

Persistente organische Schadstoffe

Ob Coffee-to-go Becher, Teflonpfanne oder Insektizide: all diese und viele andere Produkte können Industriechemikalien enthalten, die man zu den langlebigen organischen Schadstoffen (POPs) zählt. Auch die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften unserer Textilien verdanken wir meist speziellen Chemikalien. Einige halten sich extrem lange in der Umwelt und finden sich heute nahezu überall. Diese mäßig flüchtigen Verbindungen verbreiten sich über Landesgrenzen hinweg und werden vor allem in der Luft über weite

Strecken transportiert. Erst mit der Zeit kristallisiert sich heraus, dass es sich um besonders langlebige Stoffe handelt, die sich zudem im Fettgewebe von Lebewesen und entlang der Nahrungskette anreichern. Dadurch entfalten sie auch für höhere Organismen eine immense Giftigkeit und können das Immun- und Hormonsystem empfindlich stören.

Durch die [Stockholm Konvention](#), die im Jahr 2004 in Kraft trat, wurde ein globales Abkommen erzielt, um die Verwendung von zunächst [zwölf, besonders gefährlichen POPs](#) zu beenden. Doch immer neue persistente organische Schadstoffe kommen auf den Markt. Die Industrie ist erfinderisch, die Nachfrage groß.

Ein Gespräch mit **Prof. Dr. Ralf Ebinghaus**, Leiter der Abteilung Umweltchemie am Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung über deren Verbreitung, Gefahren sowie die Erforschung neuer bedenklicher Substanzen.



Prof. Dr. Ralf Ebinghaus

- ▶ **Teil 1: Das „Dreckige Dutzend“ heute**
- ▶ **Teil 2: Verbreitung und Gefahren durch persistente organische Schadstoffe (POPs)**
- ▶ **Teil 3: Mit welchen neuartigen langlebigen Substanzen müssen wir heute rechnen?**
- ▶ **Teil 4: Erforschung und Bewertung neuartiger, persistenter organischer Schadstoffe**

► Teil 1: Das „Dreckige Dutzend“ heute

1. Herr Professor Dr. Ebinghaus, was wissen wir heute über Gefährlichkeit und Verbleib der langlebigen Fungi- und Insektizide des „dreckigen Dutzends“ in Deutschland und Europa? Ist das Thema noch aktuell oder hat es sich erledigt, weil die gesundheitlich bedenklichsten Chemikalien bei uns nicht mehr eingesetzt werden?

Alle [12 Stockholm POPs](#) sind nach wie vor in der europäischen und nordamerikanischen Atmosphäre nachweisbar, obwohl sie bereits vor 20–30 Jahren in den Industrieländern verboten wurden. Allerdings können wir in den allermeisten Zeitreihen, die einen ausreichend langen Zeitraum abdecken, klar abnehmende Konzentrationen der zwölf ursprünglichen Stockholm POPs feststellen. Seitdem die [Stockholm Konvention](#) 2004 global verbindlich wurde, dürfen diese Verbindungen, bis auf ganz wenige Ausnahmen, nicht mehr eingesetzt werden. Und die offiziellen nationalen Zahlen besagen, dass dies auch eingehalten wird. Man kann davon ausgehen, dass diese Stoffe legal nicht mehr verwendet werden, auch in Entwicklungsländern nicht. Eine mögliche Quelle, die eventuell noch da sein könnte, sind alte Transformatoren. Transformatoren, die eigentlich bis 2010 zerlegt und entsorgt werden sollten.

2. Wie machen sich Verbote bemerkbar?

Werden neue Gesetze zum Umwelt- und Gesundheitsschutz erlassen, dann können wir Veränderungen am schnellsten in der Atmosphäre feststellen. In den letzten Jahren jedoch nehmen die meisten dieser sogenannten „[Legacy POPs](#)“ in ihren Konzentrationen langsamer ab als zuvor. Es scheint in vielen Fällen eine Art Gleichgewichtszustand erreicht worden zu sein. Die Bedeutung von Altablagerungen nimmt offenbar zu, wir sprechen hier von sekundären Quellen.

Beim, erst 2009 in die Konvention aufgenommenen, [Hexachlorcyclohexan](#) (α und γ sind Struk-

turisomere; das γ -Isomer ist das hochgefährliche Insektizid Lindan), sehen wir derzeit einen sehr ausgeprägten Rückgang der Konzentration, der sich aber wohl in den kommenden Jahren auch ausnivellieren werden sollte. Für das ursprüngliche „Dreckige Dutzend“ sind wir also auf einem guten Weg, aber die Stockholm Konvention ist offen für weitere Kandidaten, die global reguliert werden sollten. Derzeit sind [28 Substanzen](#) durch die Stockholm Konvention reguliert. Dass Weitere aufgenommen werden müssen, ist schon heute klar.

3. Nicht immer ist es einfach Verbote zu erringen, gibt es auch politischen Widerstand?

Ein Beispiel hierfür ist das Insektizid Endosulfan, welches überwiegend in Indien hergestellt wurde. Dieses [Pestizid ist nun auch auf die Verbotsliste der Stockholm Konvention](#) gekommen. In Indien hatte das Insektizid Endosulfan jedoch eine hohe wirtschaftliche Bedeutung. Dementsprechend schwierig war das Verbot. Gerade diese alten, gefährlichen Insektizide zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie extrem simpel herzustellen waren. Man mischte vereinfacht gesagt die notwendigen Ausgangssubstanzen, erhitzte sie und erhielt so die wirksame Substanz, allerdings meistens als technisches Gemisch, also nicht in Reinform. [Hexachlorcyclohexan](#) ist so ein Beispiel, denn nur das γ -Isomer hat die gewünschte Wirkung, das α -Isomer ist nur ein schädliches Nebenprodukt.

4. Welche persistenten organischen Schadstoffe finden Sie heute speziell in den Gewässern der Deutschen Bucht in der Nordsee? Gibt es hier Unterschiede zur Ostsee?

