

Programm Lebensgrundlage Umwelt  
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Abschlussbericht

**POLYBROMIERTE DIPHENYLETHER UND TETRABROMBISPHENOL A:  
UNTERSUCHUNGEN ZUM ABBAU UND METABOLISMUS,  
BESTIMMUNG IN NAHRUNGSMITTELN**

B. Kuch, C. Schneider, S. Rupp, R.v.d. Recke, K. Bopp, J.W. Metzger  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart

S. Strack  
Institut für Toxikologie und Genetik, Karlsruhe

Förderkennzeichen BWB 21019

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des  
Landes Baden-Württemberg gefördert

Mai 2005

# **POLYBROMIERTE DIPHENYLETHER UND TETRABROMBISPHENOL A: UNTERSUCHUNGEN ZUM ABBAU UND METABOLISMUS, BESTIMMUNG IN NAHRUNGSMITTELN**

## **Projekt Umwelt und Gesundheit BWB 21019**

B. Kuch, C. Schneider, S. Rupp, R. v.d.Recke, K. Bopp, J.W. Metzger  
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart  
S. Strack  
Institut für Toxikologie und Genetik, Karlsruhe

### **Zusammenfassung**

Polybromierte Diphenylether (PBDE) und Tetrabrombisphenol A sind Flammschutzmittel, die in Kunststoffen, Gummi, Farben und anderen Materialien eingesetzt werden. Aufgrund ihrer Persistenz und ihrer Neigung zur Bioakkumulation sind sie in der Umwelt präsent und wurden bei Tier und Mensch nachgewiesen (z.B. in Muttermilch).

Ziel dieses Forschungsprojektes war

die Untersuchung des Abbaupotentials dieser Verbindungen.

die Identifikation und der Nachweis von Verbindungen aus dem photolytischen, chemischen und biologischen Abbau.

die Bestimmung von PBDE, TBBPA und ihren möglicher Abbauprodukte in Nahrungsmitteln

die Untersuchung der Substanzen mit *in-vitro*-Testsystemen für eine Risikobeurteilung

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verbindungen nasschemisch, thermisch und photolytisch abgebaut werden. Der Nachweis der Flammschutzmittel in Umweltkompartimenten, Hygieneartikeln, Zelluloseprodukten und Nahrungsmitteln belegt ihr ausgeprägtes Transportverhalten und ihr Akkumulationsvermögen. Toxikologische Untersuchungen zeigen, dass die polybromierten Flammschutzmittel die Proliferation bzw. Vitalität der untersuchten Zelllinien beeinflussen.

## **POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS AND TETRABROMOBIS-PHENOL A: INVESTIGATIONS ON THE DEGRADATION AND METABOLISM, DETERMINATION IN FOOD**

### **Summary**

Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) and Tetrabromobisphenol A (TBBPA) are widely used in plastics, textiles, rubber, paint and other materials to prevent fires. Due to their persistence and tendency for bioaccumulation they can be found in the environment and were detected in wildlife and humans (e.g. in mother's milk).

The aim of this research project was

- to investigate the degradation potential of these compounds

the identification and detection of compounds resulting from photolytical, chemical and biological degradation

to determinate PBDE, TBBPA and their possible degradation products in food

to check these substances with the *in vitro* tests to assess the risk potential

The results obtained show, that the compounds degradate under various conditions. The detection of flame retardants in environmental samples, sanitary and cellulose products and food prove their pronounced dynamic behaviour and the potential to accumulate. Toxicological experiments show the influence of the polybrominated flame retardants on proliferation and vitality of cell lines investigated.

## Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	<b>2</b>
II.1	Struktur und Nomenklatur.....	4
II.2	Chemische und physikalische Eigenschaften .....	6
II.3	Umweltkonzentrationen .....	7
II.4	Toxikologische Aspekte .....	13
<b>III</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>15</b>
III.1	Bestimmung von polybromierten Diphenylethern in Süßwasserfischen.....	15
III.1.1	Bestimmung von polybromierten Diphenylethern in <i>rutilus rutilus</i> .....	15
III.1.2	Bestimmung von polybromierten Diphenylethern und polychlorierten Biphenylen in Regenbogenforellen .....	20
III.2	PBDE in Lebensmitteln.....	35
III.2.1	Polybromierte Diphenylether in Hühnereiern.....	35
III.2.2	Polybromierte Diphenylether in Fleisch und Wurstwaren .....	37
III.2.3	Polybromierte Diphenylethern in Meerestieren.....	37
III.2.4	Polybromierte Diphenylether in Tee .....	37
III.2.5	Polybromierte Diphenylether in Salat .....	37
III.3	Screening nach Abbauprodukten der polybromierten Diphenylether und anderen polybromierten Verbindungen .....	39
III.3.1	Bromphenole .....	39
III.3.2	Brombenzole .....	39
III.4	<i>In vitro</i> - Untersuchungen der Analyten und spezifischer Abbauprodukte.....	41
III.5	Abbauuntersuchungen .....	46
III.5.1	Photochemischer Abbau.....	46
III.5.1.1	UV-Bestrahlung von Dekabromdiphenylether (BDE-209) in n-Heptan ...	53
III.5.1.2	Photolyse von BDE-209 – Massenspektroskopische Reaktionsverfolgung .....	54
III.5.1.3	UV-Bestrahlung der technischen Oktabromdiphenylether- mischung in n-Heptan .....	63
III.5.1.4	UV-Bestrahlung von BDE-15 in Methanol.....	64
III.5.1.5	Vergleich der Furanentwicklung bei der UV-Bestrahlung von BDE-15, der technischen Oktabromdiphenylethermischung und BDE-209 .....	71
III.5.1.6	UV-Bestrahlung von TBBPA .....	72
III.5.1.7	Zusammenfassung zu den photochemischen Abbauuntersuchungen ...	80
III.5.2	Thermischer Abbau .....	81
III.5.2.1.1	Thermischer Abbau von BDE-15 .....	84
III.5.2.1.2	Thermischer Abbau von BDE-47 .....	85
III.5.2.1.3	Thermischer Abbau von BDE-153 .....	93
III.5.2.1.4	Thermischer Abbau von Hexabrombenzol .....	99
III.5.2.2	Thermischer Abbau mit variierender Reaktionsdauer.....	102
III.5.2.2.1	BDE 47 mit variierender Reaktionsdauer .....	102
III.5.2.3	Thermischer Abbau mit verschiedenen Zuschlagstoffen .....	108
III.5.2.3.1	Pyrolyse in Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxid.....	108
III.5.2.3.2	Pyrolyse in Gegenwart von Antimon(III)oxid.....	109
III.5.2.3.3	Pyrolyse in Gegenwart von Wasser.....	111
III.5.2.3.4	Pyrolyse in Gegenwart von Kupfer und Wasser .....	111
III.5.2.3.5	Pyrolyse in Gegenwart von Kupfer und Antimon(III)oxid .....	112
III.5.2.3.6	Pyrolyse in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff .....	113
III.5.2.4	Ergebnisse der Transportversuche .....	117
III.5.2.4.1	Stofftransport bei 250 °C ohne Trägergas .....	117
III.5.2.4.2	Stofftransport bei 250 °C mit Trägergas .....	119

III.5.2.4.3	Stofftransport unter Variation der Temperatur und des Trägergases.....	121
III.5.3	Nasschemischer Abbau.....	124
III.5.3.1	Reaktion von Hexabrombenzol mit Natriumhydrogensulfid .....	124
III.5.3.2	Reaktion von Hexabrombenzol mit Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid 127	
III.5.3.3	Reaktion von Dekabromdiphenylether mit Natriumhydrogensulfid .....	127
<b>IV</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>128</b>
<b>V</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>129</b>
<b>VI</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>161</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Allgemeine Struktur und Nummerierung der PBDE .....	4
Abbildung 2:	Allgemeine Strukturformeln und Bezifferung der polybromierten Dibenzo-p- dioxine und Dibenzofurane (links PBDD, rechts PBDF).....	5
Abbildung 3:	Allgemeine Struktur und Nummerierung von TBBPA.....	5
Abbildung 4:	Verteilung der polybromierten Diphenylether in der technischen Pentabromdiphenylethermischung und in <i>rutilus rutilus</i> (mit Kläranlagenablauf gespeister Teich 2). .....	16
Abbildung 5:	Massenspuren der Pentabromdiphenylether (BDE-99, BDE-100) aus <i>rutilus rutilus</i> (ohne Eingeweide) und einer Laborwischprobe; HRGC-LRMS, EI. ....	17
Abbildung 6:	Korrelation einzelner PBDE-Bromierungsgrade in <i>rutilus rutilus</i> (Kläranlagenablaufgespeister Teich 2). ....	18
Abbildung 7:	Korrelation einzelner PBDE-Bromierungsgrade in baden-württembergischen Klärschlämmen.....	19
Abbildung 8:	Konzentrationen der PBDE in Spitzschlammschnecken.....	20
Abbildung 9:	Trockensubstanzanteil und Extrahierbarer Anteil der Forellenproben .....	22
Abbildung 10:	PBDE-Homologenprofile im Muskelfleisch der Forellen (Medianwerte).....	28
Abbildung 11:	PBDE-Homologenprofile in Innereien der Forellen (Mediankonzentrationen) .....	30
Abbildung 12:	PBDE-Homologenprofile in Forellenleber (Mediankonzentrationen).....	32
Abbildung 13:	PBDE-Gesamtkonzentration ( $\Sigma Br_3DE-Br_6DE$ ) als Funktion der PCB- Gesamtkonzentration ( $\Sigma Cl_3BP-Cl_8BP$ ) im Muskelfleisch der Betriebe 1 - 3. ....	34
Abbildung 14:	Massenfragmentogramm (HRGC/LRMS) der Brombenzole Br4Bz bis Br6Bz in Klärschlamm; Heptachlorbiphenyle zum Vergleich .....	40
Abbildung 15:	Einfluß polybromierter Phenole und der Vergleichssubstanz Trichlorphenol auf die Vitalität von NRK Zellen (MTT-Assay).....	42
Abbildung 16:	Die Wirkung polybromierter Diphenylether (BDE47 und BDE99) sowie einer technischen Mischung (techn. M., Octa-BDE) auf Cal-Zellen – MTT-Assay (bei 100 $\mu M$ TM nicht vollständig in Lösung).....	43
Abbildung 17:	abhängiger Aktivierungsstatus der MAP-Kinase ERK 1/2 (p42/p44) in verschiedenen Zelllinien nach Exposition mit TBBPA (24 h).....	44
Abbildung 18:	Zeitlicher Verlauf der Aktivierung von ERK 1/2 nach Exposition von Cal-62 Zellen mit 100 $\mu M$ TBBPA .....	44
Abbildung 19:	Translokation der ERK 1/2 in den Kern der exponierten Cal-62 Zellen im Vergleich zu den nicht exponierten Kontrollansätzen.....	44
Abbildung 20:	Bestimmung der Apoptose im Durchflußzytometer durch Anfärbung mit FITC- Annexin und PI in A549-Zellen nach Exposition mit TBBPA (24 h).....	45
Abbildung 21:	Nachweis der Apoptose in A549-Zellen bei höheren TBBPA-Konzentrationen durch Abnahme der Procaspase 3 sowie durch das „PARP-cleavage“ ab 75 $\mu M$ .....	45
Abbildung 22:	Bildung von polybromierten Dibenzofuranen (PBDF) aus PBDE .....	47
Abbildung 23:	Mögliche Photolysereaktionen der PBDE unter Erhalt der Etherbrückenfunktion.....	48
Abbildung 24:	Mögliche Weiterreaktionen der Hydroxydiphenylether .....	49
Abbildung 25:	Weitere Abbaureaktionen von PBDE .....	50
Abbildung 26:	Hydrodebromierung bei TBBPA .....	51

Abbildung 27: UV-Spektren von Dekabromdiphenylether (BDE-209, links) und Diphenylether (DE, rechts) .....	53
Abbildung 28: Übereinandergelegte Totalionenchromatogramme aus der UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol nach 1 min und 5 min Bestrahlungszeit.....	54
Abbildung 29: PBDE-Homologenverteilungen bei der Photolyse von BDE-209 in Methanol als Funktion der Bestrahlungszeit .....	56
Abbildung 31: Homologenverteilung der bei UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol gebildeten isomeren Monobromdiphenylether als Funktion der Bestrahlungszeit .....	57
Abbildung 32: Br1DE-Isomerenverhältnisse bei der Br1DE-Isomerenverhältnisse von Br10DE -Bestrahlung von BDE-209 in Methanol.....	58
Abbildung 33: Übereinandergelegte Massenfragmentogramme der Br2DE aus der UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol .....	58
Abbildung 34: Übereinandergelegte Massenfragmentogramme der Br4DE aus der UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol .....	59
Abbildung 35: Übereinandergelegte Massenfragmentogramme der Br5DE aus der UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol .....	60
Abbildung 36: PBDF-Homologenverteilungen bei der Bestrahlung von BDE-209 in Methanol als Funktion der Bestrahlungszeit .....	61
Abbildung 37: DE/DF-Verhältnisse der PBDE und PBDF bei der UV-Bestrahlung von BDE-209.....	62
Abbildung 38: UV/VIS-Spektren von Br8DE in Heptan im Laufe der UV-Bestrahlung .....	64
Abbildung 39: UV/VIS-Spektren von BDE-15 in Methanol im Laufe der UV-Bestrahlung .....	65
Abbildung 40: Mögliche Produkte aus der Photolyse von BDE-15 .....	66
Abbildung 41: UV-Abbau von BDE-15 – Lauf E .....	69
Abbildung 43: UV-Abbau von BDE-15 – Lauf H.....	69
Abbildung 44: Intensitätsabnahme des Maximums bei der UV-Bestrahlung von BDE-209 (Br10DE), der technischen Oktabromdiphenylethermischung (Br8DE) und BDE-15 (Br2DE).....	71
Abbildung 45: DE/DF-Verhältnisse bei der UV-Bestrahlung der technischen Oktabromdiphenyl-ethermischung und von BDE-209 .....	71
Abbildung 46: UV-Spektren von TBBPA in Methanol (links) und Heptan (rechts) .....	73
Abbildung 47: Photolyse von TBBPA in Methanol und in n-Heptan.....	74
Abbildung 48: Übereinandergelegte UV-Spektren aus der Photolyse von TBBPA in Methanol.....	75
Abbildung 49: Photolyse von Tetrabrombisphenol A - Schematische Darstellung der Hydrodebromierungsprodukte .....	76
Abbildung 50: Photolyse von Tetrabrombisphenol A – Massenspuren-Overlay der derivatisierten Debromierungsprodukte nach 30-minütiger Bestrahlung in Methanol ....	77
Abbildung 51: Massenspektrum von 2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A .....	78
Abbildung 52. Massenspektrum von 2,2',6-Tribrombisphenol A.....	78
Abbildung 53: Massenspektren von 2,2'-Dibrombisphenol A (oben) und 2,6-Dibrombisphenol A .....	79
Abbildung 54: Massenspektrum vom 2-Brombisphenol A.....	79
Abbildung 55: Massenspektrum von Bisphenol A .....	80
Abbildung 56: BDE-15 - Mögliche thermische Abbaureaktionen und Pyrolyseprodukte.....	84
Abbildung 57: BDE-15 -- Temperaturabhängigkeit der Bildung von DiBDF und DiBDD .....	85
Abbildung 58: Schematische Darstellung der Bildung von polybromierten Dibenzofuranen und Dibenzodioxinen bei der Thermolyse von BDE-47 .....	86
Abbildung 59: Mögliche Bildungswege der halogenierten Benzole und Phenole aus TetraBDE (X = Br, Cl).....	87
Abbildung 60: Mögliche Bildungswege der Diphenylether TriBDE und Br <sub>3</sub> Cl-DE aus TetraBDE.....	88
Abbildung 61: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Furanen und Dioxinen aus BDE 47 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47).....	88
Abbildung 62: Temperaturabhängigkeit der Bildung von TriBDE und Br <sub>3</sub> Cl-DE aus BDE 47 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47).....	89

Abbildung 63: Bildung der Isomeren von Br <sub>3</sub> Cl-DE durch selektiven Halogenaustausch .....	90
Abbildung 64: Überlagerte Massenfragmentogramme (Molekülionen, m/z 442) der Isomeren von Br <sub>3</sub> Cl-DE bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen (SIM) .....	90
Abbildung 65: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Br <sub>2</sub> -Phenol, Br <sub>3</sub> -Benzol, Br <sub>4</sub> -Benzol und Br <sub>2</sub> Cl-Benzol aus BDE 47 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47) .....	91
Abbildung 66: Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte von BDE-47 bei verschiedenen Temperaturen .....	92
Abbildung 67: Zusammensetzung ausgewählter Pyrolyseprodukte von BDE-47 im Temperaturbereich 250 – 400 °C .....	92
Abbildung 68: Dioxinbildung beim thermischen Abbau von BDE 153 bei verschiedenen Temperaturen .....	94
Abbildung 69: Temperaturabhängigkeit der Dioxinbildung aus BDE 153 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 153) .....	95
Abbildung 70: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Tetra-, Penta-, HexaBDE und Br <sub>5</sub> Cl-DE aus BDE 153 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 153) .....	96
Abbildung 71: Bildung der Isomeren von Br <sub>5</sub> Cl-DE aus BDE 153 durch selektiven Halogenaustausch .....	96
Abbildung 72: Übereinandergelegte Massenfragmentogramme (Molekülionen, m/z 600) der Isomeren von Br <sub>5</sub> Cl-DE bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen (SIM) .....	97
Abbildung 73: Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte von BDE 153 bei verschiedenen Temperaturen .....	97
Abbildung 74: Zusammensetzung ausgewählter Pyrolyseprodukte von BDE 153 im Temperaturbereich 300 – 450 °C .....	98
Abbildung 75: Erwartete Reaktionen des thermischen Abbaus von HBB .....	99
Abbildung 76: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Br <sub>5</sub> Cl-Benzol und Br <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> -Benzol aus HBB .....	100
Abbildung 77: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Br <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> -Benzol, Br <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> -Benzol und BrCl <sub>5</sub> -Benzol aus HBB .....	100
Abbildung 78: Vergleich der relativen Intensitäten von BrCl <sub>5</sub> -Benzol und Br <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> -Benzol mit HCB .....	101
Abbildung 79: Zeitabhängigkeit der Furan- und Dioxinbildung bei der Pyrolyse von BDE 47 bei 400 °C (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47) .....	102
Abbildung 80: Zeitabhängigkeit der Furan- und Dioxinbildung bei der Pyrolyse von BDE 47 bei 450 °C (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47) .....	103
Abbildung 81: Zeitabhängigkeit der Br <sub>3</sub> Cl-DE- und TriBDE-Bildung bei der Pyrolyse BDE 47/400 °C (relative Intensitäten bez. auf BDE 47) .....	104
Abbildung 82: Zeitabhängigkeit der Br <sub>3</sub> Cl-DE- und TriBDE-Bildung bei der Pyrolyse BDE 47/450 °C .....	104
Abbildung 83: Zeitabhängigkeit der Bildung von Br <sub>3</sub> -Benzol, Br <sub>4</sub> -Benzol, Br <sub>2</sub> Cl-Benzol, und Br <sub>2</sub> -Phenol bei der Pyrolyse von BDE 47 bei 400 °C (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47) .....	105
Abbildung 84: Zeitabhängigkeit der Bildung von Br <sub>3</sub> -Benzol, Br <sub>4</sub> -Benzol, Br <sub>2</sub> Cl-Benzol, und Br <sub>2</sub> -Phenol bei der Pyrolyse von BDE 47 bei 450 °C (rel. Intensitäten bezogen auf BDE 47) .....	105
Abbildung 85: Zeitabhängigkeit der Dioxinbildung bei der Pyrolyse von BDE 153 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47) .....	106
Abbildung 86: Zeitabhängigkeit der Bildung von Br <sub>3</sub> -Benzol, Br <sub>4</sub> -Benzol, Br <sub>3</sub> Cl-Benzol und	107
Abbildung 87: Zeitabhängigkeit der Bildung von Br <sub>3</sub> -Benzol, Br <sub>4</sub> -Benzol, Br <sub>3</sub> Cl-Benzol und Br <sub>3</sub> -Phenol bei der Pyrolyse von BDE 153 (rel. Intensitäten bezogen auf BDE 153) ...	107
Abbildung 88: Zeitabhängigkeit der BDE und der Bildung von Br <sub>5</sub> Cl-DE bei der Pyrolyse von BDE 153 .....	108
Abbildung 89: Selektiver Halogenaustausch bei der Pyrolyse von BDE-47 in Gegenwart von CCl <sub>4</sub> .....	113
Abbildung 90: Totalionenchromatogramm der bei der Pyrolyse BDE 47/CCl <sub>4</sub> /400 °C gebildeten Produkte (Scan) .....	114

Abbildung 91: Totalionenchromatogramme von BDE 47 und der Produkte aus den Pyrolysen BDE 47/CCl <sub>4</sub> /400 °C und BDE 47/CCl <sub>4</sub> /450 °C (RT 10 bis 20 min; Scan) .....	115
Abbildung 92: Totalionenchromatogramme von BDE 153 und der Produkte aus den Pyrolysen BDE-153/CCl <sub>4</sub> /400 °C und BDE-153/CCl <sub>4</sub> /450 °C (Scan) .....	116
Abbildung 93: Transportverhalten der Hexa-, Hepta- und Octa-BDE-Isomeren aus OcBDE bei 250 °C ohne Trägergasfluss .....	118
Abbildung 94: Transportverhalten der Hexa-, Hepta- und Octa-Isomeren aus OcBDE bei 250 °C mit 10 ml·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss .....	119
Abbildung 95: Transportverhalten von BDE 47 bei 250 °C mit 10 ml·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss .....	120
Abbildung 96: Transportverhalten der Penta- und Hexa-BDE-Isomeren aus BDE 153 bei 250 °C mit 10 ml·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss .....	121
Abbildung 97: Transportverhalten der Hexa-, Hepta- und Octa-BDE-Isomeren aus OcBDE bei 500 °C mit 10 ml·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss .....	122
Abbildung 98: Transportverhalten von BDE 47 bei 500 °C mit 10 ml·min <sup>-1</sup> Fluss synthetische Luft .....	123
Abbildung 99: Hexabrombenzol – Schematische Darstellung der Hydrodebromierung .....	126

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung der technischen PBDE-Mischungen und geschätzter Verbrauch Europas im Jahr 1999 ;Angaben in Prozent. ....	3
Tabelle 2: PBDE-Homologen .....	4
Tabelle 3: pH-Abhängigkeit des log K <sub>ow</sub> bei TBBPA.....	6
Tabelle 4: Konzentrationen der polybromierten Diphenylether in <i>rutilus rutilus</i> (ohne Eingeweide).....	15
Tabelle 5: Konzentrationen der polybromierten Diphenylether in den Eingeweiden von <i>rutilus rutilus</i> .....	16
Tabelle 6: Probenaufstellung für die Untersuchung von PBDE und PCB in Zuchtfischen ....	21
Tabelle 7: PCB-Konzentrationen im Muskelfleisch der Forellen .....	23
Tabelle 8: PCB-Konzentrationen in Innereien von Forellen .....	24
Tabelle 9 PCB-Konzentrationen in Forellenleber .....	25
Tabelle 10: PCB-Konzentrationen in den Kiemen der Forellen.....	26
Tabelle 11: PBDE-Konzentrationen in Muskelfleisch der Forellen.....	27
Tabelle 12: PBDE-Konzentrationen in den Lebern der Forellen .....	31
Tabelle 13: PBDE-Konzentrationen in Forellenkümmen .....	33
Tabelle 14: PBDE-Konzentrationen in Forellenfutter .....	33
Tabelle 15: Polybromierte Diphenylether in Hühnereiern.....	36
Tabelle 16: Polybromierte Diphenylether in verschiedenen Lebensmitteln.....	38
Tabelle 17: Polybromierte Diphenylether in Kopfsalaten .....	39
Tabelle 18: Chemische Bindungsenergien und korrespondierende Wellenlängen .....	52
Tabelle 19: Gemessene Absorptionsmaxima und berechnete Extinktionskoeffizienten einiger Flammschutzmittel.....	52
Tabelle 20: Bei den thermischen Versuchen eingesetzte Flammschutzmittel .....	82
Tabelle 21: Zuschlagsstoffe für die thermischen Untersuchungen .....	83
Tabelle 22: Massen-/Ladungsverhältnisse m/z der in den SIM-Läufen detektierten Molekülonen der angegebenen Verbindungen.....	124
Tabelle 23: Ballschmider-Zell-Nummerierung .....	129
Tabelle 24: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter PCB.....	131
Tabelle 25: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter PBDE .....	132
Tabelle 26: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 1 .....	133
Tabelle 27: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 2 .....	135
Tabelle 28: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 3 .....	137
Tabelle 29: PCB-Konzentrationen Innereien Forellen Betrieb 1 .....	139
Tabelle 30: PCB-Konzentrationen Innereien Forellen Betrieb 3 .....	141
Tabelle 31: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 1 .....	143
Tabelle 32: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 2 .....	145

Tabelle 33: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 3 .....	147
Tabelle 34: PCB-Konzentrationen in Forellenkiesen Betrieb 1 .....	149
Tabelle 35: PCB-Konzentrationen in Forellenkiesen Betrieb 2 .....	151
Tabelle 36: PCB-Konzentrationen in Forellenkiesen Betrieb 3 .....	153
Tabelle 37: PBDE-Konzentrationen Muskelfleisch Betrieb 1 .....	155
Tabelle 38: PBDE-Konzentrationen Muskelfleisch Betrieb 2 .....	155
Tabelle 39: PBDE-Konzentrationen Muskelfleisch Betrieb 3 .....	155
Tabelle 40: PBDE-Konzentrationen in Innereien Betrieb 1 .....	156
Tabelle 41: PBDE-Konzentrationen in Innereien Betrieb 2 .....	156
Tabelle 42: PBDE-Konzentrationen in Innereien Betrieb 3 .....	156
Tabelle 43: PBDE-Konzentrationen Leber Betrieb 1 .....	157
Tabelle 44: PBDE-Konzentrationen Leber Betrieb 2 .....	157
Tabelle 45: PBDE-Konzentrationen Leber Betrieb 3 .....	157
Tabelle 46: PBDE-Konzentrationen Kiemen Betrieb 1 .....	158
Tabelle 47: PBDE-Konzentrationen Kiemen Betrieb 2 .....	158
Tabelle 48: PBDE-Konzentrationen Kiemen Betrieb 3 .....	158
Tabelle 49: PCB- und PBDE-Konzentrationen im Saibling Betrieb 1 .....	159

# I Einleitung

Flammschutzmittel wie die polybromierten Diphenylether (PBDE) und Tetrabrombisphenol A (TBBPA) werden in immer größeren Mengen in zahlreichen Produkten eingesetzt. Die Palette reicht von Baumaterialien über elektronische Bauteile bis hin zu Textilien. Durch diffuse Auswaschungen, Auslaugung oder Verdunstung werden die Umwelt und auch der Mensch immer stärker mit diesen Verbindungen belastet. Die bis jetzt durchgeführten Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Flammschutzmittel inzwischen eine Klasse von nahezu allgegenwärtigen Umweltkontaminanten darstellen. Allein ihre Präsenz in den verschiedensten Umweltkompartimenten wie Sedimenten oder Oberflächengewässern und in per se nicht flammgeschützten Materialien wie z.B. Hygieneartikeln rückt sie schon in die Nähe von ubiquitären Kontaminanten wie den PCB oder den Phthalaten. Die steigenden Konzentrationen der polybromierten Flammschutzmittel in der Umwelt, ihre Persistenz, ihr nachgewiesenes Bioakkumulationspotential und ihre toxikologischen Eigenschaften erfordern weitergehende Untersuchungen.

Die PBDE werden hauptsächlich in Form von drei technischen Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt: Pentabromdiphenylether (Penta-BDE), Octabromdiphenylether (Octa-BDE) und Dekabromdiphenylether (BDE-209). Obwohl der Einsatz von Penta-BDE stark rückläufig ist, stiegen die Konzentrationen der niederbromierten PBDE bis in jüngere Zeit in der Umwelt an. Typische Vertreter dieser niederbromierten Mischung sind BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether), BDE-99 (2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether) und BDE-100 (2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether). Das in Umweltproben detektierte „PBDE-Muster“ ist dem der technischen Mischung sehr ähnlich, wird aber möglicherweise durch den Abbau des in steigenden Mengen eingesetzten BDE-209 verursacht und zusätzlich durch kongenerenspezifische Abhängigkeiten des Transport- und Akkumulationsverhaltens beeinflusst.

Zur Klärung dieser Vermutung wurden im Rahmen dieses Projektes thermische, photochemische und chemische Abbauprobieren mit polybromierten Flammschutzmitteln durchgeführt. Ergänzend sollte überprüft werden, ob spezifische Abbauprodukte der oben genannten Untersuchungen auch in diversen Umweltmatrices nachgewiesen werden können. Begleitend zu diesen Arbeiten wurden und werden als Voraussetzung für spätere toxikologische Risikoabschätzungen in Kooperation mit dem Institut für Toxikologie und Genetik (Karlsruhe) eine Reihe von molekular-toxikologischen Untersuchungen durchgeführt. Dabei sollen Zellkulturen verschiedener humaner und tierischer Zelllinien (Schilddrüsen-, Leber-, T-Zellen) mit den speziell synthetisierten Reinsubstanzen exponiert und spezifische zelluläre Antworten erfasst werden.

## II Allgemeiner Teil

Flammschutzmittel (FSM) werden verwendet, um die Entflammbarkeit einer Vielzahl von unterschiedlichen Produkten herabzusetzen und so einen größeren Schutz vor Feuer zu bieten. Eingesetzt werden sie in Kunststoffen, Baumaterialien, Inneneinrichtungen, Möbeln und Textilien. Der Gewichtsanteil der Flammschutzmittel kann in einigen Produkten bis zu 30 % betragen.

Im Wesentlichen werden vier verschiedene Substanzgruppen als Flammschutzmittel eingesetzt.

- Anorganische FSM wie Aluminiumoxid, Magnesiumhydroxid, Ammoniumpolyphosphat und roter Phosphor (ca. 50 % Marktanteil)
- Halogenierte FSM, vorwiegend chlorierte und bromierte Verbindungen (ca. 25 % Marktanteil)
- Organo-Phosphorverbindungen, vornehmlich Phosphorsäureester (ca. 20 % der Weltproduktion)

Stickstoff-basierende organische FSM wie Melamine und deren Derivate werden für eine begrenzte Anzahl an Polymeren verwendet.

Die verschiedenen chemisch-physikalischen Eigenschaften der Flammschutzmittel führen zu zwei unterschiedlichen Einsatzarten. Reaktive Flammschutzmittel stellen selbst Polymerkomponenten dar und gehen eine echte chemische Bindung mit dem „Produkt“ ein. Ein möglicher Eintrag in die Umwelt ist überwiegend bei der Produktion und Verarbeitung der Produkte zu erwarten. Additive Flammschutzmittel gehen keine chemische Bindung ein; sie werden den Produkten ähnlich wie Weichmacher zugemischt. Der Eintrag in die Umwelt kann diffus über die ganze Lebensdauer des Produktes durch Verdunstung, Auslaugung oder Auswaschung erfolgen.

Von besonderem Interesse sind die polybromierten Flammschutzmittel (BFSM), da sie einhergehend mit ihrem ansteigendem Marktanteil und den immer vielfältigeren Anwendungsbereichen in zunehmendem Ausmaß in den verschiedensten Umweltkompartimenten nachzuweisen sind. Zu den BFSM gehören hauptsächlich polybromierte Biphenyle (PBB), polybromierte Diphenylether (PBDE), Tetrabrombisphenol A (TBBPA) und seine Derivate und Hexabromcyclododecan (HBCD).

Nach einem schweren PBB-Umweltskandal in den USA im Jahre 1973 erkannte man die Gefährlichkeit dieser Substanzklasse und verbot sie weltweit in den Jahren danach. Als direkter Ersatz wurden die PBDE eingeführt, deren kommerzielle Produktion und Anwendung in den 1960er Jahren begann. Im Wesentlichen werden drei technische Mischungen hergestellt, die sich durch ihre Bromierungsgrade unterscheiden.

Die verwendeten PBDE setzen sich herstellungsbedingt aus nur wenigen Einzelverbindungen zusammen. Die technische Pentabromdiphenylethermischung (PentaBDE) besteht hauptsächlich aus zwei isomeren Pentabromdiphenylethern und einem Tetrabromdiphenylether; die technische Oktamischung (OktaBDE) aus einem Hepta- und drei isomeren Oktabromdiphenylethern. Die Dekamischung (DekaBDE) setzt sich hauptsächlich aus Dekabromdiphenylether zusammen:

**Tabelle 1: Zusammensetzung der technischen PBDE-Mischungen<sup>1</sup> und geschätzter Verbrauch Europas im Jahr 1999<sup>2</sup>; Angaben in Prozent.**

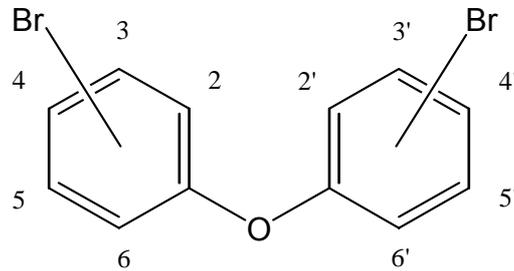
FSM	Br3DE	Br4DE	Br5DE	Br6DE	Br7DE	Br8DE	Br9DE	Br10DE	Verbrauch
PentaBDE	0-1	24-38	50-62	4-8	-	-	-	-	210 t
OktaBDE	-	-	-	10-12	43-44	31-35	9-11	0-1	450 t
DekaBDE	-	-	-	-	-	-	0,3-3	97-98	7500 t

Die technischen BrDE-Mischungen haben einen Marktanteil von etwa 12 % am weltweiten Flammenschutzmittelbedarf. Mit knapp 25 % des weltweiten FSM-Bedarf und einem Verbrauch von 15000 t pro Jahr allein in Europa ist TBBPA das hauptsächlich verwendete bromierte FSM.

Obwohl die Produktion und Verwendung der niederbromierten PBDE seit vielen Jahren stark rückläufig ist und nun fast ausschließlich die Dekamischung eingesetzt wird, werden in der Umwelt niederbromierte Diphenylether in steigenden Konzentrationen und in einer Zusammensetzung, die eine große Ähnlichkeit zur technischen PentaBDE-Mischung aufweist, nachgewiesen<sup>3</sup>. Unklar ist jedoch, ob diese zunehmende Belastung auf dem Austrag aus den Produkten bei der Herstellung, Benutzung oder Deponierung beruht oder ob die charakteristischen „Umweltmuster“ der PBDE durch den Abbau der höherbromierten PBDE in der Natur verursacht werden. Teilweise wird auch die natürliche Bildung der Substanzen diskutiert, insbesondere von der Bromindustrie wurden dazu Untersuchungen in Auftrag gegeben<sup>2</sup>. Grundsätzlich kann der Abbau auf chemischen, biologischen oder photochemischen Wegen erfolgen.

## II.1 Struktur und Nomenklatur

Der Begriff PBDE beinhaltet alle theoretisch möglichen 209 Verbindungen mit der allgemeinen Strukturformel  $C_{12}H_{10-n}Br_nO$  ( $n = 1$  bis  $10$ ) und der in Abbildung 1 dargestellten Struktur.



**Abbildung 1: Allgemeine Struktur und Nummerierung der PBDE**

Für die IUPAC-Nomenklatur werden folgende Regeln angewandt:

- 2 steht vor 2', 2' vor 3
- niedrigst mögliche Ziffernfolge (z.B. 2, 3, 4 anstatt 4, 5, 6)
- niedrigste Zahl an Hochstrichen (z.B. 2, 2', 3 anstatt 2, 2', 3')
- bei gleicher Anzahl an Brom im Ring sind die niedrigeren Ziffern ohne Hochstrich zu setzen (z.B. 2, 2', 3', 4 anstatt 2, 2', 3, 4')

Für eine einfachere und sinnvolle Unterscheidung der einzelnen Verbindungen kann auf die von Ballschmiter und Zell für die polychlorierten Biphenyle (PCB) eingeführte Nummerierung zurückgegriffen werden<sup>4</sup>. Diese international anerkannte Nomenklatur lässt sich ohne Änderungen auf die Verbindungsklasse der PBDE anwenden (siehe auch Anhang, Tabelle 23). Zum Beispiel wird 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether einfacher als BDE-47 bezeichnet. Die folgende Terminologie und Nomenklatur wird für die genauere Charakterisierung der PBDE verwendet:

- Kongener nennt man eine bestimmte Verbindung einer Stoffklasse. Es existieren bei den PBDE 209 Kongenere.
- Homologe sind Vertreter einer Verbindungsklasse mit gleicher Bromierungsstufe und werden als BrXDE ( $X = 1-10$ ) dargestellt.

Demnach gibt es zehn Homologengruppen mit je 1 bis maximal 46 Isomeren.

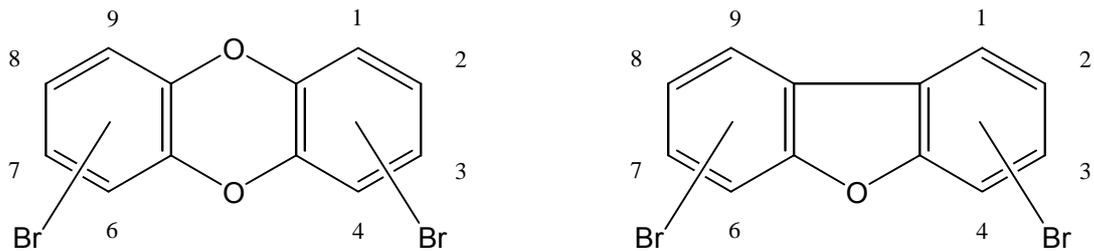
**Tabelle 2: PBDE-Homologen**

Homologe	Molmasse in g/mol	Bromanteil in %	Isomerenanzahl	IUPAC-Nr.
Br1DE	249,10	32	3	1-3
Br2DE	328,00	49	12	4-15
Br3DE	406,90	59	24	16-39
Br4DE	485,79	66	42	40-81
Br5DE	559,63	71	46	82-127
Br6DE	643,58	74	42	128-169
Br7DE	722,48	77	24	170-193
Br8DE	801,38	80	12	194-205
Br9DE	880,27	82	3	206-208
Br10DE	959,17	83	1	209

Die Strukturen der PBDE unterscheiden sich nur wenig von denen der polybromierten Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und polybromierten Dibenzofurane (PBDF), so dass weitgehende Analogien bei ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften und ihrem Transport- und Umweltverhalten zu erwarten sind.

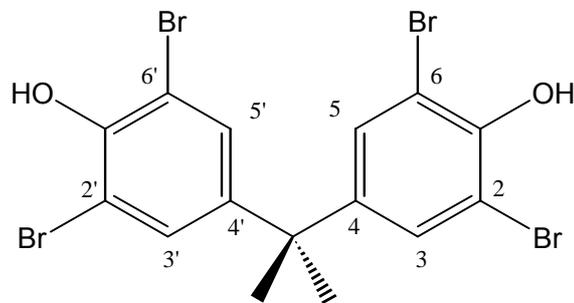
Bei den PBDD/DF handelt es sich um zwei Verbindungsklassen tricyclischer, planarer aromatischer Ether mit sehr ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie der Grundkörper gibt es im Gegensatz zu den PBDE nur 135 PBDF-Kongenere und 75 PBDD-Kongenere.



**Abbildung 2: Allgemeine Strukturformeln und Bezifferung der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (links PBDD, rechts PBDF).**

Der Grundkörper von Tetrabrombisphenol A (TBBPA) ist die vielseitig eingesetzte Polymerkomponente Bisphenol A (BPA). Bei TBBPA sind die vier H-Atome in ortho-Position zur OH-Gruppe durch Brom ersetzt. Der IUPAC-Name lautet 4,4'-Isopropyliden-bis-(2,6-dibromphenol).



**Abbildung 3: Allgemeine Struktur und Nummerierung von TBBPA**

## II.2 Chemische und physikalische Eigenschaften

Das begrenzte Wissen über die PBDE macht eine umfassende Risikoabschätzung für diese Substanzgruppe schwierig<sup>5</sup>. Bisher sind für einzelne PBDE aufgrund der schlechten Verfügbarkeit der Einzelsubstanzen nur wenige und teilweise auch widersprüchliche chemisch-physikalische Eigenschaften erfasst worden (für berechnete Werte siehe Anhang Tabelle 25; zum Vergleich berechnete Werte für PCB Tabelle 24). Etwas besser ist die Datenlage bei den kommerziellen technischen Mischungen.

Alle PBDE besitzen hohe Schmelz- und Siedepunkte, welche mit steigendem Bromierungsgrad zunehmen. Zudem besitzen sie einen niedrigen Dampfdruck und sind daher schwer flüchtig. Allgemein ist die Wasserlöslichkeit der PBDE sehr gering, die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Bromierungsgrad von Br5DE zu Br10DE um etwa 3 Zehnerpotenzen ab<sup>6</sup>. Die PBDE sind sehr unpolar und besitzen damit eine große Affinität gegenüber lipophilen Partikeln und Schwebstoffen. Ihre Persistenz bedingt zudem eine ubiquitäre Verteilung in der Umwelt. Die PBDE besitzen einen hohen log  $K_{ow}$ -Wert. Der log  $K_{ow}$ -Wert ist ein Maß für die Gleichgewichtsverteilung einer Substanz zwischen einer hydrophoben Phase (n-Octanol) und einer hydrophilen Phase (Wasser). Er dient zur Abschätzung einer möglichen Bioakkumulation bzw. der Anreicherung in festen Phasen wie z.B. Sedimenten, Schwebstoffen oder auch Klärschlämmen. Verbindungen mit höherem log  $K_{ow}$ -Wert neigen vermehrt zur Bioakkumulation, ein log  $K_{ow}$  von z.B. 2 bedeutet, dass sich eine Substanz zu 1 % in der Wasserphase und zu 99 % in der Octanolphase befindet. Der log  $K_{ow}$  nimmt mit steigendem Bromierungsgrad bei den PBDE deutlich zu.

Die hohen Schmelzpunkte und niedrigen Dampfdrücke machen die PBDD/DF ebenfalls zu schwerflüchtigen Verbindungen, die wie die PBDE eine geringe Wasserlöslichkeit und hohe Lipophilie aufweisen.

TBBPA wird in seiner Hauptanwendung als FSM zumeist kovalent an den Kunststoff gebunden. In seiner freien Form jedoch ist es mobilisierbar, aufgrund des hohen Schmelzpunkts und des niedrigen Dampfdrucks ist TBBPA schwerflüchtig. Die Wasserlöslichkeit ist bei niedrigen pH-Werten in der undissoziierten Form sehr gering, mit steigendem pH-Wert liegt TBBPA zunehmend in ionischer Form vor und die Wasserlöslichkeit steigt. Ebenso verändert sich der bei niedrigem pH-Wert sehr hohe Wert des log  $K_{ow}$  zu höheren pH-Werten deutlich. Zum Vergleich ist in Tabelle 3 der log  $K_{ow}$  der des dimethylierten TBBPA (TBBPA-Me<sub>2</sub>) angegeben.

**Tabelle 3: pH-Abhängigkeit des log  $K_{ow}$  bei TBBPA<sup>7</sup>**

pH-Wert	1	4	7	8	10	TBBPA-Me <sub>2</sub>
log $K_{ow}$	4,50	7,29	6,30	4,64	2,33	6,40

### II.3 Umweltkonzentrationen

PBDE wurden in verschiedenen Umweltkompartimenten wie Sedimenten<sup>8,9,10,11,12</sup> und Klärschlämmen<sup>9,13,14,15,16</sup> nachgewiesen. In Fließ- und Oberflächengewässern treten PBDE entsprechend ihrer hohen Lipophilie nur in sehr geringen Konzentrationen auf, das dominierende Kongener ist BDE-47<sup>17</sup>. Auch in filtrierten Kläranlagenabläufen konnten nur niedrige PBDE-Konzentrationen bestimmt werden<sup>17,18</sup>, max. 6 ng/l für BDE-47<sup>18</sup>. Bedeutend höhere Konzentrationen wurden in Deponiesickerwässern gefunden<sup>17</sup>. Die deutlichen Konzentrationen von TBBPA in Umweltproben werden auf den Einsatz von TBBPA als additives FSM zurückgeführt. Die Konzentrationen von TBBPA in Flüssen zeigen nach den Einleitungen von schwedischen Plastikfabriken und Textilfabriken erheblich höhere Konzentrationen als stromaufwärts. Zudem ist TBBPA in Umweltproben weniger ubiquitär verteilt als die PBDE; die Umweltkonzentrationen von TBBPA schwanken wesentlich stärker als die von PBDE und werden eher durch lokale industrielle Quellen verursacht<sup>10</sup>.

Da die PBDE in großem Umfang und vor allen in einer breiten Produktpalette eingesetzt werden, konnte auch der Mensch mit diesen Verbindungen in Kontakt kommen. Untersuchungen aus Schweden zeigten, dass sich die PBDE-Konzentrationen in Muttermilch seit 1972 etwa alle 5 Jahre verdoppelten<sup>19,20,21</sup>. Diese Befunde lösten eine Vielzahl retrospektiver Untersuchungen an Muttermilch aus, die die schwedischen Ergebnisse bestätigten, in einigen Fällen aber auch auf einen absteigenden Trend bei den PBDE-Konzentrationen hinwiesen (s.u. „Temporale Trends“).

Von besonderem Interesse ist der Umstand, dass trotz rückläufiger Verwendung der technischen Pentabromdiphenylethermischung für diese typische PBDE-Kongenerie in steigenden Konzentrationen in der Umwelt nachweisbar sind. Ein möglicher Zusammenhang mit der wachsenden Bedeutung der technischen Decabromdiphenylethermischung liegt nahe. BDE-209 konnte trotz seiner hohen Molekülmasse in Umweltproben, in Biota und Humanproben nachgewiesen werden und ist damit auch bioakkumulierbar<sup>22</sup>. Untersuchungen zum Photoabbau<sup>23,24,25,26</sup> und zum Abbau in Fischen<sup>27,28</sup> deuten auf das Potential von BDE-209 zur Bildung niederbromierter PBDE hin. Hydroxylierte PBDE konnten ebenfalls in der Biota nachgewiesen werden<sup>29,30,31,45</sup> und die Metabolisierung niederbromierter PBDE zu Hydroxy-PBDE konnte bei *in-vivo*-Studien<sup>32</sup> gezeigt werden. Es ist aber nach wie vor nicht geklärt, ob die in verschiedenen Organismen nachgewiesenen Hydroxy- und Methoxy-PBDE möglicherweise auch natürlichen Ursprungs sind oder bei der Metabolisierung von PBDE gebildet werden<sup>33,34</sup>. Auf jeden Fall sind Meeresorganismen wie Algen aber auch einige Mollusken in der Lage, mit den Hydroxy-PBDE eng verwandte polybromierte Hydroxydibenzodioxine und ähnliche Verbindungen zu produzieren<sup>35</sup>.

Im Folgenden sollen Untersuchungsergebnisse aus der Literatur zu PBDE-Gehalten und –Verteilungen in verschiedenen Fischen und anderen aquatischen Organismen detaillierter vorgestellt werden, da die Vielzahl der Literaturstellen bei diesen Lebewesen am besten geeignet ist, eine Übersicht über geographische und von den Spezies abhängige, aber auch temporale Unterschiede bei PBDE-Konzentrationen und –Verteilungen zu geben.

Im Allgemeinen reflektieren die Konzentrationen verschiedener Pestizide und auch der PBDE die Stellung der untersuchten Organismen im trophischen Netz, z.B. sinken die Konzentrationen der obengenannten Umweltkontaminanten in der Reihenfolge Pinguin > Fisch > Krill<sup>36</sup>. Bei Untersuchungen im Nahrungsnetz des Ontario-Sees konnte gezeigt

werden, dass die Konzentrationen der PBDE-Kongenere BDE-47, BDE-99, BDE-100 und BDE-153 wie bei den Organochlorverbindungen entlang der Nahrungskette ansteigen<sup>37</sup>.

### **PBDE Konzentrationen in Nordamerika**

1996 wurden in Lachsen aus Zuflüssen des Michigan-Sees PBDE bestimmt. Im Mittel betragen die Konzentrationen der PBDE (Summe der niederbromierten Kongenere) 80,1 ng/g Frischgewicht (2440 ng/g Lipidgewicht). Am häufigsten vertreten war BDE-47, die Rangordnung der Kongenere wurde als der technischen PeBDE-Mischung sehr ähnlich bezeichnet<sup>38</sup>. 1997 wurden in Forellen aus den Großen Seen PBDE-Konzentrationen (Summe niederbromierte PBDE) von 27 ng/g Frischgewicht (117 ng/g Lipidgewicht) bis 95 ng/g Frischgewicht (434 ng/g Lipidgewicht) bestimmt<sup>39</sup>. 2001 wurden in Regenbogenforellen und Weißfischen aus Flüssen des Staates Washington PBDE-Konzentrationen von 1,4 ng/g Frischgewicht in unbelasteten Fließgewässern bis zu 1250 ng/g Frischgewicht in belasteten Gewässern gemessen<sup>40</sup>. In Fischfilets von Tieren aus großen Zuchten in Virginia konnten PBDE-Konzentrationen (Summe der tetra- bis hexabromierten Kongenere zwischen < 5 ng/g und bis zu 47900 ng/g Lipidgewicht) bestimmt werden. BDE-47 konnte hierbei in 89 % der Proben gefunden werden und stellte zwischen 40 % und 70 % des Gesamtanteils der PBDE. Die Konzentrationen von BDE-99 waren im Fisch viel niedriger<sup>41</sup>. In Fischen von kanadischen Märkten (Forelle, Lachs usw.) wurden im Mittel ca. 1500 pg PBDE/g Nassgewicht (als Summe 18 niederbromierter Kongenere) gefunden. Diese Konzentrationen waren signifikant höher als in importierten Proben und unter anderem auch höher als in Muscheln, was auf den unterschiedlichen Fettgehalt der Proben zurückgeführt wurde<sup>42</sup>. Bei Fischproben von amerikanischen Märkten wurden Mediankonzentrationen von 1725 pg/g Nassgewicht in einem Bereich von 8,5 pg/g bis 3078 pg/g Nassgewicht bestimmt. Im Vergleich dazu betragen die Mediankonzentrationen in Fleisch 283 pg/g (0,9 pg/g bis 679 pg/g)<sup>43</sup>. In Filets von Fischen von der kalifornischen Küste betrug die Konzentration der BDE-Kongenere 47, 99, 100, 153 und 154 im Mittel 302 ng/g Lipidgewicht<sup>44</sup>. In Karpfen und anderen Fischen aus dem Detroit-Fluss wurde BDE-47 in Konzentrationen von 1,8 ng/g bis 3,4 ng/g Frischgewicht bestimmt<sup>45</sup>.

Eine interessante Beobachtung wurde bei der vergleichenden Untersuchung von wilden und gehälterten Lachsen gemacht. Der Zuchtlachs zeigte bedeutend höhere Werte als der freilebende Lachs. Die mittleren Konzentrationen der PCB waren um den Faktor 9 bis 10 höher (51216 pg/g bzw. 5302 pg/g), die PBDE-Konzentrationen betragen 2668 pg/g bzw. 178 pg/g. Die hohen Konzentrationen im Zuchtlachs wurden auf kontaminiertes Futter zurückgeführt (mittlere PCB-Konzentration 65535 pg/g, mittlere PBDE-Konzentration 1889 pg/g)<sup>46</sup>. PCB-Konzentrationen von 76 ng/g bis 1153 ng/g Lipidgewicht (PBDE-Konzentrationen von 8 ng/g bis 24 ng/g Lipidgewicht) wurden in europäischem Lachsfutter gefunden. Die Konzentrationen in den Lachsen betragen für die PCB zwischen 145 ng/g und 460 ng/g Lipidgewicht und für die PBDE zwischen 1 ng/g und 85 ng/g Lipidgewicht<sup>47</sup>. 2004 veröffentlichte Ergebnisse zeigten, dass die Konzentrationen verschiedener polyhalogener, persistenter Umweltkontaminanten wie PCB, PCDD, PBDE und einige halogenierte Pestizide in gehältertem Lachs signifikant höher als im freilebenden Fisch sind. In Europa gezüchtete Exemplare wiesen höhere Konzentrationen als nord- und südamerikanische Fische auf<sup>48</sup>.

### **PBDE Konzentrationen in Europa**

Bei der Bestimmung niederbromierter PBDE in verschiedenen Fischen (u.a. Forellen) aus europäischen Gebirgsseen wurden im Muskelgewebe Konzentrationen (als Summe der niederbromierten PBDE) von 69 - 730 pg/g Frischgewicht bzw. 2900 bis 41000 pg/g Lipidgewicht und in der Leber Konzentrationen von 110 - 1300 pg/g Frischgewicht (2400 bis 40000 pg/g Lipidgewicht) bestimmt. Nach Meinung der Autoren erfolgt der Eintrag der PBDE in die Gebirgsseen überwiegend über die Atmosphäre<sup>49</sup>. Die PBDE-Belastungen von Barben (*Barbus graellsii*) wurden in Zuflüssen des Ebro in Spanien untersucht. Hierbei konnten PBDE in einem weiten Konzentrationsbereich von nicht nachweisbar bis zu 446 ng/g Nassgewicht (als Summe der niederbromierten PBDE) nachgewiesen werden<sup>50</sup>. Die Konzentrationen der PBDE waren dabei in den Muskeln etwas höher als in Leber. In *alburnus alburnus* aus dem gleichen Flusseinzugsgebiet konnten als Summe der niederbromierten PBDE Konzentrationen von nicht nachweisbar bis zu 573 ng/g Nassgewicht bestimmt werden. Die Konzentrationen erhöhten sich flussabwärts und die Korrelation der PBDE-Konzentrationen mit Fischlänge und -gewicht wurde als Beleg für stattfindende Bioakkumulation gewertet<sup>51</sup>. Weißfische (*Coregonus sp.*) aus acht Schweizer Seen enthielten PBDE (Summe tri- bis heptabromiert) im Konzentrationsbereich von 36 ng/g bis 165 ng/g Lipidgewicht (1,6 ng/g bis 7,4 ng/g Frischgewicht). In ebenfalls untersuchten Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) aus 4 Fischzuchten waren die PBDE-Konzentrationen mit 12 ng/g bis 24 ng/g Lipidgewicht (0,74 ng/g bis 1,3 ng/g Frischgewicht) niedriger als im wilden Weißfisch<sup>52</sup>. In verschiedenen Süßwasserfischen (Aal, Karpfen) in Flandern lag die Summe der Konzentrationen der niederbromierten PBDE-Kongenere im Mittel bei 0,15 bis 1,8 ng/g Frischgewicht<sup>53</sup>.

### **Geographische Trends in den PBDE-Konzentrationen bei gleicher Spezies**

Bei der Untersuchung von Forellen aus den Nordamerikanischen Großen Seen wurden starke Abhängigkeiten der PBDE-Belastungen vom Industrialisierungs- bzw. Urbanisierungsgrad festgestellt. Fische aus dem Ontario-See, dem am meisten industrialisierten und urbanisierten Bereich, wiesen mit 604 ng/g Lipidgewicht (Summe niederbromierte PBDE) die höchsten Konzentrationen auf, gefolgt vom Oberen See mit 392 ng/g Lipidgewicht, vom Huron-See mit 247 ng/g und dem Erie-See mit 117 ng/g Lipidgewicht<sup>39</sup>. Der erhebliche Einfluss der Industrialisierung zeigte sich auch bei Fischen aus Flüssen des Staates Washington. Hier reichten die Konzentrationen von 1,4 ng/g Frischgewicht in unbelasteten Fließgewässern bis zu 1250 ng/g Frischgewicht in industriebelasteten Flüssen<sup>40</sup>.

### **Temporale Trends bei den PBDE-Konzentrationen**

Schwedische Untersuchungen an archivierten Proben von Süßwasserfischen und Muscheln zeigten eine Konzentrationssteigerung von BDE-47 von 1967 bis in die frühen 1980er Jahre. Die maximalen Konzentrationen wurden 1988 erreicht, danach schienen die Konzentrationen zu stagnieren<sup>54</sup>. Bei Fischen aus den amerikanischen großen Seen konnte anhand von archivierten Proben aus dem Zeitraum von 1980 bis 2000 festgestellt werden, dass sich die PBDE-Konzentrationen so stark steigerten, dass sich die Konzentrationen etwa alle 3 bis 4 Jahre verdoppelten<sup>55</sup>. Bei der Betrachtung von Forellen aus dem Ontario-See für sich bestätigte sich der temporale Trend ebenfalls<sup>56</sup>. Bei Fischen aus dem Bereich des Columbia Rivers wurde im Zeitraum von 1992 bis 2000 eine Konzentrationssteigerung der niederbromierten PBDE um den Faktor 12 beobachtet; die Konzentrationen verdoppelten

sich ca. alle 1,6 Jahre. Die Autoren wiesen in der Veröffentlichung von 2003 darauf hin, dass bei Beibehalten dieser Steigerungsrate die PBDE-Konzentrationen ab 2003 die PCB-Konzentrationen in den Fischen aus dem Columbia River überschreiten werden<sup>57</sup>.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde auf die 1998 und 1999 veröffentlichten schwedischen Untersuchungen hingewiesen, die zeigten, dass sich die PBDE-Konzentrationen in Muttermilch seit 1972 etwa alle 5 Jahre verdoppelten<sup>19,20,21</sup>. Die Untersuchungen an Muttermilch können auch als Beispiel dazu herangezogen werden, wie die gefundenen Konzentrationen, aber auch die temporalen Trends von geographischen und ernährungsspezifischen Besonderheiten, aber auch länderspezifischen Anwendungsarten und -berichen der polybromierten Flammschutzmittel abhängen können. In den meisten der erfolgten Muttermilch-Untersuchungen konnte der PBDE-Trend, der auch in den schwedischen Untersuchungen aufgezeigt wurde, bestätigt werden, oftmals wurden aber auch abweichende Konzentrationsniveaus gefunden, die auf länderspezifische Anwendungsunterscheide hindeuten<sup>58,59,60,61</sup>. Abschätzungen zu Verteilung, Aufnahme und zur Risikobeurteilung der PBDE in Muttermilch<sup>62,63,64,65,66,67,68</sup> aber auch in anderen Kompartimenten werden in jüngerer Zeit in mehreren Untersuchungen unternommen<sup>69</sup>.

Aus den Muttermilchuntersuchungen lässt sich zumindest bei den europäischen Ergebnissen ein gemeinsamer Trend beobachten: die PBDE-Konzentrationen steigen bis zu den Jahren 1996 bis 1998 stetig an um dann zu stagnieren. In den Folgejahren ab 2000 scheint ein absinkender Trend bei den PBDE-Konzentrationen aufzutreten.

### **Genauere Betrachtung der Homologen- und Kongenerenprofile**

Bei den PCB zeigen die in Biota nachgewiesenen Homologenprofile üblicherweise ein Maximum bei den hexachlorierten PCB. Bei den polybromierten Diphenylethern treten in Umweltproben oftmals Verteilungen auf, die eine gewisse Übereinstimmung mit der kommerziellen Pentabromdiphenylethermischung aufweisen. Die Reihenfolge der wichtigsten PBDE-Kongeneren in der technischen Pentabromdiphenylethermischung ist nach sinkender Konzentration geordnet BDE-99 > BDE-47 > BDE-100 > BDE-153 > BDE-154 > BDE-28. Das Verhältnis der beiden pentabromierten Kongeneren BDE-99 und BDE-100 liegt in der technischen PeBDE-Mischung zwischen ca. 100:12 und 100:17. Bei den Hexabromdiphenylethern dominiert BDE-153. In vielen unbelebten Proben, die durch Kontakt mit flammgeschützten Materialien kontaminiert wurden oder selbst flammgeschützt wurden, ist zu beobachten, dass die Homologenprofile zu den niederbromierten Kongeneren verschoben sind. So ist in vielen Fällen der Tetrabromdiphenylether BDE-47 das dominierende Kongener. Das in der technischen Mischung vorliegende Verhältnis von BDE-99 zu BDE-100 wird aber in unbelebten Proben oftmals in engen Grenzen eingehalten. Eine Dominanz des Kongeners BDE-47 wurde auch in den verschiedensten belebten Proben wie Invertebraten, Meeressäugern, Fischen usw. festgestellt<sup>30,39,40,41,43,47,54,70,71,72,73</sup>. Eine genauere Betrachtung der Kongenerenprofile zeigt aber, dass in den unterschiedlichsten Organismen vor allem bei den Verhältnissen BDE-99 zu BDE-100, BDE-153 zu BDE-154 starke Verschiebungen auftreten. In einigen Fällen dominierten sogar hexabromierte Kongeneren über pentabromierte Kongeneren. Die Verschiebungen können hierbei sowohl vom Standort als auch von der untersuchten Spezies abhängen. Als Beispiel seien hier die Eier von Seevögeln aus der Bucht von San Francisco genannt, die die bis 2004 höchsten gemessenen PBDE-Konzentrationen im Bereich von 5 – 10 µg/g Lipidgewicht aufweisen. Bei Eiern der Kaspischen Seeschwalbe liegen die Kongeneren BDE-100 und BDE-99 in gleichen

Konzentrationen vor, bei anderen Seeschwalbenarten liegt doppelt soviel BDE-99 wie BDE-100 vor<sup>72</sup>.

