



Umweltbundesamt

Evaluierung von Monitoringdaten zu POPs, POP-Kandidaten und Ersatzstoffen zur Aufklärung von Ursachen, Pfaden und Trends der Umweltbelastung – Ergebnisse aus der Literaturrecherche (Alexander Potrykus)

Workshop zum Abschluss des Forschungsprojektes
UFOPLAN FKZ 3715654230

Berlin, 18. November 2016



1. **Hintergrund und Zielsetzung**
2. **Ergebnisse aus der Literaturrecherche**
3. **Recherche, Evaluierung und Erweiterung des Datenbestandes**

Vorträge Herr Quass (IUTA) und Herr Filzmoser (TU Wien)

1. Hintergrund und Zielsetzung

Handlungsbedarf

- Bestehendes Risiko aus POPs und Ersatzstoffen (Vorarbeiten)
- Klärungs- und Forschungsbedarf (insbesondere zu dl-PCB und PCB-Ersatzstoffe):
 - Quellen, Pfade, Senken, Ursachen der Einträge in Mensch und Umwelt
 - Verbleib und Verhalten in der Umwelt

Zielsetzung

- Wissensgrundlage zu POPs und zu deren Ersatzstoffen erweitern
- Schadstoffquellen und Kontaminationsursachen von Umwelt und von Lebensmitteln leichter ausfindig zu machen
- Zügige Ursachenaufklärung ermöglichen

Zeitraumen: Projektstart: 23.08.2015 – Abschlussbericht 15.12.2016

Hintergrund und Zielsetzung des Projekts

Herangehensweise

1

Querschnittsanalyse und Diskussion des verfügbaren Wissens zur Belastung der Umwelt mit PCB und deren Ersatzstoffen

- Gezielte Literaturrecherche
- Workshop (18 November 2016)

2

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

- Datenrecherche* (Kontakte mit Behörden, Forschung, Autoren)
- Qualitätssicherung und Datenaufbereitung
- Datenauswertung

3

Kommunikation, Koordination, Dokumentation, Projekttreffen

- Enge Abstimmung UBA

*Fokus: Quellen der Technosphäre, Luft, pflanzliche Biota

2. Ergebnisse aus der Literaturrecherche

Vorrecherche und Abstimmung UBA

Ausgewählte Stoffe/Stoffgruppen:

- dl-PCB (PCB)
- SCCP (CP)
- PBDE
- HBCD

Nicht im Projektfokus*:

- Dechloran Plus (PCB Ersatzstoff; POP?; aktuelles UBA Vorhaben)
- PCN (kein PCB Ersatzstoff sondern Vorläufer; aktuell geringe Relevanz in DE)
- HCBd (kein PCB Ersatzstoff; aktuell geringe Relevanz in DE)

* Details, siehe Zwischenbericht, Kapitel 2.2

Darstellung der Information im Bericht

- POP Status
- Chemische Identität
- Status in der POP Dioxindatenbank
- Relevanz in der Technosphäre
- Relevanz in der Umwelt
- Quellen, Pfade, Senken (Luft, Wasser, Böden/Sedimente, pflanzliche Biota, tierische Biota, Mensch)
- Zeitreihen und Trends
- Diskussion der Zusammenhänge: Ursachen, Status, Pfade, Handlungsbedarf/Forschungsbedarf

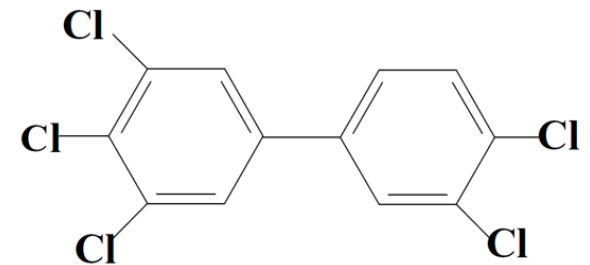
■ POP-Status

In den Anhängen A (Zerstörung) und C (Unbeabsichtigte Herstellung) des Stockholmer Übereinkommens gelistet

■ Chemische Identität

Zwei Phenylringe, verbunden über eine C-C-Einfachbind
10 Homologe und 209 Kongenere

Kongenere mit dioxinähnlichen Eigenschaften:
non-ortho Kongenere (PCB-77, -81, -126, -169)
mono-ortho Kongenere (PCB-105, -114, -118, -123,
-156, -157, -167, -189)

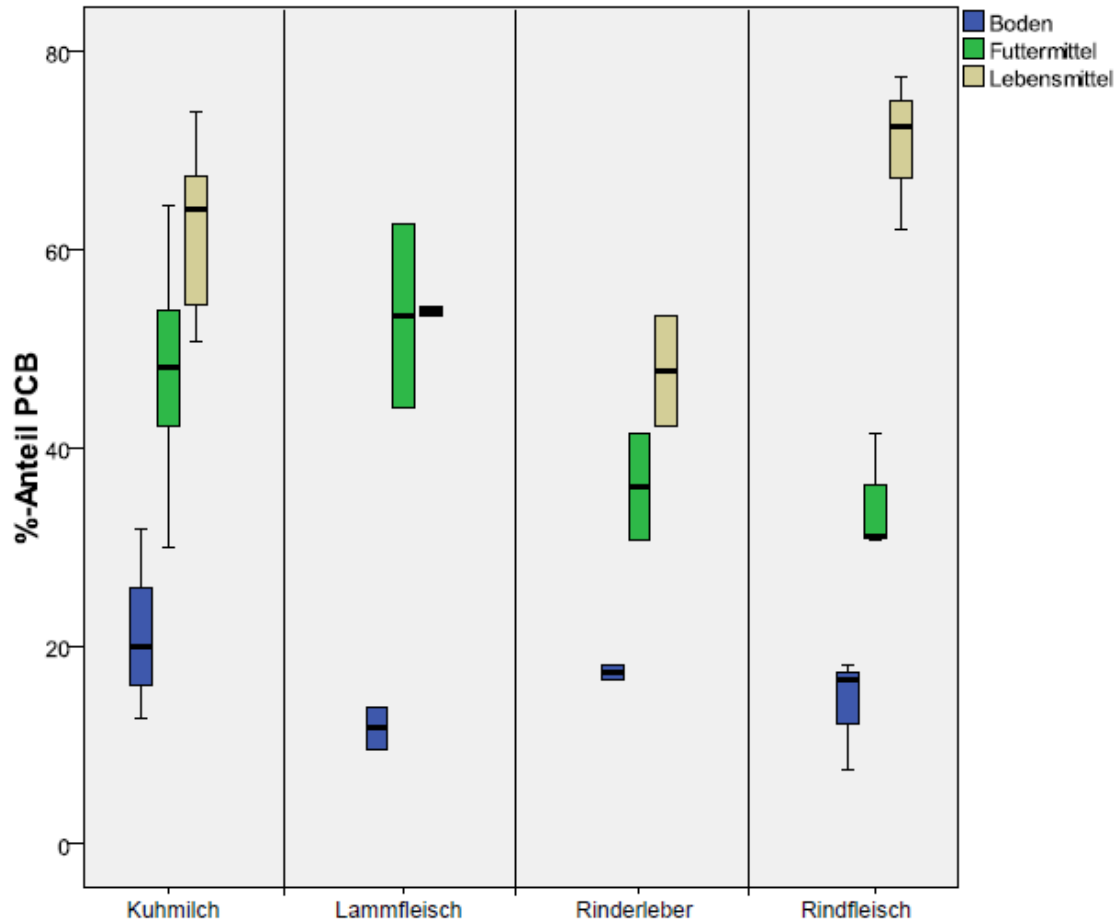


3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl
PCB 126

Status in der POP-Dioxin-Datenbank

Datenbank enthält bereits zahlreiche Datensätze zu dl-PCB

■ Relevanz in der Umwelt



- Produktion ca. 1,5 Mio t (v.A. 1950er bis 1980er)
- Ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt
- Bioakkumulierend
- dl-PCB in Rindfleisch von Rindern aus extensiver Weidehaltung
- Nordrhein-Westfalen: Median von dl-PCB-Gehalten in Grünkohl (Hintergrund):
0,05 ng TEQ₂₀₀₅/kg FM;
empfohlener Auslösewert EU:
0,1 ng TEQ₂₀₀₅/kg FM
[LANUV NRW]: Immissionsbedingte Hintergrundbelastung von Pflanzen in NRW: Schwermetalle und organische Verbindungen; LANUV-Fachbericht 61, 2015
- dl-PCB TEQ-Beitrag nimmt zu:
Boden → Futter → Lebensmittel

