrund der beschriebenen Grundlage zusammenfassend angenommen, dass flammgeschützte Textilien in Deutschland zu mehr als 90% thermisch verwertet oder beseitigt werden (R1 oder D10). Ein Anteil von weniger als 10% der Abfallmenge könnte demnach im Wesentlichen stofflich verwertet, zu einem geringen Anteil aber auch auf Deponien abgelagert werden (der Deponieanteil könnte etwa 0,5% betragen; in Anlehnung an die Deponierate von Siedlungsabfällen).

Ein Teil der Alttextilien wird getrennt gesammelt. Es ist davon auszugehen, dass die gesammelten Alttextilien nur geringe Anteile aus den wesentlichen Anwendungsbereichen flammgeschützter Textilien (d.h. aus Fahrzeugen und aus dem Institutionellen Bereich) umfassen und folglich nur unerhebliche Mengen an DecaBDE enthalten. Die Sammlung von Alttextilien in Deutschland erfolgt überwiegend über Altkleidercontainer (88 %) (UBA_SP 2016). Rund 9 % werden über Straßensammlungen erfasst, die restliche Menge über sonstige Sammelwege wie Sammlungen über Modehäuser, per Postweg oder über neue kommunale Sammelsysteme (z.B. zusammen mit Altpapier in der Duotonne im Holsystem). Das potenzielle Sammelaufkommen (Inlandsverfügbarkeit) von Alttextilien in Deutschland lag im Jahr 2013 bei rund 1,35 Millionen t. Tatsächlich gesammelt wurden davon rund 1,01 Millionen t. Die Sortierung der gesammelten Ware entscheidet maßgeblich darüber, welchen Verwertungsweg ein Kleidungsstück geht (UBA_21 2016). Die 2016 erschienene UBA-Studie zur Heizwertklausel gibt einen Überblick über die Entsorgungswege der im Jahr 2013 gesammelten Alttextilmenge von 1,01 Millionen t (siehe Abbildung 11 in (UBA_21 2016)).

54 Prozent der Alttextilien werden in ursprünglicher Form wiederverwendet, bei Bekleidung beträgt dieser Anteil sogar 72 Prozent (UBA_SP 2016). Die Menge der gesammelten Altkleider übersteigt den Bedarf sozialer Zwecke in Deutschland um ein Vielfaches. Die überschüssigen Textilien werden weltweit vorzugsweise in Asien, Afrika oder Osteuropa vermarktet: 44 Prozent der Altkleider werden in Europa und den ehemaligen Sowjetrepubliken verkauft, 28 Prozent gehen nach Afrika und zehn Prozent nach Indien und Pakistan (UBA_SP 2016).

3.1.4.4.3 Stoff- und Materialflüsse

Die Hauptanwendung mit DecaBDE flammgeschützter Textilien erfolgte in Deutschland im Bereich Fahrzeugherstellung. Die daraus resultierenden Abfälle werden im Rahmen der Altfahrzeugbehandlung verwertet und beseitigt.

Bezüglich der weniger bedeutenden Verwendung von DecaBDE zum Flammschutz von Textilien im Institutionellen Bereich lässt sich vor dem o.g. Hintergrund zusammenfassend schließen, dass der mengenmäßig nicht bekannte Anteil an DecaBDE insbesondere als Sperrmüll und gemischter Siedlungsabfall anfällt, und zum großen Teil thermisch verwertet wird. Enthaltene DecaBDE wird dabei zerstört. Die Mengenrelevanz von nicht zerstörten DecaBDE aus diesem Bereich wird als gering eingeschätzt.

Aufgrund der unzureichenden Datenlage bezüglich der Konzentration von DecaBDE in Textilien und Möbeln wird in diesem Bericht darauf verzichtet, mögliche Abschätzung für Stoff- und Materialflüsse zu treffen. DecaBDE-haltige Textilien aus dem Fahrzeugbereich sind im Stofffluss zu den Altfahrzeugen berücksichtigt (siehe Kapitel 3.1.4.2).

3.1.4.5 Andere Abfallströme

3.1.4.5.1 Hintergrundinformationen

Allgemeines

Die oben genannten Abfallströme sind nicht die einzigen, in denen DecaBDE enthalten sein kann. Ein weiterer, möglicherweise relevanter Abfallstrom ist Klärschlamm, ein Nebenprodukt bei der Abwasserbehandlung in Kläranlagen (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Aktivitätsdaten

Jeder Einwohner in Deutschland verbraucht circa 120 l Wasser pro Tag. Dieses Wasser gelangt nach seiner Nutzung in die Kanalisation und wird in den angeschlossenen Kläranlagen durch Rechen, Sieben, mechanischer und biologischer Reinigung aufbereitet. Neben dem sauberen

Wasser bleibt Klärschlamm zurück. Dieser kann entwässert, getrocknet, unbehandelt oder in anderer Form vorliegen (UBA 2018a). Insgesamt kommt es in Deutschland zu einem Aufkommen von circa 1,8 Millionen t an Klärschlamm aus Abwasserbehandlungsanlagen ⁵⁰.

Konzentrationen

DecaBDE Werte in Klärschlammproben reichen von 0,0026 bis 17 mg/kg Trockengewicht. Im Allgemeinen sind die Konzentrationen von PBDE in Klärschlamm in Proben aus Amerika (max. 17 mg/kg) und Australien (max. 3,78 mg/kg) im Vergleich zu Daten aus Europa höher (UNEP/CHW.13/INF/14 2017). DecaBDE bildet einen signifikanten Anteil (normalerweise > 70%) der Gesamt-PBDE Konzentration, die in praktisch jeder Studie berichtet wird. Eine dänische Studie fand eine mittlere DecaBDE Konzentration von 0.248 mg/kg in Klärschlamm (Danish_EPA 2014). Die Anzahl der Proben waren in dieser Studie begrenzt und kamen von nur einer Kläranlage. Die bisher größte vorhandene Studie zu DecaBDE Konzentrationen in Klärschlamm behandelte 116 Schlammproben von 22 Kläranlagen in Schweden. Hier wurde ein mittlerer DecaBDE-Wert von, 0,011 mg/kg Nassgewicht bestimmt, welcher deutlich unter dem Wert der dänischen Studie liegt (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

PBDE landen Großteils in der festen Klärschlammfraktion einer Kläranlage. Laut (Ricklund et al. 2008) werden mehr als 99% von DecaBDE nach der Abwasserbehandlung in einer großen Kläranlage in Stockholm im Schlamm zurückgehalten (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Durch das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen gelangt DecaBDE in das Kompartiment Boden, wodurch Risiken für die Bodenfruchtbarkeit, die Bodenorganismen, das Grundwasser und schließlich für die menschliche Nahrungskette entstehen. Dies wurde in vielen Studien untersucht. Laut (Eljarrat et al. 2008) wurde in Testböden, auf welchen Klärschlamm aufgetragen wurde, im Vergleich zu Kontrollböden, auf welchen nie Klärschlamm aufgetragen wurde, ein Anstieg der DecaBDE- Konzentrationen im Boden mit einem Faktor von 1,2 bis 45 beobachtet.

DecaBDE-Konzentrationen im Klärschlamm verschiedener Länder liegen im Bereich von mehreren hundert µg/kg und DecaBDE macht mehr als 50% der gesamten PBDE-Konzentration aus (global) (Danish_EPA 2014). Gemäß (NO_EA 2016) (UNEP/CHW.13/INF/14 2017) sind die ermittelten DecaBDE-Konzentrationen im Klärschlamm aus Irland und Großbritannien um einen Faktor 10 höher als die Konzentrationen verschiedener Länder (bspw. Deutschland, Schweden, Schweiz, Dänemark, Spanien). Ein Höchstgehalt von 17 mg/kg wurde in einer gemischten Klärschlammprobe aus den USA gefunden (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

3.1.4.5.2 Abfallbehandlung

Klärschlamm wird in vielen Ländern auf landwirtschaftlichen Flächen aufgebracht. Obwohl Klärschlamm in vielen Ländern bis zu einem gewissen Grad verbrannt wird, wird die Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen als ein nachhaltiges Bewirtschaftungsinstrument von Abfällen favorisiert, da es ein Recycling von Nährstoffen darstellt und zu einer Verbesserung der Bodeneigenschaften und Bodenfruchtbarkeit beiträgt. Seit Oktober 2017 ist die novellierte Klärschlammverordnung in Kraft, so ist die Aufbringung von Klärschlamm auf dem Boden nur noch während einer Übergangsfrist möglich, stattdessen soll der darin enthaltende Phosphor zurückgewonnen werden (UBA 2018a).

In vielen Ländern, und z. B. in der Europäischen Union besteht die Richtlinie, dass Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen recycelt werden sollte, soweit es keine Gefahr für die Umwelt

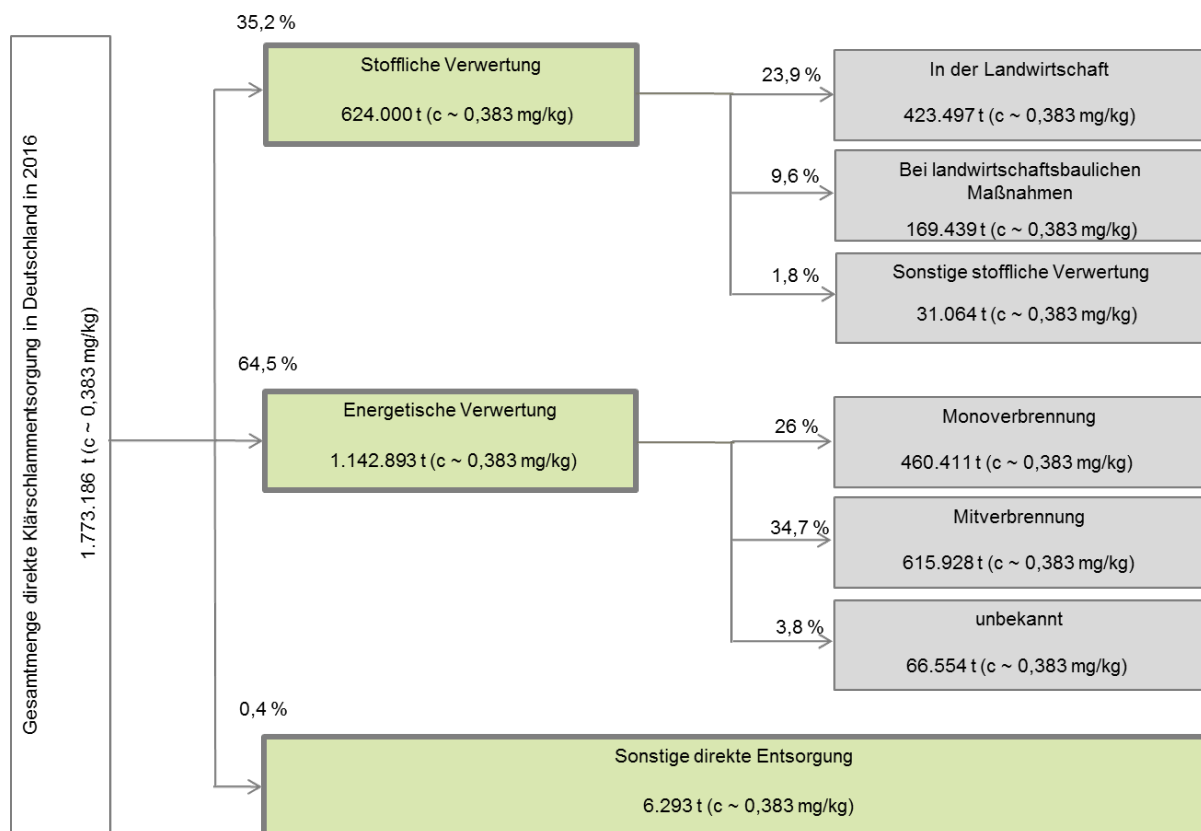
⁵⁰ Siehe: Wasserwirtschaft: Klärschlammentsorgung aus der öffentlichen Abwasserbehandlung 2016 aus:
<https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/TabellenKlaerschlammverwertungsart.html>

und die Gesundheit darstellt. Da Klärschlamm einen großen Cocktail von vielen Substanzen enthält, ist es schwer möglich, zu beurteilen, ob das Recycling von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen ein Risiko darstellt oder nicht. Nach dem Vorsorgeprinzip sollte

3.1.4.5.3 Stoff- und Materialflüsse

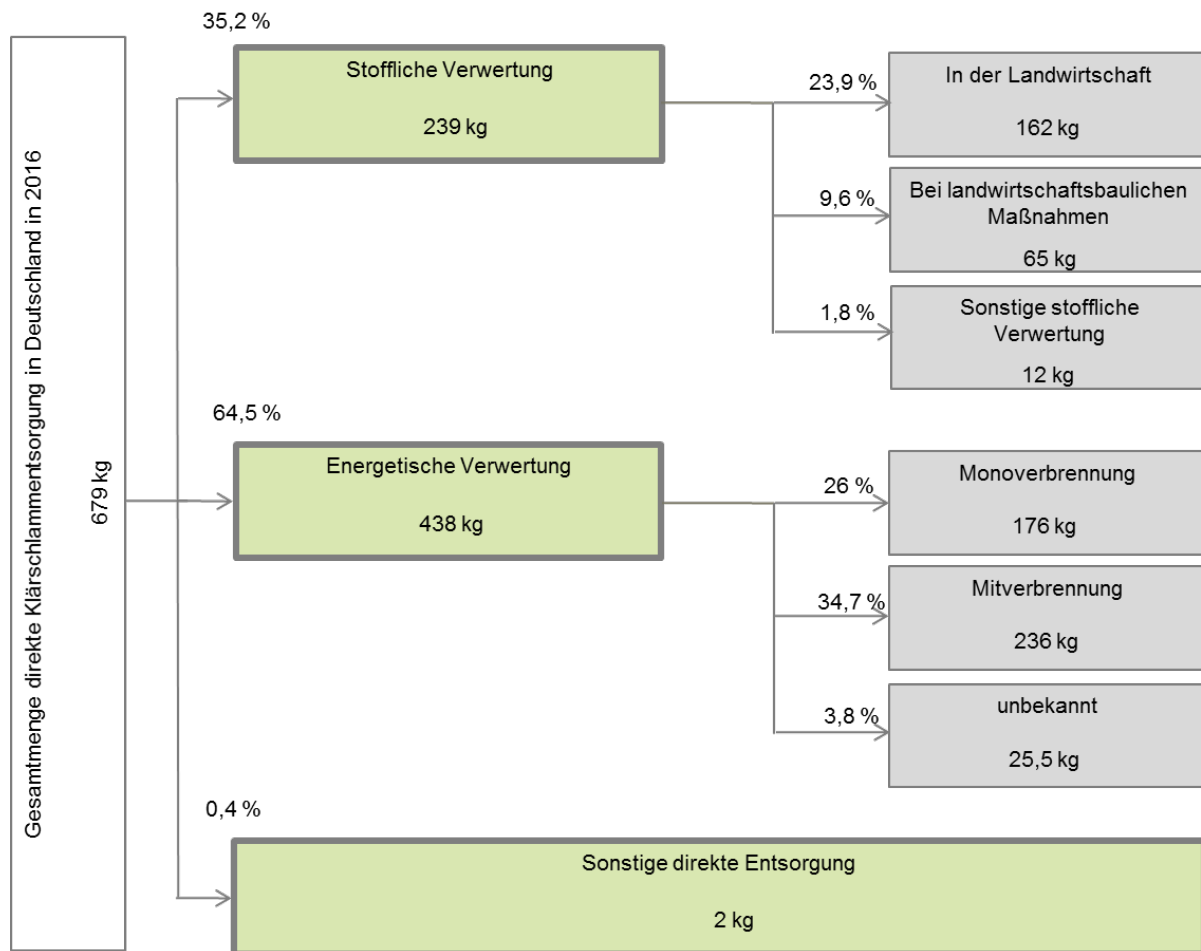
Auch für die Stoff- und Materialflüsse⁵⁰ von DecaBDE in Klärschlamm wurde der Median über alle in der Literatur genannten Konzentrationen gebildet. Erneut wurde, analog zu EAG und ELV, der jeweils höchste Wert betrachtet, wenn Konzentrationsbereiche angegeben wurden. Des Weiteren wurde auch hier nur Daten aus Europa und der Schweiz betrachtet. Über alle erfassten Daten ergibt sich ein Median von 0,383 mg/kg für die DecaBDE-Konzentration. Mit dieser wurde der Material- bzw. Stofffluss berechnet. In den beiden folgenden Abbildungen (Abbildung 44 und Abbildung 45) sind diese grafisch dargestellt.

Abbildung 44: Abschätzung Materialfluss für DecaBDE in Klärschlamm in Deutschland für 2016



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (Destatis 2018)

Abbildung 45: Abschätzung Stofffluss für DecaBDE in Klärschlamm in Deutschland für 2016



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (Destatis 2018)

3.1.4.6 Schlussfolgerung

Bei der Recherche zu dem aktuellen Stand zum Vorkommen von DecaBDE in Abfällen wurden EAG, ELV, Textilien und Möbel, Abfälle aus dem Bauwesen und Klärschlamm genauer betrachtet.

Wie im Risikoprofil ausführlich erörtert (siehe (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014)) kann davon ausgegangen werden, dass weltweit bis zu etwa 90 % des DecaBDE in Kunststoffen eingesetzt wird (hier vor allem in der Elektronik), während der Rest in beschichteten Textilien, Polstermöbel und Matratzen zu finden ist (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

In EAG werden Kunststoffe verwendet, die mit einer Konzentration von 10-15 Gewichtsprozent DecaBDE behandelt sind.

Es ist zu berücksichtigen, dass der Anteil an c-DecaBDE, welcher für Kunststoffe in Europa verwendet wurde im Jahr 2002, 81,7 % betrug und seitdem zurückgegangen ist. Im Jahr 2010 wurden nur 66 % des gesamten c-DecaBDE Verbrauchs für die Formulierung von Kunststoffen verwendet und im Jahr 2012 lag dieser Anteil unter 50 %. Diese Werte gelten nur für Europa, aber sie deuten darauf hin, dass der Anteil von c-DecaBDE für die Herstellung von Kunststoffen weltweit gesunken ist (UNEP/CHW.13/INF/14 2017).

Elektrogeräte werden global hergestellt und gehandelt. Aktuell fallen erhebliche Mengen an EAG-Abfall an, bei dem davon ausgegangen werden kann, dass eine Belastung mit DecaBDE vorliegt. Genaue Angaben bezüglich Konzentrationen mit dem Fokus auf Deutschland liegen nur

vereinzelt vor. Daher wurden im Rahmen dieses Vorhabens neun Messungen in verschiedenen Typen von EAG sowie der Schredderfraktion von EAG vorgenommen.

Die gemessenen DecaBDE-Werte in Schredderrückständen von ELV reichen von 0 bis 3.915 mg/kg. Gehalte größer 20.000 mg/kg wurden vor allem in Sitzbezügen von alten Autos gefunden. Auch Automobile werden international hergestellt und gehandelt. Für ELV-Abfälle aus Deutschland ist die Belastung mit DecaBDE nur unzureichend geklärt, sodass hier eine Probe der ELV Schredderleichtfraktion bemessen wurde.

Für Bauprodukte gibt es Beweise, basierend auf den Technischen Datenblättern, dass DecaBDE teilweise in erheblichem Maße eingesetzt wird. Nichtmineralische Bauabfälle könnten demnach stark mit DecaBDE belastet sein. Die aktuelle Datenlage ist auch in diesem Sektor als unzureichend zu beschreiben. Folglich wurden im Rahmen dieses Vorhabens fünf Proben in verschiedenen nichtmineralischen Bauabfällen genommen.

Mit DecaBDE behandelte Textilien weisen meist einen DecaBDE-Gehalt von bis zu 12 % auf. Auch Textilien und Möbel werden international hergestellt und gehandelt. Die in Deutschland anfallenden Abfälle sind potentiell mit c-DecaBDE behandelt, wobei wenig Angaben zu möglichen Konzentrationen vorliegen. So wurden insgesamt sechs unterschiedliche Messungen in Proben in Textilien aus Altfahrzeugen und Zugsitzen zur Entsorgung durchgeführt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass DecaBDE enthaltende Artikel kontinuierlich in die Abfallströme einfließen und in bestimmten Abfällen in signifikanten Konzentrationen auftreten, insbesondere im Elektronikabfall sowie in Kunststoffen aus Altfahrzeugen, in Bau- und Abbruchabfällen und Sperrmüll (Möbelabfällen). Es gibt, sektorenübergreifend, wenig bis keine Daten zu konkreten Konzentrationen in Abfällen. Die eigens durchgeführten Messungen sollte daher für mehr Aufschluss sorgen.