Bei der Bestimmung von PBDE in verschiedenen Fischen (u.a. Forellen) aus europäischen Gebirgsseen war die Reihenfolge der Kongenere nach sinkender Konzentration geordnet BDE-47 > BDE-99 > BDE-100 > BDE-154 > BDE-153 > BDE-28. Der Eintrag der PBDE in die Gebirgsseen erfolgt nach Meinung der Autoren nur über die Atmosphäre<sup>49</sup>. In Forellen und Aal aus britischen Flüssen konnte eine Kongenerenverteilung von BDE-47 > BDE-99 > BDE-100 > BDE-154 > BDE-153 festgestellt werden<sup>74</sup>. Bei Fischen aus der belgischen Nordsee entsprachen die Konzentrationen von BDE-47, BDE-99 und -100 ca. 90 % der PBDE-Belastung; BDE-47 stellte dabei alleine zwischen 43 % und 75 % der PBDE. Die Reihenfolge der Kongenere nach sinkender Konzentration geordnet war BDE-47 > BDE-100 > BDE-99 > BDE-153,154 > BDE-28<sup>71</sup>.

In verschiedenen Organismen aus der Nahrungskette der Nordsee wurde als überwiegende Kongenerenreihenfolge BDE-47 > BDE-99, BDE-100 > BDE-153, BDE-154 gefunden, die Konzentrationen von BDE-209 waren in den untersuchten Fischen und Meeressäugern immer unterhalb der Nachweisgrenze<sup>73</sup>. In Fischen aus der Bucht von San Francisco wurde als Kongenerenreihe BDE-47 > BDE-100 > BDE-154 > BDE-99 > BDE-153 festgestellt<sup>75</sup>. In Fischproben von amerikanischen Märkten konnte auch die Kongenerenreihenfolge BDE-47 > BDE-100 > BDE-99 festgestellt werden<sup>43</sup>. In Fleisch von den gleichen Märkten war die Reihenfolge BDE-99 > BDE-47, in Hühnereiern überwog ebenfalls BDE-99<sup>95</sup>. Eine auffällige Kongenerenverteilung mit höheren Anteilen des Tribromdiphenylethers BDE-28 konnte in Pinguineiern, Krill und verschiedenen Fischen aus der Antarktis gefunden werden: BDE-47 > BDE-28 > BDE-100 > BDE-99<sup>36</sup>.

Die obengenannten Verschiebungen der PBDE-Kongenerenverteilungen können so gedeutet werden, dass

- schon vor der Aufnahme durch das Tier eine Verschiebung stattfindet, z.B. durch Transport der Kongenere über die Atmosphäre oder den Wasserpfad und kongenerenspezifische Verluste während des Transports.
- die Organismen die Substanzen selektiv und entsprechend der unterschiedlichen Polarität und Lipophilie kongenerenspezifisch aufnehmen.
- dass in den Organismen ein kongenerenspezifischer Abbau erfolgt.

Andererseits können bei retrospektiven Untersuchungen festzustellende Verschiebungen in Kongenerenverteilungen auch durchaus auf Veränderungen der eingesetzten, kommerziellen Flammschutzmittelmischungen zurückzuführen sein.

Unterschiede in den Kongenerenverteilungen bei verschiedenen Spezies an gleichen Standorten wurden als Indiz für die Fähigkeit der Organismen, PBDE zu metabolisieren, gewertet<sup>40,52</sup>. Bei Bioakkumulationsversuchen an Hecht mit gespicktem Futter zeigte sich, dass BDE-47, BDE-99 und BDE-153 rasch aus dem Futter aufgenommen und im fettreichen Gewebe gespeichert wurden. Die schnellste Anreicherung zeigte BDE-47. Die Aufnahme der einzelnen Kongenere korrelierte umgekehrt proportional zum Bromierungsgrad, d.h., die höherbromierten PBDE wurden schlechter aufgenommen<sup>76</sup>. Bei Studien zur Bioakkumulation an Karpfen (*Cyprinus carpio*) wurde das Biotransformationsvermögen für PBDE aufgezeigt. BDE-99 debromierte rasch zu BDE-47 und BDE-183 wurde zu BDE-154 abgebaut. Die Autoren schlossen daraus, dass die typischen, der kommerziellen Pentabromdiphenylether-

Mischung ähnlichen Kongenerenverteilungen durch Debromierung höherbromierter PBDE in Organismen verursacht werden<sup>77</sup>. Bei der Betrachtung von PBDE-Kongenerenprofilen in Fischen aus verschiedenen Flüssen Minnesotas wurde ebenfalls auf die Ähnlichkeit der Verteilungen mit der in der PeBDE-Mischung hingewiesen. Das Fehlen höherbromierter Kongenere wurde so gedeutet, dass diese entweder nicht bioverfügbar sind, möglicherweise im Fisch biotransformiert werden oder schon vor der Aufnahme durch den Fisch debromiert werden<sup>78</sup>. Der Vergleich von PBDE-Kongeneren-Verteilungen in verschiedenen Organismen aus der Nahrungskette im Ontario-See zeigte ebenfalls, dass BDE-99 in Invertebraten akkumuliert, aber in den untersuchten Fischen (Forellen) metabolisiert wird<sup>37</sup>.

Die Ergebnisse aus Untersuchungen zur Bioakkumulation und zum Abbau von PBDE in juvenilen Seeforellen (*salvelinus namaycush*) zeigten, dass die Akkumulation einzelner Kongenere stark durch die stattfindende Biotransformation beeinflusst wurde. Dadurch ergab sich für die bromierten Verbindungen ein gänzlich anderes Verhalten, als es im Vergleich zu polychlorierten Verbindungen erwartet wurde. Wegen der Neubildung im Organismus ergaben sich für verschiedene PBDE-Kongenere (BDE-66, BDE-77, BDE-153, BDE-154) längere Halbwertszeiten als erwartet. Die Halbwertszeiten der Kongenere reichten von 38 bis 173 Tagen, die Biomagnifikationsfaktoren steigerten sich im Wesentlichen mit abnehmendem Bromierungsgrad. Als weiterer Beleg für die stattfindende Biotransformation wurde der Nachweis verschiedener, auch unbekannter Kongenere, die weder im Fisch noch im eingesetzten Futter enthalten waren, herangezogen<sup>79</sup>.

### **Korrelationen der Konzentrationen von organochlorierten Umweltkontaminanten und polybromierten Diphenylethern**

In Fischen aus der Bucht von San Francisco waren die Konzentrationen an PCB grundsätzlich höher als die der PBDE. Als Kongener mit der höchsten Einzelkonzentration trat immer PCB-153 auf, dessen Konzentrationen mit den Konzentrationen des Tetrabromdiphenylethers BDE-47 korrelierten<sup>75</sup>. Fischfilets von Tieren, die vor der kalifornischen Küste gefangen wurden, hatten eine PBDE-Gesamtkonzentration (tri- bis heptabromierte Kongenere) von 302 ng/g Lipidgewicht, die Konzentrationen der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane betrug 33,1 pg/g Lipidgewicht (als TEQ), die Konzentration der PCB-Kongenere 77, 126, 169 als TEQ 109 pg/g Lipidgewicht<sup>44</sup>.

In Lachsen aus Zuflüssen des Michigan-Sees waren die Konzentrationen der PCB ebenfalls erheblich höher als die PBDE-Konzentrationen. Die Konzentrationen des häufigsten PBDE-Kongenens BDE-47 waren mit 52,1 ng/g Frischgewicht (1590 ng/g Lipidgewicht) nur um den Faktor 3 kleiner als die des dominantesten PCB-Kongenens PCB-153 (149 ng/g Frischgewicht bzw. 4550 ng/g Lipidgewicht)<sup>38</sup>. Beim Vergleich von Zuchtlachsen und freilebenden Lachsen wurden erhöhte Konzentrationen an PCB und PBDE in den gezüchteten Exemplaren gefunden, wobei die erhöhten Konzentrationen in den Zuchtexemplaren auf kontaminiertes Futter zurückgeführt wurden. Das Verhältnis von PCB zu PBDE betrug in den Fischen im Mittel ca. 20:1<sup>46</sup>. Ein PCB/PBDE-Verhältnis von ca. 5:1 wurde in europäischen Atlantiklachsen gefunden, die sieben typischen Indikator-PCB sind nach Meinung der Autoren ausreichend geeignet, die PCB-Kontaminationsprofile zu beschreiben<sup>47</sup>. In Aal und Karpfen aus Flandern wurden ebenfalls bedeutend höhere PCB- als PBDE-Konzentrationen gemessen. Es konnten keine signifikanten Korrelationen zwischen den Konzentrationen der PBDE und den Konzentrationen anderer organohalogenierter Umweltkontaminanten erstellt werden. Dies werteten die Autoren als Hinweis auf verschiedene Eintragspfade der einzelnen Substanzen und Substanzgruppen<sup>53</sup>.

Da gegen korrelierten in norwegischem Zuchtlachs die PBDE-Konzentrationen sowohl mit dem Fettgehalt als auch mit den Konzentrationen anderer halogener Kontaminanten. Nur bei sehr niedrigen PBDE-Konzentrationen war keine Korrelation möglich<sup>80</sup>. In anderen Matrices als in Fischen konnten oftmals auch keine Korrelationen zwischen den Konzentrationen organohalogener Kontaminanten und der PBDE gefunden werden. So zeigten zum Beispiel Milchproben mit hohen Dioxin- und PCB-Konzentrationen auch die höchsten PBDE-Werte, aber keine direkte Korrelation<sup>95</sup>.

#### II.4 Toxikologische Aspekte

Die PBDE nehmen eine strukturelle Mittelstellung zwischen den PCB und den polyhalogenierten Dibenzodioxinen/-furanen ein; dementsprechend sind ähnliche, aber schwächere toxikologische Auswirkungen zu erwarten.

Für die PBDE und TBBPA stehen wenige toxikologische Daten zur Verfügung. Die akute letale Dosis (LD<sub>50</sub>) der PBDE<sup>81</sup> ist mit sehr hohen Werten von über 5 g/kg als sehr gering anzusehen. Bei den strukturverwandten PCB ist jedoch die chronische Toxizität bei niedrigen Konzentrationen von wesentlich größerem Einfluss. Bei den PCB liegen die LOAEL-Werte (**L**owest **O**bserved **A**dverse **E**ffect **L**evel) bei Ratten zwischen 1,25 und 10 mg/kg d<sup>82</sup>. PBDE und TBBPA können ähnliche neurotoxische Effekte hervorrufen wie die PCB<sup>83,84</sup>. Die PBDE wirken aufgrund ihrer Struktur ähnlich wie die PCB und die PBDD/DF, es wurde angenommen, dass sie an den cytosolischen A<sub>H</sub>-Rezeptor binden<sup>85</sup>. Als unmittelbare Folge resultiert die Produktion verschiedener Enzyme und Proteine in der Leber und Schilddrüse. Die PBDE-Kongeneren 85, 99 und 119 wiesen je nach eingesetzter Konzentration sowohl agonistische als auch antagonistische Aktivitäten bei der Bindung an den A<sub>H</sub>-Rezeptor auf<sup>85</sup>. Die Wechselwirkung von PBDE-Kongeneren mit dem A<sub>H</sub>-Rezeptor wurde von verschiedenen Autoren ebenfalls festgestellt<sup>86,87</sup>. In jüngerer Zeit werden diese Ergebnisse aber auch in Frage gestellt bzw. relativiert und auf die sowohl in technischen PBDE-Mischungen und in untersuchten Einzelkongeneren enthaltenen Verunreinigungen mit polybromierten Dibenzodioxinen zurückgeführt<sup>88</sup>. Mäuse, denen eine einmalige Dosis von Tetrabromdiphenylether verabreicht wird, zeigen im Verlauf ihrer Entwicklung Lernschwierigkeiten und Verhaltensauffälligkeiten. Br4DE wird bei weiblichen Ratten über den Magen-Darm-Trakt aufgenommen und kann aufgrund der Überwindung der Blut-Hirn-Schranke bis ins Gehirn transportiert werden<sup>89</sup>. Auch BDE-209 beeinflusst während einer definierten Periode die neonatale Gehirnentwicklung bei Mäusen<sup>90</sup>. Br5DE zeigt bei Ratten hauptsächlich in der Leber eine Wirkung, dabei kann eine Erhöhung des Lebergewichtes und die Induktion verschiedener Leberenzyme beobachtet werden.

TBBPA besitzt eine hohe aquatische Toxizität, vor allem Fische reagieren deutlich auf die Exposition von TBBPA. Das Schwimmverhalten der Fische wirkt abnormal, sie zeigen eine Beeinträchtigung ihres Orientierungssinns. Ein wesentlicher toxikologischer Aspekt folgt aus der Strukturanalogie der PBDE und von TBBPA mit dem Schilddrüsenhormon 3,3',5,5'-tetraiod-L-thyronin (Thyroxin bzw. T4). Die PBDE zeigen eine geringe Wechselwirkung mit thyroxingesteuerten Regelkreisen. Die Potenz der PBDE liegt in der Größenordnung von einigen mono-ortho-substituierten PCB-Kongeneren. Die technische PentaBDE-Mischung bindet aber stark an das Schilddrüsen-transportmolekül Transthyretin. Bei verschiedenen Untersuchungen technischer Br5DE-Mischungen wurden bei T4 und in einigen Fällen bei T3 Erniedrigungen im Serum von Ratten festgestellt<sup>91, 92</sup>.

Hydroxy-Metabolite (PBDE-OH) der PBDE, die z.B. in Rattenlebern gebildet werden können, weisen stärkere Wechselwirkungen mit dem Thyroxintransportmolekül Transthyretin als die unmetabolisierten PBDE auf<sup>93</sup>. TBBPA zeigt bei *in vitro*-Untersuchungen die stärkste Bindungstendenz an Transthyretin unter allen bis jetzt untersuchten halogenierten Verbindungen. Es ist sogar bis zu 25 mal wirksamer als T4<sup>7</sup>. Die PBDE und TBBPA sind somit als toxikologisch bedenklich einzuschätzen, da sie direkt in hormongesteuerte Regelkreise eingreifen können und damit den „Endokrinen Disruptoren“ zuzuordnen sind. Insgesamt ist zu sagen, dass die toxikologische Datenlage zu den PBDE und auch zu TBBPA trotz der zur Zeit erfolgenden Bemühungen nicht als befriedigend anzusehen ist. Ein Grund mag in der schwierigen Handhabbarkeit der Substanzen liegen, die sich vor allen in der sehr schlechten Wasserlöslichkeit äußert. Diese ist an sich Grundvoraussetzung für die Durchführung einer Vielzahl von zur Bewertung herangezogenen biologischen *in vitro* oder *in-vivo*-Testsystemen. Ein weiterer Grund liegt in der oftmals schlechten Verfügbarkeit von Substanzen mit ausreichendem Reinheitsgrad, oftmals werden Substanzgemische oder gar die erhältlichen kommerziellen Mischungen eingesetzt. Die Überprüfung der Reinheit stellt bei diesen Substanzen eine große Herausforderung für die Analytik dar, da mit den Molmassen der bromierten Verbindungen oftmals die Grenzen der üblicherweise angewandeten GC/MS-Techniken erreicht werden. Es ist aber zu beachten, dass Verunreinigungen in den technischen Mischungen oder in erhältlichen Einzelkongeneren können bei den biologischen Testsystemen positive Antworten u.U. bis zum ppm-Bereich auslösen. Dies gilt natürlich auch für andere, schon früher untersuchte Substanzklassen wie die PCB und wirft die Frage auf, ob auch toxikologische Untersuchungen zu dieser Substanzklasse differenziert betrachtet werden müssen.

## III Ergebnisse

### III.1 Bestimmung von polybromierten Diphenylethern in Süßwasserfischen

#### III.1.1 Bestimmung von polybromierten Diphenylethern in *rutilus rutilus*

Auf dem Gelände des Lehr- und Forschungsklärwerks der Universität Bünsau befinden sich zwei Teiche. Teich 1 wird mit Bachwasser aus dem Vorfluter gespeist, Teich 2 erhält Kläranlagenablauf. Beiden Teichen wurden jeweils 30 Exemplare von *rutilus rutilus* (Rotaugen) entnommen und geschlechtergetrennt auf polybromierte Diphenylether untersucht. Die Eingeweide der Fische wurden ebenfalls getrennt aufgearbeitet.

In allen Exemplaren konnten polybromierte Diphenylether nachgewiesen werden, wobei die Konzentrationen in den Tieren aus dem Kläranlagenablauf gespeisten Teich 2 höher als in den Fischen aus dem Bachwasser waren. Bei den Tribromdiphenylethern konnten teilweise mehr als sechs Isomere detektiert werden, in den meisten Fällen überwog jedoch das Kongener BDE-28. Tetrabromdiphenylether konnten ebenfalls bis zu acht Stück identifiziert werden, in allen Fällen dominierte BDE-47 stark. Die höchste BDE-47-Konzentration in den ausgenommenen Fischen betrug im Teich 2 über 800 µg/kg Trockensubstanz. Bei den Pentabromdiphenylethern traten hauptsächlich BDE-99 und BDE-100 auf, bei den Hexabromdiphenylethern konnten außer den typischen Vertretern BDE-153 und BDE-153 bis zu vier weitere Kongenere bestimmt werden. Höhere Bromierungsgrade waren in keiner der untersuchten Proben nachweisbar.

**Tabelle 4: Konzentrationen der polybromierten Diphenylether in *rutilus rutilus* (ohne Eingeweide)**

Alle Konzentrationsangaben sind auf Trockensubstanz bezogen

Probenart	Wertebereiche	Br3DE [µg/kg]	Br4DE [µg/kg]	Br5DE [µg/kg]	Br6DE [µg/kg]	Länge [cm]	Gewicht* [g]
Fische Teich 1	Minimal	5,0	26,2	5,1	12,0	10,8	9,5
(bachwassergespeist)	Mittelwert	20,9	196,7	24,4	55,9	13,9	24,3
	Maximal	87,0	567,0	57,7	131,2	20,5	85,1
Fische Teich 2	Minimal	19,8	26,0	6,6	12,6	10,5	10,5
(ablaufgespeist)	Mittelwert	33,5	280,0	40,7	63,4	13,1	20,4
	Maximal	86,0	809,5	100,4	113,4	19,2	70,5

\* Nassgewicht des ausgenommenen Fisches

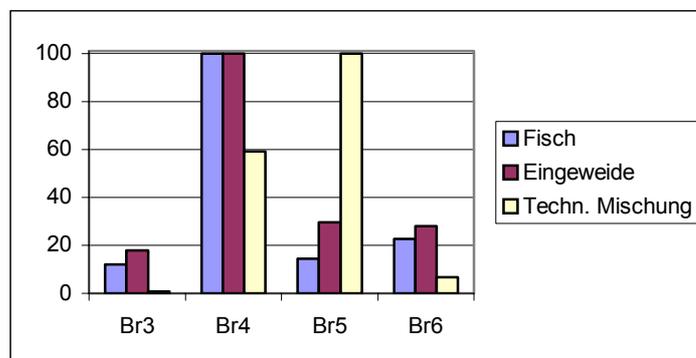
Die Eingeweideproben der Fische mussten wegen des geringen Einzelgewichtes teilweise gepoolt werden. Im Mittel waren die PBDE-Konzentrationen in den Eingeweiden höher als in den ausgenommenen Fischen. Die hohen Mittelwerte der Proben aus dem bachwassergespeisten Teich 1 werden hauptsächlich durch ein Exemplar mit extrem abweichenden Konzentrationen (über 3000 µg/kg BDE-47) verursacht.

**Tabelle 5: Konzentrationen der polybromierten Diphenylether in den Eingeweiden von *rutilus rutilus***

Alle Konzentrationsangaben auf Trockensubstanz bezogen

Probenart	Wertebereiche	Br3DE [µg/kg]	Br4DE [µg/kg]	Br5DE [µg/kg]	Br6DE [µg/kg]
<b>Fische Teich 1</b> <b>(bachwassergespeist)</b>	Minimal	39,3	168,1	5,1	62,3
	<b>Mittelwert</b>	<b>222,0</b>	<b>571,8</b>	<b>48,4</b>	<b>113,5</b>
	Maximal	1628,0	3099,8	115,5	203,4
<b>Fische Teich 2</b> <b>(ablaufgespeist)</b>	Minimal	41,4	181,7	24,0	50,0
	<b>Mittelwert</b>	<b>80,3</b>	<b>452,3</b>	<b>133,4</b>	<b>125,9</b>
	Maximal	243,3	1418,2	766,6	526,7

Die bei *rutilus rutilus* festgestellten Kongenerenverteilungen der polybromierten Diphenylether weisen auffällige Abweichungen zur technischen Pentabromdiphenylethermischung auf. Diese besteht im Mittel aus unter einem Prozent Tribromdiphenylethern, etwa 24 % bis 38 % Tetrabromdiphenylethern (überwiegend BDE-47), 50 % bis 62 % Pentabromdiphenylethern (hauptsächlich BDE-99 und BDE-100 in einem Verhältnis von etwa 100 zu 13) und 4 % bis 8 % Hexabromdiphenylethern<sup>1</sup>. Das Dominieren des Tetrabromdiphenylethers BDE-47 in den Proben ist als geradezu typisch für Umweltproben aus dem aquatischen Bereich anzusehen. Eine genauere Betrachtung der Kongenerenverteilung zeigt, dass außer der Verschiebung des Homologenmaximums weitere erhebliche Unterschiede zum technischen Pentabromdiphenylether auftreten. Der Anteil der Hexabromdiphenylether ist in den untersuchten Proben auf 12 % bis 18 % erhöht und es treten einige Isomere auf, die für die technischen Flammschutzmittelmischungen unüblich sind. Das gleiche gilt für die Tribromdiphenylether, die in den technischen Mischungen in sehr untergeordnetem Maßstab auftreten: bei *rutilus rutilus* erreicht der Anteil der Br3DE bis zu über 30 %.

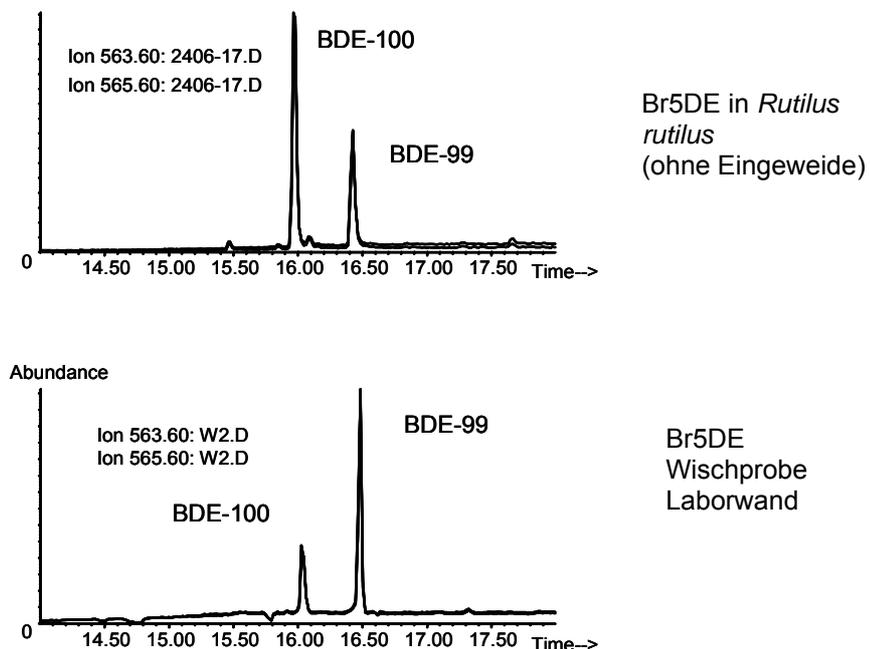


**Abbildung 4: Verteilung der polybromierten Diphenylether in der technischen Pentabromdiphenylethermischung und in *rutilus rutilus* (mit Kläranlagenablauf gespeister Teich 2).**

Die Anteile sind auf den jeweils häufigsten Bromierungsgrad normiert.

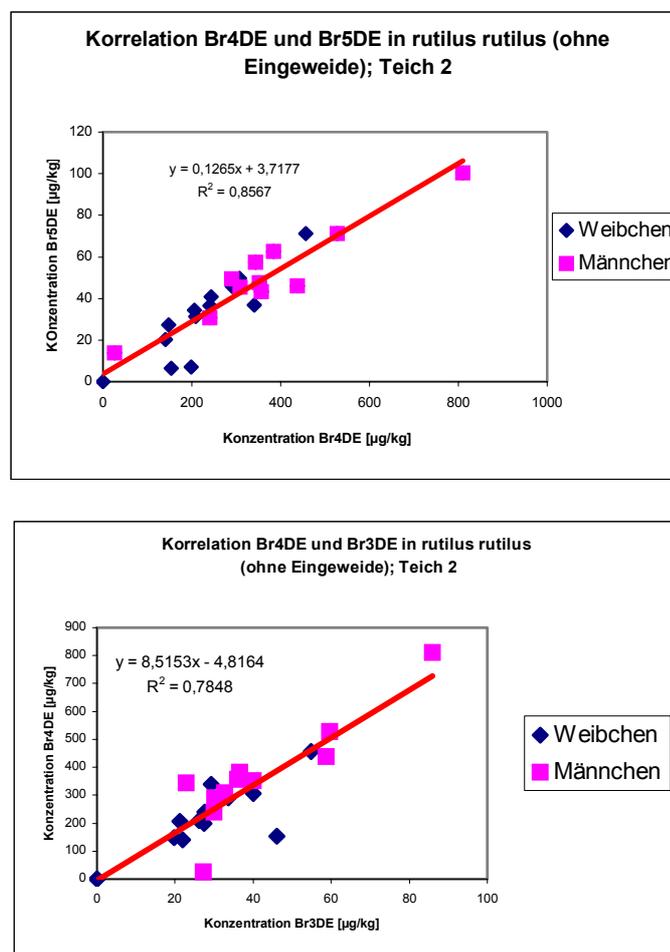
Eine ähnlich auffällige Kongenerenverteilung mit höheren Anteilen des Tribromdiphenylethers BDE-28 konnte in Pinguineiern, Krill und verschiedenen Fischen aus der Antarktis gefunden werden; hier betrug die Reihenfolge der Kongenere: BDE-47 > BDE-28 > BDE-100 > BDE-99<sup>36</sup>. Die im Vergleich zur technischen Mischung höheren Konzentrationen an BDE-28 in *rutilus rutilus* am untersuchten Standort werden aber mit großer Wahrscheinlichkeit durch höhere BDE-28-Werte in der Umgebung verursacht (siehe unten: PBDE in Spitzschlammschnecken). Die höheren BDE-28-Werte werden auch oftmals im Kläranlagenzulauf des Lehr- und Forschungsklärwerks Bünsaus und in den Sedimenten des Vorfluters beobachtet, sind aber derzeit noch nicht erklärbar.

Sehr auffällig sind die starken Verschiebungen, die bei den Pentabromdiphenylethern BDE-99 und BDE-100 in *rutilus rutilus* auftreten. In den Proben ist im Gegensatz zur technischen Mischung das Verhältnis der beiden Isomere umgedreht, BDE-100 überwiegt. In Kompartimenten wie Sedimenten oder Klärschlämmen und anderen Proben, deren PBDE-Belastungen in erster Näherung durch Transportphänomene und sorptive Prozesse verursacht werden, ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Von uns durchgeführte Transportversuche mit technischen Flammenschutzmittelmischungen bei erhöhten Temperaturen und verschiedenen Trägergasen, auf die hier nicht detailliert eingegangen werden soll, weisen auch auf keine isomerenspezifischen Diskriminierungen während des Stofftransportes hin. In Abbildung 5 sind zum Vergleich die Massenfragmentogramme der Pentabromdiphenylether in den Eingeweiden von *rutilus rutilus* und einer Wischprobe einer Laborwand dargestellt. Bei letzterer treten die Kongenere BDE-99 und BDE-100 nahezu im Verhältnis der technischen Mischung auf.

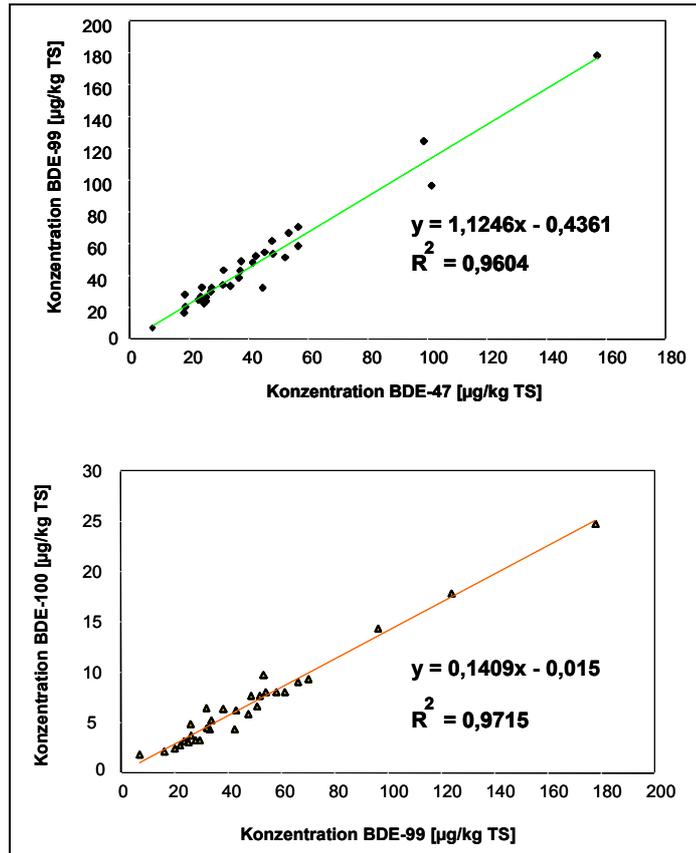


**Abbildung 5: Massenspuren der Pentabromdiphenylether (BDE-99, BDE-100) aus *rutilus rutilus* (ohne Eingeweide) und einer Laborwischprobe; HRGC-LRMS, EI.**

Die Verteilungen in *rutilus rutilus*, die auch bei anderen Süßwasserfischen festgestellt wurden, werden entweder durch eine unterschiedliche Akkumulation der Kongenere oder durch einen isomeren-spezifischen Abbau verursacht. Jüngere Untersuchungen zeigen, dass BDE-99 bei bestimmten Fischarten nicht akkumuliert<sup>94</sup> (Stapleton 2002). Dieselbe Autorin konnte beim juvenilen Karpfen einen debromierenden Abbau von Dekabromdiphenylether feststellen<sup>28</sup>. Eine Gegenüberstellung der einzelnen Bromierungsgrade in *rutilus rutilus* zeigt relativ gute Korrelationen, die ebenfalls auf die Spezifität der gemessenen Kongenerenverteilungen hinweisen. In den folgenden Abbildungen sind exemplarisch die Korrelationen der Tri-, Tetra- und Pentabromdiphenylether in *rutilus rutilus* und im Vergleich dazu die Verhältnisse in Klärschlämmen dargestellt, die eine weitgehende Übereinstimmung mit der technischen Pentabromdiphenylethermischung aufweisen.



**Abbildung 6: Korrelation einzelner PBDE-Bromierungsgrade in *rutilus rutilus* (kläranlagenablaufgespeister Teich 2).**



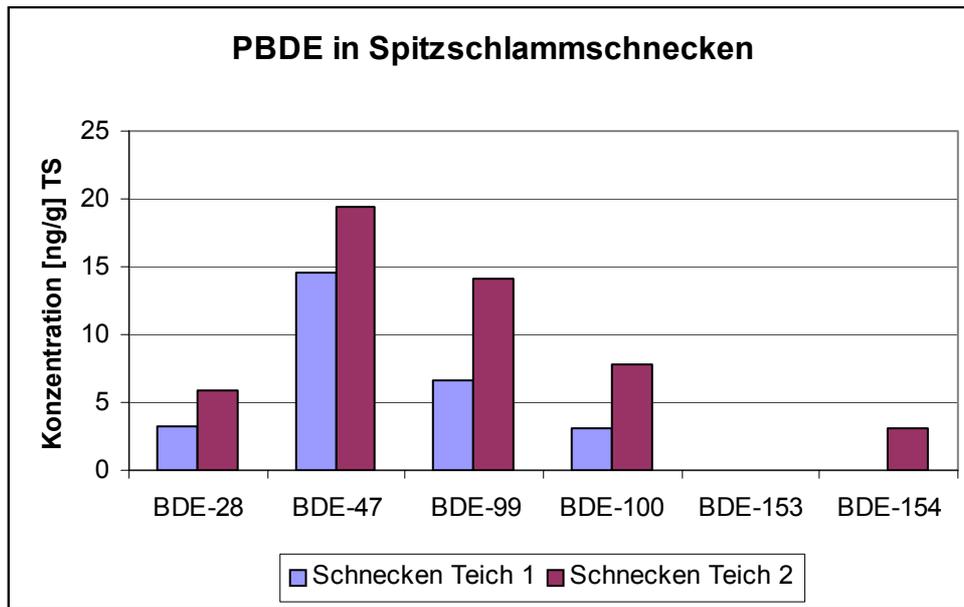
**Abbildung 7: Korrelation einzelner PBDE-Bromierungsgrade in baden-württembergischen Klärschlämmen**

Bei der Untersuchung von *rutilus rutilus* aus den beiden Teichen des Lehr- und Forschungsklärwerks Büsnau wurden insgesamt sehr hohe Konzentrationen festgestellt, die bei weitem die aus der Literatur bekannten Werte überschreiten. Verantwortlich gemacht werden können hierfür die Besonderheiten der Hälterung.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden auch gepoolte Proben der Spitzschlammschnecke *lymnaea stagnalis* aus den beiden Teichen auf das Vorkommen von PBDE untersucht.

Hierbei wurde festgestellt, dass wie bei *rutilus rutilus* auch die Spitzschlammschnecken aus dem mit Kläranlagenablauf gespeisten Teich höhere PBDE-Konzentrationen aufwiesen (siehe Abbildung 8). Die Konzentrationen waren in den untersuchten Schnecken um einen Faktor 10 niedriger als in den untersuchten Schnecken aus den gleichen Teichen. Im Vergleich zu den Fischen zeigten die Schnecken erhebliche Unterschiede in der Kongenerenverteilungen. So war das Verhältnis der pentabromierten Kongenere gegenüber BDE-47 in beiden Teichen bei den Schnecken höher als bei den Fischen aus den gleichen Teichen. Dies sei als deutlicher Hinweis zu deuten, wie sehr unterschiedliche Spezies bei gleicher Umgebung unterschiedliche PBDE-Verteilungen und vor allem sehr unterschiedliche PBDE-Konzentrationen akkumulieren können.

Bei den Schnnecken war im Gegensatz zu den Fischen in beiden Teichen  $BDE-99 > BDE-100$ . Höhere BDE-28-Konzentrationen konnten auch in den Schnecken beobachtet werden, liegen aber ebenfalls sowohl in den Sedimenten des Vorfluters und in den Partikelphasen des Kläranlagenzulaufs vor.



**Abbildung 8: Konzentrationen der PBDE in Spitzschlammschnecken**

Teich 1: mit Bachwasser gespeister Teich; Teich 2: mit Kläranlagenablauf gespeister Teich

### III.1.2 Bestimmung von polybromierten Diphenylethern und polychlorierten Biphenylen in Regenbogenforellen

Die Fische, Wasser- und Sedimentproben sowie Fischfutter wurden von drei Forellenzuchtanstalten aus Baden-Württemberg bzw. Bayern erhalten. Zuchtbetrieb 1 befindet sich auf der Schwäbischen Alb und wird mit Wasser eines kleinen Fließgewässers (Neckarzufluss) versorgt, das in unmittelbarer Nähe des Betriebes entspringt. Bei Untersuchungen im Jahr 2000 wurden im Fließgewässer (filtrierte Probe) und dem dazugehörigen Sediment nur geringe Konzentrationen an polybromierten Diphenylethern gefunden<sup>16</sup>. Zuchtbetrieb 2 befindet sich im Großraum Stuttgart in der Nähe eines höher belasteten kleinen Neckarzuflusses, der einigen kommunalen Kläranlagen als Vorfluter dient. Zuchtbetrieb 3 liegt im Landkreis Ansbach und wird mit Quellwasser der Tauber beschickt. Bei allen drei Betrieben wurden Proben des aktuell verwendeten Fischfutters (Pellets) mitgenommen.

Die fangfrischen Fische wurden ausgenommen und Muskelfleisch, Herz, Leber, Milz, Kiemen, und die restlichen Innereien als Proben für die Untersuchung isoliert. Zu Vergleichszwecken wurden geräucherte Filets, die in den Betrieben erhältlich waren, ebenfalls untersucht.

**Tabelle 6: Probenaufstellung für die Untersuchung von PBDE und PCB in Zuchtfischen**

<b>Probennahmestelle</b>	<b>Probenart und Probenanzahl</b>
Zuchtbetrieb 1	5 Forellen 1 Saibling 1 Forellenfilet, geräuchert Fischfutter
Zuchtbetrieb 2	5 Forellen 1 Forellenfilet, geräuchert Fischfutter
Zuchtbetrieb 3	5 Forellen Fischfutter

Die Konzentrationsangaben werden im Folgenden entweder auf Trockensubstanz (TS) oder Frischgewicht (FG) bezogen. Der bei der Soxhletextraktion extrahierbare Anteil einer Probe wird mit dem Fettanteil (Lipidgewicht: LG) gleichgesetzt. Bei der Probenvorbereitung wurde der Trockensubstanzanteil und der bei der Soxhletextraktion extrahierbare Gewichtsanteil der Proben ermittelt. Schon bei der ersten Inaugenscheinnahme der untersuchten Forellen war auffällig, dass die Exemplare des Zuchtbetriebes 1 von der Schwäbischen Alb im Vergleich zu den Tieren der anderen Betriebe sehr mager waren. Die Auswertung der Daten zum Trockensubstanzanteil (TS) und zum bei der Soxhletextraktion extrahierbaren Anteil bestätigten diesen Eindruck. Bei allen untersuchten Probenarten zeigte sich, dass der extrahierbare Anteil der Proben, der mit dem Fettgehalt gleichzusetzen ist, beim Zuchtbetrieb 1 signifikant kleiner als bei den anderen beiden Betrieben war.

Diese Unterschiede sind beim Vergleich der ermittelten Konzentrationen zu beachten, da der Bezug auf die unterschiedlichen Gewichte zu erheblichen Veränderungen der Werte führt. Die höchsten Fettgehalte mit 68 % bis zu 86 % wurden in den Innereien bestimmt.

Beim Trockensubstanzanteil waren die Unterschiede zwischen den Betrieben weniger ausgeprägt als beim Fettgehalt. Der über die Gefriertrocknung ermittelte Trockensubstanzanteil betrug beim Muskelfleisch im Mittel zwischen 27 % und 32 %, bei den Innereien zwischen 49 % und 61 %, bei der Leber zwischen 20 % und 23 % (siehe Abbildung 9).

Bei den Betrieben 1 und 2 wurden auch geräucherte Forellenfilets untersucht. Hier konnte im Vergleich zu den frischen Proben eine Erhöhung des Fettgehaltes festgestellt werden. Das Räucherfilet von Betrieb 1 hatte einen Fettgehalt von 21,5 %, das Filet von Betrieb 2 einen Gehalt von 34,4 %.

Die nach den einzelnen Tieren und Organen aufgeschlüsselten Ergebnisse für Analyten sind in den Tabellen im Anhang aufgelistet.

**Abbildung 9: Trockensubstanzanteil und Extrahierbarer Anteil der Forellenproben**

Probenart	Betrieb	Trockensubstanzanteil [%]			Extrahierbarer Anteil [%]		
		MW	STAB	MED	MW	STAB	MED
Muskefleisch	1	27,0	1,1	27,2	16,6	0,68	16,8
	2	31,8	0,6	31,9	28,8	3,6	29,0
	3	31,1	1,6	30,1	29,7	2,9	30,6
Innereien	1	49,0	3,6	48,0	68,6	6,9	68,5
	2	61,4	8,8	62,0	85,6	3,0	85,3
	3	48,8	2,4	49,8	81,6	8,3	82,1
Leber	1	22,0	1,0	22,5	26,7	6,0	24,3
	2	20,6	0,8	20,7	29,4	5,8	26,5
	3	22,7	7,4	24,7	40,7	7,4	37,5
Kiemen	1	19,3	5,2	20,4	21,1	7,2	28,3
	2	20,9	1,5	21,7	26,9	3,1	27,3
	3	25,5	2,1	25,5	30,1	9,1	32,9
Milz	1	19,6	7,9	22,9	18,8	9,1	19,4
	2	27,8	4,5	27,6	21,5	17,7	12,5
	3	42,2	8,6	44,9	58,8	18,6	68,2
Herz	1	16,2	2,6	16,8	8,8	11,2	11,1
	2	16,2	2,63	16,3	19,6	5,7	18,2
	3	22,2	4,7	23,1	11,5	8,1	12,0

Im Mittel wurden für die Extraktion in der Soxhletapparatur 3,13 g gefriergetrocknetes Muskelfleisch, 1,85 g gefriergetrocknete Innereien und 1,25 g Leber eingesetzt. Von den Kiemen der Fische standen nach der Gefrier Trocknung im Mittel noch 0,8 g zur Verfügung., für die sehr kleinen Organe Milz und Herz weniger als 0,3 g. Bei den letzten beiden Probenarten ist wegen der geringen Einwaage die Blindwertproblematik als sehr hoch einzuschätzen; aus diesem Grund wird im Folgenden auf eine Vorstellung und Besprechung der hier erhaltenen Konzentrationen verzichtet. Zur Vermeidung dieses Problems sollte bei solchen Proben zukünftig mit Sammelproben gearbeitet werden.

In der Routineanalytik der PCB wird häufig konventionsgemäß die Summe der Konzentrationen der Kongenere PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 und PCB-180 als Quantifizierungsangabe herangezogen, da diese am häufigsten in Umweltproben vorkommen. Die Summe der Konzentrationen dieser Indikator-PCB mit 5 multipliziert in hinreichender Genauigkeit die Gesamtkonzentration der PCB in einer Probe an. Voraussetzung dafür ist, dass in der Probe kein biologischer Abbau stattgefunden hat. Die Angabe der im Rahmen dieser Untersuchung ermittelten PCB-Konzentrationen erfolgt in Anlehnung an die allgemein übliche Bestimmung über die Indikator-PCB. In Abweichung dazu wurde PCB-138 durch das octachlorierte PCB-194 ersetzt, da für das Kongener 138

kein <sup>13</sup>C-markierter Standard zur Verfügung stand. Angegeben wird also die Summe der Konzentrationen der häufigsten Kongenere PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-180 und PCB-194, die bei der Durchführung der Analytik direkt durch den Proben zugesetzte, <sup>13</sup>C-markierte Standardverbindungen quantifiziert werden konnten. Für andere, nicht über <sup>13</sup>C-markierte Analoga identifizierte Kongenere wurde angenommen, dass die Verluste sämtlicher Isomere eines bestimmten Chlorierungsgrades während der Probenaufarbeitung identisch sind und dem Verlust des zugeordneten <sup>13</sup>C-Standards entsprechen. Des weiteren wurde angenommen, dass die Responsefaktoren aller Kongenere eines Halogenierungsgrades bei der GC/MS-Analytik gleich sind.

Im Muskelfleisch lagen die gemittelten Konzentrationen für die drei Betriebe bei der Summe der Indikator-PCB ( $\Sigma$ I-PCB) zwischen 10 ng/g Trockensubstanz und 11 ng/g Trockensubstanz und als Summe aller bestimmten PCB-Kongenere (Summe Cl<sub>3</sub>BP bis Cl<sub>8</sub>BP) zwischen ca. 39 ng/g TS und 46 ng/g TS. Die größere Spannweite bei den Summen Cl<sub>3</sub>BP bis Cl<sub>8</sub>BP wird dadurch verursacht, dass bei den einzelnen Betrieben der Faktor zwischen den Indikator-PCB und der PCB-Summe unterschiedlich ist. So beträgt das Verhältnis  $\Sigma$ I-PCB :  $\Sigma$ Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP bei den Zuchtbetrieben 1 und 2 1:3,65 bzw. 1:3,68, beim dritten Betrieb 1:4,48. Da die Wassergehalte der Proben aus den einzelnen Betrieben sehr ähnlich waren, führt eine Änderung des Konzentrationsbezugs auf das Frischgewicht (siehe Tabelle 7) zu keinen großen Konzentrationsunterscheiden zwischen den Proben der einzelnen Betriebe. Erst der Bezug auf den Fettgehalt führt zu einem ausgeprägten Unterschied zwischen den Betrieben: Betrieb 1 hat jetzt wegen seines geringeren Fettanteils in den Proben einen höheren PCB-Gehalt. Dies sei als Beispiel dafür aufgeführt, wie die Wahl eines unterschiedlichen Bezugspunktes zu völlig anderen Beurteilungen führen kann. Die ermittelten Konzentrationen liegen unterhalb den Grenz- und Richtwerten für PCB in Süßwasserfischen ( $\Sigma$  I-PCB: 200 ng/g FG).

**Tabelle 7: PCB-Konzentrationen im Muskelfleisch der Forellen**

$\Sigma$  I-PCB: Summe der Konzentrationen PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-180, PCB-194;  
TS: Trockensubstanzanteil, FG: Frischgewicht, LG: Lipidgewicht

Betrieb	Analyten	Konzentration [ng/g] TS	Konzentration [ng/g] FG	Konzentration [ng/g] LG
<b>Betrieb 1</b>	$\Sigma$ I-PCB	10,73	2,89	64,52
	$\Sigma$ Cl <sub>3</sub> BP- Cl <sub>8</sub> BP	<b>39,12</b>	<b>10,55</b>	<b>235,24</b>
<b>Betrieb 2</b>	$\Sigma$ I-PCB	11,71	3,72	40,58
	$\Sigma$ Cl <sub>3</sub> BP- Cl <sub>8</sub> BP	<b>43,11</b>	<b>13,70</b>	<b>149,43</b>
<b>Betrieb 3</b>	$\Sigma$ I-PCB	10,17	3,16	34,26
	$\Sigma$ Cl <sub>3</sub> BP- Cl <sub>8</sub> BP	<b>45,57</b>	<b>14,16</b>	<b>153,54</b>

Im Muskelfleisch der Forellen aus den drei Zuchtbetrieben traten PCB-Homologenprofile mit einem Maximum bei den Cl<sub>6</sub>BP auf, wie es für biologische Proben typisch ist. Bei den Proben der Betrieb 1 und 2 konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Homologenprofilen festgestellt werden, bei Betrieb 3 trat bei allen untersuchten Einzelproben eine Verschiebung zu den niederchlorierten PCB auf. Die Werte für den zusätzlich beim Zuchtbetrieb 1 erhaltenen Saibling sind im Anhang tabelliert

### PCB in den Innereien der Forellen

Bei den untersuchten Innereien konnten auf den Trockensubstanzanteil bezogen PCB-Gesamtkonzentrationen von 120 ng/g TS bis zu 203 ng/g TS bestimmt werden. Bei den Proben des Betriebes 2 konnten wegen sehr starker Matrixstörungen mit Sicherheit nur die durch die 13C-markierten Indikator-PCB vertretenen Kongenere zugeordnet und quantifiziert werden. In Tabelle 8 sind bei diesen Proben nur die Werte für die Konzentrationssumme der Indikator-PCB-28, -52, -101, -153, -180 und -194 angegeben. Die PCB-Homologenprofile weisen beim Zuchtbetrieb 1 ihr Maximum beim Chlorierungsgrad 6 auf, während bei den Proben der Innereien aus Zuchtbetrieb 3 eine Verschiebung des Maximums zum Chlorierungsgrad 5 auftritt. Bei den nur durch die Indikator-PCB quantifizierten Proben des Betriebes 2 liegt das Maximum der Homologenprofile ebenfalls bei den hexachlorierten Biphenylen, hier nur durch das Indikator-PCB-153 vertreten.

**Tabelle 8: PCB-Konzentrationen in Innereien von Forellen**

<b>Betrieb</b>		<b>ng/g TS</b>	<b>ng/g FG</b>	<b>ng/g LG</b>
<b>Betrieb 1</b>	Σ I-PCB	55,31	27,13	80,62
	<b>ΣCl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>203,90</b>	<b>100,00</b>	<b>297,2</b>
<b>Betrieb 2</b>	Σ I-PCB	46,93	28,81	54,82
	<b>ΣCl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	-	-	-
<b>Betrieb 3</b>	Σ I-PCB	29,52	14,41	36,17
	<b>ΣCl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>120,85</b>	<b>58,97</b>	<b>148,10</b>

### PCB in den Lebern der Forellen

Bei den Forellenlebern lagen die PCB-Konzentrationen mit  $\Sigma$  I-PCB zwischen 2 und ng/g FG bzw.  $\Sigma$ Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP von ca. 8 bis 16 ng/g FG in den gleichen Größenordnungen wie beim Muskelfleisch. Der niedrige Fettgehalt der Proben von Zuchtbetrieb 1 führte wiederum dazu, dass beim Bezug auf den extrahierbaren Anteil hier die höchsten PCB-Konzentrationen vorlagen. Die Homologenprofile der PCB sind in den Leberproben im Gegensatz zu den Muskelfleischproben zu den niederchlorierten Homologen verschoben (siehe Gesamtkonzentrationstabellen im Anhang). Das Maximum der Homologenprofile liegt bei den Cl<sub>5</sub>BP bzw. sogar Cl<sub>4</sub>BP. Die starken Verschiebungen bei den Proben aus dem Betrieb 1 wird aber wesentlich durch die hohen Konzentrationen eines Exemplars verursacht (siehe auch Konzentrationsgesamtübersicht im Anhang).

**Tabelle 9 PCB-Konzentrationen in Forellenleber**

$\Sigma$  I-PCB: Summe der Konzentrationen PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-180, PCB-194;  
TS: Trockensubstanzanteil, FG: Frischgewicht, LG: Lipidgewicht

Betrieb	Analyten	Konzentration [ng/g] TS	Konzentration [ng/g] FG	Konzentration [ng/g] LG
Betrieb 1	$\Sigma$ I-PCB	18,47	4,06	69,17
	$\Sigma$ Cl <sub>3</sub> BP- Cl <sub>8</sub> BP	74,25	<b>16,33</b>	<b>278,08</b>
Betrieb 2	$\Sigma$ I-PCB	10,56	2,18	35,92
	$\Sigma$ Cl <sub>3</sub> BP- Cl <sub>8</sub> BP	37,02	<b>7,63</b>	<b>125,91</b>
Betrieb 3	$\Sigma$ I-PCB	13,46	3,06	33,07
	$\Sigma$ Cl <sub>3</sub> BP- Cl <sub>8</sub> BP	63,27	<b>14,36</b>	<b>155,45</b>

### PCB in den Kiemen der Forellen

In den Kiemen lagen die Konzentrationen der Indikator-PCB bei den drei Betrieben bezogen auf die Trockensubstanz bei 23 bis 28 ng/g, bei der  $\Sigma\text{Cl}_3\text{BP}-\text{Cl}_8\text{BP}$  zwischen 86 und 103 ng/g TS. Das Maximum der PCB-Homologenprofile lag bei den Kiemenproben bei den  $\text{Cl}_5\text{BP}$  bzw.  $\text{Cl}_4\text{BP}$  (Betrieb 2).

**Tabelle 10: PCB-Konzentrationen in den Kiemen der Forellen**

$\Sigma$  I-PCB: Summe der Konzentrationen PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-180, PCB-194;  
TS: Trockensubstanzanteil, FG: Frischgewicht, LG: Lipidgewicht

Betrieb	Analyten	Konzentration [ng/g] TS	Konzentration [ng/g] FG	Konzentration [ng/g] LG
<b>Betrieb 1</b>	$\Sigma$ I-PCB	27,85	5,38	131,99
	$\Sigma\text{Cl}_3\text{BP}-\text{Cl}_8\text{BP}$	100,1	<b>19,31</b>	<b>474,4</b>
<b>Betrieb 2</b>	$\Sigma$ I-PCB	23,21	4,85	86,28
	$\Sigma\text{Cl}_3\text{BP}-\text{Cl}_8\text{BP}$	86,1	<b>18,00</b>	<b>320,07</b>
<b>Betrieb 3</b>	$\Sigma$ I-PCB	28,56	7,28	94,88
	$\Sigma\text{Cl}_3\text{BP}-\text{Cl}_8\text{BP}$	102,80	<b>26,21</b>	<b>341,53</b>

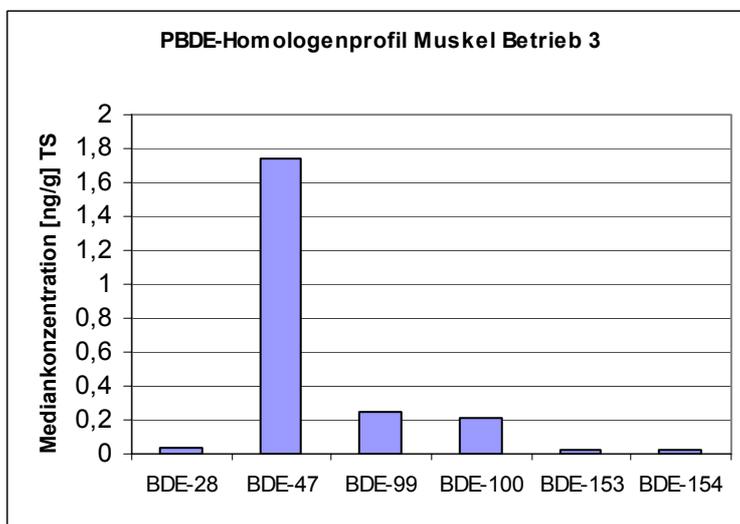
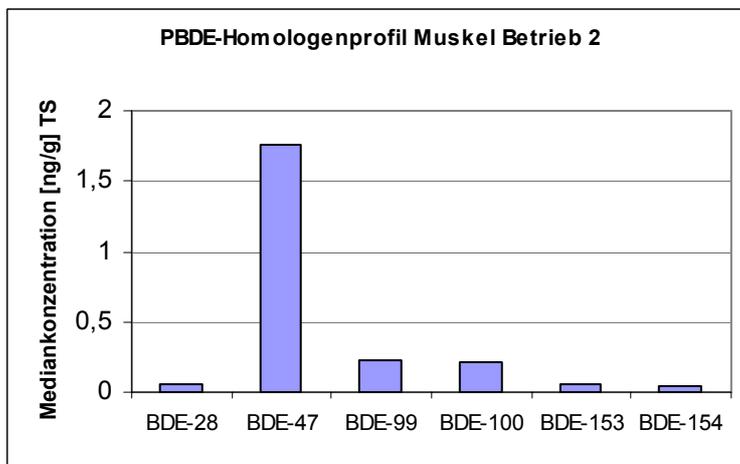
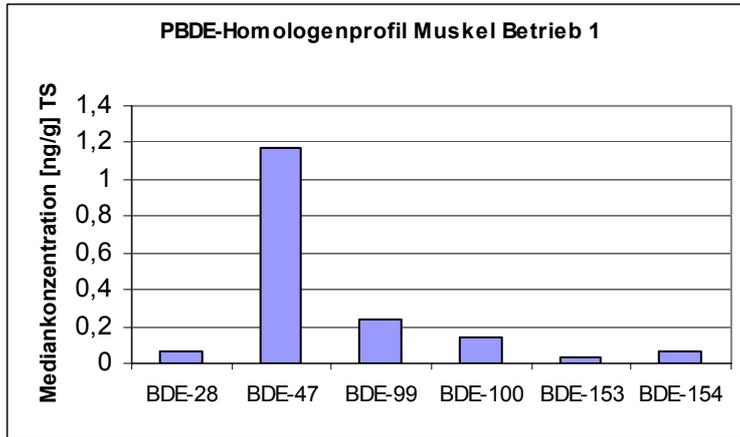
### PBDE im Muskelfleisch der Forellen

PBDE konnten in allen untersuchten Muskelfleischproben nachgewiesen werden, wobei hier sowohl die aus der Literatur bekannten Konzentrationsbereiche als auch die Kongenerenverteilungen bestätigt werden konnten. Im Wesentlichen konnten die Kongenere BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 und -154 bestimmt werden. Die Konzentrationsbereiche lagen bei den drei Betrieben für die Summe der niederbromierten PBDE ( $\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$ ) zwischen 1,9 ng/g TS und 2,7 ng/g TS. Das Kongener BDE-47 stellte wie in Abschnitt 0 beschrieben, über 50 % der bestimmten PBDE-Gesamtkonzentration (Konzentrationsgesamtübersicht siehe Anhang).

Die PBDE-Homologenprofile in Abbildung 10 zeigen die starken Abweichungen von der Zusammensetzung der technischen Pentabromdiphenylethermischung, die sich zum einen in den erhöhten Anteilen des tribromierten BDE-28 und in den Veränderungen der Verhältnisse der Kongenerenpaare BDE-99/BDE-100 und BDE-153/BDE-154 äußern (siehe Abschnitt 0). Bezogen auf den extrahierbaren Gewichtsanteil der Proben ergaben sich PBDE-Gesamtkonzentrationen ( $\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$ ) zwischen 7 ng/g LG und etwas über 11 ng/g LG.

**Tabelle 11: PBDE-Konzentrationen in Muskelfleisch der Forellen**

Betrieb	Analyten	Konzentration [ng/g] TS	Konzentration [ng/g] FG	Konzentration [ng/g] LG
Betrieb 1	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	1,86	0,50	11,18
Betrieb 2	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	2,73	0,86	9,46
Betrieb 3	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	2,15	0,67	7,24



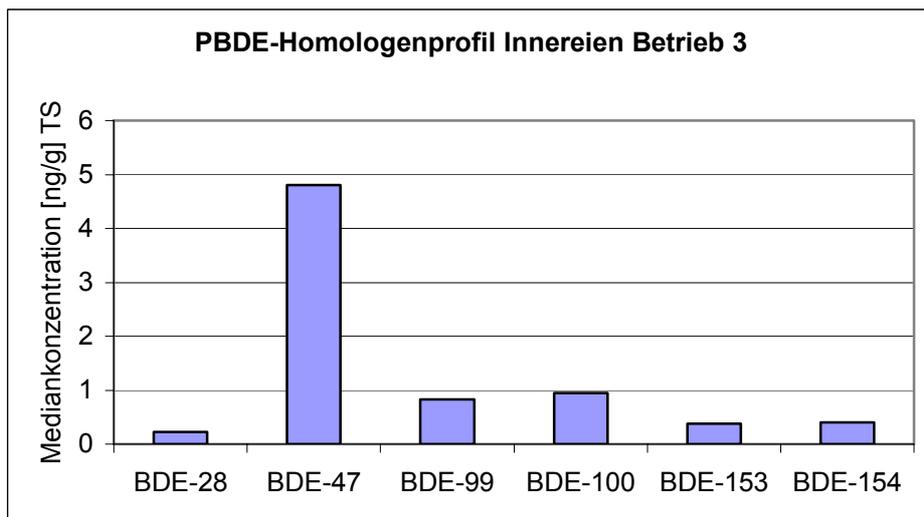
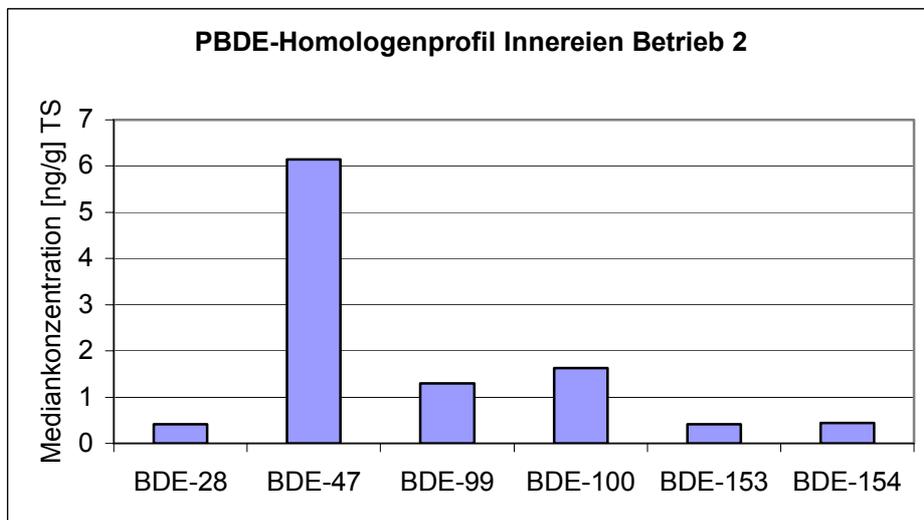
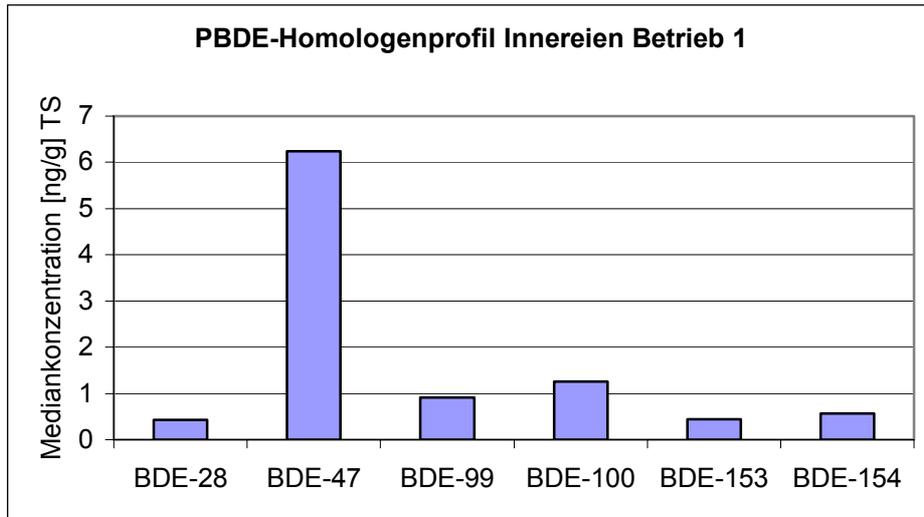
**Abbildung 10: PBDE-Homologenprofile im Muskelfleisch der Forellen (Medianwerte)**

### **PBDE in den Innereien der Forellen**

Bezogen auf den Trockensubstanzanteil waren die PBDE-Konzentrationen in den Proben der Innereien mit mittleren Konzentrationen von 7,7 ng/g bis 10,7 ng/g TS ( $\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$ ) gegenüber den mittleren Konzentrationen im Muskelfleisch (1,9 ng/g TS bis 2,7 ng/g TS) signifikant erhöht (Konzentrationsgesamtübersicht siehe Anhang).