Generell kann ich vielleicht sagen, dass in den überwiegend sandigen Sedimenten der Deutschen Bucht die Konzentrationen an organischen Schadstoffen insgesamt auf einem niedrigen Niveau sind. Erhöhte Konzentrationen finden sich für einige hoch-chlorierte, krebserregende Verbindungen ([PCBs](#)) und einige Abbauprodukte des [DDT](#), einem Insektizid. Gleiches gilt

für einige [PAKs](#), die aus Verbrennungsprozessen stammen, aber nicht in der Stockholm Konvention gelistet sind. Dann gibt es natürlich noch Verklappungsstellen, an denen Baggergut oder Klärschlamm eingebracht wurde, wo es punktuell zu höheren Konzentrationen im Sediment kommen kann.

Aber verglichen mit der Ostsee, die mehr organik-reiches Sediment hat, sind die Konzentrationen in den sandigen Nordsee-Sedimenten eher auf niedrigem Niveau. Das liegt daran, dass organische Schadstoffe sich bevorzugt an organik-reichem, feinkörnigem Material anreichern. Je mehr Pflanzen- oder Organismenreste am Meeresgrund im Sediment zu finden sind, desto wahrscheinlicher ist es, dass sich dort Schadstoffe anlagern können. Daher müssen wir als Wissenschaftler zwingend den gesamten organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) wie auch Korngrößenverteilung heranziehen, wenn wir die Schadstoffkonzentration vergleichen und bewerten wollen.

Das [Schadstoff-Monitoring in der Deutschen Bucht](#) ist Aufgabe des [Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie](#) in Hamburg. Das Bundesamt veröffentlicht regelmäßige Berichte aus denen die Schadstoffbelastung in der Ausschließlichen Wirtschaftszone, die sich bis zu 200 Seemeilen vor der Küste erstreckt, hervorgeht.

5. Die Insektizide des „dreckigen Dutzends“ sind extrem langlebig. Die meisten dieser POPs enthalten Chlor als zentrales Element. Warum sind gerade diese Verbindungen so stabil in der Umwelt?

Im Falle der [ursprünglichen Stockholm POPs](#) kommen gleich ein paar Dinge zusammen, die diese Moleküle so stabil machen. Sind Verbindungen hoch-chloriert, wissen wir, dass die Kohlenstoff-Chlor-Bindung sehr stabil ist. Auch handelt es sich in der Regel um Verbindungen mit einem aromatischen Ringsystem, welches ebenfalls sehr stabil ist. Hinzu kommt, dass diese Moleküle oft hoch-symmetrisch sind. Dadurch wird der Abbau in der Umwelt erschwert. Es finden

sich sozusagen keine Angriffsstellen für reaktive Substanzen. Es handelt sich bei diesen Verbindungen aber auch um sehr unpolare Moleküle, die eine Tendenz haben, sich am Schwebstoff oder im Sediment anzureichern. Der Abbau dort geht aber viel langsamer von statten als in der Luft oder im Wasser. Die lange Lebensdauer ist eines der wesentlichen Kriterien, die eine „normale“ organische Verbindung zu einer „problematischen“ organischen Verbindung machen.

6. Wie lange dauert es, diese Gifte wieder vollständig loszuwerden, welche Halbwertszeiten haben sie?

Das hängt ganz stark davon ab, in welcher Region wir uns befinden und ob wir uns beispielsweise Böden, Gewässer oder die Atmosphäre anschauen. Je länger wir messen konnten, je länger die Zeitreihe also, desto qualitativ höherwertiger ist auch die Trenderaussage.

Wie schon gesagt, nehmen die meisten [alten POPs](#) in der Atmosphäre ab, wenn auch heute mit einer verlangsamten Rate. Die beobachteten Halbwertszeiten in der Luft liegen für diese POPs zwischen 5 und 10 Jahren. Ein langsamere Rückgang der Konzentrationen, wie wir ihn oft beobachten, bedingt dann konsequenterweise längere Halbwertszeiten.

Dioxine oder genauer gesagt [PCDD- und PCDF-](#)Konzentrationen gehen kontinuierlich zurück und es ist anzunehmen, dass die meisten „steuerbaren“ Quellen reduziert worden sind. Es bleiben die langlebigen organischen Schadstoffe aus der Verbrennung von fossilem Material. Weitere große Verringerungen der Konzentration sind wohl wirklich nur durch Änderungen im Bereich der Energieerzeugung zu erzielen. Die als Flammenschutzmittel eingesetzten [PBDEs](#) gehen in Europa allgemein eher zurück während der Trend in Nordamerika nicht einheitlich ist: In Städten geht die Konzentrationen eher zurück, wahrscheinlich durch den Umstieg auf Ersatzstoffe, während sie im ländlichen Raum, im Bereich der Great Lakes und in der Arktis eher konstant bleiben. In Einzelfällen sehen wir

manchmal sogar eine leichte Zunahme durch den Klimawandel und die zunehmende Bedeutung von sekundären Quellen, zum Beispiel [HCB](#) und [PCBs](#) in der Arktis.

Aber lassen Sie mich auf Ihre Frage nach der Halbwertszeit und dem „Verschwinden“ zurückkommen: In der Radiochemie geht man davon aus, dass ein [Nuklid](#) nach 7 Halbwertszeiten „verschwunden“ ist. Aber so ein Radionuklid hat natürlich eine konstante Halbwertszeit. Dieses Konzept funktioniert offenbar für langlebige organische Schadstoffe nicht, da sekundäre Quellen, das können z.B. Deponien sein, diese POPs sozusagen nachliefern, für immer länger werdende Halbwertszeiten sorgen. Es wird also vermutlich deutlich länger dauern, bis dieses Erbe wirklich verschwunden ist.