3.2 Chemische Analysen und Messergebnisse DecaBDE

Ziel der chemischen Analysen ist es, Wissenslücken zu typischen Konzentrationen der relevanten Stoffe/Stoffgruppen in Erzeugnissen, Abfällen und Recyclingstoffen zu beseitigen. Messungen sind auch insbesondere dort erforderlich, wo entsprechende Daten fehlen oder nicht verlässlich sind bzw. ein besonders großer Eintrag in die Umwelt zu erwarten ist.

3.2.1 Probenvorbereitung und Extraktion

Die Proben wurden zunächst zerkleinert und homogenisiert. Schredderproben wurden dazu mit einer Wanner Laborschneidmühle mithilfe eines 6 mm Siebs zerkleinert und anschließend repräsentativ beprobt. Die Extraktion erfolgte durch Inlösungsnahme/Extraktion in THF und anschließende Fällung des polymeren Extraktanteils durch Zugabe von Ethanol. Vor einem weiteren Proben-Clean-up wurden die Extrakte dekantiert und bei Bedarf über einen 0,45 µm PTFE-Spritzenfilter filtriert.

Textilproben wurden mit einer Schere zerkleinert und jeweils in Gruppen von 5 massengleichen Teilproben einer Mischprobe zugeführt. Die Extraktion erfolgt hier mittels beschleunigter Lösemittel Extraktion (Dionex ASE 200).

Vor der Extraktion wurden den Proben ¹³C₁₂ markierte PBDE Standards zugegeben.

3.2.1.1 Clean-up

Der Clean-up erfolgte entweder durch Fällung ohne Spritzenfiltration, bei komplexen Extrakten durch Anwendung von Schwefelsäure.

3.2.1.2 Instrumentelle Analytik

Die quantitative Bestimmung des DecaBDE erfolgt mittels hochauftrennender Gaschromatographie (HRGC) gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS), wobei kurze GC-Trennsäulen (< 15 m) eingesetzt werden, um einen Abbau des thermisch labilen DecaBDE zu unterbinden. Als Gaschromatograph dient ein HP 5890 mit split/splitloser Probenaufgabe, als Massenspektrometer wird ein hochauflösendes, doppelt fokussierendes Gerät vom Typ MAT-95 S der Firma ThermoFinnigan eingesetzt. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß (EI) mit 70 eV, als Messverfahren wurde aufgrund der höheren Empfindlichkeit der MID-Modus (Multiple Ion Detection) gewählt. Die Messungen erfolgten bei einer Auflösung von über 5000. Die Identifizierung der verschiedenen Isomere wurde über Retentionszeitenvergleich mit bekannten externen Standardlösungen und Probenextrakten erreicht, die Quantifizierung über die Isotopenverdünnungsmethode unter Verwendung von zwei Massenspuren je Kongener. Bei dieser Methode wurden die nativen Kongenerere über den in definierter Menge zugegebenen ¹³C₁₂-markierten Standard quantifiziert.

3.2.2 Qualitätssicherung

Die Bestimmungsgrenze der beschriebenen DecaBDE-Analytik kann über die Parameter Probeneinwaage und das Einengen der gereinigten Extrakte stark variiert werden. In der DecaBDE-Routineanalytik werden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen im Bereich von 10-100 µg/kg erreicht.

3.2.3 Ergebnisse der DecaBDE-Messungen

DecaBDE wurde sowohl in Schredder von EGA sowie auch in verschiedenen EAG in Bereichen zwischen 4 bis zu 1951 mg/kg nachgewiesen. Des Weiteren wurde DecaBDE in Schredder aus der Altautoverarbeitung und in geringerem Maße in Sitztextilien nachgewiesen. Allein

Bauabfälle zeigten keine bzw. sehr geringe Belastungen von DecaBDE. Die detaillierten Ergebnisse finden sich in den jeweiligen Kapiteln (3.1.4). Die Beschreibung der Probenbeschaffung finden sich in Anhang B (siehe separates Anhangsdokument).

3.3 Risikoabschätzung

3.3.1 Übersicht der relevanten Bereiche

Basierend auf den abgeleiteten Stoff- und Materialfluss für DecaBDE und den weiteren verfügbaren Informationen aus den Probennahmen und Literaturquellen, zeigt Tabelle 36 in welchen Bereichen DecaBDE typischerweise in Abfällen vorkommt und möglicherweise relevante Risiken verursachen kann. Hervorgehobene Bereiche werden in der Risikoabschätzung berücksichtigt.

Tabelle 36: Übersicht über DecaBDE, relevante Bereiche und entsprechende Mengen der in Produkten, Abfällen

Potenzieller Quellsektor	Einschätzung der Relevanz im Projektzusammenhang	Abfall (t/a)
Kunststoffe aus Elektroaltgeräten	Aktuell und mittelfristig (bis 2030) hohe Relevanz in Produkten und in zukünftigen Abfall- und Recyclingströmen aufgrund von Verwendungszeitraum und einer durchschnittlichen Produktlebensdauer von etwa 9 Jahren.	109,8
ELV Kunststoffe (und Textilien)	Aktuell und mittelfristig (bis 2030) hohe Relevanz in Produkten und in zukünftigen Abfall- und Recyclingströmen aufgrund von Verwendungszeitraum und einer durchschnittlichen Produktlebensdauer von 15 bis 20 Jahren	7,9
Textilien und Möbel	Hauptanwendung abgedeckt im Bereich ELV Kunststoffe und Textilien. Im Bereich anderer flammgeschützter Textilien wird die Relevanz aufgrund der frühzeitigen Reduzierung der Verwendung von DecaBDE in diesem Bereich, einer durchschnittlichen Lebensdauer von etwa 10 Jahren und der Einschätzung, dass der Hauptanteil des Abfallstroms bereits thermisch verwertet wird (→ Zerstörung DecaBDE) als gering eingeschätzt.	Keine spezifischen Daten verfügbar
Bauwesen	Potenzielle Relevanz in Abfallströmen durch lange Produktlebensdauer. Datengrundlage fehlt jedoch für eine genaue Abschätzung	Keine Abschätzung getätigt
Klärschlamm	Kaum relevant durch den geringen Anteil von DecaBDE und die sehr geringen nachgewiesenen Mengen	0,68

Quelle: Eigene Darstellung

3.3.2 Risikoabschätzung

In der Risikoabschätzung werden insbesondere folgenden Fragen untersucht:

1. Sind die nach Anhang V, Teil 1 erlaubten Beseitigungs- und Verwertungsverfahren (D9, D10, R1, R4) geeignet, die relevanten Stoffe zu zerstören oder unumkehrbar umzuwandeln?
2. Führen die entsprechenden Prozesse möglicherweise zur Neubildung von POP?
3. Verursachen Beseitigung oder Verwertung möglicherweise eine Umwelt- oder Gesundheitsgefährdung (d.h. eine relevante Gefährdung von Menschen oder Umwelt)? Eine

Emission von signifikanten POP-Mengen in die Umwelt wird grundsätzlich als Risiko betrachtet.

Weitere Informationen zur Methodik und den Auswirkungen auf Menschen und Umwelt befinden sich in (EU 2019b).

Tabelle 37: Überblick über relevante Bereiche und mögliche Risiken durch DecaBDE

Bereich	DecaBDE-Menge (t/a)	Entsorgungsweg	Mögliche Risiken bezüglich des POP-Gehalt
Kunststoffe aus Elektroaltgeräten	13,3	Werkstoffliche Verwertung/Recycling	<p>Das Recycling mit der Vorbehandlung von Altkunststoffen umfasst die manuelle Demontage oder die mechanische Behandlung in Schreddern. Kunststoffe, welche mehr als 2.000 mg/kg bromiertes Flammschutzmittel enthalten, werden abgetrennt und verbrannt. Kunststoffe, welche Brom unterhalb dieses Schwellenwerts enthalten, werden jedoch recycelt. Der DecaBDE-Gehalt wird dabei nicht zerstört und kann in Rezyklaten vorkommen. Dadurch kann es zur Freisetzung während weitere Produktzyklen und End-of-Life-Behandlungen und damit zur unkontrollierten globalen Verteilung und möglichen Freisetzung bedeutender Mengen an DecaBDE kommen. Die Emissionen von bedeutenden Mengen an POP werden als Risiko angesehen. Dieses Risiko kann durch eine möglichst hohe Trennleistung von DecaBDE-haltigen Elektroaltgeräten oder durch die Einstellung des Recyclings von Elektroaltgeräten minimiert werden.</p> <p>Die mechanische Behandlung in Schreddern kann zu einer erhöhten Freisetzung von PBDEs (einschließlich DecaBDE) führen (siehe (UBA_65 2017)). Ein spezifisches Gesundheits- oder Umweltrisiko aufgrund der Überschreitung kritischer Umgebungskonzentrationen oder Expositionsgrenzwerte ist nicht zu erwarten.</p>
	95,3	Energetische Verwertung/Verbrennung	<p>Kontrollierte Verbrennung bei hohen Temperaturen in modernen Verbrennungsanlagen, in Anlagen für gefährliche Abfälle, die Mitverbrennung in Zementöfen oder die thermische und metallurgische Herstellung von Metallen aus Altkunststoffen, die DecaBDE enthalten, ist zusammen mit der Einhaltung der BAT/BEP-Richtlinien ein wirksames Mittel zur Vernichtung und führt zur Vermeidung der Erzeugung anderer POP.</p> <p>Ein spezifisches Gesundheits- oder Umweltrisiko aufgrund der Überschreitung kritischer Umgebungskonzentrationen oder Expositionsgrenzwerte ist durch geeignete Verbrennung nicht zu erwarten.</p>
	1,2	Beseitigung	<p>Ein Anteil von 1,1 % der Kunststoffe aus Elektroaltgeräten aus der niedrig-bromierten Fraktion wird beseitigt. Bei der Beseitigung, wird je nach Behandlung DecaBDE entweder zerstört (z.B. Verbrennung an Land D 10) oder DecaBDE wird nicht zerstört (Ablagerung D 5). Bei einer Ablagerung auf einer Deponie erfolgt keine Bildung anderer POP. Es besteht jedoch die potenzielle Gefahr, dass es zu einem Eintrag in die Umgebung kommt.</p> <p>Gesundheits- oder Umweltrisiken können auf lange Sicht nicht ausgeschlossen werden und werden, insbesondere aufgrund der Gefahr einer unkontrollierten globalen Verteilung</p>

			<p>und der damit verbundenen Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt, dargestellt.</p> <p>Der beseitigte Anteil an Kunststoffen bezieht sich auf den niedrig bromierten Anteil an EAG-Kunststoffen. Das Risiko wird daher als gering eingestuft. Das Risiko durch die Beseitigung kann weiter minimiert werden, indem die Deponierung von Kunststoffen vermieden wird. Ein spezifisches Gesundheits- oder Umweltrisiko aufgrund der Überschreitung kritischer Umgebungskonzentrationen oder Expositionsgrenzwerte ist nicht zu erwarten.</p>
	Nicht relevant	Zwischenlagerung	Nicht relevant
ELV Kunststoffe (und Textilien)	4,6	Recycling	<p>Die Behandlung von Kunststoffen (und Textilien) in ELVs umfasst die manuelle Demontage und mechanische Behandlung durch Schreddern. Der DecaBDE-Gehalt wird nicht zerstört und kommt daher in Rezyklaten vor. Diese Praxis beinhaltet eine weitere Übertragung des DecaBDE-Gehalts in verschiedene Kunststoffprodukte, was zu Freisetzungen während weiterer Produktzyklen und End-of-Life-Behandlungen und damit zu einer unkontrollierten globalen Verteilung und möglichen Freisetzungen an DecaBDE führt. Die Emission großer Mengen von POP in die Umwelt wird allgemein als Risiko angesehen. Das Risiko kann durch eine höhere Trennleistung von DecaBDE-haltigen ELV-Kunststoffen minimiert werden. Dies kann erreicht werden, indem der Einsatz fortgeschrittener PST der SLF erhöht wird. Modernste PST ermöglichen es, DecaBDE-reiche Fraktionen in den Schredderrückständen mit einer höheren Dichte zu sammeln. Fraktionen mit hoher Dichte könnten verbrannt werden, um den DecaBDE-Gehalt zu zerstören.</p> <p>Die mechanische Behandlung in Schreddern kann zu einer erhöhten Freisetzung von PBDEs führen. Ein spezifisches Gesundheits- oder Umweltrisiko aufgrund der Überschreitung kritischer Umgebungskonzentrationen oder Expositionsgrenzwerte kann nicht ausgeschlossen werden.</p>
	2,8	Energetische Verwertung/ Verbrennung	<p>Kontrollierte Verbrennung bei hohen Temperaturen in modernen Verbrennungsanlagen, z. B. in Anlagen für gefährliche Abfälle, die Mitverbrennung in Zementöfen oder die thermische und metallurgische Herstellung von Metallen der ELV SLF, die DecaBDE enthalten, ist zusammen mit der Einhaltung der BAT/BEP-Richtlinien ein wirksames Mittel zur Vernichtung und führt zur Vermeidung der Erzeugung anderer POP.</p> <p>Ein spezifisches Gesundheits- oder Umweltrisiko aufgrund der Überschreitung kritischer Umgebungskonzentrationen oder Expositionsgrenzwerte ist nicht zu erwarten.</p>

	0,5	Beseitigung	<p>Ein Anteil von 7 % der SLF wird beseitigt. DecaBDE bleibt dabei, je nach Art der Beseitigung, bestehen (Deponie) oder wird zerstört (Verbrennung). Die Bildung anderer POP erfolgt hierbei nicht. Es besteht die potenzielle Gefahr, dass es zu einem Eintrag in die Umgebung kommt. Gesundheits- oder Umweltrisiken können nicht ausgeschlossen werden und werden auf lange Sicht, insbesondere aufgrund der Gefahr einer unkontrollierten globalen Verteilung und der damit verbundenen Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt dargestellt.</p> <p>Das Risiko wird als gering eingestuft und kann durch die Vermeidung einer Deponierung von Kunststoff der SLF weiter minimiert werden.</p> <p>Ein spezifisches Gesundheits- oder Umweltrisiko aufgrund der Überschreitung kritischer Umgebungskonzentrationen oder Expositionsgrenzwerte kann langfristig, aufgrund der Persistenz, nicht ausgeschlossen werden.</p>
	Nicht relevant	Zwischenlagerung	Nicht relevant
Bauwesen		<p>Recycling</p> <p>Energetische Verwertung/ Verbrennung</p> <p>Ablagerung auf Deponien</p>	<p>Im Allgemeinen gelten die gleichen Überlegungen wie bei anderen DecaBDE-haltigen Kunststoffabfällen (z.B. aus EAG oder ELVs) (siehe oben).</p> <p>Für die Zukunft werden relevante Mengen DecaBDE-haltigen Kunststoffe aus dem Bausektor erwartet. Wenn DecaBDE nicht identifiziert und der DecaBDE-Gehalt nicht beseitigt wird, besteht die Gefahr einer unkontrollierten globalen Verbreitung und der damit verbundenen Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt durch Recycling und Deponierung.</p> <p>Das Risiko kann durch die Identifizierung und Trennung von DecaBDE-haltigen Kunststoffen von anderen Kunststoffen im Bauwesen und durch die Zerstörung des DecaBDE-Gehalts so weit wie möglich minimiert werden. Entsprechende Vernichtungstechnologien sind verfügbar.</p> <p>Ein spezifisches Gesundheits- oder Umweltrisiko aufgrund der Überschreitung kritischer Umgebungskonzentrationen oder Expositionsgrenzwerte ist nicht zu erwarten.</p>

Quelle: Eigene Darstellung

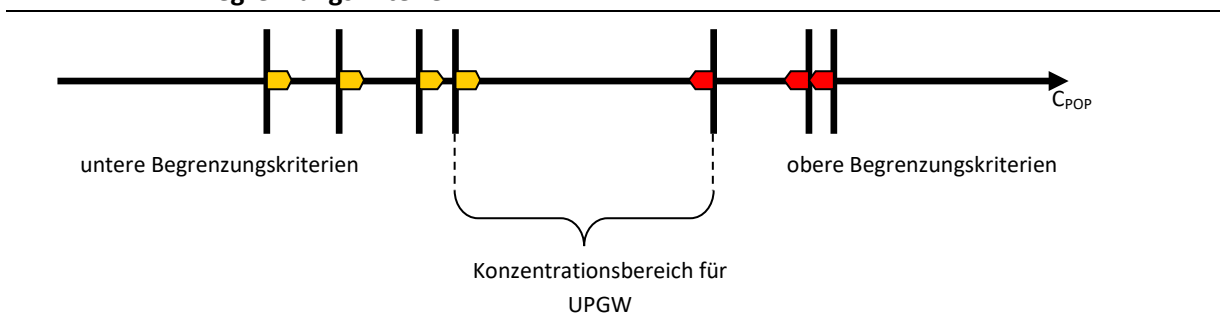
3.4 Szenarien und Evaluierung der Begrenzungskriterien für DecaBDE

In diesem Abschnitt werden typische Konzentrationen der relevanten Abfallfraktionen und Produktkategorien sowie die Abfallmengen, die innerhalb der einzelnen Abfallströme entstanden sind, verwendet, um für mögliche unterschiedliche Szenarien die betroffenen Abfallmengen abzuleiten.

Für die Entwicklung der Szenarien werden potenzielle UPGW definiert und anhand der unteren Begrenzungskriterien Analyseverfahren (A), Hintergrundkontamination (H), Beseitigungs- und Verwertungskapazitäten (BV) sowie wirtschaftliche Auswirkungen (W) wie auch der oberen Begrenzungskriterien Grenzwerte (GW) und mögliche Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen (UG) evaluiert.

Das Prinzip der Methode beruht darauf, den Konzentrationsbereich eines möglichen Grenzwerts für jede der zu untersuchenden Substanzen, anhand verschiedener Kriterien nach unten und oben zu begrenzen. Ein Teil dieser Kriterien wirkt dabei nach unten, der andere Teil der Kriterien nach oben begrenzend. Abbildung 46 stellt die Einschränkung der Bandbreite für UPGW durch untere und obere Begrenzungskriterien grafisch dar:

Abbildung 46: Eingrenzung des Konzentrationsbereichs für UPGW durch untere und obere Begrenzungskriterien



Quelle: Eigene Darstellung

Der Grenzwert ist innerhalb des eingegrenzten Konzentrationsbereichs möglich. Damit soll einerseits erreicht werden, dass der Grenzwert unter Berücksichtigung der verfügbaren Daten realistisch implementierbar ist, andererseits die menschliche Gesundheit und die Umwelt aber auch möglichst weitgehend vor persistenten organischen Schadstoffen geschützt werden.

Die Methodik schließt nicht aus, dass obere Begrenzungskriterien unter den unteren Begrenzungskriterien liegen. So können beispielsweise auf nationaler und internationaler Ebene bereits bestehende Grenzwerte (oberes Begrenzungskriterium) untere Begrenzungskriterien möglicherweise unterschreiten. In solchen Fällen ist es nicht möglich, einen potentiellen Grenzwert innerhalb eines ermittelten Konzentrationsbereichs zu wählen, sondern ein Vorschlag wird sowohl anhand der verfügbaren Informationen, als auch von Expertenwissen und Diskussion verbal argumentativ ermittelt und begründet.

Die Methode ermöglicht weiterhin, differenzierte Grenzwerte für spezifische Abfallströme vorzuschlagen, falls diese mit einem spezifischen Gefährdungspotential verknüpft sind.

3.4.1 Prognose der zukünftigen Entwicklung

DecaBDE wurde im Stockholmer Übereinkommen in den Anhang A aufgenommen, somit ist die Produktion und Verwendung von DecaBDE zu eliminieren. Dies wird durch die neu gefasste POP-Verordnung in der EU umgesetzt. Daher ist eine Produktion in Deutschland, wie auch in Europa, nicht mehr zu erwarten. Die zukünftigen Vorkommnisse von DecaBDE sind daher allein für Abfälle und potentiell in Recyclate dieser zu erwarten.

Um das zukünftige Aufkommen von DecaBDE in Abfällen in Deutschland zu beurteilen, ist es wichtig die auch zukünftig noch anfallenden Produktabfälle und ihre Konzentrationen in Erfahrung zu bringen. Zusätzlich ist es wichtig zu eruieren, wann dieses Produkt zu Abfall wird.

In den Kapiteln 3.1.4.1, 3.1.4.2, 3.1.4.3 und 3.1.4.4 werden die wichtigsten Produkte und ihre Konzentrationen, basierend auf Literaturwerten sofern vorhanden, behandelt. Die Konzentrationen reichen von 0 bis über 20.000 mg/kg.