Wählt man als Bezugsanteil den extrahierbaren Anteil der Proben, sind die PBDE-Konzentrationen wegen des höheren Fettanteils in den Proben der Innereien nur noch etwa um den Faktor 2 höher als im Muskelfleisch.

Die Homologenprofile der PBDE, die in Abbildung 11 für die drei Betriebe dargestellt sind, zeigen keine großen Unterschiede. Die Profile werden von BDE-47 dominiert, gegenüber den Muskelfleischproben überwiegt im Kongenerenpaar BDE-99/BDE-100 leicht der in der technischen Mischung im Vergleich zu BDE-99 nur zu etwa 13 % bis 16 % vorliegende BDE-100. Dies kann wie bei den Muskelfleischproben als Indiz für eine kongenerenspezifische Aufnahme oder für eine kongenerenspezifische Ausscheidung gewertet werden.



**Abbildung 11: PBDE-Homologenprofile in Innereien der Forellen (Mediankonzentrationen)**

### PBDE in den Lebern der Forellen

Bei den Forellenlebern standen im Mittel 1,25 g gefriergetrocknete Einzelprobe mit einem für die Extraktion zur Verfügung. Der Wassergehalt der Proben betrug zwischen 77 % und 80 %, der dem Fettgehalt gleichzusetzende extrahierbare Anteil der gefriergetrockneten Proben lag in der Größenordnung von 26 % bis 41 %. Die mittleren PBDE-Konzentrationen ( $\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$ ) lagen zwischen 3,34 ng/g TS und 4,86 ng/g TS, die höchsten Konzentrationen wiesen hier die Proben aus dem Zuchtbetrieb 1 auf.

**Tabelle 12: PBDE-Konzentrationen in den Lebern der Forellen**

Betrieb	Analyten	Konzentration [ng/g] TS	Konzentration [ng/g] FG	Konzentration [ng/g] LG
Betrieb 1	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	4,86	1,03	18,14
Betrieb 2	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	3,34	0,69	11,35
Betrieb 3	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	3,68	0,83	9,04

Die PBDE-Homologenprofile werden auch bei den Leberproben vom tetrabromierten BDE-47 dominiert. Die Dominanz ist aber hier nicht so ausgeprägt wie bei den Proben der Innereien oder der Muskeln. Sowohl die Konzentrationen des Tribromdiphenylethers BDE-28 als auch der pentabromierten Kongenere BDE-99 und BDE-99 sind hier gegenüber BDE-47 leicht erhöht (siehe Abbildung 12).

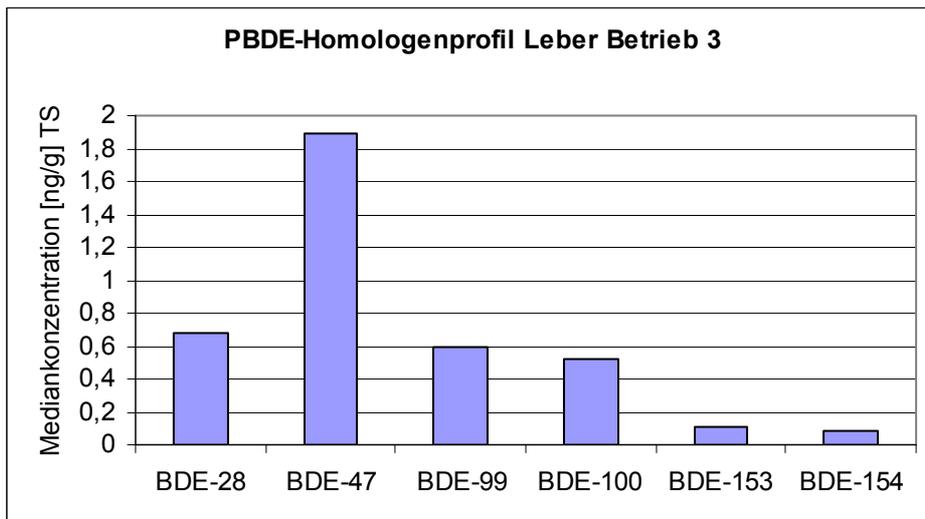
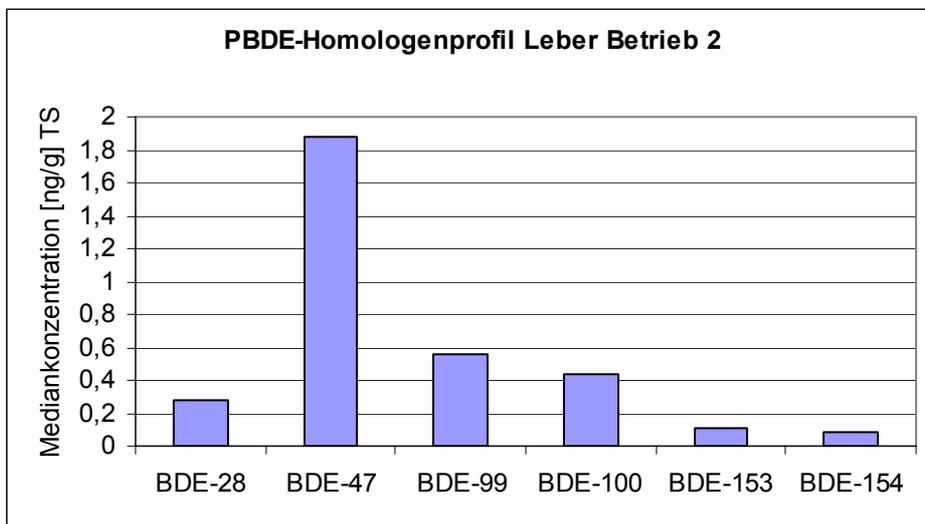
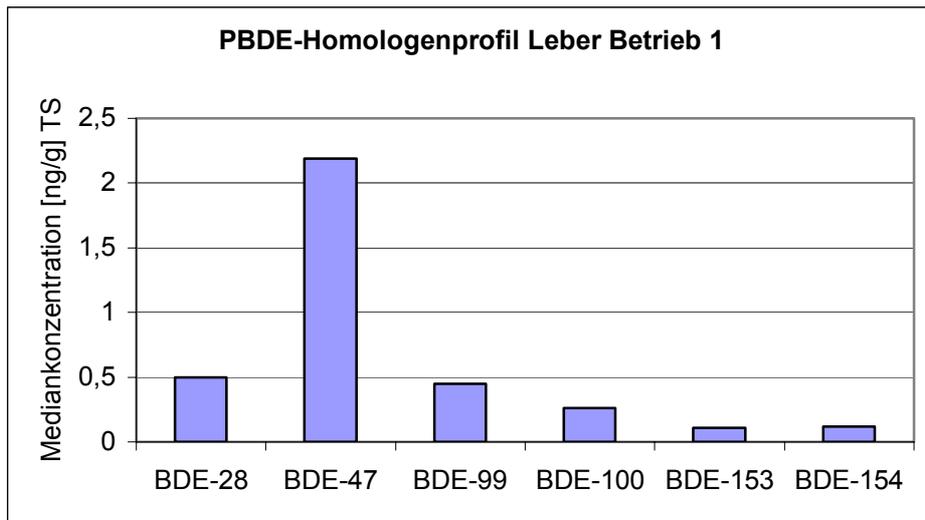


Abbildung 12: PBDE-Homologenprofile in Forellenleber (Mediankonzentrationen)

### PBDE in den Kiemen der Forellen

Für die Extraktion der Kiemen standen im Mittel 0,79 g gefriergetrocknete Probe pro Forellensexemplar zur Verfügung. Dies ist als unterster Wert für die Bestimmung von PBDE in Einzelproben nach der angewandten Aufarbeitungsmethode anzusehen. Bei Einzelproben mit noch geringerem Trockengewicht ist ein Poolen der Proben zur Verringerung von Blindwerten nicht vermeidbar. In den Kiemen der Forellen wurden mittlere PBDE-Gesamtkonzentrationen von 5,2 ng/g TS bis zu 12,68 ng/g TS ( $\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$ ) bestimmt, wobei bei diesen Proben größere Schwankungsbreiten auftraten (siehe Konzentrationsgesamtübersicht im Anhang).

**Tabelle 13: PBDE-Konzentrationen in Forellenkiesen**

Betrieb	Analyten	Konzentration [ng/g] TS	Konzentration [ng/g] FG	Konzentration [ng/g] LG
Betrieb 1	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	12,68	2,44	46,76
Betrieb 2	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	7,16	1,50	26,67
Betrieb 3	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$	5,20	1,33	17,28

### PBDE im Forellenfutter

Bei allen drei untersuchten Futterproben (Pellets) konnten die PBDE BDE-28, -47, -99 und – 100 nachgewiesen werden. Die Futterproben der Betriebe 1 und 2 sahen sich schon bei der bloßen Inaugenscheinnahme sehr ähnlich, die Messergebnisse stimmen auch mit hinreichender Genauigkeit überein.

**Tabelle 14: PBDE-Konzentrationen in Forellenfutter**

	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-100	$\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_5\text{DE}$
Futter aus Betrieb 1	1,56	3,53	1,03	0,29	6,41
Futter aus Betrieb 2	1,67	3,86	1,02	0,31	6,86
Futter aus Betrieb 3	5,72	10,7	0,83	1,15	18,4

## Vergleich der PCB- und PBDE-Konzentrationen im Muskelfleisch der Forellen

Die PCB-Konzentrationen waren gegenüber den PBDE-Konzentrationen im Muskelfleisch der untersuchten Forellenexemplare um den Faktor 16 (Betrieb 3 ) bis 21 (Betrieb 1 und Betrieb 2) höher. Eine Auftragung der PBDE-Gesamtkonzentrationen gegen die PCB-Gesamtkonzentrationen in den einzelnen Muskelfleischproben zeigt einerseits recht gut die Korrelation zwischen den PBDE und den PCB, andererseits die weitgehende Übereinstimmung zwischen den Proben aus den Betrieben 1 und 3. Die Übereinstimmung zwischen den halogenierten Substanzen kann als Indiz auf eine gemeinsam erfolgende Aufnahme gewertet werden.

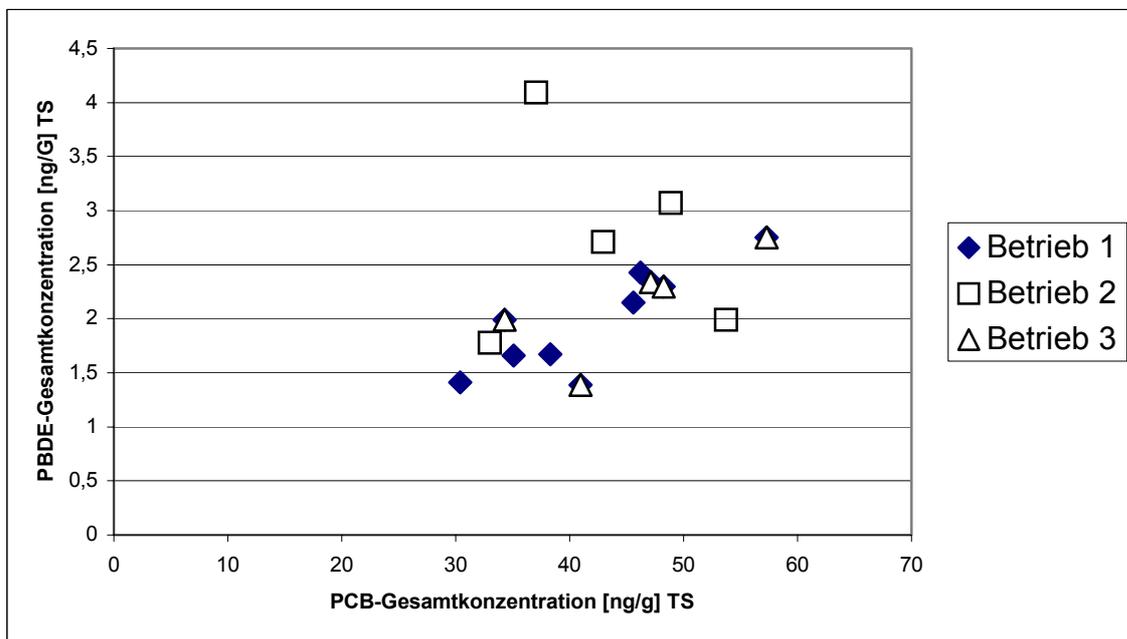


Abbildung 13: PBDE-Gesamtkonzentration ( $\Sigma\text{Br}_3\text{DE}-\text{Br}_6\text{DE}$ ) als Funktion der PCB-Gesamtkonzentration ( $\Sigma\text{Cl}_3\text{BP}-\text{Cl}_8\text{BP}$ ) im Muskelfleisch der Betriebe 1 - 3.

### **III.2 PBDE in Lebensmitteln**

Polybromierte Diphenylether weisen ähnlich wie die polychlorierten Biphenyle eine hohe Lipophilie auf, die eine Anreicherung in fetthaltigen Lebensmitteln erwarten lässt. Im Rahmen des Projektes wurden Eier, Milchprodukte, Fleisch und Meerestiere, aber auch andere Produkte wie Tee auf die Gehalte an polybromierten Diphenylethern untersucht. Parallel dazu wurden semiquantitativ Pentachlorbiphenyle mitbestimmt, die in den Tabellen als dimensionsloser Faktor angegeben sind. Auf Chlor- und Brombenzole und Tetrabrombisphenol A, die bei diesen Untersuchungen ebenfalls bestimmt wurden, wird im folgenden nicht eingegangen.

#### **III.2.1 Polybromierte Diphenylether in Hühnereiern**

Ausgewählt wurden Eier aus garantierter Freilandhaltung, gekauft im Supermarkt, Eier aus Hofhaltung und Eier aus privater Haltung. Die gepoolten Proben (vier bis fünf Eier) wurden jeweils getrennt nach Eiweiß und Eigelb aufgearbeitet und untersucht. BDE-47 konnte in allen Proben nachgewiesen werden, Pentabromdiphenylether in vier von sechs Proben. Die Konzentrationen der Einzelkongenere reichten von  $< 0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$  Trockensubstanz bis zu über  $400 \mu\text{g}/\text{kg}$  Trockensubstanz.

Interessanterweise konnte bei allen untersuchten Eiern festgestellt werden, dass die Konzentrationen der polybromierten Diphenylether im Eiweiß höher als im Eigelb waren. Die semiquantitativ mitbestimmten Pentachlorbiphenyle verhielten sich analog. Untersuchungen von Hühnereigelb ergaben für die Einzelkongenere Konzentrationen von maximal  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  Fettsubstanz<sup>95</sup>. Die bei diesen Bestimmungen festgestellte Dominanz von BDE-99 konnte bei den eigenen Proben H161 bis H164 beobachtet werden. Bei Eiern von Seevögeln, die sich von Fischen ernähren, dominierte BDE-47 über BDE-99<sup>75</sup>, die Kongenerenverteilung wird hier mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Nahrung verursacht. Die Konzentrationen von BDE-47 reichten bei diesen Untersuchungen von  $129 \mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $52600 \mu\text{g}/\text{kg}$  Fettsubstanz, für BDE-99 von  $68,2 \mu\text{g}/\text{kg}$  bis  $5650 \mu\text{g}/\text{kg}$  Fettsubstanz. Für die Festlegung eines Trends bei den eigenen Untersuchungen bezüglich der Probenherkunft ist die Probenanzahl zu gering. Eine Akkumulation der polybromierten Diphenylether während der Lagerung oder des Transports der Eier ist eher als gering einzuschätzen. Als Quelle für die PBDE sind durch Quer- und Sekundärkontaminationen belastete Futtermittel oder punktuelle Quellen bei der Hühnerhaltung zu vermuten.

**Tabelle 15: Polybromierte Diphenylether in Hühnereiern**

<b>Probe</b>	<b>Probenart</b>	<b>BDE 28</b>	<b>BDE- 47</b>	<b>BDE- 99</b>	<b>BDE- 100</b>	<b>BDE- 153</b>	<b>BDE- 180</b>	<b>PCB- Faktor</b>
<b>Bioeier</b> Güteklasse A, Freilandhaltung	Eiweiß (H163)	0,3	121,9	413,1	147,7	113,0	n.n.	1,67
	Eigelb (H164)	n.n.	4,93	30,6	9,8	24,2	n.n.	0,36
<b>Bioeier</b> Güteklasse A, Freilandhaltung	Eiweiss (H161)	n.b.	4,1	24,7	8,5	14,0	n.n.	1,49
	Eigelb (H162)	n.n.	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	n.n.	0,33
<b>Bioeier</b> Reformhaus	Eiweiss (H195)		15,6	32,2	9,4	n.n.	n.n.	1,92
	Eigelb (H196)	n.n.	2,7	1,7	1,2	n.n.	n.n.	1,01
<b>Freilandeier</b> Bauernhof	Eiweiss (H191)	0,7	9,7	4,5	0,2	4,4	n.n.	2,57
	Eigelb (H190)	0,4	0,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,68
<b>Eier</b> Eigenhaltung	Eiweiss (H188)	0,2	0,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3,45
	Eigelb (H189)	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,58
	Hühnerfutter (H192)	n.n.	0,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,68
<b>Bioeier</b> Reformhaus, Güteklasse A	Eiweiss (H194)	0,4	1,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3,27
	Eigelb (H193)	n.n.	1,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,36

### **III.2.2 Polybromierte Diphenylether in Fleisch und Wurstwaren**

Ausgewählt wurden verschiedene Fleischsorten aus ökologischer Haltung, Schweinehackfleisch und Fleischprodukte wie in Folie eingeschweißter Bierschinken und Nürnberger Rostbratwürste aus dem Supermarkt (siehe Tabelle 16). Bis auf eine Ausnahme konnten polybromierte Diphenylether in allen untersuchten Proben nachgewiesen werden. Beim Frischfleisch reichten die Konzentrationen von BDE-47 zwischen 0,4 µg/kg und 12,4 µg/kg Trockensubstanz, für BDE-99 von unterhalb der Nachweisgrenze bis zu maximal 4,3 µg/kg Trockensubstanz. Die höchsten Konzentrationen konnten bei einem in Folie eingeschweißten Bierschinken bestimmt werden (BDE-47 11,2 µg/kg TS, BDE-99 62,9 µg/kg TS).

Bei der Bestimmung von PBDE in Schweinefett wurden 4,021 µg BDE-47 /kg Fettsubstanz und 0,367 µg BDE-99/kg Fettsubstanz nachgewiesen<sup>96</sup>, bei australischen Untersuchungen von Schweinefett lagen die Konzentrationen von BDE-47 zwischen 2,3 µg/kg und 3400 µg/kg und für BDE-99 zwischen 0,34 µg/kg und 5200 µg/kg Fettsubstanz<sup>97</sup>.

### **III.2.3 Polybromierte Diphenylethern in Meerestieren**

Untersucht wurden Thunfisch, Sardinen, Garnelen und Krabben, alle in konservierter Form (siehe Tabelle 16). Die Konzentrationen reichten bei den Einzelkongeneren von unterhalb der Bestimmungsgrenze bis zu über 1 mg/kg Trockensubstanz (BDE-99 in Thunfisch, Probe H 146). Ein Zusammenhang mit auffällig hohen PCB-Faktoren, die bei zwei der Proben festgestellt wurden, lässt sich nicht herstellen.

### **III.2.4 Polybromierte Diphenylether in Tee**

In verschiedenen Tees konnten ebenfalls polybromierte Diphenylether nachgewiesen werden (Tabelle 16). Bei den Teeproben mit höheren PBDE-Gehalten war ebenfalls ein höherer PCB-Faktor festzustellen. Nicht zu erklären sind die extrem hohen Konzentrationen, die in Pfefferminztee aus einer Apotheke gefunden wurden. Eine im Labor während der Probenaufarbeitung erfolgte Kontamination ist in diesen Größenordnungen auszuschließen. Zu vermuten bleibt hier eine starke Anreicherung der Substanzen während Transport oder Lagerung des Tees.

### **III.2.5 Polybromierte Diphenylether in Salat**

Bei zwei in verschiedenen Supermärkten gekauften Kopfsalaten unterschiedlicher Herkunft wurden die einzelnen Blattschichten getrennt von außen nach innen aufgearbeitet und analysiert. Bei dem Kopfsalat aus Belgien konnte die höchste Kontamination mit polybromierten Diphenylethern an den äußeren Blättern festgestellt werden. Einhergehend mit einem hohen PCB-Faktor konnten hier über 170 µg/kg Trockensubstanz des dominierenden BDE-47 bestimmt werden, während bei den folgenden Blattsschichten die Konzentrationen rasch abnahmen (siehe Tabelle 8). Dieser Befund deutet darauf hin, dass eine Querkontamination durch Lagerung, Transport oder Verpackungsmaterialien vorliegt.

Bei einem Kopfsalat aus Italien konnten unerklärlich hohe Werte im mg/kg-Bereich in den mittleren Blattschichten festgestellt werden. Weitergehende Untersuchungen von Verpackungsmaterialien für Lebensmittel wurden ebenfalls durchgeführt. Die endgültigen Ergebnisse stehen zum jetzigen Zeitpunkt noch aus, es lässt sich aber jetzt schon sagen,

dass zumindest in einigen Fällen eine Kontamination der Lebensmittel über die Verpackungen erfolgt.

**Tabelle 16: Polybromierte Diphenylether in verschiedenen Lebensmitteln  
(alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz)**

Probenart	Proben- nummer	BDE- 28	BDE- 47	BDE- 99	BDE- 100	BDE- 153	PCB- Faktor
Thunfisch, in eigenem Saft	H 146	2,6	228,9	1080,7	356,8	69,3	2,7
Thunfisch, in eigenem Saft	H 156	<0,1	4,86	39,0	13,1	2,4	0,5
Thunfisch inPflanzenöl	H 165	8,7	66,5	9,2	3,1	n.n.	47,9
Thunfisch, in Pflanzenöl	H 166	n.n.	0,3	n.n.	n.n.	n.n.	0,66
Sardinen, in Pflanzenöl	H 157	26,9	233,8	26,5	7,7	n.n.	76,17
Sardinen, in Pflanzenöl	H 158	n.n.	<0,1	n.n.	n.n.	n.n.	0,32
Garnelen, geschält und gekocht	H 152	n.n.	1,4	n.n.	n.n.	n.n.	0,67
Pazifikkrabben, geschält und gekocht	H 153	1,8	10,9	46,0	13,9	n.n.	1,0
Grönlandkrabben, in Lake	H 154	n.n.	<0,1	n.n.	n.n.	n.n.	0,5
Hähnchenbrust	H 197	11,7	6,1	n.b.	n.b.	n.n.	0,73
Schweinelende	H 200	4,4	5,7	4,3	3,0	2,2	2,0
Putenschnitzel	H 199	0,6	2,2	3,5	1,0	n.n.	0,83
Schweinehackfleisch	H 168	n.n.	0,8	1,0	0,2	n.n.	1,7
Kalbsschnitzel	H 201	2,6	12,4	2,7	0,5	n.n.	3,3
Rinderhüfte	H 198	1,0	2,8	n.n.	n.n.	n.n.	1,3
Lammhaxe	H 202	1,2	1,5	n.n.	n.n.	n.n.	0,33
Fleischbrühwürfel	H 148	n.n.	3,6	1,1	0,3	n.n.	0,66
Delikatessleberwurst	H 186	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10,13
Nürnberger Rostbratwurst	H 145	n.n.	3,2	5,3	2,4	n.n.	0,57
Bierschinken, Supermarkt, eingeschweißt	H 147	0,3	11,2	62,9	21,6	24,8	1,64
Käseaufschnitt (Supermarkt)	H 167	7,4	69,8	15,5	4,3	n.n.	34,01
Hackfleischbällchen (vegetarisch)	H 151	0,3	1,3	1,9	0,6	n.n.	0,45
Schwarztee (Afrika)	H 184	0,7	1,4	nb	nb	n.n.	3,94
Hochlandschwarztee	H 182	0,6	2,1	6,5	2,1	n.n.	0,82
Durgatee	H 185	n.n.	1,1	n.n.	n.n.	n.n.	1,04
Schwarztee (Supermarkt)	H 181	2,5	27,1	6,2	2,3	n.n.	14,8
Schwarztee Kirsch (Supermarkt)	H 180	9,8	45,3	13,4	4,6	n.n.	50,2
Pfefferminztee (Apotheke)	H 183	5,3	144,6	2890,0	689,1	488,0	11,8

**Tabelle 17: Polybromierte Diphenylether in Kopfsalaten**

Probe	Probenart	Nr.	BDE 28	BDE- 47	BDE- 99	BDE- 100	BDE- 153	PCB- Faktor
Kopfsalat Belgien (aus Supermarkt, in Folie verpackt)	Äußere, große Blätter	H 179	9,9	171,8	15,9	4,7	n.n.	<b>90,2</b>
	Mittelgroße Blätter	H 177	1,1	3,7	7,9	2,3		1,6
	Kleine Blätter	H 178	2,3	2,7	3,8	1,3		1,06
	Kleine Blätter, Herz	H 176	0,7	3,0	<	<		3,0
Kopfsalat Italien (aus Supermarkt)	Äußere, große Blätter	H 171	1,9	49,2	243,9	78,0		4,76
	Kleine Blätter	H 175	n.b.	1567,3	1050,9	282,8	8,8	<b>431,7</b>
	Herz und Strunk	H 174	0,7	2,0	12,9	4,8		0,80

### III.3 Screening nach Abbauprodukten der polybromierten Diphenylether und anderen polybromierten Verbindungen

Bei der Mehrzahl der untersuchten Fisch- und Lebensmittelproben wurden Scanläufe zur Erfassung möglicher Abbauprodukte der polybromierten Diphenylether durchgeführt. Spezifische, in der Literatur beschriebene Metabolite wie polybromierte Methoxy- bzw. Hydroxydiphenylether konnten bis jetzt in keiner der Proben nachgewiesen werden.

Bei einer Vielzahl von Proben, z.B. auch in Bachflohkrebsen, die dem stark belasteten Fließgewässer Korsch entnommen wurden, konnten neben den polybromierten Diphenylethern und Tetrabrombisphenol A vor allem Bromphenole, Brombenzole, Pentabromtoluol und die als Flammschutzmittel eingesetzten Tribromphenylallylether und Tribromphenyldibrompropylether nachgewiesen werden.

#### III.3.1 Bromphenole

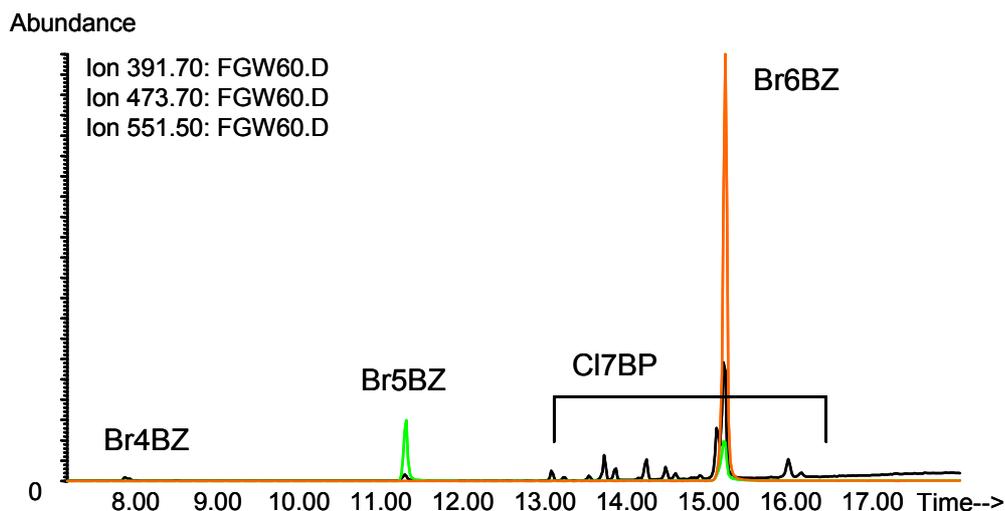
Bei den Bromphenolen treten vor allem 2,4-Dibromphenol, 2,4,6-Tribromphenol und Pentabromphenol auf. Bei der Untersuchung von Klärschlämmen auf Pentabromphenol konnte die Substanz in 28 von 32 baden-württembergischen Klärschlämmen in einem Konzentrationsbereich von 2 µg/kg bis zu 20 µg/kg Trockensubstanz nachgewiesen werden; vereinzelt traten Konzentrationsspitzen mit bis zu über 1 mg/kg Trockensubstanz auf. Tetrabromphenole als Indiz für einen möglichen Abbau durch Debromierung konnten in keiner Probe nachgewiesen werden. Bei den genannten Verbindungen ist nicht davon auszugehen, dass sie aus polybromierten Diphenylethern gebildet werden, da sie entweder in Form ihrer Ether (2,4,6-Tribromphenol als allyl- oder dibrompropylether) als additives Flammschutzmittel oder im end-capping eingesetzt werden.

#### III.3.2 Brombenzole

In nahezu allen untersuchten Proben (Lebensmittel, Sedimente, Fische, Klärschlämme usw.) konnten Brombenzole, vor allem 1,2,4,5-Tetrabrombenzol, Pentabrombenzol und Hexabrombenzol, nachgewiesen werden.

Bei der Untersuchung von 32 baden-württembergischen Klärschlämmen war 1,2,4-Tribrombenzol in 15 von 32 Proben in einer mittleren Konzentration von

5,4 µg/kg Trockensubstanz nachweisbar (max. 61,3 µg/kg TS), die mittlere Konzentration des in 29 Proben nachweisbaren 1,2,4,5-Tetrabrombenzols betrug 27,9 µg/kg TS (max. 189,2 µg/kg TS). Im Mittel konnten in 31 Proben 46,1 µg/kg Pentabrombenzol (max. 339,0 µg/kg TS) und in 32 von 32 Proben 329,4 µg/kg TS Hexabrombenzol (max. 2468 µg/kg TS) bestimmt werden. Im Vergleich dazu betragen die mittleren Konzentrationen des als toxikologisch bedenklich eingestuftes Pentachlor- bzw. Hexachlorbenzols in den gleichen Proben 1,1 µg/kg bzw. 9,3 µg/kg Trockensubstanz. Bei den Chlorbenzolen tritt eine gleichmäßige, eher diffuse Belastung auf, während bei den Brombenzolen punktuelle Konzentrationsspitzen auftreten, die auf eine technische Anwendung der Verbindungen schließen lassen. Über das Umweltverhalten der Brombenzole und ihre ökotoxikologische Relevanz ist sehr wenig bekannt. Unseres Wissens nach wurde zwischen 1970 und 1980 über das Vorkommen der Substanzen in der Umwelt berichtet<sup>98,99</sup>. Über die Anwendungsbereiche der Brombenzole liegen keine detaillierten Informationen vor, eine inoffizielle Mitteilung seitens der Flammenschutzindustrie spricht von der Verwendung in Thermopapieren. Bei Untersuchungen einer Hockdruckpolyethylenfolie, die aktuell für die Herstellung von Etiketten und in der Kraftfahrzeugindustrie verwendet werden soll, konnten wir Brombenzole und Pentabromtoluol in Konzentrationen von bis zu 1 mg/kg (Hexabrombenzol) bestimmen.



**Abbildung 14: Massenfragmentogramm (HRGC/LRMS) der Brombenzole Br4Bz bis Br6Bz in Klärschlamm; Heptachlorbiphenyle zum Vergleich**

### III.4 *In vitro*- Untersuchungen der Analyten und spezifischer Abbauprodukte

Begleitend zu diesen Arbeiten wurden – im Hinblick auf spätere toxikologische Bewertungen - in Kooperation mit dem Institut für Toxikologie und Genetik (Karlsruhe) weiterhin eine Reihe von molekular-toxikologischen *in-vitro* Untersuchungen durchgeführt. Dabei werden Zellkulturen verschiedener humaner und tierischer Zelllinien (Schilddrüsen-, Nieren-, Lungen-, T-Zellen) mit den synthetisierten Substanzen (PBDE, TBBPA und Abbauprodukte) exponiert und spezifische zelluläre Antworten erfasst.

Für die toxikologischen Untersuchungen wurden folgende Methoden eingesetzt:

*Zellkulturen und Exposition:* Cal-62 (humane Schilddrüsen Karzinom-Zellen), NRK (normale Nieren-Epithel-Zellen der Ratte), Jurkat (humane T-Zellen) und A549 (humane Lungenepithelzellen) wurden in Dulbecco's Nährmedium unter Zusatz von fötalem Kälberserum bei 37°C und 8 % bzw. 5 % (Jurkat) CO<sub>2</sub>- Zusatz kultiviert. Die Substanzen wurden wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit in DMSO gelöster Form den Zellen verabreicht.

*MTT-Test:* Der Einfluß auf die Vitalität der Zellen (mitochondriale Stoffwechselaktivität) wurde mit Hilfe des MTT-Testes nach 24 und 48 h erfaßt.

*Durchfluss-Cytometrie:* Die Induktion des regulierten Zelltodes (Apoptose) und der Eintritt der Nekrose als Folge einer zellulären Dysfunktion wurde mit dem Annexin-Propidiumjodid Test im Durchflusscytometer bestimmt. Ebenfalls wurde damit der Zellzyklus nach Anfärbung der DNS mit DAPI analysiert.

*Stresskinasen:* Der Phosphorylierungsstatus der mitogen-aktivierten Proteinkinasen (MAPK) ERK1/2, JNK und p38 wurde mit Phospho-spezifischen Antikörpern im Westernblot nachgewiesen.

*Translokation der MAPK:* Die Translokation der aktivierten MAP-Kinase ERK 1/2 in den Zellkern wurde mittels Fluoreszenz-Mikroskopie durch Anfärben der Kinasen mit Cy2 markierten Antikörpern bei gleichzeitiger Markierung der DNA mit dem blau fluoreszierenden „Hoechst“ nachgewiesen.

Im Rahmen der Projektierung wurden verschiedene polybromierte Substanzen (Phenole als Abbauprodukte und Diphenylether) im Screening-Verfahren auf ihre toxische Wirkung auf verschiedene Zelllinien hin mit Hilfe des MTT-Assays untersucht. Dabei bestätigte sich, dass die NRK-Zellen von allen eingesetzten Zelllinien am empfindlichsten auf die Substanzen reagieren. Hier war nach 24 h bei einer eingesetzten Konzentration von 100 µM an Pentabromphenol fast gar keine Vitalität mehr festzustellen, bei 200 µM zeigten auch die mit Tribromphenol exponierten Zellen kaum noch eine verbleibende Vitalität (siehe Abbildung 15).

Bei den Cal-62 und den A549 nahm die Vitalität bis zu der Konzentration von 200  $\mu\text{M}$  bis auf Werte zwischen 60 % und 80 % ab, wobei sich die unterschiedliche Bromierung nur unbedeutend auswirkte. Bis 10  $\mu\text{M}$  zeigten die Vitalitätswerte keinen Unterschied zu den Kontrollen. Das als Vergleichssubstanz mit in die Untersuchungen einbezogene Trichlorphenol wirkte im Vergleich zu den bromierten Substanzen jeweils mit geringerer Intensität.

Im Gegensatz zu den bromierten Phenolen zeigten sich beim Test auf Cytotoxizität bei den untersuchten polybromierten Diphenylethern bis zu Konzentrationen von 100  $\mu\text{M}$  im allgemeinen eher stimulierende Effekte, was auf einen unterschiedlichen Wirkmechanismus hinweist.

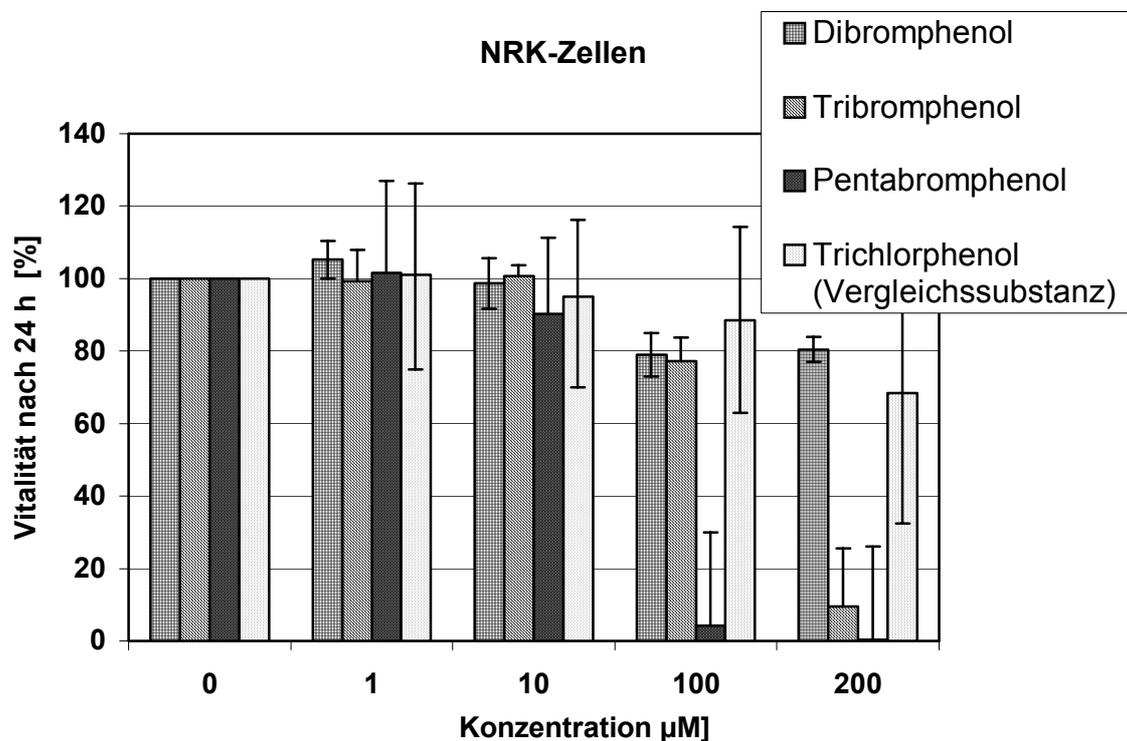
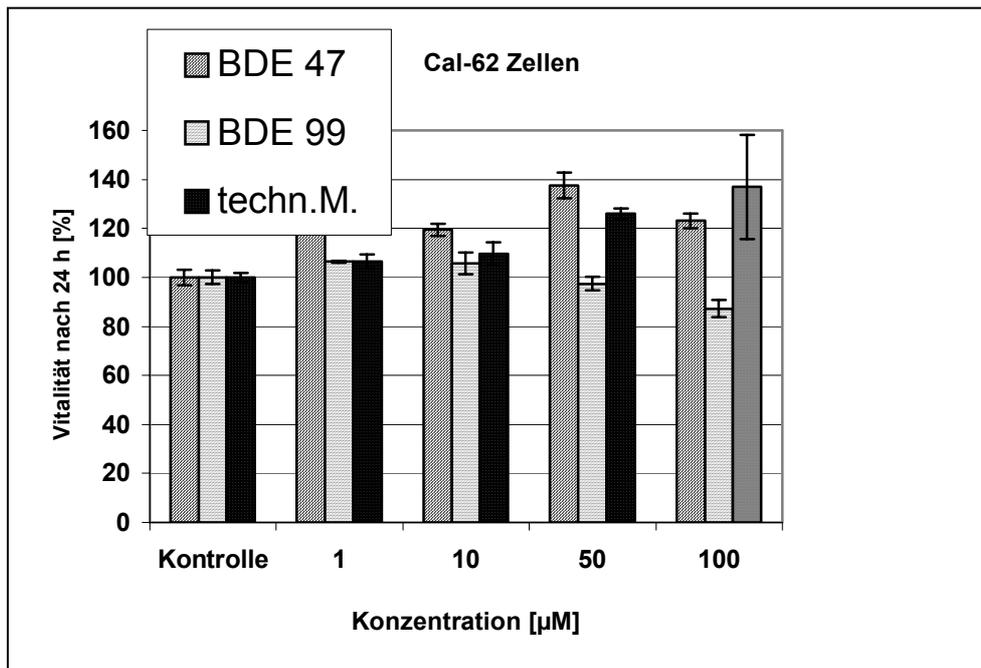


Abbildung 15: Einfluß polybromierter Phenole und der Vergleichssubstanz Trichlorphenol auf die Vitalität von NRK Zellen (MTT-Assay)



**Abbildung 16: Die Wirkung polybromierter Diphenylether (BDE47 und BDE99) sowie einer technischen Mischung (techn. M., Octa-BDE) auf Cal-Zellen – MTT-Assay (bei 100 µM TM nicht vollständig in Lösung)**

Ein Vergleich der ERK 1/2 MAP-Kinasen und deren Aktivierungsstatus in den verschiedenen Zelllinien ist in Abbildung 17 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass dieser Signalweg, der in Verbindung mit der Regulierung von Proliferation und Überleben bzw. Differenzierung steht, in zellspezifischer Weise unterschiedlich moduliert wird. Während die Aktivierung bei den Schilddrüsenzellen – wie schon berichtet - mit der TBBPA-Konzentration zunimmt (bis 100 µM), so nimmt sie in allen anderen Zellen mit steigender Konzentration ab, und zwar in den Nierenzellen der Ratte am stärksten und in den humanen Lungen-Epithelzellen am wenigsten. Für die Wirkung der Signaltransduktion und deren Modulation wird allerdings nicht nur die Intensität der Aktivierung sondern auch der zeitliche Verlauf verantwortlich gemacht. Das Minutenprofil der Aktivierung in den Cal-Zellen (Abbildung 18) zeigt, dass die Phosphorylierung von ERK schon nach 10 Minuten eingesetzt hat, nach zwei Stunden bereits ihr Maximum erreicht und dann offensichtlich mindestens über 24 Stunden auf hohem Niveau verbleibt. Somit kann in den Cal-62-Zellen schon nach kurzer Zeit und bei niedrigeren Konzentrationen ein mitogener Stimulus einsetzen, dadurch dass die phosphorylierte ERK schnell als Transkriptionsfaktor in den Zellkern wandert. Bei zu hohen und langanhaltenden Konzentrationen wird in der Zelle offensichtlich entgegengesteuert. Bei Vor-Inkubation der Zellen mit dem MEK-Inhibitor U0126 (10 µM) zeigte sich, dass ERK fast gar nicht mehr aktiviert wurde und die Proliferation mit zunehmenden TBBPA-Konzentrationen stetig abnahm (Ergebnisse nicht dargestellt). Somit konnte bestätigt werden, dass MEK in diesem Fall tatsächlich der Upstream-Aktivator von ERK ist. Mit Hilfe der Immunfluoreszenz-Methode soll die Translokation der aktivierten ERK in den Zellkern mikroskopisch nachgewiesen werden. Erste Ergebnisse geben Hinweise darauf (Abbildung 19).

Die Lungenepithel-Zellen A549 hatten sich im Cytotoxizitäts-Assay als recht robust gegenüber einer TBBPA-Exposition erwiesen. Andererseits zeigten diese Zellen bei Konzentrationen ab 75  $\mu\text{M}$  eine Induktion der Apoptose, was vor allem am „PARP-cleavage“ (Spaltung des Enzyms Poly-ADP-Ribose-Polymerase, dass an der DNA-Repatatur beteiligt ist) deutlich erkennbar war (Abbildung 20 und Abbildung 21).

Die bisher in den *in-vitro*-Untersuchungen beobachteten cytotoxischen Effekte wurden bei Konzentrationen beobachtet, die im mikromolaren Bereich lagen (100  $\mu\text{M}$  entsprechen 54 mg/l TBBPA oder 54 ppm), somit überschreiten sie die in der belebten Umwelt bisher beobachteten Konzentrationen um mindestens eine Größenordnung.

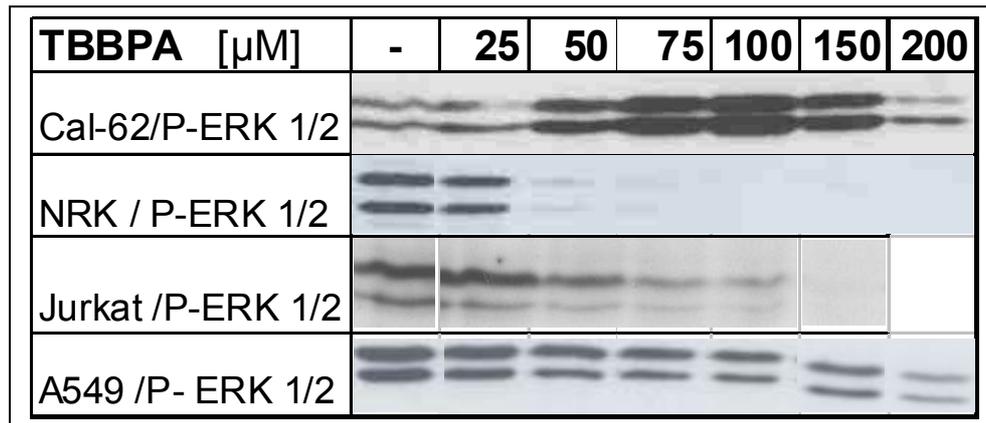


Abbildung 17: abhängiger Aktivierungsstatus der MAP-Kinase ERK 1/2 (p42/p44) in verschiedenen Zelllinien nach Exposition mit TBBPA (24 h)

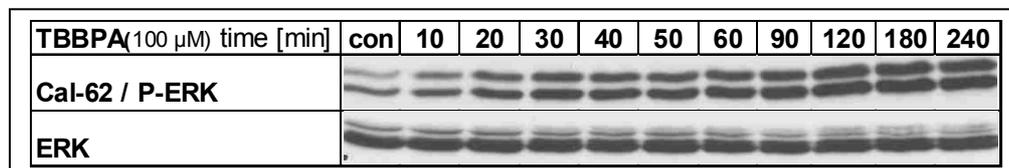


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Aktivierung von ERK 1/2 nach Exposition von Cal-62 Zellen mit 100  $\mu\text{M}$  TBBPA

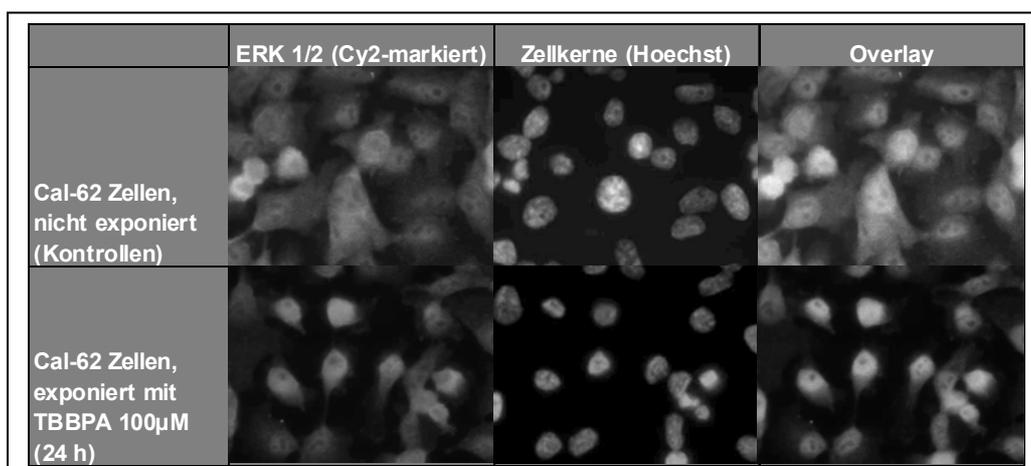
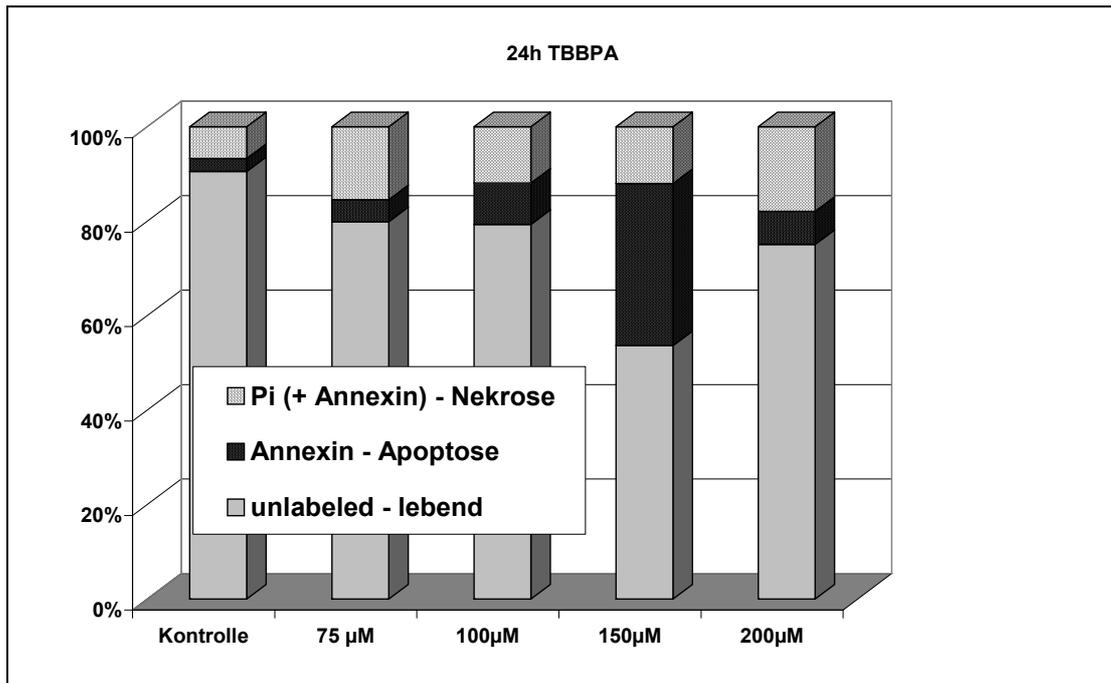
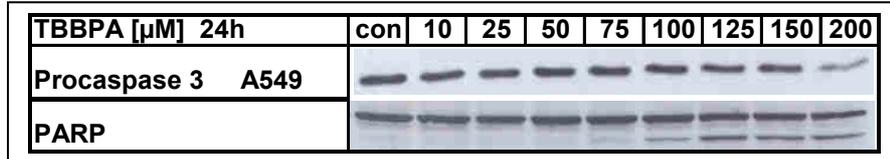


Abbildung 19: Translokation der ERK 1/2 in den Kern der exponierten Cal-62 Zellen im Vergleich zu den nicht exponierten Kontrollansätzen



**Abbildung 20: Bestimmung der Apoptose im Durchflußzytometer durch Anfärbung mit FITC-Annexin und PI in A549-Zellen nach Exposition mit TBBPA (24 h).**



**Abbildung 21: Nachweis der Apoptose in A549-Zellen bei höheren TBBPA-Konzentrationen durch Abnahme der Procaspase 3 sowie durch das „PARP-cleavage“ ab 75 µM**

### III.5 Abbauuntersuchungen

Die PBDE werden ähnlich wie die polychlorierten Biphenyle und die polychlorierten Dibenzofurane und Dibenzodioxine als persistierende, also schwer abbaubare Substanzen behandelt. Da sie direkte Precursoren der polybromierten Dibenzofurane (PBDF) und Dibenzodioxine (PBDD) darstellen, fokussierte sich ein Teilbereich früherer Forschungen zum Abbauverhalten dieser Verbindungen vor allem auf die Bildung von PBDD und PBDF bei der Pyrolyse und Verbrennung von PBDE<sup>100,101,102</sup> und PBDE-haltiger Materialien<sup>103,104,105,106,107,108,109</sup>. Im Folgenden sollen die Ergebnisse zu den photochemischen, thermischen und nasschemischen Abbauuntersuchungen vorgestellt werden.

#### III.5.1 Photochemischer Abbau

Studien zum photochemischen Abbau wurden schon Anfang der 1970er Jahre bei der Evaluation der Substanz als flammgeschützende Chemikalie durchgeführt. Wegen der extrem schlechten Wasserlöslichkeit der Verbindung erfolgte die Umsetzung in Xylol<sup>23</sup>. Beschrieben wurde die Bildung niederbromierter Diphenylether durch reduktive Debromierung (Hydrodebromierung); die Halbwertszeit von Dekabromdiphenylether wurde mit 15 Stunden angegeben. Bei mehrmonatigen Untersuchungen zur Photolyse von 10 g BDE-209 in 8 Litern Wasser wurde als Ergebnis festgehalten, dass zwar auch in Wasser ein Abbau stattfindet, der über die steigenden Konzentrationen an Bromid belegt wurde, aber keine niederbromierten Diphenylether gebildet werden. Watanabe et al. erhielten bei der Bestrahlung von BDE-209 in Hexan sowohl mit natürlichem Sonnenlicht als auch bei UV-Bestrahlung eine komplexe Mischung niederbromierter Diphenylether (tri- bis octabromiert) und polybromierter Dibenzofurane (mono- bis hexabromiert), aber auch Brombenzole<sup>25</sup>.

Für die Photolyse der PBDE sind grundsätzlich mehrere Reaktionswege denkbar, die zu verschiedenen Produkten führen können:

- Bildung von polybromierten Dibenzofuranen durch Cyclisierung
- Reaktionen unter Erhalt der Diphenylethergrundstruktur; Bildung von niederbromierten Diphenylethern oder Hydroxydiphenylethern; die polybromierten Hydroxydiphenylether (PBDE-OH) sind sowohl die Ausgangssubstanzen für die Bildung von polybromierten Dibenzodioxinen als auch für den weitergehenden oxidativen Abbau der PBDE. Die PBDE-OH werden bereits in der belebten und der unbelebten Natur nachgewiesen.
- Bildung von Bromphenolen und Brombenzolen durch Spaltung der Etherbrückenfunktion.

PBDF können aus den PBDE durch eine einfache Cyclisierung gebildet werden, wobei hier grundsätzlich drei verschiedene Möglichkeiten existieren:

### 1. Dehydrierung (Oxidative Dehydrokupplung):

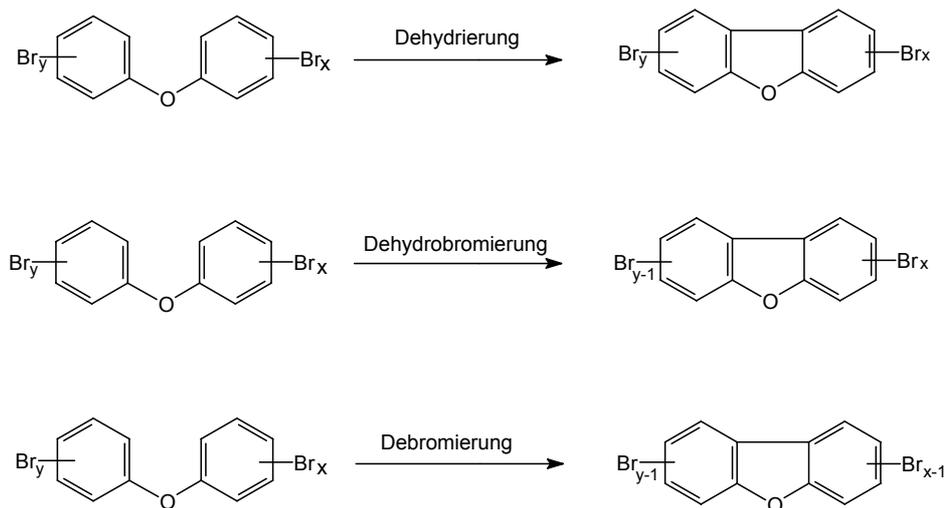
Unter Wasserstoff ( $H_2$ )-Abspaltung entsteht aus dem PBDE ein BrXDF (bis  $X = 8$ ). Voraussetzung für diesen Reaktionsweg ist das Vorhandensein zweier ortho-Wasserstoffatome.

### 2. Dehydrobromierung:

Die Cyclisierung erfolgt durch Abspaltung von Bromwasserstoff (HBr); aus dem PBDE wird ein um ein Bromatom ärmeres PBDF gebildet. Voraussetzung ist mindestens ein Wasserstoffatom in ortho-Position.

### 3. Debromierung

Die Cyclisierung erfolgt zumindest formal über die Abspaltung von elementarem Brom; aus dem PBDE bildet sich das um zwei Bromatome ärmere PBDF.



**Abbildung 22: Bildung von polybromierten Dibenzofuranen (PBDF) aus PBDE**

Die Reaktionen unter primärem Erhalt der Etherbrückenfunktion, die zur Bildung von niederbromierten Diphenylethern oder von hydroxylierten Diphenylethern führen, sind formal als Substitutionen einzuordnen (siehe Abbildung 23):

1. Hydrodebromierung:

Bei diesem Reaktionstyp werden aus hochbromierten Diphenylethern niederbromierte Kongenere gebildet. Die Hydrodebromierung entspricht formal einer nucleophilen Substitution ( $S_N$ ) des Bromsubstituenten durch Wasserstoff, die theoretisch bis zur Bildung des reinen Diphenylethers führen kann. Unter den bei der Photolyse vorherrschenden radikalischen Bedingungen ist eine Wasserstoffquelle, die zum Beispiel das verwendete Lösungsmittel darstellen kann, notwendig.

2. Hydroxylierung:

Bei der über Radikale verlaufenden aromatischen Ringhydroxylierung wird ein Wasserstoffsubstituent durch eine Hydroxylfunktion ersetzt. Neben der Photolyse ist diese Reaktion auch typisch für andere oxidative Prozesse wie z.B. Reaktionen mit Ozon ( $O_3$ ), Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) oder Fentons Reagenz (Wasserstoffperoxid/Eisen-II-sulfat), die ebenfalls radikalisch ablaufen. Voraussetzung für die Hydroxylierung ist neben dem Vorhandensein von Wasserstoffsubstituenten am Aromaten die Gegenwart von Hydroxyl- oder Hydroperoxyradikalen, die als angreifendes Agens dienen.

3. Hydroxydebromierung:

Formal ist diese Reaktion eine  $S_N$ -Reaktion wie die Hydroxylierung, bei der allerdings ein Bromsubstituent durch eine Hydroxylfunktion ersetzt wird.

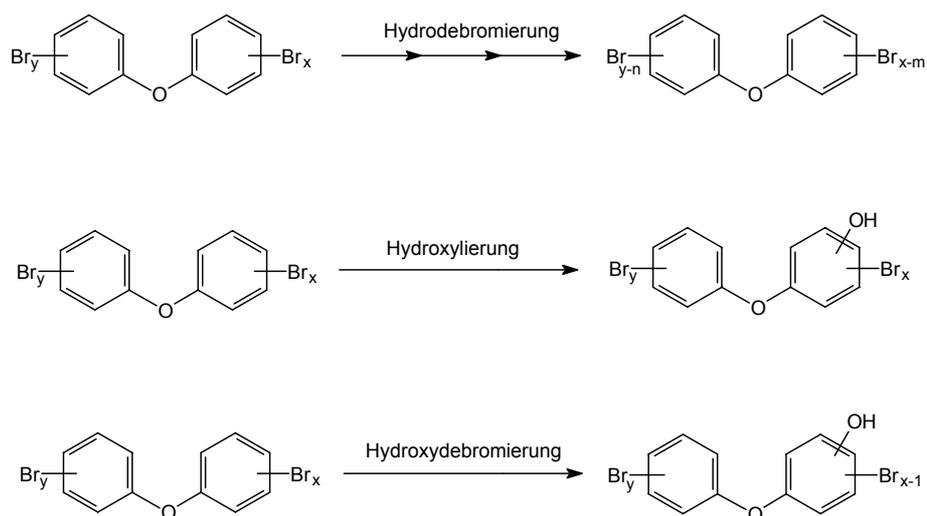


Abbildung 23: Mögliche Photolysereaktionen der PBDE unter Erhalt der Etherbrückenfunktion

Die sowohl bei der Hydroxydebromierung als auch bei der aromatischen Hydroxylierung gebildeten Hydroxydiphenylether können auf verschiedene Arten weiterreagieren. Voraussetzung für eine Cyclisierung zu PBDF und PBDD ist eine Hydroxylfunktion in ortho-Position.

Die in Reaktionsweg I (Abbildung 24) dargestellte Bildung von BrXDF (X = max. 8) kann durch eine Wasserabspaltung erfolgen, die mindestens ein ortho-Wasserstoffatom an dem nicht hydroxylierten aromatischen Ring erfordert. Diese Cyclisierung liefert ein polybromiertes Dibenzofuran.

Polybromierte Dibenzodioxine können aus den ortho-Hydroxydiphenylethern auf zwei Arten gebildet werden:

- Die Dehydrokupplung (Dehydrocyclisierung) verläuft formal unter Wasserstoffabspaltung (Reaktionsweg II in Abbildung 24), Voraussetzung ist wiederum ein der Hydroxylfunktion gegenüberliegendes ortho-Wasserstoffatom.
- Die Dehydrobromierung führt unter Bromwasserstoffabspaltung zu einem um ein Bromatom ärmeren BrXDD (Reaktionsweg III).