[Hembrock-Heger et al. 2013]: PCB in Böden, Pflanzen und Rindfleisch aus Weidehaltung – Untersuchungen in Nordrhein-Westfalen; Fachgespräch: Eintragspfade von PCB in Rindfleisch, BMU 2013

■ Relevanz in der Technosphäre – Quellen

Auch Jahrzehnte nach Produktionsstopp bestehendes Kontaminationsrisiko aus der Technosphäre

Betrachtung von vier potentiellen technosphärischen Quellen:

- Unbeabsichtigte Emissionen aus thermischen und chemischen Prozessen
- Abfälle
- PCB-Altbestände: geschlossene Anwendungen
- PCB-Altbestände: offene Anwendungen

Unbeabsichtigte Emissionen aus thermischen und chemischen Prozessen

- Genaue **Emissionen** von unbeabsichtigt entstandenen PCB nach wie vor **unbekannt**;
UBA in EMEP: 230 kg PCB(gesamt) in 2013; Anteil dl-PCB?
- Emission neu gebildete dl-PCB aus der **Müllverbrennung** nach Abgasfilterung **gering**
[Isikawa et al. 2007]: PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment. Chemosphere 67 (2007)
- Dl-PCB-Konzentrationen im Abgas von **Abfallverbrennungsanlagen in DE** meist unterhalb der Bestimmungsgrenze, keine Überschreitung von Emissionsgrenzwerten
UBA-Forschungsbericht 2016 POP- und Hg-Emissionen aus abfallwirtschaftlichen Anlagen
- Dl-PCB machen nur einen **geringen Teil des Gesamt-TEQ** der Emissionen aus
[Weber et al. 2008]: Dioxin and POP-contaminated sites – contemporary and future relevance and challenges. Environ Sci Pollut Res 15 (2008)
- Unklar: Dl-PCB-Emissionen aus der **Sekundärmetallindustrie** durch unbeabsichtigte Bildung von dl-PCB oder Ursprung in Altbeständen?
- Verdacht in den USA: chlorierte Lösemittel in der Herstellung von bestimmten **Farbpigmenten** (Azo- und Phthalocyanin-Pigmente) als Ursache für unbeabsichtigte Entstehung von PCB; Relevanz auch in Deutschland unklar

Im Vergleich zur großen Menge an industriell hergestelltem PCB wird die Relevanz der unbeabsichtigt hergestellten dl-PCB als gering eingeschätzt

DI-PCB in Abfällen

- Abfallverbrennung, Klärschlammverbrennung, Altholzverbrennung, Krematorien: geringe Relevanz (siehe oben)

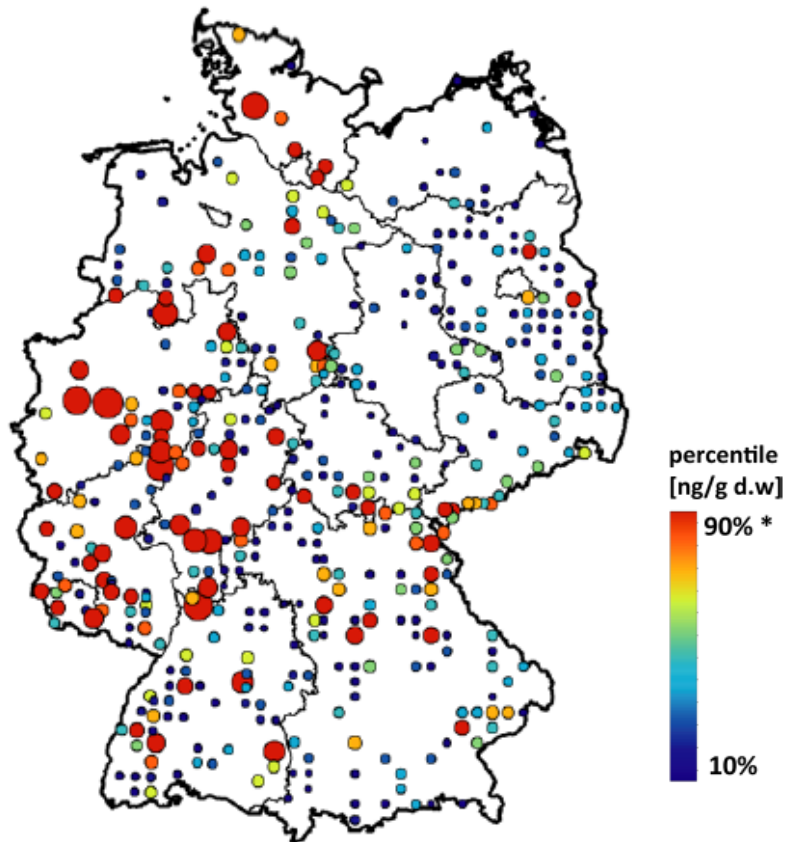
UBA-Forschungsbericht 2016 POP- und Hg-Emissionen aus abfallwirtschaftlichen Anlagen

- Deutschlandweites PCB Verbot 1989 → PCB aus typischen elektrotechnischen Anwendungen weitgehend entsorgt
- Schredderanlagen, in denen auch PCB-haltige Abfälle behandelt werden, können dl-PCB-Emissionsquelle darstellen (Biomonitoring Weidelgras Bayern)
[Schädel et al. 2009]: Schredderanlagen und Abfalldeponien – relevante Sekundärquellen für dioxin-ähnliche PCB und verwandte persistente Schadstoffe; LfU Bayern 2009
- PCB-haltige Bau- und Abbruchabfälle in Deutschland im Berichtsjahr 2013: 2600 t (PCB-Gehalt bzw. dl-PCB-Gehalt: ?)

[DESTATIS 2015]: Umwelt – Abfallentsorgung 2013; Statistisches Bundesamt 2015

DI-PCB in geschlossenen Anwendungen

[Weber et al. 2015]: PCB aus geschl. Anwendungen zum größten Teil bereits entsorgt



PCB₆-Konzentrationen in Waldböden

aus: Aichner B., Bussian B., Lehnik-Habrink P., Hein S.: Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: A case study of German forest soils. Environ Sci & Tech, 47, 2013

Jedoch nach vor: Sensible Industrieanlagen (z.B. Recycling von Transformatoren) können Kontaminationsquellen darstellen

- Wischproben in Nordrhein-Westfalen in verschiedenen Anlagen von Abfallentsorgern: erhöhte Konzentrationen in Arbeitsräumen

[Klees et al. 2015]: Analysis of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in particulate and oily films on impervious surfaces. Science of the Total Environment 538, 2015

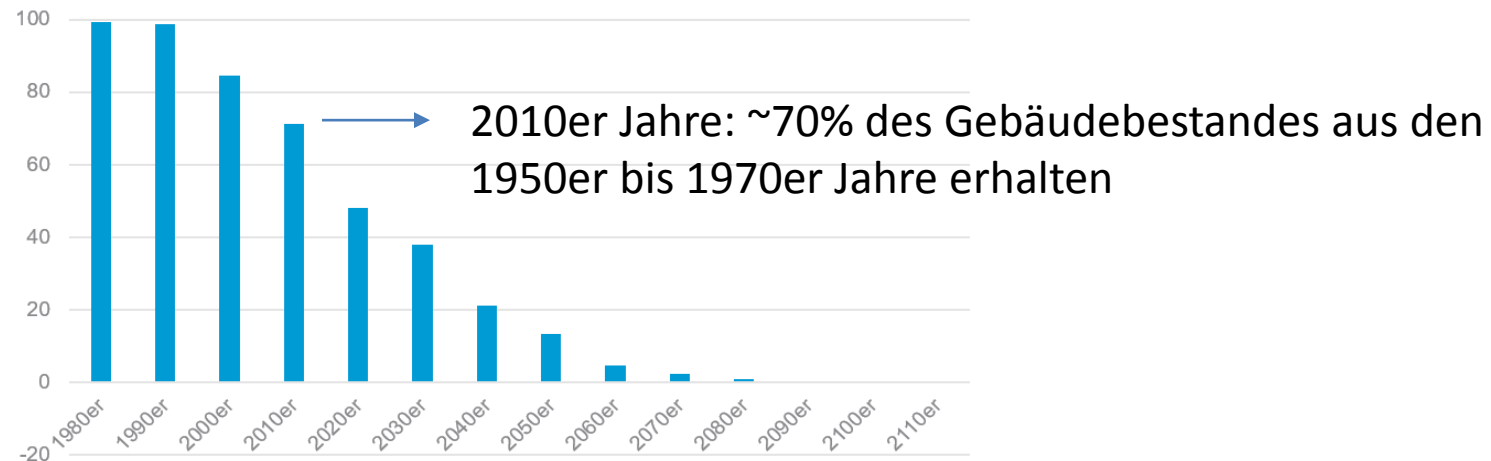
- Erhöhte Luftkonzentrationen in Zürich in der Umgebung einer Firma, die seit den 1930ern Kondensatoren und Transformatoren herstellt