Die Lebensdauer der Produkte ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung, um das zukünftige Vorkommen von DecaBDE in Abfällen, Recyclate und Produkten vorherzusagen. Nach Erreichen der Lebensdauer werden die Produkte zu Abfall und verursachen eine potentielle Kontamination der Abfallströme und möglicherweise des Recyclates. Die Produktlebensdauer hängt vom Produkt ab und ist für die relevanten Produktkategorien in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Durchschnittliche Produktlebensdauer in Jahren für die relevanten DecaBDE-Produktkategorien

Produktanwendung /	Elektrogeräte	Autos	Textilien und Möbel	Baumaterial/Gebäude
Durchschnittliche Produktlebensdauer in Jahren (+/-)	9 (+/- 5)	15 – 20	10 (+/- 3)	50 (+/- 25)

Quelle: Eigene Darstellung

Spezifische und zuverlässige Abschätzungen der kumulierten Mengen an DecaBDE in bestimmten Abfallströmen innerhalb Deutschlands sind zumeist durch die limitierten quantitativen Daten zur historischen Konsumation nicht realisierbar. Die Hauptverwendungen können jedoch qualitative zusammengefasst werden.

- Bei EAG-Kunststoffen wird zukünftig mit sinkenden DecaBDE-Konzentrationen gerechnet. In der EU, wie auch in Deutschland, wird nach 2030 nur noch ein geringer DecaBDE-Gehalt in EAG erwartet.
- Die DecaBDE-Mengen im Automobilbau nehmen ebenfalls ab. Die EU-Hersteller haben den Einsatz bereits Mitte 2018 auslaufen lassen (EU 2019b). In Anbetracht der typischen Nutzungsdauer von Autos ist zu erwarten, dass die DecaBDE-Werte in den Altfahrzeugabfällen bis Ende der 2030er Jahre besonders relevant sein werden. Danach wird erwartet, dass sie deutlich zurückgehen werden.
- Bei einer durchschnittlichen Lebensdauer von 50 +/- Jahren für Gebäude wird DecaBDE vor allem ab 2020 bei Bau- und Abbruchabfällen auftreten und zwischen 2040 und 2060 ein Plateau erreichen. Die Recyclingquoten für DecaBDE-haltige Bauprodukte auf Kunststoffbasis sind derzeit noch niedrig. Allerdings werden die zukünftigen

Recyclingquoten dank der AbfRRL mit 70 % hoch angesetzt. Daher verdienen die Behandlungspraktiken für kunststoffbasierte Baustoffe bis 2060 und darüber hinaus Beachtung.

- Ein begrenzter Anteil von DecaBDE wurde des Weiteren in Textilien verwendet. Ein relevanter Anteil hiervon lag im Verkehrssektor und wird z.B. durch den ELV-Abfallstrom abgedeckt. DecaBDE, welches in Automobiltextilien verwendet wurde, erreicht die Abfallphase über ELVs und wird somit bis Ende der 2030er Jahre anhalten (siehe oben). Der Einsatz von DecaBDE in anderen Textil- und Möbelanwendungen wurde bereits um 2014 weitgehend eingestellt. In Anbetracht der typischen Lebensdauer von Textilien und Möbeln ist daher zu erwarten, dass das Auftreten von DecaBDE in Textilabfällen in den 2020er Jahren abnehmen wird. Nach 2030 werden nur noch geringe Mengen an DecaBDE in Textilien und Möbeln erwartet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der DecaBDE-Gehalt in zukünftigen Abfallströmen in den gesamten 2020er Jahren, bis 2060 und darüber hinaus besondere Aufmerksamkeit erfordern wird.

Zusätzlich kann es trotz des Ausstiegs der Verwendung von DecaBDE in der EU aus verschiedenen Gründen nach wie vor zum Einsatz von DecaBDE-belastetem Recyclate innerhalb Deutschlands kommen. Die Gründe werden hier stichpunktartig angeführt:

- Einfuhren von DecaBDE-haltigen Produkten aus Drittländern
- Recycling von DecaBDE-haltigen Produkten unterhalb des UPGW gemäß Anhang IV der EU-POP-Verordnung
- Unbeabsichtigtes Recycling von DecaBDE-haltigen Produkten über dem UPGW gemäß Anhang IV der EU-POP-Verordnung

Tabelle 39 gibt einen Überblick über die DecaBDE-Konzentrationen, welche in Gebrauchsgegenständen aus Recyclate in Deutschland gefunden wurden.

Tabelle 39: DecaBDE in Gebrauchsgegenständen aus Recyclaten in Deutschland

Produkt	Produktkategorie	Konzentration [mg/kg]	Nachweis anderer POP-BDEs
Formula 1 Auto	Spielzeug	33	ja
Zauberwürfel	Spielzeug	25 – 442	ja
Spielzeugpistole	Spielzeug	247	ja
Haarbürste	Haarzubehör	30 - 93	ja
Kamm	Haarzubehör	17	ja
Minihaarspangen	Haarzubehör	<LOQ	<LOQ
Massage-Roller	Sonstiges	178	ja

Produkt	Produktkategorie	Konzentration [mg/kg]	Nachweis anderer POP-BDEs
Abfalleimer	Sonstiges	165	ja

Quelle: (Straková et al. 2018)

3.4.2 Szenarien für realistische Grenzwerte und deren Auswirkung auf Entsorgungswege

Grundsätzlich wird angenommen, dass die EAG-Fraktion mit Brom > 2.000 mg/kg in Europa nach der freiwilligen CENELEC-Norm getrennt wird (siehe(CENELEC 2016)). Entsprechend würde der abgetrennte bromreiche Anteil verbrannt werden und eine Zerstörung des DecaBDE Anteils bewirken. Der bromarme Anteil könnte recycelt werden. Aufgrund der unsicheren Datenlage zur tatsächlichen Abtrennung der bromhaltigen Kunststoffe in Deutschland, wurde der Materialfluss unter der Annahme entwickelt, dass keine vollständige Abtrennung der hochbromierten Fraktion stattfindet. Es wird eine Konzentration von 610 mg/kg DecaBDE in den Kunststoffen der EAG angenommen. Bei einem potenziellen UPGW von 610 mg/kg wären folglich 180 kt/a Kunststoffabfälle als POP-haltige Abfälle einzustufen.

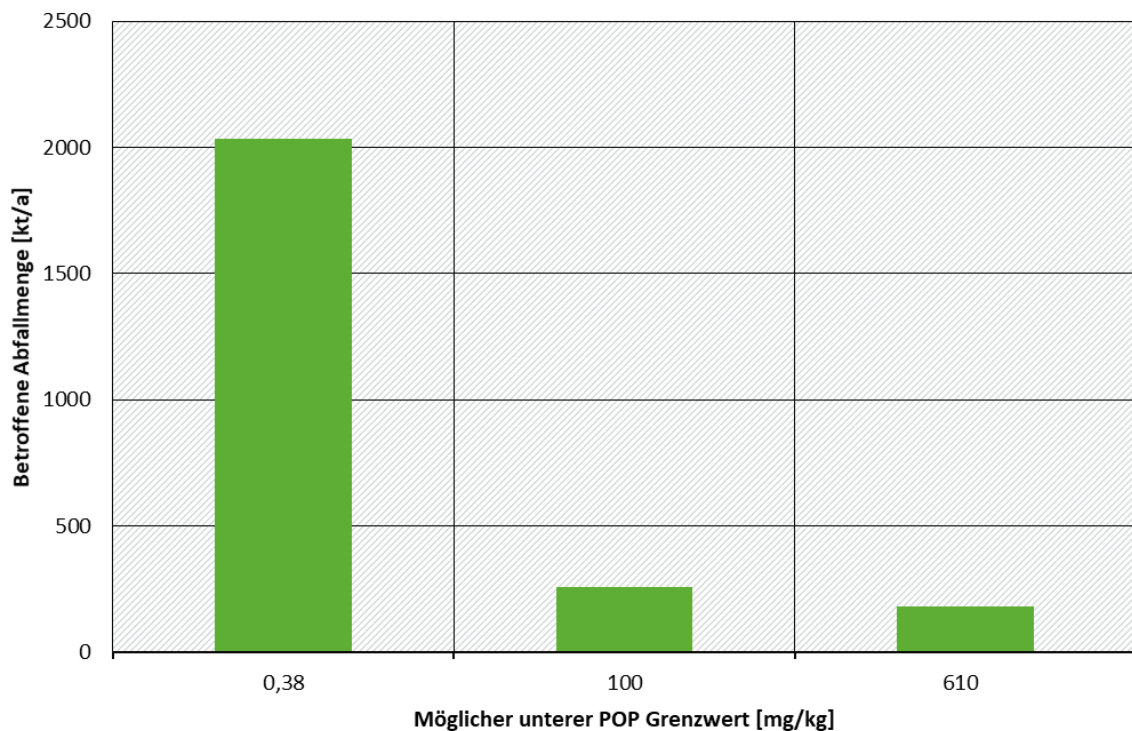
Unter der Annahme, dass die SLF und die Kunststoffe der SSF der Schredderrückstände der ELV eine typische Konzentration von 100 mg/kg DecaBDE aufweisen, kann ein möglicher Grenzwert von 100 mg/kg abgeleitet werden. Eine Begrenzung unter diesem Grenzwert würde dazu führen, dass neben den oben genannten 180 kt/a aus POP-Abfällen von EAG-Kunststoffen auch der Abfallanteil der SLF und die Kunststoffe der SSF als POP-Abfälle (ca. 79 kt/a) betrachtet werden. Insgesamt kann bei einem UPGW von 100 mg/kg eine theoretisch betroffene Abfallmenge von ca. 260 kt/a abgeleitet werden.

Bei einem UPGW von 0,38 mg/kg wären theoretisch alle Abfallströme betroffen, einschließlich Klärschlämme (1.773 kt/a), was theoretisch zu einer betroffenen Abfallmenge von insgesamt 2.033 kt/a führen würden.

Im Weiteren werden die typischen Konzentrationen der entsprechenden Abfallfraktionen bzw. Produktkategorien von 610 mg/kg (EAG-Kunststoffe), 100 mg/kg (SLF und Kunststoffe der SSF) und 0,38 mg/kg (Klärschlamm) als potenzielle UPGW definiert und auf Basis dieser unterschiedlichen Szenarien gebildet.

Abbildung 47 veranschaulicht grafisch die theoretisch betroffenen Abfallmengen innerhalb der verschiedenen Szenarien.

Abbildung 47: Szenarien für den unteren POP Grenzwert DecaBDE



Quelle: Eigene Darstellung

Die potenziellen UPGW würden auch zu einer Veränderung der Art der Abfallbehandlung führen. So müssten Abfälle, die über den potenziellen UPGW liegen, einem alternativen Behandlungsweg zugeführt werden.

Tabelle 40 zeigt die betroffenen Abfallströme für die verschiedenen potenziellen UPGW, die im vorherigen Abschnitt erläutert wurden. Weiterhin werden DecaBDE-haltige Abfallströme aufgelistet, die theoretisch auf alternativen Wegen behandelt werden müssten.

Tabelle 40: Mögliche UPGWs und ihre Auswirkungen auf den aktuellen Behandlungsvorgang

Möglicher UPGW	0,38 mg/kg	100 mg/kg	610 mg/kg
Betroffener Abfallstrom bei verschiedenen unteren POP Grenzwerten			
Klärschlamm	1.773,2	-	-
SLF und SFF der ELV Behandlung	78,8	78,8	-
Kunststoffe der EAG	180,0	180,0	180,0
Total [kt/a]	2.032	258,8	180,0
Betroffener Abfallstrom welcher theoretisch alternativ behandelt werden müsste bei verschiedenen unteren POP Grenzwerten			
Klärschlamm	630,3	-	-
SLF und SFF der ELV Behandlung	51,1	51,1	-
Kunststoffe der EAG	23,8	23,8	23,8
Total [kt/a]	705,1	74,9	23,8

Quelle: Eigene Darstellung

Ein möglicher UPGW von 610 mg/kg würde einen alternativen Behandlungsweg von 23,8 kt/a erfordern. Diese Menge ergibt sich aus den EAG-Kunststoffabfällen, die zum Großteil energetisch bzw. verbrannt werden müssten und so der Anteil an Recycling und Deponierung zurück gehen würde.

Ein UPGW von 100 mg/kg würde theoretisch zu etwa einer Menge von ca. 75 kt/a DecaBDE-haltigen Abfällen führen, die alternativ behandelt werden müssten.

Schließlich müsste bei einem UPGW von 0,38 mg/kg eine wesentlich größere Abfallmenge von ca. 705 kt/a alternativ behandelt werden.

3.4.3 Evaluierung der unteren Begrenzungskriterien

Um die Bandbreite möglicher Grenzwerte für DecaBDE einzuschränken, werden vier untere Begrenzungskriterien herangezogen.

3.4.3.1 (A) Analyseverfahren

Grenzwerte sollen analytisch kontrollierbar sein, d.h. entsprechende Messverfahren mit ausreichend niedriger Bestimmungsgrenze müssen wirtschaftlich verfügbar sein. Aus diesem Grund sind Informationen über die Verfügbarkeit von Analyseverfahren, deren Bestimmungsgrenzen sowie die Kosten für Analysen für die relevanten Stoffe und Stoffgruppen eine entscheidende Informationsgrundlage zur Ableitung von Grenzwerten. Die UPGW sollen oberhalb der Bestimmungsgrenze von wirtschaftlich verfügbaren Analysenmethoden liegen.

Die Analysekosten und Bestimmungsgrenzen hängen von der jeweils untersuchten Matrix, sowie vom Analyseaufwand ab. Zur Beurteilung wird nicht die minimale Bestimmungsgrenze eines Analyseverfahrens verwendet, sondern es wird, soweit verfügbar, die Bestimmungsgrenze in den üblichen Abfallmatrizen bei üblichem Aufwand für Analysen herangezogen.

Die Nachweisgrenze (LOD) ist hierbei die niedrigste, wahrscheinlich zuverlässige Analytenkonzentration, bei der der Nachweis möglich ist. Im Gegensatz dazu ist die Bestimmungsgrenze (LOQ) die niedrigste Konzentration, bei der der Analyt nicht nur zuverlässig nachgewiesen werden kann, sondern auch die eingestellten Parameter für Bias und Ungenauigkeiten eingehalten werden können (Armbruster et al. 2008). Der LOQ kann dabei gleich dem LOD sein oder es könnte eine höhere Konzentration sein. Als Faustregel gilt, wenn der LOQ nicht angegeben ist und nicht gleich dem LOD ist, wird der LOD mit 3 multipliziert, um den LOQ zu extrapolieren. Dies entspricht der Verordnung (EG) 333/2007 zur Festlegung der Probenahme- und Analysemethoden für die Kontrolle des Gehalts an Spurenelementen und Prozesskontaminanten in Lebensmitteln (EU 2007). Diese legt die LOD als das Dreifache der Standardabweichung des Mittelwerts der Blindbestimmungen fest und LOQ als das Sechs- oder Zehnfache der Standardabweichung des Mittelwerts der Blindbestimmungen (EU 2007). Die zehnfache Standardabweichung des Rohlings entspricht unter der Voraussetzung konstanter Standardabweichungen bei niedrigen Werten einer relativen Standardabweichung von 10 %. Abhängig von der Definition von LOQ erhält man Verhältnisse zwischen LOQ und LOD von 2 oder etwa 3,3 (EG) 333/2007 beschreibt die Beziehung zwischen LOD und LOQ als

$$XLOQ = 3 * LOD$$

Die Analysekosten beinhalten auch die Kosten für die typische Probenvorbereitung. Kosten bis zu 500 € pro Einzelmessung gelten als wirtschaftlich vertretbar. Die tatsächlichen Kosten liegen teilweise deutlich unter diesem Wert.

Die analytische quantitative Bestimmung in Kunststoff und Textilien erfolgt entweder mit: (1) modernsten Labortechniken, begleitet von Matrixextraktion und weiteren Reinigungsmethoden oder mit (2) RFA.

Methoden

Einzelne BFRs, wie DecaBDE, können mit modernsten Labortechniken wie der GC-MS sowie informativen Techniken wie der Ionenattachement-Massenspektrometrie (IA-MS) in Verbindung mit der Direkteinspritzsonde (DIP) und der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie in Verbindung mit einem UV-Detektor (HPLC-UV) ((EC 2019); (IEC 62321-6:2015 2015)) quantifiziert werden. GC-MS und die beiden informativen Techniken sind in IEC 62321-6:2015 für die Bestimmung von PBDEs in elektrotechnischen Produkten validiert (IEC 62321-6:2015 2015). Innerhalb der Studie zur Unterstützung der Überprüfung von abfallbezogenen Themen in den Anhängen IV und V der Verordnung 850/2004/EG, wurde durch die Stellungnahmen von Interessensgruppen GC-MS als die geläufigste Messmethode zur Identifizierung des Vorhandenseins und der Menge an DecaBDE im Abfall identifiziert (EC 2019). Der Vorteil von GC-MS ist die gleichzeitige Analyse mit anderen BFRs wie PBDEs. Daher kann GC-MS eingesetzt werden um die Qualität regelmäßig (z.B. monatlich) zu verifizieren und die Effizienz des Sortiervorgangs zu überprüfen (EC 2019). Da das Verfahren zur Messung von DecaBDE über GC-MS eine relativ teure Methode ist, wird es für wissenschaftliche Analysen häufiger eingesetzt als in der täglichen Praxis.

Generell gelten GC-MS und die anderen genannten Techniken als relativ zeitaufwendig, da die Matrixextraktion und weitere Probenvorbereitung erfolgen müssen. Daher wird in der Praxis auch eine zweite Bestimmungsmethode verwendet: RFA (EC 2019). Die RFA ist validiert, um eine Konzentration von Brom in elektrotechnischen Produkten zu messen (IEC 62321-3-1:2013 2013). Diese Methode hat mehrere Vorteile, da sie zerstörungsfrei ist und eine In-situ-Analyse (vor Ort) ermöglicht, was eine zeitaufwändige Probenbehandlung überflüssig macht. Darüber hinaus ist es möglich, tragbare RFA-Geräte zu kaufen. Der große Nachteil dieser Technik ist, dass die Gesamtmenge an Brom bestimmt wird. Das bedeutet, dass auch andere BFRs wie beispielsweise HBCDD und andere potenziell unbekannte bromierte Verbindungen identifiziert und/oder quantifiziert werden. In der Praxis gilt das Gesamt-Brom als erster Hinweis auf eine BFR-Kontamination von Abfällen. Dies führte zu einer Unterscheidung zwischen Brom-positiven und -negativen Proben, jedoch fand eine Studie, dass nur ein kleiner Teil des gesamten Broms PBDEs sind (Furl et al. 2012). Es wurde jedoch der Schluss gezogen, dass es keinen Fall gab, in dem PBDEs in Abwesenheit von RFA-gemessenem Brom nachgewiesen wurden. Dies deutet darauf hin, dass RFA als Screening-Tool zur Identifizierung von Proben, die PBDEs enthalten könnten, nützlich ist.

LOD/LOQ

Die theoretische LOD für GC-MS liegt im sub- $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich, jedoch ist in der Praxis eine Nachweis-/Quantifizierungsgrenze von etwa 0,01-0,1 mg/kg in einigen Matrizen sinnvoller. Die Norm IEC 62321-6:2015 (IEC 62321-6:2015 2015) ist für einzelne PBDEs zwischen 20 mg/kg und 2.000 mg/kg in PC/ABS (ein Gemisch aus Polycarbonat und Acrylnitril-Butadien-Styrol) evaluiert. Somit kann für DecaBDE ein LOQ von 20 mg/kg angenommen werden.

Der LOQ der Energy based-RFA-Methode in Elektro- und Elektronikgeräten beträgt 100 mg/kg (Beccagutti 2016). In (EC 2019) wurde ebenfalls von höheren LOD zwischen 100 und 150 mg/kg, basierend auf dem akzeptablen relativen Fehler des Gerätes und der Genauigkeit der Ergebnisse, berichtet. Es wurde festgehalten, dass nur neue RFA-Geräte in der Lage sein werden, weniger als 10 mg/kg zu erkennen (EC 2019). Innerhalb der validierten Norm (IEC 62321-3-

1:2013) wurden Konzentrationen ab 25 mg/kg in HIPS und ABS und 96 mg/kg in PE für Brom insgesamt gemessen.

Unter Berücksichtigung der Literaturbefunde und der gemeldeten gemessenen Konzentrationen innerhalb der Norm gilt ein LOQ von unter 100 mg/kg für Brom als vernünftig erreichbar. Analog zu HBCDD wird bei einem Bromgehalt von 100 mg/kg sichergestellt, dass der DecaBDE-Gehalt unter 200 mg/kg DecaBDE liegt, da DecaBDE aus 83,3 % Brom (w/w) besteht. Ein Bromgehalt von 100 mg/kg entspricht somit einem DecaBDE-Gehalt von 120 mg/kg, unter der Annahme, dass DecaBDE die einzige bromierte Substanz im Kunststoff ist. Dementsprechend wird ein LOQ für DecaBDE von 120 mg/kg als erreichbar erachtet. Jedoch sollte ein Sicherheitsfaktor zur Abdeckung der anderen PBDEs berücksichtigt werden. Diese Sicherheitsfaktoren können auf dem durchschnittlichen Anteil von c-OctaBDE und c-PentaBDE in den relevanten Abfallströmen basieren. Laut einer Studie des Bundesamt für Umwelt in der Schweiz macht DecaBDE, OctaBDE und PentaBDE im Jahr 2011 22 %, 7 % bzw. 0 % der BFRs in EAG-Kunststoffen aus (Taverna et al. 2017). Basierend auf Daten aus Studien von Ineris sowie von IVM-IVAM und können Anteile von c-OctaBDE von 8 bis 12,5 % noch in EAG vorkommen (IVM-IVAM et al. 2013) (Ineris 2017). Für ELVs werden niedrigere Werte von c-PentaBDE geschätzt. Ausgehend von diesen Informationen könnte ein Sicherheitsfaktor von etwa 25 % abgeleitet werden, um die anderen POP-BDEs in den jeweiligen Abfallströmen zu berücksichtigen.