Die Hydroxydiphenylether sind ebenfalls Ausgangsverbindungen für den in Reaktionsweg IV angedeuteten oxidativen Abbau, der über Mehrfachhydroxylierung, Chinonbildung und Abbau eines Ringsystems über verschiedene Intermediate wie z.B. Phenoxymaleinsäureanhydrid u.ä. zur Bildung von Bromphenolen führen kann.

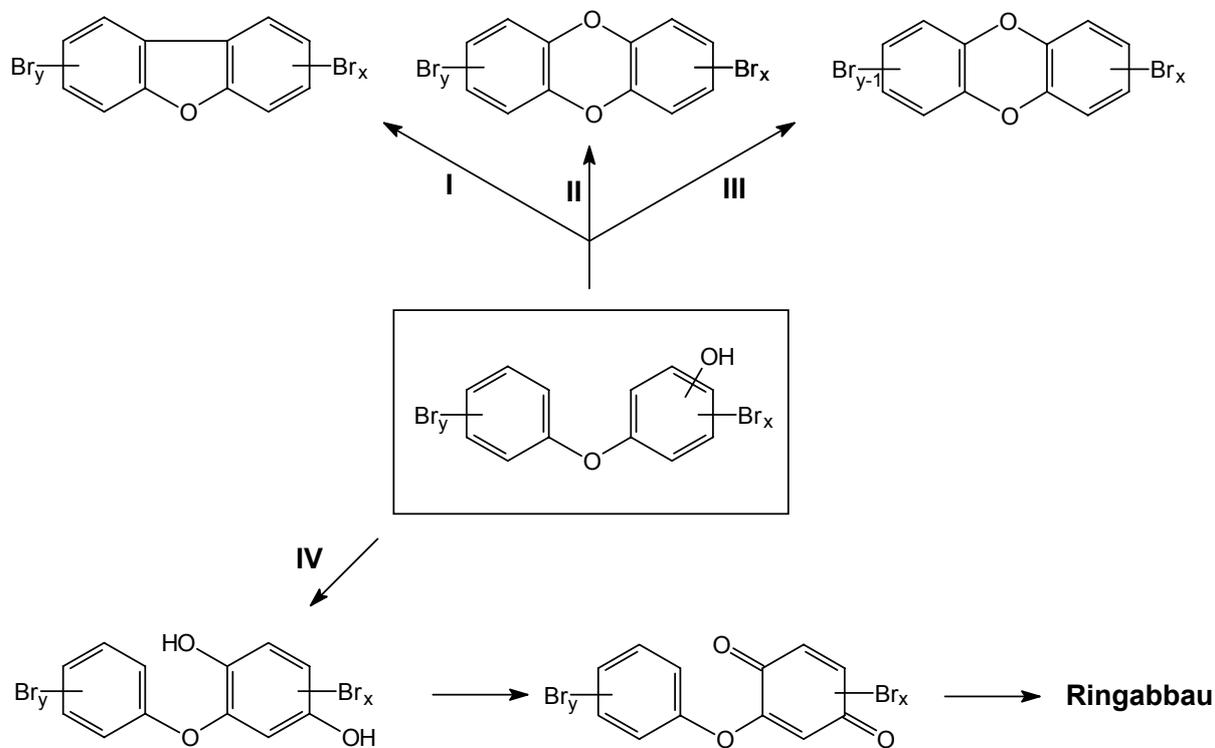
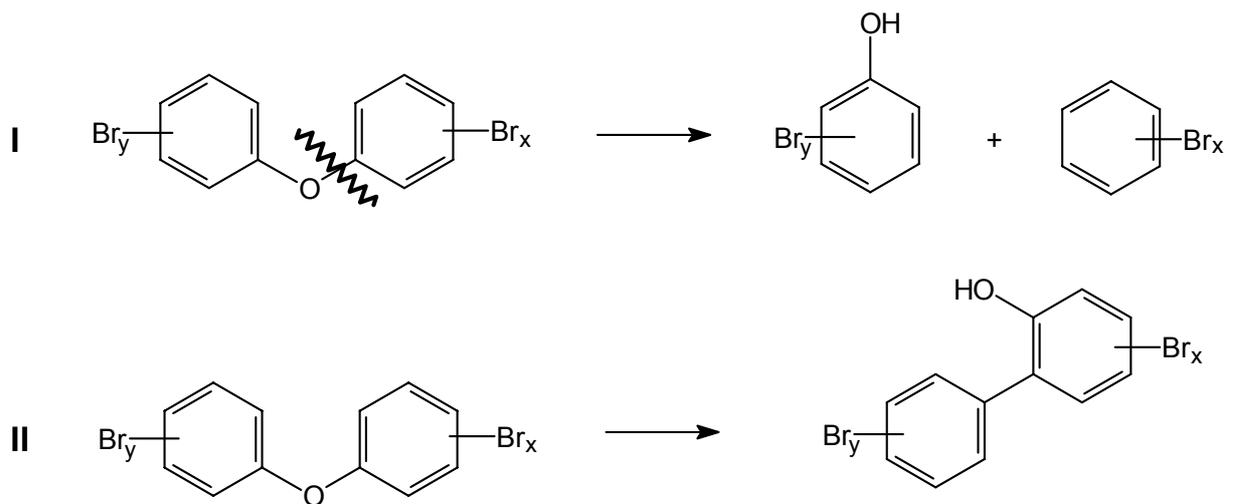


Abbildung 24: Mögliche Weiterreaktionen der Hydroxydiphenylether

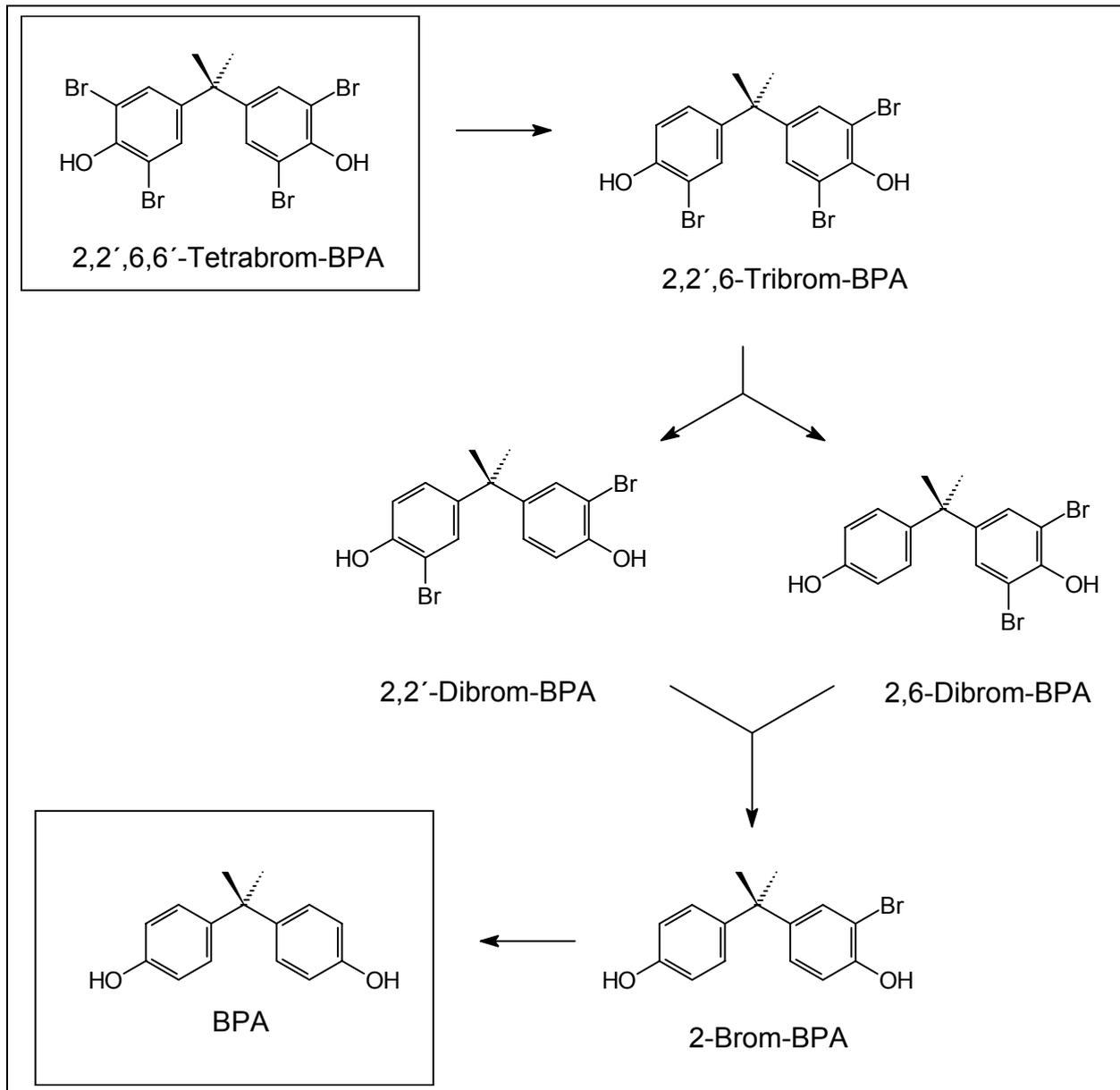
Eine weitere mögliche Abbaureaktion der PBDE unter photolytischen Bedingungen ist die in Abbildung 25 dargestellte Spaltung der Etherbrückenfunktion (Reaktionsweg I). Die Etherspaltung führt zu polybromierten Brombenzolen und Bromphenolen und ist im Prinzip als Umkehrreaktion der Diphenyletherbildung (Ullmann-Reaktion Typ II) anzusehen.

Eine Phenoether-Umlagerung (Reaktionsweg II), die zur Bildung von ortho-Hydroxybiphenylen führt, kann einen weiteren Ausgangspunkt für die Bildung von PBDF oder für die Bildung von Brombenzolen durch den oxidativen Abbau eines Ringsystems darstellen.



**Abbildung 25: Weitere Abbaureaktionen von PBDE**

Für TBBPA sind ebenfalls mehrere Reaktionswege für den Photoabbau möglich. Es besteht wie bei den PBDE grundsätzlich die Möglichkeit zur Debromierung, die beim TBBPA bis zum unsubstituierten Bisphenol A (BPA) führen kann.



**Abbildung 26: Hydrodebromierung bei TBBPA**

Auch für das TBBPA ist ein oxidativer Abbau formulierbar, der wie bei den PBDE durch Hydroxydebromierung oder aromatische Hydroxylierung zu Hydroxy-Bisphenol-A-derivaten mit variierendem Bromierungsgrad führen kann. Denkbar ist auch die Einleitung des oxidativen Abbaus eines aromatischen Ringsystems durch die Hydroxylierung, der zu einer Vielzahl monoaromatischer Verbindungen führen kann. Des Weiteren kann die Bisphenol-A-Struktur durch die Oxidation der Alkylbrückenfunktion zerstört werden.

**Tabelle 18: Chemische Bindungsenergien und korrespondierende Wellenlängen**

Bindungsart:	Bindungsenergie in kJ/mol:	Wellenlänge in nm:
C-H	415	288
C-C	348	344
C-Br	285	420
<b>C-Cl</b>	<b>327</b>	<b>366</b>
Br-Br	193	620
Cl-Cl	243	493
H-Br	366	327
H-Cl	431	277

Eine C-Br bzw. H-Br-Bindung ist laut Tabelle 18 wesentlich schwächer als eine C-Cl bzw. H-Cl-Bindung. Dies erklärt die zu Beginn erwähnte bessere flammhemmende Wirkung bromierter FSM. Ein Vergleich mit der Bindungsenergie von C-C bzw. C-H macht deutlich, dass bei einem Brand die schwächeren Halogen-Kohlenstoff-Bindungen vor den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im FSM und Polymer gespalten werden. Dadurch können die frühzeitig sich bildenden Halogen-Radikale den für die Verbrennung entscheidenden Radikalkettenmechanismus schon zu Beginn unterdrücken. Die Energie des eingesetzten UVC-Strahlers mit 254 nm (etwa 471 kJ/mol) ist demnach bei entsprechender Strahlungsdichte in der Lage, alle Bindungen in einem BFSM zu spalten, in der Praxis werden aber erst die schwächsten Bindungen gebrochen.

Für die UV-Bestrahlung werden Quarz-Küvetten verwendet, welche für die UVC-Strahlung nahezu vollständig durchlässig sind. Dieselben Küvetten werden im UV/VIS-Gerät zur Messung verwendet, so dass der Zeit- und Arbeitsaufwand bei längeren Untersuchungen möglichst gering gehalten wird.

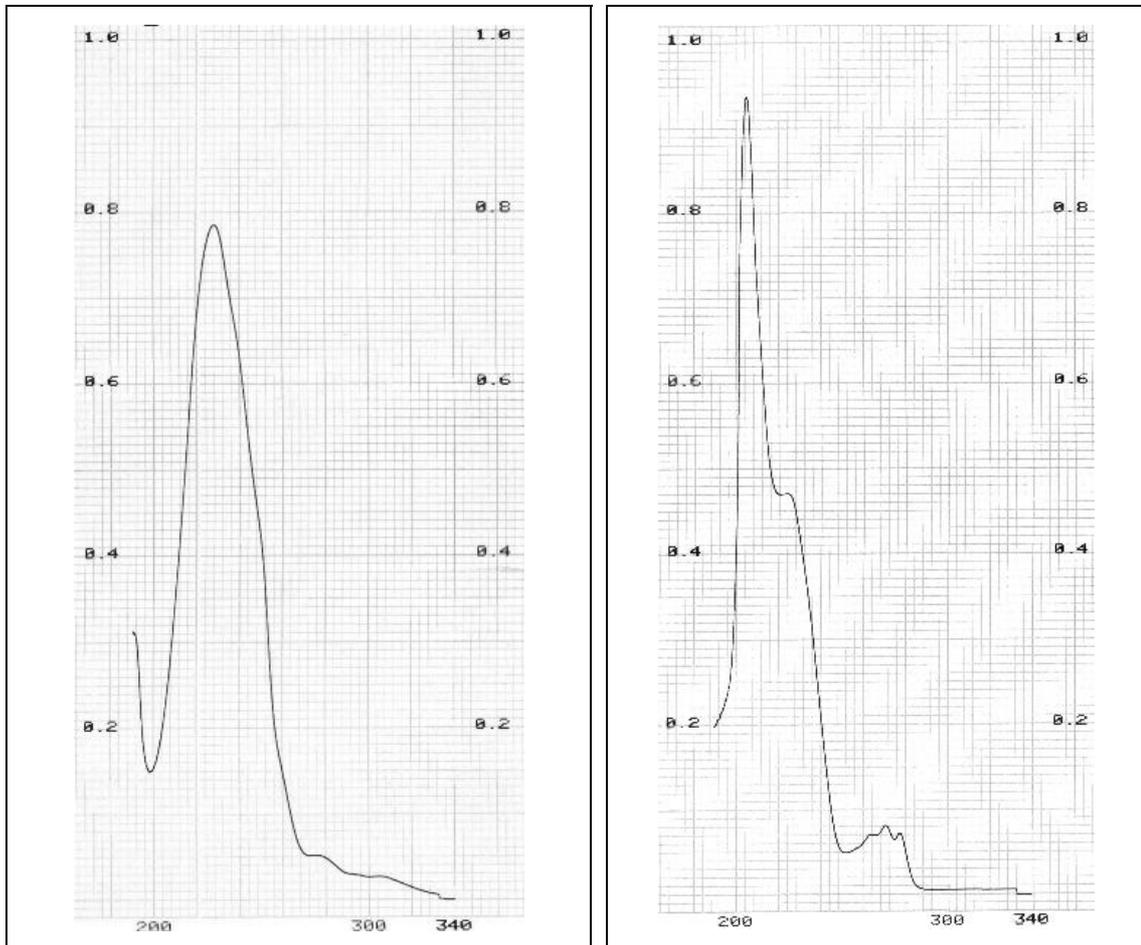
Die UV-Bestrahlungen wurden bei TBBPA und mehreren Kongeneren der PBDE durchgeführt, als Lösungsmittel dienten Methanol und n-Heptan, da nur mit diesen sowohl entscheidende Kriterien der Löslichkeit als auch der Messbarkeit im UV-Bereich erfüllt werden.

**Tabelle 19: Gemessene Absorptionsmaxima und berechnete Extinktionskoeffizienten einiger Flammenschutzmittel**

Substanz	Lösungsmittel	Hauptmax. in nm	$\epsilon$ in l/mol
BDE 15	Methanol	203	29000 $\pm$ 300
Br10DE	Heptan	228	76000 $\pm$ 300
DE	Methanol	205	22000 $\pm$ 600
TBBPA	Heptan	207	79000 $\pm$ 3100
TBBPA	Methanol	207	68000 $\pm$ 1500

### III.5.1.1 UV-Bestrahlung von Dekabromdiphenylether (BDE-209) in n-Heptan

Das UV-Spektrum von BDE-209 in Heptan (9,86 mg/L) ist in Abbildung 27 dargestellt. Zum Vergleich ist rechts daneben das strukturiertere UV-Spektrum des unbromierten Diphenylethers in Methanol (7,25 mg/L) abgebildet.



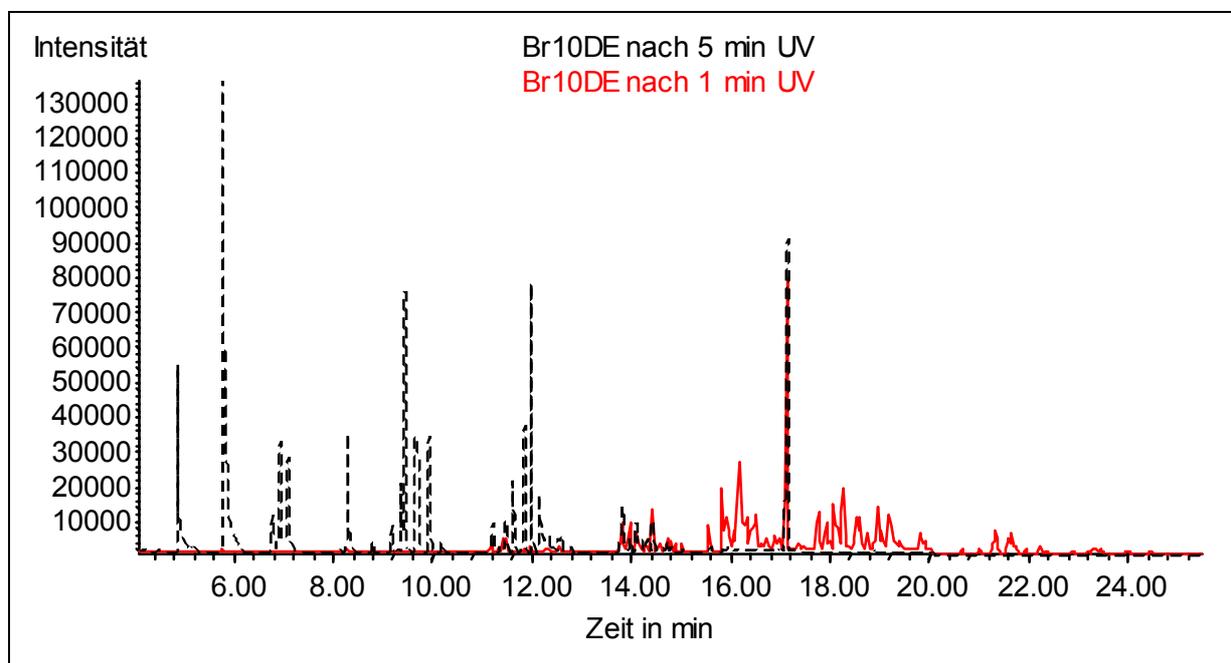
**Abbildung 27: UV-Spektren von Dekabromdiphenylether (BDE-209, links) und Diphenylether (DE, rechts)**

Das Maximum der Extinktion von BDE-209 fällt während der UV-Bestrahlung nahezu exponentiell ab und erreicht nach einer eingestrahelten Energie von ca.  $750 \text{ mJ/cm}^2$  die Hälfte seines Ausgangswertes. Auch die Lage des Extinktionsmaximums ändert sich während der Versuchsdauer stark und verschiebt sich von anfangs  $227 \text{ nm}$  innerhalb weniger Minuten zu  $205 \text{ nm}$ . Das Extinktionsmaximum von DE in Methanol liegt genau bei  $205 \text{ nm}$ ; das bei der Photolyse von BDE-209 erhaltende Spektrum weist auch eine große Ähnlichkeit mit dem DE-Spektrum auf.

Eine mögliche Interpretation besteht darin, dass aus BDE-209 bereits nach  $5 \text{ min}$  bzw.  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  hauptsächlich DE gebildet wird. Diese Überlegung kann aber aus der alleinigen Kenntnis der UV-Spektren nicht belegt werden, da die Überlagerung verschiedenster Abbauprodukte zu einem ähnlichen Spektrum führen kann.

### III.5.1.2 Photolyse von BDE-209 – Massenspektroskopische Reaktionsverfolgung

Bei der Untersuchung der Photolyse von BDE-209 ist von besonderem Interesse, ob bei der Bestrahlung dieses meistverwendeten PBDE die in Umweltproben hauptsächlich nachgewiesenen niederbromierten PBDE-Kongenere BDE-47, BDE-99 und BDE-100 gebildet werden. Bei den durchgeführten Photolyseexperimenten baute sich BDE-209 im UV-Licht sehr schnell ab und bildet hierbei eine große Anzahl verschiedener PBDE- und PBDF-Kongenere in nahezu allen Bromierungsgraden. Die Bildung von PBDD konnte bei den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Bereits nach sehr kurzen Bestrahlungszeiten verschob sich das Maximum der Bromierungsgrade sehr schnell über die niederbromierten PBDE-Kongenere bis hin zum unbromierten DE.



**Abbildung 28: Übereinandergelegte Totalionenchromatogramme aus der UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol nach 1 min und 5 min Bestrahlungszeit**

Die Auswertung der erhaltenen Massenfragmentogramme erwies sich als komplex. Zum einen konnte BDE-209 zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführungen nicht direkt am verwendeten Massenspektrometer gemessen werden, da die Masse von BDE-209 mit 959,17 g/mol, aber auch die Masse des  $-2\text{Br}$ -Fragmentations nahe der maximal detektierbaren Masse von 800 amu des Massenspektrometers liegt. Deshalb ist eine Auswertung erst nach der ersten Messung nach 1 min Bestrahlungszeit bzw. 200 mJ/cm<sup>2</sup> möglich. Erst hier sind Abbauprodukte mit Molekül- bzw. Fragmentationen kleiner 800 amu zu detektieren. Zum anderen entstanden bei der UV-Bestrahlung von BDE-209 viele, chromatographisch nur unzureichend getrennte Homologe jeden Bromierungsgrades. Aufgrund der schlechten Auftrennung auf der eingesetzten chromatographischen Säule (DB-5ms) wurde deshalb eine Summenauswertung, d.h. die Erfassung aller Homologe eines Bromierungsgrades bei der Integration, durchgeführt.

Ausgewertet wurden PBDE und PBDF, da beide als Abbauprodukte in großen Mengen detektiert werden konnten; PBDD wurden während des gesamten Bestrahlungszeitraums zu keiner untersuchten Bestrahlungszeit detektiert. Die relative Intensität der einzelnen PBDE-Homologen nach den durchgeführten Bestrahlungszeiten ist in

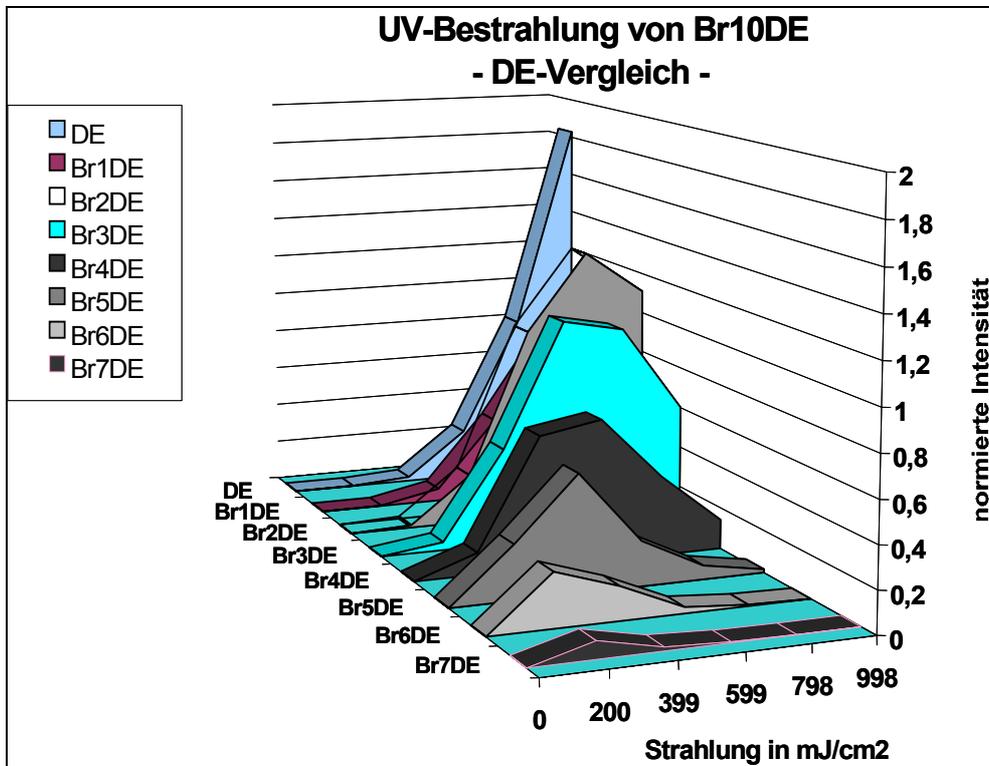
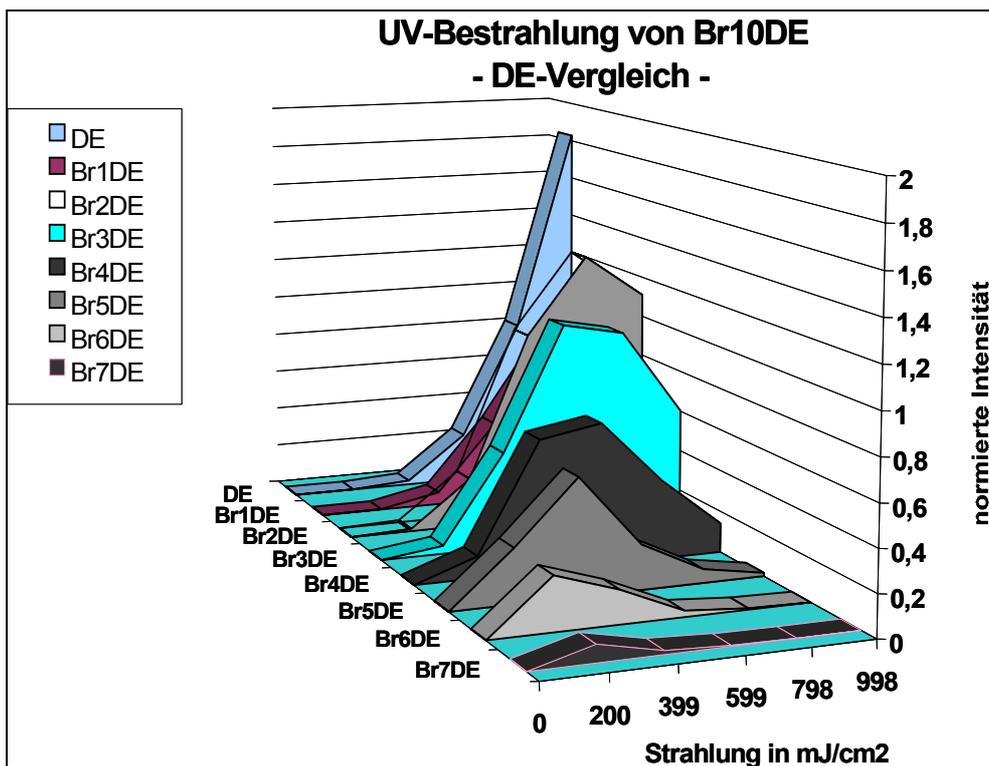


Abbildung 29 dargestellt.

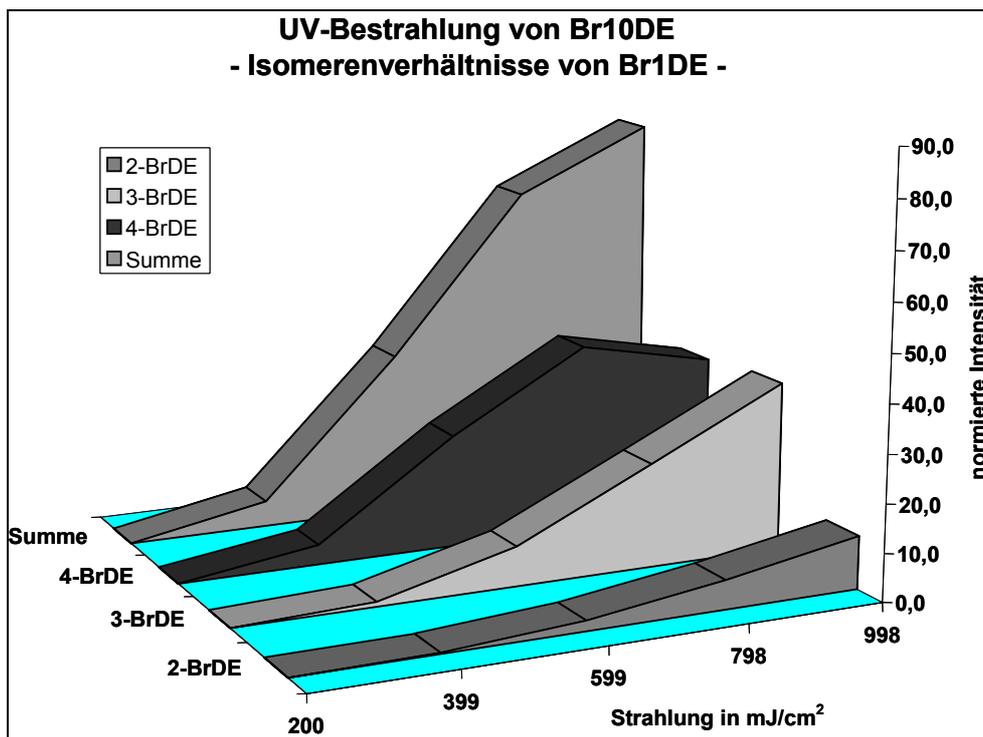


**Abbildung 29: PBDE-Homologenverteilungen bei der Photolyse von BDE-209 in Methanol als Funktion der Bestrahlungszeit**

Gut erkennbar ist die schnelle Hydrodebromierung von BDE-209 und der höherbromierten PBDE-Kongeneren. Die hohen Bromierungsgrade Br6- und Br7DE erreichen ihr Maximum bereits beim ersten Messzeitpunkt, während die Intensitäten der niederbromierten Kongeneren bei weiterer Einstrahlung noch ansteigen.

Eine detailliertere Betrachtung zeigt, dass sich während der Bestrahlungszeit auch die Isomerenverteilung innerhalb eines Bromierungsgrades stark verändert. Am einfachsten zu beobachten ist dies bei den 3 möglichen monobromierten Diphenylethern.

In Abbildung 30 sind die relativen Intensitäten der einzelnen monobromierten Isomere aufgetragen. Während des gesamten Bestrahlungszeitraums stieg die Intensität der Br1DE an, lediglich BDE-3 erreichte bei 800 mJ/cm<sup>2</sup> sein Maximum.



**Abbildung 30: Homologenverteilung der bei UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol gebildeten isomeren Monobromdiphenylether als Funktion der Bestrahlungszeit**

Auch das Verhältnis der einzelnen Homologen untereinander änderte sich stark, dies wird in Abbildung 31 deutlich. Während bei der ersten Messung macht BDE-3 noch knapp 80 % der Gesamtintensität aus, dieser Anteil sank zur letzten Messung nach 1000 mJ/cm<sup>2</sup> hin auf etwa 42 %. Nach einer weiteren Messung bei knapp 2000 mJ/cm<sup>2</sup> besaß BDE-3 nur noch einen Anteil von knapp 5 % an Br1DE.

BDE-3 bildet sich zu Anfang der UV-Bestrahlung schneller, wird jedoch auch schneller abgebaut als die beiden anderen Br1DE. Die Intensitäten der meta- und ortho-bromierten PBDE steigen später und langsamer an, ihr Maximum liegt außerhalb des beobachteten Bestrahlungsfensters. Das ortho-substituierte BDE-1 zeigt den langsamsten Intensitätsanstieg und scheint auch das späteste und niedrigste Maximum zu besitzen.

Denselben Effekt kann man bei der Betrachtung der dibromierten PBDE-Kongenerere beobachten, wobei die einzelnen Intensitäten aufgrund von chromatographischen Überlagerungen der theoretisch zwölf dibromierten Kongenerere nicht getrennt integrierbar sind. Stattdessen werden in Abbildung 32 die Massenfragmentogramme der einzelnen Bestrahlungszeiten überlagert dargestellt. Nach 1 min UV dominieren die Kongenerere bei längeren Retentionszeiten (9,92 und 10,14 min); das Kongenerere bei 10,14 min lässt sich eindeutig als 4,4'-Dibromdiphenylether bzw. BDE-15 identifizieren.

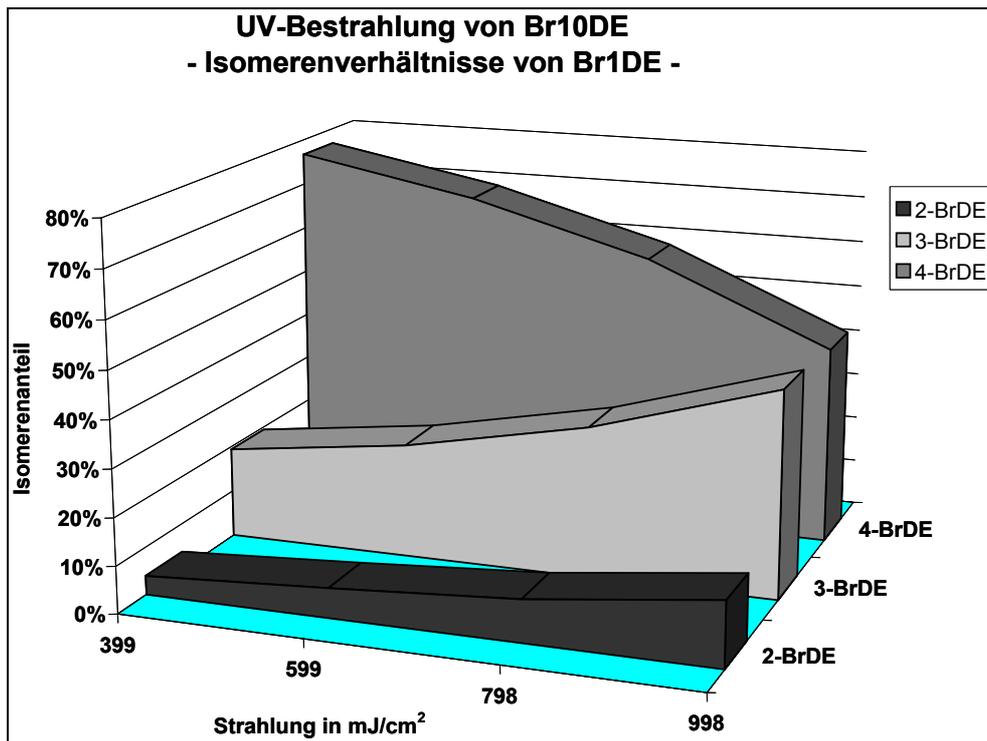


Abbildung 31: Br1DE-Isomerenverhältnisse bei der Br1DE-Isomerenverhältnisse von Br10DE - Bestrahlung von BDE-209 in Methanol

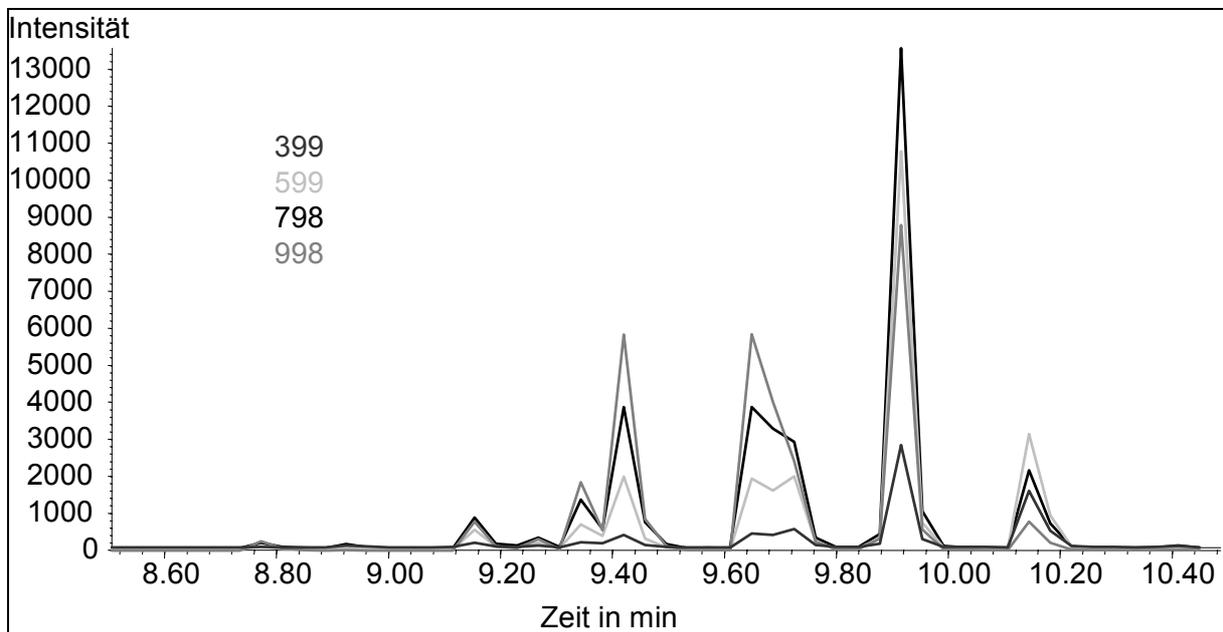
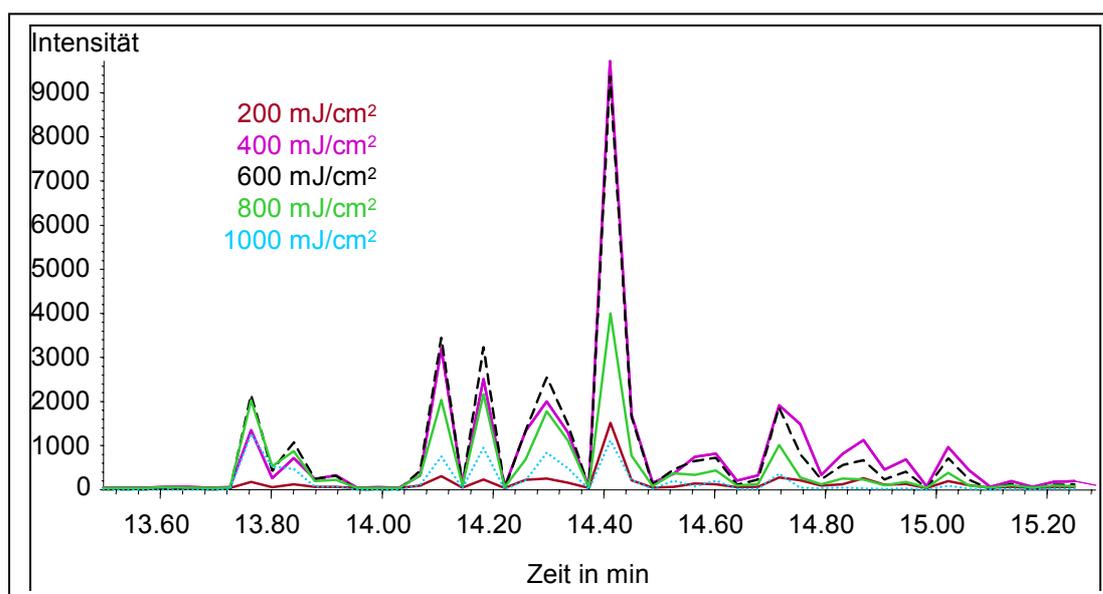


Abbildung 32: Überinandergelagerte Massenfragmentogramme der Br2DE aus der UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol

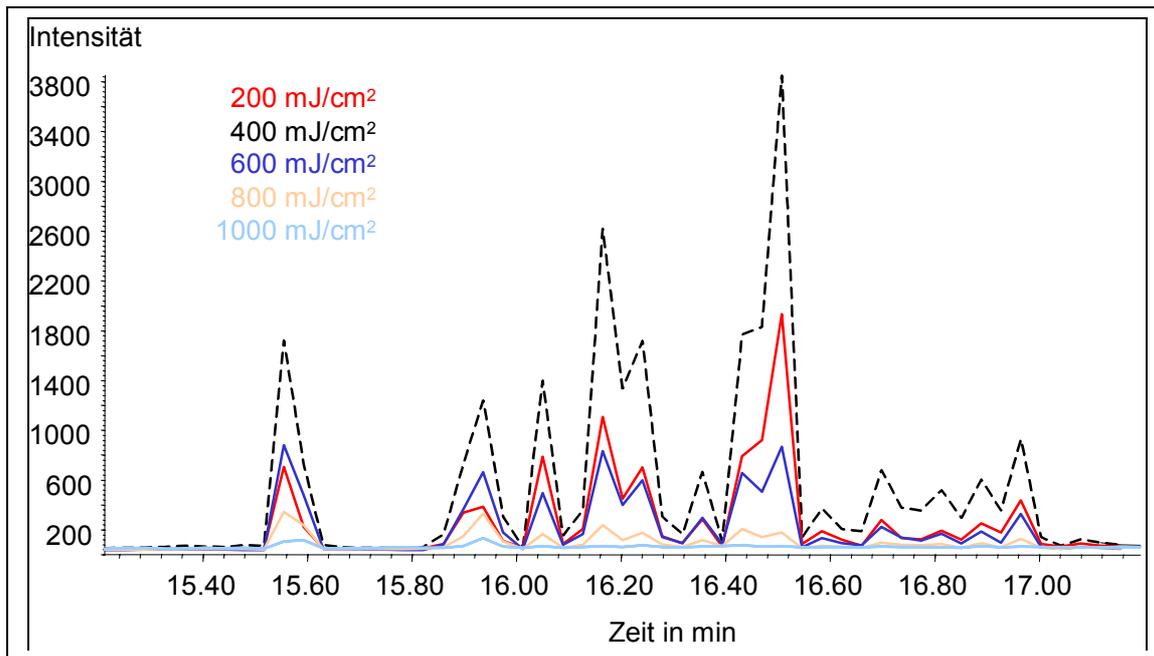
Nach 3 min bzw.  $600 \text{ mJ/cm}^2$  nimmt die Intensität von BDE-15 bereits wieder ab, während die Peaks der polareren, ortho- und metasubstituierten Kongenere bei früheren Retentionszeiten im Bestrahlungszeitraum kontinuierlich ansteigen und nach 10 min das Massenfragmentogramm dominieren.

Von Interesse ist beim Photoabbau vor allem, ob aus BDE-209 auch die in Umweltproben so häufig enthaltenen Kongenere BDE-47, -99 und -100 entstehen können. In Abbildung 33 sind die überlagerten Massenfragmentogramme der Br4DE zu sehen. Erkennbar sind etwa 15 der theoretisch 42 Homologen. BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether) lässt sich eindeutig der Retentionszeit von 14,72 min zuordnen und erweist sich zumindest nach 1 min Bestrahlungszeit bei  $200 \text{ mJ/cm}^2$  als zweithöchster Peak. Wesentlich stärker ist der Peak bei 14,41 min ausgeprägt, er ist zu allen untersuchten Bestrahlungszeiten die dominierende Verbindung. Auch bei den Massenfragmentogrammen von Br4DE ist die Verschiebung des Intensitätsmaximums bei längeren Belichtungszeiten in Richtung der niedrigeren Retentionszeiten zu erkennen, welche auf ortho- und metasubstituierte Homologe mit geringeren Wechselwirkungen mit der chromatographischen Trennsäule hindeuten.



**Abbildung 33: Überinandergelagerte Massenfragmentogramme der Br4DE aus der UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol**

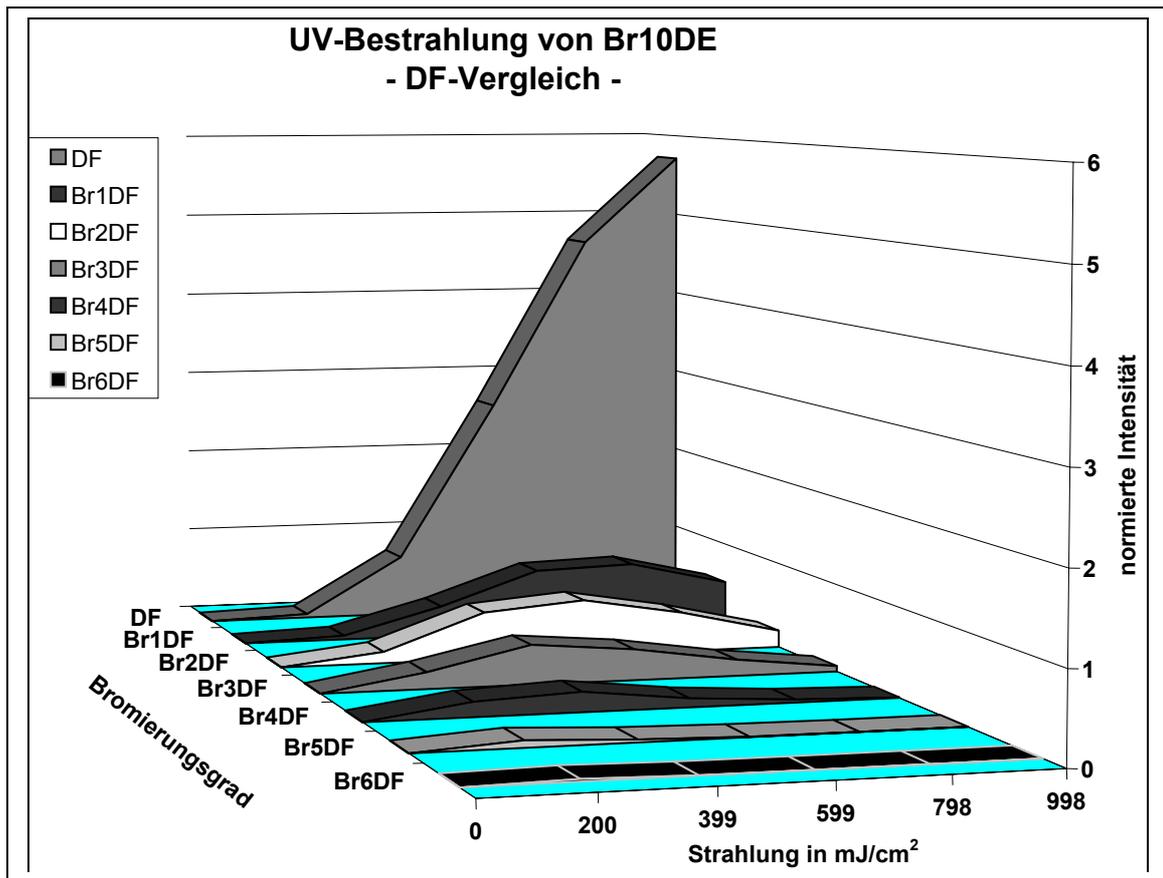
Bei der Bestrahlung von BDE-209 werden ebenfalls die in Umweltproben dominierenden BDE-99 bzw. 100 gebildet. In Abbildung 34 sind die überlagerten Massenfragmentogramme der Br5DE bei den verschiedenen Bestrahlungszeiten dargestellt. Alle erkennbaren Homologe (ca. 14 von 46) besitzen zu dem gleichen Messzeitpunkt bei  $400 \text{ mJ/cm}^2$  ihr Maximum. BDE-99 und -100 besitzen Retentionszeiten von 16,51 bzw. 16,05 min. BDE-100 ist in den Massenfragmentogrammen von untergeordneter Bedeutung, während BDE-99 das dominierende pentabromierte Kongener darstellt.



**Abbildung 34: Übereinandergelegte Massenfragmentogramme der Br5DE aus der UV-Bestrahlung von BDE-209 in Methanol**

Die in der Natur dominierenden Kongenere BDE-47, -99 und -100 lassen sich mittels intensiver UV-Bestrahlung aus BDE-209 nicht gezielt darstellen, dennoch entstehen wie im Falle des BDE-99 dominierende Peaks. Vor allem parabromierte Verbindungen erscheinen bei einer Bestrahlung als erste detektierbare Homologe eines Bromierungsgrades. Zudem sind bei den zum Einsatz kommenden hochenergetischen Bestrahlungsintensitäten und der Verwendung von UVC-Strahlung Nebenreaktionen nicht auszuschließen. Bei gemäßigteren Bestrahlungsbedingungen sind Abbauprodukte zu erwarten, die den in der Natur nachzuweisenden PBDE- Mustern ähnlicher sind.

Im Gegensatz zu BDE-15 bilden sich bei der Bestrahlung von BDE-209 erhebliche Mengen von niederbromierten Dibenzofuranen. So ist nach 1000 mJ/cm<sup>2</sup> knapp dreimal mehr DF als DE entstanden, bei der Bestrahlung von BDE-15 macht der Anteil von DF gerade einmal 1/30 aus.



**Abbildung 35: PBDF-Homologenverteilungen bei der Bestrahlung von BDE-209 in Methanol als Funktion der Bestrahlungszeit**

Ein Hauptunterschied zu den bei der Bestrahlung von BDE-209 gebildeten PBDE und PBDF besteht in der im Vergleich zum unbromierten Diphenylether (DE) sehr hohen Intensität von DF. Für einen genaueren Vergleich zwischen den PBDE und PBDF werden die Verhältnisse von DE zu DF für alle meßbaren Bromierungsgrade in Abbildung 36 dargestellt. Bei den höheren Bromierungsgraden der Abbauprodukte dominieren die PBDE, jedoch bewegen sich die Intensitäten der PBDE auf niedrigem Niveau, die Br6-, Br7DF sind kaum mehr detektierbar. Dies spricht zum einen für einen schnelleren Abbau der PBDF, aber auch für eine geringere Bildung der höheren PBDF. Br8DF z.B. ist vollständig bromiertes DF. Dieses kann nach den theoretischen Überlegungen nur auf drei Arten der Cyclisierung aus den PBDE entstehen.

- Debromierung: Br<sub>2</sub>-Abspaltung bei BDE-209
- Dehydrobromierung: HBr-Abspaltung bei Br9DE
- Dehydrierung: H<sub>2</sub>-Abspaltung bei Br8DE

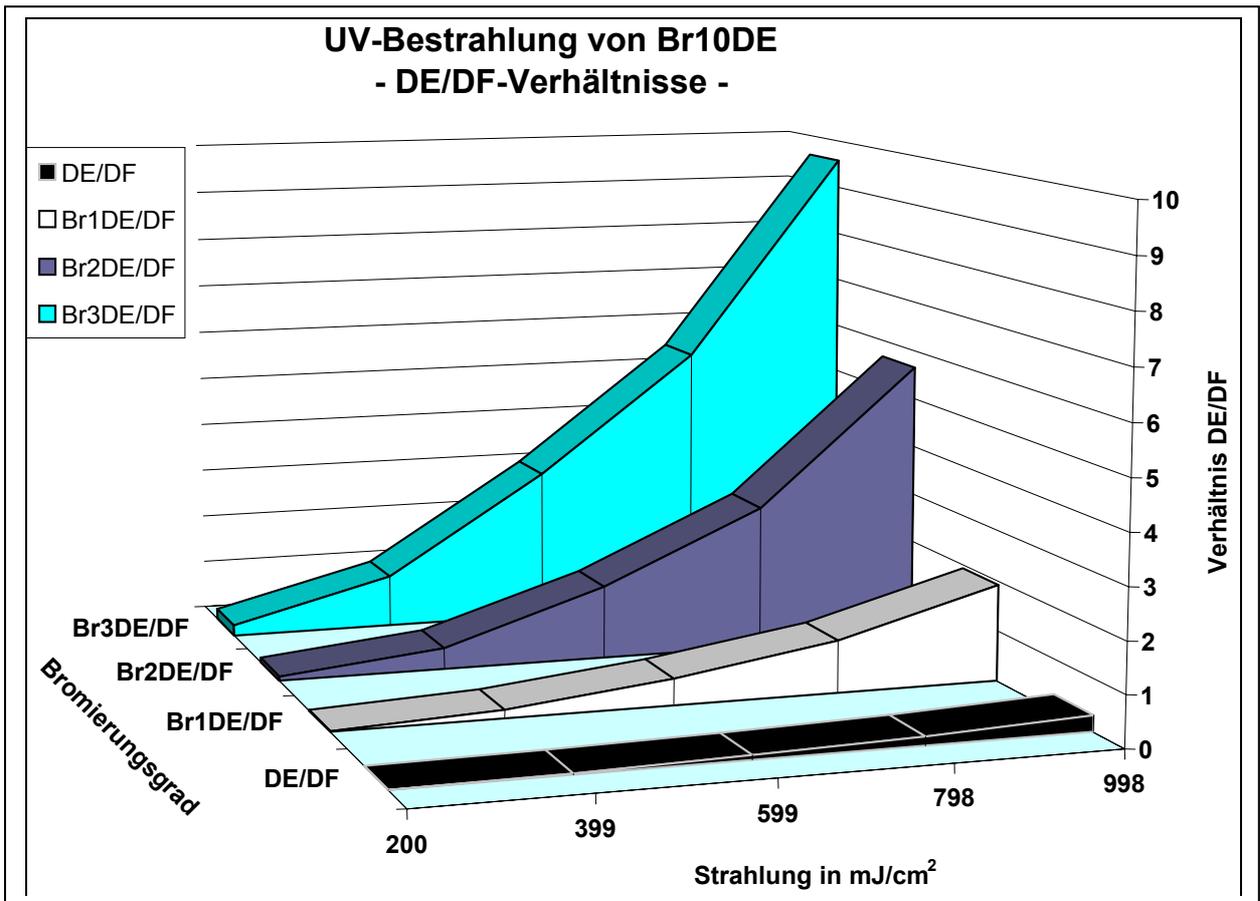
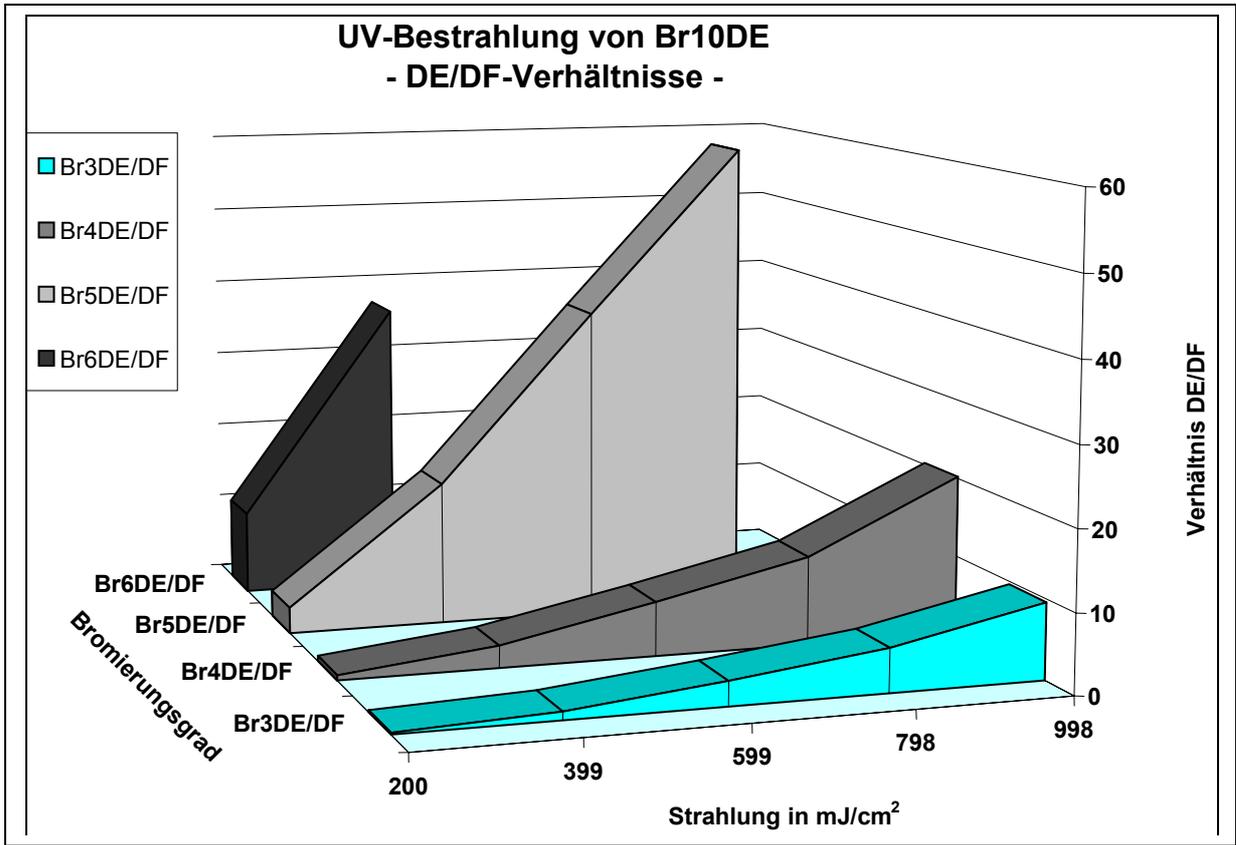


Abbildung 36: DE/DF-Verhältnisse der PBDE und PBDF bei der UV-Bestrahlung von BDE-209

Auch für die niederbromierten Vertreter der PBDF gelten dieselben Reaktionswege für einen Ringschluss, zusätzlich besitzen diese die Möglichkeit, auch durch Hydrodebromierung aus höherbromierten PBDF zu entstehen. Die frühere Entstehung der niederbromierten PBDF lässt folgende Vermutungen zu. Die Hydrodebromierung verläuft rascher bei PBDF als bei den PBDE, was den frühen und kräftigen Anstieg der DF-Konzentration erklären würde. Dafür spricht das frühere Auftreten niederbromierter PBDF und das im Vergleich zu den PBDE zeitigere Erreichen des Intensitätsmaximums in allen Bromierungsgraden. Die deutlich niedrigeren Intensitäten von ortho-bromierten PBDE deuten auf eine Konkurrenzreaktion durch Cyclisierung zu PBDF hin (konzertierte Abspaltung von Br<sub>2</sub>, HBr oder H<sub>2</sub> in ortho-Position).

### **III.5.1.3 UV-Bestrahlung der technischen Oktabromdiphenylethermischung in n-Heptan**

Die technische Oktabromdiphenylether-Mischung wurde bei den Bestrahlungsexperimenten ebenfalls sehr rasch abgebaut. Das Extinktionsmaximum lag wie bei BDE-209 vor der Bestrahlung bei 220 nm und strebte ebenso auf 205 nm zu. Abbildung 37 zeigt deutlich die Änderung der UV-Spektren mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Die einzelnen Bestrahlungszeiten sind hierbei 0, 1, 2, 3, 4, 5 und 10 min. Nach 10 min jedoch zeigte das Spektrum ziemlich wenig Ähnlichkeit mit dem von DE, da die Intensitäten sehr gering sind und zudem eine Bandenverbreiterung zu beobachten ist. Das Extinktionsmaximum liegt aber nach 5 min wie im Fall von DE bei 205 nm, desgleichen bildet sich bei 280 nm ein Nebenmaximum aus. Die bei 248 nm sich ausbildende Schulter kann beim UV-Spektrum von DE nicht beobachtet werden; sie kann viel eher dem Dibenzofuran zugerechnet werden.