[Diefenbacher et al. 2016]: Spatial distribution of atmospheric PCBs in Zurich, Switzerland: Do joint sealants still matter? Environ Sci & Tech 50, 2016

- Höchste Konzentrationen in Waldböden um Industriestandorte in West-DE → aus geschlossenen Anwendungen für Industrie

DI-PCB in offenen Anwendungen

[Weber et al. 2015]: Offene Anwendungen relevanteste PCB-Quelle → Schätzung: 50-80 % der ursprünglichen PCB-Menge in offenen Anwendungen (~24.000 t) noch vorhanden
→ 12.000 – 19.200 t Restbestand (entspricht 252 – 403 kg TEQ)



Abschätzung der zeitlichen Entwicklung des Anteils des verbleibenden Gebäudebestandes aus den 1950er bis 1970er Jahren

- Rückgang Gebäudebestand → die verbleibende PCB-Menge geringer als 70% des Ursprungbestandes sein (< 16.800 t)
- Unklar: Einfluss Umbau und Sanierung → Entfernung PCB haltiger Materialien (Dichtungsmassen, Farben, Fußböden, Sekundärbelastungen)

DI-PCB in offenen Anwendungen

Einfluss von Umbau und Sanierung

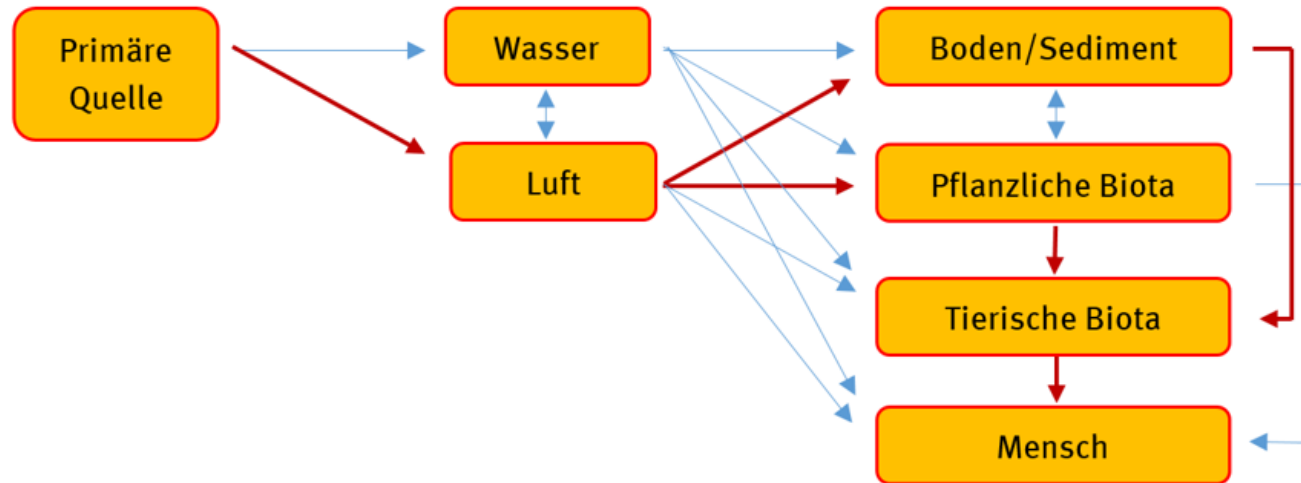
- Weber et al. 2015: Schweiz: offene Anwendungen größtes PCB Reservoir und Quelle
- In Dänemark: insbesondere Fugenmassen in und um Fenster und Türen tragen am stärksten zum verbleibenden PCB Bestand in Gebäuden aus offenen Anwendungen bei.

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

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

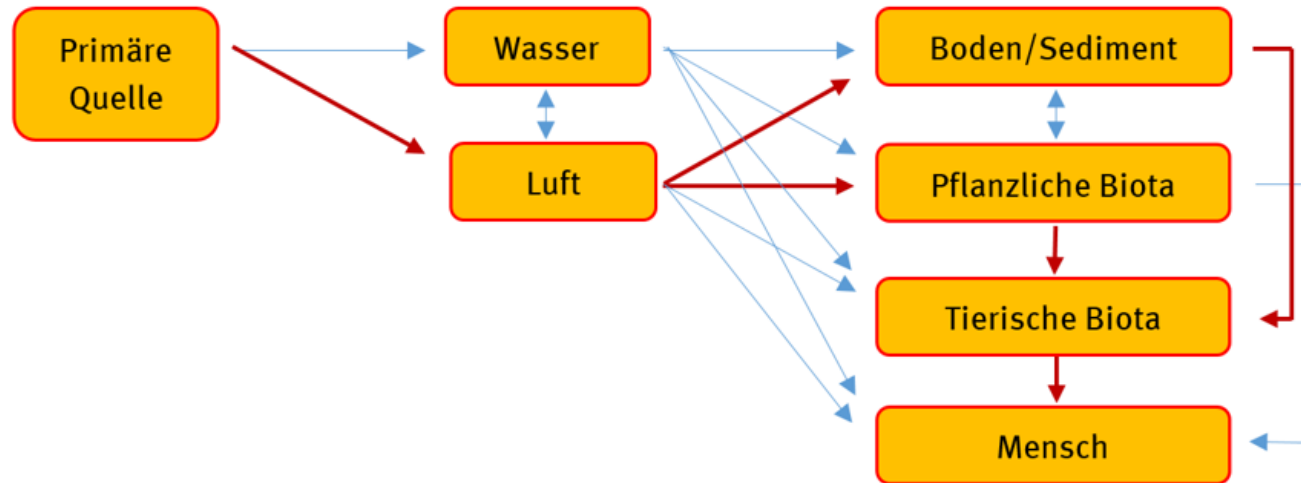
- Diese können stark von Umbau und Sanierungsmaßnahmen betroffen sein
→ Verbleibender **Bestand sehr viel kleiner als 70% (<<16.800 t)?**
- **Wie ist die Situation in Deutschland? Inventarisierung notwendig**

■ Pfade, Senken, Eliminierung



- Technosphäre → Luft und Wasser → kurz und weiträumiger Transport in weitere Umweltmedien
- Insbesondere atmosphärische Deposition wichtiger Pfad für Belastung von Böden und pflanzlichen Biota
- Wichtigster Expositionsweg für Menschen ist die Aufnahme von dl-PCB über tierische Nahrungsmittel
- Weiterer möglicher Expositionsweg für Menschen ist die Inhalation von dl-PCB in belasteten Gebäuden