Kosten

Die Einzelmessungen für GC-MS kosten rund 200 Euro. Für Laboranalysen können hohe Kosten auftreten, die berücksichtigt werden müssen. Die höheren Kosten entstehen, da mehrere Analysen durchgeführt werden müssen, um zuverlässige Messungen an einer Materialcharge zu erhalten (EC 2019). So werden mehrere Analysen und die Berechnung der Durchschnittsmessung oder die Änderung des Probenahmeprotokolls vorgeschlagen, die die Gesamtkosten potenziell erhöhen.

Die interne RFA-Messung ist eine bekannte, kostengünstige Screening-Methode zur Identifizierung von DecaBDE im Abfall (EC 2019). Dieses Screening-Verfahren zeigt vergleichbare Ergebnisse wie die GC/MS- Messmethode (DIN EN ISO 22032), mit geringen Unterschieden. Einige mit RFA gemessene Werte sind höher und einige niedriger (EC 2019). Im Jahr 2018 liegen die Anschaffungskosten für ein RFA-Handgerät (RFA-Pistole) zwischen 16.000 und 45.000 Euro, basierend auf verschiedenen Lieferanten, Anwendungen, Kalibrierungen und Hardware. Es entstehen jedoch keine zusätzlichen Kosten pro Einzelmessung (EC 2019). RFA ist daher als teuer einzustufen, da einige tragbare Detektoren bis zu 10.000 € kosten können und der Messprozess nicht an industrielle Prozesse angepasst ist (EC 2019).

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Screening-Methoden zur Überprüfung, ob Kunststoff- oder Textilabfälle DecaBDE oberhalb von 120 mg/kg enthalten zur Verfügung stehen. Jedoch sollten bei der RFA-Messung auch die anderen PBDEs berücksichtigt werden. Daher könnte ein Sicherheitsfaktor von 25 % Anwendung finden. Es gibt Normen für RFA und GC-MS, die für 1.000 mg/kg validiert sind (IEC 62321-3-1:2013 2013, IEC 62321-6:2015 2015). In Anbetracht des Plans zur Einführung eines niedrigeren UPGW für DecaBDE und der regelmäßigen Bewertung bestehender Normen wird davon ausgegangen, dass eine Anpassung der Normen zur Messung der niedrigeren Konzentration in Entwicklung ist und in einigen Jahren verfügbar sein wird.

3.4.3.2 (H) Hintergrundkontamination

Grenzwerte sollen oberhalb von bestehenden Hintergrundkontaminationen in der Umwelt liegen. Ein UPGW unterhalb der bestehenden Hintergrundkontamination hätte erhebliche wirtschaftliche Konsequenzen zur Folge. Ausgehobener Boden würde dann möglicherweise unter das POP-Abfallregime fallen und müsste als POP Abfall beseitigt und verwertet werden.

Die bestehende Hintergrundkontamination mit den relevanten Stoffen/Stoffgruppen ist daher eine wichtige Informationsgrundlage für die Ableitung von Grenzwerten.

Aufgrund der intrinsischen Eigenschaften und geringen Wasserlöslichkeit von DecaBDE wird davon ausgegangen, dass sich DecaBDE stark an organische Stoffe in Schwebeteilchen, Klärschlamm, Sediment und Boden adsorbiert. Die in (ECHA 2013) dargestellten Überwachungsdaten zeigen, dass DecaBDE in der Umwelt weit verbreitet ist (UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 2014).

DecaBDE-Gehalt im Boden wird hauptsächlich für China gemeldet. Die höchsten Werte reichen dabei von 296 bis 5.850 ng/g dw, gemessen auf einer Verwertungsanlage für EAG. Die Werte für Europa sind grundsätzlich niedriger, wobei der höchste registrierte Bereich von 26 ng/g bis 440 ng/g in Schweden reicht. Dezidierte Werte für Deutschland standen in den gesichteten Quellen nicht zur Verfügung.

In Bezug auf die Konzentration in Sedimenten wurden bis zu 1.650 ng/g Trockengewicht (dw) gemeldet (als höchste in Europa registrierten Werte). Höhere Werte von 98.125 µg/kg dw und 12.495 dw µg/kg dw wurden in der Literatur für Europa gemeldet, stammen aber aus einem Entsorgungsgebiet oder wurden in der Nähe eines Industrieparks entnommen und werden daher nicht weiter berücksichtigt. Darüber hinaus wurden in Schweden hohe Werte gemessen. Dabei wurde jedoch kein Hinweis auf den Probeentnahmeort gegeben. Weltweit wurden die höchsten Werte in Sedimenten, die nicht aus einer potenziell kontaminierten Deponie oder Verwertungsanlage für EAG stammen, in China gemessen. Die Werte reichen von 21,3-7.340 ng/g und sind dem Gebiet des Dong Jiang-Flusses zuzuordnen (UNEP/POPS/POPRC.10/INF/5 2014).

Für die Annahme der Hintergrundkontamination von DecaBDE für diesen Bericht wurde der höchste gemessene europäische Wert (Schweden) von 1.650 ng/g als typische Hintergrundkontamination gewählt.

Tabelle 41: Hintergrundkontamination DecaBDE in Europa

Höchster Wert im Boden (EU) [ng/g]	Gerundet [mg/kg]	Multipliziert mit Unsicherheitsfaktor 10 [mg/kg]
1.650	<2	20

Quelle: Eigene Darstellung

Für die Bewertung der Begrenzungskriterien wird der gerundete Wert von 2 mg/kg, wie er im Sediment gefunden wird, für die Hintergrundkontamination von DecaBDE angenommen und ein Unsicherheitsfaktor von 10 angewendet. Daraus ergibt sich ein Wert von 20 mg/kg als Begrenzungskriterium (H).

3.4.3.3 (BV) Beseitigungs- und Verwertungskapazitäten

Grenzwerte sollten so festgelegt werden, dass die (neuen) erforderlichen Kapazitäten für die Verwertung und Beseitigung realistisch verfügbar sind. Das Kriterium „Beseitigungs- und Verwertungskapazitäten“ prüft in Abhängigkeit möglicher UPGW, ob die für die Beseitigung und

Verwertung benötigten (neuen) Entsorgungswege und Kapazitäten realistisch verfügbar sind. Mögliche UPGW haben unter Umständen erhebliche Veränderungen bei der Abfallbehandlung zur Folge, da POP-haltige Abfälle dann nicht mehr recycelt oder auf Deponien abgelagert werden dürfen. Um den POP-Anteil zu zerstören oder unumkehrbar umzuwandeln, sind drei Behandlungsverfahren laut EU-POP-Verordnung erlaubt:

- R1 Hauptverwendung als Brennstoff oder andere Mittel der Energieerzeugung, mit Ausnahme PCB-haltiger Abfälle
- D9 chemisch/physikalische Behandlung,
- D10 Verbrennung an Land und
- Unter bestimmten Umständen permanente unterirdische Lagerung.

Basierend auf diesen Szenarien und den angenommenen Materialflüssen wird nachfolgend geprüft, ob in Abhängigkeit veränderter Behandlungswege ausreichend Behandlungskapazitäten zur Verfügung stehen.

Laut (Destatis 2018) stehen in Deutschland 85 Abfallverbrennungsanlagen, 23 Klärschlammverbrennungsanlagen und 33 Sonderverbrennungsanlagen zur Verfügung. Die entsprechenden Input-Mengen und Nennleistungen werden in nachfolgender Tabelle (Tabelle 42) dargestellt.

Tabelle 42: Überblick über in Deutschland zur Verfügung stehende Kapazitäten zur thermischen Abfallbehandlung⁵¹

Anlagenart	Anzahl	Input insgesamt [Mio. t/a]	Nennleistung insgesamt [Mio. t/a]	Verbleibende Kapazität [Mio. t/a]
Abfallverbrennungsanlagen	85	21,74	22,86	1,12
Klärschlammverbrennungsanlagen	23	2,04	2,22	0,17
Sonderabfallverbrennungsanlagen	33	1,39	1,75	0,36

Quelle: (Destatis 2018)

Abfallverbrennungsanlagen sind folglich im Jahr 2016 zu 95 % ausgelastet, Klärschlammverbrennungsanlagen zu 92 % und Sonderabfallverbrennungsanlagen zu 80 %. Zur Ableitung des Grenzwertvorschlags wird daher ein Anstieg der zusätzlich benötigten Kapazität der relevanten thermischen Abfallbehandlungsanlagen von bis zu max. 5 % als vertretbar erachtet.

Um beurteilen zu können, welche Auswirkungen verschiedene UPGW auf vorhandene bzw. möglicherweise zusätzlich benötigte Kapazitäten haben, wurden zunächst die derzeitigen Behandlungswege für alle relevanten Anwendungsgebiete von DecaBDE betrachtet. Basierend auf den in Kapitel 3.1.4 dargestellten Materialflüssen ergeben sich folgende Gesamtmengen zur derzeitigen Verwertung und Beseitigung der betrachteten DecaBDE-haltigen Abfälle:

Energetische Verwertung: 1.413 kt/a

Recycling: 704 kt/a

⁵¹ Hier nicht genannt werden sonstige Anlagen zur thermischen Behandlung (Nennleistung 210 kt).

Deponierung: 14,5 kt/a

Da die Statistiken keine spezifischen Aussagen zur Art der Deponierung zulassen, wird im Sinne des Vorsorgeprinzips bei der Entwicklung der Szenarien nicht die Permanente- bzw. Langzeitlagerung angenommen, sondern die Ablagerung in oder auf dem Boden.

Es ist davon auszugehen, dass der DecaBDE-Gehalt durch die energetische Verwertung nahezu vollständig zerstört wird. Während des Recyclingprozesses kann hingegen nicht ausgeschlossen werden, dass DecaBDE im Rezyklat freigesetzt wird. In Tabelle 43 wird der aktuelle Stand der Abfallbehandlung den Auswirkungen der drei möglichen UPGW gegenübergestellt. Wird bei den Grenzwerten von 610 mg/kg und 100 mg/kg rein die Nennleistung der Abfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen berücksichtigt, wird bei der Betrachtung eines UPGW von 0,38 mg/kg auch die Nennleistung der Klärschlammverbrennungsanlagen miteinbezogen.

Tabelle 43: Überblick über quantitative Veränderungen bei Verwertungs- und Beseitigungswegen in Abhängigkeit möglicher UPGW

DecaBDE	Gegenwärtiger Stand [kt/a]	Stand bei bestimmtem POP Grenzwert [kt/a]	Veränderung in [kt]	Veränderung in [%]
610 mg/kg				
Energetische Verwertung	1.326,8	1.350,6	23,8	+ 1,8 %
Ablagerung	13,4	11,4	-1,9	- 14,4 %
Recycling	691,8	669,9	-21,9	- 3,2 %
100 mg/kg				
Energetische Verwertung	1.326,8	1.401,7	74,9	+ 5,6 %
Ablagerung	13,4	6,3	-7,1	- 53,1 %
Recycling	691,8	624,0	-67,8	- 9,8 %
0,38 mg/kg				
Energetische Verwertung	1.326,9	2.032,0	705,1	+ 53,1 %
Ablagerung	13,4	0,0	-13,4	- 100,0 %
Recycling	691,7	0,0	-691,7	- 100,0 %

Quelle: Eigene Darstellung

Bei einem UPGW von 610 mg/kg hätte eine Änderung in der Behandlung im Vergleich zum Ist-Zustand Auswirkungen auf den Umgang mit EAG-Kunststoffabfällen. Eine UPGW von 610 mg/kg würde zu einem zusätzlichen Bedarf an Verbrennungskapazität von 23,8 kt/a führen, was 1,8 % entspricht.

Bei einem UPGW von 100 mg/kg müssten theoretisch 74,9 kt/a Abfälle, die derzeit verwertet oder abgelagert werden, zusätzlich verbrannt und/oder energetisch verwertet werden.

Die signifikantesten Veränderungen gegenüber der aktuellen Situation ergeben sich aus einem UPGW von 0,38 mg/kg. Bei diesem Grenzwert wären zusätzliche Verbrennungskapazitäten von

705,1 kt/a erforderlich. Alle betroffenen Abfallströme in diesem Szenario würden ausschließlich der Verbrennung und/oder energetischen Verwertung zugeführt werden.

Die Ableitung des Grenzwertvorschlags erfolgt durch Abgleich der in Deutschland insgesamt zur Verfügung stehenden Gesamtkapazität der relevanten thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland (vgl. Tabelle 42) mit den in Tabelle 43 dargestellten Veränderungen thermisch zu behandelnder Abfallmengen, welche je nach möglichem UPGW variieren. Tabelle 44 stellt die Ergebnisse dar und zeigt die aus verschiedenen möglichen UPGW jeweils resultierende prozentuale Veränderung bezogen auf die Gesamtkapazitäten:

Tabelle 44: Veränderung gegenüber der Gesamtkapazität der relevanten thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland in Abhängigkeit möglicher UPGW

Möglicher UPGW [mg/kg]	Zusätzlich benötigte thermische Kapazitäten [kt/a]	Veränderung gegenüber vorhandener Gesamtkapazität der relevanten thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland [%]*	Verbleibende Kapazitäten der relevanten thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland je nach UPGW [kt/a]*
610	+ 23,8	+ 0,10 %	1.457
100	+ 74,9	+ 0,30 %	1.406
0,38	+ 705,1	+ 2,63 %	947
*für einen möglichen UPGW von 0,38 kg/mg werden zusätzlich zu den Kapazitäten der Abfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen die Kapazitäten der Klärschlammverbrennungsanlagen berücksichtigt.			

Quelle: Eigene Darstellung

Wie bereits erwähnt, wird ein Anstieg der zusätzlich benötigten thermischen Behandlungskapazitäten von bis zu 5 % für nicht problematisch erachtet. Da keines der drei Szenarien mehr als 5 % an zusätzlicher thermischer Behandlungskapazität in Anspruch nehmen würde, sind in Bezug auf das Bewertungskriterium (BV) bei keinem der möglichen UPGW Kapazitätsengpässe zu erwarten.

Tatsächlich würden für die thermische Behandlung der zusätzlich zu verbrennenden Abfallmengen bei den möglichen UPGW von 610 mg/kg und 100 mg/kg alleine die freien Kapazitäten der Abfallverbrennungsanlagen ausreichen (ohne Nutzung der Kapazitäten der Sonderabfallverbrennungsanlagen).

3.4.3.4 (W) Wirtschaftliche Auswirkungen

Grenzwerte sollen so gewählt werden, dass erforderliche zusätzliche Entsorgungskosten wirtschaftlich vertretbar sind. Kriterium (W) prüft die wirtschaftlichen Auswirkungen veränderter Behandlungskosten, die mit möglichen unteren POP Grenzwerten einhergehen.

Aus der Analyse der möglichen Entsorgungsoptionen kann abgeschätzt werden, wie sich die Kosten für die zukünftig geänderten Beseitigungs- und Verwertungswege ändern (z.B. geänderte Kosten, wenn eine bestimmte Abfallart nicht mehr recycelt werden kann, sondern zu verbrennen ist).

Überschreitet der POP-Gehalt eines Abfalls den UPGW, so sind bestimmte Beseitigungs- und Verwertungsweisen möglich (D9, D10, R1, R4, unter bestimmten Voraussetzungen permanente Lagerung).

Wenn der POP Gehalt eines Abfalls über dem vorzuschlagenden Grenzwert liegt, hat das in der Praxis folgende mögliche Änderungen der Beseitigungs- und Verwertungswege zur Folge:

- Derzeit: Ablagerung künftig: Verbrennung (D10 oder R1)
- Derzeit: Recycling/Wiederverwendung künftig: Verbrennung (D10 oder R1)
- Derzeit: Ablagerung auf obertägigen Deponien künftig: Untertagedeponie
- Derzeit: Recycling/Wiederverwendung künftig: Untertagedeponie

Theoretisch kann POP-haltiger Abfall auch nach Stabilisierung⁵² abgelagert werden. Die Stabilisierung ist jedoch für die betrachteten Abfallströme nicht relevant und wird daher in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nicht berücksichtigt.

Bei einer möglichen Änderung der Beseitigungs- und Verwertungswege sind auch die daraus resultierenden Kostenänderungen zu berücksichtigen. Eine Abschätzung dieser wirtschaftlichen Auswirkungen erfolgt anhand der Kalkulation durchschnittlicher Kosten für geänderte Beseitigungs- und Verwertungswege.

Die Kosten für die Verbrennung von Abfällen in Deutschland liegen zwischen 80 und 250 € pro Tonne Abfall (Bio 2012). Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung werden durchschnittlich 170 € kalkuliert. Eine Unterscheidung zwischen der Verbrennung in Sonderabfallverbrennungsanlagen und Siedlungsabfallverbrennungsanlagen bzw. gefährlichen und nicht gefährlichen Abfällen ist vor dem Projekthintergrund an dieser Stelle nicht erforderlich. Die Industrieemissionsrichtlinie (Industrial Emissions Directive, IED) 2010/75/EU über Industrieemissionen enthalten keine rechtliche Verpflichtung, gefährliche Abfälle ausschließlich in Sondermüllverbrennungsanlagen zu verbrennen. Vielmehr müssen die Anlagen spezifische Genehmigungen für die verbrannten Abfallarten haben und bestimmte Vorgaben für gefährliche Abfälle einhalten.

Für die Option Recycling/Wiederverwendung kann nach (UBA_34 2015) mit durchschnittlich 40 € pro Tonne Abfall gerechnet werden. Die Kosten für die Ablagerung von Abfällen liegen in Deutschland bei 60 bis 220 € pro Tonne, in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung fließt der Durchschnittswert von 140 € ein (Bio 2012).

Tabelle 45 stellt sowohl die kalkulierten Kosten für die verschiedenen Beseitigungs- und Verwertungsoptionen als auch Kostenänderungen dar, die aus der Überschreitung des möglichen UPGW resultieren würden.

Tabelle 45: Kostenänderungen für relevante Beseitigungs- und Verwertungsoptionen

Derzeitige Behandlung	Künftige Behandlung, wenn der UPGW überschritten ist	Kostenänderung pro Tonne Abfall
Ablagerung (140 €)	Verbrennung: D10 oder R1 (170 €)	30 €
Recycling/Wiederverwendung (40 €)	Verbrennung: D10 oder R1 (170 €)	130 €

Quelle: Eigene Darstellung

⁵² Die Stabilisierung ist eine chemisch/physikalische Behandlung (D9) und somit nach Anhang V, Teil 1 der EU POP-VO zulässig für POP-haltige Abfälle. In Entscheidung 2000/532/EG heißt es: „Stabilisierungsprozesse ändern die Gefährlichkeit der Bestandteile des Abfalls und wandeln somit gefährlichen Abfall in nicht gefährlichen Abfall um“.

Die in der Tabelle dargestellten Kostenänderungen pro Tonne Abfall dienen als Grundlage zur Abschätzung der wirtschaftlichen Auswirkungen möglicher UPGW.

Die veränderte Kostenstruktur wird Tabelle 46 in dargestellt.

Tabelle 46: Wirtschaftlichen Auswirkungen bei möglichen UPGW

DecaBDE	Gegenwärtige Kosten [Mio. €/a]	Kosten bei bestimmtem POP Grenzwert [Mio. €/a]	Veränderung [Mio. €/a]
610 mg/kg			
Thermische Behandlung	225,56	229,60	+ 4,04
Ablagerung	1,88	1,60	- 0,28
Recycling	27,67	26,80	- 0,87
Gesamt	255,11	258,00	+ 2,89
100 mg/kg			
Thermische Behandlung	225,56	238,29	+ 12,72
Ablagerung	1,88	0,88	- 1,00
Recycling	27,67	24,96	- 2,71
Gesamt	255,11	264,13	+ 9,02
0,38 mg/kg			
Thermische Behandlung	225,56	345,44	+ 119,87
Ablagerung	1,88	0,00	- 1,88
Recycling	27,67	0,00	- 27,67
Gesamt	255,11	345,44	+ 90,33

Quelle: Eigene Darstellung

Ein möglicher Grenzwert von 610 mg/kg würde theoretisch zu einem Anstieg von insgesamt etwa 2,9 Mio. €/a führen. Dies ist auf die zusätzlich notwendige Verbrennung der DecaBDE-haltigen Kunststoffe von EAG zurückzuführen: 21,8 kt/a, welche eigentlich recycelt werden würden und 2 kt/a, welche eigentlich beseitigt werden würden.