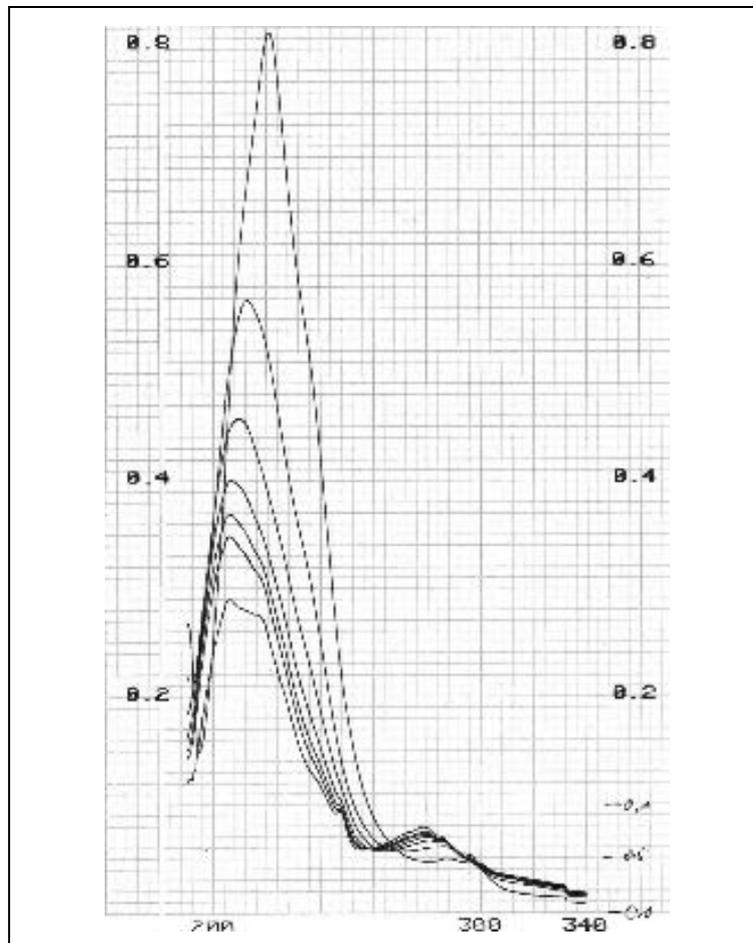
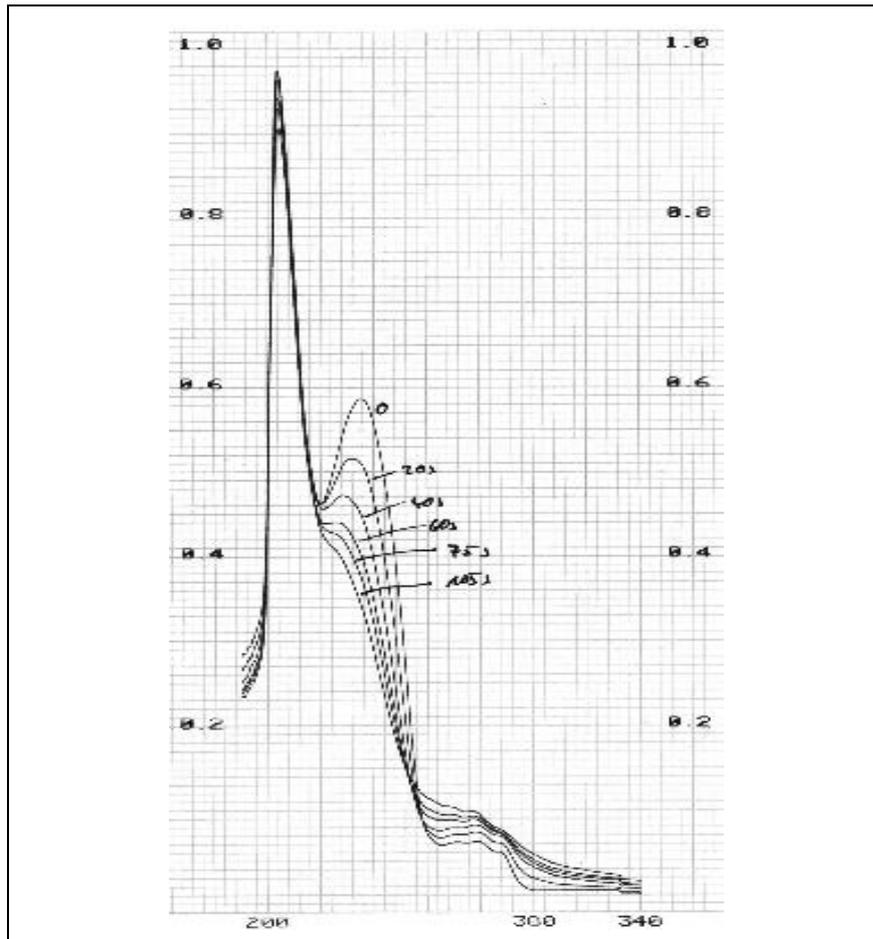


Abbildung 37: UV/VIS-Spektren von Br8DE in Heptan im Laufe der UV-Bestrahlung

#### III.5.1.4 UV-Bestrahlung von BDE-15 in Methanol

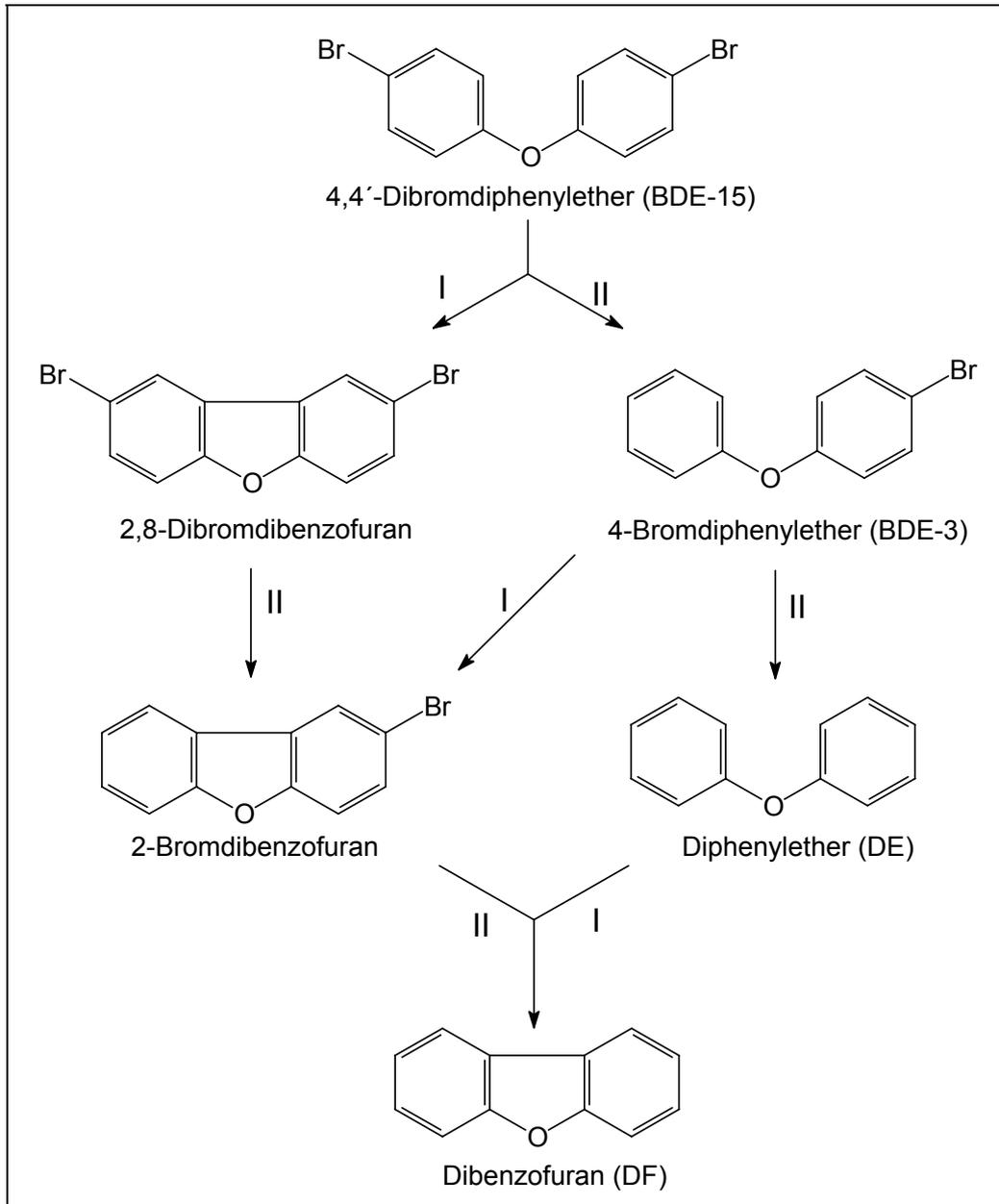
Das UV-Spektrum des untersuchten 4,4'-Dibromdiphenylethers (BDE-15) in Methanol unterscheidet sich stark von den höherbromierten Kongeneren. Das Extinktionsmaximum liegt zu Beginn bei 203 nm, strebt aber im Verlauf der UV-Bestrahlung ebenfalls gegen 205 nm. Die Extinktionsabnahme des Maximums während der Bestrahlung ist bei BDE-15 nicht so stark ausgeprägt wie bei den hochbromierten PBDE. Demgegenüber verschwindet das Nebenmaximum bei 255 nm wesentlich schneller. Bereits nach 105 s bzw. 350 mJ/cm<sup>2</sup> ist das Nebenmaximum nur noch zu erahnen, dies scheint für die Beurteilung der wahren Abbaugeschwindigkeit wesentlich aussagekräftiger zu sein. Am Hauptmaximum von BDE-15 (203 nm) liegt ebenfalls die maximale Absorption von DE (205 nm), während DE am Nebenmaximum von BDE-15 (255 nm) eine sehr niedrige Extinktion aufweist und deshalb eine Überlagerung unwahrscheinlich ist.

Die folgende Abbildung zeigt den am UV/VIS-Gerät gemessenen Abbauverlauf von BDE-15 in Methanol mit 3,325 mW/cm<sup>2</sup>. Die einzelnen Bestrahlungszeiten sind hierbei 0, 20, 40, 60, 75 und 105 s.



**Abbildung 38: UV/VIS-Spektren von BDE-15 in Methanol im Laufe der UV-Bestrahlung**

Die Bestrahlung von BDE-15 in Methanol wurde in einer verschließbaren UV-Küvette durchgeführt. Die Reaktionsverfolgung mittels GC/MS ist bei BDE-15 sehr gut durchführbar, da nur wenige und chromatographisch gut trennbare Abbauprodukte gebildet werden. Theoretisch möglich ist eine Dehydrokupplung zu 2,8-Dibromdibenzofuran und eine Debromierung zu 4-Bromdiphenylether (BDE-3), welcher wiederum zu 2-Bromdibenzofuran cyclisieren kann. Die Debromierung von BDE-3 führt zu Diphenylether (DE); dieser kann zu Dibenzofuran dehydriert werden. Möglich ist die Bildung von Dibenzofuran (DF) auch durch die sukzessive Debromierung des primär gebildeten 2,8-Dibromdibenzofurans, die unterschiedlichen Reaktionswege können aber nicht unterschieden werden (siehe Abbildung 39). Der Reaktionsweg über eine Ringhydroxylierung könnte bei BDE-15 zu 2,8-Dibromdibenzodioxin, 2-Bromdibenzodioxin und reinem Dibenzodioxin führen.



**Abbildung 39: Mögliche Produkte aus der Photolyse von BDE-15**

BDE-15 zeigt bei der massenspektroskopischen Verfolgung der UV-Bestrahlung einen exponentiellen Abbau mit einer Halbwertsstrahlung von etwa  $68 \text{ mJ/cm}^2$ . Dies ist deutlich geringer als bei der UV/VIS-Messung beobachtet wird, dort besitzt das Spektrimum von BDE-15 selbst nach  $6000 \text{ mJ/cm}^2$  noch 70 % seiner Extinktion. Dieser sehr deutliche Abbau geht einher mit dem Entstehen von BDE-3, DE und etwas DF, andere Abbauprodukte werden nicht beobachtet. Die in dieser Form gefundenen Abbauprodukte sind ein deutliches Indiz dafür, dass keine anderen Reaktionen während der UV-Bestrahlung von BDE-15 als in Abbildung 39 dargestellt, ablaufen. Dominierend ist nach den gemessenen Intensitäten die Debromierung von BDE-15 zu BDE-3 und schließlich zu DE. Eine Konkurrenzreaktion zu Beginn wie die Dehydrokupplung ist nahezu auszuschließen oder von untergeordneter Bedeutung, da keinerlei Spuren von Br<sub>2</sub>DF zu finden sind. Auch von Br<sub>1</sub>DF gibt es keine Spuren in den GC/MS-Messungen, die Dehydrokupplung von BDE-3 her erscheint ebenso

unwahrscheinlich. Um so verwunderlicher ist das im Laufe der UV-Bestrahlung vermehrte Auftreten von DF, welches nach den aufgestellten Reaktionsmechanismen nur auf dem Wege einer Dehydrokupplung und der formalen Spaltung von zwei C-H-Bindungen erreicht werden kann. Das völlige Fehlen von PBDD in der Messung deutet darauf hin, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen keine Oxidationen bzw. Hydroxylierungen stattfinden.

Für die folgenden Darstellungen wird die eingestrahlte Lichtenergie gegen die relative Intensität der GC/MS-Messungen aufgetragen. Die relative Intensität ist die mit dem Auswertungsprogramm integrierte Fläche der jeweiligen Verbindung geteilt durch die Fläche des internen Standards (PCB 209) derselben Messung. Mit dieser internen Kalibrierung erhält man zuverlässigere und aussagekräftigere Werte. Die Auswertung der Messreihe (Lauf E) zeigt den exponentiellen Abbau 1. Ordnung von BDE-15 bei UV-Bestrahlung. Die Abnahme der Konzentration von BDE-15 verläuft nach folgender Exponentialfunktion:

$$y = 109,93 \cdot e^{-0,0107x}$$

Für die Berechnung der Halbwertszeit bzw. der benötigten Strahlungsdichte wird umgeformt:

$$x = \frac{\ln(2)}{0,0107} = 64,61 \frac{mJ}{cm^2}$$

Diese eingestrahlte Energie entspricht etwa 20 s Bestrahlung mit  $3,325 \text{ mW/cm}^2$  und ist die benötigte Halbwertszeit. Die beiden Debromierungsprodukte BDE-3 und DE bilden sich unterschiedlich schnell. BDE-3 entsteht von Beginn an, wird aber von der UV-Strahlung ebenfalls zu DE debromiert. Das erklärt den Anstieg der Intensität bis etwa  $185 \text{ mJ/cm}^2$  und den nahezu exponentiellen Abfall der Intensität danach.

DE hingegen steigt als Endprodukt einer Hydrodebromierung im gesamten Verlauf an, zumindest ist die Bildung von DE aus BDE-15 und BDE-3 im beobachteten Bereich größer als die mögliche Zersetzung von DE. In

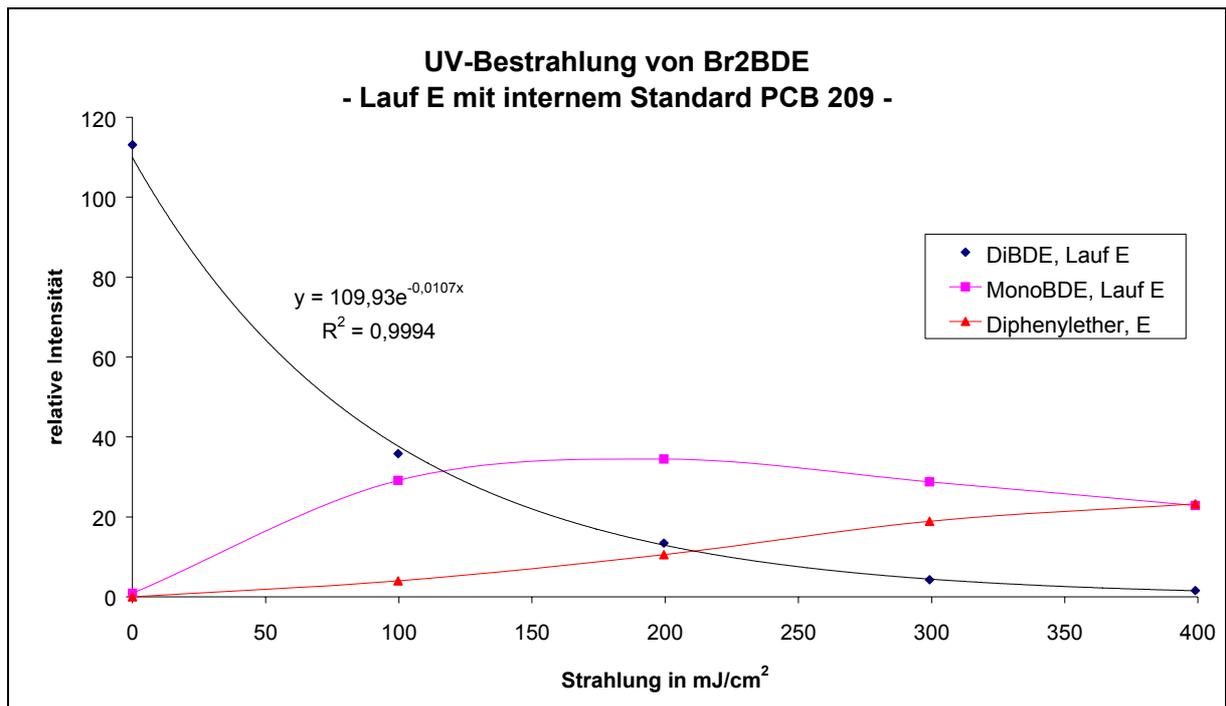


Abbildung 40 ist die relative Intensität gegen die Strahlung aufgetragen.

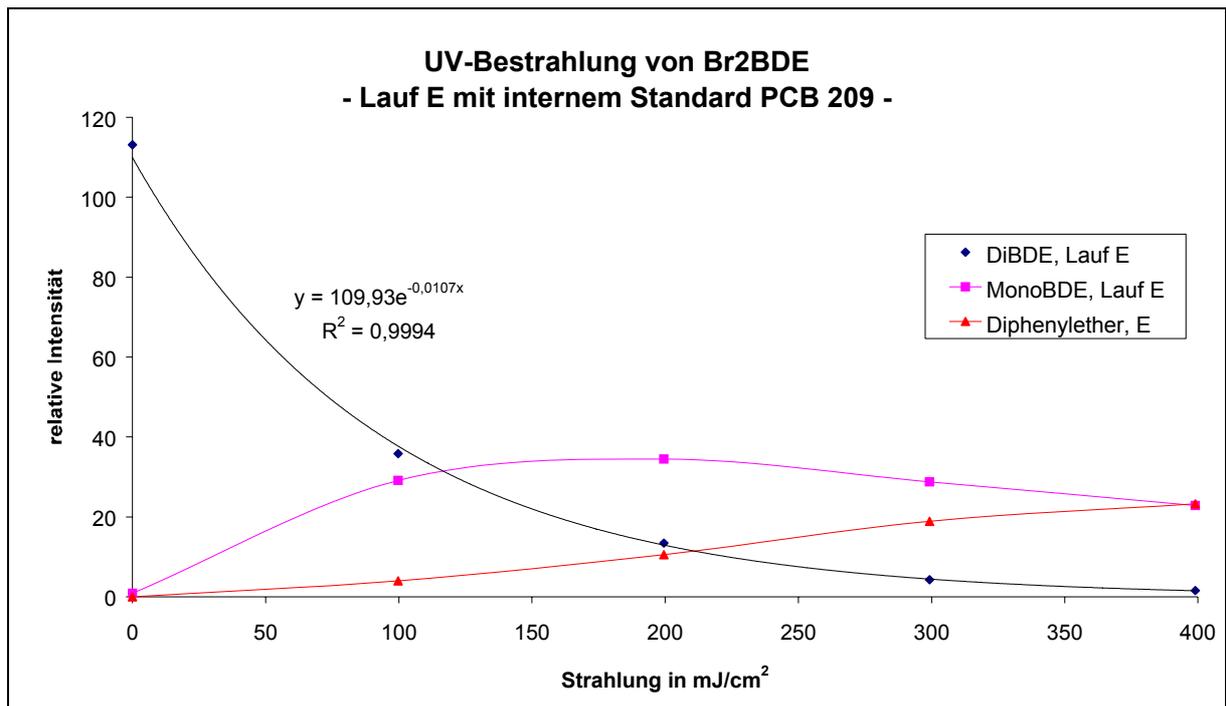


Abbildung 40: UV-Abbau von BDE-15 – Lauf E

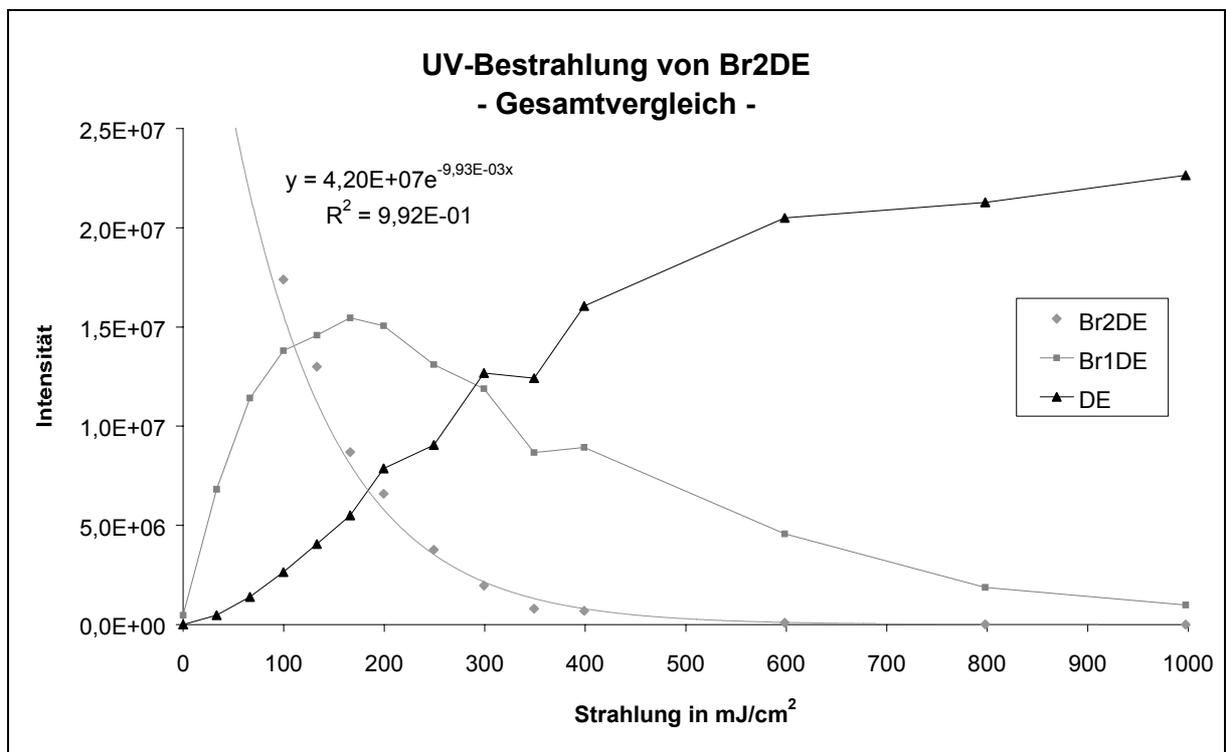


Abbildung 41: UV-Abbau von BDE-15 – Lauf H

Auch in der erweiterten Auftragung (Abbildung 41) wird ein exponentiellen Verlauf von BDE-15 festgestellt. Die Abnahme der Intensität von BDE-15 verläuft nach folgender Gleichung:

$$y = 0,936 \cdot e^{-0,00993x}$$

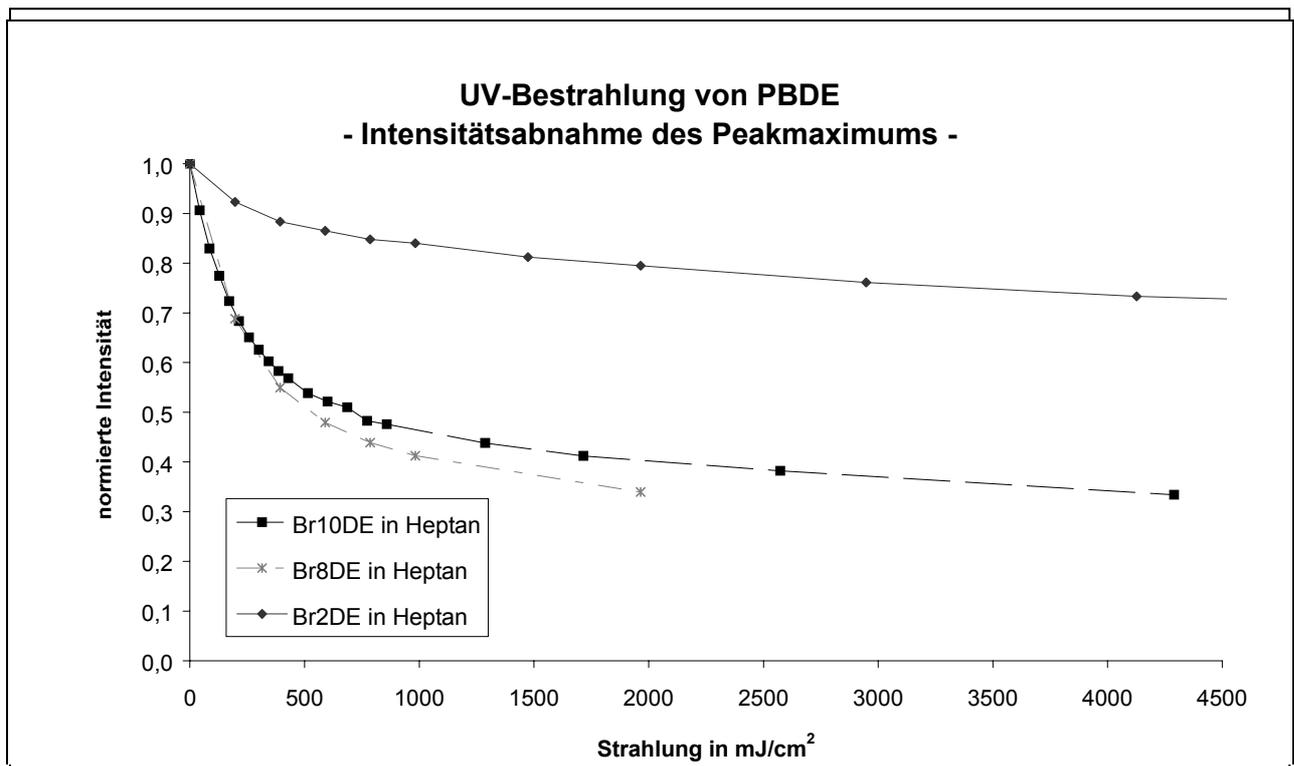
Für die Berechnung der Halbwertsstrahlung ergibt eine Umformung folgende Gleichung:

$$x = \frac{\ln(2)}{0,00993} = 69,8 \frac{mJ}{cm^2}$$

Diese eingestrahlte Energie entspricht etwa 21 s Bestrahlung mit 3,325 mW/cm<sup>2</sup>.

Die Intensität von BDE-3 steigt von Beginn an, erreicht ein Maximum bei etwa 160 mJ/cm<sup>2</sup> und fällt danach exponentiell mit einer Halbwertszeit von etwa 200 mJ/cm<sup>2</sup>. DE erreicht seine maximale Steigung bei etwa 210 mJ/cm<sup>2</sup> und flacht dann wieder ab. Massenspektroskopisch kann weder Br1- noch Br2DF nachgewiesen werden, lediglich geringe Mengen an DF werden gebildet. Das Verhältnis von DF zu DE steigt innerhalb von 5 min bzw. 1000 mJ/cm<sup>2</sup> auf 3,44 % an. Der Vergleich mit den anderen verwendeten PBDE in macht deutlich, dass bei der Bestrahlung von höherbromierten PBDE wesentlich mehr DF entsteht.

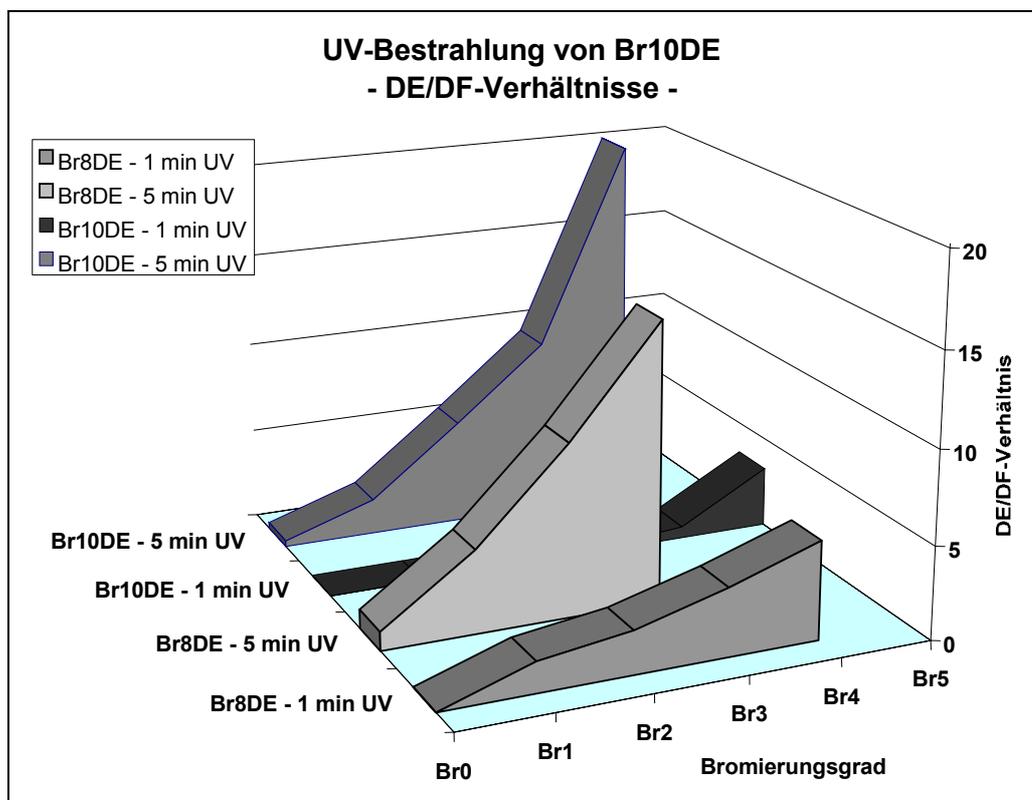
Zum Vergleich des unterschiedlichen Abbauverhaltens sind die Extinktionsmaxima aller verwendeten PBDE in Abbildung 42 dargestellt. Zum besseren Vergleich werden die Extinktionen der Anfangswerte bei den drei PBDE gleich 1 bzw. 100 % gesetzt. Es ist ersichtlich, dass der Abbau von Br8DE und BDE-209 sehr ähnlich verläuft, während die Extinktionsabnahme von BDE-15 viel flacher ist.



**Abbildung 42: Intensitätsabnahme des Maximums bei der UV-Bestrahlung von BDE-209 (Br10DE), der technischen Oktabromdiphenylethermischung (Br8DE) und BDE-15 (Br2DE)**

### III.5.1.5 Vergleich der Furanentwicklung bei der UV-Bestrahlung von BDE-15, der technischen Oktabromdiphenylethermischung und BDE-209

Man kann eindeutig beobachten, dass bei der UV-Bestrahlung von höher bromierten PBDE wesentlich mehr PBDF entstehen als bei den niederbromierteren PBDE. Für einen Gesamtvergleich kann auch die Bestrahlung der technischen Oktabromdiphenylethermischung Br8DE herangezogen werden, wobei als gemeinsame Messzeiten 1 und 5 min bzw. 200 und 1000 mJ/cm<sup>2</sup> vorhanden sind. BDE-15 ist das einzige der drei untersuchten PBDE, welches bereits nach einer Minute quantifizierbare Mengen an DF enthält und zwar in einem DE/DF-Verhältnis von 210, ansonsten werden keine weiteren PBDF detektiert. Nach fünf Minuten wird ebenfalls nur das unbromierte DF gefunden und zwar mit einem DE/DF-Verhältnis von 29. BDE-15 ist das einzige PBDE, bei dem der DF-Anteil bei längerer Bestrahlung steigt, wenn auch nur auf 3,44 %. Bei den beiden anderen PBDE steigt das DE/DF-Verhältnis im Laufe der Bestrahlung an, dies kann man in Abbildung 43 gut erkennen.



**Abbildung 43: DE/DF-Verhältnisse bei der UV-Bestrahlung der technischen Oktabromdiphenylethermischung und von BDE-209.**

Zudem nimmt der DE/DF-Wert mit steigendem Bromierungsgrad immer stärker zu, vor allem bei 5 min erreichen diese Verhältnisse enorme Beträge. Dies liegt vor allem an den sehr

niedrigen Intensitäten der entsprechenden PBDF zu diesem Zeitpunkt. Nach 5 min UV-Strahlung betragen die DE/DF-Verhältnisse für die Bromierungsgrade von 2 : 8 : 10 Werte von 29 : 1 : 0,32, d.h. bei Br10DE entsteht durch der UV-Bestrahlung am meisten DF.

Dieser deutliche Unterschied kann mit folgenden Überlegungen erklärt werden. BDE-15 weist mit Abstand die geringste Intensität an DF auf, es ist zudem nach 5 min UV-Strahlung lediglich ein Nebenprodukt mit 3,44 % Anteil an DE. Ferner werden keine anderen polybromierten Dibenzofurane gebildet. Zur Bildung von PBDF müsste bei BDE-15 eine Dehydrierung eintreten. Dies ist aber energetisch ungünstig, da hierfür formal zwei ortho-ständige H-Atome gespalten werden müssen. Für eine homolytische Spaltung einer C-H-Bindung wird ein Energiebetrag von 415 kJ/mol benötigt. Dieser Energiebetrag liegt etwa 45 % höher als bei einer C-Br-Bindung. Eine Hydrodebromierung erscheint bei einer Photolyse demnach wesentlich wahrscheinlicher. Die Bildung von DF aus DE ist zwar auch eine Dehydrierung, aber bei der eingestrahlten Energie und dem Fehlen von alternativen Reaktionen außer der völligen Zerschlagung des Moleküls ist dies durchaus denkbar. Auch Bestrahlungsversuche mit DE zeigten eine geringe DF-Bildung.

Als technische Mischung ist OctaBDE nicht isomerenrein und wurde deshalb eher zur qualitativen Abschätzung der UV-Abbaubarkeit verwendet. Bei der Photolyse der technischen Oktabromdiphenylethermischung bildeten sich nach 5 min UV-Bestrahlung gleich große Mengen an DF wie an DE. Dies ist ein großer Unterschied zur Bestrahlung von BDE-209 und lässt die Vermutung zu, dass bei den Kongeneren der OctaBDE-Mischung Brom-Atome in ortho-Position sitzen. Bei zwei gegenüberliegenden ortho-ständigen Brom-Atomen ist bei einer Photolyse die Cyclisierung mittels Debromierung denkbar. Aufgrund des geringen Energieaufwands kann diese Br<sub>2</sub>-Abspaltung mit der Hydrodebromierung konkurrieren, in beiden Reaktionen werden die labileren C-Br-Bindungen gebrochen. Im Falle eines Brom- und Wasserstoff-Atoms in gegenüberliegenden ortho-Positionen ist auch eine Cyclisierungsreaktion unter HBr-Abspaltung möglich. Diese ist zwar energetisch ungünstiger als eine Br<sub>2</sub>-Abspaltung, aber immer noch einer H<sub>2</sub>-Abspaltung vorzuziehen. Allen Cyclisierungsreaktionen gemeinsam ist die Tatsache, dass diese irreversibel ablaufen. Eine C-C-Bindungsspaltung ist mit 348 kJ/mol mit der verwendeten UV-Lampe theoretisch zwar möglich, aber eine Rückreaktion von DF zu DE wird nicht beobachtet.

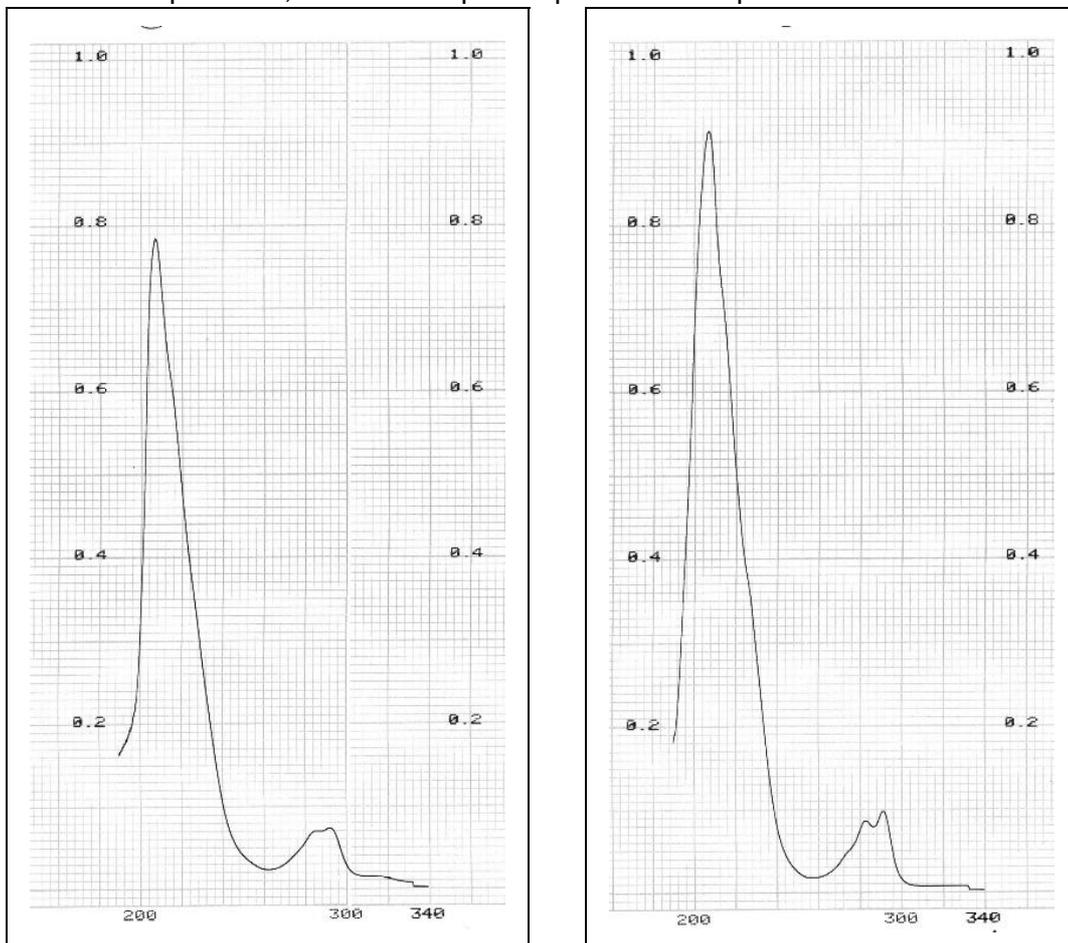
Die Photolyse von BDE-209 erzeugt den größten Anteil an DF von allen PBDE, es bildet sich nach 5 min UV-Bestrahlung 3 mal so viel DF wie DE. Zur Erklärung können die gleichen Argumente wie bei OktaBDE genannt werden. Aufgrund der vollständigen Bromierung von BDE-209 kann zur Furanbildung eigentlich nur die Debromierung angeführt werden, eine HBr-Abspaltung kann wegen des fehlenden Wasserstoff-Atoms in ortho-Position nicht stattfinden. Trotz weniger Möglichkeiten zur Cyclisierung als bei Br8DE entstehen in jedem Bromierungsgrad im Verhältnis mehr PBDF. Eine Hydrodebromierung unter Austausch von Brom durch Wasserstoff liefert Br9DE. Bei einer S<sub>N</sub>-Reaktion in ortho-Position ist von diesem Br9DE ausgehend zusätzlich zur Br<sub>2</sub>-Abspaltung eine HBr-Abspaltung und somit die Bildung von Br7DF bzw. Br8DF möglich.

### III.5.1.6 UV-Bestrahlung von TBBPA

Die UV-Spektren von TBBPA in Methanol bzw. Heptan besitzen eine große Ähnlichkeit. Wie man in Abbildung 44 erkennen kann, liegt das Extinktionsmaximum in beiden Spektren bei 207 nm. Die Konzentrationen beider Messungen sind vergleichbar (in Methanol: 6,32 mg/L,

in Heptan: 6,52 mg/L), dennoch ist die Intensität von TBBPA in Heptan größer. Dies liegt an dem höheren Extinktionskoeffizienten von TBBPA in Heptan, er liegt mit 68100 etwa 16 % über TBBPA in Methanol. Neben den Extinktionskoeffizienten unterscheiden sich die beiden Spektren vor allem in Bezug auf das Nebenmaximum. In Heptan besitzt TBBPA eine deutlichere Aufspaltung der beiden Nebenmaxima bei 283 und 291 nm.

Das Extinktionsmaximum von TBBPA in Methanol strebt von anfangs 207 nm im Laufe der UV-Bestrahlung langsam gegen niedrigere Wellenlängen. Auch die Spektrform nähert sich keineswegs dem Bisphenol A, d.h. es findet beim photolytischen Abbau von TBBPA wohl nicht nur Debromierung zum BPA statt, es entstehen auch andere Nebenprodukte, deren Absorptionsspektren das Spektrum dominieren. Ein genauerer Vergleich von TBBPA in Methanol und Heptan erfolgt in Das Extinktionsmaximum von TBBPA in Methanol strebt von anfangs 207 nm im Laufe der UV-Bestrahlung langsam gegen niedrigere Wellenlängen. Auch die Spektrform nähert sich keineswegs dem Bisphenol A, d.h. es findet beim photolytischen Abbau von TBBPA wohl nicht nur Debromierung zum BPA statt, es entstehen auch andere Nebenprodukte, deren Absorptionsspektren das Spektrum dominieren.



**Abbildung 44: UV-Spektren von TBBPA in Methanol (links) und Heptan (rechts)**

TBBPA löst sich sowohl in Methanol als auch in n-Heptan recht gut. In n-Heptan schreitet der photolytische Abbau von TBBPA rascher voran als in Methanol, dies verdeutlicht auch Abbildung 45. Das Extinktionsmaximum von TBBPA verschiebt sich in n-Heptan früher zu niedrigeren Wellenlängen hin als in Methanol.

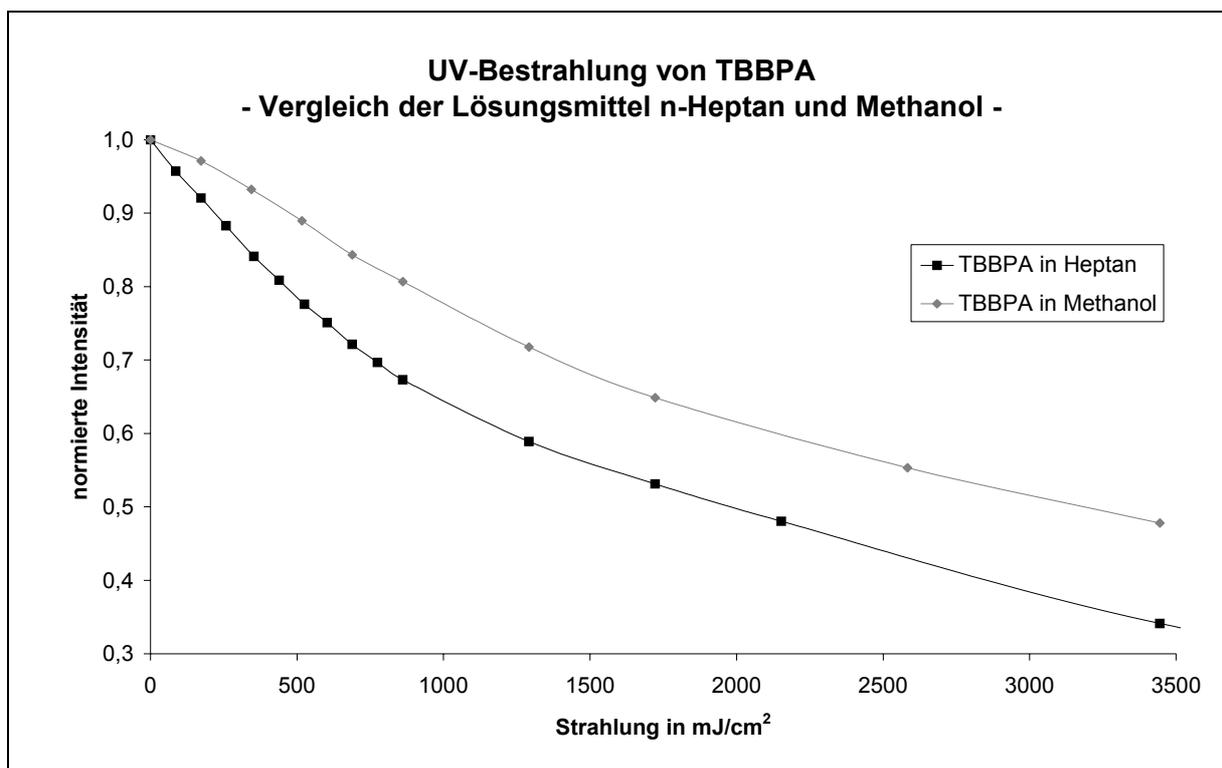
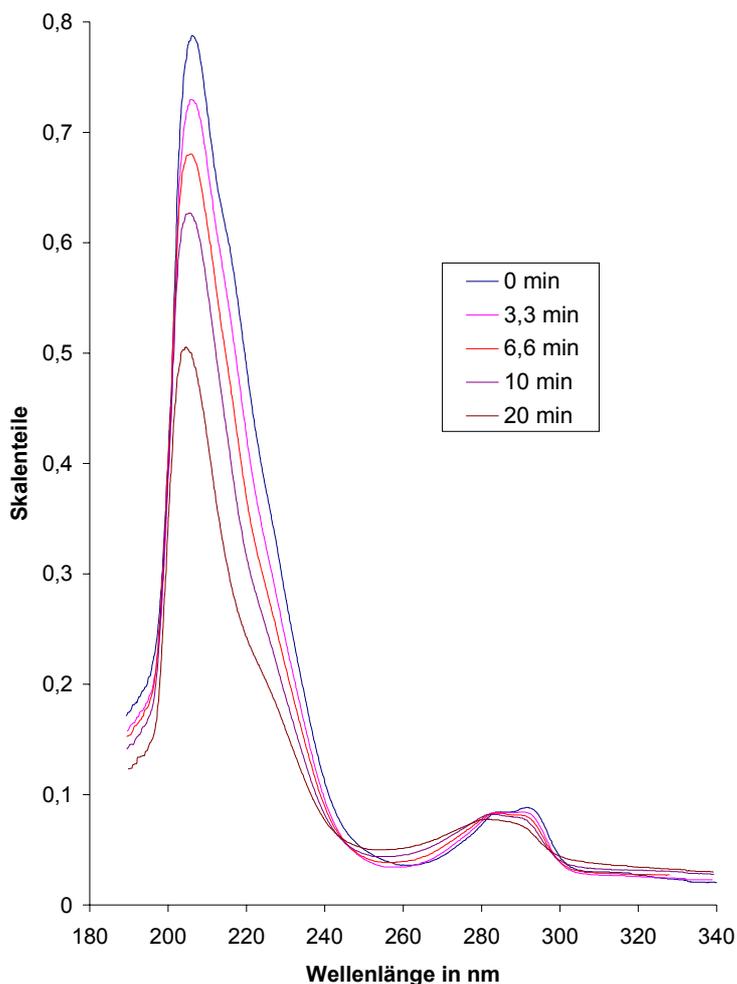


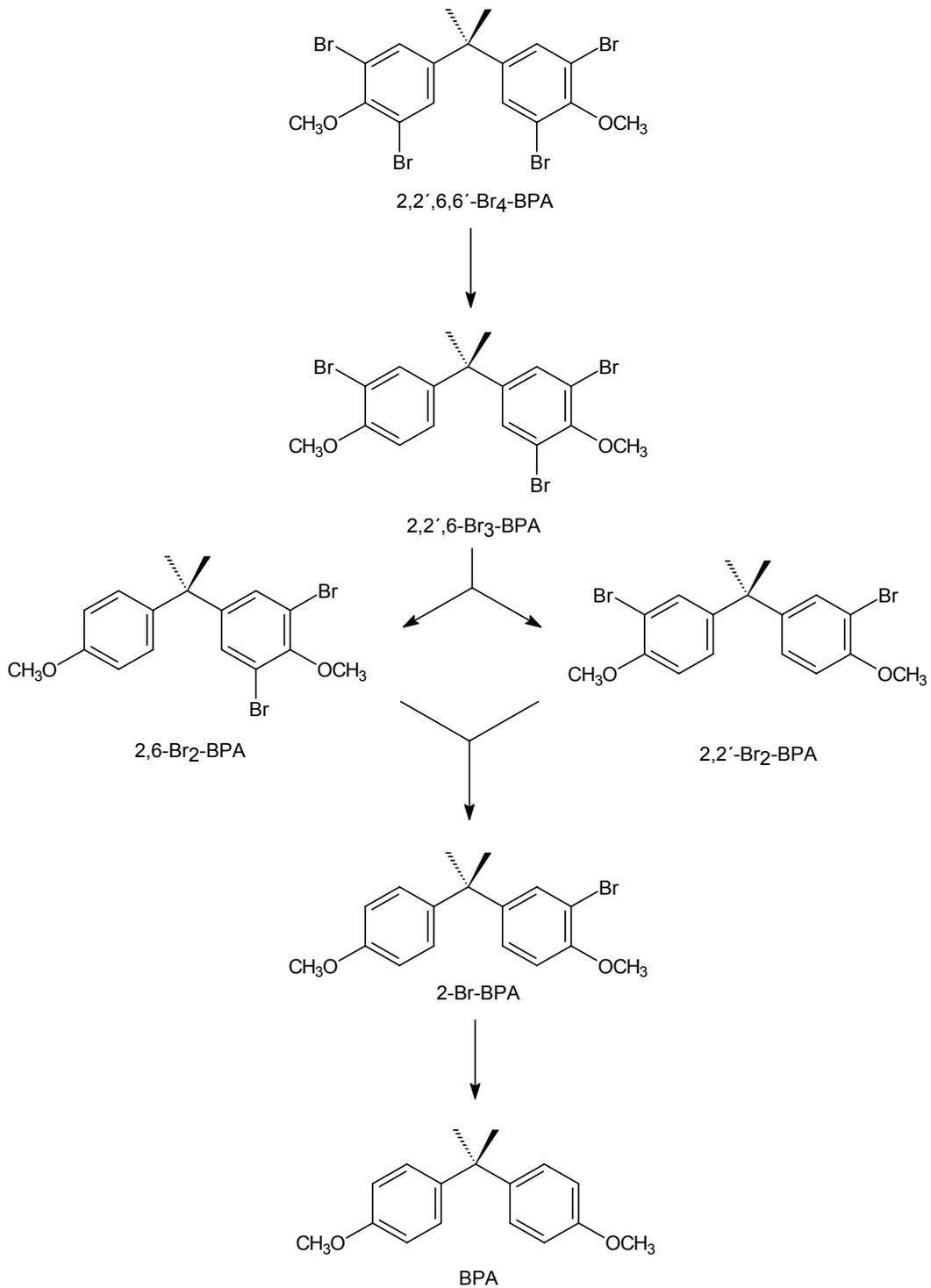
Abbildung 45: Photolyse von TBBPA in Methanol und in n-Heptan

### UV-Bestrahlung von TBBPA in Methanol



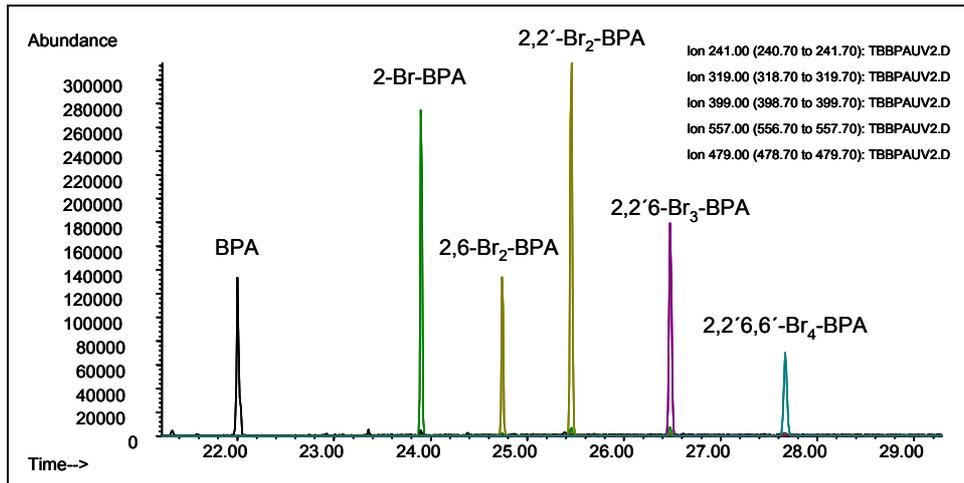
**Abbildung 46: Übereinandergelegte UV-Spektren aus der Photolyse von TBBPA in Methanol**

Bei der massenspektroskopischen Verfolgung der Photolyse von TBBPA konnte als Hauptweg die Hydrodebromierung, der sukzessive Austausch der Bromatome gegen Wasserstoff, bis zum unsubstituierten Bisphenol A festgestellt werden. In geringerem Umfang traten Hydroxylierungen und Spaltungsreaktionen an der Isopropylidenbrücke auf, die zu niederbromierten Allylphenolen, Isopropylphenolen und weiteren phenolischen Abbauprodukten führten.



**Abbildung 47: Photolyse von Tetrabrombisphenol A - Schematische Darstellung der Hydrodehalogenierungsprodukte**

BPA: Bisphenol A, 2-Br-BPA: 2-Brombisphenol A, 2,2'-Br<sub>2</sub>-BPA: 2,2'-Dibrombisphenol A, 2,2',6-Br<sub>3</sub>-BPA: 2,2',6-Tribrombisphenol A, 2,2',6,6'-Br<sub>4</sub>-BPA: 2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A



**Abbildung 48: Photolyse von Tetrabrombisphenol A – Massenspuren-Overlay der derivatisierten Debromierungsprodukte nach 30-minütiger Bestrahlung in Methanol**

BPA: Bisphenol A, 2-Br-BPA: 2-Brombisphenol A, 2,2'-Br<sub>2</sub>-BPA: 2,2'-Dibrombisphenol A, 2,2',6-Br<sub>3</sub>-BPA: 2,2',6-Tribrombisphenol A, 2,2',6,6'-Br<sub>4</sub>-BPA: 2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol

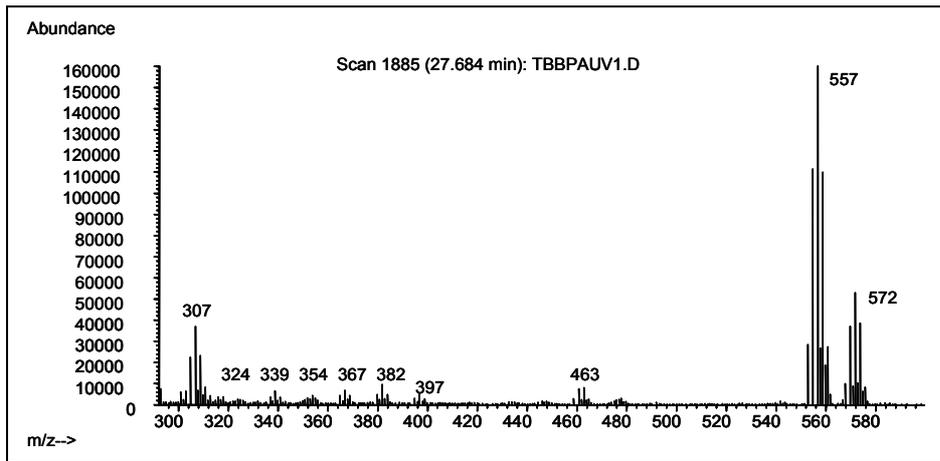


Abbildung 49: Massenspektrum von 2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A

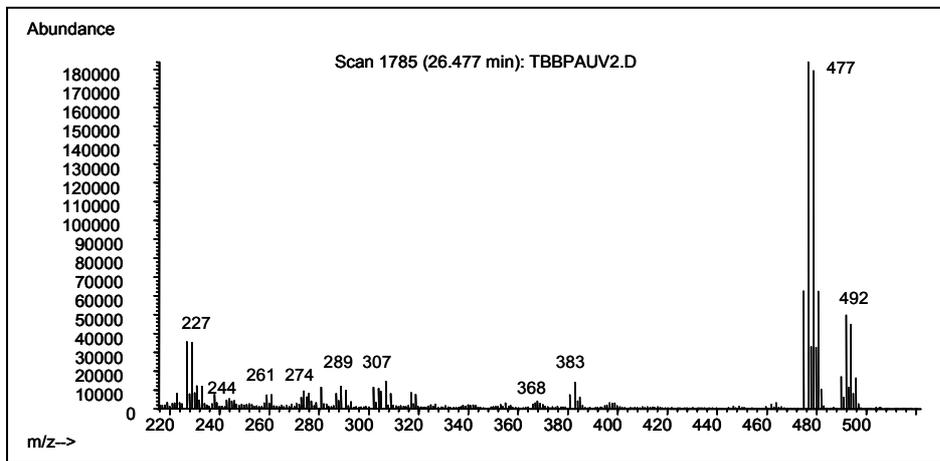


Abbildung 50. Massenspektrum von 2,2',6-Tribrombisphenol A

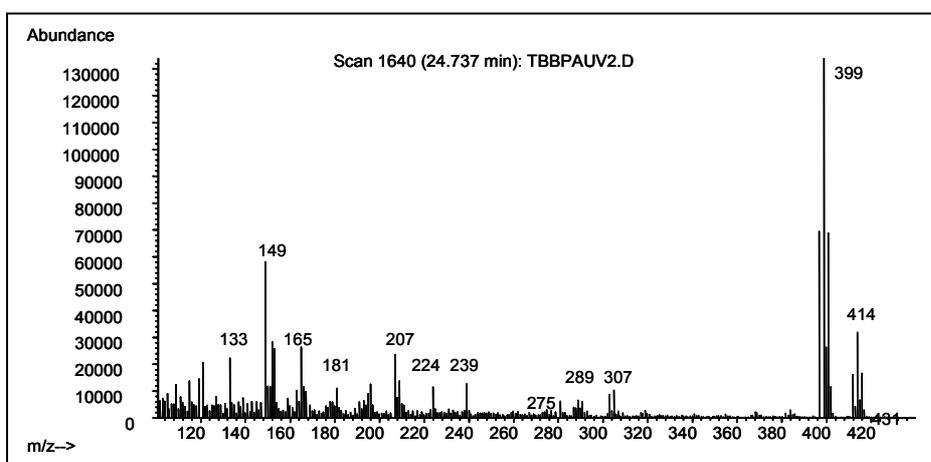
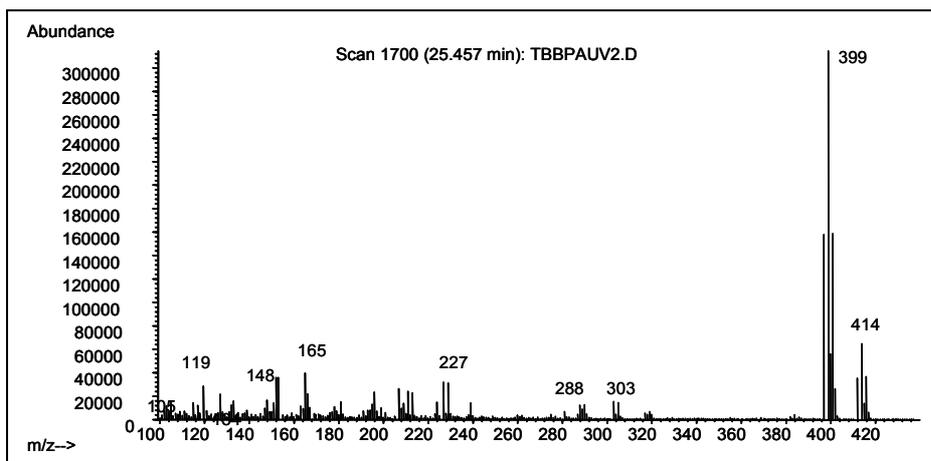


Abbildung 51: Massenspektren von 2,2'-Dibrombisphenol A (oben) und 2,6-Dibrombisphenol A

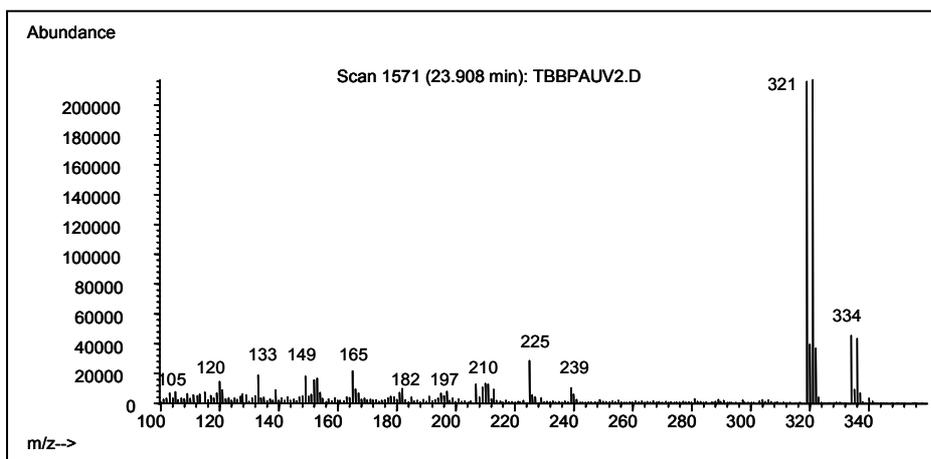
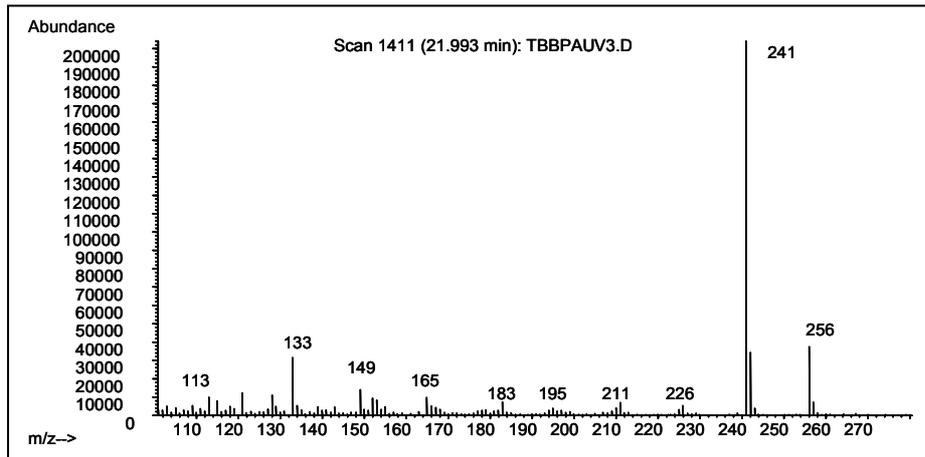


Abbildung 52: Massenspektrum vom 2-Brombisphenol A



**Abbildung 53: Massenspektrum von Bisphenol A**

### III.5.1.7 Zusammenfassung zu den photochemischen Abbauntersuchungen

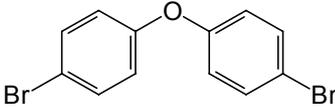
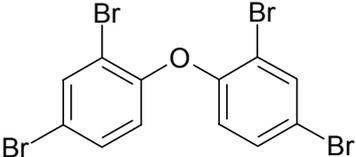
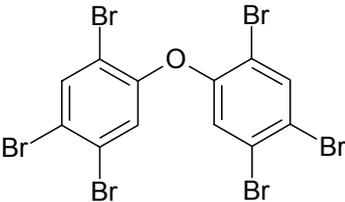
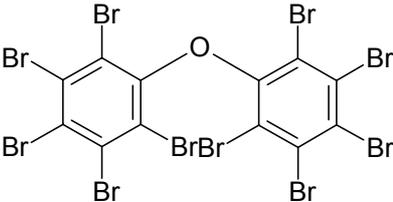
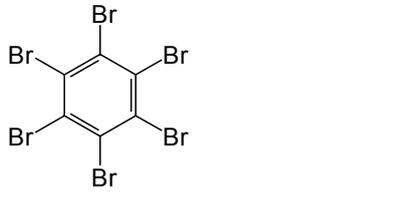
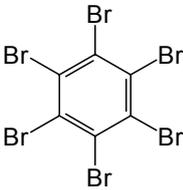
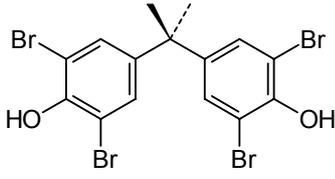
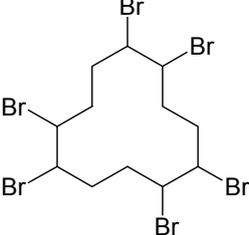
Die Untersuchungen zeigen, dass die polybromierten Flammschutzmittel prinzipiell durch UV-Bestrahlung sehr leicht abbaubar sind. Bei den polybromierten Diphenylethern traten zusätzlich Ringschlussreaktionen zu polybromierten Dibenzofuranen auf. Als Hauptmechanismus der Photolyse stellte sich zumindest bei den angewendeten Reaktionsbedingungen die Hydrodebromierung, der sukzessive Austausch der Bromatome gegen Wasserstoff heraus. Zu beachten ist, dass die Versuche wegen der schlechten Wasserlöslichkeit der Verbindungen alle in organischen Lösemitteln durchgeführt wurden, die Ergebnisse also allenfalls Ansätze für eine Beurteilung des Verhaltens der Substanzen unter realen Umweltbedingungen geben können.