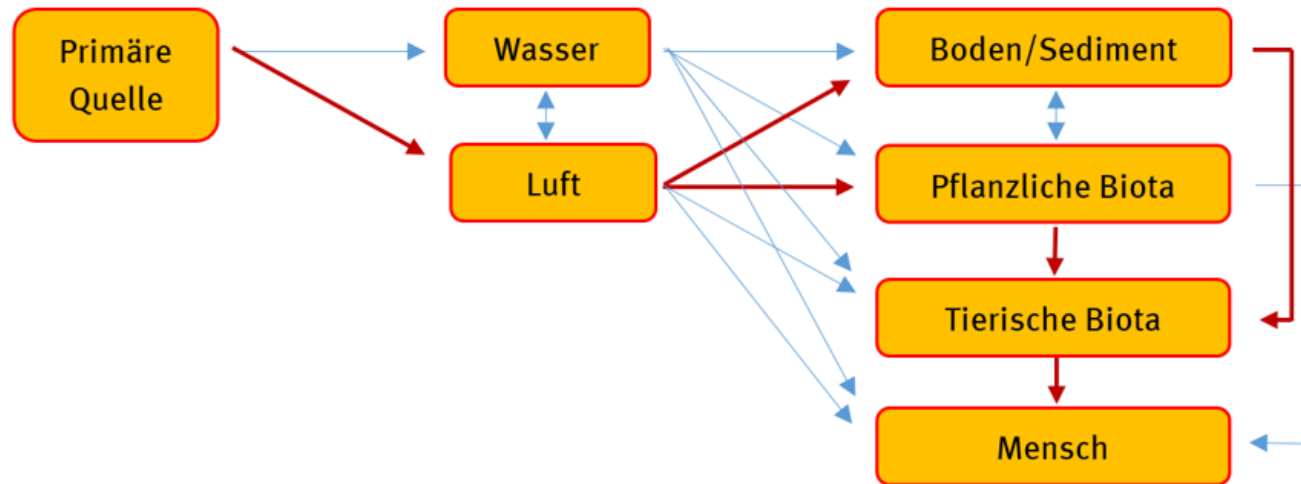
■ Pfade, Senken, Eliminierung



Luft:

- Abnahme von PCB in der Luft seit Produktionsstopp (Fichtennadeln in der Umweltprobenbank)
- Es zeigen sich keine eindeutigen Trends von dl-PCB in der Außenluft mehr (ca. seit dem Jahr 2000)
- Datenlage müsste verbessert werden

■ Pfade, Senken, Eliminierung



Pflanzen – wichtigster Eintragspfad: Atmosphäre

- keine Anzeichen relevanter Aufnahme von dl-PCB über die Wurzeln (Ausnahmen siehe UBA 2011: Expositions Betrachtung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB – Literaturstudie 2011)
- Aufnahme abhängig von Pflanzenart, meteorologischen Gegebenheiten und Grad der Exposition, Bsp.: Weidelgräser in 1,5 m Höhe zeigen erhöhte Werte im Vergleich zu bodennahen Pflanzenteilen
- Auch geringe atmosphärische Konzentrationen können zu einer Anreicherung in Pflanzen führen

[Körner et al. 2007]: Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren, LfU Bayern 2007

Forschungsbedarf/Handlungsbedarf

- Inventarisierung von PCB in offenen Anwendungen
- Emissionsraten aus Gebäuden
- Bewußtsein verbessern zu PCB in Gebäuden und fachgerechtem Abbruch/Sanierung
- Statistische Methoden zur Klärung der Zusammenhänge (Was ist die Ursache/Quelle der Belastung?); Verbesserung der Datenqualität und -quantität
- Identifizierung und Beseitigung von Punktquellen
- Suchen von weiteren potentiellen Quellen (Bsp.: Farbpigmente)
- Weitere Messungen, um das Verständnis über die Verteilung und den Verbleib von dl-PCB insbesondere in pflanzlichen Biota zu verbessern.
- Prüfen, ob es (Nahrungs-)Pflanzenspezies gibt, die dl-PCB stark anreichern

■ POP-Status

SCCP: In der EU POP Verordnung enthalten; Aufnahme in das Stockholmer Übereinkommen vorgeschlagen (POPRC 12: Empfehlung an COP)

MCCP und LCCP: MCCP unter REACH registriert (diskutiert als PBT und vPvB); Weder MCCP noch LCCP in der EU POP Verordnung oder Stockholmer Übereinkommen vorgeschlagen oder gelistet

■ Chemische Identität

Unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Chlorgehalten und Kettenlängen

kurzkettig (SCCP; C_{10} bis C_{13})

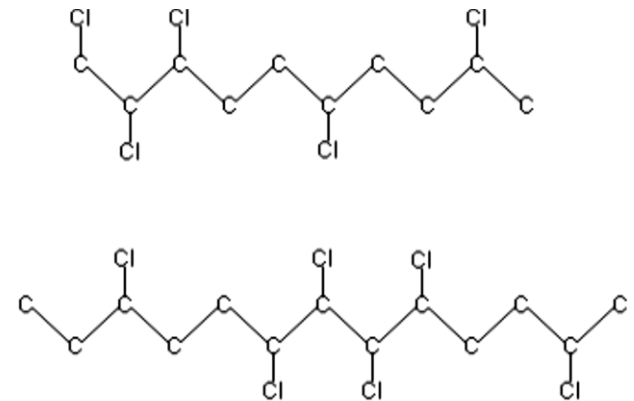
mittelkettig (MCCP; C_{14} bis C_{17})

langkettig (LCCP; $>C_{17}$)

SCCP: 7820 Isomere und 46 Kongenerengruppen

Status in der POP-Dioxin-Datenbank

SCCP in der Stoffliste nicht aufgeführt



Beispiele: $C_{10}H_{17}Cl_5$ und $C_{13}H_{22}Cl_6$

■ Relevanz in der Technosphäre

- Vor Verwendungsbeschränkung in EU in 2004, **weltweit breiter Einsatzbereich** (z.B. in Leder- und Metallbearbeitungsmittel, Gummierzeugnisse, Dicht und Klebstoffe, Spezialtextilien, Farben und Lacke, etc.)
- **Historische Einsatzgebiete**, wie z.B. in Leder- und Metallbearbeitung (in DE 74%), in PVC, Farben und Lacken und Spezialtextilien spielen derzeit **keine Rolle mehr**
- **Ersatzstoff** für typische **offene PCB Anwendungen** (z.B. Flammenschutzmittel, Weichmacher)
- Keine Relevanz von CP als PCB Substitut in Kondensatoren/Transformatoren
- In DE und EU, SCCP in **Gummiförderbändern für den Untertagebau** und in **Fugen- und Dichtungsmassen** für den Bausektor derzeit noch von Bedeutung (evtl. auch Anstriche)
- Relevanz in **Produkten, Abfällen und Recyclaten**

■ Relevanz in der Technosphäre – Quellen

Herstellung, Lagerung, Transport und Einsatz von SCCP – nicht mehr relevant

SCCP-haltige Produkte, Abfälle und Recyclate – weiterhin potentielle Emissionsquelle

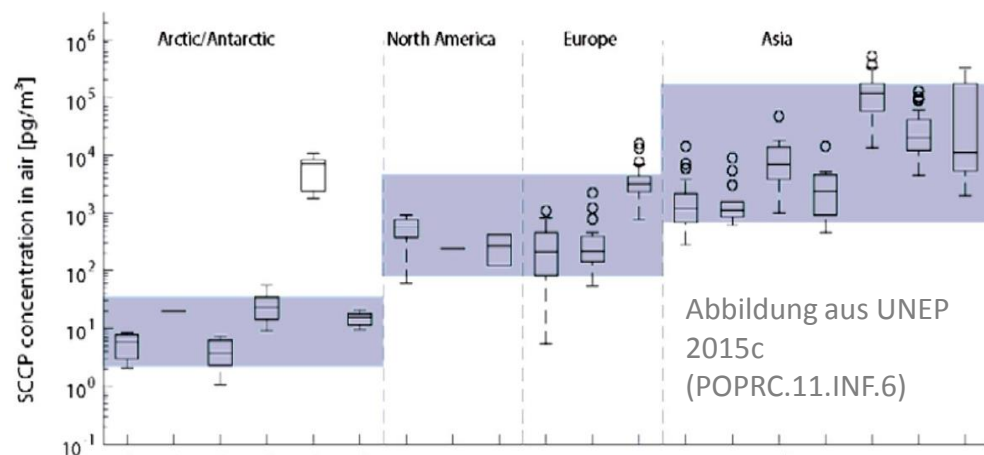
- **Gummiförderbänder** aus dem Untertagebau
- **Fugen- und Dichtungsmassen** im Gebäudebestand (evtl. Anstriche?) (**Analogie zu PCB**)
- Importierte Produkte (z.T. hohe Konzentrationen in Kinderspielzeug)

