

TEXTE

111/2020

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

Anhänge

TEXTE 111/2020

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717 35 343 0

FB000327/ANH

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

Anhänge

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:

September 2018

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, Juni 2020

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

A Abschlussworkshop

A.1 Einladungsschreiben und Agenda des Abschlussworkshops



ENVIRONMENT
& HEALTH

Einladung zum Abschlussworkshop zur Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen von nicht-technischen PCB-Kongeneren und DecaBDE am 22.10.2019 von 10 bis 16 Uhr in Berlin (BMU, Köthener Straße 2-3, 10963 Berlin, Raum KTR 03.07.01)

Sehr geehrte Damen und Herren,

Wir freuen uns über Ihr Interesse an dem oben genannten Abschlussworkshop und möchten Sie hiermit offiziell einladen.

Des Weiteren möchten wir Ihnen die vorläufige Tagesordnung zukommen lassen.

Für eine zielgerichtete Diskussion werden wir voraussichtlich zwei Wochen vor der Veranstaltung eine Diskussionsgrundlage schicken, die Ihnen zur Vorbereitung dienen soll. Hier noch einmal zur Erinnerung die Themen der beiden Arbeitsgruppen:

- In Arbeitsgruppe 1 zum Thema DecaBDE sollen die Projektergebnisse zu dessen Vorkommen in Abfällen, Vorschläge für abfallrelevante Grenzwerte für Anhang IV der EU POP-Verordnung und Empfehlungen zur umweltgerechten Entsorgung DecaBDE-haltiger Abfälle diskutiert werden.
- In Arbeitsgruppe 2 soll unter anderem diskutiert werden, wie mit PCB 11-Funden in Pigmenten/ Künstlerbedarf/ Erzeugnissen umgegangen wird, die im Rahmen des Projektes ermittelt wurden.

Bitte beachten Sie, dass die Anzahl der Teilnehmenden begrenzt ist. Bei positiver Rückmeldung an MSCHO@ramboll.com bis spätestens zum 04.10.2019 werden wir Ihnen die Teilnahme abhängig von der Verfügbarkeit freier Plätze bestätigen.

Wir würden uns freuen, wenn Sie als Person vom Fach an dem Workshop teilnehmen.

Für Rückfragen stehen wir gerne zur Verfügung:

Umweltbundesamt: Mareike Röhreich (mareike.roehreich@uba.de)

Ramboll: Alexander Potrykus (APOT@ramboll.com) und Miriam Schöpel (MSCHO@ramboll.com)

Anlage: Vorläufige Tagesordnung



Vorläufige Tagesordnung

Abschlussworkshop zur Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen von nicht-technischen PCB-Kongeneren und DecaBDE am 22.10.2019 von 10 bis 16 Uhr in Berlin		
Veranstaltet von Umweltbundesamt, Ramboll & Fraunhofer IVV- Institut		
Uhrzeit	Tagesordnungspunkt	Wer?
10:00-11:00 Uhr	Begrüßung und Einführung in das Projekt Vorstellung der Projektergebnisse: <ul style="list-style-type: none"> nicht-technische PCB DecaBDE 	UBA & Ramboll
11:00 – 13:00 Uhr	Diskussion der Ergebnisse in getrennten Arbeitsgruppen	
	Arbeitsgruppe 1: DecaBDE Diskussion <ul style="list-style-type: none"> DecaBDE-Vorkommen in relevanten Abfallströmen (Ramboll) Vorschläge für abfallrelevante Grenzwerte für Anhang IV der EU POP-Verordnung Empfehlungen zur umweltgerechten Entsorgung DecaBDE-haltiger Abfälle 	Arbeitsgruppe 2: Nicht-technische PCB Diskussion: <ul style="list-style-type: none"> Relevanz der Funde in Bezug zu Abfällen Relevanz der Funde in Bezug auf Erzeugnisse
13:00 – 14:00 Uhr	Mittagessen (hierfür ist in der BMU-Kantine ein Tisch reserviert, Selbstzahler*in)	Alle Teilnehmer
14:00 – 16:00 Uhr	Vorstellung der Diskussionsergebnisse aus beiden Arbeitsgruppen und abschließende Diskussion	Ramboll & Teilnehmer
16 Uhr	Ende	

A.2 Diskussionsgrundlage PCB des Abschlussworkshops

Diskussionsgrundlage nicht-technische PCB

Das vorliegende Dokument dient als Diskussionsgrundlage für die Teilnehmer am Abschlussworkshop am 22.10.2019 in Berlin (BMU, Köthener Straße 2-3, 10963 Berlin, Raum KTR 03.07.01 zum UBA Forschungsvorhaben (FKZ 3717 35 343 0) mit dem Titel „Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen nicht-technischer PCB-Kongenere und DecaBDE“. Das Dokument ist ein internes Dokument, welches nicht zur Verteilung und Zitierung vorgesehen ist. Es stellt lediglich die vorläufigen Projektergebnisse aus Sicht der Auftragnehmer (Ramboll Deutschland GmbH und Fraunhofer IVV) dar.

Ziel des Workshops bezüglich nicht-technischen PCB:

Unter Berücksichtigung insbesondere des Vorsorgeprinzips ist es das Ziel der Verordnung (EU) 2019/1021 über persistente organische Schadstoffe (EU-POP-Verordnung)¹, die menschliche Gesundheit und die Umwelt vor POP zu schützen. Dieses Ziel soll durch

- ▶ das Verbot oder die möglichst baldige Einstellung oder die Beschränkung der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung von POP,
- ▶ **die Beschränkung der Freisetzungen solcher Stoffe auf ein Minimum** mit dem Ziel der möglichst baldigen Einstellung dieser Freisetzungen, soweit durchführbar, und
- ▶ **die Festlegung von Bestimmungen über Abfälle, die aus solchen Stoffen bestehen, sie enthalten oder durch sie verunreinigt sind**

erreicht werden.

Aufgrund ihrer geringen Konzentration sind die gefundenen Werte in den untersuchten Proben 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 Erzeugnissen zu bewerten sind.

Ziel des Workshops bezüglich nicht-technischer PCB ist es vor diesem Hintergrund, sinnvolle Maßnahmen für eine Beendigung des Inverkehrbringens von nicht-technischen PCB aus deutscher Sicht zu diskutieren sowie Maßnahmen, durch die die Freisetzungen 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).

Wesentlichen Fragen zur Diskussion:

- ▶ 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?
- ▶ Synthese von Diaryl-Pigmenten:
 1. In welchem Schritt der Synthese könnte PCB-11 entstehen? (Verunreinigung der Edukte/Lösungsmittel, während der Synthese oder durch Abbau)

¹ 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.

2. Wird aktuell in der industriellen Praxis die Entstehung von PCB-11 betrachtet bzw. routinemäßig erfasst? (siehe hierzu auch ISO Norm 787-28²: : 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 Diarylpigmente 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?

► 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
3. unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen definiert. Demnach dürfen streng genommen keine PCB, unabhängig von der Konzentration, in Produkten vorkommen.
4. Sollte in Anhang I der EU-POP-Verordnung eine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte Spurenverunreinigung mit PCB angegeben werden und wenn ja, in welcher Höhe?

► Weitere?

Hintergrund und Zielsetzung (Nicht-technische) PCB

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind persistente, bioakkumulierende 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 Chloratome unterscheiden. Die resultierenden unterschiedlichen Verbindungen werden Kongenere genannt.

Die 209 Kongenere können in technischen und nicht-technischen PCB Kongenere unterteilt werden. Als technische PCB werden diejenigen Kongenere bezeichnet, die in erheblichen Konzentrationen in kommerziellen PCB Mischungen enthalten sind. Nicht-technische PCB sind im Gegensatz dazu nicht oder nur in geringen Mengen in kommerziellen PCB Mischungen vorhanden.

Etwa 100 Kongenere wurden bis in die 1980er Jahre in kommerziellen Mischungen hergestellt. Diese Mischungen wurden unter verschiedenen Handelsnamen, wie z.B. Aroclor (USA) oder Clophen (Deutschland) vermarktet und in offenen (Weichmacher in Fugenmassen und Lacken & Harzen) bzw. geschlossenen (Transformatoren, Hydraulikflüssigkeit) Anwendungen genutzt. 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 Gemische mit mehr als 50 mg/kg PCB enthalten. Entsprechend des Stockholmer Übereinkommens sind nach Artikel 3 Absatz 1 in Verbindung mit Anhang I der EU-POP-Verordnung Herstellung und Verwendung von PCB seit 2004 verboten.

² <https://www.din.de/en/getting-involved/standards-committees/npf/standards/wdc-beuth:din21:308442299>

Es ist bekannt, dass PCB während chemischer Syntheseprozesse bzw. Verbrennungsprozesse entstehen kann. Die Entstehung von nichttechnischen PCB-Kongeneren bei Verbrennungsprozessen, wie z.B. Müllverbrennung, wird im vorliegenden Vorhaben nicht eingegangen. Das Projekt konzentriert sich ausschließlich auf die unbeabsichtigte Entstehung von PCB im Rahmen von chemischen Syntheseprozessen.

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, Hollert 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 (Frame, Cochran et al. 1996). Dieser, wenn auch sehr geringe PCB-11-Anteil, widerspricht den Annahmen zahlreicher Autoren, die behaupten PCB 11 sei nie Bestandteil kommerzieller Mischungen gewesen (Hu et al. 2008, 2011; Pizzini et al. 2017)). Zusätzlich wurde das Kongener auch in Pigmenten und Farbstoffen entdeckt. Der Literatur zufolge ((Hu and Hornbuckle 2010), (Rodenburg, Guo et al. 2015), (Pizzini, Sbicego et al. 2017), (Guo, Capozzi et al. 2014) sind unbeabsichtigt gebildete PCB, insbesondere PCB-11, ubiquitäre Schadstoffe, die global in allen Umweltmedien (Atmosphäre, Gewässer, Sedimente, Böden) sowie im menschlichen Serum nachgewiesen werden können.

Gesetzlicher Hintergrund

Hier werden die projektrelevanten Verordnungen vorgestellt, die sich mit nicht-technischen PCB befassen.

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 die durch REACH-Verordnung gelten. Über die Bestimmungen der REACH-Verordnung hinaus werden in Anlage 1 der Chemikalienverbotsverordnung einige Stoffe genannt, die nicht über einen festgelegten Grenzwert hinaus in Umlauf gebracht werden dürfen („Inverkehrbringungsverbot“). Hierzu zählen:

1. Formaldehyd
2. Dioxine und Furane
3. Pentachlorphenol (inkl. seiner Verbindungen und Salze)
4. 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 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 BMU³, 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 Chemikalien-Verbotsverordnung auf den ausschließlich national noch fortbestehenden Regelungsbedarf reduziert. Das Verbot von PCB wird demnach seither 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.

EU-POP-Verordnung

Für PCB ist in **Anhang I** der POP-Verordnung keine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte PCB- Spurenverunreinigungen („Unbeabsichtigte Spurenverunreinigung“) definiert. Demnach dürfen nach geltendem Recht keine PCB in Erzeugnissen vorkommen. In der EU-POP-Verordnung ist der Begriff 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.“

Der abfallrechtlich relevante Konzentrationsgrenzwert 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 EU-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 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 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 in Fokus stehenden nicht-technischen PCB.

Pigmente

Im Folgenden soll auf Pigmente im Allgemeinen und auf Azo- bzw. polycyclische Pigmente im Detail eingegangen werden. Dies geschieht unter Berücksichtigung der im Weiteren vorgestellten Messergebnisse.

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

³ <https://www.bmu.de/gesetz/verordnung-ueber-verbote-und-beschaenkungen-des-inverkehrbringens-und-ueber-die-abgabe-bestimmter-stof/>

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 zur Herstellung 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.

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:

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

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 Pigmenten⁴. 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.

Die meisten gelben Azopigmente sind Azoacetoacetanilide (Monoazo- sowie Diazotyp). Die bedeutendsten Diazopigmente sind industriell als Hansagelb bekannt. Diazoacetoacetanilide, auch Diaryl 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.

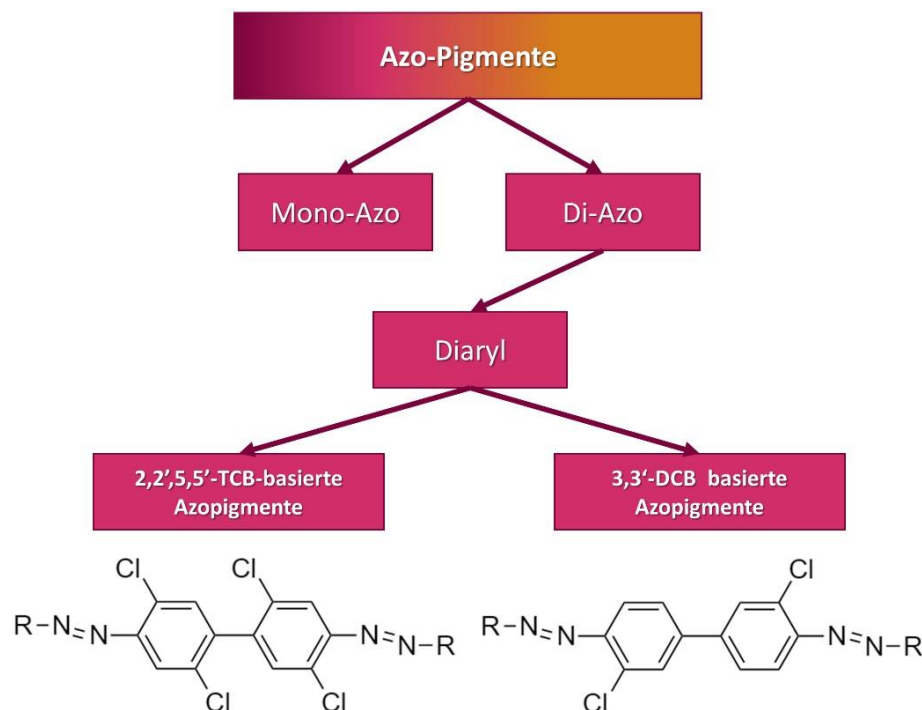
(Christie 2014) führt an, dass Azopigmente allgemein eine hohe Farbintensität ermöglichen und gute bis sehr gute technische Eigenschaften haben. Sie sind wirtschaftlich von sehr großer Bedeutung, da sie aufgrund ihres Herstellungsprozesses und nach Meinung des Autors sehr kosteneffizient sind.

(Rodenburg, Guo 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-

⁴ Siehe: <http://www.vdmi.de/deutsch/produkte/pigmente-und-fuellstoffe/organische-pigmente.html>

Kongenere entstehen können. Die Autoren führen weiter aus, dass ebenfalls bei der Herstellung der Diazopigmente Diarylgelb und Diarylorange 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.

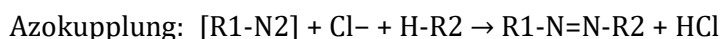
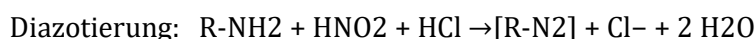
Abbildung 1: Die beiden Untergruppen der Azo-Pigmente: Mono-Azo- und Di-Azo-Pigmente. Die wichtigsten Azopigmente sind Diarylpigmente. Diese können auf 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB basieren.



Quelle: Eigene Darstellung

Synthese der Azopigmente

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 Acetoacetarylamiden gekoppelt. Hierbei entsteht die charakteristische $-\text{N}=\text{N}-$ Azogruppe. Die Reaktionsgleichungen geben das Grundschemata wieder:

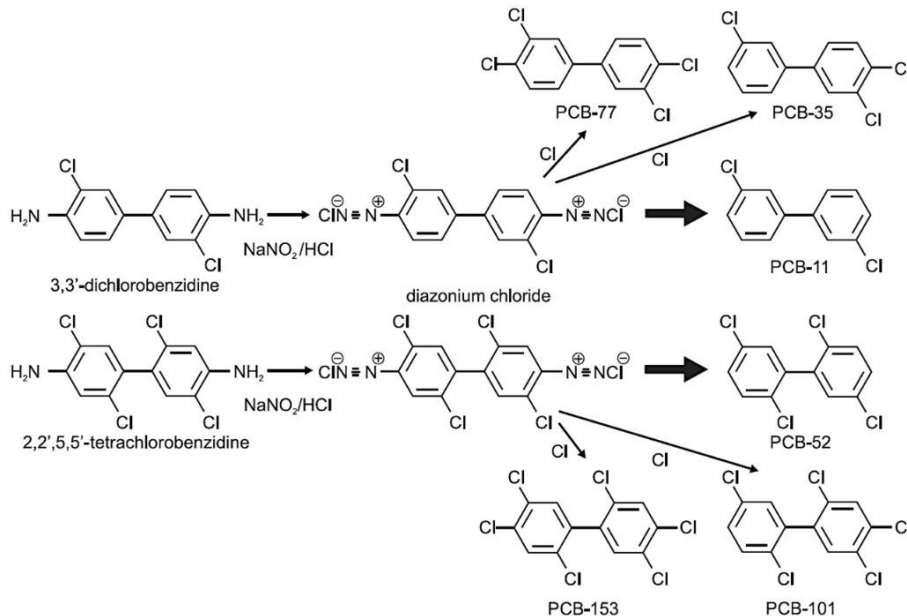


Entstehung von nicht-technischen PCB bei der Synthese von Azopigmenten

(Anezaki, Kannan et al. 2015) erläutern, dass einige Azopigmente auf Basis von 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB hergestellt werden (siehe Abbildung 2). 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

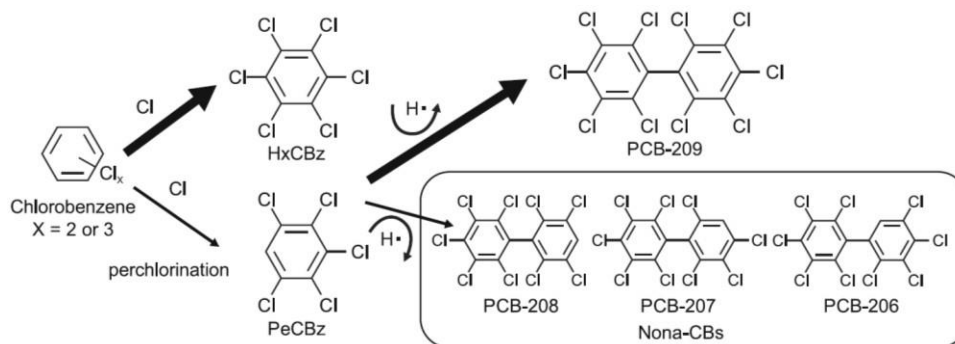
gebildet werden. Daraus folgern die Autoren, dass PCB dann entstehen können, wenn die Ausgangsstoffe zur Pigmentherstellung eine Biphenylstruktur aufweisen, so wie dies bei 3,3'-DCB und 2,2',5,5'-TCB der Fall ist (Abbildung 2 und Abbildung 4) oder wenn Chlorbenzol, welches als Lösungsmittel verwendet wird, eine Radikalreaktion eingeht (Abbildung 3).

Abbildung 2: Unbeabsichtigte PCB-Bildung, die bei der Herstellung von Azopigmenten



Quelle: (Anezaki, Kannan et al. 2015)

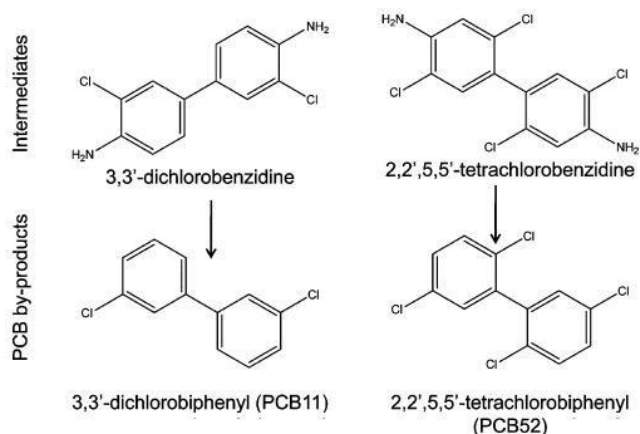
Abbildung 3: Unbeabsichtigte PCB-Bildung im Herstellungsprozess von Azo- und Phthalocyanintyp- Pigmenten



Quelle: (Anezaki, Kannan et al. 2015)

(Hu, Martinez et al. 2011) bestätigt die Annahme von (Anezaki, Kannan et al. 2015), dass sich PCB-11 bildet, wenn Chlorbenzol als Lösungsmittel zur Herstellung von Azo- und Phthalocyanin-Pigmenten verwendet wird. Des Weiteren berichten (Hu, Martinez et al. 2011), dass PCB-11 als Abbauprodukt der Diaryl-Pigmente bei Temperaturen über 200 °C gebildet werden kann. In Abbildung 4 die unbeabsichtigte Entstehung von PCB-11 und PCB-52 aus Intermediaten der Azo- und Phthalocyanin- Pigmentherstellung nach (Hu, Martinez et al. 2011) gezeigt.

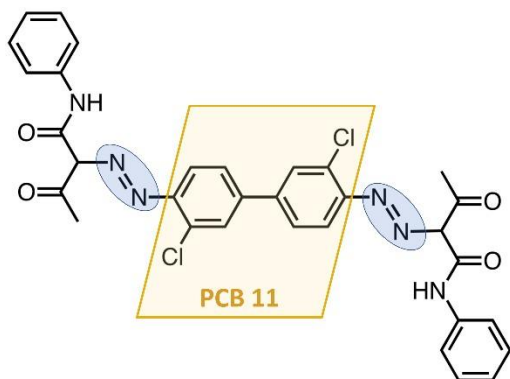
Abbildung 4: Unbeabsichtigte Entstehung von PCB-11 und PCB-52 aus Intermediaten der Azo- und Phthalocyanin-Pigmentherstellung



Quelle: (Hu and Hornbuckle 2010)

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 5 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 5: 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

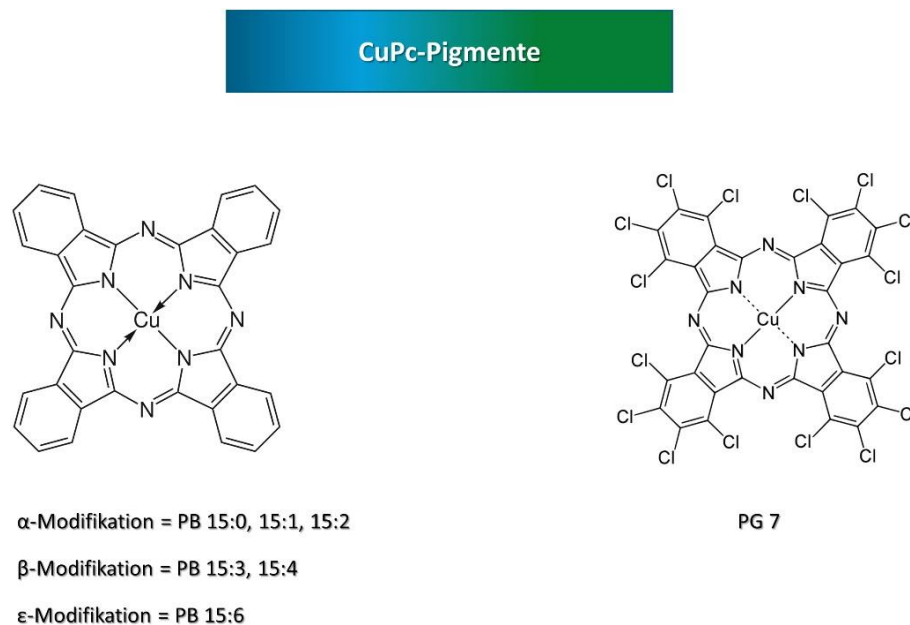
Polycyclische Pigmente

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 6 sind die Strukturformeln der genannten CuPc-Pigmente gezeigt.

Diese Pigmente gewährleisten nach (Rodenburg, Guo 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, Guo et al. 2015). Allerdings sind diese Hinweise, laut, nicht so schlüssig, wie es bei den Azopigmenten der Fall ist (Rodenburg, Guo et al. 2015).

Abbildung 6: Strukturformeln der CuPc-Pigmente (PB 15 und PG 7).



Quelle: Eigene Darstellung

Herstellung und Verwendung der relevanten Pigmente

In der Publikation von (Rodenburg, Guo 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 Diaryl-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, Guo et al. 2010). Anhand dieser Zahl schätzen die Rodenburg et al., dass 1.5 t PCB-11 durch die Produktion von Diaryl-Pigmenten entstehen.

Produktgruppen

Aufgrund der Ergebnisse der Literaturrecherche wurden folgende, relevante Produkte identifiziert, die auf die festgelegten PCBs getestet wurden.

Im Hinblick auf gelbe diarylbasierte Pigmente als mögliche Quelle von nicht-technischen PCB wurden untersucht:

1. Druckertinte
2. Toner

3. Gelbe Pigmente
4. Kosmetische Erzeugnisse
5. Künstlerbedarf
6. Plastiktüten, PVC, HDPE
7. Gelb bedruckte Papiere

Im Hinblick auf blaue CuPC-Pigmente als mögliche Quelle:

8. Druckertinte
9. Modelliermasse
10. De-Inking Schlämme

Im Hinblick auf Chlorophenylsilane als mögliche Quelle:

11. Phenylbasierte Silikonschläuche/Dichtungsmassen

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

12. Verschiedene Silikonmaterialien

Im Hinblick auf chlorierte Paraffine als mögliche Quelle:

13. PU-Schaum
14. Gummidichtungen

Projektziel

In der wissenschaftlichen Literatur gibt es Hinweise, dass nicht-technische PCB während chemischer Prozesse 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. Tabelle 1 enthält die untersuchten technischen, nicht-technischen und dioxinähnlichen PCB-Kongenere, die in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt ausgewählt wurden.

Tabelle 1: Ausgewählte PCB-Kongenere die im Fokus des Vorhabens stehen

PCB Kongener	Substanzname
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

PCB Kongener	Substanzname
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

Vorgehensweise Ergebnisse der Literaturrecherche

Im Weiteren sollen die Vorgehensweise und die Ergebnisse der Literaturrecherche gezeigt werden.