Bei einem möglichen UPGW von 100 mg/kg würden theoretisch zusätzliche Behandlungskosten von insgesamt 9,02 Mio. €/a entstehen. Der Kostenanstieg um etwa weitere 6 Mio. €/a gegenüber einem möglichen UPGW von 610 mg/kg resultiert aus der zusätzlichen thermischen Behandlung der SLF und der Kunststoffe der SSF von Altfahrzeugen.

Zusätzlich 90,3 Mio. €/a Entsorgungskosten würde hingegen ein möglicher UPGW von 0,38 mg/kg bedeuten, da alle relevanten DecaBDE-haltigen Abfälle einer Verbrennung zugeführt werden müssten.

Der mögliche UPGW von 0,38 mg/kg würde unverhältnismäßige Mehrkosten verursachen. Der niedrigste mögliche UPGW mit akzeptablen Mehrkosten wäre ein UPGW von 100 mg/kg.

3.4.4 Evaluierung der oberen Begrenzungskriterien

Um die Bandbreite möglicher Grenzwerte für jede Substanz einzuschränken, werden zusätzlich zu den vier unteren auch zwei obere Begrenzungskriterien herangezogen.

3.4.4.1 (GW) Grenzwerte

Grenzwerte sollen nicht im Widerspruch zu bestehenden Grenzwerten stehen. So wird auf der Grundlage bestehender Grenzwerte diskutiert, ob es zu möglichen Konflikten zwischen den bestehenden Grenzwerten und den vorzuschlagenden UPGW kommen kann und insbesondere, ob und wie die bestehenden Grenzwerte mögliche UPGW nach oben begrenzen.

Durch die Verordnung (EU) 2017/227 zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 wurde DecaBDE auch in Anhang XVII der REACH-Verordnung aufgenommen. Seit dem 2. März 2019 ist somit die Herstellung und das Inverkehrbringen von DecaBDE als Reinsubstanz verboten. Für den Einsatz als Bestandteil anderer Stoffe, in Gemischen und in Erzeugnissen existiert seit dem 2. März 2019 ein 0,1 % (Gewicht) Limit mit einigen Ausnahmeregelungen bis 2027.

Gemäß der Richtlinie 2011/65/EG (auch RoHS-Richtlinie genannt) wird DecaBDE in den PBDEs mit einer Höchstkonzentration von 0,1 Gew.-% in homogenen Werkstoffen (für die PBDE als Stoffgruppe) toleriert. Folglich sollte der UPGW nicht über den Werten liegen, die heute für die recycelten Materialien oder den Einsatz in Gemischen und Erzeugnissen gelten, d.h. nicht über den aktuellen RoHS-Werten mit 1.000 mg/kg in homogenem Material.

3.4.4.2 (UG) Mögliche Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen

Zur Risikoabwehr sollen Grenzwerte so liegen, dass mögliche Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit vermieden werden und Mensch und Umwelt möglichst weitgehend vor POP geschützt werden.

Grundsätzlich sind Risiken für Umwelt und Gesundheit in allen „Lebensphasen“ eines Abfalls (Entstehung, Transport, Vorbehandlung und Behandlung zur Beseitigung/Verwertung) möglich. Im Projektzusammenhang geht es um die Ermittlung von Vorschlägen für untere POP Grenzwerte im Sinne der EU POP-Verordnung und damit ausschließlich um die Phase der Beseitigung und Verwertung. Folglich ist eine Einschätzung erforderlich, oberhalb welcher POP Gehalte die Beseitigung und Verwertung POP-haltiger Abfälle möglicherweise negative Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit haben können.

Aufgrund ihrer Toxizität können POP grundsätzlich negative Umwelt- oder Gesundheitsauswirkungen bewirken, wenn es zur Exposition von Menschen oder anderen Organismen kommt oder eine Belastung von Umweltkompartimenten erfolgt.

Zu einer konkreten Auswirkung kommt es erst, wenn es zu einer Exposition von Menschen oder Umwelt oberhalb einer gewissen POP-Konzentration kommt. Die (vorausgesagte) Umweltkonzentration, bei der keine Auswirkungen auftreten, bezeichnet man als (P)NEC ((predicted) no effect concentration). Bleibt diese Konzentration unterschritten, sind keine Umweltrisiken zu erwarten. Voraussetzung für dieses Verfahren ist jedoch, dass PEC und PNEC mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden können. Bei manchen Stoffen gilt dieses als so unsicher, dass sie bereits aufgrund ihrer gefährlichen Eigenschaften reguliert werden, unabhängig von der zu erwartenden Konzentration in der Umwelt. Hierzu gehören die CMR- und PBT- Stoffe und endokrine Disruptoren. Eine Exposition von Menschen oder anderen Organismen oder eine Belastung von Umweltkompartimenten mit POP kann daher unabhängig von den Konzentrationen grundsätzlich negative Umwelt- oder Gesundheitsauswirkungen verursachen.

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) ist die Konzentration eines Stoffes in der Luft (in mg/m³) am Arbeitsplatz, bei der eine Auswirkung auf die Gesundheit von Beschäftigten nicht zu erwarten ist. Bleibt diese Konzentration unterschritten, sind keine Gesundheitsrisiken zu erwarten. Der biologische Grenzwert (BGW) ist die maximal zulässige Konzentration eines Stoffes im Blut eines Beschäftigten, bei dem eine Schädigung der Gesundheit nicht zu erwarten ist. Bleibt diese Konzentration unterschritten, sind keine Gesundheitsrisiken zu erwarten.

In bestimmten Fällen kann durch die Beseitigung/Verwertung des POP Gehalts eines Abfalls direkt zu einer Exposition von Menschen oder Umwelt führen (z.B. durch das Aufbringen von POP-haltigem Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen). Wenn der POP Gehalt im Abfall höher als der (P)NEC liegt, können sich direkt negative Auswirkungen ergeben.

In bestimmten Fällen kann durch die Beseitigung/Verwertung der POP Gehalt eines Abfalls indirekt zu einer Exposition von Mensch oder Umwelt führen (z.B. wenn POP aus einer Deponie austreten oder der POP-Anteil bei einer Verbrennung nicht vollständig zerstört wird oder der bei der Verbrennung neue POP entstehen). Wenn daraufhin der POP Gehalt in der Umwelt höher als der (P)NEC liegt, können sich negative Auswirkungen ergeben.

In anderen Fällen kann der POP-Gehalt eines Abfalls bereits bei der Vorbehandlung oder Behandlung zur Beseitigung oder Verwertung zu einer Exposition von Menschen oder Umwelt führen (z.B. durch Emissionen von POP beim Schreddern von POP-haltigen Abfällen). Wenn daraufhin der POP Gehalt am Arbeitsplatz höher als der zulässige Arbeitsplatzgrenzwert ist, oder der POP Gehalt im Blut von Beschäftigten oder Dritten höher als der biologische Grenzwert ist, können sich negative Auswirkungen auf die Gesundheit ergeben.

In diesen Fällen hängt das Risiko von den spezifischen Randbedingungen ab. Zur Analyse der Randbedingungen wird diskutiert, wie der Abfall zur Beseitigung und Verwertung vorbehandelt und behandelt und schließlich beseitigt/verwertet wird. Bei der Analyse werden insbesondere folgende Fragen berücksichtigt:

- ▶ Sind die nach Anhang V, Teil 1 erlaubten Beseitigungs- und Verwertungsverfahren (D9, D10, R1, R4) geeignet, die relevanten Stoffe zu zerstören oder unumkehrbar umzuwandeln?
- ▶ Führen die entsprechenden Prozesse möglicherweise zur Neubildung von POP?
- ▶ Verursachen Beseitigung oder Verwertung möglicherweise eine Umwelt- oder Gesundheitsgefährdung (d.h. eine relevante Exposition von Menschen oder Umwelt)? Eine Emission von signifikanten POP Mengen in die Umwelt wird grundsätzlich als Risiko betrachtet.

Hierzu sind relevante Informationen über die wesentlichen Expositionspfade zu berücksichtigen, und es ist zu diskutieren durch welche Praktiken bei der Abfallverwertung und Beseitigung mögliche Umwelt- oder Gesundheitsrisiken entstehen können.

Tabelle 47: Überblick über vorhandene (P)NEC Werte für DecaBDE

Süßwasser	Meerwasser	Sediment Süßwasser	Sediment Meerwasser	Boden	Nahrungskette	Mikrobiologische Aktivität
Keine Daten: aquatische Toxizität unwahrscheinlich	Keine Daten: aquatische Toxizität unwahrscheinlich	384 mg/kg dw	10 mg/kg dw	98 mg/kg dw	222 mg/kg	1,5 mg/L (PNEC in Kläranlagen)

Quelle: (ECHA o.J.)

Für die Bewertung der Risiken, die von verschiedenen Abfällen ausgehen, sind vor allem die (P)NEC Werte für Sedimente und Böden relevant. Abfälle, die DecaBDE oberhalb dieser Konzentration enthalten, dürfen nicht in die Umwelt gelangen (z. B. als Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Böden ausgebracht werden). Deshalb ist ein Vergleich der (P)NEC Werte von Böden und Sedimenten mit dem typischen Gehalt in Klärschlämmen wichtig.

Während der (P)NEC im Boden und Sediment für DecaBDE bei > 98 mg/kg bzw. > 384 mg/kg liegen, ist die typische Konzentration in Meerwassersediment mit 10 mg/kg dw deutlich geringer.

Die durchschnittliche Konzentration in Klärschlamm in Deutschland liegt bei 0,38. Die (P)NEC Werte für Boden und Sediment liegen deutlich über diesem Wert, daher stellen Klärschlämme hinsichtlich des Gehalts kein unmittelbares Risiko für die menschliche Gesundheit und die Umwelt durch die Ausbringung auf den Boden dar. Zusätzlich wird das Risiko für Mensch und Umwelt durch die Einführung der novellierten Klärschlammverordnung und der neuen Düngemittelverordnung, welche die bisher zur Verfügung stehende bodenbezogenen Klärschlammverwertung stark eingegrenzt, weiter reduziert.

Führen die Entsorgungsvorgänge anderer relevanter Abfallarten, welche DecaBDE enthalten, zur Überschreitung von (P)NEC-Werten oder Arbeitsplatzgrenzwerten, sind mögliche nachteilige Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit oder die Umwelt zu erwarten.

Wenn die Bewertung auf dem niedrigsten (P)NEC-Wert basiert, kann davon ausgegangen werden, dass die entsprechenden Umgebungskonzentrationen kein Risiko darstellen. Unter der Voraussetzung, dass das Risiko einer Umweltkontamination durch geeignete Verwertungs- und Entsorgungsmaßnahmen um den Faktor 10.000 reduziert wird (d. h., dass die Konzentration an Abfällen in der Umwelt nicht mehr als ein Zehntausendstel dieser Konzentration beträgt), kann geschlossen werden, dass die Abfälle bei sachgemäßer Behandlung kein Risiko darstellen.

Auf der Grundlage dieser Prämissen können (P)NEC-Werte mit 10.000 multipliziert werden und dienen als quantitative Kennzahl für das obere Begrenzungskriterium (UG). Tabelle 48 enthält die Ergebnisse dieser Methodik:

Tabelle 48: Ableitung des Begrenzungskriteriums UG

Tiefster (P)NEC für Sediment/Boden	Faktor	Ergebnis Kriterium UG [mg/kg]	Vorschlag Kriterium UG [mg/kg]
98 mg/kg	10.000	980.000	1.000.00053

Quelle: Eigene Darstellung

Weitere relevante Informationen zur Bewertung möglicher Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt sind im Folgenden dargestellt:

Wesentliche Expositionspfade:

Es wird angenommen, dass der wesentliche Pfad der Exposition von DecaBDE für den Menschen die Verwendung in Konsumgütern und dem Vorhandensein im Hausstaub und nicht die Ernährung ist (EPA 2010).

Exposition am Arbeitsplatz:

Die Exposition am Arbeitsplatz ist durch den Kontakt mit Staub und über die Haut, Inhalation und Ernährung möglich, wenn es zur Verwendung DecaBDE-haltiger Artikel kommt.

⁵³ Berücksichtigung des Kriteriums UG ist damit nicht relevant.

Zusammenfassend wird das Kriterium UG durch den sehr hohen Wert von 1.000.000 mg/kg und dadurch, dass DecaBDE vor allem durch den möglichen Abbau zu den niederbromierten, stärker toxischen Penta- und OctaBDE, ein Risiko darstellt, für die Bewertung der Szenarien nicht berücksichtigt.

3.4.5 Ergebnisse der Evaluierung der unteren und oberen Begrenzungskriterien

Die Einhaltung der vereinbarten Grenzwerte kann nicht alle Risiken im Zusammenhang mit den betreffenden POP-Stoffen ausschließen. Es kann jedoch festgestellt werden, dass akute Risiken nicht von Abfällen mit geringerem Kontaminationsgrad ausgehen. Das Risiko, das Stoffe für Mensch und Umwelt darstellen können, hängt nicht nur von ihren toxikologischen Eigenschaften ab, sondern auch von der entsprechenden Exposition.

Die Durchführung einer vollständigen Risikobewertung für die verschiedenen Expositionseinstellungen ist nicht Bestandteil des Projekts, zumal entscheidende Parameter wie Leckage aus verschiedenen Anwendungen, Umweltdurchsätze und Auswirkungen auf die Lebensmittelkontamination noch nicht quantifiziert wurden und kontrovers diskutiert werden können.

Darüber hinaus können POP-Konzentrationsrisiken in einem Worst-Case-Szenario für Mensch oder Umwelt auftreten, die die Anwendung einer anderen umweltfreundlichen bevorzugten Lösung als Zerstörung oder irreversible Umwandlung nicht zulassen, wird daher anhand der von (EU 2011) und (EU 2005) entwickelten Methodik geschätzt.

Dabei werden die beiden Ansätze angewendet, die in (EU 2011) ausführlich beschrieben sind. Beide Ansätze basieren auf Auswaschungsraten für Abfälle, die für die ausgewerteten POP in EU (2011) ermittelt wurden.

Die Ergebnisse der beiden Ansätze, wie sie in EU (2011) näher beschrieben sind, sind in Tabelle 48 dargestellt. Die Werte für die Berechnungen basieren auf den in Tabelle 47 gemeldeten und hervorgehobenen (P)NEC Werte und den niedrigsten Hintergrundwerten. Jedoch ist der im Jahr 2011 entwickelte Ansatz, der die Nutzung des angenommenen Auswaschpotenzials berücksichtigt, möglicherweise nicht vollständig auf die neu gelisteten POP und POP-Kandidaten anwendbar.

Tabelle 49 zeigt die Ergebnisse aus der Evaluierung der unteren und oberen Begrenzungskriterien für DecaBDE.

Tabelle 49: Ergebnisse aus der vorläufigen Evaluierung der unteren und oberen Begrenzungskriterien (in mg/kg)

	DecaBDE
Untere Begrenzungskriterien (mg/kg)	
(A) Analyseverfahren	120
(H) Hintergrundkontamination	20
(BV) Beseitigungs- und Verwertungskapazitäten	0,38
(W) Wirtschaftliche Auswirkungen	100
Obere Begrenzungskriterien (mg/kg)	
(GW) Grenzwerte	1.000

(UG) Mögliche Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen	n.a.
--	------

Quelle: Eigene Darstellung

4 Diskussion zur Empfehlung für Grenzwerte und Verwertungs- und Beseitigungswege

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Literaturrecherche, sowie die Ergebnisse des Abschlussfachgesprächs mit denen der chemischen Messungen zusammengebracht und diskutiert werden. Darauf wurden Empfehlungen für Grenzwerte sowie Empfehlungen für Verwertung- und Beseitigungswege abgeleitet.

4.1 Ergebnisse Abschlussfachgespräch

Eine Beschreibung sowie Hintergründe und die Organisation des Abschlussfachgesprächs finden sich unter 2.5.1.

Als Ziel des Abschlussfachgesprächs bezüglich DecaBDE sollten sinnvolle Maßnahmen für die Behandlung und Beseitigung DecaBDE-haltige Abfälle aus deutscher Sicht diskutiert werden, durch welche die Freisetzungen von DecaBDE aus solchen Abfällen in Deutschland auf ein Minimum reduziert werden können.

Die in den Kleingruppen diskutierten Fragen sind hier für DecaBDE dargestellt.

► Fragen zur Höhe des Grenzwerts

1. Wo sollte ein Grenzwert für DecaBDE nach Anhang IV der EU-POP-VO (untere Konzentrationsgrenze) aus deutscher Sicht festgelegt werden (z.B. 100, 200, 500 oder 1.000 mg/kg)
2. Sollte der Grenzwert für DecaBDE allein oder für die Summe der POP-BDE festgelegt werden?
3. Weitere wesentliche Aspekte?

► Fragen zur Implementierung

1. Stehen geeignete Messmethoden zur Verfügung, um eine wirtschaftlich und technisch machbare Implementierung der vorgeschlagenen Grenzwerte sicherzustellen?
2. Wie kann ein Grenzwert unter 1.000 mg/kg umgesetzt werden, solange möglicherweise keine validierten Messmethoden zur Verfügung stehen?
3. Weitere wesentliche Aspekte?

► Fragen zur Verbesserung der Identifizierung und Ausschleusung sowie des Recyclings

1. Wie kann eine realistische und optimale Identifizierung und Ausschleusung von DecaBDE (und anderen POP-BDE) bei gleichzeitig anspruchsvollen Recyclingraten erreicht werden? In diesem Zusammenhang:
 - Wie effektiv sind die Verfahren zur Identifizierung und Abtrennung?
 - Wie hoch ist der Anteil der Kunststoffabfälle (EAG, Altfahrzeuge, Bau) in Deutschland, die einem Verfahren (manuell oder automatisiert; vor nach Schredder) zur Identifizierung und Abtrennung der bromhaltigen Kunststoffe unterzogen werden?
 - Wie kann die Situation bezüglich Identifizierung, Abtrennung und Recycling verbessert werden? Wo kann dies am effizientesten erfolgen („low-hanging fruits“)?
2. Weitere wesentliche Aspekte?

Bei der Diskussion zu DecaBDE sprachen sich alle Gruppen für einen Summengrenzwert für die POP-BDE von 1.000 mg/kg Grenzwert aus. Dieser wäre technisch möglich, da geeignete Mess- bzw. Ausschleusungsmethoden (RFA, Röntgen- Schwimm-Sink) zur Implementierung zur Verfügung stehen. Zusätzlich wäre dieser Summengrenzwert effektiv umsetzbar und würde einen Puffer für Sortierungsunschärfe bieten, welcher die permanente Einhaltung sicherstellen kann. Zusätzlich sollte ein deutscher Grenzwert nicht unterhalb des europäischen liegen, da ein Recycling im europäischen Verbund stattfindet. Eine der Gruppen hielt die Herabsetzung auf 500 mg/kg DecaBDE in 2021 als realistisch erreichbar. Hierfür müssen jedoch geeignete validierte Messmethoden entwickelt werden, welche wirtschaftlich und technisch machbar sind.

Zum Aufkommen der Kunststoffabfälle (EAG, Altfahrzeuge, Bau) bestand Uneinigkeit. Um jedoch die Situation bezüglich der Identifizierung, Abtrennung und Recycling zu verbessern, müssten die notwendigen Behandlungskapazitäten sichergestellt werden. Zusätzlich kann auch ein chemisches Recycling zur Behandlung der Stoffströme herangezogen werden. Ein weiterer Vorschlag zur besseren Identifizierung wäre, die Hersteller stärker in die Verantwortung zu nehmen.

4.2 Empfehlungen für Grenzwerte

Im Anhang IV der neugefassten EU-POP-Verordnung wird eine POP-BDE-Gesamtkonzentration von 1.000 mg/kg, verbunden mit einer Überprüfung und anschließender Senkung auf 500 mg/kg innerhalb von 2 Jahren vorgeschlagen.