Abfälle und Recyclate (Klärschlämme, Abfallverbrennung, Kunststoffrecycling)

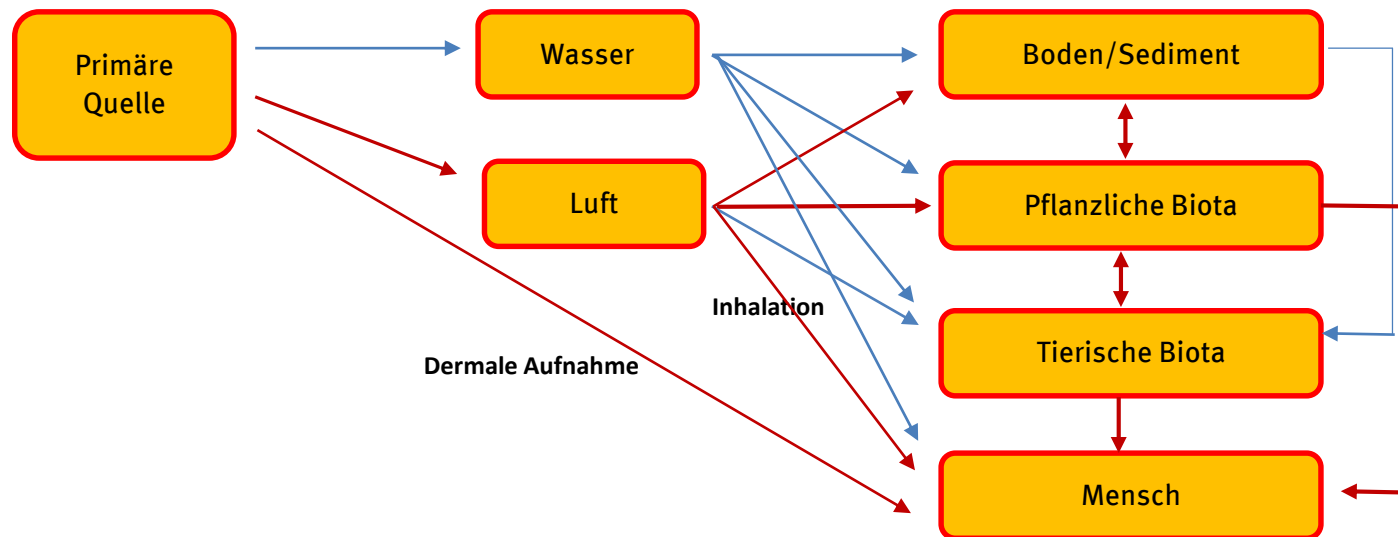
- Geeignete Verbrennung → Zerstörung (Zerstörungsraten? Neubildung POPs?)
- Mögliche stoffliche Verwertung von Gummiförderbändern (>60%?) → Recyclate
- Abfälle von Fugen und Dichtungsmassen aus dem Bausektor erheblich belastet
- Deponien in Deutschland als Reservoir/Quelle?

■ Relevanz in der Umwelt – Pfade, Senken, Eliminierung

- SCCP kommen in der Umwelt (einschließlich der arktischen Umwelt) **weit verbreitet** vor.
- Global in der **Atmosphäre** (→ LRT)
- **Boden** in allen Kontinenten ähnlich
Anstieg zwischen 1960/70 und 2005
danach rückläufiger Trend; Punktquellen
- **Wasser**: keine signifikanten Zeittrends
keine eindeutigen regionale Unterschiede
(höhere Konzentrationen in Europa
gefolgt von Nordamerika und Asien)
- **Tierische Biota**: bei Fischen ähnliche regionale Unterschiede wie Atmosphäre; Vgl. Fisch vs. Meeressäuger → Biomagnifikation
- Wenige Daten zu SCCP Gehalten in **Humanproben** verfügbar; keine zeitlichen Trends feststellbar
- Trotz teilweise zeitlich abnehmender Konzentrationen ist ein allgemein rückläufiger Trend nicht feststellbar (z.B. Wale Kanadische Arktis in den späten 1990er Jahren am höchsten; danach (bis 2007) rückläufig)
- Vergleichsweise **wenige Daten wie** Langzeit-/Monitoringstudien (evtl. wegen schwieriger Analytik von SCCP bei geringen Konzentrationen in Gegenwart anderer CP)



■ Relevanz in der Umwelt – Pfade, Senken, Eliminierung



- Technosphäre → Luft und Wasser → kurz und weiträumiger Transport in weitere Umweltmedien
- Insbesondere atmosphärische Deposition wichtiger Pfad für Belastung von Böden und pflanzlichen Biota
- Es ist anzunehmen, dass SCCP über Luft und Boden in pflanzliche Biota und dann tierische Biota gelangen und insbesondere über die Nahrungsaufnahme zur Exposition des Menschen führen.
- Weitere mögliche Expositionswege für Menschen sind die dermale Aufnahme über SCCP-haltige Produkte und die Inhalation über die Luft und/oder Hausstaub

Forschungsbedarf/Handlungsbedarf

- **Verbesserung SCCP Analytik** und Durchführung von Laborübergreifenden Tests/Laborvergleichen
- Weitere Messungen, um das **Verständnis über die Verteilung und den Verbleib in der Umwelt** und insbesondere in pflanzlichen Biota zu **verbessern**.
- **Bessere Charakterisierung der Quellen** (z.B. Ermittlung der Relevanz von Gummiförderbändern als SCCP-Quelle in Deutschland; Relevanz im Gebäudebestand; SCCP-Gehalte in Abfällen und Recyclaten).
- Es sollte geklärt werden welches **Emissionspotential von Deponien** ausgeht.
- Durchführung von repräsentativen Monitoringstudien über einen längeren Zeitraum um **zeitliche und regionale Entwicklungen** verfolgen zu können und gegebenenfalls Handlungsbedarf zu ermitteln.
- Klärung der **Relevanz von Inhalation (von Innenraumluft) und dermalen Aufnahme** als Expositionspfade für den Menschen.
- Pflanzliche Biota als **Bioindikatoren** (z.B. Baumrinde oder – nadeln)?

■ POP-Status

TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE und HeptaBDE sind unter dem Stockholmer Übereinkommen gelistet. **DecaBDE** bei POPRC11 in 2015 als POP-Kandidat zur Aufnahme in Anhang A des Stockholmer Übereinkommens mit bestimmten Ausnahmen vorgeschlagen. Geplante Aufnahme DecaBDE in Anhang XVII REACH

■ Chemische Identität

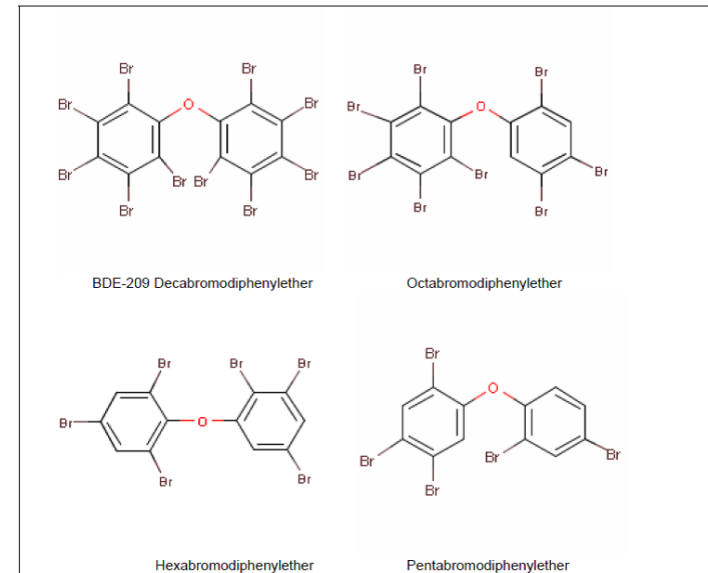
Jeweils zwei Phenylgruppen über ein Sauerstoff-Atom verbunden, einzelne (oder alle) Wasserstoffatome außen an den Phenylringen sind durch Brom-Atome ersetzt.