Vorgehensweise

Die Ergebnisse der Literaturrecherche zu relevanten Vorkommen von PCBs in Erzeugnissen und Abfällen

werden im Folgenden kurz dargestellt. Die Literaturrecherche wurde unter Verwendung von relevanten Datenbanken, wie Google Scholar, PubChem oder PubMed durchgeführt. Dabei wurde systematisch nach Artikeln mit relevanten Informationen gesucht. Folgende Stichworte wurden durch die Boolean Operatoren AND, OR oder NOT kombiniert und so verschiedene Suchalgorithmen generiert:

1. Pigment
2. Paint
3. Sediment
4. Inadvertent PCB congeners
5. Non-Aroclor PCBs
6. PCB 11 / PCB 28 / PCB 52 / PCB 77 / PCB-114 / PCB 123 / PCB 206 / PCB 208 / PCB 209
7. Nonlegacy PCB contamination
8. By-products
9. Unintentional / unintentionally
10. Diarylide yellow

Ergebnisse

Der Literatur zufolge können unbeabsichtigt gebildete PCB in allen Umweltmedien (Atmosphäre, Gewässer, Sedimente, Böden) sowie im menschlichen Serum nachgewiesen werden ((Hu and Hornbuckle 2010), (Rodenburg, Guo et al. 2015), (Pizzini, Sbicego et al. 2017), (Guo, Capozzi et al. 2014). 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, Kannan et al. 2015),(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, Druckerpatronen etc.) (z.B. (L. A. Rodenburg et al. 2010), (Hu et al. 2010), (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))

Tabelle 2: 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
	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

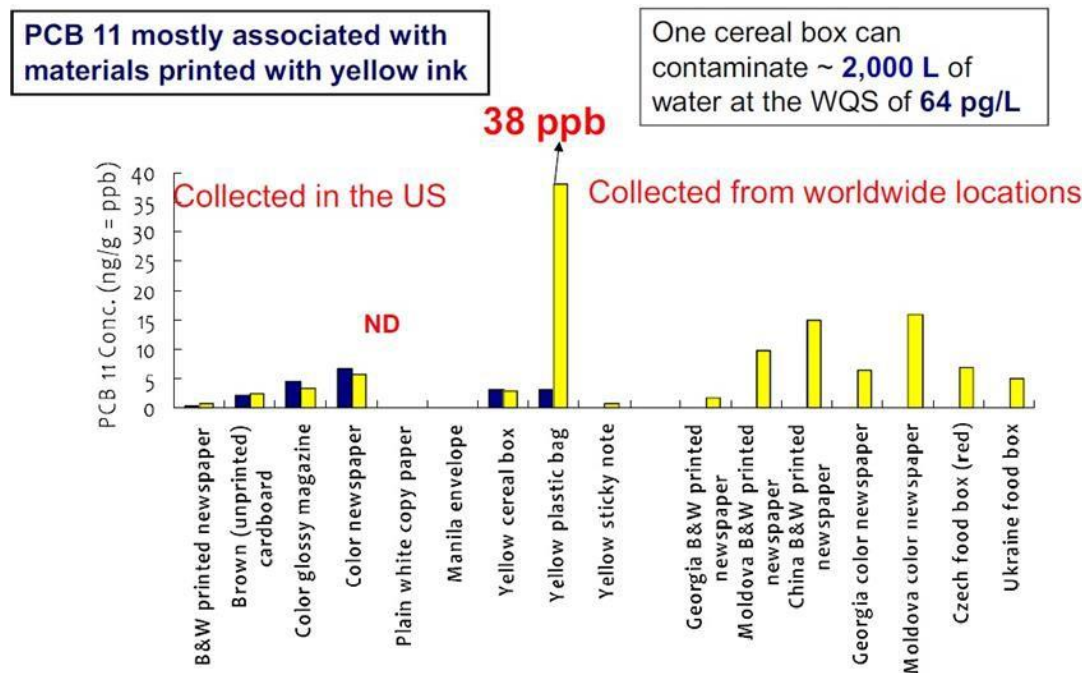
Ergebnisse der Literaturrecherche im Kontext zu Pigmenten

Im Weiteren soll im Detail auf die Literatur im Kontext von Pigmenten eingegangen werden (Eintragsquelle 3). Dies geschieht im Vorgriff auf die später vorgestellten Messergebnisse.

Insbesondere wird in der Literatur beschrieben, dass die Kongenere PCB-11 und PCB 52 in bestimmten Azo-Pigmenten vorkommen, die auf einem chlorierten Diarylgerüst basieren (Diarylgelb). Dabei wurden PCB-11 und PCB-52 in den Pigmenten selbst und in „nachgeschalteten“ Konsumgütern, d.h. gefärbten Erzeugnissen, gefunden. PCB-11 war nur in sehr geringer Menge in kommerziellen Mischungen vorhanden (0,16% w/w), und wird daher in der Literatur als nicht-technisches PCB bezeichnet (Frame, Cochran et al. 1996) bzw. (Hu et al. 2008, 2011; Pizzini et al. 2017). Außerdem wurden PCB-11 auch in Flüssen und anderen Umweltkompartimenten nachgewiesen (unter Anderem (Rodenburg 2012), (Rodenburg, Guo et

al. 2015) und (Rodenburg, Guo et al. 2010)). Als Eintragsquelle werden dabei die beschriebenen Pigmente bzw. betroffene Erzeugnisse genannt. In der folgenden Abbildung ist eine Abbildung zum Vorkommen von PCB-11 in Konsumgütern Vorkommen von PCB-11 in Konsumgütern gezeigt.

Abbildung 7: Vorkommen von PCB-11 in Konsumgütern Vorkommen von PCB-11 in Konsumgütern



Quelle: Eigene Darstellung

Des Weiteren gibt es Hinweise darauf, das PCB als unbeabsichtigte Nebenprodukte bei der Herstellung von Kupferphthalocyanin-Pigmenten entstehen, allerdings sind diese Hinweise, nicht so schlüssig, wie es bei den Azopigmenten der Fall ist ((Rodenburg, Guo et al. 2015). In den Phthalocyaninpigmenten sind vor allem die hochchlorierten PCB enthalten, wie PCB-206, PCB-208 und PCB-209 (L. Rodenburg et al. 2015).

Auch der Verband der Hersteller von Farben und organischen Pigmenten (The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturer – ETAD) hat in seinem Positionspapier bestätigt, dass kleine Spuren unbeabsichtigt entstandener PCB in einigen Pigmenten vorkommen können. Diese seien in der Regel unter 5 mg/kg, aber auch Werte bis zu 20 mg/kg seien gemessen worden (ETAD 2011). In der folgenden Abbildung ist das entsprechende Zitat gezeigt.

Abbildung 8: Zitat aus dem Positionspapier der ETAD.

Although there are minute traces of inadvertently generated PCBs in some pigments (usually less than 5 ppm), and values up to 20 ppm have occasionally been measured, there is no evidence, despite many decades of use and repeated testing, that these pigments pose any risk to human health or the environment. The REACH dossiers for the phase 1 substances, among which are some pigments which meet the criteria shown above for potential trace PCB contamination, confirm also this contention.

Die Konzentrationen an PCB in den Pigmenten und Erzeugnissen variieren. In Stone 2014b wurden 68 Erzeugnisse, die mit organischen Pigmenten gefärbt wurden, untersucht. PCB-11 war in 66% der Erzeugnisse mit Konzentrationen zwischen 5 und 45 ppb vorhanden. Auch in einer chinesischen Studie mit 24 gelben Pigmenten (Shang et al. 2014), wurde PCB 11 am häufigsten nachgewiesen, mit Konzentrationen von bis zu 900 ppm.

Bei einer Untersuchung von Phtalocyaninpigmenten wurde PCB-209 mit 0,011-2,5 ppm; pentachlorierte PCB mit 0,0035-8,4 ppm, sowie hexachlorierte PCB mit 0,027-75 mg/kg nachgewiesen (Anezaki and Nakano (2014).

Eine Studie des japanischen Ministeriums für Wirtschaft, Handel und Industrie (Ministry of Economy, Trade and Industry, METI), untersuchte Azopigmente auf Überschreitung des in Japan gültigen Grenzwerts für PCBs von 50 ppm (METI 2013b). Dabei wurden Pigmente mit PCB Konzentrationen bis zu 2000 ppm berichtet.

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 2013) und somit im Laufe ihres Produktlebens (Herstellung, Verwendung, Entsorgung) zur globalen Verbreitung von PCB beitragen können.

Die analysierte Literatur bezieht sich vor allem auf Funde in den USA bzw. Japan. Das heißt, in welchem Umfang PCB in bestimmten Farbpigmenten und evtl. in weiteren Erzeugnissen in Deutschland vorkommen und in welchen Abfallströmen sie demzufolge wiederzufinden sind, ist unklar.

Chemische Analysen und Messergebnisse PCB

Chemische Analysen

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.

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.

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.

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

Ergebnisse der PCB-Messungen

Im Ergebnis konnten aus den folgenden Kategorien Proben beschafft und untersucht werden:

Die Proben wurden im Zeitraum von Mitte-Ende 2018 besorgt. Nur wenige Pigmente bzw. Produkte, welche aufgrund der durchgeführten Literaturrecherche als relevant erachtet wurden, konnten nicht beschafft werden.

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.

Organische (Azo)-Pigmente als mögliche Quelle

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 Kongenerere (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).

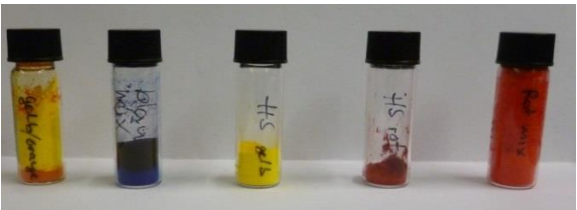



Zusätzlich zu diesem Kongener findet sich für PCB-28 eine höhere Konzentration von PCB-28 von 94 ppb. Diese erhöht sich nach der Erwärmung auf 332 ppb (#16863). Hier ist PCB-52 dann nicht mehr nachweisbar.

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 gemutmaßt werden, ob diese Pigmentart auch in dieser Probe nachzuweisen ist.

In Abbildung 9 sind die getesteten Pigmente zu sehen. Man erkennt deutlich die jeweiligen Farbnuancen.

Abbildung 9: 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

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 Druckfarbenbestandteilen⁵..

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 Kongenere (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-Kongenere 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 derselben Anwendung recycled. In dieser

De-inking Schlammprobe (#16811) wurde nur das Kongener PCB-11 in einer Konzentration von 10 ppb nachgewiesen, andere Kongenere 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.

Tabelle 3: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Tintenkonzentrat, Toner und De-inking Schlamm.

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	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

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

⁵ https://www.abfallbewertung.org/ipa/reppen.php?report=ipa&char_id=0303_Altpa&lang_id=de&avv=030310&synon=&kapitel=2>active=no

(#16820) konnten keine PCB-Kongenere 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).

Tabelle 4: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Künstlerbedarf

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	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

Kosmetische Erzeugnisse

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

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

Gefärbte/bedruckte Papier, Pappe und Kartonagen

In der wissenschaftlichen Literatur wird 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-Kongener nachweisbar. Dahingegen wurden in der gelben Papierserviette PCB-11 mit einer Konzentration von 18 ppb gemessen. Weitere PCB-Kongener 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 dahingegen nur oberflächlich mit Pigmenten bedruckt. 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 Papierserviettenrelevanten Abfallströmen ist der betroffene Strom, der der „Siedlungsabfälle“, wobei jedoch völlig offen ist, in welchem Anteil gelb bedruckte Papiererzeugnisse in diesem Abfallstrom enthalten sind.

Tabelle 5: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus gelbbedruckten Zeitungsseiten.

IVV-Probennummer	Proben-beschreibung
#16881	Mischprobe gelb bedruckte Papiere
#16880	Gelbe Papierserviette

Quelle: RAMBOLL/IVV

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

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

Quelle: RAMBOLL/IVV

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.

Blaue Pigmente (CuPc)

Pigmente

Die Ergebnisse zu den CuPC-Pigmenten wurden bereits bei den gelben, diarylbasierten Pigmenten vorgestellt, siehe Pigmente.

Toner, Druckertinte und De-inking Schlämme

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

Kosmetische Erzeugnisse

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

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.

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

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 Chlorphenylsilan 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-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.

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.

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.

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.

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.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der PCB-Messungen zeigen, dass einige der getesteten Proben PCB Belastungen aufweisen. Besonders hohe Konzentrationen wurden in diarylbasierten 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.

Das Vorkommen von PCB-11 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“ 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 geschlussfolgert 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 Chlorophenylsilane konnte nicht eindeutig als mögliche Quelle bestätigt werden. Es gab jedoch vereinzelt geringe Konzentrationen verschiedener Kongenere (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 POP-Verordnung zu diskutieren.

A.3 Diskussionsgrundlage DecaBDE des Abschlussworkshops

Das vorliegende Dokument dient als Diskussionsgrundlage für die Teilnehmenden am Abschlussworkshop am 22.10.2019 in Berlin (BMU, Köthener Straße 2-3, 10963 Berlin, Raum KTR 03.07.01 zum UBA Forschungsvorhaben (FKZ 3717 35 343 0) mit dem Titel „Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen nicht-technischer PCB-Kongenere und DecaBDE“. Das Dokument ist ein internes Dokument, welches nicht zur Verteilung und Zitierung vorgesehen ist. Es stellt lediglich die vorläufigen Projektergebnisse aus Sicht der Auftragnehmer (Ramboll Deutschland GmbH und Fraunhofer IVV) dar.

Ziel des Workshops bezüglich DecaBDE:

Unter Berücksichtigung insbesondere des Vorsorgeprinzips ist es das Ziel der Verordnung (EU) 2019/1021 über persistente organische Schadstoffe (EU-POP-Verordnung)⁶, die menschliche Gesundheit und die Umwelt vor POP zu schützen. Dieses Ziel soll durch

- ▶ das Verbot oder die möglichst baldige Einstellung bzw. die Beschränkung der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung von POP,
- ▶ **die Beschränkung deren Freisetzungen Stoffe auf ein Minimum** mit dem Ziel der möglichst baldigen Einstellung dieser Freisetzungen, soweit durchführbar und
- ▶ **durch die Festlegung von Bestimmungen über Abfälle, die aus solchen Stoffen bestehen, sie enthalten oder durch sie verunreinigt sind**

erreicht werden.

Ziel des Workshops bezüglich Decabromdiphenylether (DecaBDE) ist es, sinnvolle Maßnahmen für DecaBDE-haltige Abfälle aus deutscher Sicht zu diskutieren, durch die die Freisetzungen von DecaBDE aus solchen Abfällen in Deutschland auf ein Minimum reduziert werden können.

Wesentlichen Fragen zur Diskussion:

- ▶ 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)
- ▶ Sollte der Grenzwert für DecaBDE alleine oder für die Summe der „POP-BDE7“ festgelegt werden)?
- ▶ Stehen geeignete Messmethoden zur Verfügung, um eine wirtschaftlich und technisch machbare Implementierung der vorgeschlagenen Grenzwerte sicherzustellen?
- ▶ Wie kann ein Grenzwert unter 1.000 mg/kg umgesetzt werden, solange möglicherweise keine validierten Messmethoden zur Verfügung stehen?

⁶ 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.

⁷ Tetrabromdiphenylether, Pentabromdiphenylether, Hexabromdiphenylether, Hexabromdiphenylether, Heptabromdiphenyl

- 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 Brom-haltigen Kunststoffe unterzogen werden?
- Wie kann die Situation bezüglich Identifizierung, Abtrennung und Recycling verbessert werden? Wo kann dies am effizientesten erfolgen ("low-hanging fruits")?
- Weitere?

Hintergrund und Zielsetzung

Um die Risiken für Mensch und Umwelt abschätzen zu können, besteht Forschungsbedarf zur Identifizierung, Quantifizierung und Bewertung des Vorkommens von DecaBDE in Erzeugnissen und Abfällen.

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 werden Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abgeschätzt. Abschließend werden Vorschläge zur Grenzwertsetzung und zu möglichen Entsorgungswegen abgeleitet und diskutiert.

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“). Typischerweise besteht c-DecaBDE hauptsächlich aus dem Kongener BDE-209 oder DecaBDE ($\geq 97\%$) und niedrigen Anteilen anderer PBDE-Kongenerere wie Nonabromdiphenylether (0,3-3 %; Kongenerere BDE-206 – BDE-208) und Octabromdiphenylether (0-0,04 %; Kongenerere 194-205). Tabelle 6 zeigt typische Zusammensetzungen der relevanten kommerziellen PBDE-Gemische.

Tabelle 6: Typische Zusammensetzung kommerzieller PBDE-Gemische

kommerzieller PBDE-Gemische	PBDE-Kongenerengruppen und Gehalte						
	TetraBDE	PentaBDE	HexaBDE	HeptaBDE	OctaBDE	NonaBDE	DecaBDE
	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
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).

Rechtsrahmen bezüglich der Abfallbehandlung

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 negative 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), 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).

Mit dem Beschluss BC 13/4 der 13. Vertragsstaatenkonferenz des Basler Übereinkommens über technische Leitlinien für die umweltgerechte Entsorgung von Abfällen, die aus persistenten organischen Schadstoffen bestehen, diese enthalten oder mit diesen kontaminiert sind, werden allgemeine und spezifische technische Leitlinien für die umweltgerechte Entsorgung von POP Abfällen erlassen. Der spezifische Technische Leitfaden zu PBDE wird derzeit überarbeitet, um DecaBDE mit zu berücksichtigen⁸.

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 POPs 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 POPs 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:

1. D9 (physikalisch-chemische Behandlung)
2. D10 (Verbrennung an Land)
3. R1 (Verwendung als Brennstoff)
4. 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 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

1. sind nach Artikel 7(4) lit. a zulässig, wenn der POP-Gehalt unterhalb der Konzentrationsgrenzen des Anhangs IV liegt;
2. 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. Demnach sind die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung der in Anhang I aufgeführten POPs verboten bzw. in Anhang II beschränkt. Gemäß Artikel 4(1) lit. b) in Verbindung mit Anhang I sind „Stoffe, die als unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen in

⁸ Siehe <http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/TechnicalGuidelines/tabid/5052/Default.aspx>

Stoffen, Zubereitungen⁹ und Artikeln auftreten“ ausgenommen. Anhang I legt für einige POPs 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.

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.

Ab welchem Grenzwert Kunststoffe als bromierte Flammschutzmittel enthaltend gelten, ist jedoch im Richtlinien text nicht 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 2000 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 Brom-Gesamtkonzentration 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.

Des Weiteren sind die Vorschriften der Verordnung über die Getrenntsammlung und Überwachung von nicht gefährlichen Abfällen mit persistenten organischen Schadstoffen (POP-Abfall-ÜberwV) sowie der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) zu beachten. 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

⁹ Zu beachten ist, dass die POP-Verordnung insoweit derzeit eine abweichende Terminologie zu REACH / GHS hat.

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 weitere POP-haltige Abfälle nach Abfallarten gemäß der Anlage zur Abfallverzeichnis-Verordnung.

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).

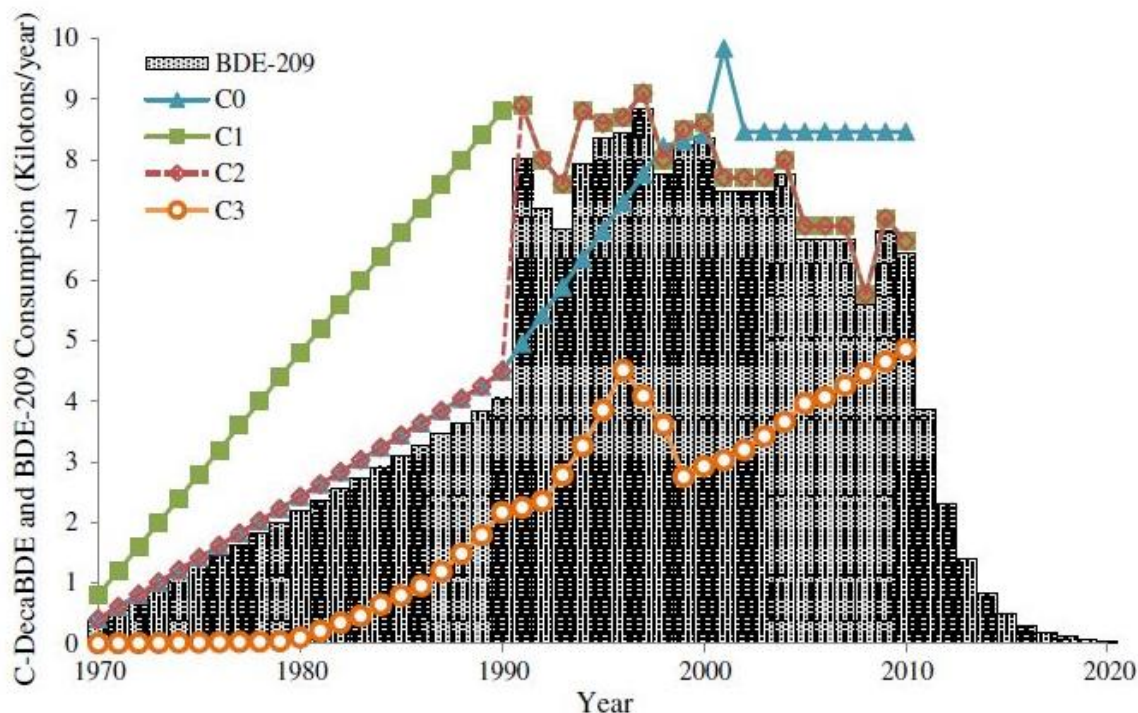
Weiter konkretisiert die POP-Abfall-ÜberwV das Getrenntsammlungsgebot und das Vermischungsverbot der EU POP-Verordnung (§ 3 POP-Abfall-ÜberwV). Soweit POP-haltige Abfälle im Sinne der POP-ÜberwachungsV in unzulässiger Weise vermischt worden sind, sind diese zu trennen. Eine Vermischung ist nur zulässig, 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).

DecaBDE in relevanten Sektoren

Herstellung, Verwendung und Trends

Verschiedene Einschätzungen verdeutlichen die Relevanz von Kunststoffen für Elektrogeräte, Fahrzeuge und Baumaterialien und für Textilien im Zusammenhang mit c-DecaBDE. Der EU-Verbrauch an DecaBDE beträgt ca. 14% des Weltmarkts. Zum DecaBDE-Verbrauch wurden geschätzte historische Verbrauchsszenarien aufgestellt (siehe Abbildung 11), wobei Szenario C2, basierend auf BSEF Daten, als realistisch eingeschätzt wird.

Abbildung 11: Geschätzter historischer europäischer DecaBDE-Verbrauch in verschiedenen Szenarien



Quelle: (Earnshaw, Jones, & Sweetman, 2013)

Für den Zeitraum von 1992 bis 2010 schwankt der Verbrauch in Europa zwischen 6.000 und 9.000 Tonnen pro Jahr (siehe (Earnshaw et al., 2013)). Spezifische Abschätzungen für den deutschen Markt liegen nicht vor.

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).

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.

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 20 % (Baxter et al., 2014). Ökopol schätzt den Anteil in EAG wesentlich höher ein mit 5 % bis 73 % (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 Flammenschutzmitteln (EU, 2019b).

Flammenschutzmittel die inzwischen unter dem Stockholmer Übereinkommen als POP gelistet sind, befinden sich aufgrund ihrer früheren Verwendung in Kunststoffen von Elektro- und Elektronikaltgeräten. Diese können in folgenden Produkten des Elektro- und Elektronikgerätesektors angewendet werden (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
- ▶ Leistungsschutzschaltern

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

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). Innerhalb des Projekts wurden die folgenden Werte (Tabelle 7) in Elektroaltgeräten bestimmt.

Konzentrationen

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. Die Messergebnisse bezüglich des Vorkommens von DecaBDE in Elektroaltgeräten sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 7: 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 8: Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in Schredderfraktionen der Elektroaltgeräteverwertung

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

Quelle: Ramboll/IVV

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

Abfallbehandlung, Identifizierung und Abtrennung

Abbildung 12: Mögliche Entsorgungswege für EAG in Deutschland



Quelle: Eigene Darstellung

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 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 (gemäß (Consultic, 2016)) bei 87 % der Kunststoffabfälle der EAG angewandt wird.

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

Um ein Recycling von EAG-Kunststoffen zu erreichen, müssen DecaBDE-haltige Abfallfraktionen 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 Abtrennung in der Abfallbehandlung von DecaBDE erfolgt zumeist wissensbasiert, z.B. auf Grund von Negativlisten für Br-haltige Komponenten. Die Situation in Deutschland ist nach wie vor offen.

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

Die Identifizierung und Abtrennung in der Abfallbehandlung von DecaBDE erfolgt zumeist wissensbasiert z.B. auf Grund von Negativlisten für Br-haltige Komponenten. 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.

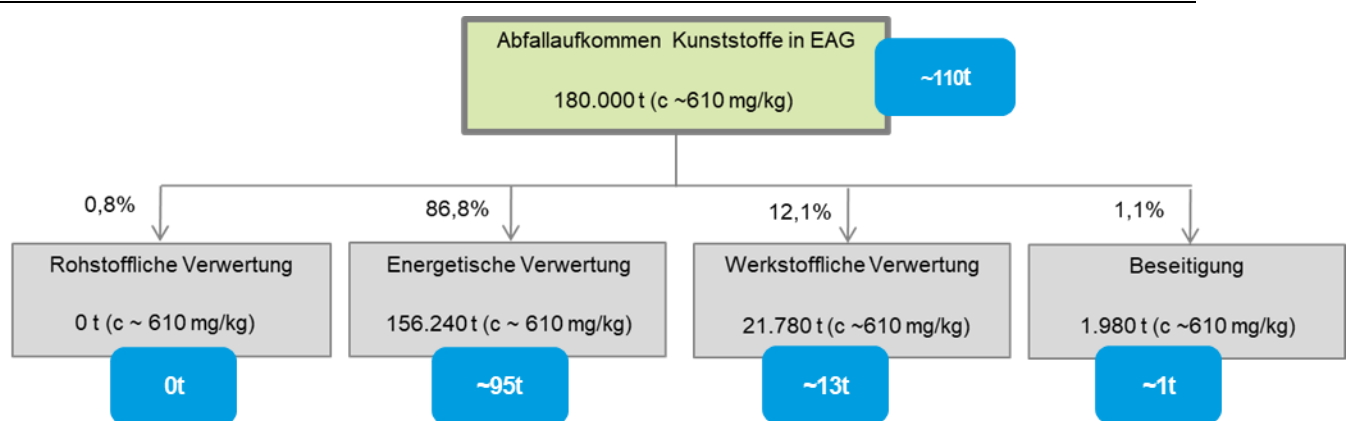
Stofffluss EAG

Mittels der ermittelten Mess- und Literaturwerte wurde folgender Stofffluss für DecaBDE in Kunststoffen aus EAG in Deutschland in 2015 erstellt.

In Anbetracht der verschiedenen Literaturwerte wird ein Abfallaufkommen von 180.000 t für 2015, durch die verschiedenen Angaben zu den Kunststoffanteilen, als wahrscheinlich erachtet. Hinsichtlich der Entsorgungswege sind kaum Informationen verfügbar. Deshalb dienen von Consultic genannte Werte als Ausgangspunkt für die prozentuelle Berechnung der Entsorgungswege (Consultic, 2016).

Da keine verlässlichen Informationen zum Ausmaß der Abtrennung von Br-haltigen 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 Konzentrationen in der Behandlungsoption „werkstoffliche Verwertung“ in der Realität niedriger sind, da hier vorwiegend Br-arme Kunststofffraktionen behandelt werden sollten. Dagegen sind die Konzentrationen in der Behandlungsoption „energetische Verwertung“ in der Realität höher, da hier vorwiegend Br-reiche Kunststofffraktionen verwertet werden sollten.

Abbildung 13: Abschätzung Materialfluss von Kunststoffen und Stofffluss für DecaBDE in Kunststoffen von EAG in Deutschland in 2015



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

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).

In der Realität ist 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 wurde 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 Altaufoaufbereitung und der Elektroaltgeräteverwertung (siehe Tabelle 8), 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, Oxfall, & Nilsson, 2019)), würde der nicht zerstörte Anteil nur noch bei lediglich ca. 0,4 t liegen.

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.

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 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

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 und werden in der Neufassung der EU POP-Verordnung für die EU gesetzlich geregelt. (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 SLF eine Konzentration von 12 mg/kg DecaBDE gemessen (siehe Tabelle 9). Der gemessene Wert liegt im unteren Bereich der aus der Literatur verfügbaren Messwerte, liegt aber im Bereich einiger anderer neuerer Messwerte aus der Literatur.