### III.5.2 Thermischer Abbau

Das thermische Abbauverhalten und das Transportverhalten ausgewählter polybromierter Flammschutzmittel wurde im Temperaturbereich von 250 °C bis 500 °C untersucht. Dieser Temperaturbereich tritt unter anderem auch in der Abkühlzone von Müllverbrennungsanlagen (MVA) auf. Die durchgeführten Versuche gliedern sich in Pyrolyseversuche und Transportversuche. Die Analytik erfolgte mittels Gaschromatographie mit direkt gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS) im SIM- bzw. Scan-Modus nach erfolgter interner und externer Kalibrierung über Doppelbestimmungen.

Aus der großen Gruppe der polybromierten Flammschutzmittel wurden die in Tabelle 20 aufgeführten Verbindungen ausgewählt und im Hinblick auf ihr thermisches Abbauverhalten und ihr Transportverhalten im Temperaturbereich 250 – 500 °C untersucht. Die Auswahl der eingesetzten polybromierten FSM erfolgte nach verschiedenen Kriterien, die im Folgenden erläutert werden sollen. TBBPA ist das weltweit am meisten produzierte und eingesetzte reaktive FSM. Von den in der Industrie eingesetzten technischen PBDE-Mischungen standen OcBDE und DeBDE zur Verfügung. BDE-15 ist als Modellsubstanz gut geeignet, da bei der Pyrolyse wenige und definierte Produkte zu erwarten sind. BDE-47 ist ein Hauptbestandteil der technischen Mischung PeBDE. BDE-153 ist Bestandteil der technischen Mischungen PeBDE und OcBDE. Außerdem sind diese Kongenere in vielen biotischen und abiotischen Proben aus nahezu allen Umweltkompartimenten anzutreffen. HBCD wurde als Vertreter der cyclischen aliphatischen polybromierten FSM ausgewählt. Über das thermische Verhalten von Hexabrombenzol im Allgemeinen ist bislang nichts bekannt, vor allem wohl aufgrund seines begrenzten Einsatzes als FSM.

**Tabelle 20: Bei den thermischen Versuchen eingesetzte Flammschutzmittel**

Systematischer Name	Struktur	Reinheit	Hersteller
4,4'-Dibrom-diphenylether, BDE-15		99 %	Aldrich-Chemie GmbH & Co KG, Steinheim, D
2,2',4,4'-Tetra-bromdiphenylether, BDE-47			Synthetisch hergestellt**
2,2',4,4',5,5'-Hexa-bromdiphenylether, BDE-153			Synthetisch hergestellt**
Octabromdiphenylether, OcBDE		Techn. Misch.*	LGC Promochem GmbH, Wesel, D
Decabrom-diphenylether, BDE 209		97 %	Aldrich-Chemie GmbH & Co KG, Steinheim, D
Hexabrombenzol, HBB		98 %	Aldrich-Chemie GmbH & Co KG, Steinheim, D
Tetrabrombisphenol A, TBBPA		97 %	Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, USA
1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclo-dodecan, HBCD		95 %	Aldrich-Chemie GmbH & Co KG, Steinheim, D

Bei einigen Versuchen zum thermischen Abbau polybromierter Flammschutzmittel wurden Kupfer und andere Zuschlagstoffe in katalytischen Mengen zugesetzt (siehe Tabelle 21), um deren Einfluss auf den Abbau der eingesetzten polybromierten FSM und/oder die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte zu untersuchen. Cu katalysiert die thermische

Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und –furanen<sup>110</sup>. Die Versuche sollten klären, ob es auch hier zu einer Kupfer-katalysierten Bildung von PBDD und PBDF kommt.

Cu wird als elektrischer Leiter in Elektrik- und Elektronikbauteilen eingesetzt. An der Luft bildet sich auf metallischem Kupfer eine Oxidschicht aus Kupfer(II)oxid, CuO, aus. CuO bildet sich außerdem bei der Verbrennung von elementarem Cu in Gegenwart von Sauerstoff. Antimon(III)oxid, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wird in Kombination mit DeBDE und OcBDE als Flammschutzmittel verwendet. Bei der Reaktion polybromierter FSM mit Gasen, die bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen, tritt Wasserdampf als Nebenprodukt auf; Wasser ist außerdem in der Luft enthalten. Es ist zu erwarten, dass die ausgewählten Zuschlagstoffe bei der Verbrennung von Elektro- und Elektronikschrott in Müllverbrennungsanlagen zumindest in Spuren auftreten bzw. vorhanden sind. Tetrachlorkohlenstoff, CCl<sub>4</sub>, diente in den Pyrolyseversuchen als Chlorquelle zur Untersuchung des Halogenaustauschverhaltens bei einer Temperatur von 500 °C.

**Tabelle 21: Zuschlagstoffe für die thermischen Untersuchungen**

Substanz	Reinheit	Beschreibung	Hersteller
Cu	99,5 %	Fein gepulvert, reinst, Korngröße < 63 µm	Merck KgaA, Darmstadt, D
CuO	98 %	Pulver, Korngröße < 5 µm	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥99 %	Pro analysi	Merck KgaA, Darmstadt, D
CCl <sub>4</sub>	≥99,5 % (GC)	Puriss.	Fluka Chemie AG, Buchs, CH
H <sub>2</sub> O <sub>bidest.</sub>		Aus hauseigener Reinst- wasseranlage	

Das thermische Abbauverhalten der PBDE-Kongenere BDE-15, BDE-47 und BDE-153 sowie von Hexabrombenzol (HBB) wurde in einem Temperaturbereich von 250 – 500 °C in Ampullenexperimenten untersucht. Dazu wurden einzelne Versuche bei 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C und 500 °C durchgeführt. Bei den Versuchen mit BDE-15 und HBB wurden jeweils 50 µg Substanz eingesetzt. Bei den Versuchen mit BDE-47 und BDE-153 handelte es sich um qualitative Untersuchungen. Die eingesetzte Substanzmenge wurde hier nicht exakt eingewogen.

### III.5.2.1.1 Thermischer Abbau von BDE-15

BDE-15 (4,4'-DiBDE) ist aufgrund seines niedrigen Bromierungsgrades als Modellsubstanz gut geeignet, da bei der Pyrolyse wenige Produkte zu erwarten sind, die über gaschromatographische Retentionszeiten und zugehörige Massenspektren eindeutig zugeordnet werden können. Beim thermischen Abbau wurden die folgenden Reaktionen erwartet: Hydrodebromierung, Dehydrierung sowie Hydroxylierung gefolgt von Dehydrierung. Das Reaktionsschema in Abbildung 54 zeigt mögliche thermische Abbaureaktionen von BDE-15 und die erwarteten Produkte.

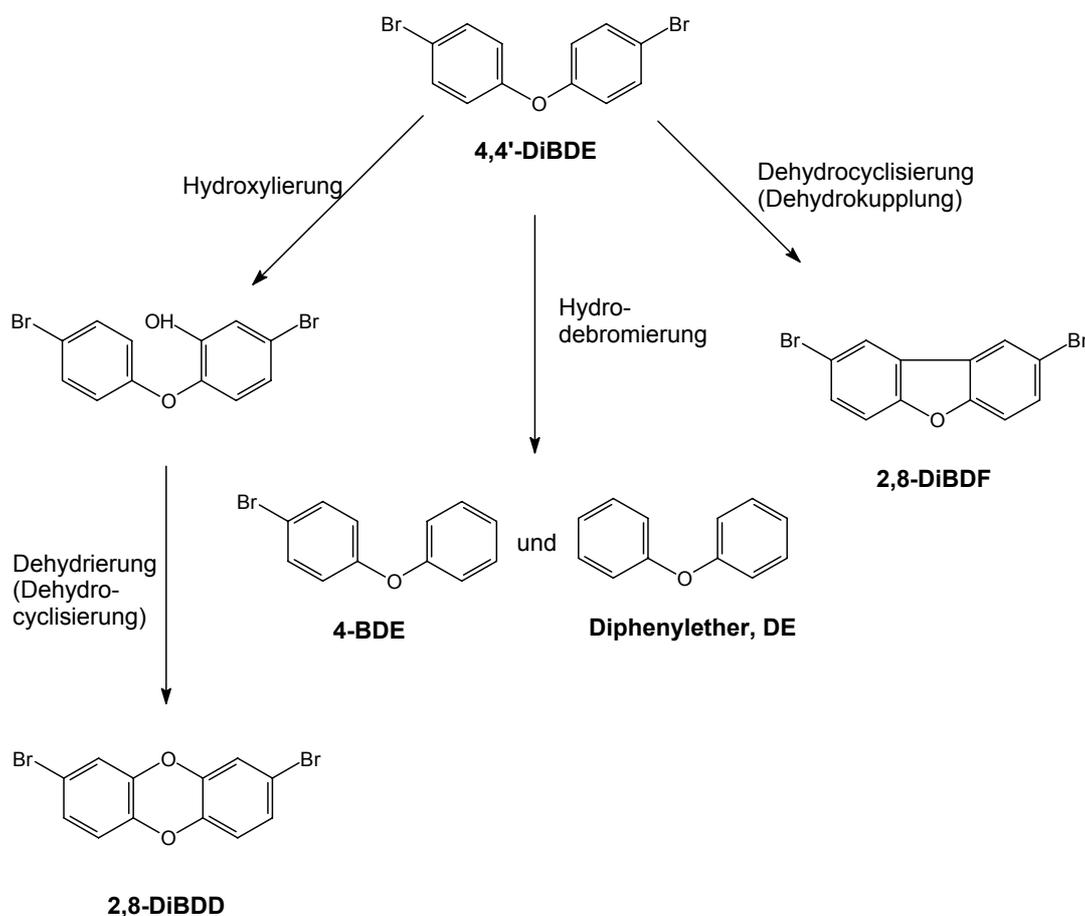
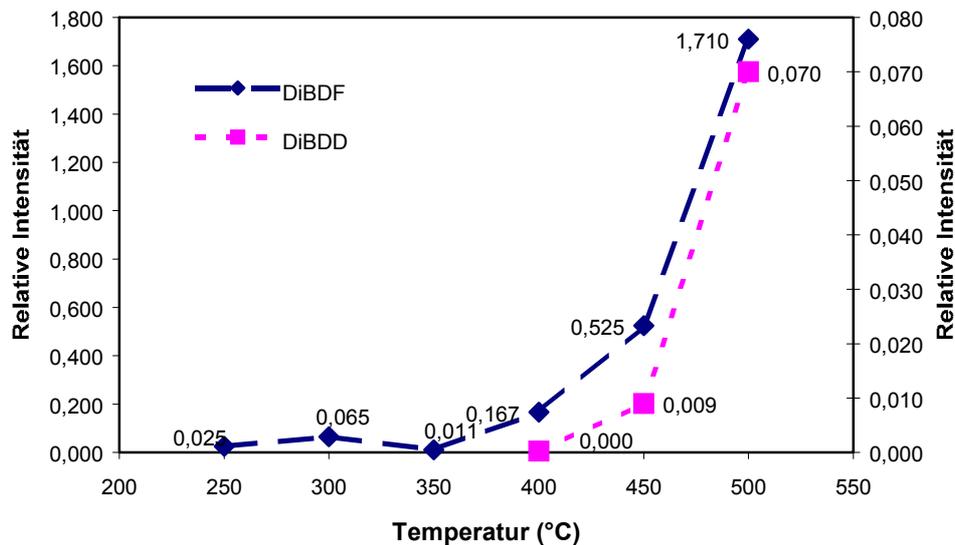


Abbildung 54: BDE-15 - Mögliche thermische Abbaureaktionen und Pyrolyseprodukte.

Die Proben aus den Pyrolyseversuchen wurden nach der Aufarbeitung mittels GC/MS im SIM-Modus gemessen. Detektiert wurden die Massen/Ladungsverhältnisse  $m/z$  der Molekulationen von Dibromdibenzodioxin (DiBDD, 340, 342), Dibromdibenzofuran (DiBDF, 324, 326), Dibromdiphenylether (DiBDE, 326, 328), Monobromdiphenylether (MonoBDE, 248, 250) sowie Diphenylether (DE, 170).

Nachweisbar waren nur DiBDD und das in größerem Ausmaß gebildete DiBDF. Der Schwerpunkt der Untersuchungen von BDE-15 lag in der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Furan- und Dioxin-Bildung (siehe Abbildung 55). Die Bildung von DiBDF,

die lediglich eine Dehydrokupplung erfordert, setzte merklich bei ca. 250 °C ein. DiBDD, das erst bei der Dehydrocyclisierung eines direkten Vorläufermoleküls (4,4'-Dibrom-2-hydroxydiphenylether gebildet wird – die Bildung des Dibenzodioxinsderivats verläuft also im Vergleich zum „einstufigen“ Dibenzofuranderivat „zweistufig“- konnte erst im Temperaturbereich > 400 °C detektiert werden. Hydrodebromierungsreaktionen konnten bei der Thermolyse von BDE-15 unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht festgestellt werden.

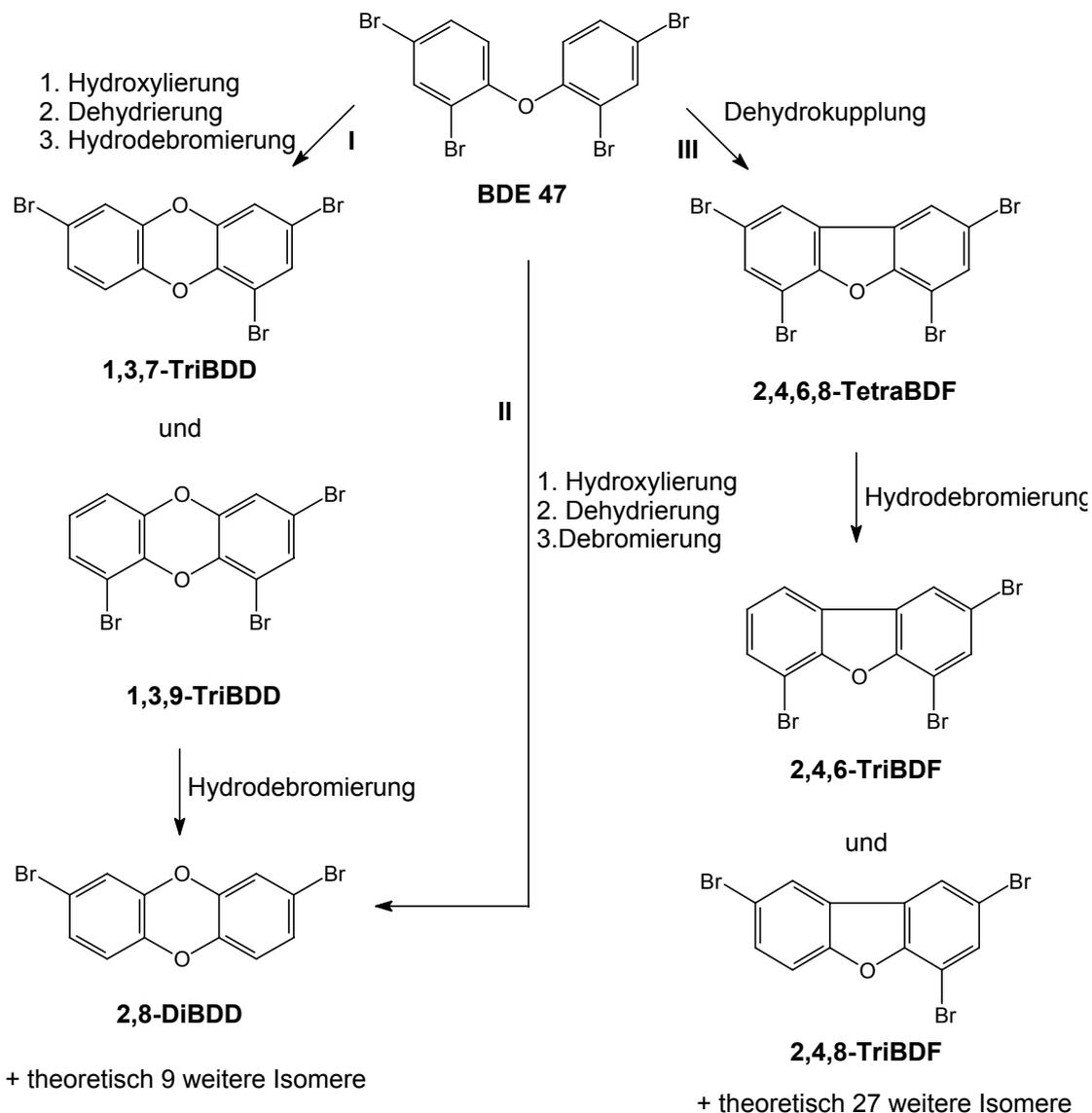


**Abbildung 55: BDE-15 -- Temperaturabhängigkeit der Bildung von DiBDF und DiBDD**

### III.5.2.1.2 Thermischer Abbau von BDE-47

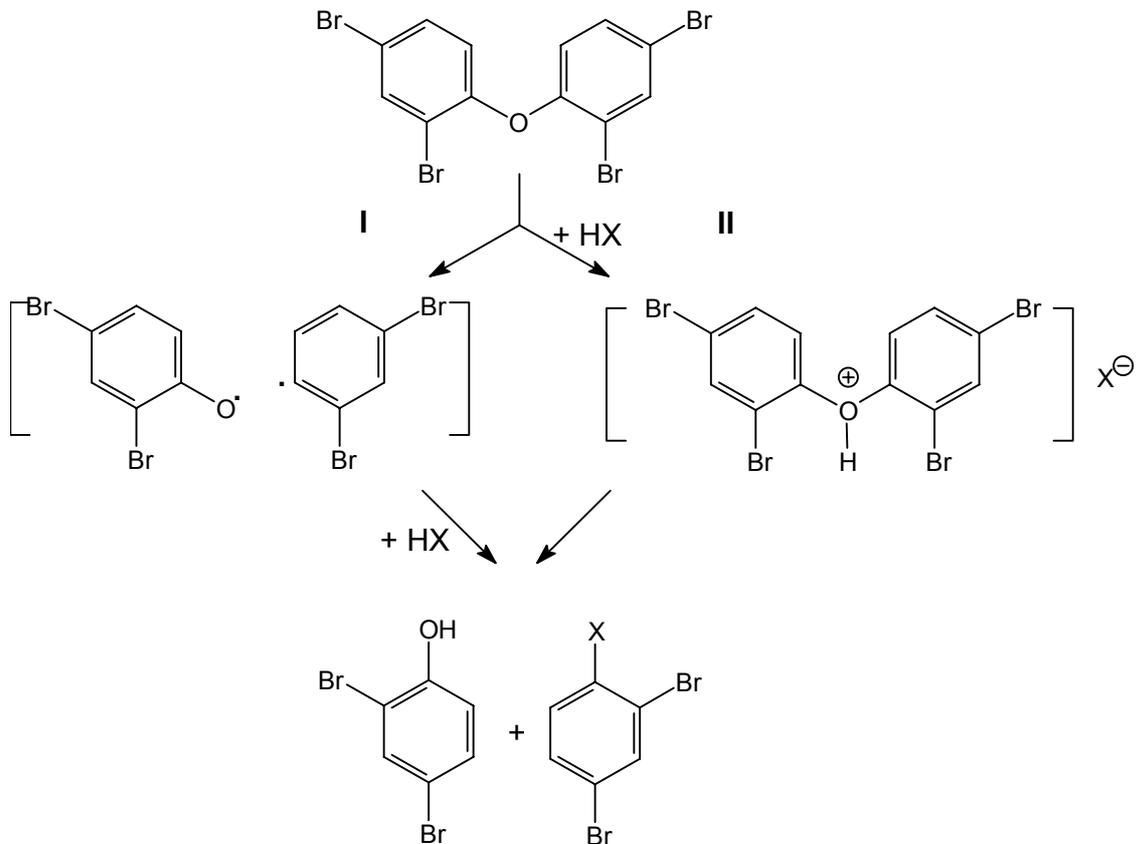
Bei der massenspektroskopischen Verfolgung der Thermolyse von BDE-47 wurden die Probenextrakte im Scan-Modus gemessen, um die einzelnen gebildeten Verbindungen anhand ihrer Retentionszeiten und Massenspektren identifizieren zu können. Dabei konnten neben DiBDD, TriBDD, TriBDF und TetraBDF auch durch Spaltung der Diphenyletherbrücke gebildete Verbindungen wie Br<sub>2</sub>-Phenol, Br<sub>3</sub>-Benzol und Br<sub>4</sub>-Benzol, durch Hydrodebromierung gebildete TriBDE und durch Halogenaustauschreaktionen gebildetes Br<sub>2</sub>Cl-Benzol und Br<sub>3</sub>Cl-DE nachgewiesen werden. Die Massenspektren der Verbindungen sind am Ende des Kapitels beigefügt. Anschließend wurden die Massen-/Ladungsverhältnisse m/z der Molekülionen der oben angegebenen Verbindungen im SIM-Modus detektiert.

Die Bildungswege der angegebenen Dioxine und Furane sind in Abbildung 56 dargestellt; Abbildung 57 zeigt die Bildung von Br<sub>2</sub>-Phenol und der halogenierten Benzole aus BDE 47 und Abbildung 58 die TriBDE- und Br<sub>3</sub>Cl-DE-Bildung aus BDE 47.



**Abbildung 56: Schematische Darstellung der Bildung von polybromierten Dibenzofuranen und Dibenzodioxinen bei der Thermolyse von BDE-47**

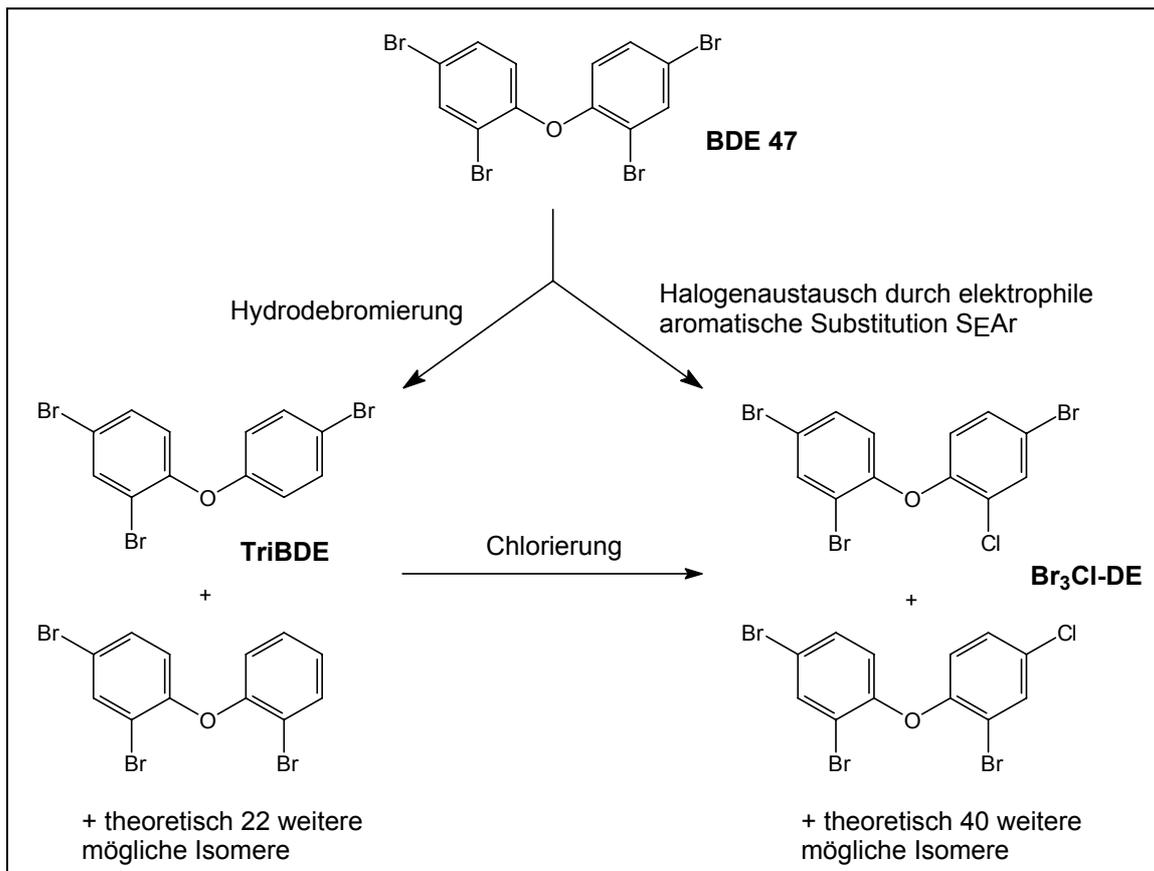
TriBDD entsteht aus BDE 47 durch Hydroxylierung/Dehydrierung und anschließende Hydrodebromierung (Abbildung 56, Reaktionsweg I). DiBDD wird durch Hydroxylierung/Dehydrierung und anschließende Debromierung direkt aus BDE 47 gebildet (Reaktionsweg II), und/oder es entsteht aus zuvor gebildetem TriBDD durch Hydrodebromierung. TriBDF bildet sich durch Hydrodebromierung aus zuvor gebildetem TetraBDF (Reaktionsweg III).



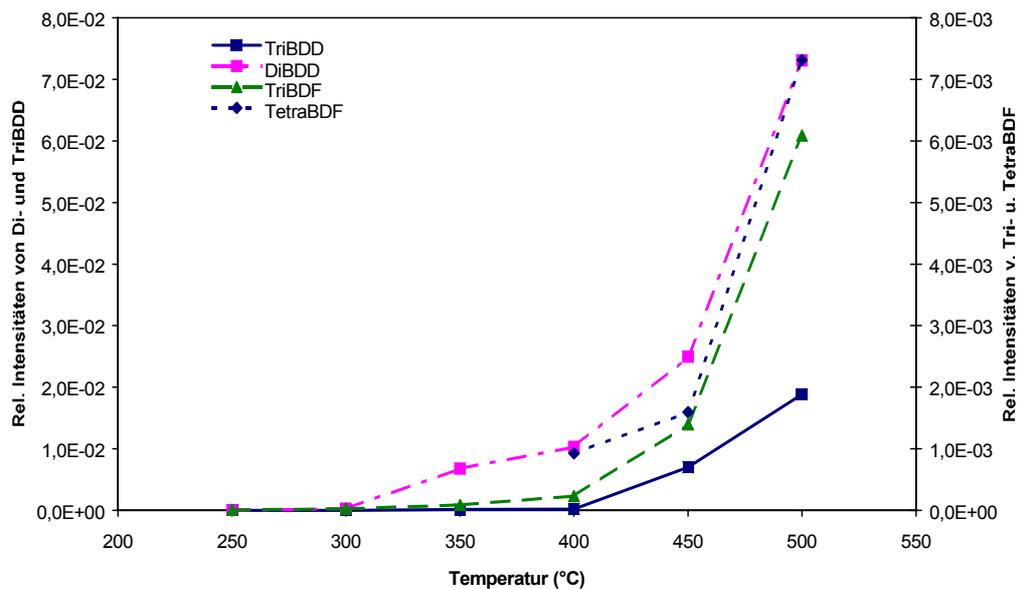
**Abbildung 57: Mögliche Bildungswege der halogenierten Benzole und Phenole aus TetraBDE (X = Br, Cl)**

Die Bildung von Halogenbenzolen und Halogenphenolen setzt die Spaltung der Diphenyletherbrückenfunktion voraus. Beide in Abbildung 57 dargestellten Reaktionswege sind bei den gegebenen Reaktionsbedingungen theoretisch möglich. Das angreifende Teilchen ist in beiden Fällen HX (X = Cl oder Br). Reaktionsweg I geht von einer homolytischen Bindungsspaltung der Etherbrücke aus. Durch Rekombination der entstandenen Phenyl- und Phenoxyradikale mit H•- oder X•-Radikalen entstehen Phenole und Benzole. Auf dem Reaktionsweg II kommt es zunächst zu einer Protonierung der Etherfunktion. Durch nucleophilen Angriff von X<sup>-</sup> entstehen wiederum die Phenole und Benzole.

In Abbildung 59 ist die Temperaturabhängigkeit der Furan-/Dioxin-Bildung bei der Thermolyse von BDE 47 dargestellt. DiBDD, TriBDD und TriBDF konnten schon bei 250 °C nachgewiesen werden. Gut erkennbar ist der kontinuierliche Anstieg (ähnlicher Kurvenverlauf) der relativen Intensitäten (bezogen auf die Intensität von TetraBDE) aller untersuchten Dioxine und Furane. Da TetraBDF erst oberhalb 400 °C nachweisbar ist, liegt die Vermutung nahe, dass ein Großteil des gebildeten TetraBDF unterhalb dieser Temperatur zu TriBDF weiterreagiert. Die relative Intensität von DiBDD ist bei jeder Temperatur größer als die des TriBDD. Vermutlich ist dies auf eine Bevorzugung der Dioxinbildung durch Debromierung (Abbildung 56 Reaktionsweg II) gegenüber der Hydrodebromierung (Abbildung 56, Reaktionsweg I) zurückzuführen.

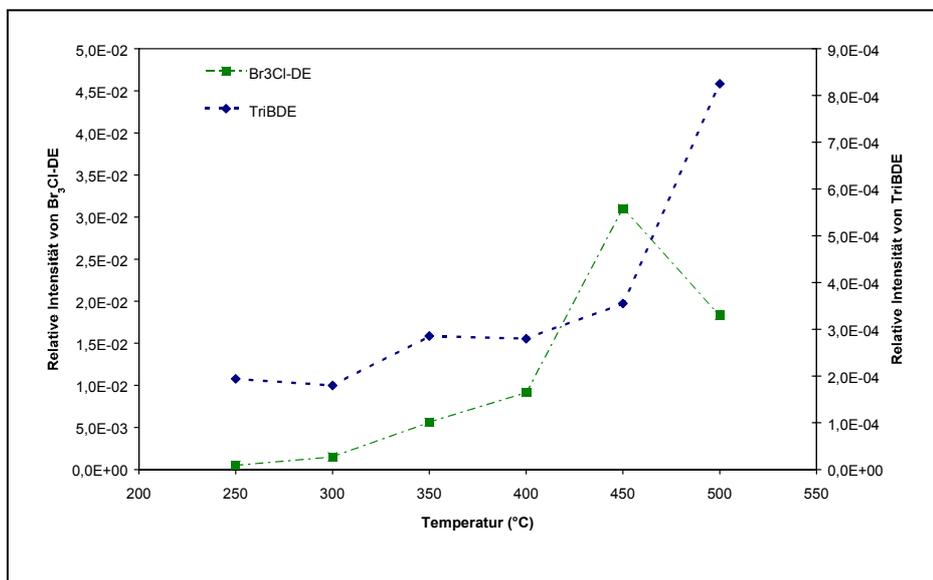


**Abbildung 58: Mögliche Bildungswege der Diphenylether TriBDE und Br<sub>3</sub>Cl-DE aus TetraBDE**



**Abbildung 59: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Furanen und Dioxinen aus BDE 47 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47)**

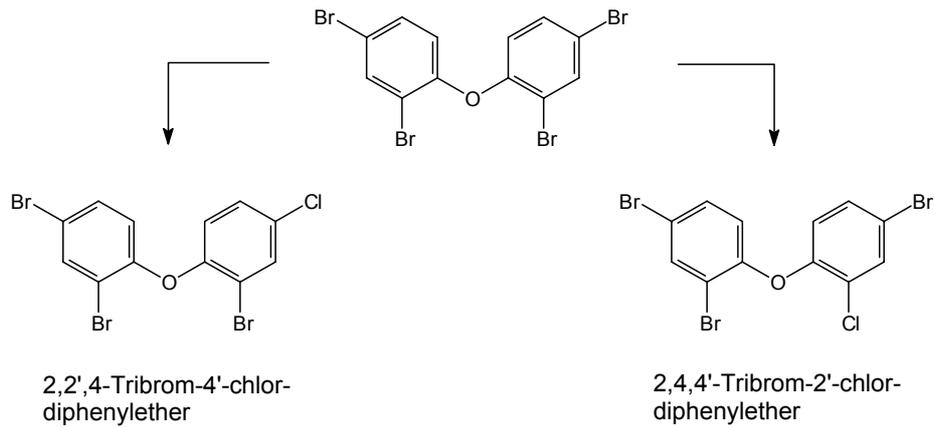
Die relativen Intensitäten der Furane sind durchweg um eine Zehnerpotenz geringer als die der Dioxine. BDE-47 verhält sich hinsichtlich des Verhältnisses der Dioxin-/Furan-Bildung im Vergleich zu BDE-15 genau entgegengesetzt.



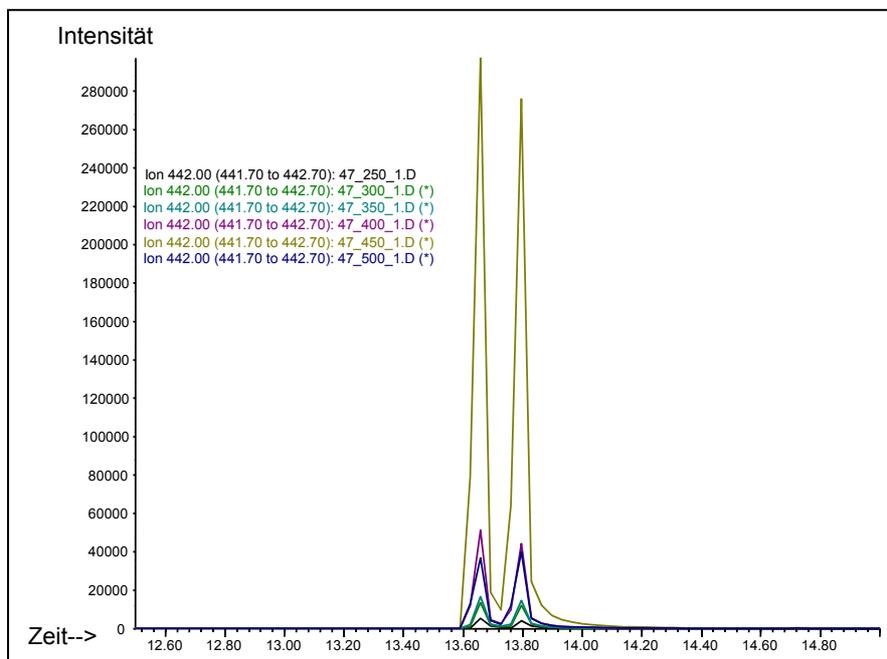
**Abbildung 60: Temperaturabhängigkeit der Bildung von TriBDE und Br<sub>3</sub>CI-DE aus BDE 47 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47)**

Die Temperaturabhängigkeit der Bildung von TriBDE und Br<sub>3</sub>CI-DE ist in Abbildung 60 dargestellt. TriBDE zeigt einen kontinuierlichen Anstieg der relativen Intensitäten mit zunehmender Temperatur, während die relative Intensität von Br<sub>3</sub>CI-DE ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 450 °C aufweist und bei höheren Temperaturen wieder geringer wird. Die relativen Intensitäten von TriBDE sind um zwei Zehnerpotenzen geringer als die des Br<sub>3</sub>CI-BDE. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich Br<sub>3</sub>CI-DE nicht nur durch Halogenaustausch direkt aus TetraBDE bildet, sondern auch durch Chlorierung des bereits gebildeten TriBDE. Außerdem scheint der Halogenaustausch gegenüber der Hydrodebromierung bevorzugt abzulaufen.

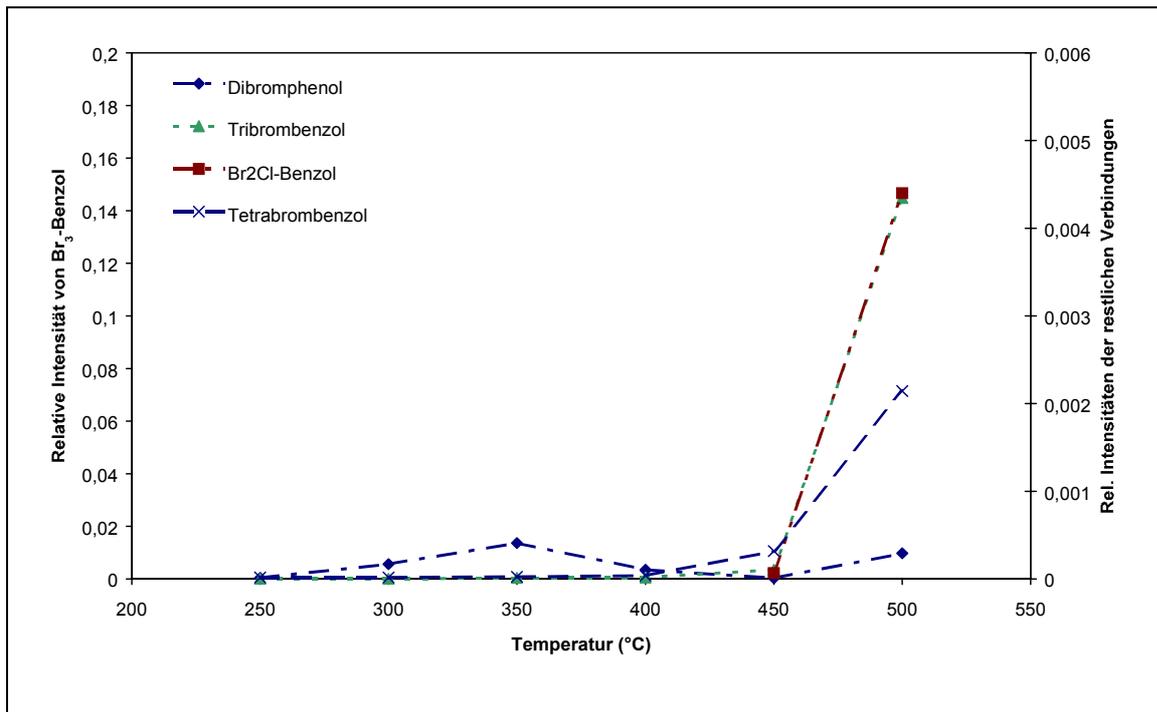
Unter der Voraussetzung, dass der Halogenaustausch selektiv verläuft, ist die Bildung zweier Isomere von Br<sub>3</sub>CI-DE zu erwarten: 2,4,4'-Tribrom-2'-chlor-diphenylether und 2,2',4-Tribrom-4'-chlor-diphenylether (siehe Abbildung 61). Tatsächlich konnten auch nur zwei isomere Tribrom-chlor-diphenylether identifiziert werden.



**Abbildung 61: Bildung der Isomeren von Br<sub>3</sub>Cl-DE durch selektiven Halogenaustausch**



**Abbildung 62: Überlagerte Massenfragmentogramme (Molekülionen, m/z 442) der Isomeren von Br<sub>3</sub>Cl-DE bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen (SIM)**



**Abbildung 63: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Br<sub>2</sub>-Phenol, Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>4</sub>-Benzol und Br<sub>2</sub>Cl-Benzol aus BDE 47 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47)**

Abbildung 63 zeigt den Temperatureinfluss auf die Bildung weiterer Verbindungen. Die relative Intensität von Br<sub>2</sub>-Benzol ist um etwa eine Zehnerpotenz größer als die der übrigen Verbindungen. Br<sub>2</sub>-Phenol zeigt ein ausgeprägtes Intensitätsmaximum bei 300 °C und ein – minimum bei 450 °C. Br<sub>2</sub>Cl-Benzol konnte erst ab 450 °C detektiert werden. Die relativen Intensitäten von Br<sub>4</sub>-Benzol und Br<sub>3</sub>-Benzol zeigen einen exponentiellen Anstieg ab 400 °C. Bei Temperaturen bis 400 °C entsteht als Hauptprodukt Br<sub>2</sub>-Phenol, bei 450 °C ist Br<sub>3</sub>Cl-DE das Hauptprodukt, und bei 500 °C überwiegt Br<sub>3</sub>-Benzol (siehe Abbildung 64/Abbildung 65). Dioxine und Furane werden also durchaus gebildet, jedoch in relativ geringen Ausbeuten. Die Bildung von bromierten Benzolen und Phenolen aus BDE 47 ist gegenüber der Furan- / Dioxinbildung bevorzugt.

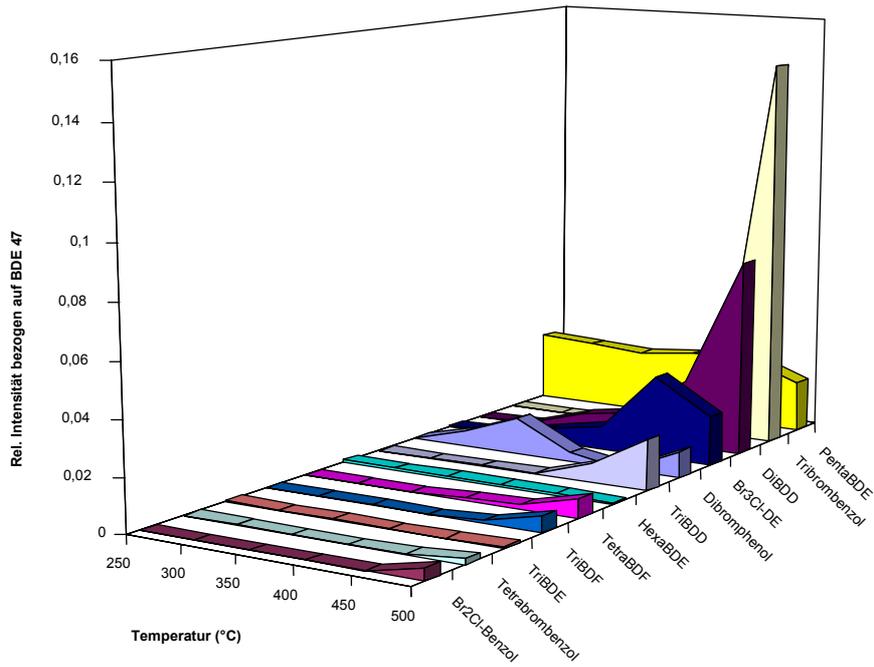


Abbildung 64: Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte von BDE-47 bei verschiedenen Temperaturen

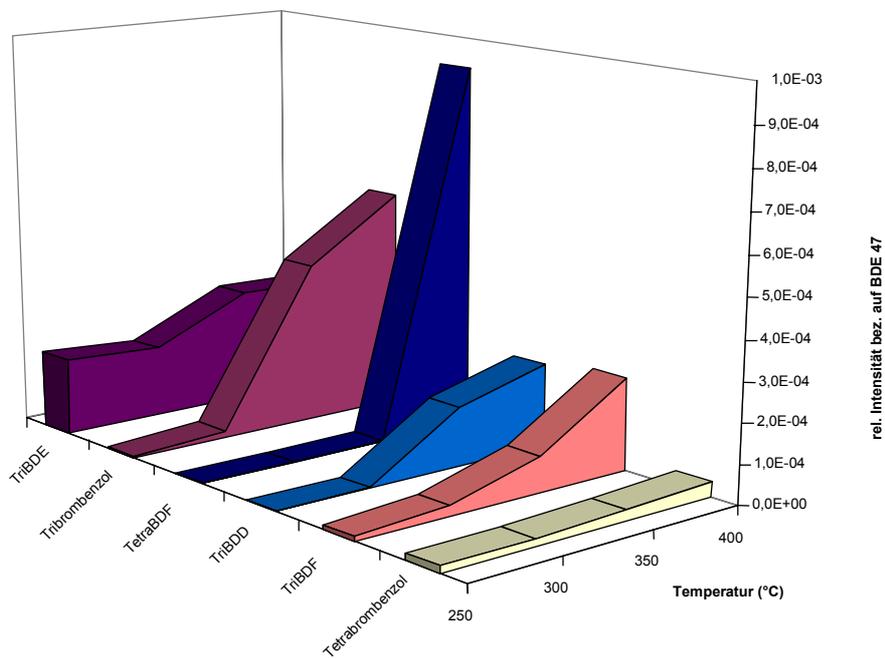
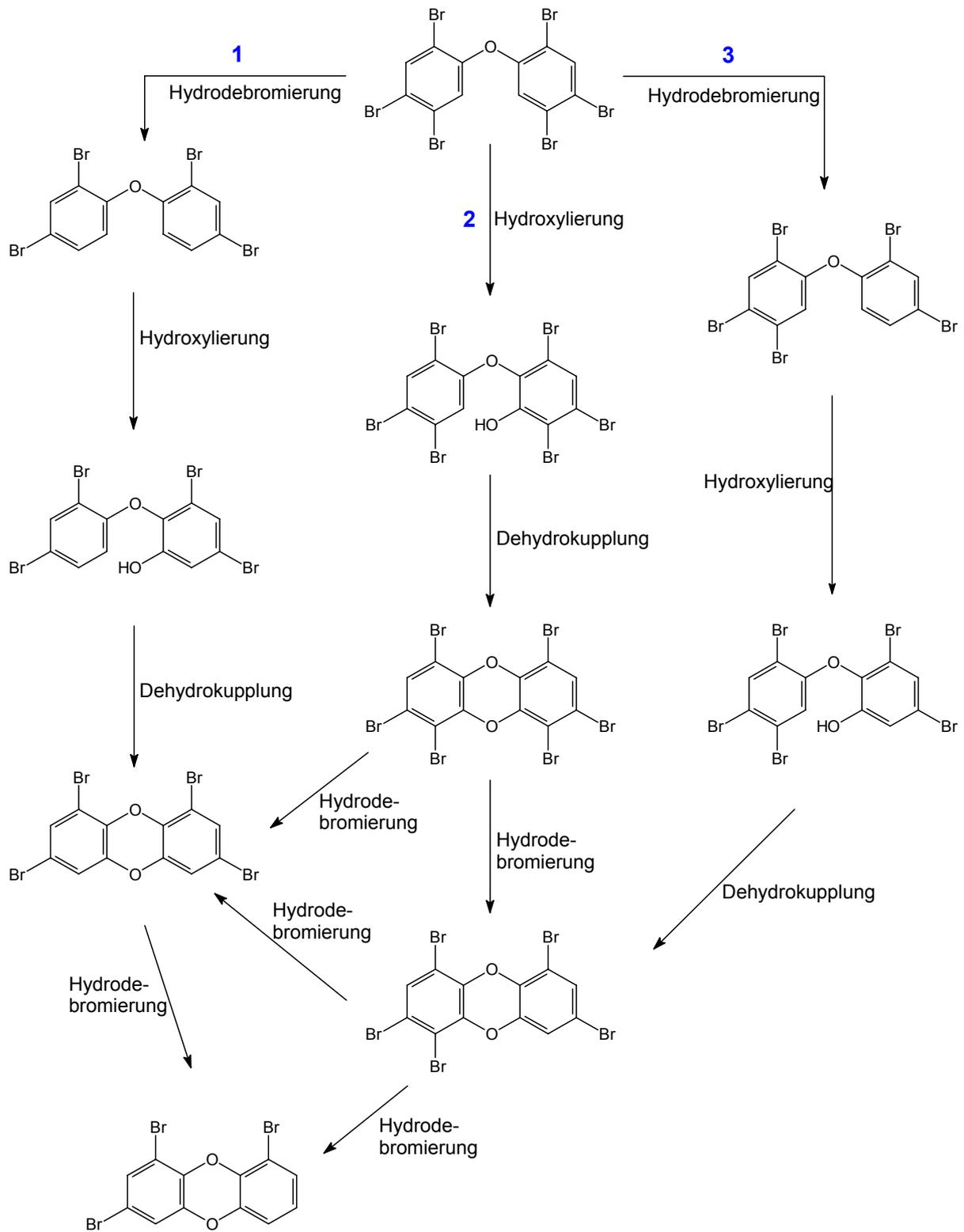


Abbildung 65: Zusammensetzung ausgewählter Pyrolyseprodukte von BDE-47 im Temperaturbereich 250 – 400 °C

### III.5.2.1.3 Thermischer Abbau von BDE-153

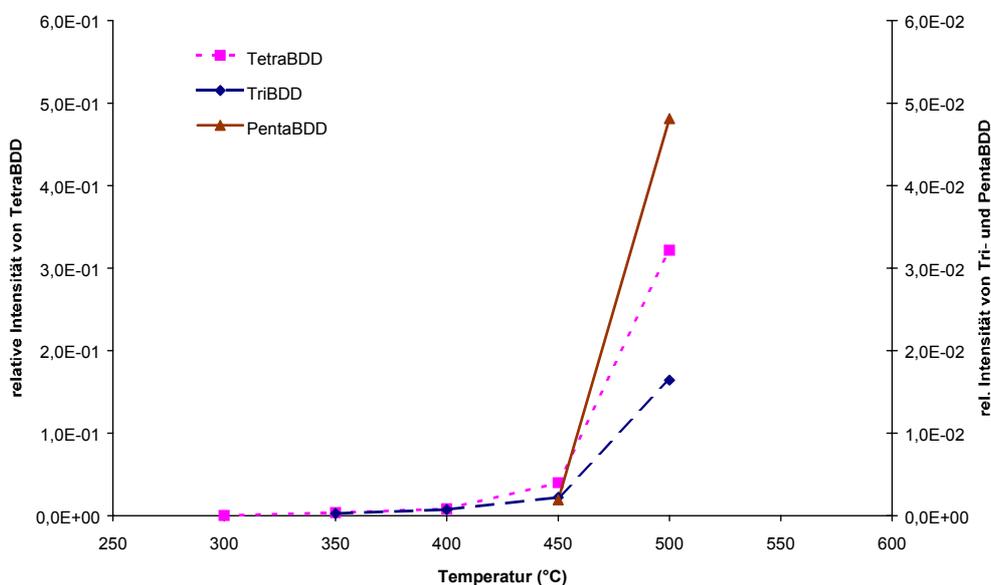
Bei der Pyrolyse von BDE-153 bei verschiedenen Temperaturen wurden die folgenden Verbindungen gebildet TriBDD (ein Isomer), TetraBDD (ein Isomer) und PentaBDD (zwei Isomere), Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>4</sub>-Benzol und Br<sub>3</sub>Cl-Benzol, Br<sub>3</sub>-Phenol sowie Br<sub>5</sub>Cl-DE. Die Bildung von TetraBDD konnte für  $T \geq 300 \text{ °C}$  nachgewiesen werden; TriBDD entstand bei  $T \geq 350 \text{ °C}$ ; PentaBDD konnte erst bei höheren Temperaturen ( $T \geq 450 \text{ °C}$ ) detektiert werden. Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>4</sub>-Benzol und Br<sub>3</sub>-Phenol entstanden ab  $300 \text{ °C}$  in detektierbaren Mengen, Br<sub>3</sub>Cl-Benzol ab  $450 \text{ °C}$ . Die Bildung von Br<sub>5</sub>Cl-DE begann bei  $T \geq 300 \text{ °C}$ .

Für die Bildung der gefundenen Dioxine aus BDE 153 sind prinzipiell die drei in Abbildung 66 dargestellten Reaktionswege möglich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Dioxinbildung durch Dehydrobromierung und die Bildung weiterer Isomere durch SMILES-Umlagerung nicht dargestellt. Da kein HexaBDE detektiert werden konnte, fand Reaktionsweg **2** vermutlich nicht statt. Theoretisch ist für jeden Reaktionsweg die Bildung zahlreicher weiterer isomerer Produkte möglich. Die Tatsache, dass jeweils nur maximal ein oder zwei isomere Dioxine gefunden wurden, lässt jedoch auf einen sehr selektiven Reaktionsablauf schließen.



**Abbildung 66: Dioxinbildung beim thermischen Abbau von BDE 153 bei verschiedenen Temperaturen**

In Abbildung 67 sind die relativen Intensitäten der gebildeten Dioxine gegen die Temperatur aufgetragen. Die drei Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf, wobei die relativen Intensitäten der Dioxine exponentiell mit der Temperatur zunehmen. Die relativen Intensitäten von TetraBDD sind hierbei um eine Zehnerpotenz größer als die der anderen Dioxine.

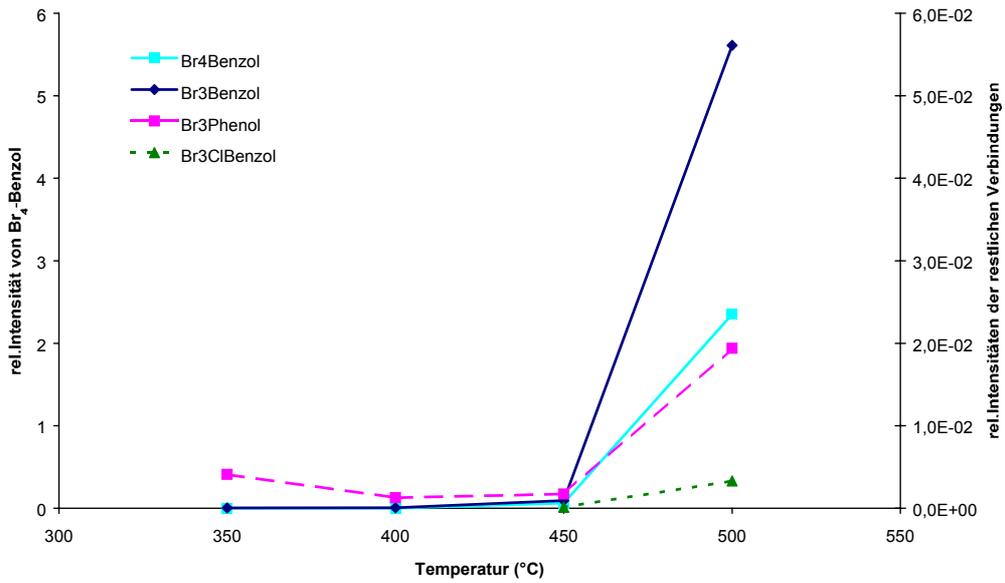


**Abbildung 67: Temperaturabhängigkeit der Dioxinbildung aus BDE 153 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 153)**

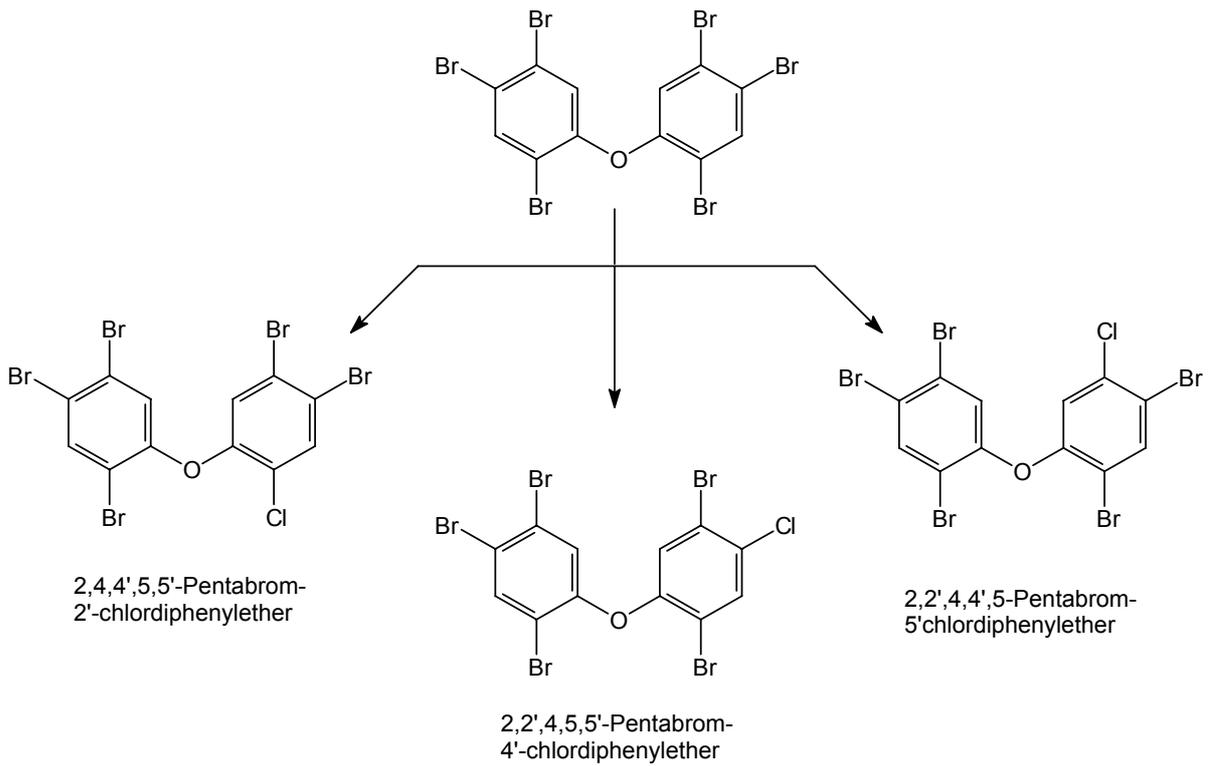
Bei den niedermolekularen Abbauprodukten von BDE 153 (Benzole und Phenole) überwiegt mengenmäßig das Br<sub>4</sub>-Benzol. Die relativen Intensitäten von Br<sub>4</sub>-Benzol liegen um zwei Zehnerpotenzen über denen der restlichen Benzole und des Br<sub>3</sub>-Phenols (siehe Abbildung 68). Die relativen Intensitäten der halogenierten Benzole nehmen in Abhängigkeit der Temperatur stark zu. Br<sub>3</sub>-Phenol hingegen zeigt ein Intensitätsminimum bei 400 °C und steigt dann mit zunehmender Temperatur ebenfalls an.

Zwei weitere Isomere von HexaBDE konnten nachgewiesen werden, die Messwerte liegen mit geringen Schwankungen auf einer leicht ansteigenden Gerade. Bei 400 °C erreicht die Bildung von Tetra- und PentaBDE ein Maximum. Die relative Intensität von Br<sub>5</sub>Cl-DE steigt mit der Temperatur an und erreicht bei 450 °C ein Maximum (siehe Abbildung 68). Aus BDE 153 können sich durch einen Halogenaustausch von Chlor gegen Brom theoretisch drei mögliche Isomere von Br<sub>5</sub>Cl-DE (Molekülonen bei m/z 598 und m/z 600) bilden: 2,2',4,4',5-Pentabrom-5'-chlor-DE, 2,2',4,5,5'-Pentabrom-4'-chlor-DE und 2,4,4',5,5'-Pentabrom-2'-chlor-DE (siehe Abbildung 69). Alle drei Isomere sind in gleichbleibendem Verhältnis bei der Pyrolyse entstanden, wie man dem zugehörigen Massenfragmentogramm der Molekülonen entnehmen kann (siehe Abbildung 70).