7. Was meinen Sie, wenn Sie von länger werdenden „Halbwertszeiten“ sprechen?

Wir leiten das aus Langzeitstudien ab. Das Minimierungspotential ist durch das Verbot meist erst einmal ausgeschöpft. Auf Deponien oder in Böden gibt es die Substanzen aber noch. Das sieht man gut in den langen Zeitreihen. Hier sieht man auch, dass sich der Abbau, das Verschwinden aus der Umwelt verlangsamt. Das ist keine physikalische Messgröße sondern eine numerische Betrachtung. Es gab eine große Studie zu den Great Lakes in USA und Kanada. Einige Jahre nach dem Verbot der [PCBs](#) wurden die Seen zu einer Quelle für die PCBs in der Atmosphäre, indem sie diese Substanzen ausgasen, nachdem sie jahrzehntelang als Senke fungiert hatten

8. Welchen Effekt hatte das Verbot des „Dreckigen Dutzends“, der 12 klassischen langlebigen organischen Schadstoffe im Rahmen der Stockholm Konvention?

Man kann sicher konstatieren, dass die Stockholm Konvention ein Erfolg war. Konzentrationen der [12 alten POPs](#) nehmen im Menschen kontinuierlich ab, einige sind schon gar nicht mehr nachweisbar. Die Levels in Muttermilch- und Blutproben sind alle sehr niedrig, zum Teil

auch unterhalb der Nachweisgrenze. Allerdings kann man auch konstatieren, dass die 12 Stockholm POPs in 2004, als die Konvention global verbindlich wurde, nahezu keinen kommerziellen Wert mehr hatten, da sie ohnehin schon vielerorts reguliert oder verbannt waren. Es war also vergleichsweise einfach diese zu verbieten. Komplizierter ist es dann schon bei Substanzen, die noch ein Marktpotential haben. Der Bedarf bleibt ja bestehen, auch wenn diese Substanzen verboten werden.

9. Welche Faktoren spielen beim Abbau der POPs eine Rolle?

Zum einen gibt es eine Temperaturabhängigkeit. Man hat bei höheren Temperaturen auch immer höhere Geschwindigkeitskonstanten, d.h. die Reaktionen verlaufen schneller. Ein weiterer Aspekt ist das Sonnenlicht. Für die Abbaureaktionen braucht man meist auch [Hydroxyl-Radikale](#). Die entstehen durch Sonneneinstrahlung. Man sieht daher auch, dass zum Beispiel POPs im Sommer in der Atmosphäre besser abgebaut werden können als im Winter. Dann kommt noch hinzu, dass sich Verteilungskoeffizienten so darstellen, dass sie temperaturabhängig sind. Diese Verteilungskoeffizienten geben uns Chemikern Auskunft darüber, wo ein Stoff in der Umwelt hingelangt bzw. wie er sich zwischen den verschiedenen Phasen (Wasser, Gas, Eis,...) verteilt. Senken sich die Temperaturen ab, kommen diese Verbindungen demnach aus der Atmosphäre und gehen tendenziell in Schnee und Eis über. Von dort aus gelangen sie auch eher in belebte Organismen. Gleichzeitig sehen wir, dass Abbaureaktionen unterschiedlich ablaufen. In Böden und Biota beispielsweise erfolgt der Abbau ausgesprochen langsam.

10. Was bedeutet persistent in diesem Zusammenhang?

Den Begriff der „Langlebigkeit“ muss man immer im Zusammenhang mit den verschiedenen Umweltmedien Wasser, Boden, Luft sehen. In Böden gelten Substanzen als persistent bzw. langlebig, wenn sie nach 6 Monaten erst zur Hälfte abgebaut wurden. In der Luft hingegen

gilt bereits eine Halbwertszeit von mehr als 2 Tagen als langlebig. Dies eben immer für Verbindungen, die dieses großräumige Transportpotential haben. Solche Verbindungen werden mit den Luftmassen transportiert. Die ozeanische Durchmischungszeit wäre sehr lang, circa 500 Jahre. Der Transport über die Atmosphäre ist deshalb bedeutend. Von Nordamerika nach Europa braucht ein langlebiger organischer Schadstoff nur circa drei Wochen. Von den industriellen Zonen bis in die Arktis dauert es nur ein bis zwei Monate. Das geht wirklich flott. Das, was man in der Arktis findet, kann man häufig überwiegend mit atmosphärischem Transport erklären.

Dieser Teil des Interviews mit Prof. Dr. Ralf Ebinghaus ist am 30.3.2018 auf der [Helmholtz Wissensplattform ESKP](#) erschienen.

► Teil 2: Und was kann Ihre Outdoor-Jacke?

Verbreitung und Gefahren durch persistente organische Schadstoffe (POPs)

1. Haben wir hier in Deutschland einen Überblick, welche Mengen der POPs in der Vergangenheit ausgebracht wurden?

Generell ist es schwierig, an räumlich und zeitlich aufgelöste Daten von Emissionen zu kommen. Die Hersteller lassen sich da auch nicht so gerne in die Karten schauen. Erschwerend kommt hinzu, dass es sich in der Regel um Substanzgemische handelt, die in ihrer Zusammensetzung variieren können. Der Anwender weiß normalerweise auch nicht genau, welche exakte chemische Zusammensetzung er von einem Hersteller bekommt, weil er nicht eine chemisch definierte Substanzmischung, sondern eher eine Funktionalität kauft. Diese Funktionalität kann zum Beispiel die Feuerfestigkeit eines Möbelstücks gewährleisten oder den Grad der Wasserdichtigkeit einer Outdoor-Jacke. Wie das erreicht wird, ist dann natürlich Betriebsgeheimnis.

2. Woher haben Sie Ihre Daten zu Chemikalien aus vergangenen Zeiten?

Die Arktis ist ein wunderbares Archiv. Hier können wir selbst sehen, dass das Römische Reich Kupfermünzen geprägt hat. Wir beobachten auch, dass Platingruppenelemente aus Autokatalysatoren, oder Blei aus Benzin aber auch Seltene Erdelemente in der Arktis zum Teil mit ansteigenden Konzentrationen nachweisbar sind. Wir wissen, dass die [Kryosphäre](#), das also die Eisvorkommen auf der Erde, als Archiv für zurückliegende Emissionen in die Atmosphäre dient. Das konnten wir in eigenen Untersuchungen für eine ganze Reihe von klassischen aber auch neuartigen Schadstoffen zeigen. Man kann als Archive aber auch die Firnkerne in den Alpen heranziehen. Oder archivierte Robbenleberproben. Seit der großen Seehundstaupe 1985 gibt es diese Proben beim FTZ in Büsum, die heute anderen Wissenschaftlern dienen. Auch das Naturhistorische Museum von Stockholm hat Robbenleberproben. Diese Zeitreihe reicht bis 50iger Jahre zurück. Solche biologischen "Archive" liefern uns sehr wertvolle Daten. Essentiell ist darüber hinaus natürlich immer auch die [Umweltprobenbank](#) des Umweltbundesamtes.