Tabelle 9: Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in Schredderfraktionen aus EAG und der Altautoverwertung

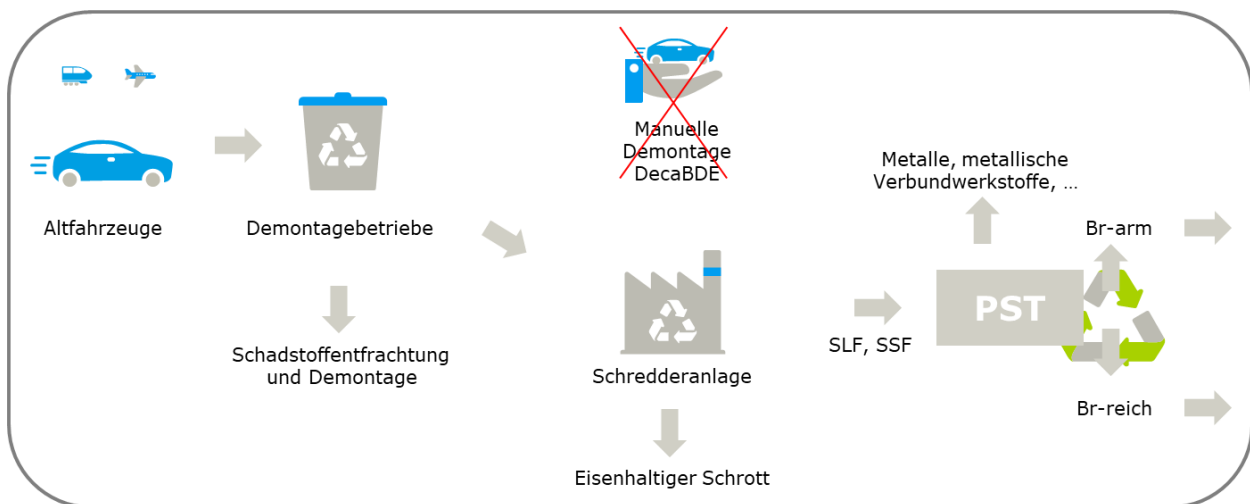
IVV-Probennummer	Schredder aus der EAG und Altautoverwertung	BDE209 in mg/kg	Br (RFA) in mg/kg
#17228	ELV Schredder, Shredderleichtfraktion Mischprobe	12	800

Quelle: Ramboll/IVV

Anhand der Literaturmesswerte sowie des gemessenen Wertes wurde einen Medianwert für die DecaBDE-Konzentration von 100 mg/kg in der SLF aus Altfahrzeugen errechnet.

Abfallbehandlung, Identifizierung und Abtrennung

Abbildung 14: Mögliche Entsorgungswege für ELV in Deutschland



Quelle: Eigene Darstellung

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.

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.

Nachfolgend werden die Schadstoffentfrachteten ELVs geschreddert. Laut (BMU_und_UBA, 2018) fielen 2016 beim Schreddern von Altfahrzeugen in Deutschland ca. 321.000 t Werkstoffe an.

Um eine stoffliche Wiederverwertung von ELV-Kunststoffen zu erreichen, müssen DecaBDE-haltige Schredderfraktionen anschließend identifiziert und separiert werden. 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).

Um die Vielfalt der Materialien innerhalb der SLF zu trennen, stehen verschiedene Technologien zur Verfügung. Einfache Methoden von PST beinhalten die Metallabscheidung und -siegung und erzeugen ein mineralangereichertes feinkörniges Material, das in einigen EU Mitgliedsstaaten deponiert 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

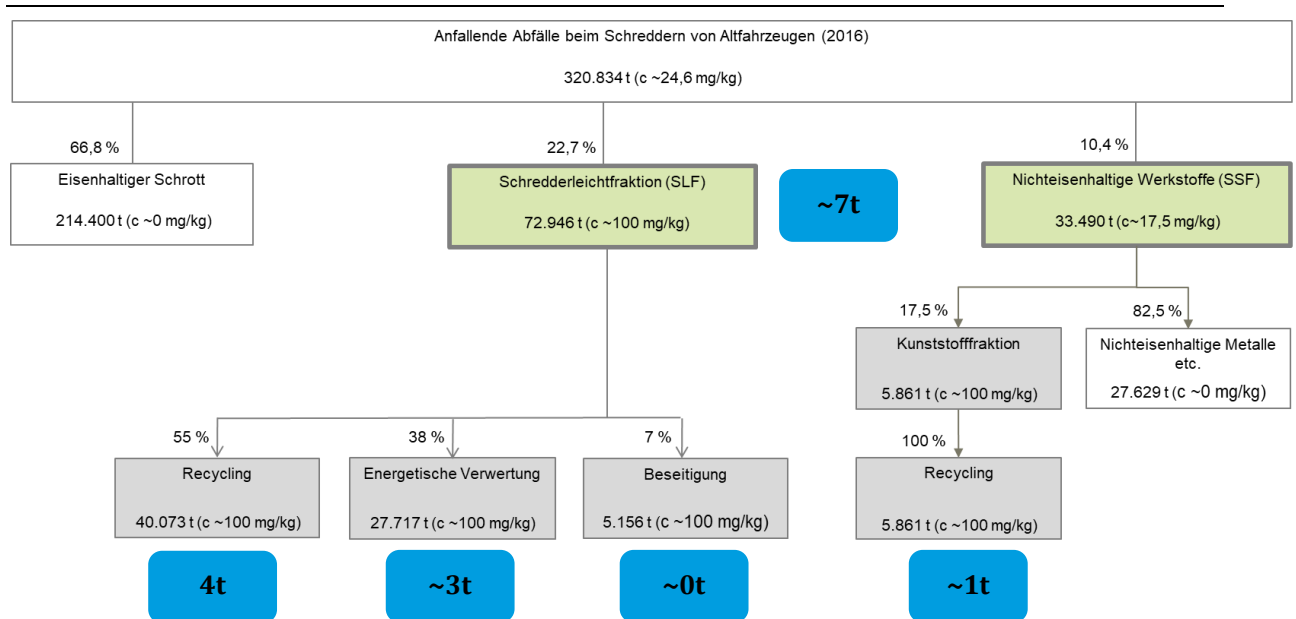
Rückgewinnungsprozessen einsetzen zu können. Nur in sehr wenigen Fällen werden Fraktionen für ein mögliches werkstoffliches Recycling gewonnen. Der größte Teil wird für das rohstoffliche Recycling (z.B. als Reduktionsmittel in Hochöfen) oder die Energierückgewinnung (z.B. in Zementöfen oder modernen Müllverbrennungsanlagen verwendet (Öko-Institut, 2018).

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 ELV

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

Abbildung 15: Abschätzung Materialfluss von Kunststoffen und Stofffluss für DecaBDE in ELV für Deutschland im Jahr 2016



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf (BMU_und_UBA, 2018; UBA_21, 2016)

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-Fractionen 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).

Post-Schredder-Techniken (PST) könnten einen erheblichen Beitrag (durch Abtrennung der bromreichen Fraktion innerhalb der SLF) zur Erhöhung des Recyclingpotentials 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)

Bausektor:

Im Bausektor gibt es keine konkreten Daten zur verwendeten Menge von DecaBDE. Schätzungen zufolge werden möglicherweise jedoch ca. 20 % des in der EU verwendeten DecaBDE im Bausektor eingesetzt. In der Baubranche kann c-DecaBDE in verschiedenen Materialien vorhanden sein. Im Rahmen dieses Projektes werden vor allem kunststoffbasierte Bauprodukte betrachtet.

Das im Jahr 2006 veröffentlichte BSEF Merkblatt über c-DecaBDE Anwendungen für die öffentliche, private und industrielle Baubranche gibt Aufschluss in welchen Bauteilen c-DecaBDE enthalten sein kann. Diese sind im Folgenden dargestellt (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.

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 Bauabfällen vorhanden. Die Verwendungskonzentrationen bewegen sich zwischen 1 und 50%.






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 (EU, 2019b). 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 Konzentration von 1.600 mg/kg an (EU, 2019b).

Für Bauprodukte gibt es, unter anderem basierend auf den Technischen Datenblättern Beweise, dass c-DecaBDE teilweise in erheblichen Maßen eingesetzt wird. Bauabfälle könnten demnach stark mit DecaBDE belastet sein. Daher wurden im Zuge der Beprobung Proben aus Bauabfällen gewonnen. Diese stammen von einem regional aktiven bayerischen Entsorger. Dazu wurden zunächst Bauabfallkunststoffe von Abrissarbeiten an Häusern mit Baujahr 1980 bis 1990 in einer Mulde gesammelt und aus diesen Abfällen verschiedene Kunststoffarten geklaubt.

Die im Rahmen des Vorhabens ermittelten Messwerte sind in Abbildung 16 dargestellt.

Abbildung 16: Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in verschiedenen Bauabfällen

IVV- Probennummer	Bauabfälle		BDE209 (GC/HRMS) in mg/kg	Br (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 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 wird darauf verzichtet, mögliche Abschätzung für Stoff- und Materialflüsse zu treffen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass in Kunststoffbauabfällen erhebliche Mengen an DecaBDE enthalten sind.

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 den folgenden Textil- und Möbelprodukten verwendet (RPA, 2014):

- ▶ Polsterung, möglicherweise auf der Außenverkleidung von Matratzen
- ▶ 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- Antimon(III)-oxid 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)

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 (siehe (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 sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse der DecaBDE-Bestimmungen in verschiedenen Textilien (Altauto / Bahn)

IVV-Probennummer	Textilien aus Altfahrzeugen und Zugsitzen zur Entsorgung	BDE209 (GC/HRMS) in mg/kg	Br (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
#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

Textilien in Altfahrzeugen werden im Rahmen der Altfahrzeugverwertung insbesondere als Bestandteil der SLF behandelt (siehe Altfahrzeuge). Zu brandgeschützte 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.

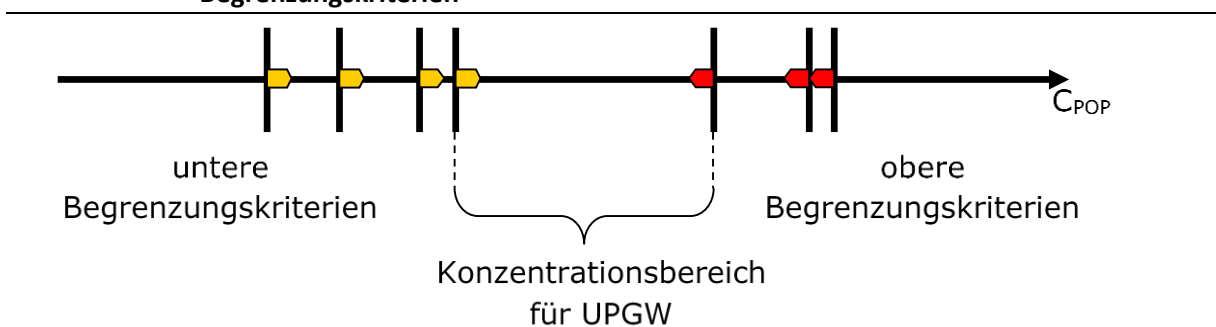
Empfehlungen für Grenzwerte

In dem Vorhaben wurden 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. (Details zur Methodik siehe (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. Ein Teil dieser Kriterien wirkt dabei nach unten, der andere Teil der Kriterien nach oben begrenzend. Abbildung 17 stellt die Einschränkung der Bandbreite für UPGW durch untere und obere Begrenzungskriterien grafisch dar:

Abbildung 17: 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.

Im Folgenden sind ausgewählte Informationen bezüglich der Evaluierung der Begrenzungskriterien dargestellt.

(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 & Pry, 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 (EU, 2007) zur Festlegung der Probenahme- und Analysemethoden für die Kontrolle des Gehalts an Spurenelementen und Prozesskontaminanten in Lebensmitteln. 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) ((EU, 2019b); (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 (EU, 2019b). 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 (EU, 2019b). 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 (EU, 2019b). 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 Br-positiven und -negativen Proben, jedoch fand eine Studie, dass nur ein kleiner Teil des gesamten Broms PBDEs sind (Furl, Mathieu, & Roberts, 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- $\mu\text{g/kg}$ -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 (EU, 2019b) 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 (EU, 2019b). 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 Br insgesamt gemessen.

Unter Berücksichtigung der Literaturbefunde und der gemeldeten gemessenen Konzentrationen innerhalb der Norm gilt ein LOQ von unter 100 mg/kg für Br 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 % Br (w/w) besteht. Ein Br-Gehalt 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 einer Studie von IVM und IVAM können Anteile von c-OctaBDE von 8 bis 12,5 % noch in EAG vorkommen (Ineris, 2017; Leslie, Leonards, Brandsma, & Jonkers, 2013). 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 (EU, 2019b). 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 (EU, 2019b). 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 (EU, 2019b). 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. (EU, 2019b) 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 (EU, 2019b).

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.

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 niedrigere Konzentrationen validiert werden.

Ein Grenzwert könnte auch für die Summe aller relevanten POP-BDE (TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HexaBDE, HeptaBDE zusammen mit DecaBDE) in relevanten Abfallströmen berücksichtigen. 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. Mittels des Sicherheitsfaktors von etwa 25 % gilt eine Bestimmungsgrenze (LOQ) von 200 mg/kg mittels RFA für die Summe der POP-BDEs als erreichbar.

(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. Anhand von Messwerten, die in einer Literaturrecherche gefunden wurden, wird unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors empfohlen, dass der Grenzwert nicht unter 20 mg/kg festgelegt werden sollte.

(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. Basierend auf diesen Szenarien und den angenommenen Materialflüssen wird geprüft, ob in Abhängigkeit veränderter Behandlungswege ausreichend Behandlungskapazitäten zur Verfügung stehen. Hierbei ergab sich ein Wert für das Kriterium BV von 0,38 mg/kg. Bei diesem Grenzwert wären zusätzliche Verbrennungskapazitäten von 705,2 kt/a erforderlich. Daher sollte ein Grenzwert nicht unterhalb von 0,38 mg/kg festgelegt werden.

(W) Wirtschaftliche Auswirkungen

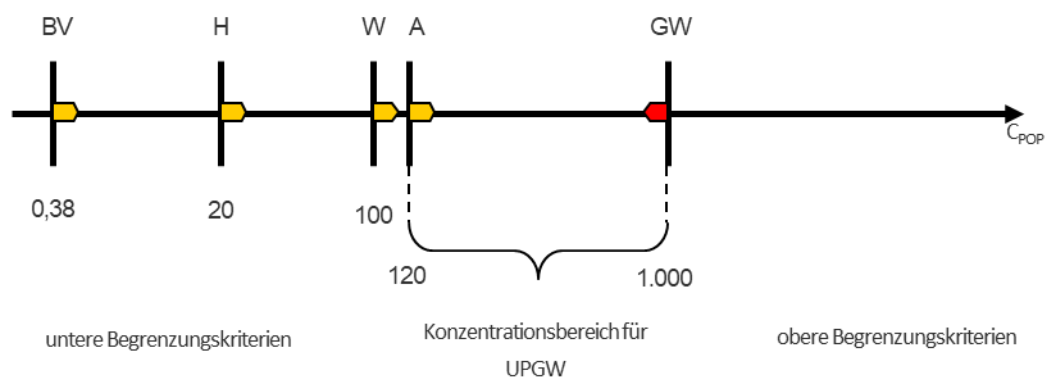
Die Bewertung dieses Kriteriums entspricht keiner vollständigen Bewertung der sozioökonomischen Folgen. Es werden weder potenzielle Beschäftigungs- oder Kapitalverluste bei Recyclingaktivitäten noch andere negative oder positive (z.B. reduzierte Umweltkosten für die Gesundheit) wirtschaftliche Auswirkungen berücksichtigt. Es werden allein die wirtschaftlichen Auswirkungen geänderter Abfallbehandlungskosten, die mit möglichen niedrigen DecaBDE-Konzentrationsgrenzwerten einhergehen bewertet. 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 akzeptabel angesehen werden. Es wird daher empfohlen, den UPGW nicht unterhalb eines Grenzwertes von 100 mg/kg festzulegen.

(GW) Grenzwert

In der RoHS-Verordnung bzw. in Eintrag 67 von Anhang XVII der REACH-V wird eine maximale Konzentration von 0,1 Gew.-% (=1.000 mg/kg) für PBDEs in homogenen Materialien toleriert. Der UPGW für DecaBDE oder die Summe der POP-BDE sollte nicht über diesem etablierten Grenzwert liegen.

Dies führt zu einem vorgeschlagenen Bereich für den UPGW von 120 mg/kg bis zu 1.000 mg/kg.

Abbildung 18: Vorgeschlagene Eingrenzung des Konzentrationsbereichs für UPGW durch untere und obere Begrenzungskriterien



Quelle: Eigene Darstellung

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. 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.

Empfehlungen für Verwertungs- und Beseitigungswege

Der Entwurf des Endberichts enthält folgende Empfehlungen für EAG, Altfahrzeuge und den Bausektor:

Elektro- und Elektronik-Altgeräte

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 thermisch 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 Verschleppung 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 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 Br-haltigen Kunststoffen oberhalb einer Br-Konzentration 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 Flammschutzmitteln aus Elektro- und Elektronikgeräten bietet (EU, 2019b; Fraunhofer IVV, 2018). Auch eine maßgeschneiderte ionische Flüssiglösungsmittelextraktion von BFRs kann in Betracht gezogen werden (EU, 2019b).

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 Freisetzen relevant sind und wie entsprechende Freisetzen 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.

Deponierung

Ein Anteil von 1,1 % der Kunststoffe aus EAG wird laut Consultic in Deutschland deponiert (Consultic, 2016). DecaBDE wird hierbei nicht zerstört. Eine Deponierung von Kunststoffen ist durch das Verbot der Deponierung unvorbehandelter Abfälle nicht mehr zulässig (UBA_65, 2016). Die Deponierung 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. potentiellen Deponierung 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 zum 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.

Kunststoffe und Textilien aus Altfahrzeugen

Recycling

Ein Anteil von 55 % der SLF wird derzeit recycelt. Bezüglich des Recyclings von SLF ist jedoch unklar 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 verschiedenen Kunststoffprodukten, 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 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 (EU, 2019b). 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 POPs sein (EU, 2019b).

Die mechanische Behandlung in Schreddern kann zu einer erhöhten Freisetzung von PBDEs führen und sollte minimiert werden (siehe oben).

Deponierung der ELV SLF

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 Deponierung von SLF-Fractionen aus Kunststoff weiter minimiert werden.

Export von Gebrauchtwagen

Die vorgestellten Überlegungen im Zusammenhang mit der Ausfuhr von gebrauchten EAG gelten in ähnlicher Weise für die Ausfuhr von Gebrauchtwagen.

Abfall aus dem Bausektor

Die umweltverträgliche Beseitigung der Kunststofffraktion von Abfällen aus dem Bausektor ist entscheidend, um zukünftige DecaBDE-Freisetzungen 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, besteht die Gefahr einer unkontrollierten globalen Verbreitung und die entsprechenden Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt durch Recycling und Deponierung.

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 umweltverträglichen 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).

A.4 Protokoll des Abschlussworkshops

Am 22. Oktober 2019 fand ein Abschlussworkshop zu dem o.g. Forschungsvorhaben „Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen von nicht-technischen PCB-Kongeneren und DecaBDE“ des Umweltbundesamtes in den Räumen des BMU in Berlin statt.

Die bei dem Workshop gezeigten Präsentationen von BMU, UBA und Forschungsnehmer sind Bestandteil des vorliegenden Protokolls und sind in Sektion 0 des Anhangs verlinkt. Im Protokoll wird auf die Folien der Präsentation verwiesen. Die Tagesordnung und die Teilnehmerliste sind im Anhang zu finden (Anhang Sektion 0 und 0).

Im Vorfeld des Workshops erhielten die Teilnehmer je eine Diskussionsgrundlage zu den Themenbereichen „PCB“ bzw. „DecaBDE“. Auf dem Workshop fand nach einer Einführung zunächst eine Diskussion mit allen Teilnehmern statt, danach wurden die in den Diskussionsgrundlagen aufgeworfenen Fragen in insgesamt vier Arbeitsgruppen diskutiert. Die wesentlichen Diskussionsergebnisse aus den Arbeitsgruppen wurden anschließend allen Teilnehmern präsentiert, bevor der Workshop durch das UBA geschlossen wurde.

Begrüßung und Einführung in das Projekt

Frau Krause (UBA) und Herr Surkau (BMU) begrüßten die Anwesenden und skizzierten die Motivation der Behörden für dieses Projekt. Anschließend folgte eine kurze Vorstellungsrunde der Teilnehmenden.

Danach gab Frau Röhreich eine Einführung zu dem Projekt, den Projekthintergründen und den Projektzielen (Folien 1 bis 6 der Präsentation). Nachfolgend erläuterte Hr. Surkau den rechtlichen Rahmen zur POP-Thematik (Folien 7 bis 16). In diesem Zusammenhang wurde in der Diskussion angemerkt, dass der CENELEC-Standard TS 50625 nicht den Ausbau von BFR-haltigen Kunststoffen konkretisiert, sondern die Getrennthaltung von nicht BFR-haltigen Kunststoffen. Zusätzlich wurde darauf hingewiesen, dass das Elektro- und Elektronikgerätegesetz bei der Betrachtung des Gesetzesrahmens ebenfalls Beachtung finden sollte.

Im Kontext zu den Funden von PCB in Pigmenten wurde auf die vor kurzem gehaltene Konferenz in den USA zu „Inadvertently Produced PCBs in Inks and Pigments Workshop“ hingewiesen, deren Ergebnisse, sofern relevant, für den Abschlussbericht herangezogen werden könnten. Der Forschungsnehmer bestätigte, dass die Konferenzergebnisse möglicherweise relevant sind, aber leider noch nicht online verfügbar sind.

Zum Grenzwert „Null“ für PCB wurde von Herrn Surkau klargestellt, dass es sich hierbei um einen „symbolischen Grenzwert“ handelt, ähnlich wie der für Asbest, um darzustellen, dass PCB in Erzeugnissen nicht mehr nachweisbar sein sollten.

Vorstellung der Projektergebnisse mit nachfolgender Diskussion in „großer“ Runde

Anschließend stellt der Forschungsnehmer nochmals die Projekthintergründe sowie die Projektergebnisse für PCB und DecaBDE vor (Folie 17 bis 77).

In einer ersten Diskussion wurden verschiedene Punkte zu den präsentierten Ergebnissen diskutiert, diese sind hier nach den Themen PCB und DecaBDE sortiert.

PCB

Es wurde darauf hingewiesen, dass die im Vortrag und im Entwurf des Berichts genannte ISO-Norm (ISO 787-28:2019(en) General methods of tests for pigments and extenders — Part 28: Determination of total content of polychlorinated biphenyls (PCB) by dissolution, cleanup and

GC-MS) bisher den Status einer „Draft“ also Entwurf-Version besitze (Update nach Ende des Workshops: Die Norm ist nun angenommen). In dieser Norm werden alle 209 PCB-Kongenerere getestet und es wird im Gegensatz zur US-EPA Methode mit Schwefelsäure extrahiert.

Weiterhin wurde darauf hingewiesen, dass PCB auch natürlich entstehen können z.B. bei Bränden oder vulkanischen Ereignissen.

DecaBDE

Hr. Weißbach (Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt) bot an, die in Sachsen-Anhalt erhobenen Messwerte in Form eines Berichts zur Verfügung zu stellen. Dieser Bericht wird wahrscheinlich in 1-2 Monaten veröffentlicht.

Elektroaltgeräte (EAG) und Altfahrzeuge (ELV)

Für DecaBDE wurde angemerkt, dass laut einer Studie der Europäischen Recycling Plattform ein stark rückläufiger Trend der Konzentrationen von DecaBDE in Abfällen erwartet wird (voraussichtlich innerhalb der nächsten 4 Jahre nicht mehr relevant). Zusätzlich wurde angeboten, dass für den Stoff- und Materialfluss DecaBDE in EAG weitere Primärdaten geliefert werden könnten, und die erarbeiteten Ergebnisse gemeinsam geprüft werden können.

Generell wurde die Meinung der Recyclingindustrie geäußert, dass die POP-VO nicht bereits bei den Erstbehandlern greife, sondern erst bei der Folgebehandlung der Kunststoffe. Zusätzlich wurde auf Praxisstudien aufmerksam gemacht, welche gemeinsam mit dem UBA und der Recyclingindustrie erarbeitet wurden.

Die DecaBDE Funde in Altautos seien zumeist auf Schrumpfschläuche zurückzuführen, es seien jedoch auch Funde in Türrahmen bekannt (vermutlich Kunstleder)

Schredderleichtfraktion (SLF) Diskussion

Die verwendete Bezeichnung SLF wurde diskutiert, da innerhalb Deutschlands bereits in den Schredderanlagen eine erste Aufbereitung und dabei eine Abtrennung des mineralischen Anteils stattfindet. Dieser enthalte kein DecaBDE, werde jedoch einer Wiederverwertung im Bergversatz zugeführt. Daher müsse der präsentierte Material- und Stofffluss kritisch betrachtet werden. In Deutschland sei nur eine Anlage bekannt, welche den mineralischen Anteil nicht abtrennt.

Zusätzlich wurde die Verwertung der SLF als Reduktionsmittel in Hochöfen seitens der Workshop-Teilnehmer als unwahrscheinlich betrachtet. Innerhalb Deutschlands sei nur ein Unternehmen bekannt, welches diese aktuell für diesen Zweck annimmt.

Allgemein wurde zu den Stoff- und Materialflüssen für Altautos und EAG festgehalten, dass nicht alle Fraktionen der Schredderleichtfraktion in die Verwertung eingehen, daher müssten Fraktionen, welche in die Verwertung eingehen, mit anderen Konzentrationen betrachtet werden. Hierzu wurde seitens des Forschungsnehmers festgehalten, dass durch die Datenlage in Deutschland keine bis in alle Details differenzierte Betrachtung innerhalb der Stoff- und Materialflüsse möglich ist. Die verfügbaren Informationen fließen jedoch in die Diskussion der Stoff- und Materialflüsse und der Grenzwerte mit ein. Die Stoff- und Materialflüsse können, basierend auf den verfügbaren Daten, lediglich eine Abschätzung darstellen. Die Grundlagen und Annahmen werden im Bericht transparent dargelegt.

Diskussion der Ergebnisse in getrennten Arbeitsgruppen

Anschließend wurden die Teilnehmer in vier thematische Gruppen aufgeteilt um eigenständig die Fragen zu den zwei Themenpunkten zu diskutieren. Gruppe 1 beschäftigte sich mit den Fragen zu PCB wie sie unter Sektion 0 gelistet sind. Die verbleibenden drei Gruppen diskutierten die unter Sektion 0 gelisteten Fragen zu DecaBDE.

Vorstellung der Diskussionsergebnisse aus den Arbeitsgruppen

Die wesentlichen Ergebnisse aus den Diskussionen der Arbeitsgruppen wurden allen Teilnehmer vorgestellt und sind im Folgenden zusammengefasst.

PCB

Ergebnisse der Literaturrecherche:

Sind die PCB-Funde Ihrer Meinung nach auch durch andere Quellen erklärbar?

- ▶ Verunreinigte Rohstoffe, Zersetzung, nicht umgesetzte Vor-Vor-Stoffe, Zerfall von Pigment-Vorläufersubstanzen.

Welche anderen Probleme mit den vorgestellten Ergebnissen ergeben sich aus Ihrer Sicht?