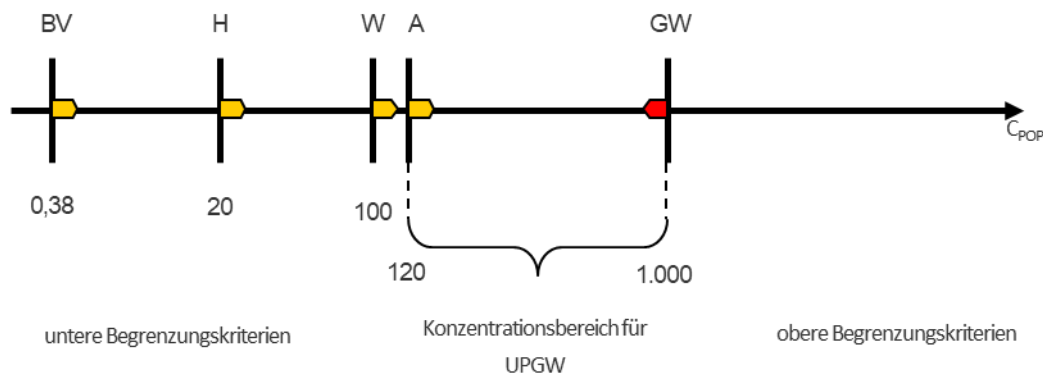
4.2.1 Hintergrund

Die Produktion und der Verbrauch von c-DecaBDE ist vor allem im Zeitraum zwischen 1970 bis 2020 relevant, hierbei sind die wichtigsten Jahre, mit der größten Verbräuchen, von 1990 bis 2010. Es wird in eine funktionelle Konzentration zwischen 10 bis 15 Gew.-% eingesetzt. Die wichtigsten Abfallströme, aufgrund von historischer und teilweise kontinuierlicher Nutzung sind, Kunststoffe aus EAG, Kunststoffe und Textilien aus ELV und Kunststoffe aus Bauabfällen. Aufgrund von aktuellen und vergangen Recyclingaktivitäten kann DecaBDE in recycelten Kunststoffen und daraus hergestellten Produkten in Konzentration von wenigen mg/kg bis zu mehreren tausend mg/kg vorkommen.

4.2.2 Evaluierung der Begrenzungskriterien

Abbildung 48 zeigt die grafisch aufbereiteten Bewertungskriterien für DecaBDE. Wie in der Grafik ersichtlich, liegt ein Grenzwert theoretisch im Bereich zwischen 120 mg/kg und 1.000 mg/kg.

Abbildung 48: Bewertungskriterien DecaBDE



Quelle: Eigene Darstellung

4.2.2.1 (A) Analyseverfahren

Die analytische quantitative Bestimmung in Kunststoffen und Textilien erfolgt entweder mittels (1) modernen Labortechniken (z.B. GC-MS), begleitet von Matrixextraktion und weiteren Reinigungsmethoden oder (2) RFA. Die Methoden und zugehörigen LODs und LOQs sowie die assoziierten Kosten sind in Kapitel 3.4.3.1 beschrieben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Screening-Methoden zur Überprüfung, ob DecaBDE-haltige Kunststoff- oder Textilabfälle oberhalb von 120 mg/kg vorliegen, verfügbar sind. Es stehen Normen für RFA und GC-MS zur Verfügung, die für 1.000 mg/kg validiert sind. Für eine effektive Umsetzung eines UPGW unterhalb einer Konzentration von 1.000 mg/kg für DecaBDE sollten die bestehenden Normen für niedrigerer Konzentrationen validiert werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass bestehende Normen regelmäßig bewertet werden und der Anpassung des UPGW für die Summe der PBDEs in der neu gefassten EU-POP-Verordnung, wird davon ausgegangen, dass eine Anpassung der Normen zur Messung der geringeren Konzentration in Entwicklung ist und in einigen Jahren verfügbar sein wird. Laut Expertenauskunft von der Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE (DKE) wird jedoch momentan an keinem neuen Standard gearbeitet (DKE 2019b). Eine Messung von 500 mg/kg oder eines niedrigen Wertes für die gelisteten PBDEs, inklusive DecaBDE, in der Kunststoffmatrix HIPS und ABS/PC ist jedoch laut eines Experten des DKE möglich (DKE 2019a).

Basierend auf den Informationen in den Ergebnissen des Kriteriums "Analyseverfahren" für DecaBDE in Abschnitt 3.4.3.1 sind mehrere Möglichkeiten für einen UPGW für DecaBDE möglich:

- ▶ 1.000 mg/kg DecaBDE bezogen auf ein bestehendes validiertes Standardscreeningverfahren für RFA und Nachweisverfahren durch GC-MS
- ▶ 500 mg/kg DecaBDE bezogen auf bestehende zuverlässige Methoden (GC-MS und RFA)
- ▶ 120 mg/kg DecaBDE im Zusammenhang mit bestehenden zuverlässigen Methoden (GC-MS und RFA)

Ein UPGW von 1.000 mg/kg für DecaBDE entspricht der aktuellen Situation und hätte keine relevanten Auswirkungen auf die mögliche Umsetzung der EU-POP-VO. Die Implementierung kann auf Basis der verfügbaren Screening-Methoden und chemischer Analyse erfolgen.

Ein UPGW von 500 mg/kg könnte derzeit ohne relevante Auswirkungen auf die Umsetzung der EU-POP-VO implementiert werden. Die Implementierung kann auf der Grundlage der RFA-Screening-Methode oder der Labortechnik GC-MS erfolgen.

Ein UPGW von 120 mg/kg gilt als eine Option, die derzeit ohne relevante Auswirkungen auf die Umsetzung der EU-POP-VO implementiert werden kann, sofern diese Konzentrationsgrenze spezifisch für DecaBDE gilt (und nicht auch für die anderen POP-BDE). Die Implementierung kann auf der Grundlage der RFA-Screening-Methode oder der Labortechnik GC-MS erfolgen.

DecaBDE wurde in der neu gefassten EU-POP-Verordnung Anhang I mit einem Grenzwert von 500 mg/kg (mit Überprüfungsklausel), für die Summe der Konzentrationen aller POP-BDEs (d.h. für Tetrabromdiphenylether, Pentabromdiphenylether, Hexabromdiphenylether, Heptabromdiphenylether und Decabromdiphenylether) festgelegt. Die Kommission wurde ebenfalls aufgefordert, diesen Grenzwert bis 16. Juli 2021 zu prüfen und neu zu bewerten.

Ein Grenzwert könnte auch für die Summe aller relevanten POP-BDE, also TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HeptaBDE zusammen mit DecaBDE in relevanten Abfallströmen berücksichtigt. Für die Einbeziehung der bereits geregelten POP-BDE sollte ein Sicherheitsfaktor auf den vorgeschlagenen DecaBDE-Bereich angewendet werden. Diese Sicherheitsfaktoren können auf dem durchschnittlichen Anteil von c-OctaBDE und c-PentaBDE in den relevanten Abfallströmen basieren (siehe Kapitel 3.4.3.1). Mittels des Sicherheitsfaktors von etwa 25 %, gilt ein LOQ von 200 mg/kg mittels RFA für die Summe der POP-BDEs als vernünftigerweise erreichbar. Daher kann unter Berücksichtigung des analytischen Potenzials ein UPGW-Bereich von 200 bis 1.000 mg/kg für DecaBDE und/oder die Summe der POP-BDEs einschließlich TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HeptaBDE und DecaBDE vorgeschlagen werden.

4.2.2.2 (W) Wirtschaftliche Auswirkungen

Die Bewertung dieses Kriterium entspricht keiner vollständigen Bewertung der sozioökonomischen Folgen. Es werden weder potenzielle Beschäftigungs- oder Kapitalverluste bei Recyclingaktivitäten noch andere negative oder positive (z.B. reduzierte Umweltkosten für die Gesundheit) wirtschaftliche Auswirkungen berücksichtigt. Es werden allein die wirtschaftlichen Auswirkungen geänderter Behandlungskosten, die mit möglichen niedrigen DecaBDE-Konzentrationsgrenzwerten einhergehen bewertet.

Die Analyse möglicher Beseitigungsmaßnahmen kann Aufschluss darüber geben, wie sich die Kosten für die zukünftigen Beseitigungs- und Verwertungsverfahren ändern werden (z.B. geänderte Kosten, wenn eine bestimmte Abfallart nicht mehr deponiert werden kann, sondern in Zukunft verbrannt werden muss). Relevante Änderungen, welche wirtschaftlich als nicht akzeptierbar gesehen werden, treten bei einem hypothetischen UPGW von 0,38 mg/kg auf. Ein UPGW von 100 mg/kg würde zu zusätzliche Behandlungskosten von insgesamt 9,02 Mio. €/a führen, welche als akzeptable angesehen werden. Es wird daher empfohlen, den UPGW nicht unterhalb eines Grenzwertes von 100 mg/kg festzulegen.

4.2.2.3 (GW) Grenzwert

In der RoHS-Verordnung bzw. in Eintrag 67 von Anhang XVII der Reach-V wird eine maximale Konzentration von 0,1 Gew.-% für PBDEs in homogenen Materialien toleriert. Der UPGW für DecaBDE oder die Summe der POP-BDE sollte nicht über diesem etablierten Grenzwert liegen.

4.2.3 Diskussion der Empfehlung

Vor diesem Hintergrund wird ein Bereich zwischen 200 und 1.000 mg/kg für DecaBDE oder für die Summe der POP-BDEs als unterer Grenzwert empfohlen. Um innerhalb dieses

Optionsbereichs einen Grenzwert festzulegen, sollten die folgenden Überlegungen berücksichtigt werden.

Das Ziel der EU-POP-Verordnung steht in direktem Zusammenhang mit dem Vorsorgeprinzip. Die Anwendung des Vorsorgeprinzips auf die Bewertung der Begrenzungskriterien würde erfordern, den Grenzwert innerhalb des möglichen Optionsbereichs auf den niedrigsten Grenzwert zu senken (hier: 200 mg/kg).

Andererseits hängt das Ziel der EU-POP-Verordnung mit der Machbarkeit zusammen. Daher sollten Überlegungen z.B. zu wirtschaftlichen, technischen und anderen praktischen Durchführbarkeitskriterien und zur Effizienz berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang spielt die Frage, ob ein niedrigerer Grenzwert erhebliche Gesundheits- und Umweltvorteile in Bezug auf die Menge der entfernten POP und die Reduzierung der POP in Endprodukten und/oder die Freisetzung in die Umwelt bietet - eine erhebliche Rolle. Schließlich sollte der ausgewählte Grenzwert auch andere wichtige politische Ziele wie Ressourceneffizienz und Kreislaufwirtschaft berücksichtigen.

4.2.3.1 Überlegungen zur Machbarkeit

4.2.3.1.1 Überwachung der Einhaltung

Praktische Methoden zur Messung und Kontrolle der Umsetzung des UPGW im empfohlenen Bereich gelten als zu wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen verfügbar (siehe Abschnitt 3.4.3.3).

Im Hinblick auf die Machbarkeit stellt sich die Frage, wo genau der UPGW anzuwenden ist. Aus rechtlicher Sicht gilt er für Abfälle. Die wichtigsten Abfälle im Zusammenhang mit DecaBDE sind Kunststoff- und Textilabfälle. Der UPGW gilt zunächst für große Abfallprodukte oder deren Komponenten (z.B. Autos, EAG). Diese sollten so weit wie möglich separiert werden, wenn sie DecaBDE in Konzentrationen über dem UPGW enthalten. Da dies für den überwiegenden Teil der relevanten Abfallströme als technisch nicht machbar erachtet wird, werden die großen Abfälle typischerweise geschreddert.

Nach dem Zerkleinern lautet die Frage: Gilt der UPGW in zweiter Linie für eine durchschnittliche Konzentration des Abfallstroms als Ganzes oder für die Konzentrationen in den einzelnen Partikeln innerhalb dieses Abfallstroms (die zwischen Null und Einsatzkonzentrationen variieren)?

Bestehende Trennverfahren in der EAG- und ELV-Behandlung können die durchschnittliche Konzentration spezifischer Abfallströme (d.h. in den entsprechenden niederdichten Fraktionen) verringern, die Variation der Konzentrationen in den Abfallströmen bleibt jedoch hoch. Die technisch verfügbaren automatisierten Identifikations- und Trennverfahren können Partikel, z.B. bromierte Partikel, nicht scharf trennen, wenn sie einen Gehalt von über oder unter 2.000 mg/kg Brom aufweisen. Es gibt immer "Fehler" bei der Trennung und in der Folge bleiben einige Partikel mit hohen Konzentrationen auch in den niederdichten Abfallfraktionen zurück. Infolgedessen bleiben die Schwankungen innerhalb des Abfallstroms hoch, und wenn der UPGW für die einzelnen Partikel innerhalb des Abfallstroms gilt, wird der gesamte Abfallstrom nicht dem UPGW entsprechen.

Ausgehend von diesen Überlegungen könnte es sinnvoll sein, den UPGW auf eine durchschnittliche Konzentration der gesamten Abfallströme anzuwenden. Wenn der UPGW für die durchschnittliche Konzentration des Abfallstroms gilt, kann er niedriger angesetzt werden. Wenn er für die Konzentrationen in den einzelnen Partikeln gilt, sollte er höher angesetzt werden.

Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit sind die Kosten für die Messung nach GC-MS- und RFA-Verfahren in Abschnitt 3.4.3.1 angegeben. Die spezifischen Kosten werden jedoch insbesondere davon abhängig sein, wie in der Praxis die Durchführung der Überwachung und Kontrolle zur Sicherstellung der Einhaltung des UPGW von den zuständigen Behörden der Mitgliedstaaten verlangt wird. Entscheidend sind dabei (1) die Häufigkeit der Messungen, (2) die für die Messungen erforderliche Methode (z.B. GC-MS oder RFA) und (3) das Stichprobenverfahren für Messungen.

Beim industriellen Recycling sollten zunächst große Gegenstände, von denen bekannt ist oder vermutet wird, dass sie DecaBDE enthalten, so weit wie möglich entfernt werden. Dies sollte auf der Grundlage der vorhandenen Kenntnisse oder des RFA erfolgen und der wirtschaftlichen Machbarkeit Rechnung tragen. Für zerkleinerte Materialien und die nachfolgenden Prozesse könnte ein pragmatischer Ansatz darin bestehen, in einem einfachen Stichprobenverfahren in regelmäßigen Abständen Mischproben an oder in der Nähe der Ausgangsströme von EAG- oder ELV-Recyclingprozessen zu entnehmen, die für das Recycling bestimmt sind (z.B. Flocken oder Pellets die aus der ELV-Verarbeitung resultieren), um den Bromgehalt der Proben zu kontrollieren. Proben, die sich am oder nahe am Ausgang des Prozesses befinden, sind geeignet, ein gutes Bild von einer durchschnittlichen Konzentration an DecaBDE zu ermitteln. Wenn der Bromgehalt solcher Proben darauf hinweist, dass der DecaBDE-Gehalt deutlich unter dem etablierten UPGW liegt, kann das Material als Rezyklat verwendet werden und eine regelmäßige Überwachung kann fortgesetzt werden, möglicherweise bei niedrigeren Probenahmefrequenzen. Wenn der Bromgehalt anzeigt, dass der DecaBDE-Gehalt nahe oder oberhalb des etablierten UPGW liegt oder hohe Schwankungen aufweist, sollte die Überwachungsfrequenz erhöht und sichergestellt werden, dass Chargen mit DecaBDE (oder anderen POP-BDEs) oberhalb des etablierten UPGW entfernt und entsprechend behandelt werden. GC-MS-Messungen sollten eingeleitet werden, um die spezifische Konzentration von DecaBDE zu ermitteln, und gegebenenfalls sollten Maßnahmen ergriffen werden, um den Eintrag von DecaBDE-haltigen Kunststoffen in den Prozess zu verringern.

Der Output von Recyclingströmen muss spezifischen Qualitätsanforderungen entsprechen (unter anderem der zukünftigen Konzentrationsgrenze für POP-BDE die in Anhang I der Neufassung der POP-Verordnung auf 500 mg/kg (mit Überprüfungsklausel) vorgesehen ist). Daher liegt es im Interesse und in der Pflicht der Verwerter, eine hohe Qualität der Rezyklate zu gewährleisten, die ihre Verwendung für die Produktion, das Inverkehrbringen und die Verwendung in einem anderen Lebenszyklus ermöglicht. Daher entstehen bereits im Rahmen der erforderlichen Qualitätsmanagementmaßnahmen Kosten für die Probenahme und Messung des Gehalts an bedenklichen Stoffen. Folglich werden zusätzliche Kosten für die Überwachung und Steuerung des UPGW für DecaBDE nicht erwartet oder als nicht relevant angesehen. Die zuständigen Behörden sollten pragmatische und angemessene Überwachungs- und Kontrollanforderungen festlegen.

4.2.3.1.2 Entsorgungs- und Verwertungskapazitäten

Bereits bei der derzeitigen Behandlung von DecaBDE-haltigen Abfällen werden zu Teilen spezifische Fraktionen mit einer höheren DecaBDE-Belastung aus EAG und ELV getrennt und der DecaBDE-Gehalt wird in der Regel zerstört. Der genaue Anteil ist jedoch nicht bekannt. Bei einem UPGW innerhalb des empfohlenen Bereichs, werden keine relevanten Abfallmengen erwartet und somit auch keine relevanten wirtschaftlichen Auswirkungen. Die Bewertung der Entsorgungs- und Verwertungskapazitäten (siehe 3.4.3.3) zeigt, dass die bestehenden Behandlungskapazitäten in Deutschland für die Behandlung der Abfallmengen innerhalb des vorgeschlagenen Optionsbereichs vorhanden sind.

4.2.3.1.3 Auswirkungen auf die Umwelt- und Gesundheitskosten

Es wird allgemein davon ausgegangen, dass ein signifikanter Rückgang der Freisetzung von POP in die Umwelt zur Senkung der Umwelt- oder Gesundheitskosten beiträgt, die erheblich sein können, jedoch ist es schwierig, die Kostenauswirkungen zu quantifizieren (Grandjean et al. 2017; Lam et al. 2017; Trasande et al. 2016). So war es z.B. auch bei der Kosten-Nutzen-Bewertung des REACH-Beschränkungs dossiers der EU zu DecaBDE nicht möglich, den Nutzen einer spezifischen Emissionsminderung abzuschätzen, obwohl die Menge der Emissionsminderung bekannt waren (ECHA 2016).

4.2.3.1.4 Effizienzbetrachtungen

In der Regel ist die Verteilung der Konzentrationen in relevanten zerkleinerten Kunststoffabfällen so, dass nur ein geringer Prozentsatz der Partikel Brom über 2.000 mg/kg enthält. In einer Studie für die Europäische Kommission wurden durchschnittliche Bromwerte im Bereich von Null bis 100 mg/kg in Frankreich gemessen (EC 2019). Dementsprechend ist zu erwarten, dass eine Senkung des UPGW im Bereich von 200 bis 1.000 mg/kg keine relevanten Auswirkungen auf die Sortierung in Deutschland haben wird. Würde beispielsweise die Trennung nicht nach CENELEC bei einem Schwellenwert von 2.000 mg/kg, sondern von 1.000 mg/kg erfolgen, würden nur wenige zusätzliche Einzelpartikel mit einer Konzentration zwischen 1.000 und 2.000 mg/kg im Vergleich zum CENELEC-Schwellenwert getrennt.

Infolgedessen sind durch eine Senkung des UPGW in diesem Bereich keine signifikanten Umwelt- und Gesundheitsvorteile zu erwarten. Zum gleichen Schluss kommen auch Andersson et al., da sie in ihrer Studie ebenfalls primär Kontaminationen weit unter 1.000 mg/kg Brom feststellen konnten (Andersson et al. 2019).

Ein vergleichsweise niedriger UPGW-Wert könnte jedoch erhebliche Vorteile bringen, wenn er (1) eine bessere Trennung relevanter großer Abfallstoffe oder Komponenten vor der Zerkleinerung und (2) eine Verbesserung der Effizienz von Trenntechniken bewirken würde.

4.2.3.1.5 Berücksichtigung anderer politischer Ziele

Das erklärte politische Ziel der europäischen und nationalen Abfallpolitik ist zum einen die Förderung einer Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen. Andererseits zielt die Abfallpolitik auch darauf ab, den Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt zu gewährleisten. Die Bestimmungen über die Zulässigkeit von Abfallbehandlungsvorgängen nach der Abfallhierarchie zeigen das allgemein beabsichtigte Gleichgewicht zwischen den beiden Zielen: In den Fällen, in denen das Recycling zu einem aus Umwelt- und Gesundheitssicht unerwünschten Schadstoffkreislauf führt, ist die hierarchische Priorität des Recyclings nicht mehr gültig. In diesen Fällen können und sollten Abfälle oder die enthaltenen Schadstoffe im Sinne des Umwelt- und Gesundheitsschutzes aus dem Wirtschaftskreislauf entfernt werden.

Das Gleichgewicht zwischen den beiden grundlegenden Zielen der Abfallpolitik muss insbesondere in Bezug auf den POP-Gehalt in Abfällen und Gemischen und Produkten als Ergebnis von Recyclingprozessen (Rezyklaten) gefunden werden, insbesondere durch die Bestimmung der schadstoffspezifischen UPGW. Ob der Grenzwert für DecaBDE bzw. die Summe der PBDEs am unteren Ende des vorgeschlagenen Konzentrationsbereichs oder am oberen Ende gewählt wird, hängt von der Abwägung der genannten politischen Ziele ab. Bei der Festlegung eines sehr geringen Grenzwertes, sollte eine Übergangsphase angedacht werden, um zu vermeiden, dass das Recycling anderer Kunststoffe gefährdet wird und somit etablierte Prozesse zum Erliegen kommen. Diese Übergangsphase kann Recyclingunternehmen ermöglichen, die nötigen Anpassungen durchführen zu können, um künftigen Anforderungen zu entsprechen (siehe auch (Andersson et al. 2019)).