3. Was macht POPs so besonders, warum sind sie eine große Gefahr für Mensch und Umwelt?

Die [klassischen persistenten Schadstoffe](#) haben eine gewisse Flüchtigkeit, aber sie haben gleichzeitig auch eine gewisse Neigung sich an Partikel anzuhaften. Ihre sogenannte mäßige Flüchtigkeit macht sie so besonders. Man findet sie aus diesem Grunde sowohl in der Gasphase, an Partikeln in der Luft, in Sedimenten und Lebewesen (Biota). Darüber hinaus aber auch gelöst oder an Partikeln im Wasser. Sie sind potentiell einfach überall. Und genau das macht diese POPs so bedrohlich. Ich gebe Ihnen mal ein anderes Beispiel. Es gibt ja die berühmten [Fluorchlorkohlenwasserstoffe](#) (Anm. d.Red.: inzwischen verbotene Kälte- und Lösemittel). Diese sind extrem persistent, "leben" Hunderte von Jahren. Es sind aber keine POPs, weil sie sich nur in der Luft befinden. Oder [Methan](#). Es ist extrem langlebig, mit einer atmosphärischen Halbwertszeit

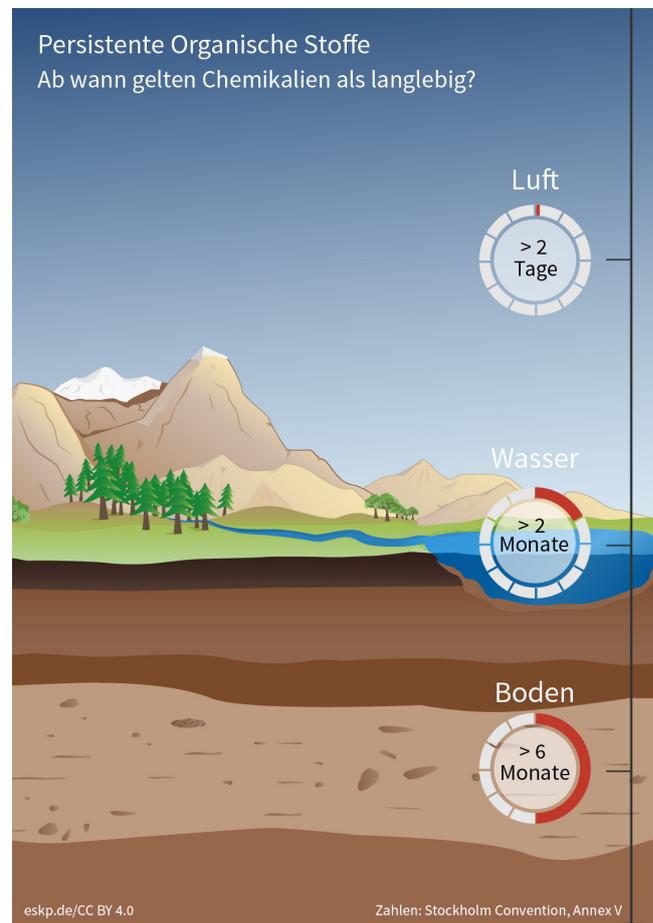
von etwa 12 Jahren, aber verteilt sich nicht auf andere Kompartimente. POPs zeichnen sich wirklich dadurch aus, dass sie sich über alle Umweltkompartimente verteilen. Die gesundheitlichen Folgen der Anreicherung im Körper der Menschen sind vielfältig.

4. Kann man durch das eigene Verhalten – beispielsweise Ernährung – die Aufnahme von POPs beeinflussen? Sind Menschen, die besonders viel Fisch oder Fleisch zu sich nehmen stärker gefährdet?

Das lässt sich leider nicht so ganz allgemein beantworten, da diese Substanzen oder Substanzgemische über ein ungeheuer breites Spektrum von physiko-chemischen Eigenschaften verfügen und sich daher sehr unterschiedlich in der Natur und damit auch in der Nahrung verteilen können. Die Nahrung ist für Erwachsene sicher ein besonders wichtiger Aufnahmepfad, aber für Kleinkinder kann zum Beispiel der Hausstaub eine größere Bedeutung haben. Generell kann man sicher sagen, dass sehr fettreiche Fische am oberen Ende der Nahrungskette höhere Konzentrationen enthalten. Auch Innereien von marinen Säugern sind hoch belastet. Für Inuit stellt diese Tatsache ein echtes Problem, da sie sich immer noch traditionell ernähren. Wir Europäer haben ja die Wahl und könnten auf Fisch verzichten.

5. Warum sind POPs gerade für einige aquatische Lebewesen so toxisch?

Das ist natürlich eine sehr wichtige Frage, denn die Konzentrationen im Meerwasser sind in der Tat sehr niedrig – nur wenige Milliardstel Gramm pro Liter. Um zu erklären wie es sein kann, dass so eine niedrige Konzentration problematisch ist, lassen Sie mich ein Beispiel verwenden. Stellen Sie sich einen Tiger und eine Katze vor: wer von beiden ist Ihrer Meinung nach gefährlicher für den Menschen? Klar, das ist der Tiger. Aber wenn ich Sie frage, von wem geht ein höheres Risiko für den Menschen aus, wird das schon etwas komplizierter. Todesfälle in der EU durch Tiger sind Null, Todesfälle durch Asthma, das auch durch Katzen ausgelöst werden kann, hingegen belaufen sich auf mehr als 10.000 pro Jahr.



Langlebige Schadstoffe verteilen sich überall in der Umwelt: in der Luft, im Wasser, in Schnee und Eis, aber auch in Böden und Organismen. Doch wie definiert sich Langlebigkeit (Persistenz)?