- ▶ Bei der Synthese von CuPC-Pigmenten werden Chlorbenzole als Lösungsmittel eingesetzt, die zu PCB kuppeln können und sich nachfolgend in das Kristallgitter des Pigments einlagern. Es kommt auch zu PCB-Verschleppung, wenn dieses Lösungsmittel regeneriert wird.

Inwieweit sind die Ergebnisse auf Deutschland übertragbar?

- ▶ Pigmente sind Teil einer globalen Wirtschaft, daher ergibt sich ein Importproblem (Pigmente, Pasten, Endprodukte). Intransparenz in der dt. Gesetzgebung bzgl. PCB. Der Vollzug der Kontrollen findet nicht oder nur selten statt.

Weitere wesentliche Aspekte?

- ▶ PCB können Vorläufer von Dioxinen sein, auch ohne Thermolyse. Der dafür nötige Sauerstoff kann aus der Anlagen-Atmosphäre kommen.

Synthese von Diarylid-Pigmenten:

In welchem Schritt der Synthese könnte PCB-11 entstehen? (Verunreinigung der Edukte/Lösungsmittel, während der Synthese oder durch Abbau)

- ▶ Siehe hierzu die Antworten der ersten Frage.

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)

- ▶ Es wurde auf die bereits erwähnte Norm hingewiesen ISO Norm 787-28. Hier werden alle 209 Kongenere erfasst, über das Molekulargewicht auf Decachlorbenzol umgerechnet und dann ein Equivalentswert als Konzentration berechnet.

Kann PCB-11 in einem (weiteren) Aufreinigungsschritt abgetrennt werden? Wird das bereits getan?

- ▶ Nein und ein Waschen mit Chlorbenzol wäre kontraproduktiv.

Können chlorierte Diarylidpigmente ersetzt werden? Es gibt methylierte (nicht chlorierte) Alternativen.

- ▶ Die Alternativen sind kommerziell nicht von Interesse.

Welche BAT/BREF-Empfehlungen könnten möglicherweise gegeben werden um den PCB-Gehalt von betroffenen Pigmenten zu minimieren?

- ▶ Es wurde auf bereits existierende Regulierungen hingewiesen:
 - USA: Code of Federal Regulations CFR 40 § 761 : Verbote und Anforderungen an die Herstellung, Verarbeitung, den Vertrieb im Handel, die Verwendung, die Entsorgung, die Lagerung und die Kennzeichnung von PCBs und PCB-Artikeln.
 - EU: "Resolution AP (89) 1 on the use of colourants in plastic materials coming into contact with food"

Wie sieht die Produktion der Pigmente innerhalb und außerhalb von Europa aus? Welche Rolle spielen Importe?

- ▶ Pigmentimporte spielen eine große Rolle. Zu nennende Länder sind China und Indien.

Weitere wesentliche Aspekte?

- ▶ Keine.

Diskussion der Funde im Kontext von existierenden Grenzwerten:

Sollte in Anhang I der EU-POP-Verordnung eine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte Spurenverunreinigung mit PCB angegeben werden und wenn ja, in welcher Höhe?

- ▶ Ja, 50 mg/kg.

Weitere wesentliche Aspekte?

- ▶ Keine.

DecaBDE

Fragen zur Höhe des Grenzwerts

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)

- ▶ Zwei der Gruppen haben sich für einen Grenzwert von 1.000 mg/kg ausgesprochen. Beide Gruppen führten Gründe für diese Wahl an, diese sind nachfolgend stichpunktartig dargestellt:
 - Recyclingquote vs. Schadstoffausschleusung:
 - technische Möglichkeit
 - Wirtschaftlichkeit/Investment vs. die Effektivität des Grenzwertes:
 - Funktionale Konzentrationen
 - Trennungsmethoden nicht für alle Fraktionen anwendbar (SLF)

- Praktikabilität und Anwendung der Grenzwerte
 - Puffer für Sortierungsunschärfe → permanente Einhaltung
 - Zukunftsgerichtete Grenzwertsetzung notwendig – Unsicherheiten im Baurecycling
- Kunststoffrecycling findet im europäischen Verbund statt, Kunststofffraktionen (ABS, PS, PE, PP) werden eingekauft und abgegeben – daher ein einheitlicher EU-Grenzwert
- Ein Grenzwert von 500 mg/kg wie vorgeschlagen darf bestehende Genehmigungen von Anlagen nicht gefährden. Andere Gesetze müssen ebenfalls betrachtet werden (BImSchV und BImSchG, Wasser, Abwasser). Was passiert mit den Kunststoffen, wenn sie gefährlich sind - darf die Mitverbrennungsanlage diese überhaupt annehmen? Müllverbrennungsanlagen und deren Genehmigungsschlüssel müssen geprüft werden. Zusätzlich sollte die LAGA M25 und Störfallverordnung betrachtet werden.
- Die dritte Gruppe sprach sich für den von der EU gesetzten Grenzwert von 1.000 mg/kg mit einer Herabsetzung auf 500 mg/kg in 2021 aus, da dies als realistisch erreichbar angesehen wird.

Sollte der Grenzwert für DecaBDE alleine oder für die Summe der „POP-BDE“ festgelegt werden)?

- Hierbei wurde sich einheitlich für einen Summenwert ausgesprochen.

Fragen zur Implementierung

Stehen geeignete Messmethoden zur Verfügung, um eine wirtschaftlich und technisch machbare Implementierung der vorgeschlagenen Grenzwerte sicherzustellen?

- Ja, bei einem Grenzwert von 1.000 mg/kg gibt es für die Praxis geeignete Methoden. Für niedrigere Grenzwerte noch nicht. Auch die Entwicklung von weiteren Verfahren / Messmethoden wird als unrealistisch betrachtet, aufgrund des sinkenden Anteils von DecaBDE in Kunststoffen (und nachfolgend Abfallströmen) in den kommenden Jahren. Hier sind vor allem die Grenzkontrollen/Importrestriktionen wichtig.
- Ja, es gibt die RFA für Brom gesamt. Mittels eines Umrechnungsfaktor kann auf den DecaBDE-Gehalt zurückgerechnet werden. Einheitliche Methoden sind jedoch notwendig.
- Ja, für gelegentliche Proben und zukünftig vielleicht in der kontinuierlichen Messung, Online-Methoden sind nur für industrielle Anwendungen möglich

Wie kann ein Grenzwert unter 1.000 mg/kg umgesetzt werden, solange möglicherweise keine validierten Messmethoden zur Verfügung stehen?

- Zwei Gruppen gaben an, dass es ohne eine validierte Norm nicht möglich ist
- Die dritte Gruppe ging von der Notwendigkeit einer validierten Methode aus, welche rasch verfügbar sein müsste. Der DIN oder EN stellen hierbei nicht den besten Weg dar, da diese meist lange brauchen. Gibt es einen anderen Weg?

Fragen zur Verbesserung der Identifizierung und Ausschleusung sowie des Recyclings

Wie kann eine realistische und optimale Identifizierung und Ausschleusung von DecaBDE (und anderen POP-BDE) bei gleichzeitig anspruchsvollen Recyclingraten erreicht werden? In diesem Zusammenhang:

- a) Wie effektiv sind die Verfahren zur Identifizierung und Abtrennung?
 - ▶ RFA, Röntgen- Schwimm-Sink (mit Vorbehalt) werden als effektiv angesehen
 - ▶ Für EE-Schrott wurden mit der Schwimm-Sink und X-Ray (XRF (RFA) großartige Erfahrungen gemacht
 - ▶ RFA-Verfahren wird als sehr effektiv angesehen. Um einen Einblick in die Anwendung in der Praxis zu erhalten wurde vorgeschlagen bei den Herstellern der Anlagentechnik anzufragen.
- b) 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 Brom-haltigen Kunststoffe unterzogen werden?
 - ▶ Für EAG: 100 %, für Altfahrzeuge ist dies kaum quantifizierbar
 - ▶ Vom gesamten Kunststoffaufkommen, welches für eine Folgebehandlung und Abtrennung in Frage kommt, beträgt ca. 50.000 t. Davon werden ca. 30 % über eine Dichteseparation (darunter auch die Röntgentransmission) ausgeschleust. Nicht alle Teile, welche auf diese Art ausgeschleust werden, sind bromreich, es befinden sich hier auch andere Anteile (PVC, Elastomere) welche schwerer als 1,08 kg. Nach Einschätzungen eines Teilnehmers ist ca. die Hälfte dieser Restfraktion bromreich (hierbei nicht nur BRF); Altfahrzeuge haben ca. einen Anteil von 9 % im Schredder, daher können keinen genauen Angaben gemacht werden was nachfolgend mit dem Schredderoutput passiert.
- c) Wie kann die Situation bezüglich Identifizierung, Abtrennung und Recycling verbessert werden? Wo kann dies am effizientesten erfolgen („low-hanging fruits“)?
 - ▶ Um die notwendigen Kapazitäten für eine Behandlung und Ausschleusung von Kunststoffen zu garantieren muss der Abfallstrom und dessen Einstufung mittels der AVV als nicht gefährlich gegeben sein, da sonst Investition der Letztbehandler in solche Strukturen ausbleiben.
 - ▶ Herstellerinformation/Herstellerverantwortung/Herstellerpflicht sollte gegeben sein. Verwertungswege für bromhaltige Kunststoffe (hochkonzentriert) sind notwendig, hier gibt es bereits knappe Kapazitäten in der Verbrennung für normale Kunststofffraktionen (durch den hohen Heizwert, der von Brom verursacht wird können weitere Folgen für die Verbrennung entstehen)
 - ▶ Chemisches Recycling zur Behandlung dieser Stoffströme (Pyrolyse, Vergasung und Verflüssigung (Solvolyse, ölbasierten Systeme). Beim werkstofflichen Recycling muss geklärt sein, was die Folgebehandler beachten müssen (Abfall, Produkt- und Stoffrecht) Stoffflüsse sollten nicht ausgeschlossen werden, sondern sofern es sich lohnt sollte deren Behandlung zugelassen werden so z.B. das Recycling in sicheren Anwendungen z.B. in Hoch- oder Tiefbauanwendungen.

d) Weitere wesentliche Aspekte?

- ▶ EU-Importregelungen für Produkte sind notwendig (Onlinehandel)
- ▶ Reduktion des illegalen Exports, hier muss betrachtet werden was diesen illegalen Export motiviert und der Vollzug muss eingreifen.

A.5 Anhang

A.5.1 Präsentation

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

Abschlussworkshop zum F&E-Vorhaben

„Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen von nicht-technischen PCB-Kongeneren und DecaBDE“

Forschungskennzahl: 3717 35 343 0

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

Nichttechnische PCB und DecaBDE

Überblick

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

Geplante Laufzeit: 01.10.2017 – 31.01.2020
Auftragnehmer: Ramboll zusammen mit Fraunhofer IVV
Projektbegleitung: Umweltbundesamt, Fachgebiet III 1.5

22.10.2019 / Abschluss-Workshop Nicht-technische PCB und DecaBDE 2

Nichttechnische PCB und DecaBDE

Hintergrund



PCB 11

- Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- Herstellung verboten, dennoch unbeabsichtigte PCB-Bildung während chemischen Prozessen bei der Herstellung von bestimmten Produkten (z.B. Farbpigmente, Silikonkleber) berichtet
- Niedrigchlorierte PCB (PCB-11) ubiquitär verbreitet (Atmosphäre, Gewässer, Sedimente, Böden), obwohl kaum Bestandteil technischer Gemische
- Eintrag möglicherweise durch bedruckte Konsumgüter wie Zeitungen, Magazine, Textilien und Plastikprodukte → Abfall

ZIEL: BELASTETE ABFALLSTRÖME IDENTIFIZIEREN DURCH ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN, EINTRAGSPFADE NACHVOLLZIEHEN UND VORSCHLÄGE ZUR VERMEIDUNG ERARBEITEN

22.10.2019 / Abschluss-Workshop Nicht-technische PCB und DecaBDE 3

Nichttechnische PCB und DecaBDE

Optionsleistung



Decabromdiphenylether (DecaBDE)

- Aufnahme in Stockholmer Übereinkommen (8.COP), Anhang A
- Konsequenz: Aufnahme in POP-VO mit Grenzwert zur Einstufung als POP-haltigen Abfall, entsprechende Entsorgung decaBDE haltiger Abfälle nach POP-VO und POPAbfallÜVO
- Vorkommen von DecaBDE als Flammschutzmittel in Produkten bzw. Abfällen, insbesondere in Deutschland, unklar (Automobil-, Elektronik- und Bauindustrie, Möbel, Schredderleichtfraktion)

ZIEL: ABFALLANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AUF DAS VORHANDENSEIN VON DECABDE UND ABSCHÄTZUNG DER RISIKEN FÜR MENSCH UND UMWELT SOWIE DER AUSWIRKUNGEN AUF DIE ABFALLWIRTSCHAFT

22.10.2019 / Abschluss-Workshop Nicht-technische PCB und DecaBDE 4

Nichttechnische PCB und DecaBDE

Projektplanung

Analog zum UBA-Projekt (III.1.5) „Ermittlung von potentiell POP-haltigen Abfällen und Recyclingstoffen - Ableitung von Grenzwerten“ zu HBCD, SCCP, PCP, HCB, PCN

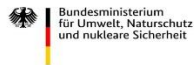
AP – 1 Recherche zum Vorkommen von PCB bzw. DecaBDE

AP – 2 Analytik von jeweils 15 Abfallproben (optional Analytik weitere Proben zum Festpreis)

AP – 3 Auswertung und Diskussion

- Abschätzung der gegenwärtigen und zukünftigen belasteten Abfallströme, deren Menge sowie deren praktizierte Entsorgungswege
- Beurteilung der Risiken für Mensch und Umwelt sowie Auswirkungen auf Industrie und Abfallwirtschaft
- Handlungsempfehlungen zur Emissionsvermeidung/Reduzierung, geeigneten Entsorgung zur Zerstörung der Schadstoffe, (Grenzwertbetrachtung für DecaBDE)

22.10.2019 / Abschluss-Workshop Nicht-technische PCB und DecaBDE 5



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

Umwelt Bundesamt

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

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

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Telefon: +49 (0)340 2103 3089
E-Mail: mareike.roehreich@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de



EU-POP-Verordnung

Ziel der Verordnung über persistente organische Schadstoffe (EU) 2019/1021

- Artikel 1: Schutz der menschliche Gesundheit und die Umwelt vor persistenten organischen Schadstoffen (POP)
- Dieses Ziel soll durch
 - Verbot oder Einstellung bzw. die Beschränkung der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung von POP,
 - Beschränkung der Freisetzungen solcher Stoffe auf ein Minimum mit dem Ziel der möglichst baldigen Einstellung dieser Freisetzungen, soweit durchführbar, und
 - die Festlegung von Bestimmungen über Abfälle, die aus solchen Stoffen bestehen, sie enthalten oder durch sie verunreinigt sind

erreicht werden.



Abfallbewirtschaftung I

- **Artikel 7 (2):** Abfälle, die aus in Anhang IV aufgelisteten Stoffen bestehen, sie enthalten oder durch sie verunreinigt sind, werden so beseitigt oder verwertet, dass die darin enthaltenen POP zerstört oder unumkehrbar umgewandelt werden.
 - Zugelassene Verfahren sind nach Anhang V Teil 1: D9, D10, R1, R4 (Ausnahme: PCB-haltige Abfälle)
Vorbehandlungsverfahren sind unter der Voraussetzung erlaubt, dass ein POP der hierbei isoliert wird, anschließend zerstört oder unumkehrbar umgewandelt werden
- Bei der Durchführung einer solchen Beseitigung oder Verwertung kann jeder Stoff, der in Anhang IV aufgelistet ist, vom Abfall abgetrennt werden, sofern dieser Stoff anschließend gemäß Unterabsatz 1 beseitigt wird.
- Die verbleibenden Abfälle und Freisetzungen sollen keine POP-Eigenschaften aufweisen.



Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung

- **Artikel 3 (1):** Die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von in Anhang I aufgelisteten Stoffen als solche, in Gemischen oder in Erzeugnissen sind vorbehaltlich Artikel 4 verboten.
- **Artikel 4 (1):** Artikel 3 gilt nicht für [...]
 - b) Stoffe, die gemäß den Angaben in den einschlägigen Einträgen in Anhang I oder II als unbeabsichtigte Spurenverunreinigung in Stoffen, Gemischen oder Erzeugnissen vorhanden sind.
- **Artikel 2, Absatz 12:** 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.



Abfallbewirtschaftung II

- **Artikel 7 (3):** Beseitigungs- oder Verwertungsverfahren, die von sich aus zur Verwertung, Wiedergewinnung, Rückgewinnung oder Wiederverwendung von in Anhang IV aufgelisteten Stoffen führen können, sind verboten.
- **Artikel 7 (4) lit. a:** Abfälle, die in Anhang IV aufgelistete Stoffe enthalten oder durch sie verunreinigt sind, können in anderer Weise nach einschlägigen Rechtsvorschriften der Union beseitigt oder verwertet werden, sofern der Gehalt an aufgelisteten Stoffen in den Abfällen unter den in Anhang IV festgelegten Konzentrationsgrenzwerten liegt.
- **Artikel 7 (4) lit. b:** Ein Mitgliedstaat kann in Ausnahmefällen zulassen, dass in Anhang V Teil 2 aufgeführte Abfälle, die einen in Anhang IV aufgelisteten Stoff bis zu den in Anhang V Teil 2 angegebenen Konzentrationsgrenzwerten enthalten oder durch ihn verunreinigt sind, in anderer Weise nach einer der in Anhang V Teil 2 aufgeführten Methoden behandelt werden
Grenzwert gilt nach Anhang V, Teil 2 ausschließlich für obertägige Deponien für gefährliche Abfälle



Richtlinie 2012/19/EU - WEEE

- Richtlinie legt Anforderungen für die Behandlung von Elektro- und Elektronik-Altgeräten (WEEE) fest. Die Richtlinie dient der Vermeidung, der Verwertung und der sicheren Entsorgung von WEEE.
- **Artikel 8 (2)** in Verbindung mit Anhang VII legt Anforderungen an die ordnungsgemäße Behandlung von WEEE fest (**Schadstoffentfrachtung**)
 - Entfernung BFR-haltiger Kunststoffe aus WEEE gefordert; allerdings keine Definition von „BFR-haltig“
 - CENELEC-Standard TS 50625 konkretisiert, dass BFR-haltige Kunststoffe auszubauen sind, wenn der Brom-Gesamtkonzentration > 2.000 mg/kg
 - Brom-Gesamtkonzentration > 2.000 mg/kg: BFR-Kunststoff muss entsprechend behandelt werden (z. B. energetische Verwertung, Solvolyse)
 - Brom-Gesamtkonzentration < 2.000 mg/kg: Behandlungsprozess stimmt mit den Anforderungen der WEEE-Richtlinie überein



POP-Abfall-Überwachungs-Verordnung

- **Definition des Begriffs „POP-haltige Abfälle“ (§ 2)**
 - 1) (a) Bestehen aus min. einem der in Anhang IV der EU-POP-V aufgeführten Stoffe, enthalten diese oder sind durch sie verunreinigt,
 - (b) nach AVV als gefährlich eingestuft,
 - (c) überschreiten min. einen Grenzwert des Anhang IV der EU-POP-V und
 - (d) sind bestimmten Abfallarten zugeordnet,
- 2) Gemische, die in Vorbehandlungsanlagen erzeugt werden, sind - unabhängig davon, ob die Grenzwerte des Anhangs IV der EU-POP-V unter- oder überschreiten - auch in den Anwendungsbereich einzubeziehen 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.



Was bedeutet der Rechtsrahmen für DecaBDE?

- Anhang IV: Summe der Konzentrationen von TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HeptaBDE und DecaBDE: 1.000 mg/kg
- EU-KOM soll bis 16. Juli 2021 diesen Grenzwert überprüfen und erforderlichenfalls einen Gesetzgebungsvorschlag zu dessen Senkung auf 500 mg/kg vorlegen.
- Kunststoffteile mit Br-Gehalt > 2.000 mg/kg sind aus EAG zu entfernen und so zu behandeln, dass der Brom-haltige Anteil zerstört oder unumkehrbar umgewandelt wird
- Anhang I: Summe der Konzentrationen von TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE, HeptaBDE und DecaBDE: 500 mg/kg
- Inverkehrbringen von Kunststoffrecyclaten nur dann möglich, wenn dieser Grenzwert unterschritten ist



POP-Abfall-Überwachungs-Verordnung

- **Getrennte Sammlung und Vermischungsverbot (§ 3)**
 - POP-haltige Abfälle sind getrennt von anderen Abfällen zu sammeln und zu befördern
 - Soweit getrennte Sammlung erforderlich, ist die Vermischung, einschließlich der Verdünnung, von POP-haltigen Abfällen mit anderen Abfällen, Stoffen oder Materialien unzulässig
 - Ausnahmen
 - Vermischung erfolgt in einer hierfür zugelassenen Anlage
 - Ordnungsgemäße Entsorgung des gesamten Gemisches sichergestellt
 - Vermischung entspricht dem Stand der Technik
- **Nachweis- und Registerpflichten (§§ 4 und 5)**
 - orientieren sich an den Vorgaben des Abfallrechts für gefährliche Abfälle
 - Verweis auf NachweisV ermöglicht
 - die Anwendung aller dort enthaltenen Modifikationen und Erleichterungen
 - Lückenlose Dokumentation der Entsorgungswege POP-haltiger Abfälle



Was bedeutet der Rechtsrahmen für PCB?

- Anhang IV: Grenzwert für PCB 50 mg/kg
- Anhang V, Teil 1: nur Beseitigungsverfahren oder energetische Verwertung zulässig
- Anhang I: Kein Grenzwert in Anhang für PCB, Verweis auf die PCB/PCT-Abfall-Richtlinie
 - Ziel der PCB/PCT-Richtlinie: Beseitigung von „PCB-Abfällen“ (Artikel 3)
- absolutes Inverkehrbringungs-Verbot von PCB nach der EU-POP-V; d.h. Pigmente dürfen nur dann in Verkehr gebracht werden, wenn diese keine PCB enthalten, d.h. PCB nicht nachweisbar ist



ABSCHLUSSWORKSHOP
22.10.2019

UNTERSUCHUNG VON ABFÄLLEN AUF DAS VORKOMMEN NICHT-TECHNISCHER PCB-KONGENERE UND DECA BDE



PRÄSENTATIONSGEHALTE



22.10.2019 19

AGENDA WORKSHOP

Uhrzeit	Tagesordnungspunkt	Wer?
10:00-11:00 Uhr	Begrüßung und Einführung in das Projekt Vorstellung der Projektergebnisse	UBA & Ramboll
11:00 – 13:00 Uhr	Diskussion der Ergebnisse in getrennten Arbeitsgruppen Arbeitsgruppe 1: DecaBDE Diskussion: • DecaBDE-Vorkommen in relevanten Abfallströmen (Ramboll) • Vorschläge für abfallrelevante Grenzwerte für Anhang IV der EU POP-Verordnung • Empfehlungen zur umweltgerechten Entsorgung DecaBDE-haltiger Abfälle Arbeitsgruppe 2: Nicht-technische PCB Diskussion: • Relevanz der Funde in Bezug zu Abfällen • Relevanz der Funde in Bezug auf Erzeugnisse	Alle Teilnehmer
13:00 – 14:00 Uhr	Mittagessen	
14:00 – 16:00 Uhr	Vorstellung der Diskussionsergebnisse aus beiden Arbeitsgruppen und abschließende Diskussion	Ramboll & Teilnehmer
16 Uhr	Ende	



22.10.2019 18

HINTERGRUND

"A recent study (Jamieson et al. 2017) analyzed small animals (called amphipods) captured from some of the deepest ocean trenches – the Mariana and Kermadec trenches of the Pacific Ocean – at a depth of more than 10 km. The PCB and PBDE concentrations tested in the animals were at "extraordinary levels", higher than those of animals living in highly polluted rivers in industrialized regions. This can be explained by the high persistence and accumulation of POPs in fat."
(zitiert aus UNEP 2019, Global Chemicals Outlook II)



Das Vermeiden des Inverkehrbringens von POP (hier: PCB und DecaBDE) sowie das Identifizieren und Separieren von schadstoffhaltigen Abfallströmen ist für eine nachhaltige (Kreislauf)wirtschaft von essentieller Bedeutung.



22.10.2019 20

FORSCHUNGSBEDARF UND ZIELE

Um die Risiken für Mensch und Umwelt abschätzen zu können, besteht Forschungsbedarf zur Identifizierung, Quantifizierung und Bewertung des Vorkommens niedrigchlorierter PCB-Kongenere in Abfällen.



Recherchen zum Vorkommen von DecaBDE in bestimmten Abfallströmen in Deutschland, um die Risiken für Mensch und Umwelt sowie die Auswirkungen auf die Abfallwirtschaft abzuschätzen.

ARBEITSPAKETE UND VORGEHEN

1. Recherche zum Vorkommen niedrigchlorierter PCB

2. Analytik ausgewählter Abfälle

3. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

4. Untersuchung zum Vorkommen von decaBDE in Abfällen

5. Kommunikation, Koordination, Dokumentation und Projekttreffen

ARBEITSPAKETE UND VORGEHEN

4. Untersuchung zum Vorkommen von decaBDE in Abfällen

- AS 4.1 Vorrecherche zum aktuellen Stand des decaBDE-Gehaltes in Produkten und Abfällen
- AS 4.2 Probenbeschaffung, Probenahme, Probenvorbereitung
- AS 4.3 Laboranalyse von 20 repräsentativen Proben hinsichtlich ihres decaBDE-Gehaltes
- AS 4.4 Auswertung der Ergebnisse
- AS 4.4 Risiko- und Grenzwertbetrachtung

ZEITLICHER ABLAUF

Projektstart:
September 2017

- Oktober 2017 Starttreffen, Sachstandsbericht
- Juni 2018 1. Zwischenbericht (Ergebnisse Recherchen)
- Jan./April 2019 2. Zwischenbericht (Ergebnisse Messungen)
- Mai 2019 3. Zwischenbericht (Diskussion Recherchen/Ergebnisse/Grenzwertbetrachtungen)
- Juni 2019 Entwurf Abschlussbericht
- 22.10.2019 Abschlussfachgespräch
- November 2019 Abschlussbericht

Projektabschluss:
Januar 2020

RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN PCB

§ Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV)

Neufassung: 27.01.2017

- Reduzierung auf national noch fortbestehenden Regelungsbedarf
 - PCB nicht mehr enthalten, da durch POP-VO erfasst

„Alte“ Fassung:

- Inverkehrbringungsverbot für
 - PCB,
 - Zubereitungen mit PCB (> 50mg/kg)
 - Erzeugnisse mit PCB oder PCB-haltige Zubereitungen (> 50mg/kg)

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 25

§ EU-POP-Verordnung (EU POP-VO)

Anhang I

- Setzt keine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte PCB-Spurenverunreinigungen
→ **absolutes Inverkehrbringungsverbot**

Anhang IV

- Abfallrechtlich relevanter unterer Konzentrationswert **50 mg/kg**

RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN PBDE (1)

- 2009** wurden Tetra-, Penta-, Hepta- und HexaBDE in **Anhang A** des Stockholmer Übereinkommens gelistet.
- DecaBDE** wurde **2017** in **Anhang A** des Stockholm Übereinkommens mit bestimmten Ausnahmen aufgenommen, welche mit der Fahrzeuglebensdauer oder im Jahr 2036 enden.
- In der neuen Verordnung (EU) 2019/1021 über persistente organische Schadstoffe (**EU-POP-Verordnung**) wird in **Anhang IV** eine **Konzentrationsgrenze** für die Summe der Konzentrationen von Tetra-, Penta-, Hepta-, Hexa- und DecaBDE mit **1 000 mg/kg** festgelegt. Dieser Grenzwert soll auf eine **Senkung auf 500 mg/kg**, spätestens nach 2 Jahren geprüft werden.
- In Anhang V wird ein Höchstwert für die Konzentration von 10 000 mg/kg für die Summe der Konzentrationen von Tetra-, Penta-, Hepta-, HexaBDE gelistet.