Relevante kommerzielle Mischungen:

C-PentaBDE (vorwiegend tetraBDEs und pentaBDEs)

C-OctaBDE (vorwiegend heptaBDEs und octaBDEs)

C-DecaBDE (vorwiegend (~97%) decaBDE, geringe Anteile n...



■ Status in der Pop-Dioxin-Datenbank

Einzelne PBDE- Kongenere bereits enthalten. Messwerte in Frauenmilch in Baden-Württemberg, Nordrhein-Westfalen, Bayern und Deutschland (alle vor 2005, teilweise bis 2009) & Messungen von Hausstaub in Langen in Hessen (2001 und 2002)

■ Relevanz in der Technosphäre - Quellen

- Kostengünstige Flammenschutzmittel mit **breitem Einsatzbereich** v.a. in Kunststoffen
- Verwendung bis in die Gegenwart in **erheblichen Mengen**
- Inverkehrbringen von **PentaBDE** (Haupteinsatz: PU-Schäume) und **OctaBDE** (Haupteinsatz: ABS Polymere in Elektrogeräten) seit 2004 in der EU verboten; bereits davor rückläufig (Herstellung EU Ende 1990er Jahre eingestellt). In der Regel **keine erheblichen Vorkommen mehr in Produkten und Abfällen**. Weiter abnehmende Relevanz in der Technosphäre.
- **DecaBDE** wird noch immer als Flammenschutzmittel typischerweise in HIPS, PP, PE, PBT und ABS-Kunststoffen für den Einsatz in der Textil-, Automobil-, Bau- und vor allem in der **Elektroindustrie in großem Umfang eingesetzt**; Globale Produktion 1970-2005 1,1-1,25 Mio t; Rückläufige Verwendungsmengen in Europa und zu erwartende Aufnahme in Stockholmer Übereinkommen → Abnahme der Relevanz

- **Relevanz in der Technosphäre – Quellen**

PBDE-Herstellung und –Anwendung

- Keine natürlichen Quellen
- Keine aktuelle Herstellung in Europa (Verwendung EU 2014: 1000 bis 2500 t)

Nutzungsphase PBDE-haltiger Erzeugnisse

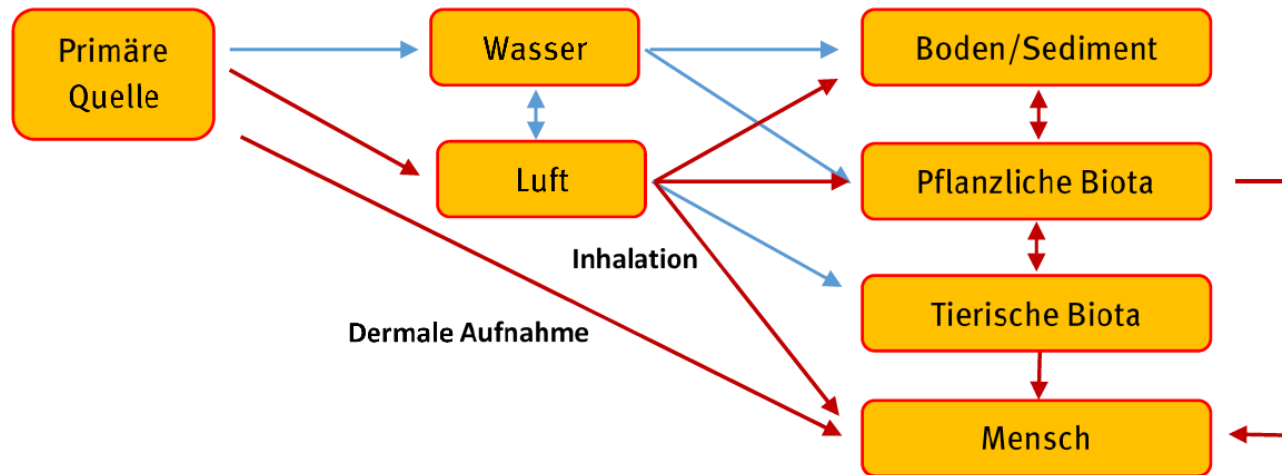
- Emissionen insbesondere aus folgenden DecaBDE-haltigen **Produktkategorien** relevant: Computer, Fernseher, Drähte und Kabel, Leitungen, Teppiche, Gardinen, Zelte, Bezüge von Transportfahrzeugen.
- Teilweise hohe PBDE Konzentrationen in **Stäuben und Innenraumluft** (auch von Autos)

Abfälle und Recyclate

- Abfallbehandlungsanlagen (Schreddern, Verbrennung, Deponierung, Abwasserbehandlung); insbesondere Behandlung von Elektroschrott für Punktquellen relevant
- Aufbringung von Klärschlamm führt zu erhöhten PBDE Werten in Böden
- Stoffliche Verwertung PBDE-haltiger Abfälle

- **Relevanz in der Umwelt – Pfade, Senken, Eliminierung**
 - **Ubiquitäres Vorkommen** in der Umwelt (Luft, Wasser, Sedimente, Böden, aquatische Organismen, Vögeln, menschliches Blut, Fettgewebe und Muttermilch)
 - In biotischen Proben **mehrheitlich niederbromierte** Penta- und OctaBDE Kongenere (hohe Bioverfügbarkeit; Potenzial für Bioakkumulation; Debromierung).
 - Analyse PBDE in Luft kompliziert (andere Verbindungen mitextrahiert, Degradation); die meisten **größeren Luftuntersuchungen schließen BDE-209** daher **nicht ein**
 - Ansteigende Trends im bayerischen Alpenraum (2005 bis 2010), dennoch wird angenommen, dass die **PBDE-Belastung der Luft** in den nächsten Jahren proportional zum Vorkommen in Produkten **sinken wird** und, dass im Vergleich zu den primären Emissionsquellen die sekundären PBDE-Emissionen aus kontaminierten Böden und Oberflächengewässern vernachlässigbar sind.
 - Für **Böden, Sedimente und Pflanzen** deuten die vorliegenden Informationen auf **sinkende** PBDE Belastungswerte hin (Ausnahme: DecaBDE).
 - Die PBDE-Konzentrationen sowohl im **Menschen als auch in tierischen Biota** unterliegen **i.d.R. ansteigenden Trends**.

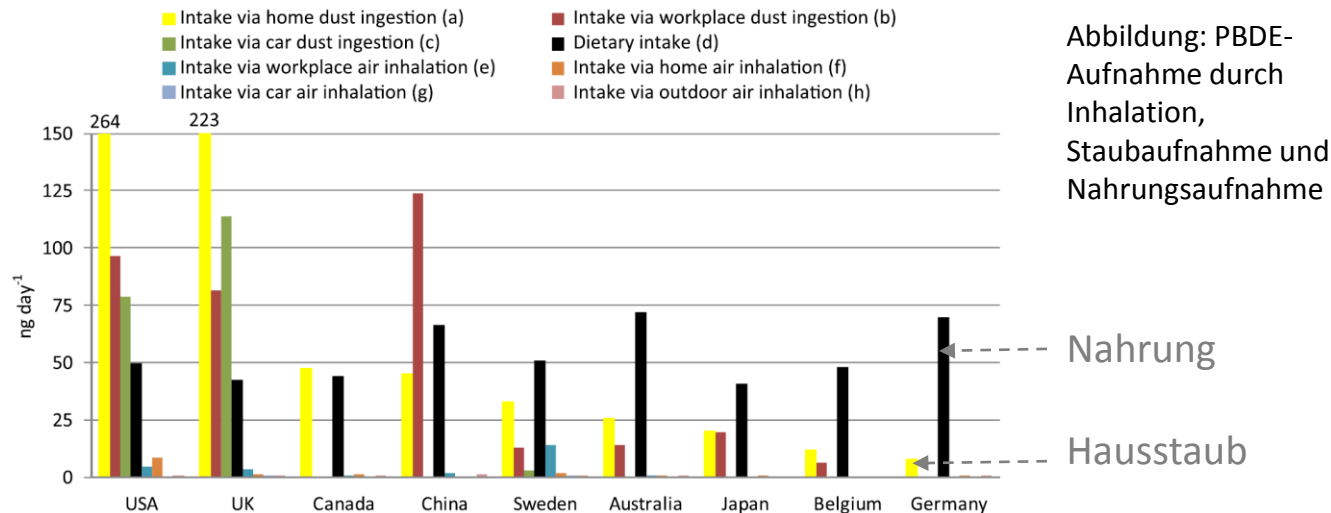
- **Relevanz in der Umwelt – Pfade, Senken, Eliminierung**