Die Verweildauer hängt davon ab, wo die Chemikalie hingelangt ist. Für Chemiker sind sogenannte Halbwertszeiten relevant. Sie geben an, in welchem Zeitraum die Hälfte eines Schadstoffes abgebaut wurde. (Grafik: eskp.de unter cc-by 4.0)

Das Bindeglied zwischen Gefahr und resultierendem Risiko ist also die Exposition. Der Mensch begegnet einer Katze häufiger. Um zu den Meerestieren zurückzukommen: Sie sind diesen Schadstoffen ein Leben lang ausgesetzt und 24 Stunden am Tag exponiert. Hinzu kommt die enorme Anreicherung im Verlauf der Nahrungskette: aus 2 Nanogramm pro Liter im Meerwasser werden 200 Milligramm pro Kilogramm in Meeressäugern – diese Menge kann man schon fast sehen. Und ganz am Ende der Nahrungskette steht der Mensch!

6. Es gibt Studien, die zeigen, dass sich POPs, die im arktischen Eis und den Alpen gebunden waren, sich nun durch die Erderwärmung erneut in großen Mengen freisetzen? Erleben wir eine neue zweite Giftwelle durch die POPs?

Ja, das ist richtig und ein Problem auf das wir uns ganz sicher einstellen müssen. Die „kalte Kondensation“ funktioniert eben nicht nur, wenn wir in Richtung Arktis blicken, sondern auch in hochgelegenen Gebieten der Erde, zum Beispiel in den Alpen oder im Hochland von Tibet. Substanzen reichern sich dort an, werden aufgrund der niedrigen Temperaturen noch langsamer abgebaut und lagern sich in Eis und Schnee ab. Taut das Eis und der Schnee, werden diese Verbindungen dann auch wieder freigesetzt. Das können wir kurzfristig an der ostgrönländischen Küste beobachten, wo im September der Gehalt an atmosphärisch herantransportierten Schadstoffen im Meerwasser durch die Schneeschmelze ansteigt. Gleiches gilt natürlich auch für ältere Archive, die beim Auftauen die konservierten Schadstoffe wieder freisetzen. Das betrifft im Übrigen nicht nur organische Schadstoffe oder POPs sondern auch zum Beispiel Blei aus Benzin früherer Zeiten, Plutonium aus dem oberirdischen Atomwaffentests oder, wie gerade kürzlich nachgewiesen, das Quecksilber. Auch dies ist eben nur vorübergehend festgelegt, solange das Archiv Eis intakt ist.

7. Aber, mal provokant gefragt, ist es für uns nicht sogar gut, dass sich unsere Schadstoffe nicht hier in Europa anreichern, sondern fernab in der Arktis?

Das wäre wirklich sehr kurzfristig gedacht. Zunächst gelangen die langlebigen Schadstoffe zwar in die Arktis. Dieser Prozess des langsamen, aber kontinuierlichen Wanderns von POPs in Richtung Arktis (und auch Antarktis) nennt man auch „globale Destillation“ oder „kalte Kondensation“. Die POPs sorgen aber schon da für große Probleme, denn sie reichern sich auch in der Nahrungskette an. Wir haben ja auch Fischfang in der Arktis. Unter den extrem kalten Bedingungen werden die Schadstoffe in der Zwischenzeit

fast nicht abgebaut. Während sie in den gemäßigten Breiten langsam, aber immerhin abgebaut werden, bleiben sie in den polaren Gebieten unverändert. Taut das Eis wieder, wäre es also nur ein zeitlich befristetes Archiv.

8. Welche Folgen hat die Freisetzung von POPs in Europa und Nordamerika in anderen Regionen der Erde und hier insbesondere für die Bewohner der Arktis?

Inuit sind besonders gefährdet, weil sie traditionell auch die Innereien von Meeressäugern verzehren. Die derzeit problematischste Verbindung ist, aufgrund der hohen Konzentration, ein sogenannter neuartiger Schadstoff, der kürzlich in die Stockholm Konvention aufgenommen wurde. Es handelt sich um die [Perfluorooctansulfonsäure](#) (PFOS), welche beispielsweise zur Imprägnierung von Textilien, Teppichen und Papier genutzt wurde. Die höchste Konzentration von PFOS im Blutplasma eines männlichen Inuits aus Nunavik lag bei fast 500 Mikrogramm pro Liter. Etwas zugespitzt kann man also sagen, dass der Gewinn in Europa und Nordamerika gemacht wurde, die Folgen aber am deutlichsten weit weg, in der Arktis zu spüren sind. Fair ist das ganz sicher nicht.

9. Was finden Sie besonders eklatant?

Nun ja, die Dimensionen: 56 Millionen Menschen sterben jährlich weltweit, davon, laut Berechnungen der [Weltgesundheitsorganisation](#), durch chemische Verschmutzung etwa 9 Millionen. Zum Vergleich: 3,4 Millionen sind es durch Tuberkulose, Malaria und Aids zusammen. Hier werden einige Dimensionen bewusst. Da fragt man sich natürlich auch, warum die chemische Verschmutzung nicht ein genauso großes Thema ist wie der Klimawandel oder die Malaria-bekämpfung?

Dieser Teil des Interviews mit Prof. Dr. Ralf Ebinghaus ist zum „World Health Day“ am 7. April 2018 auf der [Helmholtz-Wissensplattform ESKP](#) erschienen.

► Teil 3: Ein langes Leben überall

Mit welchen neuartigen Substanzen müssen wir heute rechnen?

1. Aus welchen Bereichen stammen die langlebigen organischen Substanzen, die Ihnen heute Sorgen machen?

Da kann man keinen Bereich herausgreifen. Die [OECD](#) sagt, dass ungefähr 100.000 chemische Substanzen in Umlauf sind. Das heißt mit so vielen Substanzen haben wir es täglich zu tun. Es gibt eine Abschätzung von der [Europäischen Chemikalienagentur](#), dass ungefähr 1–3 Prozent davon problematisch sein werden. Uns als Gesellschaft wird das viel kosten.