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 26

RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN PBDE (2)

- Die **WEEE-Richtlinie** stellt für alle getrennt gesammelten Elektroaltgeräte Anforderungen an die Schadstoffentfrachtung. U.a. ist die Entfernung von Kunststoffen gefordert, die bromierte Flammenschutzmittel enthalten. Ein **Grenzwert ist im Richtlinienentext nicht weiter definiert**.
- In der **REACH-Verordnung** ist DecaBDE als PBT (*Persistent, Bioaccumulative & Toxic*) und vPvB (*very Persistent & very Bioaccumulative*) identifiziert.
 - 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 der Verordnung **eingeschränkt**.
 - Seit dem 2. März 2019 ist die **Herstellung und das Inverkehrbringen** von DecaBDE als **Reinstanz verboten**. Für den **Einsatz als Bestandteil anderer Stoffe**, in Gemischen und in Erzeugnissen existiert **eine 0,1 % (Gewicht) Limit** mit einigen Ausnahmeregelungen bis 2027

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 27

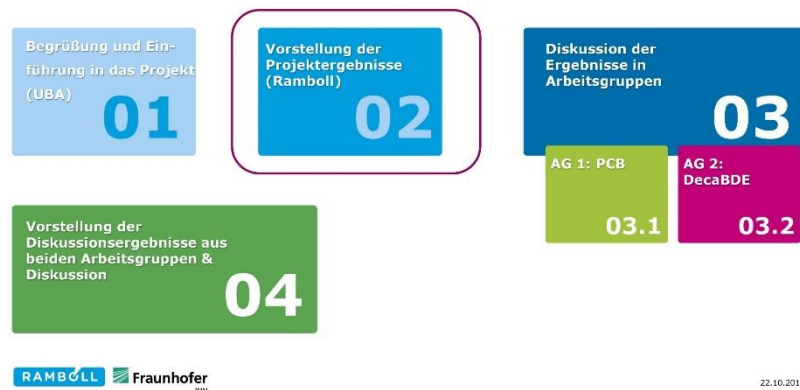
RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN PBDE (3)

- RoHS** zur Beschränkung in Elektro- und Elektronikgeräten: PBDE 1.000 mg/kg
- Die **POP-Abfall-ÜberwV** konkretisiert das Getrenntsammel- und Vermischungsverbot der EU-POP-VO und hat eine lückenlose Überwachung der Abfälle bis zum Punkt der Zerstörung der unumkehrbaren Umwandlung der POP-haltigen Abfälle zum Ziel

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 28

VORSTELLUNG DER PROJEKTERGEBNISSE



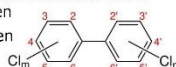
2.1 : NT-PCB

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 30

HINTERGRUND – NIEDRIGCHLORIERTE PCB

- Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind **Persistente**, **Bioakkumulierende** Schadstoffe und können reproduktions- und immunotoxische oder kanzerogene Effekte hervorrufen
- Insgesamt 209 Kongenere die in Anzahl und Lage der Chloratome variieren
- Unterteilung in:
 - Technische PCB: erhebliche Konzentration in kommerziellen Mischungen
 - Nicht-technische (nt-PCB): Keine oder geringe Konzentration in kommerziellen Mischungen
- nt-PCB finden sich in Mensch & Umwelt
- Literatur beschreibt die als mögliche Ursache die Entstehung von nt-PCB bei chemischen Syntheseprozessen, wie z.B. bei der Synthese von Pigmenten und Organochlorverbindungen
 - Häufig genannt: PCB-11



RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 31

VORGEHENSWEISE: NT-PCB



RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 32

VORGEHENSWEISE LITERATURRECHERCH

- Datenbanken: Google Scholar, PubChem und PubMed
- Stichworte (verknüpft durch Operatoren AND, OR oder NOT):
- Pigment / Paint / 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
- Ca. 200 relevante Publikationen, die anschließend weiter überprüft wurden

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 33

ERGEBNISSE LITERATURRECHERCH

AZO-PIGMENTE (AUSZUG)

- 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

Pigment	Handelsname	PCB Konz. (mg/kg)
Pigment Rot -112	ZA-862 Rot Permanent Red GY	16 – 121
Pigment Gelb -165	FAST YELLOW F5G	208
Pigment Gelb -13	Diazogelb 3GR-M Diazogelb 3GR-M-5	220
Pigment Gelb -83	SUMIKAPRINT FAST	52 – 280
Pigment Rot -2	FAST RED F2R (PR-2) PULVER	61
Pigment Gelb -12	Pigment Yellow 1207	1.500
Pigment Orange -13	Orange BO-01	1.000
Pigment Gelb -55	Suimei YELLOW DRO-10	1.500
Pigment Gelb -14	Suimei YELLOW GGNB	810
Pigment Gelb -17	Suimei YELLOW 7G Suimei YELLOW 7GKT	700 – 1.000
Pigment Gelb -83	Suimei YELLOW ERT	2.000
Pigment Orange -34	Suimei Pyrazolonorange GR-N	190
Pigment Gelb -81	Suimei YELLOW F10G	79
Pigment Gelb -12	Disazo Yellow G 178-4	110
Pigment Gelb -83	Permanent Yellow HR-1183-2	59

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019

ERGEBNISSE LITERATURRECHERCH

- Insgesamt werden 50 PCB-Kongenere in Zusammenhang mit unbeabsichtigter PCB-Bildung genannt.
- Dabei werden in der Literatur verschiedene mögliche Eintragsquellen beschrieben:
 - **Silikon** basierten Klebstoffe und Silikongummi (basierend auf Synthese durch Chlorophenylsilane oder der Verwendung von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid als Radikalstarter)
 - **Chlorierte Paraffine** und deren Anwendungsbereiche (z.B. Dichtungen)
 - **Pestizide** (basierend auf einem chlorierten aromatischen Ringsystem)
 - **Organische Pigmente** (Azo- und polycyclische Pigmente) und deren Anwendungsbereiche (Gefärbte(s)/bedruckte(s) Papiere, Plastik, Kleidung, Künstlerfarben, Kosmetik, Druckerfarben, Druckerpatronen etc.)

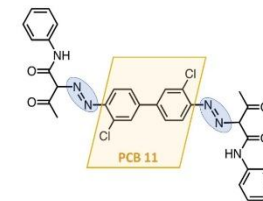
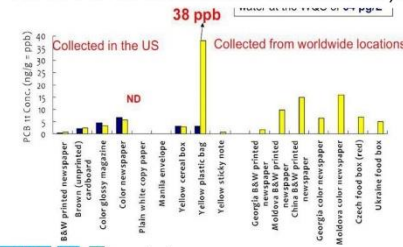
RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 34

ERGEBNISSE LITERATURRECHERCH

AZO-PIGMENTE (AUSZUG)

- Literatur beschreibt Funde von PCB-11 und PCB-52 in den Pigmenten selbst und in „nachgeschalteten“ Konsumgütern (**weltweit**), d.h. gefärbten Erzeugnissen
- **Chinesische** Studie: In 24 Pigmenten wurde PCB 11 am häufigsten gefunden (Konz. bis 900 ppm)
- PCB-11 und PCB 52 basieren auf chlorierten Diarylidgerüst



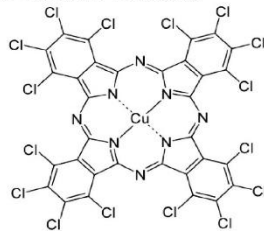
RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019

ERGEBNISSE LITERATURRECHERCH CUPC-PIGMENTE (AUSZUG)



- Auch für die Herstellung von **Kupferphthalocyanin-Pigmenten** werden PCB als unbeabsichtigte Nebenprodukte beschrieben
- Relevant hier die hochchlorierten PCB (PCB-206, PCB-208 und PCB-209)
- Gefundene Werte: PCB-209 mit 0,011-2,5 ppm; pentachlorierte PCB mit 0,0035-8,4 ppm, sowie hexachlorierte PCB mit 0,027-75 mg/kg



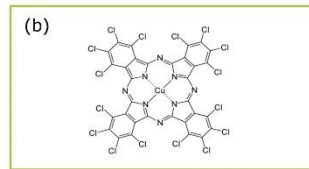
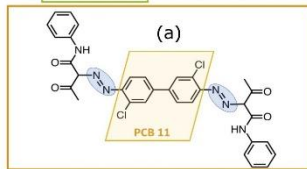
RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019

ERGEBNISSE LITERATURRECHERCH ZUSAMMENFASSUNG II



Quelle	Typ	Weitere Spezifizierung	Wichtige Materialien/Erzeugnisse/Abfälle	Quelle	Max. Konz. (mg/kg)
Organische Pigmente	Azo (a →)	PY12, PY13, PY14, PY83...	Pigmente, Tinten, Toner, Textilien	Edukt (3,3-Chlorbenzidin)	≤ 2.000
	Polyzyklisch (b →)	PB15, PH7, PB15, PB76...	Pigmente, Tinten, Toner, Textilien,	Edukt (Chlorbenzol)	≤ 50



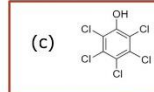
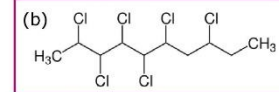
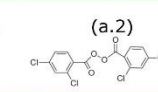
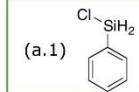
RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 39

ERGEBNISSE LITERATURRECHERCH ZUSAMMENFASSUNG I



Quelle	Typ	Weitere Spezifizierung	Wichtige Materialien/Erzeugnisse/Abfälle	Quelle	Max. Konz. (mg/kg)
Silikonmaterialien	Chlorphenylsilan (a.1 →); Bis(2,4-Dichlorbenzoyl)peroxid (a.2 →)		Silikonkleber & -gummi	Edukt (Chlorbenzol)	≤ 40
Chlorierte Alkane	SCCP (b →); MCCP; LCCP	Eingesetzt als Flammschutzmittel (PCB-Ersatz) oder Weichmacher	PU-Schaum, Gummimaterialien	Verunreinigung des Edukts durch Aromaten	≤ 16
Aromatische Organochlorpestizide	Monozyklische Organochlorpestizide (c →)			Verunreinigung der Edukte durch Aromaten (Benzol, Phenol)	≤ 0,044



RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 38

ERGEBNISSE LITERATURRECHERCH PIGMENTE



- Die analysierte Literatur bezieht sich vor allem auf Funde in den USA bzw. Japan.
- Das heißt, in welchem Umfang PCB in bestimmten Farbpigmenten und evtl. in weiteren Erzeugnissen in Deutschland vorkommen und in welchen Abfallströmen sie demzufolge wiederzufinden sind, ist unklar.

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019

VORGEHENSWEISE: NT-PCB



RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 41

PROBENPLAN



1. Im Hinblick auf Chlorophenylsilane als mögliche Quelle:
 1. Phenylbasierte Silikonschläuche/Dichtungsmassen
2. Im Hinblick auf Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid als mögliche Quelle:
 1. Verschiedene Silikonmaterialien
3. Im Hinblick auf chlorierte Paraffine als mögliche Quelle:
 1. PU-Schaum
 2. Gummidichtungen

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 43

PROBENPLAN

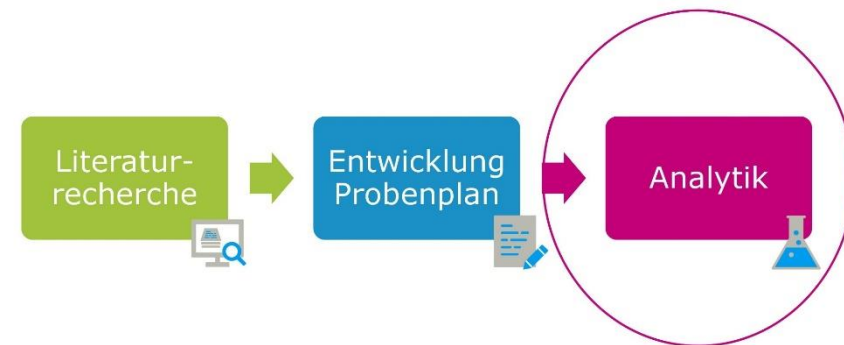


1. Im Hinblick auf gelbe diarylbasierte Pigmente als mögliche Quelle:
 1. Druckertinte
 2. Toner
 3. Gelbe Pigmente
 4. Kosmetische Erzeugnisse
 5. Künstlerbedarf
 6. Plastiktüten, PVC, HDPE
 7. Gelb bedruckte Papiere
2. Im Hinblick auf blaue CuPC-Pigmente als mögliche Quelle:
 1. Druckertinte
 2. Modelliermasse
 3. De-Inking Schlämme

RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 42

VORGEHENSWEISE: NT-PCB



RAMBOLL Fraunhofer IVV

22.10.2019 44

ERGEBNISSE DER NT-PCB MESSUNGEN CHLORIERTE PARAFFINE, SILIKONE UND PESTIZIDE



- **Keine relevanten** Funde in:
 - Phenylbasierten Silikonschläuche, die für Peristaltikpumpen verwendet werden → Keine PCB nachgewiesen
 - Phenylbasierte Silikonkleber, Silikondichtungsmasse
 - Silikonmaterialien mit Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid
 - PU-Schaum
 - Gummidichtungen

ERGEBNISSE DER NT-PCB MESSUNGEN AZOPIGMENTE



IVV- Probennum- mer	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)		
#16863	Pigmentmischprobe rot, thermisch belastet (IVV Bestand)		
#17114	Pigment PY 13 (GRP)		PCB 28: 332
#17115	Pigment PY 13 (XRC)		PCB 28: 94
#17116	Pigment PY 14		PCB 11: 382
			PCB 11: 390
			PCB 11: 1654
			PCB 153: 274
			PCB 206: 533
#17117	Pigment PY 83		PCB 11: 169

ERGEBNISSE DER NT-PCB MESSUNGEN CUPC-PIGMENTE ALS QUELLE



- Auch keine relevanten Funde für CuPC als Quelle (hochchlorierte PCB-Kongenere)
- **Pestizide** nicht getestet, da in Europa nicht mehr verwendet bzw. Aufbrauchsfrist
- Teilweise unspezifische Funde, die wir gerne in der Arbeitsgruppe besprechen:
 - Scheibenwischerblatt: 45 ppb PCB-11 (?)
 - PY 14: PCB-206 mit 533 ppb auf.

ERGEBNISSE DER NT-PCB MESSUNGEN 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

ERGEBNISSE DER NT-PCB MESSUNGEN
TINTENKONZENTRATE & DE-INKING SCHLAMM



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

ERGEBNISSE DER NT-PCB MESSUNGEN
GEFÄRBTE/BEDRUCKTE PAPIER, PAPPE UND KARTONAGEN



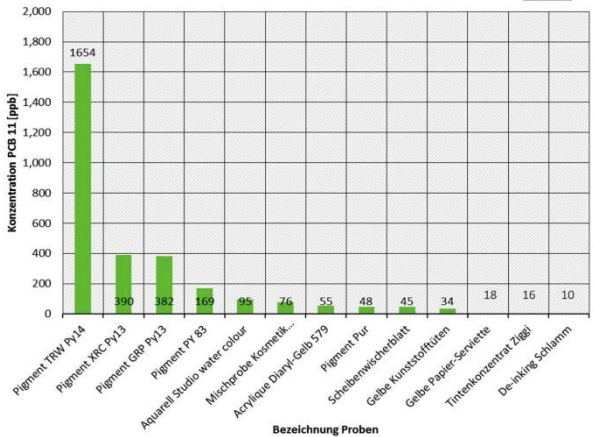
IVV- Probennum- mer	Probenbeschreibung	Abbildung	Relevante Funde (Kongener & Konzentration in ppb)
#16881	Mischprobe gelb bedruckte Papiere		keine
#16880	Gelbe Papierserviette		PCB 11: 18

ERGEBNISSE DER NT-PCB MESSUNGEN
PLASTIKTÜTEN



IVV- Proben- numm- er	Probenbeschreibung	Abbildung	Relevante Funde (Kongener & Konzentration in ppb)
#16856	Gelb bedruckte bzw. gefärbte Kunststoffplastiktüten		PCB 11: 34

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE



ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

- Relativ hohe PCB-Konzentrationen wurden in **diarylidbasierten Pigmenten** bestimmt, mit Konzentrationen von bis zu 1,6 ppm 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. → Verdünnungseffekt
 - Auch in **De-Inking-Schlamm** wurde eine geringe Belastung mit PCB-11 nachgewiesen.
 - Das **Vorkommen von PCB-11 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“ zu 1,6 ppm betragen (PCB-11 in Pigment PY 14).
- **Daher kann durch die vorgestellten Projektergebnisse geschlossen werden, dass auch in Deutschland PCB-11 in Pigmenten eine Eintragsquelle für unbeabsichtigt-hergestellte PCB darstellt.**

RELEVANZ AUS ABFALL- BZW. PRODUKTECHNISCHER SICHT

- Alle hier berichteten Konzentrationen liegen deutlich (max. 1,6 mg/kg) unter dem Konzentrationsgrenzwert aus **Anhang IV der POP-VO** → liegen also weit unter abfallrechtlich relevanten Konzentrationen.
- "Kleine" Rechnung (nur für De-inking Schlämme möglich, da hier ein Abfallstrom eindeutig benannt werden kann und nicht nur ein Teil (gelb-gefärbt/bedruckt) betroffen ist):

	Schlüssel	Menge in t	Belastete Menge in kg
De-Inking Schlämme	03 03 05	747000	7.47

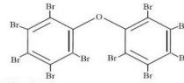
- Für PCB ist in **Anhang I der POP-Verordnung** keine Konzentrationsgrenze für unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen definiert. Demnach dürfen streng genommen keine PCB, unabhängig von der Konzentration, in Erzeugnissen vorkommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

- Im Gegensatz dazu konnten andere in der Literatur genannten Eintragsquellen nicht bestätigt werden.
 - CuPC: In der Mehrzahl an Erzeugnissen wie Modelliermasse, Tintenkonzentrat, De-Inking-Schlamm, einer Pigmentmischprobe und Kosmetik kein PCB nachgewiesen worden. Ausnahme bildet hier erneut ein Pigment: PY 14 weist eine Belastung von PCB-206 mit 533 ppb auf.
 - Chlorophenylsilane
 - Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid
 - Chlorierte Paraffine

2.2: DECABDE

HINTERGRUND – DECABROMDIPHENYLETHER



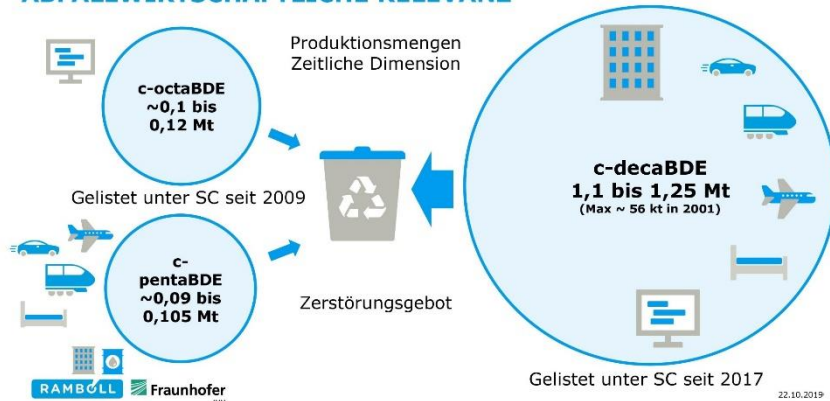
- DecaBDE zu den PBDE (Polybromierte Diphenylether; **additive Flammenschutzmittel**)
- PBDE seit den 1950ern** weite Verbreitung als **kommerzielle technische PBDE-Gemische**: c-PentaBDE, c-OctaBDE und **c-DecaBDE**
- Bromierte Flammenschutzmittel (BFR) können in einer Vielzahl von Erzeugnissen eingesetzt werden, um diese schwer entflammbar zu machen.
- Verwendung überwiegend in **Kunststoffen und Textilien** und damit insbesondere in elektrischen und elektronischen Geräten, Fahrzeugen und im Baubereich
- DecaBDE wurde in der SC COP 8 in Anhang A (Eliminierung) gelistet → Aufnahme in EU POP-Verordnung
- Anhänge I, IV und V der POP-Verordnung
 - Konsequenzen für die Entsorgung DecaBDE-haltiger Abfälle, einschließlich Notwendigkeit für abfallrechtlich relevante Grenzwerte
- Vorkommen insbesondere in der Automobil-, Elektronik- und Bauindustrie sowie bei der Herstellung von Möbeln/Textilien und daher in Abfällen hieraus
- DecaBDE**, wird zu niedriger bromierten toxischen POP-BDE abgebaut, einschließlich HexaBDE, HeptaBDE, PentaBDE und TetraBDE.

ZUSAMMENSETZUNG KOMMERZIELLER PBDE-GEMISCHE

kommerzielle PBDE-Gemische	PBDE-Kongenerengruppen und Gehalte ¹						
	tetraBDE	pentaBDE	hexaBDE	heptaBDE	octaBDE	nonaBDE	decaBDE
	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
	C ₁₂ H ₆ Br ₂ O	C ₁₂ H ₅ Br ₃ O	C ₁₂ H ₄ Br ₄ O	C ₁₂ H ₃ Br ₅ O	C ₁₂ H ₂ Br ₆ O	C ₁₂ HBr ₇ O	C ₁₂ Br ₈ O
	CAS: 40088-47-9	CAS: 32534-81-9	CAS: 36483-60-0	CAS: 68928-80-3	CAS: 32536-52-0	CAS: 437701-79-6	CAS: 1163-19-5
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%

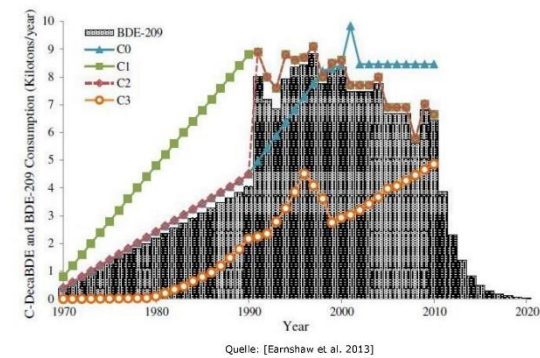
¹ Übersetzt aus Canada ENV 2006

KUMULIERTE GLOBALE PRODUKTION (1970 BIS 2005) UND ABFALLWIRTSCHAFTLICHE RELEVANZ



GESCHÄTZTER HISTORISCHER EUROPÄISCHER DECABDE-VERBRAUCH

- EU Verbrauch ca. 14% Weltmarkt
- Szenario C2 realistisch basierend auf BSEF Daten
- Keine spezifischen Daten für den Deutschen Markt



VERWENDUNG DECABDE

- Weltweit bis zu etwa 90 % des c-DecaBDE in **Kunststoff**, hier vor allem **in den Bereichen Elektronik, Fahrzeuge und Bau**
- Der Rest in beschichteten **Textilien**, Polstermöbeln und Matratzen
- Auswahl der (Abfall-)relevanten Vorkommen:

1. Elektro(nik)altgeräten (EAG)
2. Altfahrzeuge (ELV)
3. Bausektor
4. Textilsektor



BEREICH EAG - KONZENTRATION

- Literaturwerte zwischen 0 und 237.000 mg/kg
- Messwerte Forschungsvorhaben:

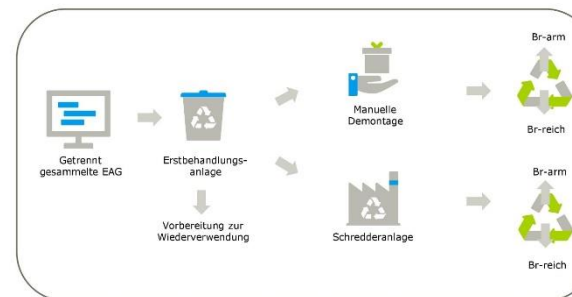
Nummer	Elektroaltgeräte	BDE209 mg/kg
#16692-1	Telefone	6,0
#16692-2	Telefone	4,4
#16693-1	Computer /Docking Stations	4,0
#16693-2	Computer /Docking Stations	4,6
#16694-1	Kleingeräte (heiß)	2056
#16694-2	Kleingeräte (heiß)	846
#16695-1	Unterhaltungselektronik	1951
#16695-2	Unterhaltungselektronik	1306
#16696-1	Drucker/Scanner/Kopierer	41,6
#16696-2	Drucker/Scanner/Kopierer	9,0
#16697-1	Werkzeuge	22,5
#16697-2	Werkzeuge	20,1

Nummer	Schredder aus der EAG-verwertung	BDE209 mg/kg	Br (RFA) mg/kg
#17199	Input Recyclingverfahren (Kunststoffe aus Haushaltskleingeräten)	734	2500
#17200	Nebenprodukt des Recyclingverfahrens zur Entsorgung (Sinkfraktion; „Br-reiche Fraktion“)	1376	5800
#17201	Mischprobe der Recyclingprodukte („Br-arme Fraktion“; Kunststoffrecyclate ABS, PS)	219	740

BEREICH EAG - KONZENTRATION

- Folgerungen aus Ergebnissen der Messwerte:**
 - Kleingeräte, die heiß werden, & Geräte der Unterhaltungselektronik: hohe Konz. (oft > 1000 mg/kg)
 - Kunststoffe aus anderen EAG: durchgängig deutlich < 100 mg/kg
 - Trennungsvorgänge in Recyclingprozessen, wie z.B. hier Dichtentrennung, grundsätzlich geeignet, DecaBDE-haltige (und allgemein BFR-haltige) Kunststoffe in Recyclingprozessen bis zu einem gewissen Grad zu separieren
- Ermittelter Median DecaBDE: 610 mg/kg** (Grundlage: Literaturwerte und Messeergebnisse Forschungsvorhaben; Maximalwerte bei Konzentrationsbereichen; keine Berücksichtigung von „Nicht-Nachweisen“)

BEREICH EAG - ABFALLBEHANDLUNG



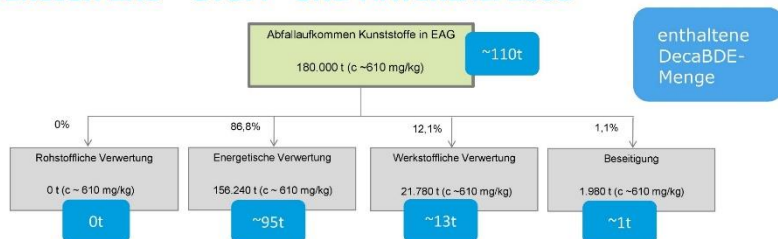
Abtrennung wissensbasiert
(z.B. Negativlisten für Br-haltige Komponenten)

Situation in DE ?