- Technosphäre → Luft und Wasser → kurz und weiträumiger Transport in weitere Umweltmedien, Akkumulation und Anreicherung in Nahrungsketten
- Atmosphärische Deposition wichtiger Pfad für Belastung von Böden und pflanzlichen Biota
- Pflanzen nehmen PBDE auch über den Boden auf (artspezifische Unterschiede)
- Nahrungsaufnahme von kontaminiertem Pflanzengewebe kann ein wichtiger Expositionspfad sein. Generell können PBDE über die Pflanzen in die Nahrungskette gelangen und dort akkumulieren
- Abiotische und biotische Debromierung → in der Umwelt entstehen fortgesetzt niedriger bromierte BDE

■ Relevanz in der Umwelt – Pfade, Senken, Eliminierung

A. Besis, C. Samara / *Environmental Pollution* 169 (2012) 217–229



- **Exposition des Menschen** möglich durch Nahrungsaufnahme, Inhalation (Luft, (Haus-)staub) und dermale Aufnahme.
- **Hauptsächliche Exposition** Aufnahme von Nahrung, insbesondere bei hohem Fettgehalt (z.B. Fisch, Fleisch, Milchprodukte) sowie über Produkte, die PBDE enthalten
- Exposition über **Innenraumluft** kann bei besonderen Expositionssituationen (z.B. am Arbeitsplatz, in Elektromärkten oder Elektrorecyclinganlagen) relevant sein
- Aufnahme von PBDE durch Pfade **Staub und Innenraumluft** scheint **in Deutschland geringer** zu sein als in anderen EU-Ländern und weltweit

■ Forschungsbedarf/Handlungsbedarf

- Geeignete Behandlung PBDE-haltiger Abfälle (i.d.R. Verbrennung)
- Getrennthaltung und Abtrennung PBDE haltiger Abfallströme
- Im Allgemeinen gibt es wenig Daten zum Vorkommen des (dominierenden) BDE209 in der Außenluft (in diesem Zusammenhang besteht Bedarf für geeignete Messmethoden).
- Durchführung weiterer Studien zum Vorkommen und Verhalten von PBDEs in Oberflächenge-wässern, Klärschlamm und Boden.
- Klärung der Aufnahme von PBDE durch Pflanzen und deren Rolle für den Eintrag in die Nahrungskette.
- Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Belastung von Umwelt und Mensch (ansteigende Trends in tierischen Biota und Mensch vs. rückläufigen Trends in Luft, Pflanzen und anderen Kompartimenten (mit Einschränkungen für DecaBDE).

■ POP-Status

Stockholmer Übereinkommen Anhang A (Eliminierung) mit einer spezifischen Ausnahme für die Verwendung in EPS und XPS im Bausektor

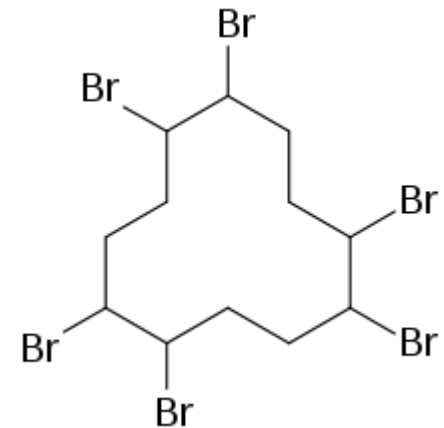
EU: Verwendung nur mit Zulassung bis zum 21. August 2017 (EPS für den Baubereich)

■ Chemische Identität

Hexabromocyclododecan ($C_{12}H_{18}Br_6$; CAS Nummer 25637-99-4)
16 Isomere

In technischen Produkten kommen das α -, das β - und das γ -Isomer vor. Es wird zwischen hoch- und niedrigschmelzendem HBCD unterschieden.

Die Verteilung der α -, β - und γ -Isomere in technischem HBCD variiert zwischen **70-95% γ -HBCD** und 5-30% α - und β -HBCD.



■ Status in der POP-Dioxindatenbank

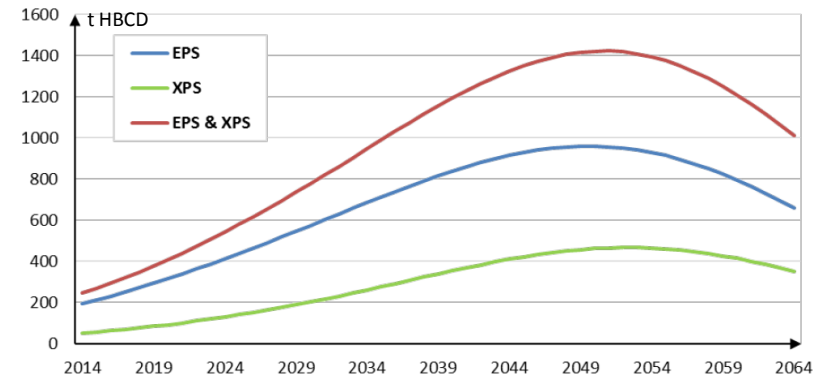
In der Stoffliste der POP-Dioxindatenbank ist HBCD nicht aufgeführt

■ Relevanz in der Technosphäre - Quellen

Keine natürlichen Quellen

Primäre Quelle ist die Technosphäre: Seit den 1960er Jahren global und in EU in erheblichen Mengen hergestellt und als Flammenschutzmittel verwendet. Alternativen vorhanden (Substitution).

- **EPS und XPS in geschäumten Dämmstoffplatten im Bauwesen:** ca. 90%, einzige aktuelle Verwendung; zum größten Teil noch im Verkehr (im Gebäudebestand)
→ großes Reservoir, lange Produktlebensdauer, hohes zukünftiges Abfallaufkommen (Maximum um das Jahr 2050)

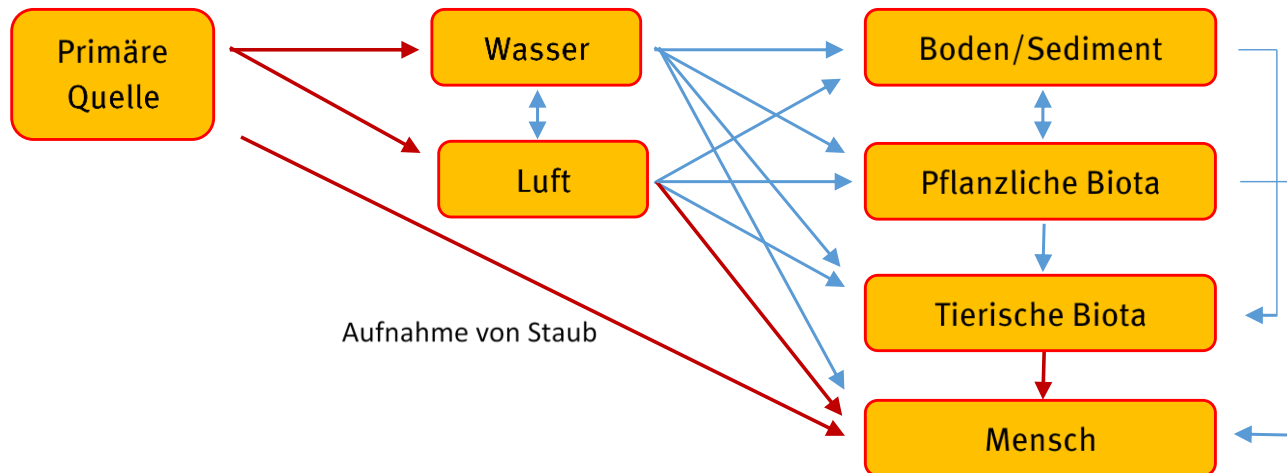


- **EPS und XPS in Verpackungsmaterialien und anderen Anwendungen:** ca. 6%, i.d.R. nicht mehr im Verkehr (aber: Importe belastet)
- **HIPS für elektronische Produkte und Artikel:** ca. 2%, vergleichsweise geringe Relevanz (Importe möglicherweise belastet?)
- **Polymerdispersionen für flammgeschützte Textilien:** ca. 2%, bis ca. 2007 in DE; vorwiegend institutioneller Bereich; i.d.R. nicht mehr im Verkehrssektor
UK und IE relativ hohe Belastung von Klärschlämmen (waschen flammgeschützter Textilien)