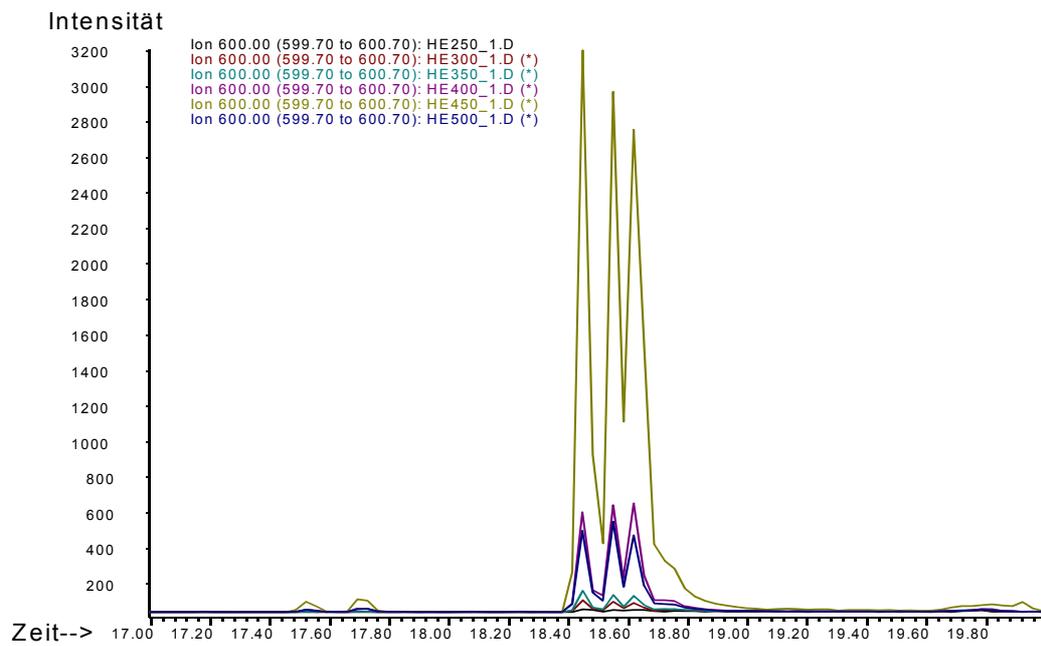
Bis ca. 400 °C ist TetraBDD das Hauptprodukt der Pyrolyse. Oberhalb 400 °C überwiegt dann aber Br<sub>4</sub>-Benzol (siehe Abbildung 71 und Abbildung 72).



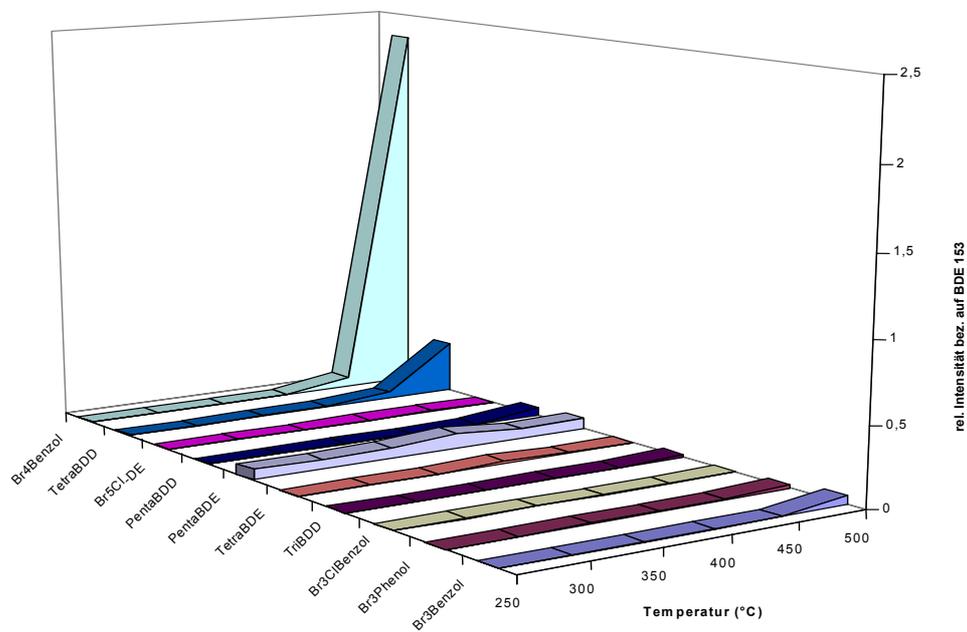
**Abbildung 68: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Tetra-, Penta-, HexabDE und Br<sub>5</sub>Cl-DE aus BDE 153 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 153)**



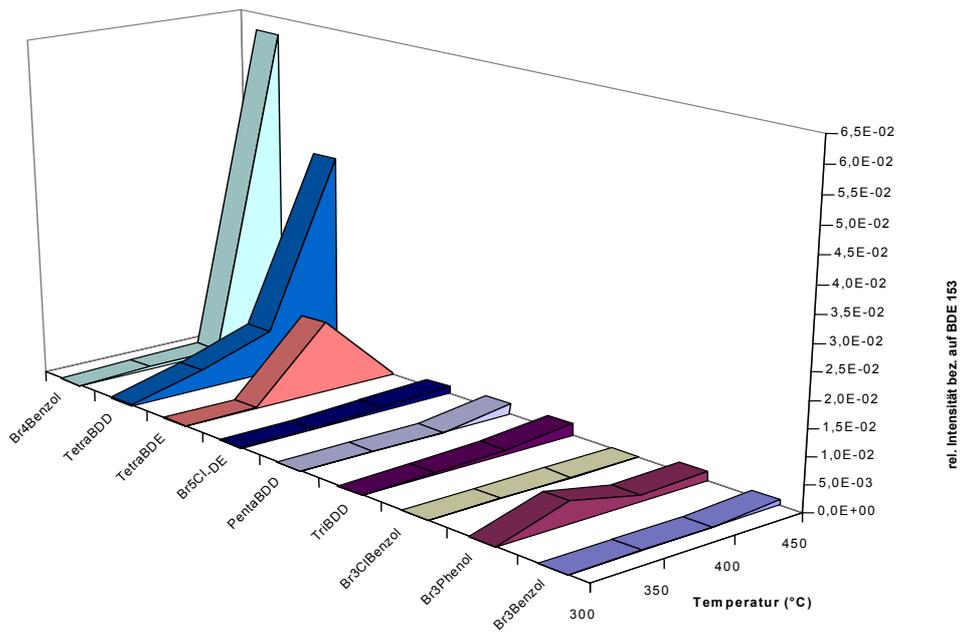
**Abbildung 69: Bildung der Isomeren von Br<sub>5</sub>Cl-DE aus BDE 153 durch selektiven Halogenaustausch**



**Abbildung 70: Übereinandergelagte Massenfragmentogramme (Molekülionen, m/z 600) der Isomeren von Br<sub>5</sub>Cl-DE bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen (SIM)**



**Abbildung 71: Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte von BDE 153 bei verschiedenen Temperaturen**



**Abbildung 72: Zusammensetzung ausgewählter Pyrolyseprodukte von BDE 153 im Temperaturbereich 300 – 450 °C**

BDE 153 verhält sich bezüglich seines thermischen Abbaus anders als die Kongenere BDE 15 und BDE 47. Bei BDE 153 kommt es erst oberhalb 300 °C zur Bildung von Dioxinen, Furanbildung wird nicht beobachtet. Auch die Bildung halogenerter Benzole und Phenole setzt erst bei höheren Temperaturen ein (oberhalb 350 °C). Wie im Falle von BDE 47 erfolgt jedoch die Bildung eines gemischthalogenierten Diphenylethers durch Austausch eines Br-Atoms durch ein Cl-Atom.

### III.5.2.1.4 Thermischer Abbau von Hexabrombenzol

Erwartete Reaktionen beim thermischen Abbau von Hexabrombenzol (HBB) sind Hydrodebromierungen und / oder Debromierungen und die damit verbundene Bildung niedriger bromierter Brombenzole sowie die Bildung von polybromierten Biphenylen, PBB, durch debromierende Kupplung.

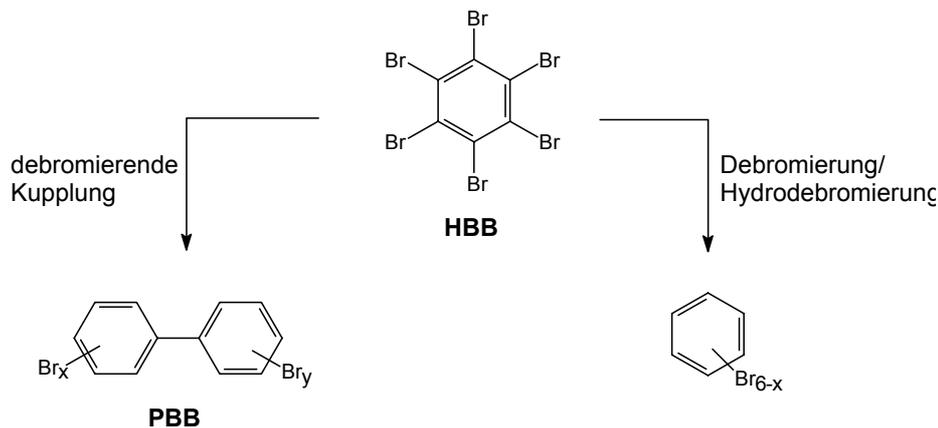
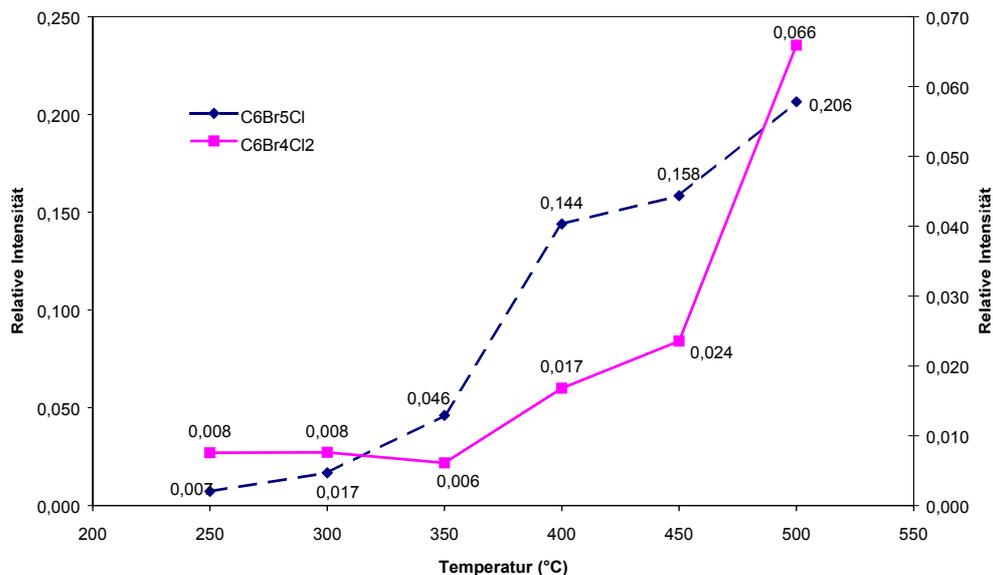


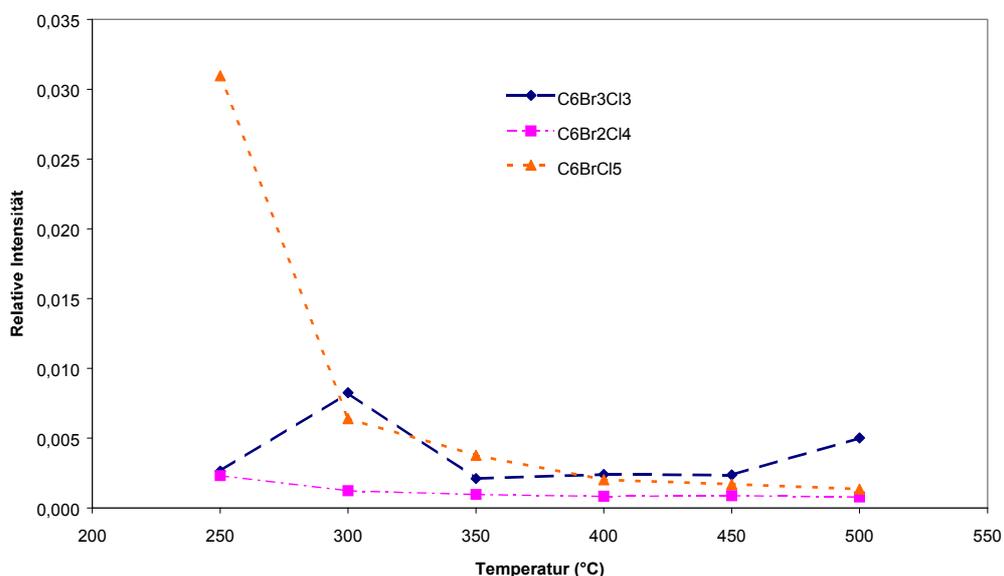
Abbildung 73: Erwartete Reaktionen des thermischen Abbaus von HBB

Interessanterweise kam es beim thermischen Abbau von HBB im Temperaturbereich von 250 °C – 500 °C nicht zur Bildung der erwarteten PBB, und auch Brombenzole wurden nicht gebildet. Vielmehr konnte die Entstehung gemischthalogener Benzole (Hal = Cl, Br) durch Halogenaustausch beobachtet werden. Es bildeten sich sämtliche möglichen sechsfach substituierten Chlor-Brom-Benzole. Die Chlorquelle konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Es könnte sich einerseits um eine Verunreinigung des eingesetzten HBB mit Hexachlorbenzol, HCB, handeln, (HCB konnte ebenfalls detektiert werden), andererseits könnte Chlor auch aus dem Glas der Ampulle freigesetzt werden.

In Abbildung 74 und in Abbildung 75 sind die relativen Intensitäten der Verbindungen  $Br_5Cl$ -Benzol,  $Br_4Cl_2$ -Benzol,  $Br_3Cl_3$ -Benzol,  $Br_2Cl_4$ -Benzol und  $BrCl_5$ -Benzol in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die relativen Intensitäten von  $Br_5Cl$ -Benzol und  $Br_4Cl_2$ -Benzol nehmen mit steigender Temperatur zu, die relativen Intensitäten von  $Br_2Cl_4$ -Benzol und  $BrCl_5$ -Benzol nehmen ab. Bei  $Br_3Cl_3$ -Benzol ist eine Zunahme der relativen Intensität bis zu einem Maximum bei etwa 300 °C zu beobachten, anschließend folgt eine Phase der Stagnation zwischen 350 °C und 450 °C. Bei höheren Temperaturen ist dann ein erneuter Anstieg der relativen Intensität erkennbar.



**Abbildung 74: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Br<sub>5</sub>Cl-Benzol und Br<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>-Benzol aus HBB**



**Abbildung 75: Temperaturabhängigkeit der Bildung von Br<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Benzol und BrCl<sub>5</sub>-Benzol aus HBB**

Betrachtet man die in Abbildung 76 dargestellten relativen Intensitäten von BrCl<sub>5</sub>-Benzol und Br<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Benzol im Vergleich zur relativen Intensität von Hexachlorbenzol, HCB, so erkennt man, dass die Kurven dem gleichen Verlauf folgen. Dies legt die bereits oben erwähnte Vermutung nahe, dass das für die Pyrolysereaktionen verwendete HBB eine Verunreinigung an HCB enthält, welches aufgrund seiner Abnahme und der simultanen Zunahme an gemischthalogениerten Benzolen als Chlorquelle für die Bildung der gemischthalogениerten

Benzole verantwortlich ist. Auch eine (stufenweise) Bromierung des HCB durch HBB, das im Überschuss vorliegt, ist möglich.

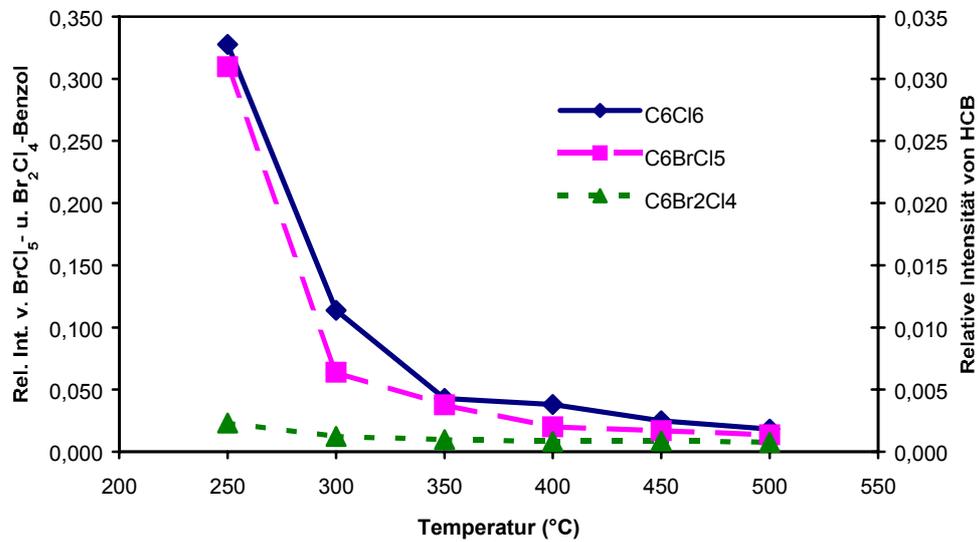


Abbildung 76: Vergleich der relativen Intensitäten von  $\text{BrCl}_5$ -Benzol und  $\text{Br}_2\text{Cl}_4$ -Benzol mit HCB

### III.5.2.2 Thermischer Abbau mit variierender Reaktionsdauer

Die PBDE-Kongenere BDE 47 und BDE 153 wurden als Feststoff bei 400 °C (BDE 47) und bei 450 °C (BDE 47 und BDE 153) für eine Dauer von 5 min, 10 min, 15 min und 20 min pyrolysiert. Den Versuchen vorausgegangen waren die in Abschnitt beschriebenen Versuche, bei denen sich zeigte, dass es bei den o.g. Temperaturen zu einer maximalen Produktbildung hinsichtlich Anzahl und Menge der gebildeten Verbindungen kam. Daher sollte untersucht werden, ob und wie sich die Gesamtzahl der Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (Zeitabhängigkeit) in ihrer Zusammensetzung und Ausbeute ändert.

#### III.5.2.2.1 BDE 47 mit variierender Reaktionsdauer

Die Produktzusammensetzung der Pyrolyse von BDE 47 war dieselbe wie die in Abschnitt beschriebene, es wurden auch bei längerer Reaktionsdauer keine weiteren Produkte gebildet. Die relativen Intensitäten der einzelnen Verbindungen (bezogen auf BDE 47) jedoch zeigten durchgehend charakteristische Zeitabhängigkeiten.

Bei 400 °C nehmen die relativen Intensitäten der Dioxine und Furane nahezu linear mit der Reaktionsdauer zu. Bei 450 °C hingegen ist die Furan- und die Dioxinbildung nach etwa 15 min maximal, und wird bei noch längeren Reaktionsdauern wieder rückläufig

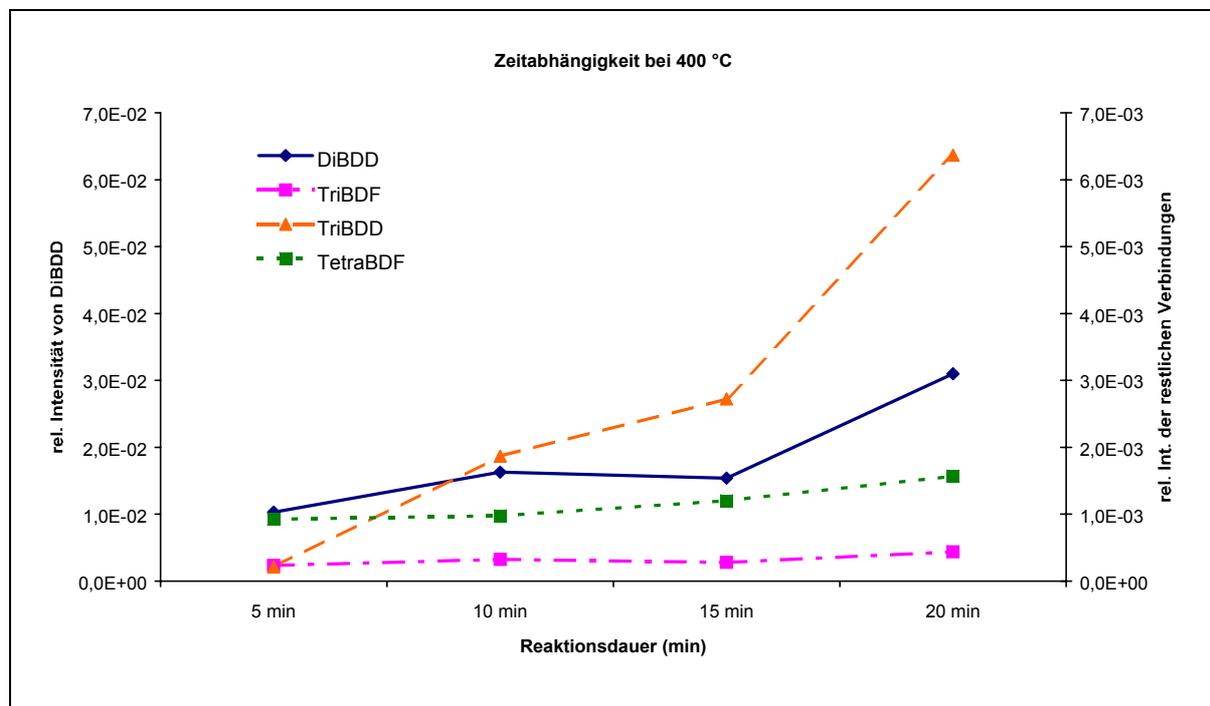
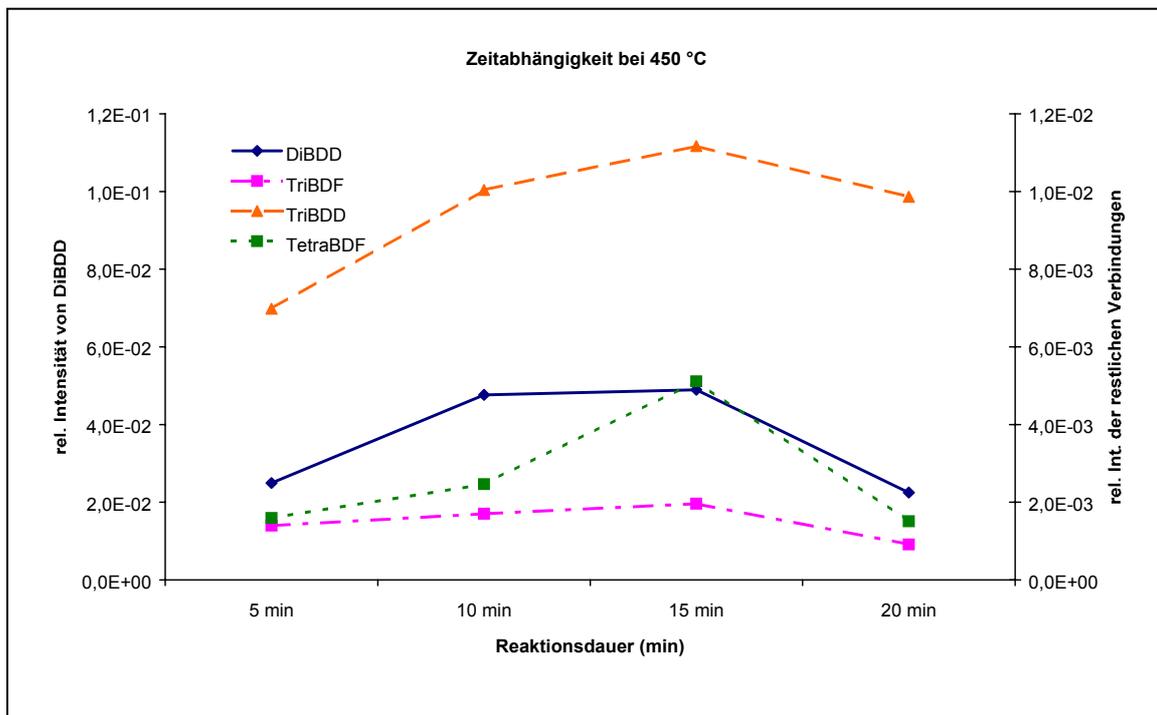
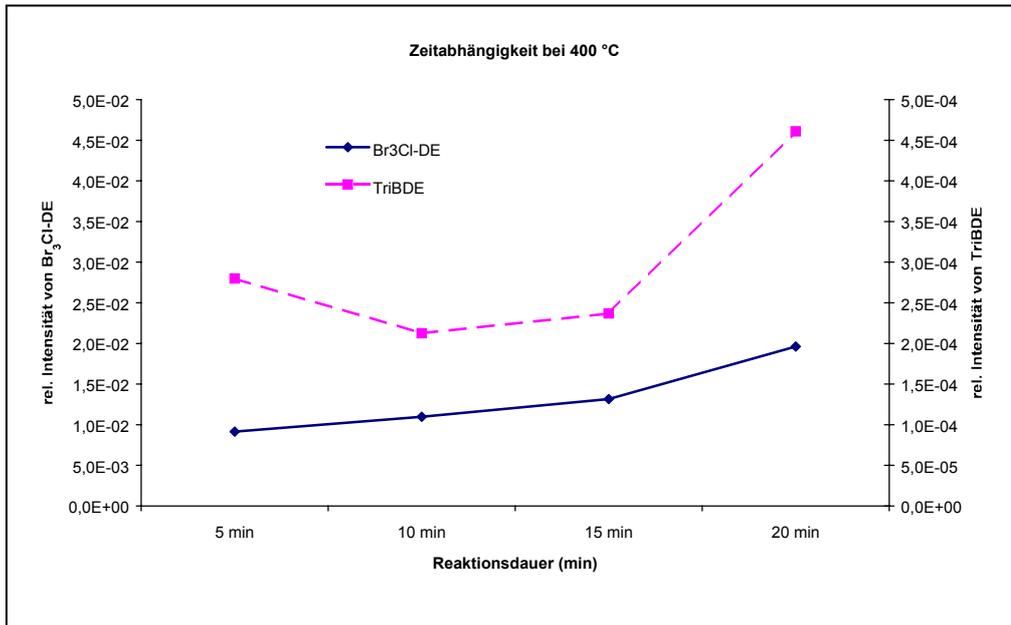


Abbildung 77: Zeitabhängigkeit der Furan- und Dioxinbildung bei der Pyrolyse von BDE 47 bei 400 °C (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47)

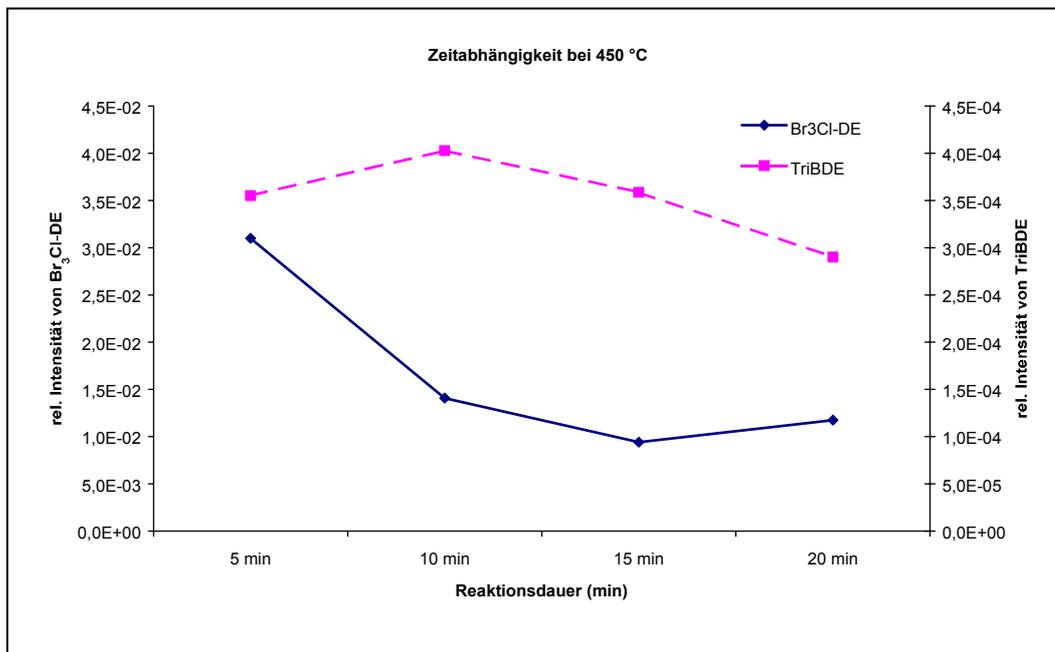


**Abbildung 78: Zeitabhängigkeit der Furan- und Dioxinbildung bei der Pyrolyse von BDE 47 bei 450 °C (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47)**

Auch die Bildung der Diphenylether TriBDE und  $\text{Br}_3\text{Cl-DE}$  zeigt eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit bei den beiden Temperaturen. Bei 400 °C scheint eine längere Reaktionsdauer die Bildung von  $\text{Br}_3\text{Cl-DE}$  zu fördern (die rel. Intensität steigt linear mit der Zeit an), bei 450 °C hingegen nehmen die rel. Intensitäten mit zunehmender Reaktionsdauer beständig ab. Bei 400 °C durchläuft TriBDE nach etwa 10 min Pyrolysedauer ein Minimum der rel. Intensität. Bei längerer Pyrolysedauer (> 15 min) steigt die Bildung von TriBDE wieder an. Bei 450 °C hingegen ist eine Dauer von etwa 10 min anscheinend optimal für die Ausbeute an TriBDE (Maximum der rel. Int.), längere Reaktionszeiten scheinen sich negativ auf die TriBDE-Bildung auszuwirken



**Abbildung 79: Zeitabhängigkeit der Br<sub>3</sub>Cl-DE- und TriBDE-Bildung bei der Pyrolyse BDE 47/400 °C (relative Intensitäten bez. auf BDE 47)**



**Abbildung 80: Zeitabhängigkeit der Br<sub>3</sub>Cl-DE- und TriBDE-Bildung bei der Pyrolyse BDE 47/450 °C**

Die relativen Intensitäten von Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>4</sub>-Benzol und Br<sub>2</sub>Cl-Benzol nehmen bei 400 °C annähernd linear mit der Reaktionsdauer zu, während sie bei 450 °C ein Maximum zwischen 10 und 15 min durchlaufen und mit zunehmender Pyrolysedauer abnehmen. Die relativen Intensitäten von Br<sub>2</sub>-Phenol nehmen bei 400 °C mit zunehmender Reaktionsdauer rapide ab, bei der 20-minütigen Pyrolyse ist kein Br<sub>2</sub>-Phenol mehr detektierbar. Bei 450 °C hingegen

durchläuft die zeitanhängige Br<sub>2</sub>-Phenol-Bildung ein Maximum nach etwa 15 min und nimmt bei noch längerer Reaktionsdauer ab.

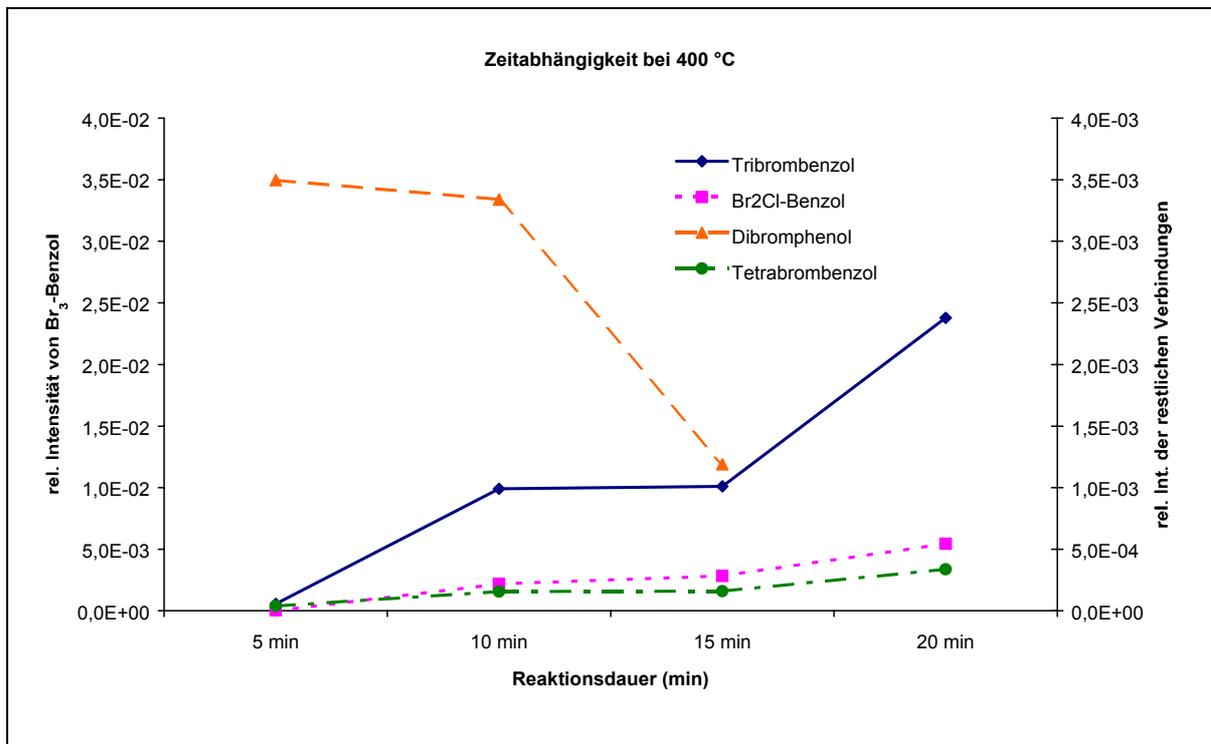


Abbildung 81: Zeitabhängigkeit der Bildung von Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>4</sub>-Benzol, Br<sub>2</sub>Cl-Benzol, und Br<sub>2</sub>-Phenol bei der Pyrolyse von BDE 47 bei 400 °C (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47)

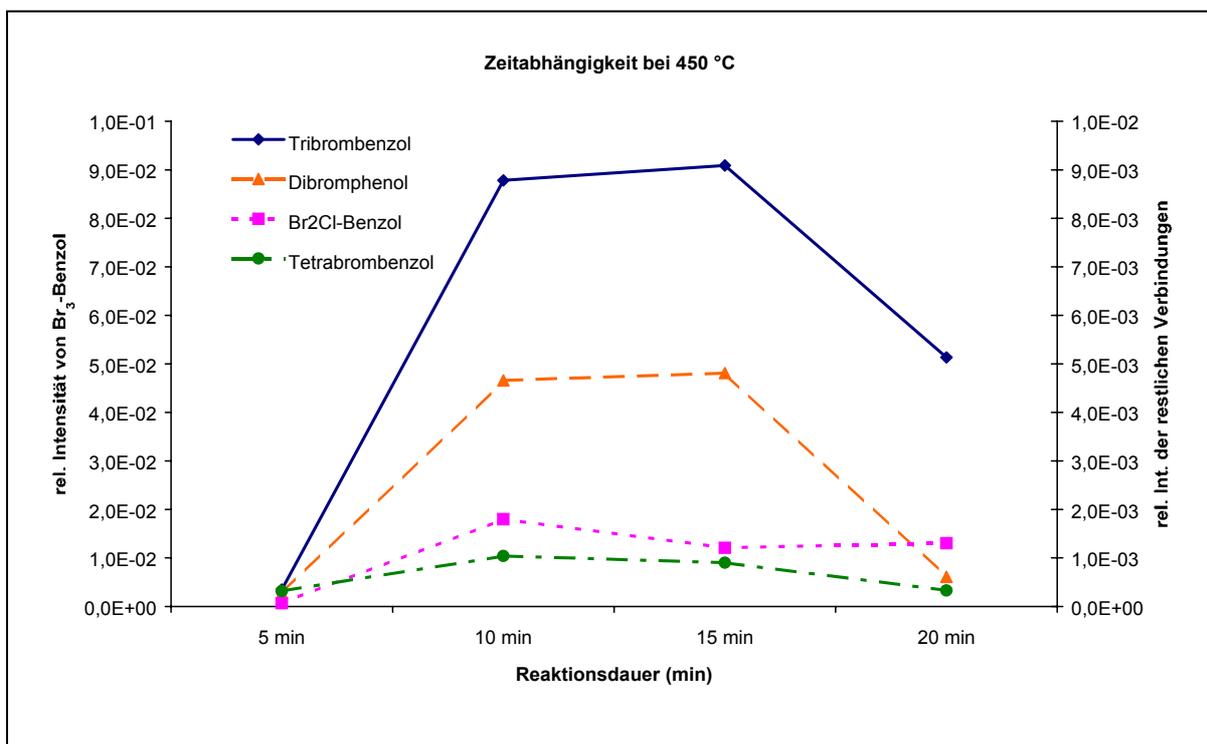


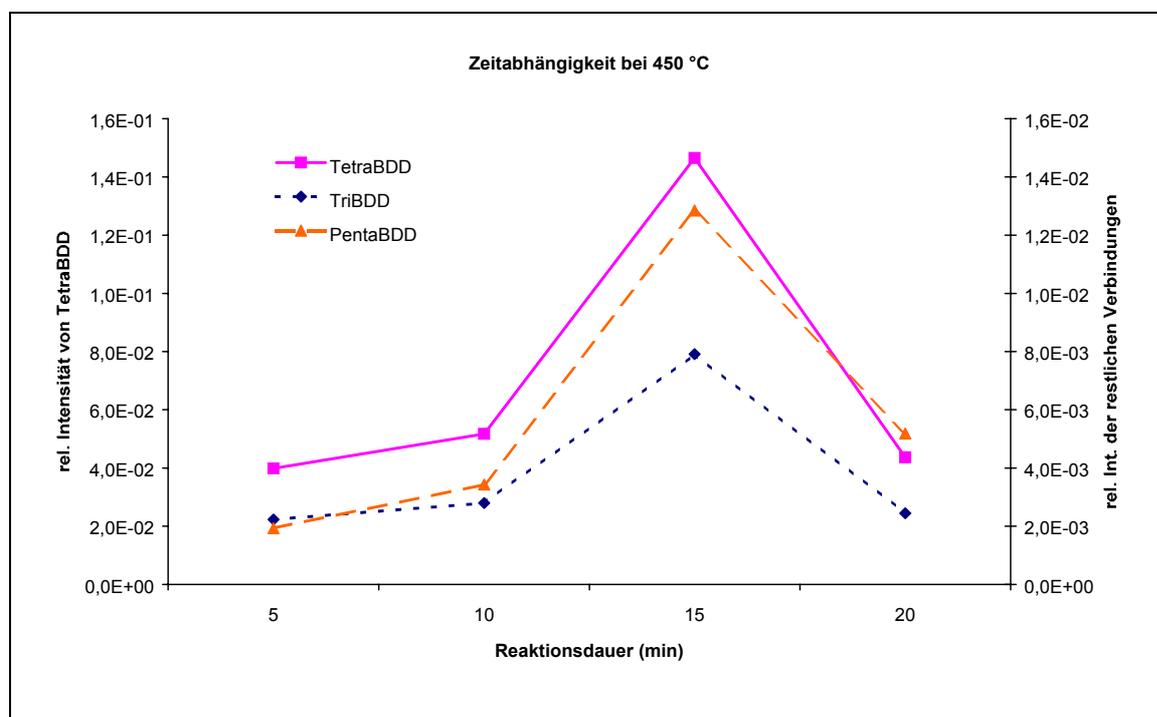
Abbildung 82: Zeitabhängigkeit der Bildung von Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>4</sub>-Benzol, Br<sub>2</sub>Cl-Benzol, und Br<sub>2</sub>-Phenol bei der Pyrolyse von BDE 47 bei 450 °C (rel. Intensitäten bezogen auf BDE 47)

Die Produktzusammensetzung der Pyrolyseversuche mit BDE 153 ist in angegeben. Auch bei längerer Dauer der Versuche wurden keine neuen Produkte gebildet. Genau wie bei den Versuchen mit BDE 47 konnte aber auch hier eine charakteristische Zeitabhängigkeit ermittelt werden.

Die relativen Intensitäten der Dioxine besitzen den selben zeitlichen Verlauf: Die maximalen relativen Intensitäten werden nach 15 min erreicht. Bei längerer Versuchsdauer nimmt die Bildung der Dioxine rapide ab

Auch die Brombenzole und Br<sub>3</sub>Cl-Benzol besitzen ein Maximum der relativen Intensität bei 15 min. Br<sub>3</sub>-Phenol konnte bei der Probe nach 20-minütiger Pyrolyse nicht mehr nachgewiesen werden. Möglicherweise besitzt diese Verbindung bereits ebenfalls bei etwa 15 min ihr Intensitätsmaximum und wird bei längeren Versuchsdauern oxidiert

Die in dem verwendeten BDE 153 als Verunreinigungen enthaltenen Isomere von Tetra-, Penta- und HexaBDE zeigen im zeitlichen Verlauf Linearität der relativen Intensitäten. Die Ausbeuten an Br<sub>5</sub>Cl-DE hingegen sind nach 5 min am größten und nehmen mit zunehmender Pyrolysedauer ab. Möglicherweise stagnieren die relativen Intensitäten oberhalb 20 min



**Abbildung 83: Zeitabhängigkeit der Dioxinbildung bei der Pyrolyse von BDE 153 (relative Intensitäten bezogen auf BDE 47)**

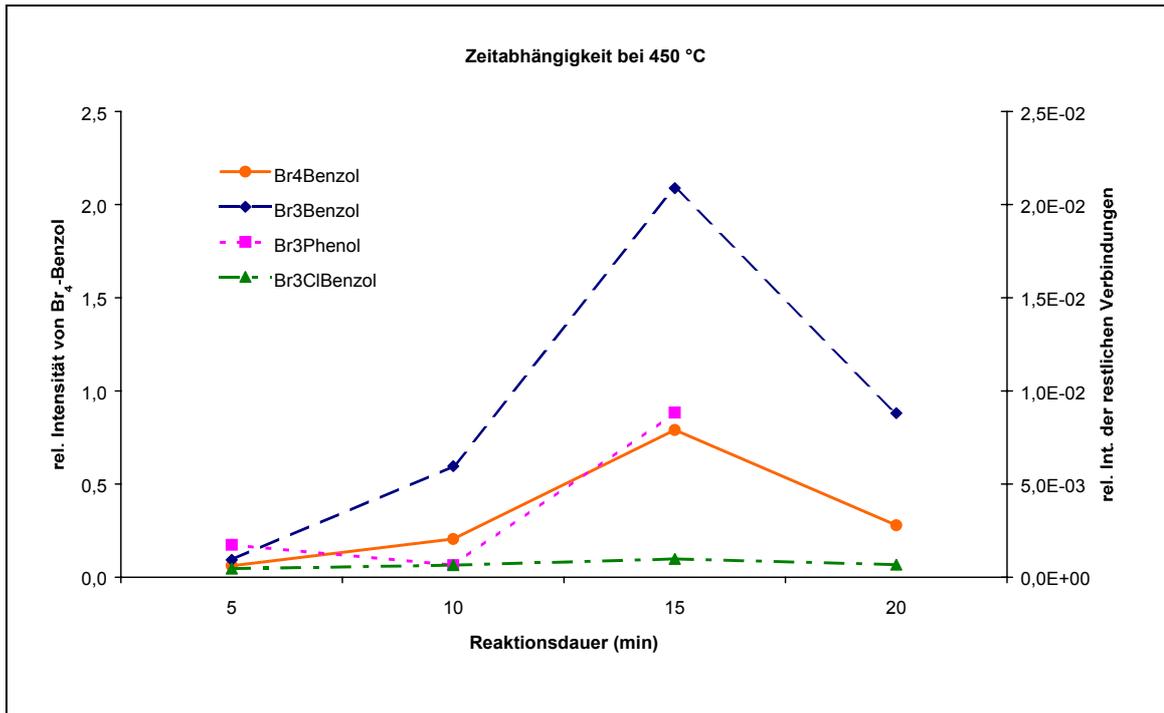


Abbildung 84: Zeitabhängigkeit der Bildung von Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>4</sub>-Benzol, Br<sub>3</sub>CI-Benzol und Br<sub>3</sub>-Phenol bei der Pyrolyse von BDE 153 (rel. Intensitäten bezogen auf BDE 153)

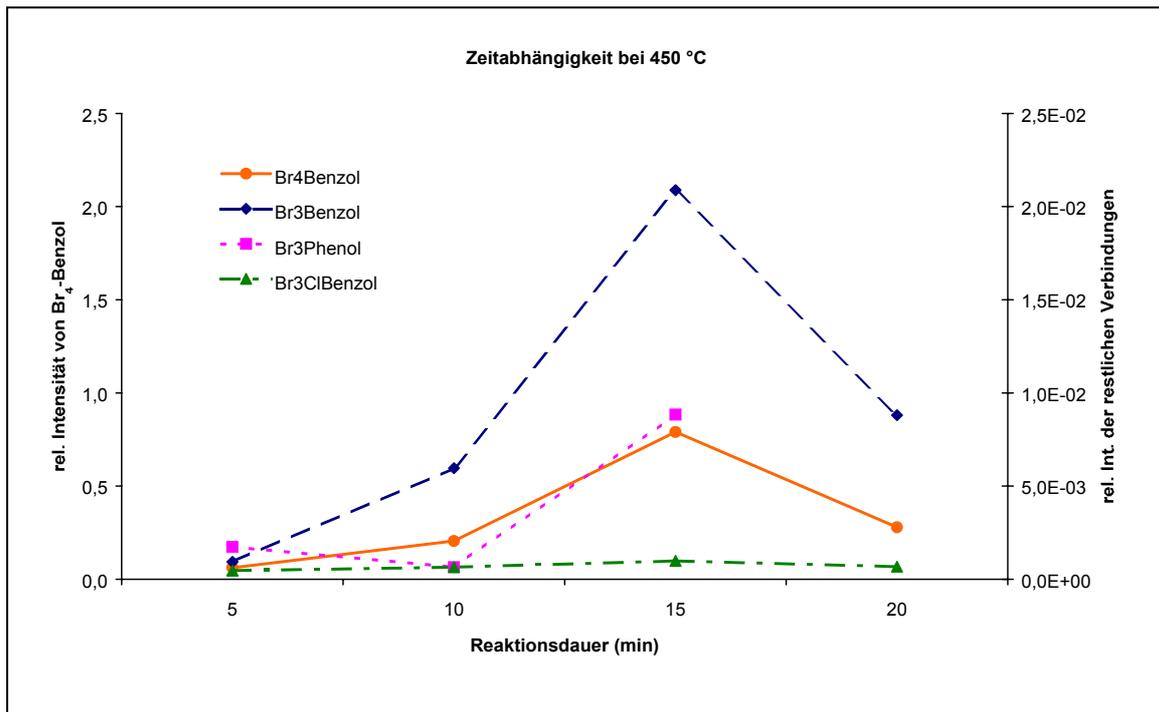
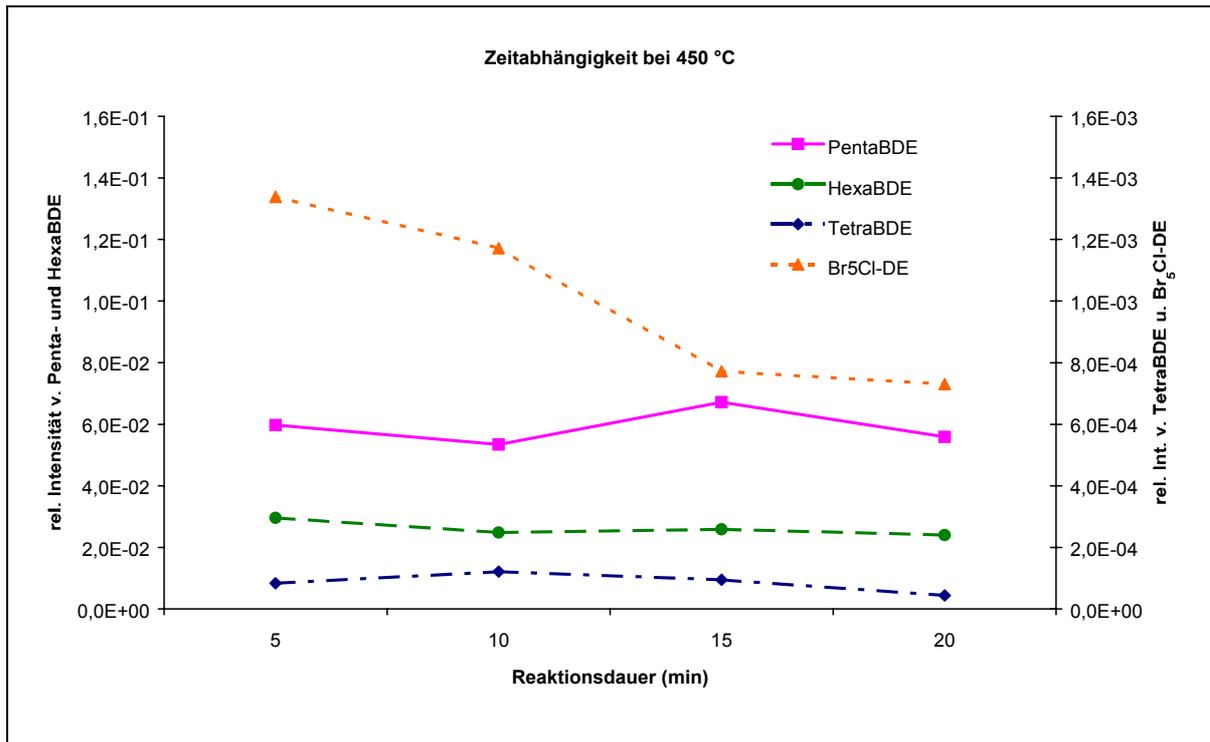


Abbildung 85: Zeitabhängigkeit der Bildung von Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>4</sub>-Benzol, Br<sub>3</sub>CI-Benzol und Br<sub>3</sub>-Phenol bei der Pyrolyse von BDE 153 (rel. Intensitäten bezogen auf BDE 153)



**Abbildung 86: Zeitabhängigkeit der BDE und der Bildung von Br<sub>5</sub>Cl-DE bei der Pyrolyse von BDE 153**

### III.5.2.3 Thermischer Abbau mit verschiedenen Zuschlagstoffen

Es sollte untersucht werden, ob Zuschlagstoffe bei der Pyrolyse von polybromierten Flammenschutzmitteln eine katalytische Wirkung auf das Abbauverhalten der FSM haben. Weiterhin sollte ermittelt werden, ob und wie sich im Falle einer solchen katalytischen Wirkung die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte ändert.

#### III.5.2.3.1 Pyrolyse in Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxid

Die Verbindungen BDE-15, HBB, HBCD und TBBPA sowie die technischen Mischungen OcBDE und DeBDE wurden mit katalytischen Mengen an Cu oder CuO für eine Dauer von 10 min bei 500 °C pyrolysiert. Die Proben wurden nach der Aufarbeitung am GC/MS im Scan-Modus gemessen. Die Zuordnung der Pyrolyseprodukte erfolgte durch Vergleich der zugehörigen Massenspektren und Retentionszeiten mit einer Massenspektren-Bibliothek und durch Interpretation der Fragmentierungsmuster.

BDE-15 wurde vollständig abgebaut, die Bildung von DiBDD und DiBDF oder sonstiger GC-gängiger Pyrolyseprodukte konnte nicht nachgewiesen werden. Auch bei der Pyrolyse von BDE-15 in Gegenwart von CuO wurden keine identifizierbaren Pyrolyseprodukte erhalten. Weder Cu noch CuO sind also im Fall von BDE-15 bei einer Temperatur von 500 °C Katalysatoren für die Bildung von Furanen und Dioxinen. Sie fördern auch nicht die Hydrodebromierung zu MonoBDE oder Diphenylether, sondern scheinen vielmehr den kompletten Abbau des Kongeners zu bewirken.

Im Falle des thermischen Abbaus von HBCD in Gegenwart katalytischer Mengen an Cu entstehen ebenfalls keine identifizierbaren Pyrolyseprodukte, auch hier kommt es zu einem vollständigen Abbau dieses Flammenschutzmittels. Verwendet man bei der Pyrolyse von

HBCD katalytische Mengen an CuO anstelle des elementaren Cu, so kommt es wiederum zu einem kompletten Abbau des HBCD, mit dem Unterschied, dass sich hier Spuren an Tetrabrombenzol, TBB, bilden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim thermischen Abbau der technischen Mischungen OcBDE und DeBDE in Gegenwart von Cu und dem thermischen Abbau von HBB in Gegenwart von Cu. Hier kommt es unter dem katalytischen Einfluss von Cu interessanterweise zur Bildung einer Reihe von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, PAK, PAK-Derivaten und strukturverwandten Verbindungen (im Folgenden wird die Gesamtzahl dieser Verbindungen der Einfachheit halber als „PAK“ bezeichnet).

Andere Verbindungen wie Furane und Dioxine oder bromierte und gemischthalogenierte Benzole und Phenole wurden in allen drei Fällen nicht gebildet. Die Zusammensetzung der entstandenen, GC-gängigen und mittels MS identifizierbaren PAK ist in

Verwendet man als Katalysator CuO so entstehen beim thermischen Abbau der technischen Mischungen OcBDE und DeBDE wiederum komplett andere Pyrolyseprodukte. CuO fördert bei der Pyrolyse von OcBDE die Entstehung der folgenden Verbindungen: DiBDE, DiBDF, DiBDD, TetraCDD, HexaCDF, Cl<sub>3</sub>BrDD, Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>DD, ClBr<sub>3</sub>DD und Xanthon als einzigem Vertreter der PAK. Die genannten Verbindungen treten allerdings nur in Spuren auf (Massenspektren: siehe Anhang). Die Chlorquelle für den stattfindenden Halogenaustausch Brom gegen Chlor ist vermutlich das Ampullenmaterial, aus dem während der Pyrolyse Chlor freigesetzt wurde.

Bei der Pyrolyse von DeBDE in Gegenwart von CuO entstanden Hexachlorbenzol (HCB), BrCl<sub>5</sub>-Benzol, Br<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>-Benzol sowie Dinaphthylether als einziger Vertreter der PAK.

Die unterschiedliche Produktbildung bei der Pyrolyse der technischen Mischungen unter dem katalytischen Einfluss von Cu einerseits und CuO andererseits ist vermutlich in unterschiedlichen Katalysemechanismen begründet.

Bei der Verwendung von CuO in Kombination mit HBB entstehen, wie auch bei der Katalyse mit Cu, wiederum PAK, allerdings ist hier die Bildung selektiver und die Anzahl der gesamten gebildeten PAK wesentlich geringer als bei der Katalyse mit Cu. Gemischthalogenierte Benzole oder bromierte Biphenyle entstehen nicht.

Bei der Pyrolyse von TBBP A in Gegenwart von Cu konnten keine Debromierungsprodukte (z.B. Bisphenol A) identifiziert werden, auch PAK wurden nicht gebildet. In Kombination mit CuO wurde TBBP A vollständig abgebaut.

#### **III.5.2.3.2 Pyrolyse in Gegenwart von Antimon(III)oxid**

Katalytische Mengen von Antimon(III)oxid wurden bei der Pyrolyse der Verbindungen BDE 15, HBB, HBCD und TBBP A sowie der technischen Mischungen OcBDE und DeBDE zugesetzt. Die Pyrolyseversuche wurden für eine Dauer von 10 min bei 500 °C durchgeführt. Nach der Probenaufarbeitung erfolgte die Messung am GC/MS im Scan-Modus. Die Identifizierung der Pyrolyseprodukte erfolgte über die Zuordnung der Massenspektren und Retentionszeiten der Verbindungen durch Vergleich mit einer Massenspektrenbibliothek und Interpretation der Fragmentierungsmuster.

Bei der Analyse der Pyrolyseprodukte der Umsetzung von BDE-15 / Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden weder Debromierungsprodukte noch Dioxine oder Furane gefunden. Auch bei der Pyrolyse von TBBPA und HBCD in Gegenwart von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnten keine GC-gängigen Produkte nachgewiesen werden.

Bei der Pyrolyse HBB /  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  entstanden, wie auch schon bei der Pyrolyse von HBB ohne Zuschlagstoffe,  $\text{Br}_5$ -Benzol (RT 11 min),  $\text{Br}_5\text{Cl}$ -Benzol (RT 13,2 min),  $\text{Br}_4\text{Cl}_2$ -Benzol (RT 12 min), sowie Spuren von  $\text{Br}_4\text{Cl}$ -Benzol (RT 9,7 min) und  $\text{Br}_3\text{Cl}_3$ -Benzol (RT 10,7 min). Es kam also bei der Pyrolyse von HBB auch unter dem katalytischen Einfluss von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nicht zur Bildung polybromierter Biphenyle (PBB). Auch bromierte Benzole mit weniger als fünf Bromatomen wurden nicht gebildet.

Bei der Pyrolyse von OcBDE in Gegenwart von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sind Spuren von Hexa- bzw. HeptaBDE im Scanlauf noch erkennbar. Es haben sich keine niederbromierten BDE, keine Furane und Dioxine, und auch keine sonstigen Verbindungen, wie beispielsweise PAK oder Biphenyle, gebildet.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  scheint also im Falle der technischen Mischung OcBDE keine katalytische Wirkung zu besitzen sondern sich nur, wie in beschrieben, positiv auf das flammhemmende Potential der Mischung auszuwirken. Der thermische Abbau der technischen Mischung DeBDE in Gegenwart von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  führte zu einer spezifischen Bildung von PAK, nämlich den Benzobisbenzofuranen und Benzofurocumarinen bzw. Benzofurochromenonen (Massenspektren: siehe Anhang). Da es sich bei den letztgenannten um Moleküle mit einem  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Pyron-Grundgerüst handelt, kann ohne zugehörige Referenzsubstanz keine zweifelsfreie Zuordnung erfolgen.

### III.5.2.3.3 Pyrolyse in Gegenwart von Wasser

HBCD und die technischen Mischungen OcBDE und DeBDE wurden einer 10-minütigen Pyrolyse bei 500 °C mit jeweils 1 µl demineralisiertem Wasser unterzogen. HBCD wurde dabei komplett abgebaut, im Scan-Lauf waren keinerlei GC-gängige Pyrolyseprodukte nachweisbar. Bei OcBDE und DeBDE kam es hingegen erneut zur Bildung von PAK.

Das Hauptprodukt der wasserkatalysierten Pyrolyse von DeBDE ist Benzobisbenzofuran. In geringerem Ausmaß wurden Xanthon, DiBDE, Benzo[c]cumarin und Benzonaphthofurane gebildet

Bei der Pyrolyse von OcBDE in Gegenwart von Wasser wurde als Hauptprodukt Hydroxyanthracen oder Hydroxyphenanthren gebildet. Eine genaue Zuordnung ist hier ohne Referenzsubstanz nicht möglich, da diese beiden Verbindungen das selbe Massenspektrum aufweisen und fast gleichzeitig eluieren. Weitere Pyrolyseprodukte sind Xanthon, Methylfluorene, Dinaphthylether, Benzo[c]cumarin, Binaphthyle, 9H-Fluorenon und diverse andere.

zeigt die relative Zusammensetzung der GC-gängigen und mittels MS identifizierbaren PAK. Die Isomeren der einzelnen PAK wurden summiert (z.B. 3 identifizierbare isomere Binaphthyle, summiert zu Binaphthyl gesamt).

Im Totalionenchromatogramm der Probe von OcBDE sind noch Spuren einzelner Isomere von Penta-, Hexa-, Hepta- und Octa-BDE zu erkennen, diese sind allerdings stark überlagert durch Säulenbluten bzw. gleichzeitig eluierende PAK. Es kommt also nicht zu einem vollständigen Abbau der PBDE und Aufbau von PAK. Aus dieser Tatsache folgt die Annahme, dass auch bei der Pyrolyse von DeBDE in Gegenwart katalytischer Mengen Wasser kein vollständiger Abbau erfolgt, sondern dass Spuren der eingesetzten Mischung erhalten bleiben. Diese Annahme ist jedoch mit dem hier verwendeten Massenspektrometer aufgrund der begrenzten Auflösung nicht verifizierbar.

### III.5.2.3.4 Pyrolyse in Gegenwart von Kupfer und Wasser

Katalytische Mengen an elementarem Kupfer und je 1 µl demineralisiertes Wasser wurden als Zuschlagstoffe bei der Pyrolyse von BDE-15, HBB, TBBP A, HBCD, OcBDE und DeBDE bei 500 °C zugegeben.

Bei der Pyrolyse von BDE-15 wurden weder Dioxine und Furane noch MonoBDE, Diphenylether oder andere GC-gängige Abbauprodukte gefunden. Auch bei den Versuchen mit HBB, HBCD und TBBP A konnte keine Bildung GC-gängiger Produkte festgestellt werden, die Edukte waren ebenfalls nicht mehr nachweisbar. Es kam also offensichtlich zu einem kompletten Abbau dieser Flammschutzmittel. DeBDE zeigte entweder gar keine Reaktion mit den Zuschlagstoffen oder es wurde komplett abgebaut; es wurden jedenfalls weder PAK noch bromierte Abbauprodukte gefunden. Im Falle des OcBDE kam es wiederum und ausschließlich zur Bildung von PAK. Hauptprodukt war dabei Xanthon.

#### **III.5.2.3.5 Pyrolyse in Gegenwart von Kupfer und Antimon(III)oxid**

Bei den Pyrolyseversuchen von BDE-15, HBB, HBCD, TBBPA und DeBDE mit katalytischen Mengen Cu und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bei 500 °C konnten bei der Analyse der Scan-Läufe weder Edukte noch GC-gängige Produkte nachgewiesen werden, was auf einen kompletten Abbau dieser Substanzen unter den gegebenen Bedingungen hindeutet.