Abtrennung automatisiert
(z.B. nach CENELEC TS 50625 2016; >/< 2000 mg/kg Br; optisch oder nach Dichte)

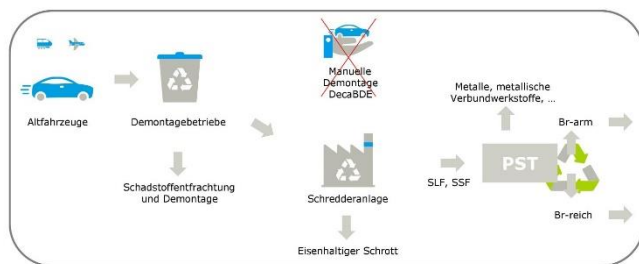
* Einschließlich nicht getrennt gesammelter EAG

BEREICH EAG – STOFF- UND MATERIALFLUSS



- Großteil DecaBDE (95t) zerstört
- Nicht unerheblicher Anteil nicht zerstört (recycelt (**13 t**) oder potentiell deponiert (1t Beseitigung))
- Je nach dem Grad der Abtrennung liegt der nicht zerstörte Anteil niedriger (bei hypothetischer DecaBDE Konzentration von 19 mg/kg in den Recyclaten (aus [Andersson et al. 2019]) würde der nicht zerstörte Anteil in der werkstofflichen Verwertung lediglich ca. **0,4 t** betragen).

BEREICH ELV - ABFALLBEHANDLUNG



Anteil PST in DE ?
Br-reiche Fraktionen können potentiell zerstört werden (z.B. in thermischer Verwertung oder rohstofflich als Reduktionsmittel in Hochöfen)

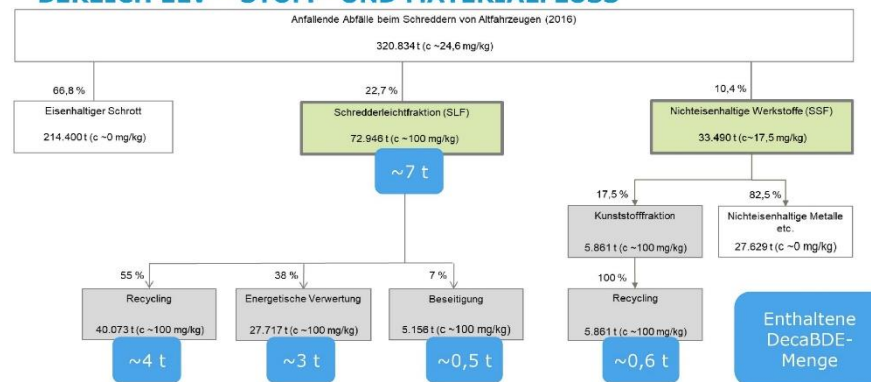
BEREICH ELV - KONZENTRATION

- In der Literatur gefundene DecaBDE-Konzentrationen in ASR betragen gewöhnlich zwischen 2 und 410 mg/kg (max. bis zu 3.915 mg/kg).
- Die höchsten Konzentrationen findet man vor allem in Sitzbezügen, welche zu Teilen in den 1990er Jahren hergestellt wurden.
- Messwerte dieses Forschungsvorhaben (in u.g. Berechnung eingeschlossen; weitere Messergebnisse: siehe auch Ergebnisse Textilien) :

Nummer	Schredder aus der ELV-verwertung	BDE209 mg/kg	Br (RFA) mg/kg
#17228	ELV Schredder, Shredderleichtfraktion Mischprobe	12	800

- Der gemessene Wert liegt eher im unteren Bereich der Literaturwerte.
- Er bestätigt jedoch, dass DecaBDE in aktuell anfallenden Schredderleichtfraktionen aus der Altautoverwertung enthalten ist.
- **Ermittelter Median DecaBDE: 100 mg/kg** (Mittelwerte; Maximalwerte bei Konzentrationsbereichen)

BEREICH ELV – STOFF- UND MATERIALFLUSS



~3 t zerstört
Erheblicher Anteil nicht zerstört, da recycelt (4t). Weitere Anteile potentiell nicht zerstört da möglicherweise deponiert (Beseitigung) (0,5t)

BEREICH BAU

- Keine konkreten Daten zu verwendeten Mengen verfügbar. Schätzungen zufolge wurden möglicherweise ca. 20% des in der EU verwendeten DecaBDE im Bausektor verwendet.
- DecaBDE wird z.B. in Kunststoffen für Wand- und Dachpaneelen, Bodenfliesen, Rohre, Lampenhalter, Schalter, Kabel, Teppiche, in Baufolien, Dämmstoffen, Dichtungen und Klebstoffen, Beschichtungen, Isolierungen und Epoxidharzen verwendet.
- Laut der Abfallrahmenrichtlinie soll die Vorbereitung zur Wiederverwendung, des Recyclings und die sonstige stoffliche Verwertung von nicht-gefährlichen Bau- und Abbruchabfällen auf mindestens 70 Gew.-% erhöht werden.
- Viele Kunststoffe im Bauabfall werden oft unspezifisch gesammelt und in der Regel deponiert oder verbrannt.
- PBDE-haltige Abfälle aus dem Bauwesen mit Kunststoffen aus den relevanten Verwendungszeiträumen (seit den 1970er Jahren; Hauptverwendung in der EU 1990 bis 2010) werden aus Abbruch und Sanierung insbesondere in der Zukunft anfallen).

BEREICH BAU - FAZIT

- Trotz vermutlich erheblicher Verwendung von DecaBDE im Bausektor (v.a. 1990 bis 2010) mangelnde Datenlage → Keine Materialfluss erstellt
- Trend: Vermehrt werkstoffliches Recycling von Kunststoffen aus Bauabfällen
- Identifizierung und Separierung PBDE-haltiger Kunststoffe als Zukunftsaufgabe
- Wissensbasiert oder unter Übertragung von Verfahren aus EAG und ELV Behandlung

BEREICH BAU - KONZENTRATIONEN

- Literaturwerte zumeist nur aus Datenblättern von Herstellern (1 bis 50%)
- Messwerte dieses Forschungsvorhabens:

IVV-Probennummer	Bauabfälle	BDE209 (GC/HRMS) mg/kg	Br (RFA) mg/kg
#16908	Heizungsrohrkaschierung	0,0	< 5
#16909	PE-Schlauch, Gummidichtung	0,0	28
#16910	PU-Isolierung	0,0	110
#16911	Rohre	< 1	7750
#16912	Baufolie weiß	0,0	< 5

- Teilweise hohe Br-Konzentration; DecaBDE nicht relevant
- Bauabfallkunststoffe von Abrissarbeiten aus Baujahr 1980 bis 1990
- Hauptverwendungszeitraum DecaBDE: 1990 – 2010 (Eearnshaw et al. 2013)
- Erklärung für niedrige Konzentrationen (Verwendungszeitraum) ?

BEREICH TEXTILIEN UND MÖBEL - KONZENTRATIONEN

- Literaturwerte sehr inhomogen (0 bis 27.000 mg/kg); Höchste Konzentrationen in Sitzbezügen von Autos aus den 1990er Jahren
- Messwerte dieses Forschungsvorhabens:

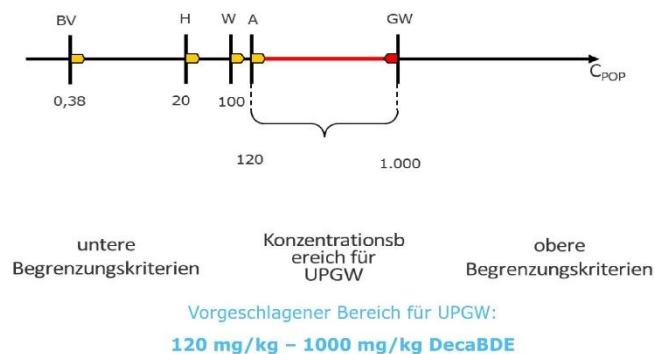
IVV-Probennummer	Textilien aus Altfahrzeugen und Zugsitzen zur Entsorgung	BDE209 (GC/HRMS) in mg/kg	Br (RFA) in mg/kg
#17231	Mischprobe aus Sitztextilien europäischer Autohersteller	< 0,1	1-45
#17232	Mischprobe aus Sitztextilien asiatischer Autohersteller	< 0,1	2-650
#17233	Mischprobe aus Sitztextilien amerikanischer Autohersteller	3,8	6-1033
#17525	ICE Sitzbezüge (Mischprobe: Kopfkissenbezüge, Armlehnen textil, Rückenlehnenbezug, Sitzpolster)	0,3	50-150
#17529	ICE T Sitzbanktextil Speisewagen	14,2	28950
#17531	ICE 3 Sitzpolster 1. Klasse (Bromgehalt)	3,7	12790

- Teilweise hohe Br-Konzentration
- DecaBDE < BG oder niedrigen Konzentrationen (<15 mg/kg)

BEREICH TEXTILIEN UND MÖBEL - ABFALLBEHANDLUNG

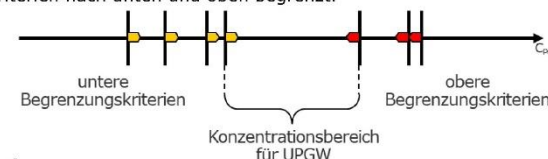
- Analog zu anderen Flammenschutzmitteln wurde DecaBDE in Deutschland insbesondere im Fahrzeugbereich sowie im institutionellen Bereich in Versammlungsstätten eingesetzt wurde
- Textilien in Altfahrzeugen werden im Rahmen der Altfahrzeugverwertung insbesondere als Bestandteil der Schredderleichtfraktion behandelt
- Für brandgeschützte Textilien aus dem institutionellen Bereich (Polsterstoffe, Vorhänge, etc. in Orten wie Theatern, Konzertsälen, Schulen, etc.) gibt es keine Daten über Verwendungsmengen. Verwendung wurden bereits um 2014 weitgehend eingestellt (SVHC seit 2012). Produktlebensdauer ca. 10 Jahre.
- Solche Textilien aus dem institutionellen Bereich werden i.d.R. als Sperrmüll (Abfallschlüssel 200307) oder gemischte Siedlungsabfälle (Abfallschlüssel 200301) behandelt.
- Annahme: Großteils thermische Verwertung und folglich Zerstörung des DecaBDE
- Mengenrelevanz von nicht zerstörtem DecaBDE wird als gering eingeschätzt.

EMPFEHLUNGSBEREICH FÜR UPGW



METHODIK DER EMPFEHLUNG FÜR GRENZWERTE

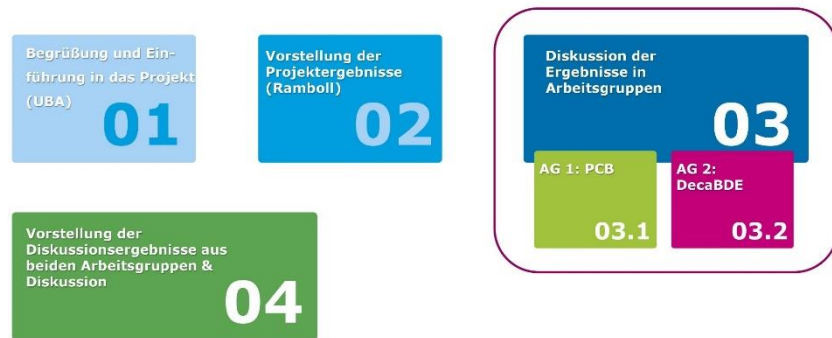
- Typische Konzentrationen der relevanten Abfallfraktionen und Produktkategorien sowie die Abfallmengen werden verwendet, um für mögliche unterschiedliche Szenarien die betroffenen Abfallmengen abzuleiten.
- Für die Entwicklung der Szenarien werden potenzielle UPGW definiert und anhand der unteren Begrenzungskriterien 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.
- Konzentrationsbereich eines möglichen Grenzwerts für DecaBDE wird anhand verschiedener Kriterien nach unten und oben begrenzt.



EMPFEHLUNGEN FÜR ENTSORGUNGSWEGE FÜR DECABDE

- Erhöhung der Anstrengungen zur Trennung von DecaBDE-haltigen EAG und ELV Kunststoffen-Komponenten/Partikeln vor und nach Zerkleinerungsprozessen:
 - durch mehr Wissen über die DecaBDE-haltigen Komponenten oder
 - durch bessere Identifikation und Trennungsprozesse (z.B. Post Shredder Treatment nach SdT; CreaSolv®; ...)
 - durch eine flächendeckende Umsetzung von Identifizierung und Trennung nach SdT
 - möglicherweise durch eine Anpassung des CENELEC Standards auf einen niedrigeren Schwellenwert (z.B. 1.000 mg/kg Brom)?
- Mögliche Exportrestriktionen für EAG und ELV (und resultierende Abfälle) in Länder ohne angemessene Entsorgungs- und Verwertungseinrichtungen
- Untersuchung der Möglichkeiten zur Identifizierung und Trennung von DecaBDE- und anderen POP-BDE-haltigen Kunststoffbauabfällen, um entsprechende Fortschritte bei der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen aus dem Bauwesen zu erzielen (es gelten analoge Überlegungen zu EAG und ELV).

DISKUSSION DER ERGEBNISSE IN ARBEITSGRUPPEN



AG 1: PCB

VORGEHENSWEISE WORKSHOP

- Der Workshop...
- ... findet in zwei thematischen Gruppen statt (ein Gruppenwechsel ist nicht angedacht)
- ... soll interaktiv sein, d.h. die große DecaBDE-Gruppe teilt sich in 3-4 Gruppen ein (möglichst gemischt zwischen Industrie/Verbänden und UBA/BMU), wobei jede Gruppe einen Berichterstatter benennt.
- ... bzw. die wesentlichen Diskussionsergebnisse sollen auf den ausgeteilten Zetteln festgehalten werden. Dies geschieht auch durch den Berichterstatter.
- ... die wesentlichen Diskussionsergebnisse werden durch den Berichterstatter in der abschließenden gemeinsamen Diskussionsrunde vorgestellt und diskutiert.
- ... muss zu keinem einstimmigen Ergebnis führen.

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?

Diskussion/Antworten:

SYNTHESE VON DIARYL-PIGMENTEN

1. In welchem Schritt der Synthese können PCB-11 entstehen? (Verunreinigung der Edukte/Lösungsmittel, während der Synthese durch Abbau)

Diskussion/Antworten:



22.10.2019 81

SYNTHESE VON DIARYL-PIGMENTEN

3. Kann PCB-11 in einem (weiteren) Aufreinigungsschritt abgetrennt werden? Wird das bereits getan?

Diskussion/Antworten:



22.10.2019 83

SYNTHESE VON DIARYL-PIGMENTEN

2. Wird aktuell in der industriellen Praxis die Entstehung von PCB-11 betrachtet bzw. routinemäßig erfasst? (siehe hierzu auch ISO Norm 787-282: Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe - Teil 28: Bestimmung des Gesamtgehalts an polychlorierten Biphenylen in organischen Pigmenten durch Auflösung, Reinigung und GC/MS)

Diskussion/Antworten:



22.10.2019 82

SYNTHESE VON DIARYL-PIGMENTEN

4. Können chlorierte Diarylpigmente ersetzt werden? Es gibt methylierte (nicht chlorierte) Alternativen.

Diskussion/Antworten:



22.10.2019 84

SYNTHESE VON DIARYL-PIGMENTEN

5. Welche BAT/BREF-Empfehlungen könnten möglicherweise gegeben werden um den PCB-Gehalt von betroffenen Pigmenten zu minimieren?

Diskussion/Antworten:

SYNTHESE VON DIARYL-PIGMENTEN

6. Wie sieht die Produktion der Pigmente innerhalb und außerhalb von Europa aus? Welche Rolle spielen Importe?

Diskussion/Antworten:

AG 2: DECABDE

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)?

Diskussion/Antworten:

2. Sollte der Grenzwert für DecaBDE alleine oder für die Summe der „POP-BDE“ festgelegt werden)?

Diskussion/Antworten:

3. Stehen geeignete Messmethoden zur Verfügung, um eine wirtschaftlich und technisch machbare Implementierung der vorgeschlagenen Grenzwerte sicherzustellen?

Diskussion/Antworten:



22.10.2019 89

4. Wie kann ein Grenzwert unter 1.000 mg/kg umgesetzt werden, solange möglicherweise keine validierten Messmethoden zur Verfügung stehen?

Diskussion/Antworten:



22.10.2019 90

5. 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 Brom-haltigen Kunststoffe unterzogen werden?

Diskussion/Antworten:



22.10.2019 91



22.10.2019 92

**THANK YOU
FOR YOUR ATTENTION**

**VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT
UND WERTVOLLEN BEITRÄGE!**

A.5.2 Tagesordnung

Anmerkung: Während des Workshops wurde die Agenda leicht angepasst. Nach der Vorstellung der Projektergebnisse folgte zunächst eine Diskussion mit allen Teilnehmern, bevor die Agenda wie geplant (mit angepassten Zeiten) mit der Diskussion der Ergebnisse in getrennten Arbeitsgruppen fortgesetzt wurde.



Tagesordnung

Abschlussworkshop zur Untersuchung von Abfällen auf das Vorkommen von nicht-technischen PCB-Kongeneren und DecaBDE am 22.10.2019 von 10 bis 16 Uhr in Berlin		
Veranstaltet von Umweltbundesamt, Ramboll & Fraunhofer IVV- Institut		
Uhrzeit	Tagesordnungspunkt	Wer?
10:00-11:00 Uhr	Begrüßung und Einführung in das Projekt Vorstellung der Projektergebnisse: <ul style="list-style-type: none"> nicht-technische PCB DecaBDE 	UBA & Ramboll
11:00 - 13:00 Uhr	Diskussion der Ergebnisse in getrennten Arbeitsgruppen	
	Arbeitsgruppe 1: DecaBDE Diskussion <ul style="list-style-type: none"> DecaBDE-Vorkommen in relevanten Abfallströmen (Ramboll) Vorschläge für abfallrelevante Grenzwerte für Anhang IV der EU POP-Verordnung Empfehlungen zur umweltgerechten Entsorgung DecaBDE-haltiger Abfälle 	Arbeitsgruppe 2: Nicht-technische PCB Diskussion: <ul style="list-style-type: none"> Relevanz der Funde in Bezug zu Abfällen Relevanz der Funde in Bezug auf Erzeugnisse
13:00 - 14:00 Uhr	Mittagessen (hierfür ist in der BMU-Kantine ein Tisch reserviert, Selbstzahler*in)	
14:00 - 16:00 Uhr	Vorstellung der Diskussionsergebnisse aus beiden Arbeitsgruppen und abschließende Diskussion	Ramboll & Teilnehmer
16 Uhr	Ende	

A.5.3 Teilnehmende Institutionen

Institution

ACEA (Europäischer Verband der Automobilhersteller)

ALBA Electronics Recycling GmbH

BEC Becker Elektrorecycling GmbH

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Bundesverband der Deutschen Entsorgungs-, Wasser- und Rohstoffwirtschaft e.V.

Institution

Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V. - Fachverband Sonderabfallwirtschaft

Bundesvereinigung Deutscher Stahlrecycling- und Entsorgungsunternehmen e.V.

Electrocycling GmbH

Fraunhofer IVV

Heubach GmbH

Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt

Ministerium für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz

Ramboll Deutschland GmbH

TSR Recycling GmbH & Co. KG

Umweltbundesamt

Verband Deutscher Metallhändler e.V.

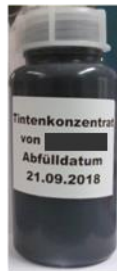
B Probenbeschaffung

B.1 PCB-Probenbeschaffung

Druckertinte

Die Druckertintenprobe wurde als Tintenkonzentrat von einem etablierten nordbayerischen Recycler von Druckerkartuschen bezogen, der Kartuschen aus ganz Deutschland aufbereitet.

Abbildung 19: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Tintenkonzentrat.


IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16689	Tintenkonzentrat	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Toner

Eine Tonerprobe wurde aus ausgedienten gelben Tonerkartuschen des Fraunhofer IVV gewonnen. Dazu wurde eine Kartusche eröffnet und Tonerpigmente wurden aus der Restbefüllung beprobt. Der Hersteller ezeichnet die Toner: TN-324Y gelb.

Abbildung 20: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Toner (gelb).

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16861	Toner, gelb	





Quelle: RAMBOLL/IVV

Pigmente

Pigmente wurden aus Rückstellproben umfangreicher Fraunhofer IVV Kundenaufträge gewonnen (aus den Jahren 2015-18). Nach einem Vorscreening auf flüchtige chlorierte Verbindungen (HS-GC-MS, hier nicht berichtet) wurden fünf farbsortierte Mischproben erstellt

Weitere 4 Pigmentproben wurden von einem italienischen Handelsunternehmen bezogen, das den europäischen Markt im online-Handle bedient.

Abbildung 21: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Pigmentproben.





IVV- Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16858	Pigmentmischprobe gelb/orange (IVV Bestand)	
#16859	Pigmentmischprobe blau (IVV Bestand)	
#16862	Pigmentmischprobe gelb, thermisch belastet (IVV Bestand)	
#16860	Pigmentmischprobe rot (IVV Bestand)	
#16863	Pigmentmischprobe rot, thermisch belastet (IVV Bestand)	
#17114	Pigment PY 13 (GRP)	
#17115	Pigment PY 13 (XRC)	
#17116	Pigment PY 14	
#17117	Pigment PY 83	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Kosmetische Erzeugnisse

Für kosmetische Erzeugnisse wurden aus dem Bestand der IVV Mitarbeiter und ihrer Familien, gelbe, rote und schwarze Erzeugnisse gesammelt und zu vier farbsortierten Mischproben zusammengefasst.

Abbildung 22: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus kosmetischen Erzeugnissen.

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16865	Mischprobe Kosmetik gelb	
#16866	Mischprobe Kosmetik rot	
#16867	Mischprobe Kosmetik schwarz	
#16868	Mischprobe Kosmetik grün/blau	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Künstlerbedarf

Fünf Proben aus der Kategorie Künstlerbedarf wurden ebenfalls nach Recherche über Inhaltstoffe (PY Pigmente) im Online-Handel erstanden und einzeln untersucht.

Abbildung 23: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Künstlerbedarf

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16819	Studien Ölfarbe, indischgelb 240, Pigment PY42, PY3	
#16820	Pastellkreide, Indischgelb	
#16821	Professional Water Colour, Indischgelb	
#16822	Aquarell Studio watercolour, 204, indischgelb	
#16823	Pigment Pur, Indian Yellow, 517, Pigment PY 1, PY 83	
#16824	Acrylique, Diaryl-Gelb 579, Pigment PY 83	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Plastiktüten, PVC, HDPE

Gelb bedruckte bzw. gefärbte Kunststoffplastiktüten wurden als gleichgewichtete Mischprobe aus Einkaufstüten, Müllbeuteln und Umverpackungstüten gewonnen.

Abbildung 24: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Plastiktüten, PVC, HDPE.


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

Quelle: RAMBOLL/IVV

Druckerfarbe, Toner, Pigmente

Die Probe zu Druckerfarben, Toner und Pigmenten wurde als ein weiteres Tintenkonzentrat von dem bereits oben erwähnten etablierten nordbayerischen Recycler von Druckerkartuschen bezogen, der Kartuschen aus ganz Deutschland aufbereitet.

Abbildung 25: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Druckerfarbe, Toner, Pigmente

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16690	Tintenkonzentrat	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Fingerfarben, Polymere und Füllmaterial, Mörtel, und Modelliermasse

Hier wurden zwei Mischproben generiert, eine aus härtenden und eine aus nicht-härtenden Modellermassen.

Abbildung 26: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Fingerfarben, Polymere und Füllmaterial, Mörtel, und Modelliermasse

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16930	Mischprobe aus nicht-härtenden Modellermassen	
#16929	Mischprobe aus härtenden Modellermassen	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Gelb bedruckte Zeitungsseiten

Zwei Proben bedruckter Papiererzeugnisse wurden gewonnen, eine gelb bedruckte Papierserviette sowie eine Mischprobe aus 50 gelb bedruckten Papieren aus Zeitschriften, Magazinen, Katalogen und Werbeprospekten.

Abbildung 27: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus gelbgedruckten Zeitungsseiten.


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

Quelle: RAMBOLL/IVV

De-inking-Schlämme

Eine repräsentative De-inking Schlammprobe wurde von einer norddeutschen Papierfabrik geordert.

Abbildung 28: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus De-inking Schlämmen.

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16811	De-inking Schlamm	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Phenylbasierte Silikonschläuche, die für Peristaltikpumpen verwendet werden

Fünf Peristaltikpumpenschläuche wurden im Laborfachhandel gekauft und zu zwei Mischproben vereinigt.

Abbildung 29: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus phenylbasierten Silikonschläuchen.

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16914	Mischprobe Tygon, PVC	
#17094	Silikonschlauch Labor	
#16915	Mischprobe Pharmaperistaltikpumpe	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Phenylbasierte Silikonkleber, Silikondichtungsmasse

Zwei Phenylbasierte Silikondichtungsmassen wurden im ortansässigen Baumarkt gekauft und nach positiver Prüfung auf Chlor mittels Röntgenfluoreszenzanalyse einzeln der Analytik zugeführt.

Abbildung 30: Probennummer und Probenbeschreibung der Proben aus phenylbasierten Silikondichtungsmassen.

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#17086	Sanitärsilikon (11 ppm Cl)	
#17091	Montagekleber auf Silikonbasis (75 ppm Cl)	

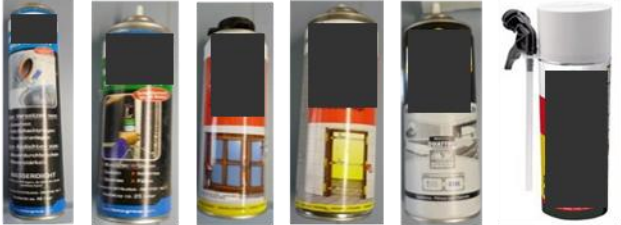



Quelle: RAMBOLL/IVV

PU-Schaum

PU-Schäume wurden bei einer öffentlichen Abfall-Annahmestelle im Freisinger Umland beprobt und mengengleichen Anteilen zu einer Mischprobe vereinigt.

Zusätzlich wurde eine PU-Schaum-Dämmplatte, eine PU-Isolierungsschaummatte und ein PU-Spülschwamm erworben und jeweils als Einzelprobe der Analytik zugeführt.

Abbildung 31: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus PU-Schäumen.

IVV- Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16953	PU-Schaum Mischprobe	
#16954	PU- Isolierungsschaummatte	
#16955	PU-Hartschaum (PU/PIR)	
#16956	PU-Spülschwamm	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Gummidichtungen

Im Bereich Gummidichtungen wurden vier verschiedene Gummidichtungen zu einer Mischprobe vereint und ein Kfz-Scheibenwischer als Einzelprobe der Analyse zugeführt.

Abbildung 32: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Gummidichtungen.

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16995	HT Dichtring DN 110	
#16996	Rohr-Dichtmanschette	
#16997	O-Ringe	
#16998	Dichtscheibe Sanitär	
#16999	Einzelprobe Scheibenwischerblatt	
#17134	Gummischlauch Labor rot	







Quelle: RAMBOLL/IVV

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

Silikonmaterialien mit Anteilen von Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid wurden nach Literaturrecherche in verschiedensten Silikonprodukten verwendet. Ein Silikon-Babyschnuller wurde als Einzelprobe analysiert, aus einem Silikon-Backofen-Handschuh, einem Smartphone Anti-Rutsch-Pad, einem Uhrband aus Silikon, Ohrstöpseln aus Silikon für Audio Kopfhörer und Fernbedienung Tasten aus Silikon wurde eine Mischprobe generiert.

Schließlich analysiert wurden zwei Proben.