Wir gehen davon aus, dass es ungefähr 50.000 Produkte im Pharmabereich mit circa 3000 wirksamen Substanzen gibt. Dann haben wir den riesengroßen Bereich, von dem ich glaube, dass er unterschätzt wird: die Kosmetikprodukte. Kosmetika, Parfums, Duftstoffe etc. werden in riesigen Mengen eingesetzt. Wir haben relativ wenig Vorstellung davon, wie viele Substanzen das wirklich sind. Dann gibt es Industriechemikalien, die recht gut reguliert sind, Pestizide und Tenside, von denen es circa 800 verschiedene gibt.

2. Gibt es Beispiele für neuartige POPs?

Ein Beispiel für neuartige, persistente organische Schadstoffe sind die [Poly- und Perfluorierten Verbindungen](#), kurz PFCs. Jeder von uns ist vermutlich schon mal damit in Kontakt gekommen. Hier handelt es sich um oberflächenaktive Substanzen, die zum Beispiel in Outdoor-Bekleidung, in Coffee-to-go-Blechern, bei der Teflon-Herstellung aber auch in Feuerlöschschäumen eingesetzt werden. Die beiden Leitsubstanzen ([PFOS](#) und [PFOA](#)) sind außerordentlich stabil und reichern sich extrem stark in der belebten Umwelt an. Man hat dann bei Robben in

Ost-Grönland gesehen, dass die Konzentrationen um 8 Prozent pro Jahr im Körper ansteigen. Das ist gigantisch. Diese Verbindungen waren so persistent und so bio-akkumulativ, dass die PFOS innerhalb fünf Jahren verboten wurden.

3. Können Sie weitere Beispiele für Nachfolgeprodukte nennen?

Der Gesetzgeber schreibt beispielsweise vor, dass bestimmte Gebrauchsgegenstände wie Computerbildschirme, Fernseher, Möbel oder Gardinen eine gewisse Feuerfestigkeit haben müssen. Sie müssen also bei einem Brand eine bestimmte Zeit hohe Temperaturen aushalten, bevor sie selbst in Flammen aufgehen. Das erreicht man durch den Zusatz von sogenannten [Flammschutzmitteln](#). Das wichtigste bromierte Flammschutzmittel ist bzw. war die Substanzgruppe der [PBDEs](#). Diese Substanzen dürfen seit 2009 nicht mehr verwendet werden. Aber der Bedarf ist weiterhin da, die Vorschriften zur Feuerfestigkeit von Konsumgütern haben sich ja nicht geändert. Also weichen die Hersteller auf nicht-regulierte alternative Flammschutzmittel aus. Das können ganz konkret zum Beispiel Organophosphorsäureester sein oder eine Verbindung wie das DechloranPlus. Man zieht also eine zugegebenermaßen sehr problematische, aber eben recht gut untersuchte Gruppe von Substanzen aus dem Verkehr und ersetzt sie durch eine unüberschaubare Vielzahl von Ersatzstoffen, über deren Umweltrelevanz wir fast nichts wissen.

4. Sieht man sich die Funktionalität von Chemikalien an, welche ist dann aus Ihrer Sicht am kritischsten?

Mengenmäßig sind es auf jeden Fall die Flammschutzmittel. Wo wir Wissenschaftler aber wirklich noch erstaunt waren, war in welcher rasenden Geschwindigkeit sich polyfluorierte Substanzen in der Umwelt anreichern. Das sind High-Performance Chemikalien, die zum Beispiel in der Textilindustrie eingesetzt werden. Hier stehen wir aber vor dem Problem: wer möchte nicht eine wasserdichte, schmutzabweisende aber gleichzeitig atmungsaktive Outdoor-Jacke haben?

5. Haben Sie diese bedenklichen Ersatzstoffe schon erforscht?

In eigenen Untersuchungen in meiner Abteilung für Umweltchemie konnten wir zeigen, dass sich auch die alternativen Flammschutzmittel großräumig verteilen und in der marinen und polaren Umwelt nachweisbar sind. DechloranPlus ist hierbei für mich ein besonders eklatantes Beispiel. Es wurde es nämlich als Ersatz für das hoch-wirksame Insektizid Mirex, welches mit der Stockholm Konvention verboten wurde, entwickelt. Wir haben es also mit einem 12-fach chlorierten cyclo-aliphatischen Insektizid zu tun, das heute als alternatives Flammschutzmittel verwendet wird. Und das einfach nur deshalb, weil es nicht reguliert ist. Aus Sicht eines Umweltchemikers ein kaum zu tragender Zustand.

6. Welche Untersuchungen gab es bereits zu diesem vermutlich umweltgefährdenden Flammschutzmittel?

In Zusammenarbeit mit dem [AWI](#) und dem [Polar Research Institute of China](#) konnten wir bereits nachweisen, dass DechloranPlus sich sowohl im Atlantik als auch im Pazifik überall in der Atmosphäre zwischen Arktis und Antarktis nachweisen lässt. Ich bin sicher, dass DechloranPlus keine geeignete Alternative als Flammschutzmittel ist, sondern eher wieder ein [Kandidat für die Verbotsliste der Stockholm Konvention](#).

7. Wie viel Flammschutzmittel steckt denn durchschnittlich in den Produkten?

Flammschutzmittel (PBDEs) werden additiv zugesetzt. Das heißt sie gehen keine chemische Verbindung ein, sondern werden einfach beigemischt. Deshalb können sie eben auch leicht wieder freigesetzt werden. Bezogen auf das Gesamtgewicht eines Produktes sind das dann 5 bis 20 Prozent. Das ist wirklich richtig viel. Die Polyfluorierten Verbindungen, die wasser-, schmutz- oder fettabweisende Eigenschaften haben, werden als Beschichtung oder direkt an das Textilgewebe gebunden. Wenn wir nun Ersatzstoffe verwenden, dann haben sie nicht mehr diese ungewöhnlichen Eigenschaften.