Wenn dem Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt absolute Priorität eingeräumt wird, könnte der UPGW sogar bei sehr niedrigen Werten unterhalb des vorgeschlagenen Bereichs gewählt werden, um das Recycling von Kunststoffen aus den relevanten Abfallströmen zu stoppen. Wenn der Kreislaufwirtschaft absolute Priorität eingeräumt wird, könnte der UPGW oberhalb des vorgeschlagenen Bereichs gewählt werden, um ein entsprechendes Recycling zu ermöglichen.

Politische Ziele im Zusammenhang mit der Kreislaufwirtschaft werden z.B. bei der Recyclingquote, wie z.B. für Elektro- und Elektronik-Altgeräte, besonders berücksichtigt (siehe Artikel 11, 2012/19/EU; Artikel 7, 2000/53/EG). Nach der derzeitigen Abfallwirtschaftspraxis wird die Quote in der Regel erreicht.

Was die EAG betrifft, so wird erwartet, dass der vorgeschlagene Bereich für den UPGW keinen relevanten Einfluss auf die Menge des Recyclings von Kunststoffen aus EAG haben wird. Somit wird auch keine Auswirkung auf die Erreichbarkeit der bestehenden Recyclingquote erwartet. Wenn der UPGW auf ein Niveau festgelegt wird, auf dem das Recycling von EAG eingestellt wird, muss konkret geprüft werden, ob die Recyclingquote für die verschiedenen EAG-Kategorien noch erreicht werden kann oder ob sie angepasst werden muss.

Bei den ELVs wird davon ausgegangen, dass die Recyclingquote aufgrund der folgenden Überlegungen und durch Durchführung bestimmte Maßnahmen noch erreicht werden kann:

Die Recyclingquote von Altfahrzeugen lag 2016 in Deutschland für die Wiederverwertung und Verwertung insgesamt bei 98 % und bei 89,3 % für die Wiederverwendung und Recycling (BMU_und_UBA 2018).

Das Öko-Institut (2018) erklärt in seiner Studie, dass PST als notwendige Maßnahme zur Erfüllung der in der Altfahrzeugrichtlinie definierten Recyclingquoten angesehen wird und empfiehlt für die relevanten hochdichten Fraktionen aus dem PST den Einsatz in Hochöfen für das Rohstoffrecycling und die chemische Behandlung oder die Müllverbrennung (Öko-Institut 2018).

Vor diesem Hintergrund wird geschlussfolgert, dass mit PST bestehende Verwertungsquoten nach der ELV-Richtlinie erreicht werden können. Dementsprechend wurde der Aufnahme von DecaBDE in die POP-Verordnung kein Einfluss auf die Verwertungsquote zugesprochen, da die abgetrennten DecaBDE-haltigen Materialien in Müllverbrennungsanlagen mit Energierückgewinnung oder in Zementöfen als Energieträger oder als Reduktionsmittel (Rohstoffrecycling) behandelt werden können. Hierzu müsste jedoch das PST weiter ausgebaut werden.

4.3 Empfehlungen für Verwertungs- und Beseitigungswege

4.3.1 Elektro- und Elektronik-Altgeräte

4.3.1.1 Recycling

Das Recycling mit Vorbehandlung von Altkunststoffen umfasst die manuelle Demontage oder mechanische Behandlung in Schreddern. Kunststoffe, die bromierte Flammschutzmittel enthalten, werden in Deutschland entweder durch Verbrennung behandelt oder recycelt. Da in Deutschland nur ein geringer Teil der hochbromierten Fraktion über 2.000 mg/kg abgetrennt wird, können auch belastete Kunststofffraktionen recycelt werden. Der DecaBDE-Gehalt wird hierbei nicht zerstört und kommt daher in Rezyklaten vor. Diese Praxis führt zu einer weiteren Verschleppung des DecaBDE-Gehalts in verschiedene Kunststoffprodukte, was zu Freisetzen während weiterer Produktzyklen und End-of-Life-Behandlungen und damit zu einer

unkontrollierten globalen Verbreitung und möglichen Freisetzung bedeutender Mengen an DecaBDE führt. Das Risiko kann durch eine möglichst höhere Trennleistung von DecaBDE-haltigen EAG-Kunststoffen oder durch die Einstellung des Recyclings von Elektro- und Elektronikgeräten minimiert werden.

Wenn die Einstellung des Recyclings von Altgeräten nicht als wünschenswerte Option angesehen wird, sollte eine höhere Trennleistung von EAG-Kunststoffen, die DecaBDE enthalten, in Betracht gezogen werden. Zu diesem Zweck sind zwei Optionen möglich:

1. Erhöhung des Anteils der Identifizierung und Trennung von DecaBDE-haltigen EAG oder EAG-Komponenten vor dem Zerkleinerungsprozess aufgrund von mehr Wissen (Informationen über relevante EAG und EAG-Komponenten) und Aufwand (z.B. mehr Zeit und Aufwand für das Sieben vor dem Zerkleinern).
2. Steigerung der Trennleistung in industriellen Trennprozessen durch verbesserte Identifikations- und Trenntechnik (z.B. Investition in bessere Trenntechnik, Einhaltung der CENELEC-Norm oder die Überlegung, die CENELEC-Norm auf einen niedrigeren Schwellenwert anzupassen, z.B. 1.000 mg/kg Brom). Diese könnte dichtebasiert oder mittels optischer Identifikation erfolgen.

In Verfahren, die sich an der freiwilligen CENELEC-Behandlungsnorm orientieren, erfolgt die Trennung und Verbrennung von bromhaltigen Kunststoffen oberhalb einer Bromkonzentration von 2.000 mg/kg. Der aktuelle Status quo ist geeignet, einen UPGW von 1.000 mg/kg oder niedriger in einer Summe der Konzentrationen von TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HexaBDE, HeptaBDE und DecaBDE zu erreichen.

Vorbehandlungstechniken wie das CreaSolv®-Verfahren können zur Trennung kontaminierter Fraktionen eingesetzt werden, da dieses Verfahren Lösungen für die Entfernung von bromierten Flammenschutzmitteln aus Elektro- und Elektronikgeräten bietet (Fraunhofer IVV 2018, EC 2019). Auch eine maßgeschneiderte ionische Flüssiglösungsmittelextraktion von BFRs kann in Betracht gezogen werden (EC 2019).

Die mechanische Behandlung in Schreddern kann zu einer erhöhten Freisetzung von PBDEs in die Umwelt führen. Ein spezifisches Gesundheits- oder Umweltrisiko aufgrund der Überschreitung kritischer Umgebungskonzentrationen oder Expositionsgrenzwerte ist nicht zu erwarten. Es sollte jedoch geprüft werden, ob solche Freisetzungen relevant sind und wie entsprechende Freisetzungen z.B. durch geeignete technische Maßnahmen und durch die Trennung bromierter Kunststoffe von Elektro- und Elektronik-Altgeräten vor der Zerkleinerung so weit wie möglich reduziert werden können.

4.3.1.2 Ablagerung

Ein Anteil von 1,1 % der Kunststoffe aus EAG wird laut Consultic in Deutschland auf Deponien abgelagert (Consultic 2016). DecaBDE wird hierbei nicht zerstört. Eine Ablagerung von Kunststoffen ist durch das Ablagerungsverbot unvorbehandelter Abfälle nicht mehr zulässig (UBA_65 2016). Die Angaben kann jedoch auf Abfälle mit einem geringen Kunststoffanteil zurückzuführen sein, da hierbei ein TOC von <1 bis <6 Masse%, je nach Deponieklasse, erlaubt ist. Infolgedessen sind für konkrete Abschätzung der potenziellen Gefahren weitere Daten zur Beseitigung bzw. potenziellen Ablagerung von mit DecaBDE-belasteten Abfällen notwendig. Gesundheits- oder Umweltrisiken können momentan nicht ausgeschlossen werden und werden auf lange Sicht insbesondere durch die Gefahr einer unkontrollierten globalen Verteilung und der damit verbundenen Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt dargestellt.

Export von gebrauchten Elektrogeräten

Gebrauchte Elektro- und Elektronikgeräte werden häufig aus der EU exportiert. Eine angemessene Entsorgung oder Verwertung, die zur Zerstörung des POP-Gehalts führt, sind in den Einfuhrländern nicht unbedingt gewährleistet. So kann die Entsorgung von EAG in den Empfängerländern einen Beitrag zur globalen Verteilung leisten und somit zu den Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt beitragen (UBA_11 2010). Dieses Risiko kann durch eine Beschränkung der entsprechenden Exporte in Länder minimiert werden, in denen eine angemessene Verwertung und Entsorgung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten gewährleistet ist.

4.3.2 Kunststoffe und Textilien aus Altfahrzeugen

4.3.2.1 Recycling

Ein Anteil von 55 % der SLF wird derzeit recycelt. Bezüglich des Recyclings von SLF ist jedoch unklar, in wie weit das Recycling die Verwendung als Reduktionsmittel bezeichnet, die Herstellung von Regranulaten oder anderer werkstofflich Verwertung.

Daher wird davon ausgegangen, dass durch das werkstoffliche Recycling von SLF ein Teil des DecaBDE-Gehalts nicht zerstört wird und daher in Rezyklaten vorkommt. Diese Praxis führt zu einer Übertragung des DecaBDE-Gehalts in verschiedene Kunststoffprodukte, was zu Freisetzungen während weiterer Produktzyklen und End-of-Life-Behandlungen und damit zu einer unkontrollierten globalen Verbreitung und möglichen Freisetzung bedeutender Mengen an DecaBDE führt. Das Risiko kann durch eine höhere Trennleistung von ELV-Textilien und DecaBDE-haltigen Kunststoffen minimiert werden. Dies kann erreicht werden, indem der Anteil der fortgeschrittenen PST an den leichten Fraktionen des Schredders erhöht wird. Fortschrittliche PST ermöglicht es, DecaBDE-reiche Fraktionen in den Schredderrückständen mit einer höheren Dichte zu akkumulieren. Hochdichte Fraktionen sollten verbrannt werden, um den DecaBDE-Gehalt zu zerstören.

Darüber hinaus kann die maßgeschneiderte ionische Flüssiglösungsmittelextraktion von BFRs, CreaSolv® oder überkritische Fluidtechniken im Recyclingprozess eingesetzt werden (EC 2019). Die überkritische Abfalloxidation und/oder die überkritische Fluidtechnologie ermöglicht das Recycling vernetzter Polymere durch selektive Extraktion und könnte eine potenzielle Option für die Zerstörung von DecaBDE und anderen POP sein (EC 2019).

Die mechanische Behandlung in Schreddern kann zu einer erhöhten Freisetzung von PBDEs führen und sollte minimiert werden (siehe oben).

4.3.2.2 Ablagerung der ELV SLF auf Deponien

Gesundheits- oder Umweltrisiken können nicht ausgeschlossen werden und werden auf lange Sicht insbesondere durch die Gefahr einer unkontrollierten globalen Verteilung und der damit verbundenen Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt dargestellt.

Das Risiko wird als gering eingestuft und kann durch die Vermeidung der Ablagerung von SLF-Fraktionen aus Kunststoff auf Deponien weiter minimiert werden.

4.3.2.3 Export von Gebrauchtwagen

Die vorgestellten Überlegungen im Zusammenhang mit der Ausfuhr von gebrauchten EAG gelten in ähnlicher Weise für die Ausfuhr von Gebrauchtwagen.

4.3.3 Abfall aus dem Bausektor

Die umweltgerechte Beseitigung der Kunststofffraktion von Abfällen aus dem Bausektor ist entscheidend, um zukünftige DecaBDE-Freisetzen über Bauabfälle zu vermeiden.

Für die Zukunft werden relevante Mengen DecaBDE-haltiger Kunststoffe aus dem Bausektor erwartet. Wenn die belasteten Abfälle nicht identifiziert und getrennt werden und nachfolgend der DecaBDE-Gehalt zerstört wird, bestehen die Gefahr einer unkontrollierten globalen Verbreitung und die entsprechenden Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt durch Recycling oder der Ablagerung auf Deponien.

Das Risiko kann durch die Identifizierung und Trennung von DecaBDE-haltigen Kunststoffen von anderen Bauabfall-Kunststoffen und der anschließenden Zerstörung des DecaBDE-Gehalts so weit wie möglich minimiert werden.

Daher ist es erforderlich, dass für Bauabfälle die Möglichkeiten zur Identifizierung und Trennung von DecaBDE und anderen POP-BDE-haltigen Kunststoffen weiter untersucht werden, um entsprechende Fortschritte bei der umweltgerechten Beseitigung von Abfällen aus dem Bauwesen zu erzielen.

Im Allgemeinen gelten die gleichen Überlegungen wie bei anderen DecaBDE-haltigen Kunststoffabfällen (z.B. aus EAG oder ELVs (siehe oben)).

4.3.3.1 EAG, ELVs und Abfälle aus dem Bauwesen

Die Zerstörung oder irreversible Umwandlung des PBDE- und somit auch des DecaBDE-Gehalts im Abfall, ist ein wichtiger Aspekt der umweltgerechten Behandlung von POP-Abfällen.

Geeignete Verfahren zur umweltgerechten Beseitigung oder der irreversiblen Umwandlung des PBDE-Gehalts in Abfälle sind verfügbar und sollten angewendet werden. In den überarbeiteten Technischen Leitlinien für die umweltgerechte Behandlung von Abfällen im Rahmen des Basler Übereinkommens sind mehrere verfügbare Technologien zur Vernichtung oder irreversible Umwandlung aufgeführt, darunter unter anderem:

- ▶ die fortschrittliche Abfallverbrennung fester Abfälle,
- ▶ die Mitverbrennung im Zementofen und
- ▶ die Verbrennung gefährlicher Abfälle,

um nur einige zu nennen (UNEP/CHW.12/5/Add.6/Rev.1 2015). Es ist jedoch zu beachten, dass bei der Verbrennung von POP-BDE-Abfällen polybromierte Dibenzo-Dioxine (PBDDS)/polybromierte Dibenzofurane (PBDFs) entstehen können. Weitere Informationen für die umweltgerechte Behandlung von Abfällen, welche mit persistenten organischen Schadstoffen belastet oder mit diesen verunreinigt sind, sind in den Technischen Leitlinien des Basler Übereinkommens zu finden (UNEP/CHW.13/6/Add.1/Rev.1 2017).

5 Quellenverzeichnis

- Abbasi, G., Buser, A. M., Soehl, A., Murray, M. W. and 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. *Environmental Science & Technology* 49, 1521–1528.
- Andersson, M., Ottesen, R. T., Jartun, M., Eggen, O. and Enqvist, A.-C. (2012): PCB contamination from sampling equipment and packaging. *Elsevier* 27(1), 146-150.
- Andersson, M., Oxfall, H. and Nilsson, C. (2019): Mapping and Evaluation of some Restricted Chemical Substances in Recycled Plastics Originating from ELV and WEEE Collected in Europe. *RISE Materials and Production Polymeric Materials*.
- Anezaki, K., Kannan, N. and Nakano, T. (2015a): Polychlorinated biphenyl contamination of paints containing polycyclic- and Naphthol AS-type pigments. *Environ Sci Pollut Res Int* 22.
- Anezaki, K. and Nagahora, S. (2014a): Characterization of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in surface sediments of Muroran Port, Japan. *Environ Sci Pollut Res Int* 21(15), 9169-9181.
- Anezaki, K. and Nakano, T. (2014b): Concentration levels and congener profiles of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in commercial pigments. *Environ Sci Pollut Res Int* 21(2), 998-1009.
- Anezaki, K. and Nakano, T. (2015b): Unintentional PCB in chlorophenylsilanes as a source of contamination in environmental samples. *J Hazard Mater* 287, 111-117.
- Armbruster, D. A. and Pry, T. (2008): Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantification. *The Clinical biochemist. Reviews*(29).
- BASF_PY83 (2018): Technisches Datenblatt Irgalite Yellow K 1740
- Baxter, J., Wahlstrom, M., Castell-Rüdenhausen, M. Z., Fråne, A., Stare, M., et al. (2014): Plastic value chains. Case: WEEE (Waste Electric and electronic equipment) in the Nordic region. *Nordic Council of Ministers*.
- Beccagutti, B., Cafiero, L., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Tuffi, R., Cipriotti, S. V. (2016): Characterization of Some Real Mixed Plastics from WEEE: A Focus on Chlorine and Bromine Determination by Different Analytical Methods. *Sustainability* 8.
- Bedard, D. L. (2014): PCB dechlorinases revealed at last. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111(33), 11919-11920.
- Bedard, D. L., Pohl, E. A., Bailey, J. J. and Murphy, A. (2005): Characterization of the PCB substrate range of microbial dechlorination process LP. *Environ Sci Technol* 39(17), 6831-6838.
- Bertau, P. M., Müller, P. D. A., Fröhlich, P. and Katzberg, M. (2013): Industrielle Anorganische Chemie.
- Bio (2012): Use Of Economic Instruments And Waste Management Performances. Final Report. . European Commission (DG ENV) Unit G.4 Sustainable Production and Consumption.
- BMNT (2018): Leitfaden des Bundesministeriums für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT). Bewertung der Gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 "ökotoxisch" gemäß Verordnung (EU) 2017/997 des Rates vom 8. Juni 2017. Bundesministerium Nachhaltigkeit und Tourismus.
- BMU_und_UBA (2018): Jahresbericht über die Altfahrzeug-Verwertungsquoten in Deutschland im Jahr 2016 nach Art. 7 Abs. 2 der Altfahrzeug-Richtlinie 2000/53/EG. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit und Umweltbundesamt.
- Borgias, A., Guo, J., Praipipat, P., Rodenburg, L. and Christie, R. (2013): PCBs in Pigments Presentations. 2025 Safer Chemistry Challenge Program Advancing Green Chemistry. National

Pollution Prevention Roundtable. <http://www.p2.org/wp-content/uploads/june-27-pcbs-webinar.pdf>.

BSEF-Factsheet (2006): Applications of decaBDE.

Buser, A., Morf, L., Taverna, R., Bader, H. and Scheidegger, R. (2007): Temporal behaviour of the anthropogenic metabolism of selected brominated flame retardants: Emissions to the environment. 4th International Workshop on Brominated Flame Retardants. Amsterdam, The Netherlands,
https://www.researchgate.net/publication/242156224_Temporal_Behaviour_of_the_Anthropogenic_Metabolism_of_selected_Brominated_Flame_Retardants_Emissions_to_the_Environment.

BVL (2017): Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland.
<http://www.bvl.bund.de/psmstatistiken>.

Canada_ENV (2006): Canadian Env. Protection Act 1999_PBDEs. Canada.

Cargill, D. (2014): PCBs from Building Materials and Other Sources in the Urban Environment. Conference and Events at Western Washington University 2014 Salish Sea Ecosystem Conference (Seattle).

CENELEC (2016): CENELEC TS-50625. CENELEC.

Chen, S. J., Ma, Y. J., Wang, J., Tian, M., Luo, X. J., et al. (2010): Measurement and human exposure assessment of brominated flame retardants in household products from South China. J Hazard Mater 176(1-3), 979-984.

Christie, R. (2014): Alternatives for elimination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in pigments used for printing inks and architectural paints.
<https://fortress.wa.gov/ecy/publications/SummaryPages/147005.html>.

Christie, R. (2016): Inadvertent PCB formation from a pigment chemistry perspective (GCE307). 20th Annual Green Chemistry & Engineering Conference (June 14-16, 2016).

City_of_Spokane (2015): PCBs in Municipal Products. City of Spokane. <http://srrttf.org/wp-content/uploads/2015/03/Revised-Prduct-Testing-Report-7-21-15.pdf>.

Consultic (2014): Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2013.

Consultic (2016): Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2015 - Kurzfassung -. <http://www.kunststoffverpackungen.de/show.php?ID=5953>.

Danish_EPA (2014): Survey, health and envionmental assessment of flame retardants in textiles.

Destatis (2018): Umwelt. Abfallentsorgung 2016. Statistisches Bundesamt **Fachserie 19**.

DKE (2019a): Personal Commucation per Mail 08.07.2019. Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE.

DKE (2019b): Personal Communication per Telefon 25.06.2019. Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE.

EA_UK (2009): Environmental risk assessment: longchain chlorinated paraffins.

Earnshaw, M. R., Jones, K. C. and Sweetman, A. J. (2013): Estimating European historical production, consumption and atmospheric emissions of decabromodiphenyl ether. Sci Total Environ 447, 133-142.

EC (2011): Plastic waste in the Environment. European Commission DG ENV, Bio Intelligence Service.

EC (2019): Study to support the review of waste related issues in Annexes IV and V of Regulation (EC) 850/2004. European Commission.

http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/Study_POPS_Waste_final.pdf.

ECB (2002): European Union Risk Assessment Report. bis(pentabromophenyl) ether. CAS No: 1163-19-5. EINECS No: 201-604-9. 1st Priority List. European Chemicals Bureau.