Abbildung 33: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Silikonmaterialien mit Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#17133	Babyschnuller	
#17132	Silikon-Backofen-Handschuh	
#17130	Smartphone Anti-Rutsch-Pad	
#17128	Uhrband Silikon	
#17129	Ohrstöpsel Silikon für Audio Kopfhörer	
#17131	Fernbedienung Tasten aus Silikon	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Tabelle 11: Ergebnisse der PCB-Messungen in verschiedenen (Konsum)-Produkten.

Substanz	De-inking	Tintenkonzentration at Ziggi	Tintenkonzentration at Nesta	Kosmetik gelb*	Kosmetik rot*	Kosmetik schwarz*	Kosmetik grün/blau*	Gelbe Papier-serviette	Gelbe Papiere	Gelbe Kunststofftüten	Ölfarbe, Pigment PY42, PY3	Pastellkreide, Indisch-gelb	Professional Water Colour	Aquarell Studio water colour
	#16811	#16689	#16690	#16865	#16866	#16867	#16868	#16880	#16881	#16856	#16819	#16820	#16821	#16822
ppb Kongenerere														
PCB-11	10	16	n.n.	n.a.	n.a.	76	n.n.	18	n.n.	34	n.n.	n.n.	n.n.	95
PCB-28	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-52	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-101	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-118	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	17	n.n.
PCB-153	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-138	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-180	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-206	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-208	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-209	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar (<5µg/kg), *: Mischprobe, °: Pigmentmischprobe

Quelle: RAMBOLL/IVV

Tabelle 12: Ergebnisse der PCB-Messungen in verschiedenen (Konsum)-Produkten.

Substanz	Pigment Pur	Acrylic Diaryl-Gelb 579	gelb/orange (IVV Bestand)°	blau (IVV Bestand)°	gelb, thermisch belastet°	rot, thermisch belastet°	rot (IVV Bestand)°	Toner, gelb	Scheibenwischer- blatt	PU-Schaum *	PU-Hartschaum (PU/PIR)	PU-Spül-schwamm	PU- Isolierschaum matte
	#16823	#16824	#16858	#16859	#16862	#16863	#16860	#16861	#16999	#16953	#16955	#16956	#16954
ppb Kongener													
PCB-11	48	55	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	45	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	332	94	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-52	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-101	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	180
PCB-118	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-153	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-138	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-180	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.

Substanz	Pigment Pur	Acrylique Diaryl-Gelb 579	gelb/ orange (IVV Bestand)°	blau (IVV Bestand)°	gelb, thermisch belastet°	rot, thermisch belastet°	rot (IVV Bestand)°	Toner, gelb	Scheibenwischer- blatt	PU-Schaum *	PU-Hartschaum (PU/PIR)	PU-Spül-schwamm	PU- Isolierungsschaum matte
PCB-206	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-208	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-209	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar (<5µg/kg), *: Mischprobe, °: Pigmentmischprobe

Quelle: RAMBOLL/IVV

Tabelle 13: Ergebnisse der PCB-Messungen in verschiedenen (Konsum)-Produkten.

Substanz	Pigment GRP Py13	Pigment XRC Py13	Pigment TRW Py14	Pigment Py83	Modellier-masse, nicht härtend	Modellier-masse, härtend	Gummi-schlauch Labor, rot	Sanitär-silikon	Silikon-Montage- kleber	Silokonschlauch h Labor	Silikonmischprobe	Peristaltikpumpsc häu-che Silikon
	#17114	#17115	#17116	#17117	#16930	#16929	#17134	#17086	#17091	#17094	#16914	#16915
ppb Kongener												
PCB-11	382	390	1654	169	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Substanz	Pigment GRP Py13	Pigment XRC Py13	Pigment TRW Py14	Pigment Py83	Modellier-masse, nicht härtend	Modellier-masse, härtend	Gummi-schlauch Labor, rot	Sanitär-silikon	Silikon-Montage- kleber	Silokonschlauch Labor	Silikonmischprobe	Peristaltikpumpsc hläuche Silikon
PCB-28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-52	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 50	n.n.	< 50	< 50	< 50	< 50
PCB-101	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 10	n.n.	< 10	< 10	< 10	< 10
PCB-118	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 10	n.n.	137	< 50	< 10	< 10
PCB-153	n.n.	38	274	n.n.	n.n.	n.n.	< 1000	n.n.	< 50	< 50	< 50	< 50
PCB-138	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 50	n.n.	< 50	< 50	< 50	< 50
PCB-180	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-206	n.n.	n.n.	533	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 200	< 200	< 200	< 200
PCB-208	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 200	< 200	< 200	< 200
PCB-209	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 200	< 200	< 200	< 200

n.n.: nicht nachweisbar (<5µg/kg), *: Mischprobe, °: Pigmentmischprobe

Quelle: RAMBOLL/IVV

Tabelle 14: Ergebnisse der PCB-Messungen in verschiedenen (Konsum)-Produkten.

Substanz	Silikon Baby-schnuller	Silikon Backhand-schuh	Silikon Anti-Rutsch.-Pad	Silikon Uhrband	Silikon n-Ear-Kopfhörer	Silikon Tasten Fernbedienung	HT Dichtring DN 110	Rohr-Dichtmanschette	O-Ringe	Dichtscheibe Sanitär
	#17133	#17132	#17130	#17128	#17129	#17131	#16995	#16996	#16997	#16998
ppb Kongener										
PCB-11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-52	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
PCB-101	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
PCB-118	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
PCB-153	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
PCB-138	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
PCB-180	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Substanz	Silion Baby-schnuller	Silikon Backhand-schuh	Silikon Anti-Rutsch.-Pad	Silikon Uhrband	Silikon n-Ear-Kopfhörer	Silikon Tasten Fernbedienung	HT Dichtring DN 110	Rohr-Dichtmanschette	O-Ringe	Dichtscheibe Sanitär
PCB-206	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200
PCB-208	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200
PCB-209	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200

n.n.: nicht nachweisbar (<5µg/kg), *: Mischprobe, °: Pigmentmischprobe

Quelle: RAMBOLL/IVV

B.2 DecaBDE-Probenbeschaffung

Folgender Zwischenstand bezüglich bereits getesteter Proben aus der DecaBDE-Probenvorschlagliste kann festgehalten werden: Einige Elektroaltgeräte wurden getestet (Telefon, Drucker, Computer /“Docking“ Stationen, Kleingeräte (heiß), Unterhaltungselektronik, Drucker/Scanner/Kopierer, Werkzeuge). Mischkunststoffe aus der Kleingeräteaufbereitung wurden vor und nach einem Trennungsprozess zur Abtrennung von flammenschutzmittelhaltigen Kunststoffen (Input, Sinkfraktion, Recyclat) untersucht. Die Sinkfraktion enthält aufkonzentrierte flammenschutzmittelhaltige Kunststoffe und weitere derzeit thermisch verwertete Kunststoffe.

Textilproben aus Zug- und Autositzen wurden untersucht (Proben aus ICE-Modellen der deutschen Bahn). Textilproben aus Flugzeugsitzen und von einem Theatervorhang wurden hingegen nicht überprüft (maximale Probenanzahl erreicht).

Bauabfälle wurden aus Kunststofffraktionen von Abbruchunternehmen gewonnen und beziehen sich auf Bauprojekte aus den Jahren 1980-1990. Sie enthalten Baufolien, Isolierungen, Rohre, Kunststoffkaschierungen. Neuprodukte (z.B. Dampfsperrfolien aus dem Baumarkt) wurden nicht untersucht, auch Klärschlamm wurde nicht getestet.

Elektroaltgeräte

Proben aus Elektroaltgerätekunststoffen wurden von zwei verschiedenen Quellen bezogen. Einerseits stellte das Umweltbundesamt Kunststoffproben aus einem vorhergehenden Projekt zur Verfügung. Bei diesen Proben wurden Doppelanalysen durchgeführt, da das Labor, das die ursprünglichen Analysen vorgenommen hatte, Homogenitätsprobleme kommuniziert hatte. Weitere Proben wurden von einem Aufbereiter von EAG Kunststoffen bereitgestellt. Hier wurde der Input für das Aufbereitungsverfahren, ein bromreiches Nebenprodukt zur Entsorgung und eine Mischprobe der Zielprodukte des Verfahrens bereitgestellt.

Tabelle 15: Probennummer und Probenbeschreibung der Elektroaltgeräte

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung
#16692	Telefone
#16693	Computer /Dock Stations
#16694	Kleingeräte (heiß)
#16695	Unterhaltungselektronik
#16696	Drucker/Scanner/Kopierer
#16697	Werkzeuge
#17199	Input Recyclingverfahren
#17200	Nebenprodukt zur Entsorgung (Sinkfraktion)
#17201	Mischprobe der Zielprodukte (Kunststoffrecyclate)

Quelle: RAMBOLL/IVV

Schredder aus der Altautoverarbeitung und der Elektroaltgeräteverwertung

Schredder aus der Altautoverarbeitung wurden von einem Großschredderbetreiber bereitgestellt, der auf der betreffenden Anlage nur Altautos schreddert und somit Proben ohne

Elektroaltgeräteanteil garantieren kann. Weiterhin wurden Teilproben aus diesem Input generiert

Eine weitere Schredderprobe wurde von einem bayerischen Schredderbetreiber zur Verfügung gestellt.

Tabelle 16: Probennummer und Probenbeschreibung der Schredder aus der Altautoverarbeitung

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung
#17199	Input Recyclingverfahren (Kunststoffe aus Haushaltskleingeräte)
#17200	Nebenprodukt des Recyclingverfahrens zur Entsorgung (Sinkfraktion)
#17201	Mischprobe der Recyclingprodukte (Kunststoffrecyclate ABS, PS)
#17228	ELV Schredder, Schredderleichtfraktion Mischprobe

Quelle: RAMBOLL/IVV

Bauabfälle

Bauabfälle wurden im Zuge einer Beprobung gewonnen, die bei einem regional aktiven bayerischen Entsorger durchgeführt wurde. Dazu wurden zunächst Bauabfallkunststoffe von Abrissarbeiten an Häusern mit Baujahr 1980 bis 1990 in einer Mulde gesammelt und aus diesen Abfällen verschiedene Kunststoffarten geklaubt.

Abbildung 34: Probennummer, Probenbeschreibung und Abbildung der Proben aus Bauabfällen

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung	Abbildung
#16908	Heizungsrohrkaschierung	
#16909	PE-Schlauch, Gummidichtung	
#16910	PU-Isolierung	
#16911	Rohre	
#16912	Baufolie weiß	

Quelle: RAMBOLL/IVV

Textilien Automotive und Bahn

Textilien aus Altfahrzeugen wurden bei regionalen Altfahrzeugverwertern gewonnen. Dazu wurden auf den jeweiligen Geländen Kraftfahrzeuge ausgewählt, und jeweils ein Textilquadrat von ca. 10 cm Kantenlänge aus dem Rücksitzbereich herausgeschnitten. Für jedes Fahrzeug wurde der Hersteller und die Region des Herstellers (Asien, Europa, USA) vermerkt. Die Proben wurden schließlich drei Mischproben zugeführt: 1) asiatische, 2) europäische und 3) amerikanische Hersteller.

Tabelle 17: Probennummer und Probenbeschreibung der Proben aus Textilien von Altfahrzeugen und Zügen

IVV-Probennummer	Probenbeschreibung
#17231	Mischprobe aus Sitztextilien europäischer Hersteller: Mercedes-Benz A-Klasse, Renault Kangoo, Seat Exeo, Alfa Romeo 147 JTD, Skoda Fabia
#17232	Mischprobe aus Sitztextilien asiatischer Hersteller: KIA Carnival, Mitsubishi GDI Shogun, Mitsubishi Colt (3x), Mazda 2
#17233	Mischprobe aus Sitztextilien amerikanischer Hersteller: Ford KA, Ford Focus, Ford Puma, Ford Mondeo (2x)

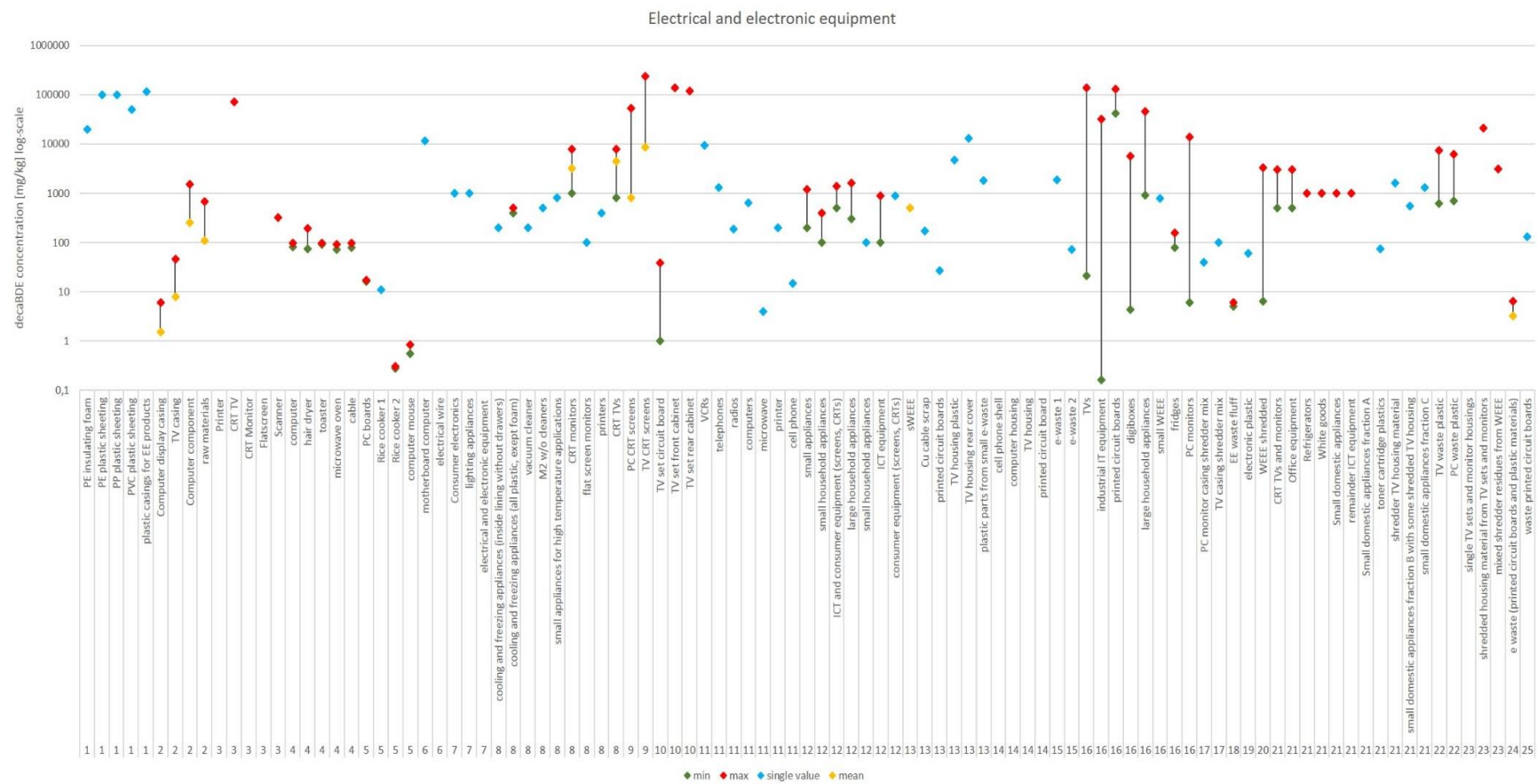
IVV-Probennummer	Probenbeschreibung
#17525	ICE Sitzbezüge (Mischprobe aus 5 Textilien: Kopfkissenbezüge, Armlehnentextil, Rückenlehnenbezug, Sitzpolster), Bromgehalte < 200 ppm (RFA)
#17529	ICE T Sitzbanktextil Speisewagen (Bromgehalt 2,9%, RFA)
#17531	ICE 3 Sitzpolster 1. Klasse (Bromgehalt 1,3%, RFA)

Quelle: RAMBOLL/IVV

C Konzentrationswerte

C.1 Konzentrationen für DecaBDE in EAG-Plastik

Abbildung 35: Die in (UNEP/CHW.13/INF/14 2017) berichteten Konzentrationen für DecaBDE in EAG-Plastik.



C.2 Konzentrationen PCB-Kongenere

Tabelle 18: Literatur zu unbeabsichtigt entstandenen PCB-Kongeneren in Pigmenten, Silikongummi, chlorierten Paraffinen, Herbiziden, Pestiziden und Fungiziden.

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
(Andersson et al. 2012)		PCB-28, PCB-52 und weitere		Papiertüten, Plastikkanister	Recyclingprozess des Rohmaterials	Mengenangaben zu teilweisen hohem Vorkommen von PCB-28 und PCB-52 in Papiertüten und Plastikkanistern sind im Paper dargestellt.
(Anezaki und Nakano 2014)	PY3, PY12, PY13, PY 14, PY17, PY 55, PY81, PY83, PY152, PY154, PR9, PR154, PR255, PO13, PO16, PO36, PV23, PV37, PG7, PG36	PCB-11, PCB-28, PCB-52, PCB-77, PCB-206, PCB-208, PCB-209 und weitere	PCB-11: 0,0070 (in PY154) - 9,4 mg/kg (in PO13) PCB-52: 8,2 (in PY 81) - 730 mg/kg (in PY81) PCB-77: 0,0021 (in PY83) - 1,1 mg/kg (in PO13) PCB-206: 0,0008 (in PG7) - 0,0025 mg/kg (in PG7) PCB-208: 0,0017 (in PG7) - 0,064 mg/kg (in PG7) PCB-209:	Zeitungen, Zeitschriften, Plastikprodukte	verschiedene gelb, orange, rot, blau, grün Pigmente: PY12, PY13, PY14, PY17, PY55, PY81, PY83, PY152, PY154 PO13, PO16, PO36 PR254, PV23 PG7, PB 36, PB15,	Detaillierte Darstellung der Konzentrationen der PCB-Kongenere in den verschiedenen Pigmenten befinden sich im Paper in den Tabellen 2, 3 und 4

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
			0,0019 (in PY3) - 2,3 mg/kg (in PG7)			
(Anezaki et al. 2015)	PR9, PR112, PR254, PR255 PV23, PV37,	PCB-11, PCB-28, PCB-52, PCB-77, PCB-209 und viele mehr	PCB-11: 0,0002 (in PR112) - 0,027 mg/kg (in PR254) PCB-28: 0,0002 (in PR9) - 0,0022 mg/kg (in PR9) PCB-52: 0,0029 (in PR112) - 0,32 mg/kg (in PR9) PCB-77: 0,0003 (in PR112) - 1,6 mg/kg (in PV37)	Handelsübliche Druckerfarben	verschiedene gelbe, rote, orange, violette, grün Pigmente:	Alle Messwerte liegen unter 50 mg/kg. Nach Meinung der Autoren werden die organischen Pigmente nur sehr verdünnt für die Farbherstellung verwendet, deshalb übersteigt die Ausgangskonzentration von PCB in Pigmenten meistens 50mg/kg. Detaillierte Darstellung der Konzentrationen der einzelnen PCB-Kongenere in den verschiedenen Pigmenten befinden sich direkt im Paper in den Tabellen 1-4

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
(Christie 2014)	-	PCB-11, PCB-209	-	Farben, Druckfarben, Plastik, Papier, Textilien, Gummi, Glas, Keramik, Kosmetik, Stifte, Baustoffe (Zemente, Beton)	organische Pigmente	Allgemeine Information zu verschiedenen Pigmenten in Farben
(Grossmann 2013)	-	PCB-11, PCB-206, PCB-208, PCB-209 und einige mehr	-	Bedrucktes Papier, Plastik, Farben, Verpackungsmaterial, Abwasser wg. bedrucktem Recyclingpapier	Pigmente	
(Guo et al. 2014)	-	PCB-11	-	Allg. Konsumgüter incl. Zeitschriften, Werbung, Landkarten, Postkarten, Broschüren, Servietten, Textilien	organische Pigmente, v.a. Diarylgelb	Übersicht PCB-11 in bestimmten Produkten
(Hu, D. und Hornbuckle 2010)	Hansagelb, Monoazogelb	PCB-11, PCB-28, PCB-52, PCB-77, PCB-114, PCB-123, PCB-206, PCB-208, PCB-209 und weitere	PCB-11: ca. 1,0 ng/g (Hansagelb) - ca. 1,6 ng/g (Monoazogelb)	Farben	Pigmente	Im Paper befindet sich die Darstellung aller PCB Kongenere, die in 15 verschiedenen Pigmenten gefunden wurden
(Hu, D. et al. 2008)	-	PCB-11	-	Über bemalte Oberflächen verbreitet sich PCB-11 in die Atmosphäre	Pigmente, Farben, Harze	Messwerte für PCB-11 in der Luft von Chicago (184 Proben, 91% davon mit PCB-11)
(Hu, D. et al. 2011)	-	PCB-11, PCB-206, PCB-208, PCB-209 und weitere	-	Handelsübliche Farben	Diarylgelb Pigmente	Messwerte für unbeabsichtigt entstandene PCB in Sedimenten

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
(King et al. 2002)	-	PCB-11, PCB-77 und weitere	-	Pigmente, Harze		PCB - Belastung wurde in Proben (Schwebteilchen, Muschelgewebe, Hummer und Sediment) um den Hafen von Halifax gefunden
(Litten et al. 2002)	-	PCB-11, PCB-77 und weitere	-	-	Pigmentherstellung	Belastung wurde in Oberflächen- und Abwasserströmen gefunden, die im Hafen von den New York / New Jersey einfließen
(METI 2012b)	-	PCB allgemein	-	-	organische Pigmente, v.a. rot und gelb	Link im Paper zu (METI 2012a)
(METI 2012a)	PY12, PY13, PY14, PY17, PY55, PY81, PY83, PY87, PY92, PY95, PY124, PY130, PY152, PY 165, PR2, PR9, PR38, PR112, PR242, PR254, PR269, PB15, PB15:1, PB15:3, PB76, PY23, PO13, PO16, PG7, PG36, PG58, PBr25,	PCB allgemein	PCB Kongenere nicht näher spezifiziert, aber allgemein hohe PCB-Werte über 50 mg/kg gefunden: 37 - 58 mg/kg (in PR216) - 121 mg/kg (in PR112)	Färbemittel für Papier, Farbstoff für Faser, Papierfarben, Farben, Druckfarben, Toner, Tintenstrahlntinte, Flüssigkristall-Farbfilter, Kunststoff, Tiefdruckfarbe, Schreibwaren, Kosmetika, Harzfärbung, Offsettinte, Siebdruckfarbe, Gummi, Architekturfarbe, Anstrichmaterial, Gebäudefarbe, Automobilfarbe, Bodenfarbe, PVC-Baumaterialfärbung, Verkehrszeichen, Tapeten	org. Pigmente	

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
				für Baumaterialien, Elektrische Kabel		
(METI 2013a)	PY12, PY 13, PY14, PY17, PY55, PY81, PY83, PY165, PR2, PR112, PO13, PO34,	PCB allgemein	PCB Kongenere nicht näher spezifiziert, aber allgemein hohe PCB- Werte über 50 mg/kg gefunden: PY12: 110 mg/kg, PY 13: 220 mg/kg, PY14: 810 mg/kg, PY17: 700-1.000 mg/kg, PY55: 1.500 mg/kg, PY81: 79 mg/kg, PY83:	Färbemittel für Papier/Fasern/Harze, Papierfarben, Druckfarben, Malerfarbe, Baumaterialien, Künstlerbedarf, Kosmetische Rohstoffe, Stempelfarbe, beschichtetes Papier,	org. Pigmente	Firmennamen der Pigmenthersteller befinden sich im Paper

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
			52-2.000 mg/kg, PY165: 208 mg/kg, PR2: 37-58 mg/kg, PR112: 16-121 mg/kg, PO13: 1.000 mg/kg, PO34: 190 mg/kg,			
(Rodenburg, L. A. und Ralston 2017)	-	PCB-11, PCB-206, PCB-208, PCB-209 und weitere	-		Pigmente, Gießereiwachs,	PCB-11- Belastung in Oberflächensediment im Hafen von New York / New Jersey
(Praipipat et al. 2013)	-	PCB-11, PCB-206, PCB-208, PCB-209, PCB 44, PCB 45	-	Recycling von Papier, Plastik, PKWs	Pigmente	
(Rodenburg, L. A. et al. 2010)	-	PCB-11 und weitere	-	Zeitungen, Zeitschriften, Umschläge, Haftnotizzettel, Kuverts, Lebensmittelverpackungen , Plastiktüten	Diarylgelb Pigmente	Die PCB-11-Konzentrationen einzelner Produkte sowie eine Kalkulation zur möglichen Kontamination einer Müsliverpackung können im Paper direkt nachgelesen werden.

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
(Rodenburg, L. et al. 2015)	PY12, PY13, PY14, PY17, PY55, PY63, PY77, PY81, PY83, PY113, PY124, PY152, Py170, PY171 PO13, PO34 PB15 PG7	PCB-11, PCB-52, PCB-206, PCB-208 und weitere	-	Farben, Druckerfarbe, Plastik, sowie z.T. in Papier, Textilien, Gummi, Glas, Keramik, Kosmetik, Stiften und Baumaterialien wie Zement und Beton	Azopigmente: - Monoazopigmente (Diazokomponente. Di-/Trichloranilin) - Diazopigmente: Diarylgelb + orange Pigments (Bis-Diazokomponente: 3,3'-Dichlor-benzeden, 3,3'-5,5-Tetrachlorbenzeden) Polycyclische Pigmente: - Kupfer Phthalocyanin (PB 15) - Pigment Grün 7	2006 wurden weltweit 250.000 t organische Pigmente hergestellt; darunter 25%, von 62.500 t and Diarylgelb
(Shang et al. 2014)	PY1, PY3, PY5, PY12, PY13, PY14, PY16, PY17, PY65, PY81, PY138, PY191,	PCB-11, PCB-28, PCB-52, PCB-77, PCB-114, PCB-123, PCB-209 und weitere	PCB-11: 41,7 (in LY**) - 9,18 x 10 ⁵ ng/g (in PY17) PCB-28: 4,00 (in LY**) - 1,14 x 10 ³ ng/g (in PY191) PCB-52: 0,77 (in PY81) - 4,41 x 10 ³ ng/g (in PY12) PCB-77: 0,96 (in LY**) - 670 ng/g (in PY191) PCB-114: ND* - 0,02 ng/g (in	Lebensmittelverpackungen, bedruckte Textilien, Dosen	Azo-/ Diarylgelb und Phthalocyaninpigmente, Industrielle Anwendung in der Druckfarbenindustrie in den Bereichen Polyolefine, Verpackung und Textilien Innenbeschichtung von Dosen und anderer Produkte	

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
			PY13) PCB-123: ND* - 0,29 ng/g (in PY17) PCB-209: ND* - 2,67 ng/g (in PY16) *ND: not detected of below the LOD (Limit of Detection) **LY: Lemon pigment			
(Stone 2014b)	-	PCB-11, PCB-206, PCB-208, PCB-209	-	Konsumgüter wie Produkt-Verpackungen, Papierprodukte, Farben, Färbemittel	Gelbe, grüne und blau Azopigmente	Konzentration der einzelnen PCB-Kongenere bzgl. der getesteten Konsumgüter
(Stone 2016)	-	PCB-11, PCB-52, PCB-77, PCB-114, PCB-206, PCB-208, PCB-209 und weitere	-	Konsumgüter wie Kleidung, Zeitungen, Zeitschriften, Papierboxen, Plastik, Farben, Straßenfarbe, Etiketten, Verpackungsmaterial für Lebensmittel	Pigmente	In 72% (156 von 201) der getesteten Produkte wurde jeweils mindestens ein PCB-Kongener gefunden. Davon PCB-11 in 134 und PCB-52 in 48 Produkten. Vollständige Liste PCB in den einzelnen Produkten befindet sich im Appendix B des Papers.