Gesundheitliche Folgen für den Menschen

- ▶ Verzögerte intellektuelle Entwicklung
- ▶ Diabetes
- ▶ Fettleibigkeit durch Störung des Hormonsystems
- ▶ Asthma & Allergien
- ▶ Krebs
- ▶ Reduktion der Spermienzahl
- ▶ Störung der sexuellen Entwicklung



Quelle: Martin Scheringer 2015

Dementsprechend müssen wir aber wesentlich mehr davon verwenden, um die gleiche Funktionalität zu erhalten.

8. Welche Trends beobachten Sie?

Wir sehen eine Auslagerung der Produktion, vor allem nach China. Es findet ein Ausweichen auf nicht-regulierte, vermeintliche Alternativen statt. Es sind Ersatzstoffe über deren Umweltverhalten wir aber fast nichts wissen.

Der Trend geht vielleicht auch dahin, dass wir eher polarere Moleküle finden. Sie sind im Prinzip eher etwas besser wasserlöslich, eher etwas besser abbaubar, aber wir sehen auch Ersatzstoffe, die strukturell ihren Vorläufern, die verboten wurden sind, komplett ähneln. Diese Substanzen werden sich hinsichtlich der Umweltproblematik kaum unterscheiden, obwohl es Ersatzstoffe sein sollen. Zum Beispiel bei den Flammschutzmitteln: Da haben wir das DechloranPlus. Als Chemiker schaut man auf das Molekül und gruselt sich. Es ist klar, dass diese Verbindung extrem schlecht abgebaut werden kann.

► Teil 4: Erforschung und Bewertung neuartiger persistenter organischer Schadstoffe

1. Wann müssen neue Chemikalien von der Europäischen Chemikalienagentur bewertet werden?

In Europa ist das ab einer Tonne (pro Jahr) der Fall. Das sind dann aber tatsächlich neue Stoffe. [REACH](#) funktioniert hier wirklich gut. Man kann in der Tat davon ausgehen, dass die neuen Stoffe, die in Europa in Umlauf gebracht werden, im Wesentlichen unbedenklich sind. Jetzt ist man allerdings dabei, noch die Altstoffe zu bewerten. Das ist eine riesengroße Liste und Aufgabe, mit der sich bei uns vornehmlich das Umweltbundesamt beschäftigt. Die Industriebetriebe haben ihre Altstoffe gemeldet und jetzt machen die Unterzeichnerstaaten für die priorisierten Substanzen sogenannte Dossiers. Das wird eine umfassende Bewertung. Das Umweltbundesamt kümmert sich beispielsweise um [Bisphenol A](#), welches zur Beschichtung von Kassenbons oder Plastik verwendet wird. Insgesamt ist man da aber wirklich weit hinterher. Laut OECD sind ja, wie gesagt, 100.000 Verbindungen im täglichen Umlauf, 1000–3000 Verbindungen haben wohl problematische Eigenschaften. Bewertet wurden davon gerade mal 200 bis 250.

2. Sie sagen, dass ist die Europäische Chemikalienverordnung ein sehr gutes Instrument ist. Trotzdem bringen wir permanent neue, potentiell gefährliche Ersatzstoffe in Umlauf? Wie ist das möglich?

Die Registrierung von Chemikalien greift eben erst ab einer bestimmten Menge. [REACH](#) ist in der Tat ein sehr gutes Instrument. Es hat sich herausgestellt, dass die Regulierung für die europäische Industrie eher ein Marktvorteil ist. Das war so nicht vorhersehbar. Es ist inzwischen sogar ein Qualitätsmerkmal geworden, der Anwender hat eine gewisse Sicherheit. Es gibt dennoch Lücken. Um die Regulierung praktikabel zu halten, hat man sich erst einmal auf die großen Mengen und die besonders kritischen Verbindungen

konzentriert. Einige POPs haben nun unter Umständen einen neuen Verwendungszweck oder wir haben sie einfach 10 oder 20 Jahre lang übersehen.

Während man in Europa häufiger feststellen muss, dass nicht wirklich unbedenkliche Ersatzstoffe produziert werden, sind in Asien Substanzen im Umlauf, die in Europa bereits verboten sind. Wir sehen ganz klar eine Verlagerung der Produktion hin nach Asien, ganz speziell nach China. Zum Beispiel bei den polyfluorierten Verbindungen, die in Kochgeschirr, Textilien aber auch Papier verwendet werden. Sie haben wasser-, fett- und schmutzabweisende Eigenschaften. Diese [Fluorpolymer](#)-Industrie, die weltweit alles bedient, sitzt in der Shandong Provinz in China. Dort finden wir Konzentrationen, die sind zum Teil haarsträubend. Die Verbindungen erreichen Konzentrationen, die wirklich jede Vorstellung überschreiten, bis zu 6000 Mal höher als beispielsweise im Rhein.

3. Wie kommen Sie als Wissenschaftler neuen langlebigen organischen Schadstoffen auf die Spur?

Es gibt unterschiedliche Wege. Eine Methode ist das „non-target screening“ mit sehr empfindlichen Messgeräten. Man schaut unspezifisch, misst, was insgesamt so da ist. Dafür braucht man gewisse Konzentrationen. Das geht in der Meeresumwelt in der Regel nicht. Hier wären die Konzentrationen einfach zu niedrig. Eine hervorragende Institution, die das in unvergleichlicher Weise macht, ist die Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz. Die machen zum Beispiel „non-target screening“ im Rhein und geben uns dann Hinweise. Wir können dann gezielt nach bestimmten Substanzen suchen. Wir müssen also wissen, wonach wir suchen. Das nennt dann „target screening“. Wir müssen die Moleküle in der Hand haben, da wir sonst keine passenden Standards verwenden können. Wir brauchen üblicherweise isotope markierte Standards. Dieses Wechselspiel „target screening“ und „non-target screening“ führt dazu, dass die Vielzahl der Substanzen, die man finden kann, größer wird. Nicht alle davon sind kritisch.

4. Wie erfahren Sie von neuen problematischen Substanzen?

Durch Lesen, fragen, zuhören, diskutieren. Solche Probleme werden häufig beim International Council for the Exploration of the Sea in der Arbeitsgruppe für Meereschemie (Marine Chemistry Working Group) diskutiert, wo Nationale Regierungen anfragen können und Rat bekommen, wenn sie bedenkliche Substanzen haben. Wir Forscher vom [Helmholtz Zentrum Geesthacht](#) treffen uns zudem regelmäßig mit dem [Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie](#), die für das [Schadstoffmonitoring in der Deutschen Bucht](#) verantwortlich sind. Wenn die Behörde eine verdächtige Substanz findet, kann die Forschung diesem Problem nachgehen.