■ Relevanz in der Umwelt – Pfade, Senken, Eliminierung

- **Weit verbreitet** in allen Umweltkompartimenten einschließlich in der arktischen Umwelt
- Hohe Konzentrationen in **höheren Trophieebenen** (z.B. in marinen Säugern, Wanderfalken und Fischen in erheblichen Konzentrationen)
- Höhere Verwendungsmengen in **Europa** im Vergleich zu Nordamerika oder im Asiatisch-Pazifischen Raum spiegeln sich in **höherer Umweltbelastung** wieder
- Höhere Konzentrationen um **Punktquellen** (Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von HBCD) und im urbanen Raum
- In zahlreichen Studien werden **i.d.R. zeitlich ansteigende Trends** der Umweltbelastung berichtet. Die Trends sind nicht immer eindeutig und in Einzelfällen werden auch absteigende HBCD Gehalte in der jüngeren Vergangenheit berichtet.

■ Relevanz in der Umwelt – Pfade, Senken, Eliminierung



- Technosphäre → Luft und Wasser → Transport in weitere Umweltmedien, Akkumulation und Anreicherung in Nahrungsketten
- Luft: großteils partikelgebunden
- **Wasserlöslichkeit** der HBCD Stereoisomere nimmt ab in der Reihe α -HBCD, β -HBCD und γ -HBCD
- **Verschiebung Isomerenverhältnis** in der Umwelt im Vergleich zur technischen Mischung:
Technische Gemische: überwiegend γ -HBCD aber auch α -HBCD und β -HBCD
Böden und Sedimente: überwiegend γ -HBCD
Luft: häufig überwiegend α -HBCD und γ -HBCD
Wasser: überwiegend α -HBCD (höchste Löslichkeit)
Tierische Biota und Mensch: überwiegend α -HBCD

■ Relevanz in der Umwelt – Pfade, Senken, Eliminierung

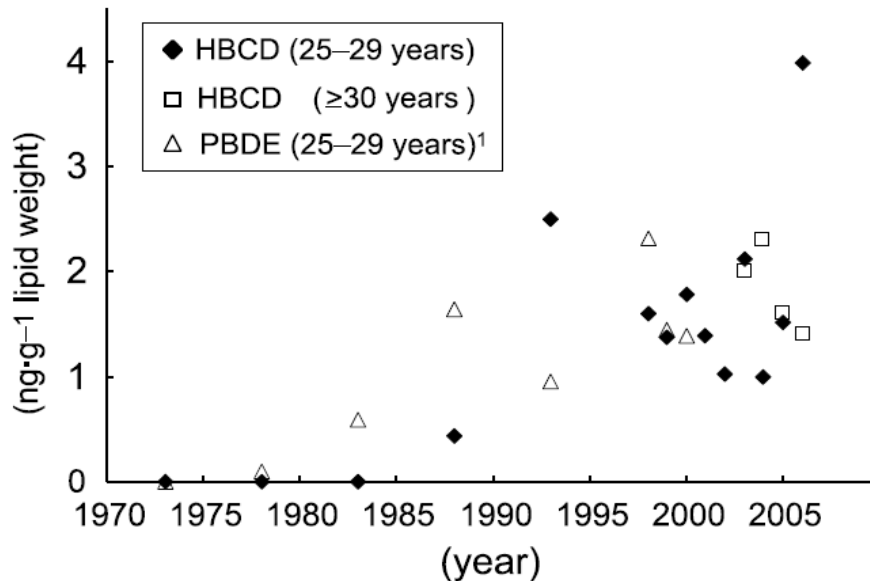


Abbildung: Zeitlicher Trend und Konzentrationen u.a. von HBCD (Summe α , β und γ) in Muttermilch japanischer Frauen aus Kakimoto et al., 2008

- **Exposition des Menschen:** Aufnahme über Nahrung, Staub, Luft, Produkte
- Dermal, oral und durch Inhalation von Partikeln oder Gasen
- Am Arbeitsplatz insbesondere direkte dermale Aufnahme und Inhalation von Staub
- Allgemeine Exposition von Menschen: insbesondere fetthaltige Nahrungsmittel tierischen Ursprungs, auch Eier, Gemüse
- Daneben auch Innenraumluft, insbesondere Staub relevant
- Säuglinge: wesentliche Exposition über Muttermilch

■ Forschungsbedarf/Handlungsbedarf

- Geeignete Behandlung HBCD-haltiger Abfälle (Verbrennung)
- Klären, welche Abfallströme HBCD in relevanten Konzentrationen enthalten und wie die Ströme bei Anfall, Sammlung, Transport und Behandlung weitestgehend von HBCD-freien Stoffströmen getrennt gehalten und behandelt werden können.
- Praktikable Methoden zur Identifizierung HBCD-haltiger Materialien
- Bei bestimmten Expositionsbedingungen (Bürogebäude in China) kann die Inhalation von Staub in Innenraumluft stärker zur menschlichen Exposition beitragen als die Aufnahme von HBCD über die Nahrung. Kann es solche Expositionsbedingungen auch in Deutschland geben? Maßnahmen?
- Ein wesentlicher Teil der Exposition des Menschen erfolgt von der Quelle über Wasser und Luft via tierische Biota mit der Nahrungsaufnahme. Die genauen Zusammenhänge wie es zur Belastung der tierischen Biota kommt und deren Relevanz sind nicht klar (vermutlich vorwiegend Aufnahme pflanzlicher Biota mit der Nahrungsaufnahme neben dermalen und inhalativen Aufnahme). Es gibt nur wenige Informationen zur Belastung pflanzlicher Biota und von Nahrungsmitteln mit HBCD.
- Bestätigen sich einzelne rückläufige Trends mit den zurückgehenden Verwendungsmengen?

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit...

...und an

- das UBA für die Förderung des Projektes und die konstruktive fachliche Begleitung
- die Projektpartner IUTA und TU Wien für die hervorragende Zusammenarbeit
- die Datenlieferanten für ihre Mühen und Unterstützung

Zeitplan

Meilenstein	Beschreibung	Datum
Projektstart	Auftragserteilung UBA	05.08.2015
Auftaktsitzung		23.09.2015
Abschluss der Vorrecherche zu Arbeitspaket 1	Kurzbeschreibung/Sachstandsbericht	01.11.2015
Datenbereitstellung	Arbeitspakete 1 und 2: Kontakt zu Datenlieferanten mit Vorläuferstudie aufgenommen, Bereitstellung der Daten gewährleistet	15.12.2015
(optional:) zusätzliches Projekttreffen	Abstimmungsgespräch möglich zum Stand von Arbeitspaket 1 und der Datenbereitstellung, als Default ist eine Telekonferenz vorgesehen	15.01.2016
Datensätze komplett	Arbeitspaket 2.1	25.05.2016
1. Zwischenbericht	zu Arbeitspaket 1 (vorläufiger Stand) und Arbeitspaket 2.1	31.05.2016
Projekttreffen	Abstimmungsgespräch (halbtägig) am Umweltbundesamt, insbesondere zum 1. Zwischenbericht und Stand von Arbeitspaket 2	14.06.2016
2. Zwischenbericht		31.08.2016
3. Zwischenbericht		Offen
Workshop mit Experten	Fachgespräch (halbtägig) mit nationalen und internationalen Experten	18.11.2016
Abschlussbericht	Auf Basis der drei Zwischenberichte und des Workshops	15.12.2016
Ende Vertragslaufzeit		31.12.2016