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
(Vorkamp 2016)	-	PCB-11, PCB-28, PCB-52, PCB-77, PCB-206, PCB-208, PCB-209 und weitere	-	Papierprodukte, Plastiktüten, Verpackungen, Textilien	Pigmentherstellung	Das Paper fasst die Ergebnisse verschiedener Autoren zusammen (u.a. das Vorkommen von PCB in nicht näher spezifizierten Pigmenten, Produkten, Abwässer, Luft, Sedimenten, ...).
(Anezaki et al. 2015)	phenylsilanbasierte Klebstoffe, Trichlorphenylsilan, Dichlordiphenylsilan, und Chlortriphenylsilan,) und Diphenylsilandiol	PCB-2, PCB-3, PCB-6, PCB-11, PCB-13	Bis zu 40 mg/kg	Klebstoffe, Hydrophobierungsmitteln und Haftvermittlern		Der Herstellungsprozess und der Verkauf von verschiedenen Phenylsilikonen kann zu der Freisetzung von niederchlorierten PCB führen.
(Perdih und Jan 1994)	Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid	PCB-8, PCB-47	10 mg/kg	Silikongummi		0,1 % Bis(2,4, Dichlorbenzoyl)-peroxid zu PCB umgesetzt wird
(Leidos 2016)	Silikonschlauch	PBC-47, PCB-51, PCB-68	0,95-1,26 µg/L	Silikongummi, Silikonschläuche		Als Empfehlung für zukünftige Wasserprobenentnahmen , verweisen die Autoren auf die Benutzung von platinvernetzten Silikongummi.

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
(Takasuga et al. 2012)	Mit Chlorparaffinen behandelte Polyurethan (PU)-Schaum, verschiedenen Gummimaterialien	PCB (nicht genauer angegeben)	Bis zu 16 mg/kg	Mit Chlorparaffinen behandelte Produkte		Diese Publikation ist aus dem Japanischen übersetzt.
(Takasuga et al. 2013)	Mit Chlorparaffinen behandelte Polyurethan (PU)-Schaum, verschiedenen Gummimaterialien	Hauptsächlich niederchlorierte PCB	n.a.	Mit Chlorparaffinen behandelte Produkte		Die Autoren schätzen, dass bei der Herstellung von ungefähr 1 Million t Chlorparaffinen, auch ca. 100 t PCB entstehen könnten
(Masunaga et al. 2001)	Pentachlorphenol, Chlornitrofen, Nitrofen, Chlorthalonil, Methylchlorphenoxyessigsäure und Dichlorphenoxyessigsäure	dioxinähnlichen PCBs (-77, -81, 105, -114, -118, -123, -126, -156, -157, -167, -169, -170, -180)	PCB-180 mit einem Wert von 44 ng/g und PCB-118 wurde mit einer Konzentration von 22 ng/g nachgewiesen	Herbizide, Chemische Grundchemikalien	Einsatz von Herbiziden	Die Konzentration an dioxinähnlichen PCBs beschreiben die Autoren als in Relation zu den PCDDs und PCDFs gering.
(Liu et al. 2012)	Chloranil	Dioxinähnliche PCBs, PCB-123, PCB-118	dioxinähnliche n PCBs = 1,2 ng/g PCBs -123 = 246 pg/g PCB-118 = 255 pg/g	Fungizid, Oxidationsmittel in der organischen Synthese	Einsatz von Fungiziden	Durch den Einsatz von Chloranil in China gelangt etwa 1 kg TEQ/Jahr in Produkte

Informationsquelle	Pigment/Produkt	Genannte PCB	Konzentration (PCB)	Relevante Produkte	Mögliche PCB-Quellen	Kommentar
(Huang et al. 2015)	Pentachlornitrobenzol	non-ortho und mono-ortho PCBs u.a. PCB-126, PCB-169	12 ng/g	Fungizid	Einsatz von Fungiziden	

C.3 Konzentrationen DecaBDE in der Kategorie Elektroaltgeräte

Tabelle 19: Vorkommen und Konzentration von DecaBDE in Material, Produkten und Abfällen der Kategorie Elektroaltgeräte

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Kunststoff typ	Abfallkategorie	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*) [mg/kg]	Referenz
Norwegen	Kühlschränke	ABS	EAG	170	(Swerea IVF AB 2018)
Deutschland	Haushaltskleingeräte	PS	EAG	610	(Swerea IVF AB 2018)
Deutschland	Haushaltskleingeräte	PS	EAG	610	(Swerea IVF AB 2018)
Norwegen	Haushaltskleingeräte	PP/PE	EAG	50	(Swerea IVF AB 2018)
Norwegen	Haushaltskleingeräte	PP/PE	EAG	76	(Swerea IVF AB 2018)
Frankreich	Haushaltskleingeräte	PS/ABS	EAG	25	(Swerea IVF AB 2018)
Frankreich	Haushaltskleingeräte	PS	EAG	880	(Swerea IVF AB 2018)
Frankreich	Haushaltskleingeräte	PS	EAG	47	(Swerea IVF AB 2018)
Frankreich	Haushaltskleingeräte	PS/ABS	EAG	120	(Swerea IVF AB 2018)
Frankreich	Haushaltskleingeräte	PS/ABS	EAG	280	(Swerea IVF AB 2018)
Frankreich	Haushaltskleingeräte	PS/ABS	EAG	52	(Swerea IVF AB 2018)
Frankreich	Haushaltskleingeräte	ABS	EAG	100	(Swerea IVF AB 2018)
Frankreich	Haushaltskleingeräte	ABS	EAG	99	(Swerea IVF AB 2018)

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Kunststoff typ	Abfallkategorie	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*) [mg/kg]	Referenz
Vereinigtes Königreich	Haushaltskleingeräte	PP	EAG	130	(Swerea IVF AB 2018)
Vereinigtes Königreich	Haushaltskleingeräte	PS	EAG	160	(Swerea IVF AB 2018)
Schweden	TV Gehäuse	PP/PS/ABS	EAG	900	(Swerea IVF AB 2018)
Spanien	TV Gehäuse	ABS	EAG	44	(Swerea IVF AB 2018)
Schweiz		PE	EAG	20.000	(NO EA 2016)
Schweiz		PE	EAG	10.0000	(NO EA 2016)
Schweiz		PE	EAG	100.000	(NO EA 2016)
Schweiz		PP	EAG	50.000	(NO EA 2016)
Schweiz		PVC	EAG	115.000	(NO EA 2016)
Niederlande	Drucker		EAG	5,2	(NO EA 2016)
Niederlande	Röhrenfernseher		EAG	72.300	(NO EA 2016)
Niederlande	Röhrenmonitore		EAG	3	(NO EA 2016)
Niederlande	Flachbildschirme		EAG	3,4	(NO EA 2016)
Niederlande	Scanner		EAG	4,8	(NO EA 2016)
Schweiz	Unterhaltungselektronik		EAG	1.000	(NO EA 2016)
Schweiz	Beleuchtungsgeräte		EAG	1.000	(NO EA 2016)

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Kunststoff typ	Abfallkategorie	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*) [mg/kg]	Referenz
Schweiz	Kühl- und Gefriergeräte (Auskleidung ohne Schubladen)		EAG	200	(NO_EA 2016)
Schweiz	Kühl- und Gefriergeräte (Kunststoff, außer Schaum)		EAG	500	(NO_EA 2016)
Schweiz	Staubsauger		EAG	200	(NO_EA 2016)
Schweiz	M2 w/o cleaners		EAG	500	(NO_EA 2016)
Schweiz	Kleingeräte für Hochtemperaturanwendungen		EAG	800	(NO_EA 2016)
Schweiz	Röhrenmonitore		EAG	3.200	(NO_EA 2016)
Schweiz	Flachbildschirme		EAG	100	(NO_EA 2016)
Schweiz	Drucker		EAG	400	(NO_EA 2016)
Schweiz	Röhrenfernseher		EAG	4.400	(NO_EA 2016)
Schweiz	Kleingeräte		EAG	1.200	(NO_EA 2016)
Schweiz	Haushaltskleingeräte		EAG	400	(NO_EA 2016)
Schweiz	Information- und Kommunikationstechnologie (Bildschirme, Röhrenmonitore)		EAG	1.400	(NO_EA 2016)
Schweiz	Haushaltsgroßgeräte		EAG	1.600	(NO_EA 2016)
Schweiz	Haushaltsgroßgeräte		EAG	100	(NO_EA 2016)
Schweiz	Informationstechnologie		EAG	900	(NO_EA 2016)
Schweiz	Unterhaltungselektronik (Bildschirme, Röhrenbildschirme)		EAG	900	(NO_EA 2016)

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Kunststoff typ	Abfallkategorie	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*) [mg/kg]	Referenz
Schweiz	EAG		EAG	510	(NO EA 2016)
Schweiz	Cu Kabelschrott		EAG	170	(NO EA 2016)
Schweiz	Platinen		EAG	27	(NO EA 2016)
Schweiz	Fernsehergehäuse, Kunststoff		EAG	4.800	(NO EA 2016)
Schweiz	hinteres Fernsehgehäuse		EAG	13.000	(NO EA 2016)
Schweiz	Kunststoffteile von kleinem E-Schrott		EAG	1.800	(NO EA 2016)
Niederlande	E-Schrott 1		EAG	1.860	(NO EA 2016)
Niederlande	E-Schrott 2		EAG	71	(NO EA 2016)
Vereinigtes Königreich	Fernseher		EAG	1.380	(NO EA 2016)
Vereinigtes Königreich	industrielle Informationstechnik		EAG	32.400	(NO EA 2016)
Vereinigtes Königreich	Platinen		EAG	12.900	(NO EA 2016)
Vereinigtes Königreich	digiboxes		EAG	5.720	(NO EA 2016)
Vereinigtes Königreich	Haushaltsgroßgeräte		EAG	45.700	(NO EA 2016)
Vereinigtes Königreich	kleine EEA		EAG	778	(NO EA 2016)

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Kunststoff typ	Abfallkategorie	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*) [mg/kg]	Referenz
Vereinigtes Königreich	Kleiderbügel		EAG	80.400	(NO_EA 2016)
Vereinigtes Königreich	Kühlschränke		EAG	155	(NO_EA 2016)
Vereinigtes Königreich	PC Monitore		EAG	1.390	(NO_EA 2016)
Schweiz	PC Monitorgehäuse Schreddermix		EAG	40	(NO_EA 2016)
Schweiz	Fernsehergehäuse Schreddermix		EAG	100	(NO_EA 2016)
Finnland	Elektronikkunststoff		EAG	60	(NO_EA 2016)
Niederland	EEA geschreddert		EAG	3.300	(NO_EA 2016)
Schweiz	Röhrenfernseher und -monitore		EAG	3.000	(NO_EA 2016)
Schweiz	Büroausstattung		EAG	3.000	(NO_EA 2016)
Schweiz	Kühlschränke		EAG	1.000	(NO_EA 2016)
Schweiz	White goods		EAG	1.000	(NO_EA 2016)
Schweiz	Haushaltskleingeräte		EAG	1.000	(NO_EA 2016)
Schweiz	übrige Informationstechnologie		EAG	1.000	(NO_EA 2016)
Schweiz	Haushaltskleingeräte Fraktion A		EAG	0,2	(NO_EA 2016)
Schweiz	Kunststoffe Tonerkartuschen		EAG	74.8	(NO_EA 2016)

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Kunststoff typ	Abfallkategorie	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*) [mg/kg]	Referenz
Schweiz	Fernsehergehäuse geschreddert		EAG	1.615	(NO EA 2016)
Schweiz	Haushaltskleingeräte Fraktion B mit geschredderten Fernsehergehäusen		EAG	544	(NO EA 2016)
Schweiz	Haushaltskleingeräte Fraktion C		EAG	1.321	(NO EA 2016)
Deutschland/Europa	geschreddertes Gehäusematerial von Fernsehern und Monitoren		EAG	21.000	(NO EA 2016)
Deutschland/Europa	gemische Schredderrückstände aus EEA		EAG	3.100	(NO EA 2016)
Frankreich	Haushaltskleingeräte		EAG	378	(Hennebert und Filella 2018)
Frankreich	Röhrenbildschirme		EAG	1.933	(Hennebert und Filella 2018)
Frankreich	Flachbildschirme		EAG	2.707,5	(Hennebert und Filella 2018)
Österreich	Fernsehergehäuse		EAG	7.500	(EU 2019c)
Österreich	PC Monitorgehäuse		EAG	6.300	(EU 2019c)
Schweden	Mischkunststoffe aus EEA		EAG	20.000	(EU 2019c)
Schweden	Fernsehergehäuse		EAG	8	(EU 2019c)
Schweden	Computergehäuse		EAG	15	(EU 2019c)
Europa	EAG/ELV		EAG/ELV	19	(Andersson et al. 2019)
Schweiz	Kleingeräte		EAG	390	(Taverna et al. 2017)

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Kunststoff typ	Abfallkategorie	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*) [mg/kg]	Referenz
Deutschland	Telefone		EAG	6	Measurements as presented in this report
Deutschland	Telefone		EAG	4,4	
Deutschland	Computer /Docking Stations		EAG	4	
Deutschland	Computer /Docking Stations		EAG	4,6	
Deutschland	Kleingeräte (heiß)		EAG	2.056	
Deutschland	Kleingeräte (heiß)		EAG	846	
Deutschland	Unterhaltungselektronik		EAG	1.951	
Deutschland	Unterhaltungselektronik		EAG	1.306	
Deutschland	Drucker/Scanner/Kopierer		EAG	41,6	
Deutschland	Drucker/Scanner/Kopierer		EAG	9	
Deutschland	Werkzeuge		EAG	22.5	
Deutschland	Werkzeuge		EAG	20,1	

*Mittelwerte in Rot

C.4 Konzentrationen DecaBDE in der Kategorie Altfahrzeugabfälle

Tabelle 20: Vorkommen und Konzentration von DecaBDE in Material, Erzeugnissen und Abfällen der Kategorie Altfahrzeugabfälle

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an anderen POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
-------------	--------------------------	------------------	--------------	-----------------------------------	--	----------------------	-------------------------------	----------	---------------------------------

Material

Niederlande	PU-Schaum Autositze (Pontiac Transport)	Fahrzeugmaterialien	ELV	1997	522	100%	ja	(IVM-IVAM et al. 2013)(IVM-IVAM et al. 2013)(Leslie et al. 2013)(Leslie et al. 2013)(IVM-IVAM et al. 2013)	
Niederlande	Sitzbezug (Pontiac Transport)	Fahrzeugmaterialien	ELV	1997	22.500	100%	ja	(IVM-IVAM et al. 2013)	
Niederlande	Innenausstattung (Pontiac Transport)	Fahrzeugmaterialien	ELV	1997	18	100%	nein	(IVM-IVAM et al. 2013)	
Niederlande	PU-Schaum Autositz (Mazda 323)	Fahrzeugmaterialien	ELV	1998	<1.6	100%	nein	(IVM-IVAM et al. 2013)	
Niederlande	Sitzbezug (Mazda 323)	Fahrzeugmaterialien	ELV	1998	22.700	100%	nein	(IVM-IVAM et al. 2013)	

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
Niederlande	Innenausstattung (Mazda 323)	Fahrzeugmaterialien	ELV	1998	52	100%	nein	(IVM-IVAM et al. 2013)	
Niederlande	verschiedene Autoteile (Europa)	Fahrzeugmaterialien	ELV	1992 - 2000	<1,2 - <3,6	0%	nein	(IVM-IVAM et al. 2013)	
Niederlande	Autositze	Fahrzeugmaterialien	ELV	1974 - 2002	<4,4 - 131	18%	nein	(IVM-IVAM et al. 2013)	
Niederlande	PU-Schaum Autositze	Fahrzeugmaterialien	ELV	1992 - 1999	0,11 – 0,97	100%	ja	(IVM-IVAM et al. 2013)	
Niederlande	Sitzbezug (Chrysler Saratoga)	Fahrzeugmaterialien	ELV	1991	256	100%	nein	(IVM-IVAM et al. 2013)	
China/Guangzhou/Pearl Delta River	Innenausstattung (Kunststoffteile, PU-Schaum Sitze und Textilien)	Fahrzeugmaterialien	ELV		8; ND – 32,6	60%	ja	(Chen et al. 2010)	
Norwegen	PP/PE		ELV		n/a			(Swerea_IVF_AB 2018)	

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
Frankreich	PP/PE		ELV + Haushalt		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Frankreich	PP/PE		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Frankreich	PS/ABS		ELV		140			(Swerea IVF AB 2018)	Regrind 1
Vereinigtes Königreich	PP		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Vereinigtes Königreich	PP		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Vereinigtes Königreich	PP		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
Vereinigtes Königreich	PP		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Vereinigtes Königreich	PP		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Vereinigtes Königreich	PP		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Vereinigtes Königreich	PP		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Vereinigtes Königreich	ABS		ELV		5,1			(Swerea IVF AB 2018)	Regrind1
Schweden	PP		ELV		n/a			(Swerea IVF AB 2018)	
Gebrauchsgegenstände									

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
Schweiz	Autos	Fahrzeugartikel	ELV		625		ja	(Morf, L. et al. 2003)	
Schweiz	Schienenfahrzeuge	Fahrzeugartikel	ELV		85.000		ja	(Morf, L. et al. 2003)	
Schweden	Textilien (in Fahrzeugen, Möbeln)	Fahrzeuge/Möbel	ELV	Before 2004	200.000 – 300.000			(EU 2019c)	
	Automotive, E&E, Fahrzeug-, Elektronik- und Bauindustrie	Fahrzeuge/Baumaterialien	ELV		--			(EU 2019c)	
	Fahrzeuge	Fahrzeugartikel	ELV		0 – 200.000			(EU 2019c)	
	Kunststoffpolymere ELV		ELV		0,2 - 590			(EU 2019c)	
Australien	Autozubehör	Fahrzeugartikel	ELV		3.600	36%		(Gallen et al. 2014)	Br content; Max. value, 4% of

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
									measurement show conc. > 1,000 mg/kg
Australien	Autoamaturen/brett/Oberflächen	Fahrzeugartikel	ELV		506	46%		(Gallen et al. 2014)	Br content; Max. value, 0% of measurement show conc. > 1,000 mg/kg
Abfall									
Schweden	PU-Schaum aus alten Autositzen (Audi, Citroen, Dodge, Ford, Mercedes, Mitsubishi, Saab, Skoda, Subaru, Toyota, VW, Volvo)	Fahrzeugabfälle	ELV	1986 - 1999	ND – 2,1	88%	ja	(Niinipuu 2013)	
Norwegen	Geräuschdämmung Probe 1 (Audi A6, Nissan Primera, Audi S442)	Fahrzeugabfälle	ELV	1993 - 1994	<50	0%	ja	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Norwegen	Geräuschdämmung Probe 2	Fahrzeugabfälle	ELV		7.000		nein	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
Norwegen	Airbagmaterial (Kia Rio)	Fahrzeugabfälle	ELV	2002	<50	0%	nein	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Norwegen	Sitzbezugsstoff (Ford Explorer, Nissan Almera)	Fahrzeugabfälle	ELV	1994 - 1998	27.000		ja	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Norwegen	Materialien Innenausstattung (Tür, Dachhimmel, Abdeckung) (Kia Rio, Toyota Corolla, Volvo 240)	Fahrzeugabfälle	ELV	1987 - 2002	17.000	100%	nein	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Norwegen	Material Kofferraum (Mazda 626)	Fahrzeugabfälle	ELV	2000	<50	0%	nein	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Norwegen	Außenmaterial Kühler (Nissan Primera)	Fahrzeugabfälle	ELV	2004	<50	0%	nein	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Norwegen	Platinen Probe 1 (Audi A6, Audi 80, Mercedes 124 E)	Fahrzeugabfälle	ELV	1990 - 1994	200	100%	ja	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Norwegen	Platinen Probe 2 (Mazda 626, Mitsubishi Carisma, BMW E39, Opel Vectra)	Fahrzeugabfälle	ELV	1995 - 1999	<10	0%	ja	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
Norwegen	Platinen Probe 3 (Peugeot 406, Toyota Corolla, Volvo S40, Audi A4)	Fahrzeugabfälle	ELV	1995 - 1999	<10	0%	ja	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Norwegen	Platinen Probe 4 (Ford Focus, Golf, Mazda 3)	Fahrzeugabfälle	ELV	2000 - 2004	33	100%	ja	[MEPEX 2012] zitiert in (EU 2019c)	
Vereinigtes Königreich	Sitzschaummaterialien in Schredderrückstandsfraktion	Fahrzeugabfälle	ELV		ND	0%		(BMRA 2013)	
Vereinigtes Königreich	Sitzschaum aus ELVs (BMW, Ford, Peugeot, Vauxhall)	Fahrzeugabfälle	ELV	1989 – 2005; Germany, America, France, UK	ND	0%	ja	(BMRA 2013)	
Vereinigtes Königreich	Sitzbezüge aus ELVs (BMW, Ford, Peugeot, Vauxhall)	Fahrzeugabfälle	ELV	1989 – 2005; Germany, America, France, UK	ND	0%	ja	(BMRA 2013)	
Vereinigtes Königreich	Kopfstützenbezug	Fahrzeugabfälle	ELV		20	100%	ja	(WRc 2012a)	

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
USA	Autoschredderabfall	Fahrzeugabfälle	ELV		43,5		ja	(Petreas 2009)	1
Niederlande	Autoinnenausstattung	Fahrzeugabfälle	ELV		ND	0%	ja	(Ballesteros-Gomez et al. 2013)	
Norwegen	Fluff aus gemischten Ausgangsmaterialien	Fahrzeugabfälle			60/0 - 400	54%	ja	(COWI 2013)	log-Werte (logarithmische Skala)
Norwegen	Autofluff	Fahrzeugabfälle	ELV		3 - 60	69%	ja	(COWI 2013)	
Norwegen	Mischmetallfluff	Fahrzeugabfälle			7 - 12	40%	ja	(COWI 2013)	
Vereinigtes Königreich	Fahrzeugschredderleichtfraktion (Schaum, Textil)	Fahrzeugabfälle	ELV		138/130 - 151		ja	(WRc 2012b)	1
Vereinigtes Königreich	gemischte leichte Kunststoffe	Fahrzeugabfälle	ELV		118/11,5 - 229		ja	(WRc 2012b)	1

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
Vereinigtes Königreich	gemischte Kunststoffe mittlerer Dichte	Fahrzeugabfälle	ELV		2.163/644 – 3.915		ja	(WRc 2012b)	1
Vereinigtes Königreich	gemischte Kunststoffe hoher Dichte	Fahrzeugabfälle	ELV		1.357	100%	ja	(WRc 2012b)	1
Finnland	Schredderleichtfraktion Autoschredder	Fahrzeugabfälle	ELV		0,01	100%	ja	(Sinkkonen 2004)	1
Niederlande	Kunststofffraktion	Fahrzeugabfälle	ELV	18 years (lifetime)	800		nein	[ARN 2015] zitiert in (NO EA 2016)	1
Vereinigtes Königreich	Sitzschaummaterialien aus Schredderfraktion	Fahrzeugabfälle	ELV	1989 – 2005; Germany, America, France, UK	ND	0%	ja	(BMRA 2013)	
Japan	Schredderrückstände von ELVs vor 1996	Fahrzeugabfälle	ELV	before 1996	406/190 - 590		ja	(MoE 2011)	1

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
Japan	Schredderrückstände aus 2000 oder später	Fahrzeugabfälle	ELV	after 2000	123/37 - 180		ja	(MoE 2011)	1
Irland	Schredderrückstände	Fahrzeugabfälle	ELV	1990 - 2006	3,50	100%	ja	(ELVES 2016)	1
Irland	Schredderrückstände, fein	Fahrzeugabfälle	ELV		2,55	100%	ja	(ELVES 2016)	1
Niederlande	Rückstände Autoschredder	Fahrzeugabfälle	ELV		0,2 – 70,0	100%	ja	(IVM-IVAM et al. 2013)	1
Niederlande	EEA/Fahrzeugschredderrückstände	Fahrzeug-/Elektro-& Elektronikabfälle	EAG/ELV		6,0 - 810	100%	ja	(IVM-IVAM et al. 2013)	1
Dänemark	EEA/Fahrzeugschredderrückstände	Fahrzeug-/Elektro-& Elektronikabfälle	EAG/ELV		100	100%	ja	(Danish EPA 2014) as cited in (NO EA 2016)	1

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
	Fahrzeugzubehör	Fahrzeug-/Elektro-& Elektronikabfälle	EAG/ELV	2009	9			(EU 2019c)	
	Fahrzeugschredderrückstände	Fahrzeugabfälle	ELV		0 – 200.000			(EU 2019c)	
	Kunststoff aus Fahrzeugschredderrückständen (Dichte <1.1 g/cm³)	Fahrzeugabfälle	ELV		< 50			(EU 2019c)	
	Fasern aus Fahrzeugschredderrückständen	Fahrzeugabfälle	ELV		< 50			(EU 2019c)	
	Fahrzeugschredderrückstände	Fahrzeugabfälle	ELV		0,01 - 590			(EU 2019c)	
	Fasern aus Fahrzeugschredderrückständen (gewonnen durch Trennung nach Schredder)	Fahrzeugabfälle	ELV	2017	0 - 48			(EU 2019c)	1

Land/Region	Produkt/Produktkategorie	Produktkategorie	Abfallklasse	Produktionsjahr und Ursprungsland	DecaBDE Konzentration (Mittelwert*/Wertebereich) [mg/kg]	Erkennungshäufigkeit	Nachweise an der POP-BDEs	Referenz	Kommentar/weitere Informationen
	Kunststoff (< 1.1 g/cm³) (gewonnen durch Trennung nach Schredder)	Fahrzeugabfälle	ELV	2017	0 - 12			(EU 2019c)	1
Deutschland	Schredderleichtfraktion aus Fahrzeugschredderrückständen	Fahrzeugabfälle	ELV	2018	12			Own measurement	1
Deutschland	Schredderschwerfraktion aus Fahrzeugschredderrückständen	Fahrzeugabfälle	ELV		<10			(UBA 2018a)	> 2 mm – 18 mm 1
Deutschland	Schwerfraktion aus Fahrzeugschredderrückständen	Fahrzeugabfälle	ELV		410			(UBA 2018a)	2 mm – 18 mm 1
Deutschland	Leichtfraktion aus Fahrzeugschredderrückständen	Fahrzeugabfälle	ELV		77			(UBA 2018a)	> 180 mm 1
Deutschland	Leichtfraktion aus Fahrzeugschredderrückständen	Fahrzeugabfälle	ELV		1.400			(Ökopol 2017; UBA 2018a) (Ökopol 2017) (Ökopol 2017) (Ökopol 2017)	> 180 mm 1
Europa	Schredderfraktion	EAG und ELV	EAG/ELV		19			(Andersson et al. 2019)	Dichteseparation; Messungen in der niedrigbromierten Fraktion

*Mittelwerte in Rot;

¹ ausgewählte Daten zur Berechnung der Konzentration für die Stoff- und Materialflüsse