5. Wie ist die Zusammenarbeit mit der Industrie? Gibt sie Informationen weiter?

Meistens gibt es Betriebsgeheimnisse. Das muss man ganz klar sagen. Zugleich wächst der gesellschaftliche Wunsch, nach mehr Nachhaltigkeit und Transparenz der Industrie. Dies betrifft natürlich auch die BekleidungsHersteller. Wir hatten bereits ein sehr gutes Forschungsprojekt mit Jack Wolfskin. [Polyfluorierten Verbindungen](#) verleihen den Outdoorjacken wirklich tolle zusätzliche Eigenschaften. Jack Wolfskin wollte wissen, ob die neuen Ersatzstoffe wirklich unbedenklicher sind. War die Strategie, nämlich von länger- auf kürzerkettige Ersatzstoffe auszuweichen, wirklich besser für die Umwelt? Das Unternehmen hat uns 2013 ermöglicht, in eine Fabrik in Nantong (China) zu gehen und Proben vor Ort zu nehmen. Das wäre ohne die Kooperation mit dem Unternehmen nicht möglich gewesen. Die Hersteller wissen oft gar nicht, was an einzelnen Substanzen in der Textilie steckt. Sie kaufen allein die Funktionalität, wie z.B.: die Geotextilien der Jacke sollen eine bestimmte Anzahl von Millimetern Wassersäule abhalten. Die Hersteller wissen wirklich nicht, welche Chemie hinter dieser Funktionalität steckt.

6. Was ist mit dem Monitoring von bedenklichen POPs in weniger entwickelten Ländern?

Hier ist die Datenlage extrem dürftig. Wenn wir tatsächlich diese Länder unterstützen wollen, müssten wir meiner Meinung nach, Low-Cost und Low-tech Verfahren entwickeln. Das fängt an mit Passivsammlern, die weltweit verteilt werden. Es gibt hier ein Projekt, welches in Kanada koordiniert wird. Auch Fortschritte in der Sensorik helfen. So zeigen Sensoren mit Farben das Überschreiten eines Grenzwertes an. Die Sensoren kosten dann wirklich dann nur 10 US-Dollar. Für Quecksilber gibt es sie schon. Auch müssen wir uns den Bereich Flammenschutzmittel anschauen. Hier ist das Verschiffen und Verbrennen von Elektronikschrott kritisch. Nach der Verbrennung bleiben Kupfer und andere wertvolle Metalle dann zurück, aber die Flammenschutzmittel gehen in die Atmosphäre. Überwachung muss auch in Ländern mit weniger technischen Kapazitäten erfolgen. Das wäre schon sehr wichtig, aber es geht eben nicht mit 600.000 Euro teuren Massenspektrometern.

7. Was kann die Meeresforschung noch besser machen?

Letztendlich geht es darum, die Meeresumwelt zu schützen. Oft ist es aber so, dass Forscher im Einzugsgebiet von Flüssen entkoppelt von der Meereschemie arbeiten. Das, was wir im Meer finden, stammt jedoch aus den Einzugsgebieten. Hier muss es eine zusammenhängende Betrachtung geben. Das [Zentrum für Umweltforschung Leipzig](#) hat eine hervorragende organische Schadstoff-Analytik für das Einzugsgebiet von Flüssen, während wir, das Helmholtz Zentrum Geesthacht, diese herausragende Analytik für's Meer haben. Das wäre ein Paradebeispiel für eine Zusammenarbeit.

8. Und eine Frage zum Schluss: welche ist denn Ihre „Lieblingsverbindung“?

An sich das [Quecksilber](#). Was ich aber an diesen polyfluorierten Verbindungen ([PFOS](#) und [PFOA](#)) so faszinierend finde, ist Folgendes: Sie wurden erstmals bereits vor 10 Jahren in der Arktis gefunden. Das Molekül ist aber nicht flüchtig, es

ist eine Säure. Es kann also weder über die Atmosphäre dorthin gelangt sein, noch ist es wirklich wasserlöslich. Es kann eben auch nicht über die Ozeanströmungen transportiert werden. Trotzdem finden wir besagte Karbonsäure, mit solch hohen Steigerungsraten, immerhin sind es 8 Prozent pro Jahr, in Kegelrobben. Die Verbindung kann nicht „fliegen“, schlecht „schwimmen“, wie kann es sein? Wir fanden heraus, dass es Vorläuferverbindungen, die noch eine gewisse Flüchtigkeit besitzen, vor allem in der Textil-Industrie gibt. Durch ihre noch vorhandene chemische Reaktivität werden sie schlussendlich in die persistenten Verbindungen umgewandelt.

Weiterführende Informationen:

Quante, M., R. Ebinghaus, G. Flöser (2011): [Persistent Pollution – Past, Present and Future](#). School of Environmental Research - Organized by Helmholtz-Zentrum Geesthacht.

Heydebreck, F., J. Tang, Z. Xie, R. Ebinghaus (2016): Emissions of Per- and [Polyfluoroalkyl Substances in a Textile Manufacturing Plant in China and Their Relevance for Workers' Exposure](#). *Environmental Science Technology*, 2016, 50 (19), pp 10386–10396

Sühling, R. et al (2015): [Maternal transfer of emerging brominated and chlorinated flame retardants in European eels](#). *Science of the Total Environment* 530–531. pp 209–218.

Heydebreck, F., J. Tang, Z. Xie, R. Ebinghaus (2015): [Alternative and Legacy Perfluoroalkyl Substances: Differences between European and Chinese River/Estuary Systems](#). *Environmental Science Technology*, 2015, 49 (14), pp 8386–8395.

Sühling, R. et al. (2013): [Brominated flame retardants and dechloranes in eels from German Rivers](#). *Chemosphere*. 90(1). pp 118-24.