ECHA (2012): Proposal for identification of A PBT/vPvB substance. ANNEX XV – identification of SVHC.

ECHA (2013): Draft background document for Bis(pentabromophenyl)ether (decabromodiphenyl ether; decaBDE). ECHA.

ECHA (2016): Cost and benefit assessments in the REACH restriction dossiers ECHA.

ECHA (o.J.): Bis(pentabromophenyl) ether. Ecotoxicological Summary.

<https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/14217/6/1>. 05.06.2019.

EFSA (2011): Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. 9.

Eljarrat, E., Marsh, G., Labandeira, A. and Barcelo, D. (2008): Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils. Chemosphere 71(6), 1079-1086.

ELVES (2016): Analysis of Automotive Shredder Residue from the Composition, Recycling and Recovery Trial for End of Life Vehicles in the Republic of Ireland. ELVES.

EPA (2017): Preliminary Information on Manufacturing, Processing, Distribution, Use, and Disposal: Decabromodiphenyl Ether.

EPA, U. (2010): An Exposure Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers. National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. .

ETAD (2011): ETAD Position on the presence of traces of PCBs in some organic pigments ETAD - The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers.

<http://etad.com/en/publications/information-notice.html>.

ETAD (2016): ImplementationETAD-impurity-limits.

https://etad.com/en/component/attachments/?task=download&id=86:Implementation-ETAD-impurity-limits_June-2016.

EU (2005): Study to facilitate the implementation of certain waste related provisions of the Regulation on Persistent Organic Pollutants (POPs). European Commission.

EU (2007): Verordnung (EG) Nr. 333/2007 der Kommission vom 28. März 2007 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle des Gehalts an Blei, Cadmium, Quecksilber, anorganischem Zinn, 3-MCPD und Benzo(a)pyren in Lebensmitteln.

EU (2011): Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs. European Commission. <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pops.htm>.

EU (2019a): Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2019 on persistent organic pollutants (recast). L 169/45.

EU (2019b): Report From the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee Of Regions On the review and update of the second European Union Implementation Plan in accordance with Article 8 (4) of Regulation No 850/2004 on persistent organic pollutants. {SWD(2018) 495 final}. European Commission. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0848&from=EN>.

European Commission (2011): Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs. https://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/POP_Waste_2010.pdf.

Eurostat (2017): Waste electrical and electronic equipment (WEEE) by waste operations [env_waselee].

http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_waselee&lang=en.

Fagervold, S. K., Watts, J. E., May, H. D. and Sowers, K. R. (2005): Sequential reductive dechlorination of meta-chlorinated polychlorinated biphenyl congeners in sediment microcosms by two different Chloroflexi phylotypes. *Appl Environ Microbiol* 71.

Faulstich, M., Kienzler, H.-P., Labinsky, A., Breitzke, M. and Müller, B. (2018): Studie zur Verwertung von Altfahrzeugen. Management Summary. Düsseldorf. Prognos.

Fent, K. (2013): Ökotoxikologie.

Frame, G. M., Cochran, J. W. and Bøwadt, S. S. (1996): Complete PCB congener distributions for 17 aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *Journal of High Resolution Chromatography* 19(12), 657-668.

Fraunhofer IVV (2018): High quality recycling of plastics using the CreaSolv® Process. Fraunhofer IVV. <https://www.ivv.fraunhofer.de/en/forschung/verfahrensentwicklung-polymer-recycling/hochwertiges-kunststoffrecycling.html> 14.11.2018.

Furl, C., Mathieu, C. and Roberts, T. (2012): Evaluation of XRF as a Screening Tool for Metals and PBDEs in Children's Products and Consumer Goods. Olympia, WA, USA. Washington State Department of Ecology. www.ecy.wa.gov/biblio/1203009.html.

GHK (2006): A Study to Examine the Costs and Benefits of the ELV Directive - Final Report. Annex 2: Arisings and Treatment of End of Live Vehicles. . GHK.

Grossmann, E. (2013): Nonlegacy PCBs Pigments Manufacturing By-Products Get a Second Look. *Environmental Health Perspectives* 121(3).

Guo, J., Capozzi, S. L., Kraeutler, T. M. and Rodenburg, L. A. (2014): Global distribution and local impacts of inadvertently generated polychlorinated biphenyls in pigments. *Environ Sci Technol* 48(15), 8573-8580.

Hale, R. C., La Guardia, M. J., Harvey, E. and Mainor, T. M. (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.

Hennebert, P. and Filella, M. (2018): WEEE plastic sorting for bromine essential to enforce EU regulation. *Waste Manag* 71, 390-399.

Hu, D. and Hornbuckle, K. C. (2010): Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments. *Environ Sci Technol* 44(8), 2822-2827.

Hu, D., Martinez, A. and Hornbuckle, K. C. (2011): Sedimentary Records of Non-Aroclor and Aroclor PCB mixtures in the Great Lakes. *J Great Lakes Res* 37(2), 359-364.

Hu, J., Zheng, M., Liu, W., Nie, Z., Li, C., et al. (2014): Characterization of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes in the environment surrounding secondary copper and aluminum metallurgical facilities in China *Environ Pollut*.

Huang, J., Gao, J., Yu, G., Yamazaki, N., Deng, S., et al. (2015): Unintentional formed PCDDs, PCDFs, and DL-PCBs as impurities in Chinese pentachloronitrobenzene products. *Environ Sci Pollut Res Int*.

IEC 62321-3-1:2013 (2013): Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 3-1: Screening - Lead, mercury, cadmium, total chromium and total bromine using X-ray fluorescence spectrometry. IEC.

IEC 62321-6:2015 (2015): Determination of certain substances in electrotechnical products - Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography-mass-spectrometry (GC-MS) (IEC 62321-6:2015). European Committee for Electrotechnical Standardization (CENELEC).

Ineris (2017): Tri et Classement des Plastiques des Dechets D'Equipements Electriques et Electroniques. Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer.

IVM-IVAM, Leslie, H. A., Leonards, P. E. G., Brandsma, S. H. and Jonkers, N. (2013): POP STREAM - POP-BDE waste streams in the Netherlands: analysis and inventory.

Kajiwar, N., Desborough, J., Harrad, S. and Takigami, H. (2013): Photolysis of brominated flame retardants in textiles exposed to natural sunlight. Environ Sci Process Impacts 15(3), 653-660.

Kanari, N., Pineau, J.-L., Shallari, S. (2003): End-of-Life Vehicle Recycling in the European Union.

Kant.Lab.BS (2009): Bromierte Flammschutzmittel in Kunststoffgegenständen. Kantonales Laboratorium Basel-Stadt.

Kemmlin, S. (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.

Kumari, K., Sharma, J. K., Kanade, G. S., Kashyap, S. M., Juwarkar, A. A., et al. (2014): Investigation of polybrominated diphenyl ethers in old consumer products in India. Environ Monit Assess 186(5), 3001-3009.

LAGA_31a (2017): Mitteilung der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 31 A zur Umsetzung des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes.

LAGA_31b (2018): Mitteilung der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 31 B zur technischen Anforderungen an die Behandlung und Verwertung von Elektro- und Elektronikgeräten.

Leidos (2016, 23 November 2013): Potential for PCB Contamination from Sampling Equipment Tubing Materials - Technical Memorandum.
<https://fortress.wa.gov/ecy/gsp/DocViewer.ashx?did=60155>.

Levchik, S. (2010): Uses of Decabromodiphenyl Oxide (DecaBDE) Flammability Standards Design for the Environment. Crystal City, VA.

Liu, W., Tao, F., Zhang, W., Li, S. and Zheng, M. (2012): Contamination and emission factors of PCDD/Fs, unintentional PCBs, HxCBz, PeCBz and polychlorophenols in chloranil in China. Chemosphere 86(3), 248-251.

Martens, H. (2011): Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis. . Springer Spektrum.

Masunaga, S., Takasuga, T. and Nakanishi, J. (2001): Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. Chemosphere 44(4), 873-885.

METI (2012): Organic Pigments That Can Unintentionally Contain Polychlorinated Biphenyl (Second Report). METI - Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan.
http://warp.da.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/9999276/www.meti.go.jp/english/press/2012/0217_04.html.

METI (2013a): Appendix 1 Organic Pigments that were found to Contain 50 ppm or more of PCBs as By-products. METI - Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan

METI (2013b): Compiled Results of Reanalysis of the Presence of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) as Byproducts in Organic Pigments. METI - Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan.

MoE (2011): 2010 Survey to Identify the Characteristics of Automotive Shredder Residue (Summary).

Morf, L. S., Tremp, J., Gloor, R., Huber, Y., Stengele, M., et al. (2005): Brominated Flame Retardants in Waste Electrical and Electronic Equipment: Substance Flows in a Recycling Plant. Environ. Sci. Technol. 39, 8691-8699.

NO_EA (2015): Literature Study – DecaBDE in waste streams. Norwegian Environment Agency, Oslo.
<http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/TechnicalGuidelinesarchives/tabid/2381/Default.aspx>.

NO_EA (2016): Information on levels of c-decaBDE that has been detected in products/articles and waste as well as c-decaBDE concentrations typically used in different types of plastics. BiPRO GmbH.

Öko-Institut (2018): Effects on ELV waste management as a consequence of the decisions from the Stockholm Convention on decaBDE. Öko-Institut.

Ökopol (2017): Märkte, Mengenströme und Einsatzgebiete der Rezyklate. AG Kunststoffe. Institut für Ökologie und Politik GmbH.

Perdih, A. and Jan, J. (1994): Formation of polychlorobiphenyls in silicon rubber. Chemosphere, Elsevier Science Ltd 28(12), 2197-2222.

Petreas, M., Oros, D. (2009): Polybrominated diphenyl ethers in California wastestreams. Chemosphere 74, 996-1001.

Pieper, D. H. and Seeger, M. (2008): Bacterial metabolism of polychlorinated biphenyls. J Mol Microbiol Biotechnol 15(2-3), 121-138.

Pizzini, S., Sbicego, C., Corami, F., Grotti, M., Magi, E., et al. (2017): 3,3'-dichlorobiphenyl (non-Aroclor PCB-11) as a marker of non-legacy PCB contamination in marine species: comparison between Antarctic and Mediterranean bivalves. Chemosphere 175.

Ricklund, N., Kierkegaard, A., McLachlan, M. S. and Wahlberg, C. (2008): Mass balance of decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in a WWTP. Chemosphere 74(3), 389-394.

Rodenburg, L. (2012): Inadvertent PCB production and its impact on water quality. PCB News Blog. Spokane River Regional Toxics Task Force. <http://srrttf.org/wp-content/uploads/2012/08/Lisa-Rodenburg-Slideshow.pdf>.

Rodenburg, L., Guo, J. and Christie, R. (2015): Polychlorinated biphenyls in pigments: inadvertent production and environmental significance. Coloration Technology 131(5).

Rodenburg, L. A., Guo, J., Du, S. and Cavallo, G. J. (2010): Evidence for unique and ubiquitous environmental sources of 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11). Environ Sci Technol 44(8), 2816-2821.

RPA (2014): Multiple Framework Contract with re-opening of competition for scientific services for ECHA. Reference: ECHA/2011/01. Support to an annex XV dossier on bis-(pentabromophenyl) ether (decaBDE). J832/ECHA DecaBDE Final report.

Sachsen-Anhalt, L. f. U. (2013): Einstufung von Abfällen anhand ihrer Gefährlichkeit - Praxisbeispiele. Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt.

Sakai, S.-i., Hirai, Y., Aizawa, H., Ota, S. and Muroishi, Y. (2009): Emission inventory of decabrominated diphenyl ether (DBDE) in Japan. J. Mater. Cycles Waste Manage 8:56-62.

SC-4/14 (2009): Listing of hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether. Stockholm Convention, The Convention of the Parties.

<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>.

SC-4/18 (2009): Listing of tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether. Stockholm Convention, The Conference of the Parties.

<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>.

SC-8/10 (2017): Listing of decabromodiphenyl ether. Stockholm Convention, The Conference of the Parties.

<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>.

SC-8/11 (2017): Listing of short-chain chlorinated paraffins. Stockholm Convention, The Conference of the Parties.

<http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/ReportsandDecisions/tabid/208/Default.aspx>.

Schulz, D., Petrick, G. and Duinker, J. (1989): Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environmental Science & Technology* 23(7).

Shang, H., Li, Y., Wang, T., Wang, P., Zhang, H., et al. (2014): The presence of polychlorinated biphenyls in yellow pigment products in China with emphasis on 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11). *Chemosphere* 98, 44-50.

SIDS_Paraffin (2009): Screening information dataset for Paraffin waxes and hydrocarbon waxes, chloro. <http://webnet.oecd.org/hpv/UI/handler.axd?id=023a670f-0ee3-4033-a1e3-388659226b06>.

Sindik, O., Babayemi, J., Osibanjo, O., Schlummer, M., Schlupe, M., et al. (2015): Polybrominated diphenyl ethers listed as Stockholm Convention POPs, other brominated flame retardants and heavy metals in e-waste polymers in Nigeria. *Environ Sci Pollut Res Int*.

Sinkkonen, S., Paasivirta, J., Lahtiperä, M., Vattulainen, A. (2004): Screening of halogenated aromatic compounds in some raw material lots for an aluminium recycling plant. *Environment International* 30, 363-366.

stiftung elektro-altgeräte register (2019): Jahres-Statistik-Mitteilung. <https://www.stiftung-ear.de/de/service/statistische-daten/jahres-statistik-mitteilung>. 25.11.2019.

Stone, A. (2014a): PCBs in Consumer Products.

<https://fortress.wa.gov/ecy/publications/documents/1604014.pdf>.

Stone, A. (2014b): Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in General Consumer Products.

Publication No. 14-04-035.

<https://fortress.wa.gov/ecy/publications/SummaryPages/1404035.html>.

Stone, A. (2016): Polychlorinated Biphenyls in Consumer Products. **Publication No. 16-04-014.**

<https://fortress.wa.gov/ecy/publications/documents/1604014.pdf>.

Straková, J., DiGangi, J., Jensen, G. K., Petrlik, J. and Bell, L. (2018): Toxic Loophole. Recycling Hazardous Waste into New Products. Arnika.

Swerea_IVF_AB (2018): Decabromodiphenyl ether and other flame retardants in plastic waste destined for recycling. [M-973|2018](#).

Takasuga, T., Nakano, T. and Shibata, Y. (2012): Unintentional POPs (PCBs, PCBz, PCNs) contamination in articles containing chlorinated paraffins and related impacted chlorinated paraffin products. *Conference: Dioxin 2012*. <http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2012/1370.pdf>.

Takasuga, T., Nakano, T. and Shibata, Y. (2013): Unintentional POPs Contamination in Chlorinated Paraffins (CPs) - Issues on Impurities in High Production Volume Chemicals - Journal of Environmental Chemistry 23(3), 115-121.

Taverna, R., Gloor, R., Maier, U., Zennegg, M., Figi, R., et al. (2017): Stoffflüsse im Schweizer Elektronikschrott. Metalle, Nichtmetalle, Flammenschutzmittel und polychlorierte Biphenyle in elektrischen und elektronischen Kleingeräten. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern.
www.bafu.admin.ch/uz-1717-d.

Tehrani, R. and Van Aken, B. (2014): Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: sources, fate, and toxicities. Environ Sci Pollut Res Int 21(10), 6334-6345.

UBA (2014): Textilindustrie. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/industriebereiche/textilindustrie#textpart-1>. 04.06.2019.

UBA (2018a): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland.
<https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/klarschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland.pdf>.

UBA (2018b): Kunststoffabfälle. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle#textpart-4>. 15.07.2019.

UBA (2019): E-Mail vom 15. Mai 2019.

UBA_11 (2010): Optimierung der Steuerung und Kontrolle grenzüberschreitender Stoffströme bei Elektroaltgeräten / Elektroschrott. Umweltbundesamt.

UBA_15 (2020): Evaluierung und Fortschreibung der Methodik zur Ermittlung der Altfahrzeugverwertungsquoten durch Schredderversuche und der EG-Altfahrzeugrichtlinie 2000/53/EG. Umweltbundesamt.

UBA_21 (2016): Evaluation der ökologischen und ökonomischen Auswirkungen des Wegfalls der Heizwertregelung des § 8 Abs. 3 Satz 1 KrWG. Umweltbundesamt
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_21_2016_evaluation_der_oekologischen_und_oekonomischen_auswirkungen_des_wegfalls_der_heizwertregelung.pdf.

UBA_31 (2018): Behandlung von Elektroaltgeräten (EAG) unter Ressourcen- und Schadstoffaspekten.

UBA_34 (2015): Ermittlung von potentiell POP-haltigen Abfällen und Recyclingstoffen - Ableitung von Grenzwerten. Umweltbundesamt.
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_34_2015_ermittlung_von_potenziell_pop_haltigen_abfaellen.pdf.

UBA_65 (2016): Entwicklung von Instrumenten und Maßnahmen zur Steigerung des Einsatzes von Sekundärrohstoffen – mit Schwerpunkt Sekundärkunststoffe.
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/entwicklung-von-instrumenten-massnahmen-zur>.

UBA_65 (2017): Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen zur Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung. 65/2017.
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/evaluierung-von-monitoringdaten-zu-pops-pop>.

UBA_70 (2017): Anforderungen an die Behandlung spezifischer Elektroaltgeräte unter Ressourcen- und Schadstoffaspekten. Umweltbundesamt.

UBA_100 (2017): Potenziale und Maßnahmen zur Vermeidung und insbesondere zur hochwertigen Verwertung gefährlicher Abfälle.

UBA_SP (2016): Schwerpunkte 2016.

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/schwerpunkte-2016>.

UNEP/CHW.12/5/Add.6/Rev.1 (2015): Geneva, 4–15 May 2015 Agenda item 4 (b) (i) Matters related to the implementation of the Convention: scientific and technical matters: technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether, or tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether, Note by the secretary. United Nations Environment Program (UNEP), Conference of the Parties to the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, Twelfth meeting.

UNEP/CHW.13/6/Add.1/Rev.1 (2017): Technical guidelines, Addendum: General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants, . United Nations Environment Program (UNEP), Conference of the Parties to the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, Thirteenth meeting.

UNEP/CHW.13/INF/14 (2017): Analysis on waste-related information on decabromodiphenyl ether. Norwegian Environment Agency.

<http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/Meetings/SIWGGermany2017/tabid/5491/Default.aspx>.

UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.1 (2006): Addendum: Risk profile on commercial pentabromodiphenyl ether. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting.

<http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC2/POPRC2ReportandDecisions/tabid/349/Default.aspx>.

UNEP/POPS/POPRC.10/10/Add.2 (2014): Risk profile on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE). Persistent Organic Pollutants Review Committee.

<http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC10/Overview/tabid/3779/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/514/xmid/11873/Default.aspx>.

UNEP/POPS/POPRC.10/INF/5 (2014): Annex Decabromodiphenyl Ether. Supporting Information. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

UNEP/POPS/POPRC.11-1 (2015): POPRC-11/1:Decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE).

<http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC11/Overview/tabid/4558/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/553/xmid/13837/Default.aspx>.

UNEP/POPS/POPRC.11/10/Add.1 (2015): Risk management evaluation on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE). Persistent Organic Pollutants Review Committee

<http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC11/Overview/tabid/4558/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/553/xmid/13837/Default.aspx>.

UNEP/POPS/POPRC.12/INF/9 (2016): Draft assessment of additional information on decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE) for the further defining of some critical spare parts in the automotive and aerospace industries and on the use in textiles in developing countries. Persistent Organic Pollutants Review Committee

<http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC12/Overview/tabid/5171/Default.aspx>.

VDP (2018): Papier Kompass https://www.vdp-online.de/fileadmin/Datensammlungen/Statistik/2017/Kompass_dt.pdf.

VECAP (2014): The Voluntary Emissions Control Action Programme (2014): Managing emissions of polymer additives. European Progress Report 2014.

Vorkamp, K. (2016): An overlooked environmental issue? A review of the inadvertent formation of PCB-11 and other PCB congeners and their occurrence in consumer products and in the environment. *Science of the Total Environment* 541, 1463-1476.

Wäger, P. A., Schluep, M., Muller, E. and Gloor, R. (2012): RoHS regulated substances in mixed plastics from waste electrical and electronic equipment. *Environ Sci Technol* 46(2), 628-635.

Weber, R., Hollert, H., Kamphues, J., Ballschmiter, K., Blepp, M., et al. (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.
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/analyse-trendabschaetzung-der-belastung-der-umwelt>.

Wei, H., Zou, Y., Li, A., Christensen, E. R. and Rockne, K. J. (2013): Photolytic debromination pathway of polybrominated diphenyl ethers in hexane by sunlight. *Environmental Pollution* 174, 194-200.

WRc (2012): Analysis of Poly-Brominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in UK Waste Streams: PBDEs in end of life vehicles (ELV) - Addendum to WRc Report UC8720.04 (January 2012). WRc.