Die Probe von OcBDE mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und Cu hingegen wies Spuren einiger Isomere der technischen Mischung auf, was darauf schließen lässt, dass der Abbau unter diesen Bedingungen nicht vollständig ist. Weitere Produkte konnten nicht identifiziert werden. Möglicherweise wurde auch DeBDE nicht komplett abgebaut; die in DeBDE enthaltenen Isomeren können aber mit dem verwendeten Massenspektrometer nicht detektiert werden, da sie Massen-/Ladungsverhältnisse  $m/z > 800$  besitzen.

### III.5.2.3.6 Pyrolyse in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff

BDE-47 und BDE-153 wurden in Gegenwart von 1 µl CCl<sub>4</sub> bei 400 °C und bei 450 °C pyrolysiert (Dauer: 5 min). Bereits bei den Pyrolysen dieser Kongenere ohne Zuschlagstoffe wurden gemischthalogenierte Produkte erhalten.

Die Versuche mit CCl<sub>4</sub> wurden durchgeführt, um den Einfluss eines zusätzlichen organischen Chlorierungsagens auf die Bildung gemischthalogenierter Verbindungen zu untersuchen.

Bei 400 °C bildeten sich aus BDE-47 durch Halogenaustausch ClBr<sub>3</sub>-DE, Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-DE, Cl<sub>3</sub>Br-DE und TetraCDE. Bei einem positionselektiven Austausch können aus BDE 47 von ClBr<sub>3</sub>-DE und Cl<sub>3</sub>Br-DE jeweils 2 Isomere entstehen, von Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-DE 3 Isomere (siehe Abbildung 87). Tatsächlich wurden auch nur diese Isomere gebildet, wie das in dargestellte Totalionenchromatogramm veranschaulicht.

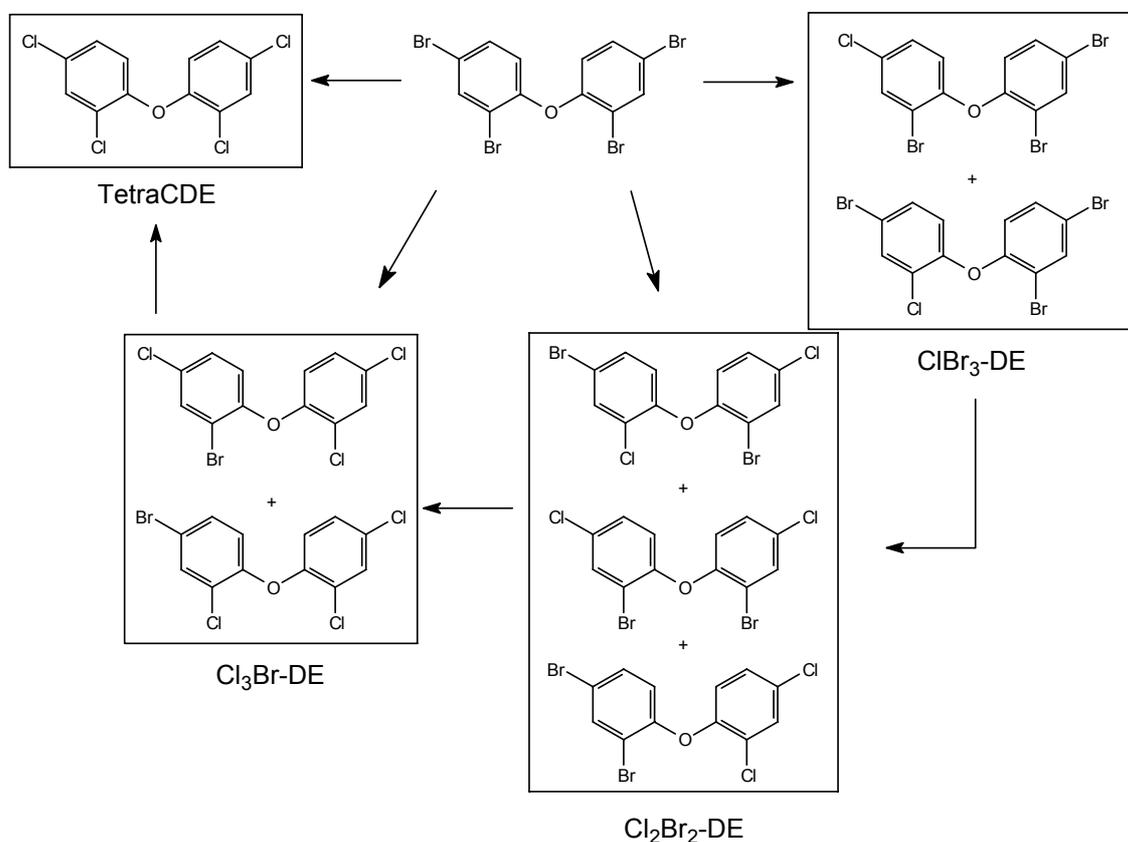
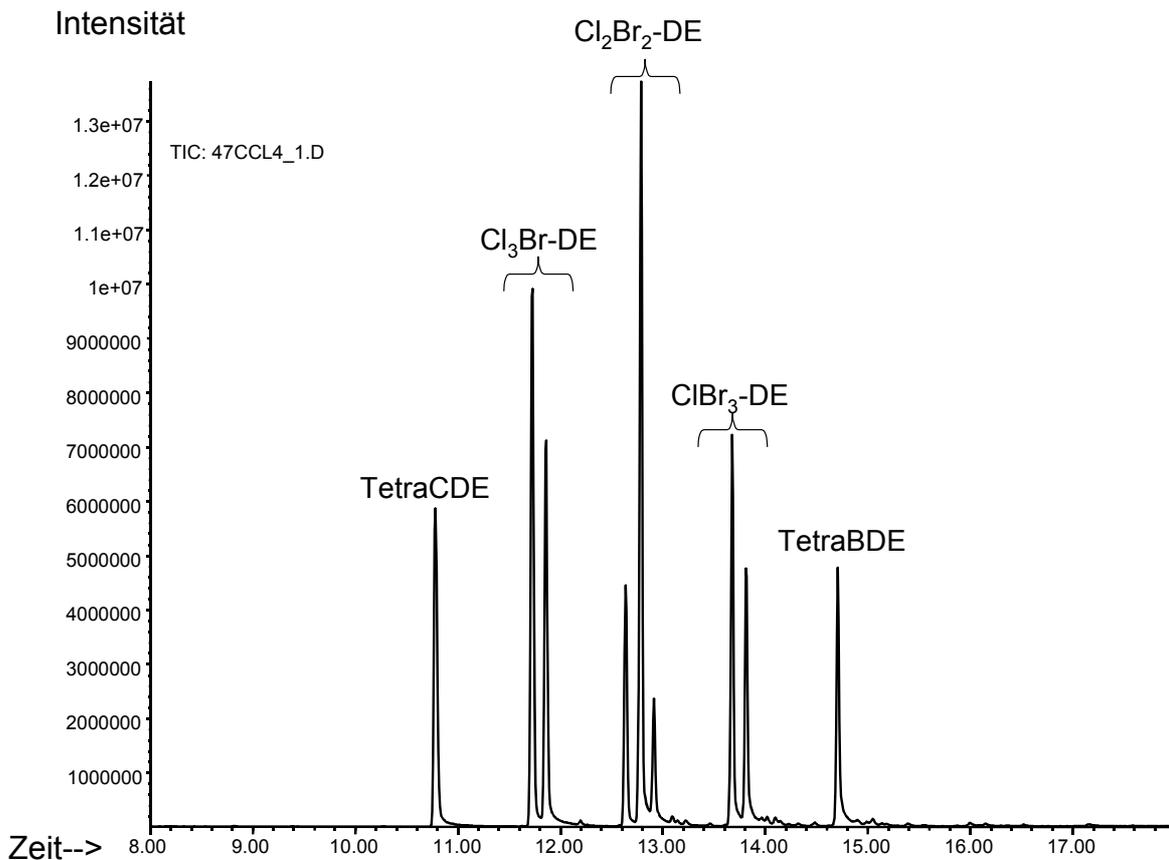


Abbildung 87: Selektiver Halogenaustausch bei der Pyrolyse von BDE-47 in Gegenwart von CCl<sub>4</sub>



**Abbildung 88: Totalionenchromatogramm der bei der Pyrolyse BDE 47/CCl<sub>4</sub>/400 °C gebildeten Produkte (Scan)**

Die Verbindungen bildeten sich im Verhältnis:

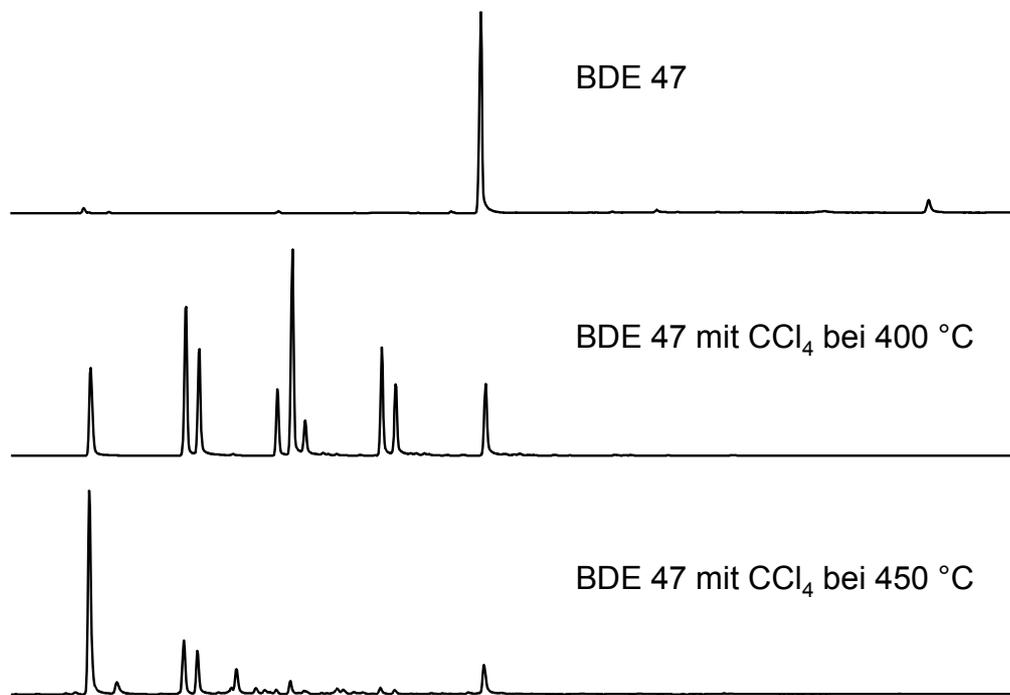
TetraBDE : ClBr<sub>3</sub>-DE : Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-DE : Cl<sub>3</sub>Br-DE : TetraCDE = 1 : 2,3 : 3,8 : 3,5 : 1,4 (summiert über alle Isomere, berechnet aus den Signalintensitäten des oben dargestellten Totalionenchromatogramms).

Weitere Pyrolyseprodukte sind Br<sub>2</sub>Cl-Benzol und Br<sub>3</sub>-Benzol, Br<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>-DE, Cl<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>-DE und Br<sub>4</sub>Cl-DE. Die letztgenannten gemischthalogениerten Diphenylether bildeten sich vermutlich durch selektiven Halogenaustausch (analog zu den oben genannten) aus PentaBDE, das als Verunreinigung in dem verwendeten BDE -47 vorhanden ist. Br<sub>2</sub>Cl-Benzol und Br<sub>3</sub>-Benzol entstehen durch die Etherbrückenspaltung eines halogenierten Diphenylethers und anschließendem Halogenangriff (Br oder Cl).

Bei 450 °C ist nun ein Rückgang der gemischthalogениerten Diphenylether zugunsten des TetraCDE zu verzeichnen, das bei dieser Temperatur das Hauptprodukt darstellt. Hier kommt es zur Bildung von chlorierten Dioxinen und Furanen: DiCDD (ein Isomer), TriCDD (zwei Isomere) und TetraCDD (vier Isomere); TetraCDF (ein Isomer) und Cl<sub>3</sub>Br-DF (zwei Isomere). Die Furan- und Dioxinbildung ist also aufgrund der geringen Anzahl der gefundenen Isomere selektiv. Auch die Spaltung der Etherbrücke scheint bei 450 °C in größerem Ausmaß als bei 400 °C abzulaufen: es kam zur Bildung von Cl<sub>4</sub>-Benzol, ClBr<sub>2</sub>-Benzol, Cl<sub>3</sub>Br-Benzol (zwei Isomere), Cl<sub>5</sub>-Benzol, Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Benzol, Cl<sub>3</sub>Br-Phenol (zwei

Isomere),  $\text{Cl}_6$ -Benzol und  $\text{Cl}_5\text{Br}$ -Benzol. Außerdem entstanden die Abbauprodukte  $\text{Cl}_2\text{Br}$ -Benzochinon,  $\text{ClBr}_2$ -Benzochinon und Trichlorxanthen.

Abbildung 89 veranschaulicht die Änderungen der Produktzusammensetzung bei den Pyrolysereaktionen von BDE 47 mit  $\text{CCl}_4$  im Vergleich zueinander und zu unpyrolysiertem BDE 47.



**Abbildung 89: Totalionenchromatogramme von BDE 47 und der Produkte aus den Pyrolysen BDE 47/ $\text{CCl}_4$ /400 °C und BDE 47/ $\text{CCl}_4$ /450 °C (RT 10 bis 20 min; Scan)**

Die Reaktionstemperatur hat also einen Einfluss auf das Ausmaß der Chlorierung: der Anteil an chlorierten Produkten steigt (bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen) mit zunehmender Temperatur an.

Bei BDE-153 kam es unter dem Einfluss von  $\text{CCl}_4$  ebenfalls zur Bildung chlorierter Pyrolyseprodukte. Bei 400 °C war der Umsatz allerdings sehr gering. Es wurden drei Isomere von  $\text{Br}_5\text{Cl}$ -DE durch Halogenaustausch gebildet, es konnten aber auch  $\text{Cl}_4$ -Benzol,  $\text{Cl}_5$ -Benzol, PentaCDE (ein Isomer) und HexaCDE (ein Isomer) nachgewiesen werden. Bei 450 °C hingegen kam es zu einer nahezu vollständigen Umsetzung von BDE 153 unter Bildung diverser chlorierter, bromierter und gemischthalogener Verbindungen. Hauptprodukt war hier  $\text{Cl}_4$ -Benzol, dicht gefolgt von HexaCDE (drei Isomere) und  $\text{Cl}_3\text{Br}$ -Benzol (ein Isomer). Die drei Isomere von  $\text{Br}_5\text{Cl}$ -DE, die bei 400 °C entstanden waren, konnten bei 450 °C nicht mehr nachgewiesen werden. Gefunden wurden allerdings vier Isomere von  $\text{Cl}_4\text{Br}_2$ -DE und drei Isomere von  $\text{Cl}_4\text{Br}$ -DE. Im Gegensatz zu BDE-47 kam es bei BDE-153 bei 450 °C auch zur Bildung polybromierter Dioxine. Es konnten fünf Isomere von TriBDD identifiziert werden, allerdings mit sehr unterschiedlichen Intensitäten. In weitaus größerer Anzahl wurden jedoch die folgenden chlorierten Dioxine und Furane gebildet:

TriCDF (ein Isomer), TetraCDD (zwei Isomere), PentaCDD (zwei Isomere), HexaCDD (vier Isomere) und HecaCDF (ein Isomer). Durch Etherbrückenspaltung der vorhandenen halogensubstituierten Diphenylether entstanden außerdem die Verbindungen  $\text{Cl}_5$ -Benzol,  $\text{Cl}_2\text{Br}_2$ -Benzol,  $\text{Cl}_4\text{Br}$ -Benzol, HCB und  $\text{Cl}_5\text{Br}$ -Benzol. Ein entstandenes  $\text{Cl}_3\text{Br}$ -Chinon wird auf die intermediäre Bildung und anschließende Oxidation von  $\text{Cl}_3\text{Br}$ -Phenol zurückgeführt. Anhand der in dargestellten Totalionenchromatogramme von BDE 153 (nicht pyrolysiert), BDE-153/ $\text{CCl}_4$ /400 °C und BDE-153/ $\text{CCl}_4$ /450 °C ist die Abnahme des BDE 153-Peaks und die Zunahme der Peaks der (teil-)chlorierten Pyrolyseprodukte zu erkennen.



**Abbildung 90: Totalionenchromatogramme von BDE 153 und der Produkte aus den Pyrolysen BDE-153/ $\text{CCl}_4$ /400 °C und BDE-153/ $\text{CCl}_4$ /450 °C (Scan)**

Vergleicht man miteinander, so ist auffallend, dass es im Falle der Chlorierung von BDE-153 nicht zu einem systematischen Chlorierungsmuster wie bei BDE-47 kommt. Dies könnte darin begründet sein, dass ein solches Chlorierungsmuster womöglich bei einer anderen Temperatur auftritt oder bei einer längeren Pyrolysedauer. In beiden Fällen (BDE-153 und BDE-47) sind die auftretenden Chlorierungen jedoch sehr selektiv, was Mechanismen wie beispielsweise die SMILES-Umlagerung oder den „Tanz der Halogene“<sup>111</sup> (March 1985) unwahrscheinlich werden lässt.

### III.5.2.4 Ergebnisse der Transportversuche

Das Transportverhalten der PBDE-Kongenere BDE-47, BDE-153 und der technischen Mischung OcBDE wurde im Temperaturbereich von 250 °C bis 500 °C entlang eines Glasrohres von 75 cm Länge untersucht. Es wurden Versuche ohne Transportgas und mit Transportgasfluss durchgeführt. Als Transportgase dienten N<sub>2</sub>, das aus der Umgebungsluft synthetisiert wurde, und synthetische Luft mit einer Zusammensetzung von 80 % N<sub>2</sub> und 20 % O<sub>2</sub>. Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung sind in [1] beschrieben.

Als Vorversuch wurde der Stofftransport der technischen Mischung OcBDE bei 250 °C ohne Trägergasfluss untersucht, um prinzipielle Aussagen über das Transportverhalten zu erhalten. Auf der Basis der Ergebnisse dieses Versuches wurden anschließend Versuche mit Variationen der Parameter Temperatur, Trägergasfluss und Trägergas durchgeführt.

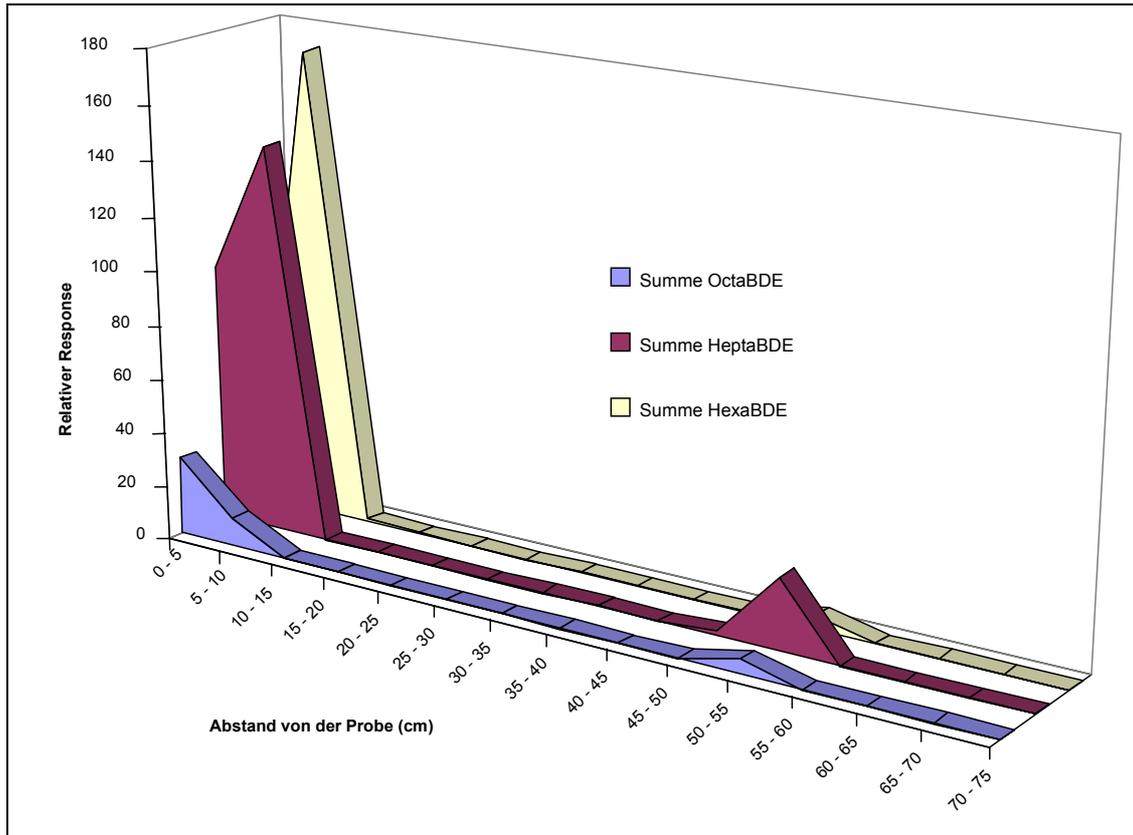
#### III.5.2.4.1 Stofftransport bei 250 °C ohne Trägergas

Einige mg OcBDE wurden für eine Dauer von 1 h auf 250 °C erhitzt und das Transportverhalten der einzelnen in der Mischung enthaltenen Isomeren entlang eines Glasrohres untersucht

Bereits während des Versuches konnte ein weißer Beschlag des Glasrohres festgestellt werden. Das als Feststoff eingesetzte OcBDE sublimierte vermutlich (zumindest teilweise) durch die erhöhte Temperatur, kondensierte außerhalb der heißen Zone des Röhrenofens an der kühleren Wand des Glasrohres und bildete so den weißen Beschlag. Schon durch diesen rein qualitativen Befund zeigte sich, dass es zu einem Stofftransport eines Teiles der eingesetzten Menge an OcBDE kam.

Die Ergebnisse aus den Messungen der einzelnen Glasrohr-Abschnitte belegten diesen qualitativen Befund. Abbildung 91 zeigt das Transportverhalten der in OcBDE enthaltenen Hexa-, Hepta- und Octa-BDE (summiert über alle Isomere).

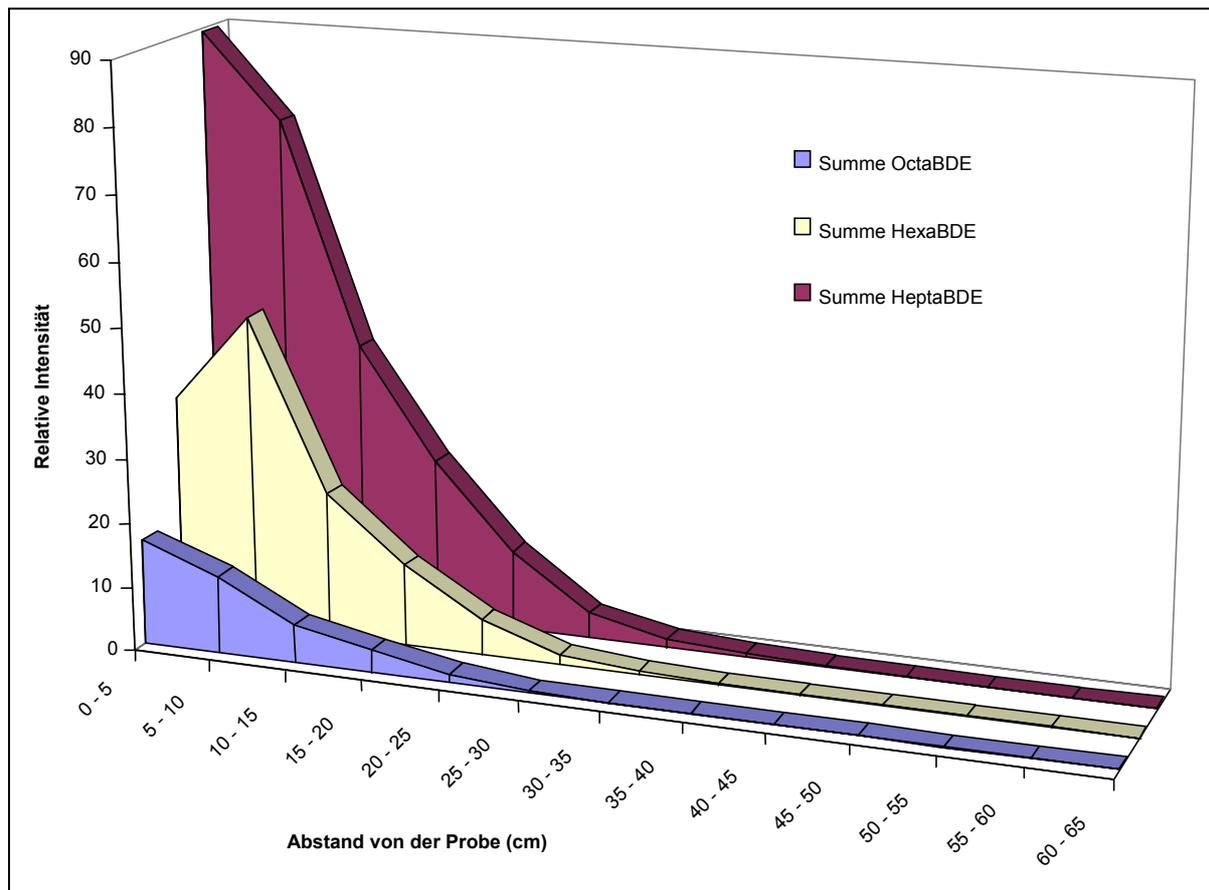
Deutlich zu erkennen ist der Unterschied im Transportverhalten zwischen den Isomeren von OctaBDE, HeptaBDE und HexaBDE: Der Hauptteil von HexaBDE kondensiert bei etwa 5 – 10 cm Abstand von der Probe, HeptaBDE verteilt sich zwischen 0 – 10 cm Abstand von der Probe, während OctaBDE den geringsten Transport aufweist, der Hauptteil bleibt in der Probe. Die Schmelz- und Siedetemperaturen der PBDE steigen mit zunehmendem Bromierungsgrad, die Dampfdrücke nehmen ab. Der Grund für das unterschiedliche Stofftransportverhalten von Hexa-, Hepta- und OctaBDE liegt also vermutlich in den genannten physikalischen Eigenschaften. Zwischen 10 und 35 cm Abstand von der Probe konnte OctaBDE nicht nachgewiesen werden, dasselbe gilt für HeptaBDE zwischen 15 und 35 cm Abstand von der Probe. In größerem Abstand von der Probe kommt es erneut zu einem Anstieg der relativen Intensitäten zwischen 35 und 55 cm, mit einem Maximum der relativen Intensität bei 50 – 55 cm Abstand von der Probe. HexaBDE wird über die gesamte Länge des Glasrohres transportiert, es weist ebenfalls bei 50 – 55 cm Abstand ein Maximum der relativen Intensität auf. Bei diesem Maximum besitzt HeptaBDE die größte relative Intensität, gefolgt von OctaBDE. In noch größerer Entfernung von der Probe konnten Octa- und HeptaBDE nicht mehr nachgewiesen werden.



**Abbildung 91: Transportverhalten der Hexa-, Hepta- und Octa-BDE-Isomeren aus OcBDE bei 250 °C ohne Trägergasfluss**

### III.5.2.4.2 Stofftransport bei 250 °C mit Trägergas

Ausgehend von den in Abschnitt beschriebenen Ergebnissen des Vorversuches wurde untersucht, ob das Anlegen eines Gasstromes einen Einfluss auf das Transportverhalten der Isomere der Mischung OcBDE hat. Es wurde das inerte Transportgas Stickstoff mit einem Fluss von  $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  gewählt. Abbildung 92 zeigt das Transportverhalten der Isomeren von Hexa-, Hepta- und OctaBDE bei diesen Bedingungen.

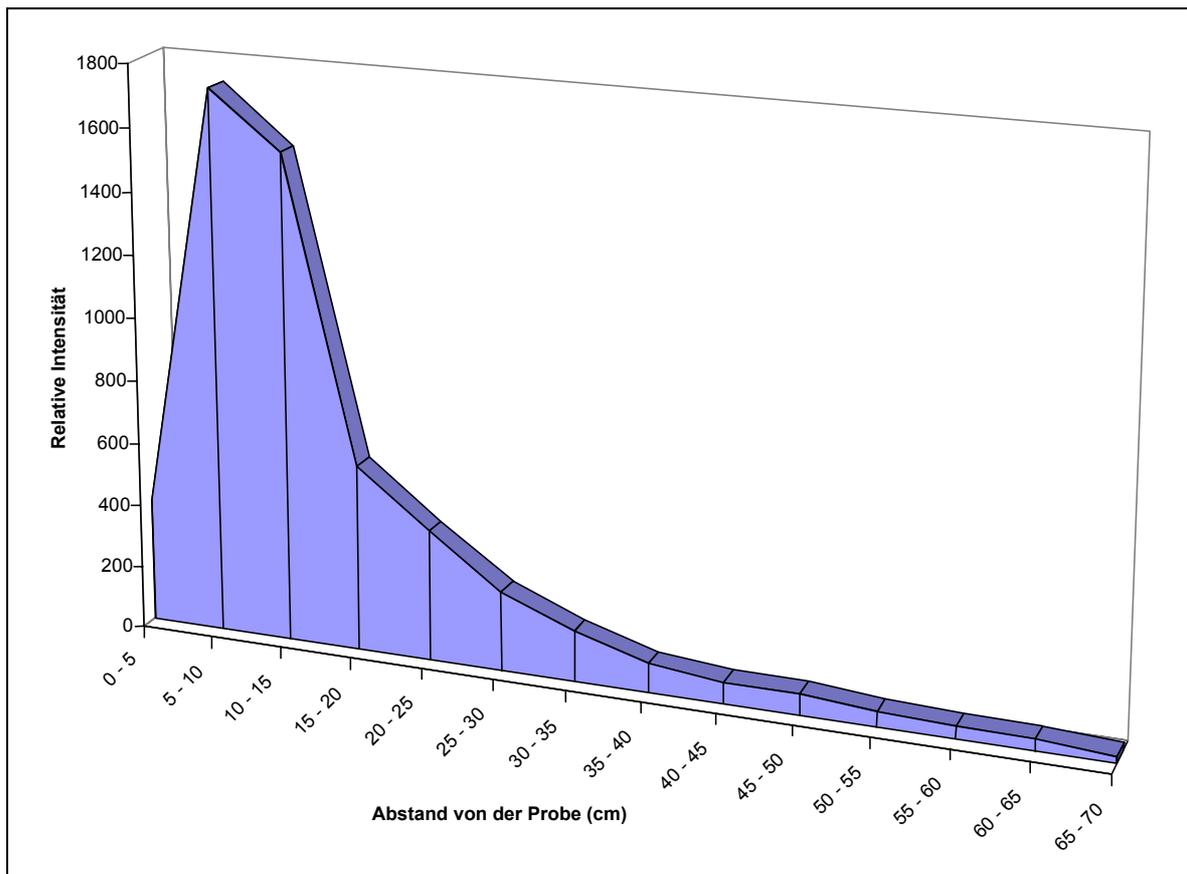


**Abbildung 92: Transportverhalten der Hexa-, Hepta- und Octa-Isomeren aus OcBDE bei 250 °C mit  $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss**

Der Einfluss des Transportgases ist gut zu erkennen: es kommt zu einer wesentlich breiteren Verteilung der in der Mischung enthaltenen Verbindungen entlang der gesamten Länge des Glasrohres. Das zuvor beschriebene zweite Maximum tritt unter diesen Versuchsbedingungen nicht auf.

Weiterhin wurde untersucht, ob niedriger bromierte Diphenylether (BDE-47 und BDE-153) bei denselben Bedingungen ein vergleichbares Transportverhalten wie OcBDE aufweisen.

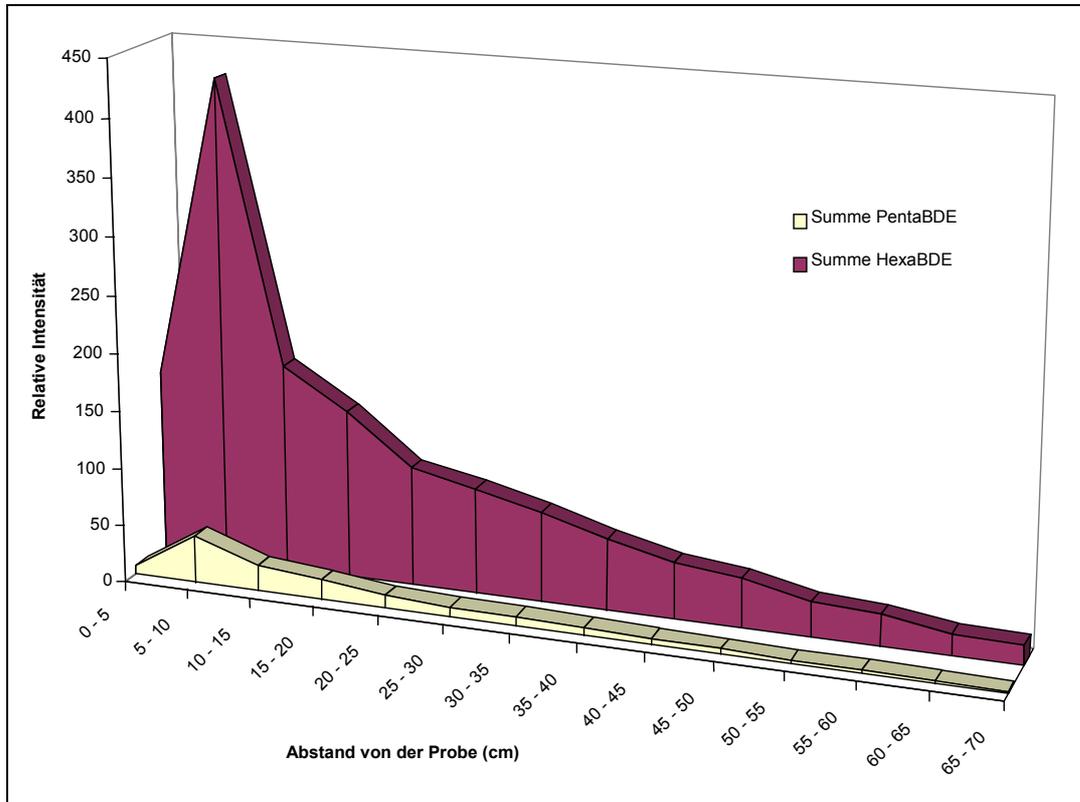
Bei BDE 47 kommt es zu einer noch breiteren Stoffverteilung entlang der gesamten Länge des Glasrohres als bei OcBDE unter denselben Bedingungen (siehe Abbildung 93). Das Maximum der relativen Intensität verschiebt sich im Vergleich um etwa 10 cm nach hinten, und die Kurve flacht wesentlich langsamer ab. Auch hier ist das unterschiedliche Stofftransportverhalten im Vergleich zu OcBDE vermutlich durch die niedrigere Schmelztemperatur und den höheren Dampfdruck von BDE 47 begründet.



**Abbildung 93: Transportverhalten von BDE 47 bei 250 °C mit 10 ml·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>-Fluss**

Das verwendete BDE 153 enthält geringe Verunreinigungen durch zwei weitere HexaBDE-Isomere und drei PentaBDE-Isomere, die in den Untersuchungen zum Stofftransportverhalten von BDE 153 mit berücksichtigt wurden. Es kommt auch hier zu einem Stofftransport, erkenntlich an der Verteilung der Isomeren über die gesamte Länge des Glasrohres. Ähnlich wie bei BDE 47 ist das Maximum der relativen Intensität in einem Abstand von ca. 5 – 10 cm von der Probe angesiedelt; die relative Intensität nimmt aber im Vergleich zu BDE 47 etwas schneller ab. Das Transportverhalten von BDE 153 kann zwischen demjenigen von OcBDE und dem Transportverhalten von BDE 47 angesiedelt werden. Dies bestätigt die Vermutung, dass der Stofftransport von der Schmelztemperatur und dem Dampfdruck der Verbindung abhängig ist.

Allgemein äußert sich der Einfluss eines inerten Transportgases auf das Stofftransportverhalten der untersuchten PBDE durch eine breitere Verteilung des Stoffes entlang des Glasrohres. Der genaue Mechanismus des Stofftransports unter dem Einfluss eines inerten Transportgases wurde nicht untersucht. Vermutlich führt der Trägergasfluss zu einem „Mitreißeffect“, der die sublimierenden Moleküle zu kälteren Regionen entlang des Glasrohres transportiert, bis Kondensation an den kalten Wandungen des Rohres erfolgt.

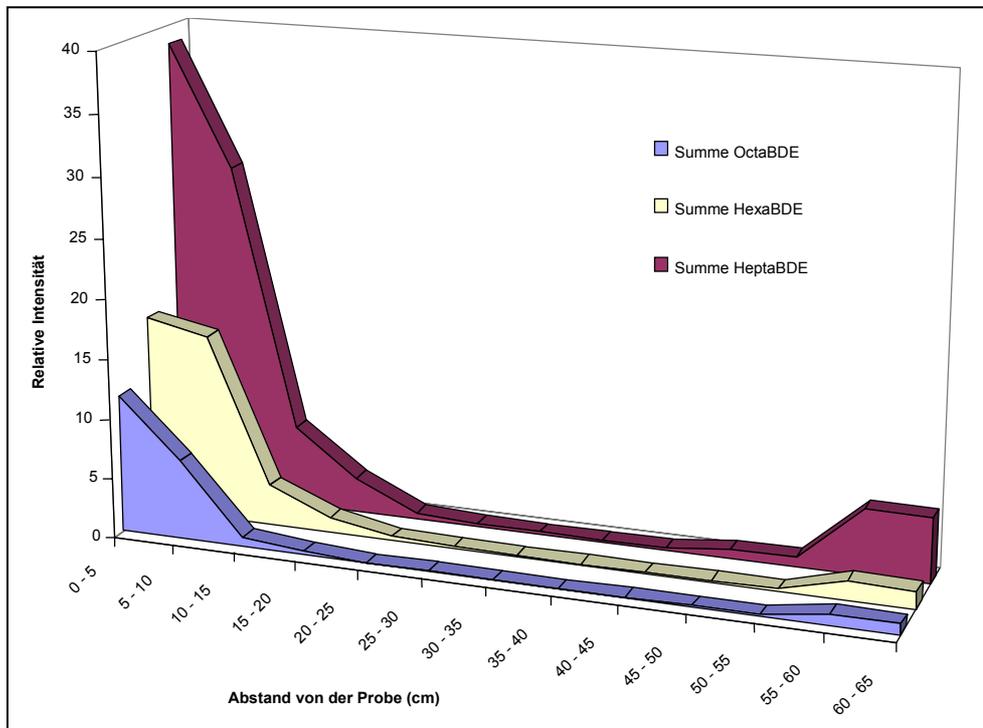


**Abbildung 94: Transportverhalten der Penta- und Hexa-BDE-Isomeren aus BDE 153 bei 250 °C mit 10 ml·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>-Fluss**

### III.5.2.4.3 Stofftransport unter Variation der Temperatur und des Trägergases

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich das Stofftransportverhalten von PBDE bei 250 °C durch den Einfluss eines inerten Transportgases wie Stickstoff ändert. Mit zwei weiteren Versuchen sollte untersucht werden, ob die Temperatur ebenfalls einen Einfluss hat, und ob es mit einem anderen Transportgas zu einer Änderung im Stofftransport kommt.

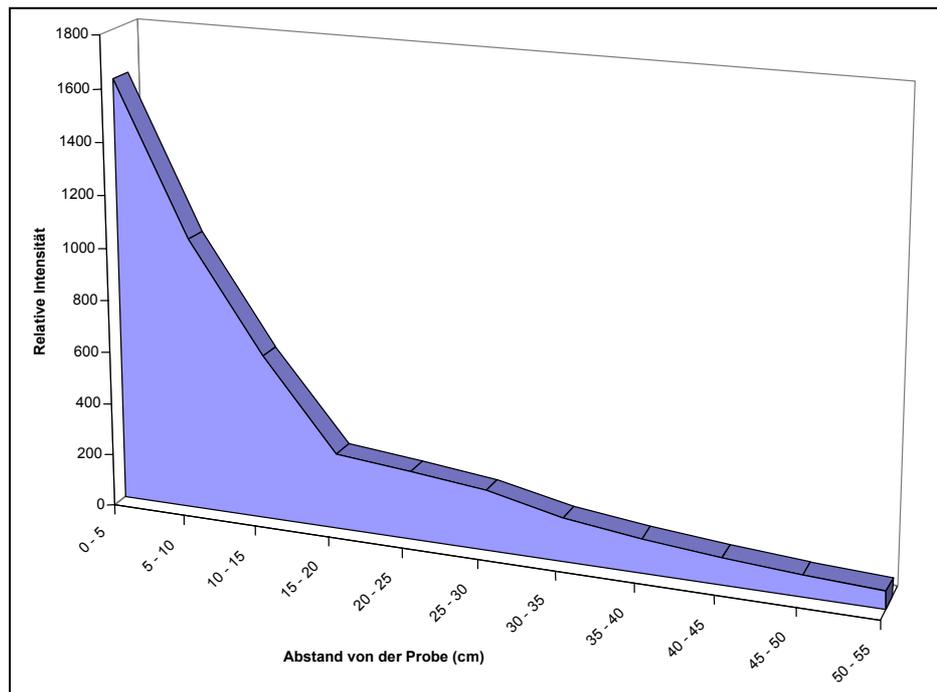
Der Einfluss der Temperatur wurde durch einen Versuch mit OcBDE bei 500 °C und einem Stickstoffstrom von 10 ml·min<sup>-1</sup> untersucht.



**Abbildung 95: Transportverhalten der Hexa-, Hepta- und Octa-BDE-Isomeren aus OcBDE bei 500 °C mit 10 ml·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>-Fluss**

Abbildung 95 zeigt das zugehörige Längsprofil des Glasrohres. Deutlich erkennbar ist erneut das zweite Maximum der relativen Intensität, das bei einem Abstand von ca. 60 cm von der Probe beginnt. Es ist allerdings, bedingt durch den Transport der Moleküle durch den strömenden Stickstoff, um ca. 5 cm weiter nach hinten verschoben. Der Kurvenverlauf der relativen Intensitäten im vorderen Bereich des Glasrohres ist ähnlich dem in Abbildung 92 (OcBDE/250 °C/10 ml·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>) dargestellten. Bei 500 °C kondensiert allerdings ein Großteil der verdampften Moleküle bereits nach etwa 20 – 25 cm an der Wand des Glasrohres (250 °C: 30 - 35 cm). Insgesamt scheinen die in der Mischung enthaltenen Isomeren bei 500 °C kürzere Weglängen zurückzulegen als bei 250 °C. Möglicherweise ändert sich der mechanistische Ablauf des Stofftransports (Verdampfung, Adsorption, Transport, Desorption, Kondensation) bei höheren Temperaturen, z.B. verringerte Adsorption oder bevorzugte Kondensation.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt. Stickstoff ist ein inertes Gas und somit gut für Reaktionen bei höheren Temperaturen geeignet. Das Stofftransportverhalten sollte aber auch unter dem Einfluss eines weiteren Trägergases untersucht werden. Zur Auswahl standen Sauerstoff, synthetische Luft und Pressluft. Sauerstoff wurde aufgrund der erhöhten Explosionsgefahr beim Überleiten über 500 °C heißes Material ausgeschlossen. Die Flussgeschwindigkeit von Pressluft ist schwer regulierbar, daher viel die Wahl auf synthetische Luft, die in Druckgasflaschen zur Verfügung steht. Abbildung 96 zeigt das Längsprofil des Glasrohres aus dem Versuch BDE 47/500 °C/10 ml·min<sup>-1</sup> synthetische Luft.



**Abbildung 96: Transportverhalten von BDE 47 bei 500 °C mit 10 ml·min<sup>-1</sup> Fluss synthetische Luft**

Die Kurve der relativen Intensitäten entlang des Glasrohres unterscheidet sich etwas von der aus dem Versuch BDE 47/250 °C/10 ml·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>): bei 500 °C ist die Abnahme der relativen Intensitäten in Relation zur zurückgelegten Strecke geringer als bei 250 °C. Allerdings ist das Maximum der Intensität bei 500 °C direkt am Probenausgang (0 – 5 cm Abstand von der Probe; 250 °C: 5 – 10 cm Abstand). Ob das leicht veränderte Transportverhalten von BDE 47 bei 500 °C mit synthetischer Luft als Trägergas von der Temperatur, dem Trägergas oder der Kombination aus beidem abhängt, konnte nicht geklärt werden. Auch eine mögliche Furan- und/oder Dioxin-Bildung durch Reaktion des BDE 47 mit dem in der synthetischen Luft enthaltenen Sauerstoff wurde nicht untersucht.

**Tabelle 22: Massen-/Ladungsverhältnisse m/z der in den SIM-Läufen detektierten Molekülonen der angegebenen Verbindungen**

Verbindung	m/z	Verbindung	m/z
DiPhEther	170	PentaBDD	578; 580
MonoBDE	248; 250	Br <sub>3</sub> -Benzol	314; 316
DiBDE	326; 328	Br <sub>4</sub> -Benzol	392; 394
TriBDE	405,8; 407,8	Br <sub>5</sub> -Benzol	472; 474
TetraBDE	483,7; 485,7	BrCl <sub>5</sub> -Benzol	328; 330
PentaBDE	563,6; 565,6	Br <sub>2</sub> Cl-Benzol	270; 272
HexaBDE	641,5; 643,5	Br <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> -Benzol	372; 374
HeptaBDE	719,4; 721,4; 723,4	Br <sub>3</sub> Cl-Benzol	348; 350
OctaBDE	641,5; 643,5*	Br <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> -Benzol	418; 420
Br <sub>3</sub> Cl-DE	440; 442	Br <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> -Benzol	462; 464
Br <sub>5</sub> Cl-DE	598; 600	Br <sub>5</sub> Cl-Benzol	505; 507
DiBDF	324; 326	HCB	284; 286
TriBDF	403,8; 405,8	HBB	549,5; 551,5
TetraBDF	481,7 ; 483,7	Br <sub>2</sub> -Phenol	250; 252
DiBDD	340; 342	Br <sub>3</sub> -Phenol	330; 332
TriBDD	420; 422	Int. Stand. PCB 209	498; 500
TetraBDD	498; 500		

\*) Massen-/Ladungsverhältnis m/z der Fragmentionen (Fragmentierung durch Abspaltung zweier Br-Atome)

### III.5.3 Nasschemischer Abbau

Ergebnisse aus verschiedenen Untersuchungen zeigen, dass (poly)halogenierte Verbindungen prinzipiell unter reduzierenden Bedingungen abbaubar sind. Aromatische Verbindungen werden mit zunehmendem Halogenierungsgrad elektronenärmer und damit nucleophilen Angriffen gegenüber empfindlicher.

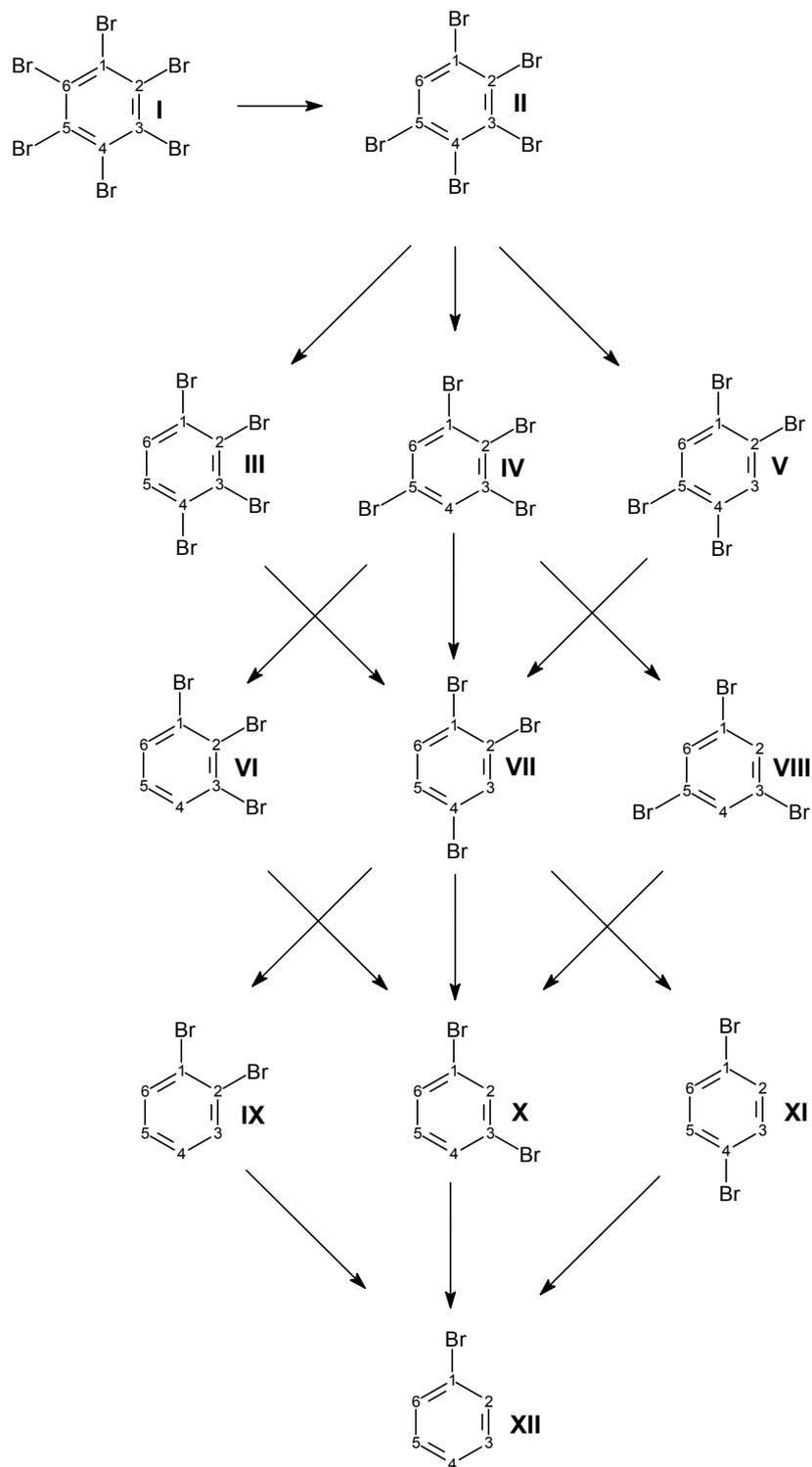
#### III.5.3.1 Reaktion von Hexabrombenzol mit Natriumhydrogensulfid

Natriumhydrogensulfid ist ein sehr starkes Nucleophil und gleichzeitig ein starkes Reduktionsmittel. Bei der Umsetzung von Natriumhydrogensulfid mit polybromierten aromatischen Verbindungen ist deshalb prinzipiell eine nucleophile Substitution, d.h. der Ersatz eines Bromsubstituenten durch einen Hydrogensulfidrest und eine Hydrodebromierung, der Ersatz von Bromsubstituenten gegen Wasserstoffatome als konkurrierende Reaktion möglich. Bei der Reaktion von Natriumhydrogensulfid mit Hexabrombenzol, das als Modellsubstanz wegen der eingeschränkten Anzahl möglicher Reaktionsprodukte ausgewählt wurde, könnten deshalb sowohl Bromthiophenole als auch verschiedene Brombenzole gebildet werden.

Bei der massenspektroskopischen Reaktionsverfolgung der Umsetzung von Hexabrombenzol<sup>i</sup> und Natriumhydrogensulfid in refluxierendem Methanol (Reaktionsdurchführung siehe Anhang) konnten keine polybromierten Thiophenole detektiert werden, unter den angewandten Reaktionsbedingungen wurden ausschließlich Brombenzole gebildet. Bereits nach 15-minütiger Reaktionszeit war noch die Hälfte des ursprünglich eingesetzten Hexabrombenzols vorhanden. Nachweisbar waren Pentabrombenzol und die drei isomeren Tetrabrombenzole in der Reihenfolge 1,2,4,5-Tetrabrombenzol > 1,2,3,5-Tetrabrombenzol > 1,2,3,4-Tetrabrombenzol. Das Verhältnis der drei Tetrabrombenzole von ca. 100:70:16 änderte sich über die gesamte Reaktionszeit nur geringfügig. Rein statistisch und ohne Berücksichtigung kinetischer und sterischer Effekte sollten jeweils doppelt soviel 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrabrombenzol als 1,2,4,5-Tetrabrombenzol gebildet werden und das Verhältnis der Tetrabrombenzole somit in der obengenannten Reihenfolge 50:100:100 betragen. Das bei der Versuchsdurchführung aufgetretene Verhältnis der Tetrabrombenzole mit dem dominierenden 1,2,4,5-Isomer konnte auch bei verschiedenen Umweltproben beobachtet werden.

---

<sup>i</sup> Das eingesetzte Hexabrombenzol enthielt 3,5 % Pentabrombenzol



**Abbildung 97: Hexabrombenzol – Schematische Darstellung der Hydrodehalogenierung**

I: Hexabrombenzol, II: Pentabrombenzol, III: 1,2,3,4-Tetrabrombenzol, IV: 1,2,3,5-Tetrabrombenzol, V: 1,2,4,5-Tetrabrombenzol, VI: 1,2,3-Tribrombenzol, VII: 1,2,4-Tribrombenzol, VIII: 1,3,5-Tribrombenzol, IX: 1,2-Dibrombenzol, X: 1,3-Dibrombenzol, XI: 1,4-Dibrombenzol, XII: Brombenzol

### III.5.3.2 Reaktion von Hexabrombenzol mit Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid

Bei der Umsetzung von Hexabrombenzol mit Kalium- bzw. Natriumhydroxid in refluxierendem Methanol konnte keine Hydrodebromierung beobachtet werden. Im Gegensatz zu den schwefelhaltigen Nucleophilen trat beim Einsatz der Hydroxide in geringem Umfang nucleophile Substitution zum Pentabromphenol auf.

### III.5.3.3 Reaktion von Dekabromdiphenylether mit Natriumhydrogensulfid

Die Reaktion von Dekabromdiphenylether mit Natriumhydrogensulfid mit Xylol zur gezielten Darstellung von Enneabromdiphenylethern wurde bereits 1977 beschrieben<sup>112</sup>.

Die Umsetzung von Dekabromdiphenylether mit Natriumhydrogensulfid in refluxierendem Methanol verlief komplexer als bei Hexabrombenzol. Bereits nach 5 Minuten Reaktionszeit ließen sich in der Reaktionslösung niederbromierte Diphenylether, polybromierte Phenole, Thiophenole und Brombenzole nachweisen. Neben den Hydrodebromierungsreaktionen, die auch bei den Umsetzungen von Natriumhydrogensulfid mit der „Modellsubstanz“ Hexabrombenzol auftraten, werden die bei der Reaktion mit Dekabromdiphenylether zusätzlich auftretenden Abbauprodukte bei der Spaltung der aromatischen Etherbrückenfunktion gebildet. Das bei der Reaktion auftretende Muster der niederbromierten Diphenylether unterschied sich – vor allem durch eine bedeutende Kongenerenvielfalt – erheblich von den in den technischen Mischungen auftretenden Kongeneren und Kongenerenverteilungen.

## IV Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Abbauverhaltens verschiedener polybromierter Flammschutzmittel. Die durchgeführten Photolyseexperimente zeigten, dass sowohl die polybromierten Diphenylether als auch das reaktive Flammschutzmittel Tetrabrombisphenol A im Labormaßstab durch Bestrahlung mit UV-Licht leicht abbaubar sind. Als wichtigster photolytischer Abbaumechanismus konnte anhand der detektierbaren Abbauprodukte die Hydrodebromierung – der sukzessive Ersatz der Bromatome durch Wasserstoff - identifiziert werden. Aus den hochbromierten Diphenylethern und insbesondere auch aus dem wegen seiner hohen Masse wenig mobilen und wenig bioakkumulierbaren Dekabromdiphenylether entstehen niederbromierte, tendenziell mobilere und leichter bioakkumulierbare Diphenylether und niederbromierte Dibenzofurane. Die aus den Bestrahlungsexperimenten resultierenden PBDE-Kongenerenverteilungen sind allerdings komplexer als die für Umweltproben typischen Muster, die eine weitgehende Übereinstimmung mit der inzwischen nicht mehr eingesetzten technischen Pentabromdiphenylethermischung aufweisen.

Die flammhemmende Wirkung der bromierten Flammschutzmittel beruht auf der leichten Abspaltbarkeit der Bromsubstituenten unter thermischer Belastung. Bei den thermischen Abbauxperimenten bildeten sich im Nieder- und Mitteltemperaturbereich zwischen 250 °C und 500 °C aus den polybromierten Diphenylethern durch die Abspaltung von Brom ebenfalls niederbromierte Diphenylether, Dibenzodioxine und Dibenzofurane. Schon Spuren von Chlor bzw. chlorierten Verbindungen verursachen aber einen raschen Halogenaustausch und führen zur Bildung gemischt halogener bzw. ausschließlich chlorierter Verbindungen.

Bei den chemischen Abbauxperimenten erwiesen sich insbesondere das Hydrogensulfid- bzw. das Sulfidion als potente, reduktive Debromierungsagentien.

Das Monitoring nach polybromierten Flammschutzmitteln in verschiedenen Nahrungsmitteln zeigte auf, dass die polybromierten Diphenylether ähnlich wie Weichmacher oder polychlorierte Biphenyle als ubiquitäre Umweltkontaminanten aufzufassen sind. In nahezu jeder Art von Lebensmitteln sind diese Verbindungen nachweisbar; die Konzentrationen sind in den meisten Fällen bei weitem niedriger als die der verwandten PCB. Teilweise auftretende Spitzenkonzentrationen an polybromierten Diphenylethern, die den ppm-Bereich erreichen können, werden mit großer Wahrscheinlichkeit durch Sekundär- und Querkontaminationen – auch von per se nicht flammgeschützten Materialien wie Verpackungen usw. – verursacht.

## V Anhang

Tabelle 23: Ballschmitter-Zell-Nummerierung

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
1	2	54	2,2',6,6'	107	2,3,3',4',5	160	2,3,3',4,5,6
2	3	55	2,3,3',4	108	2,3,3',4,5'	161	2,3,3',4,5',6
3	4	56	2,3,3',4'	109	2,3,3',4,6	162	2,3,3',4',5,5'
4	2,2'	57	2,3,3',5	110	2,3,3',4',6	163	2,3,3',4',5,6
5	2,3	58	2,3,3',5'	111	2,3,3',5,5'	164	2,3,3',4',5',6
6	2,3'	59	2,3,3',6	112	2,3,3',5,6	165	2,3,3',5,5',6
7	2,4	60	2,3,4,4'	113	2,3,3',5',6	166	2,3,4,4',5,6
8	2,4'	61	2,3,4,5	114	2,3,4,4',5	167	2,3',4,4',5,5'
9	2,5	62	2,3,4,6	115	2,3,4,4',6	168	2,3',4,4',5',6
10	2,6	63	2,3,4',5	116	2,3,4,5,6	169	3,3',4,4',5,5'
11	3,3'	64	2,3,4',6	117	2,3,4',5,6	170	2,2',3,3',4,4',5
12	3,4	65	2,3,5,6	118	3,3',4,4',5	171	2,2',3,3',4,4',6
13	3,4'	66	2,3',4,4'	119	2,2',4,4',6	172	2,2',3,3',4,5,5'
14	3,5	67	2,3',4,5	120	2,3',4,5,5'	173	2,2',3,3',4,5,6
15	4,4'	68	2,3',4,5'	121	2,3',4,5',6	174	2,2',3,3',4,5,6'
16	2,2',3	69	2,3',4,6	122	2',3,3',4,5	175	2,2',3,3',4,5',6
17	2,2',4	70	2,3',4',5	123	2',3,4,4',5	176	2,2',3,3',4,6,6'
18	2,2',5	71	2,3',4',6	124	2',3,4,5,5'	177	2,2',3,3',4',5,6
19	2,2',6	72	2,3',5,5'	125	2',3,4,5,6'	178	2,2',3,3',5,5',6
20	2,3,3'	73	2,3',5,6	126	3,3',4,4',5	179	2,2',3,3',5,6,6'
21	2,3,4	74	2,4,4',5	127	3,3',4,5,5'	180	2,2',3,4,4',5,5'
22	2,3,4'	75	2,4,4',6	128	2,2',3,3',4,4'	181	2,2',3,4,4',5,6
23	2,3,5	76	2',3,4,5	129	2,2',3,3',4,5	182	2,2',3,4,4',5,6'
24	2,3,6	77	3,3',4,4'	130	2,2',3,3',4,5'	183	2,2',3,4,4',5',6
25	2,3',4	78	3,3',4,5	131	2,2',3,3',4,6	184	2,2',3,4,4',6,6'
26	2,3',5	79	3,3',4,5'	132	2,2',3,3',4,6'	185	2,2',3,4,5,5',6
27	2,3',6	80	3,3',5,5'	133	2,2',3,3',5,5'	186	2,2',3,4,5,6,6'

**Tabelle 23: Ballschmiter-Zell-Nummerierung**

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
28	2,4,4'	81	3,4,4',5	134	2,2',3,3',5,6	187	2,2',3,4,5,5',6
29	2,4,5	82	2,2',3,3',4	135	2,2',3,3',5,6'	188	2,2',3,4,5,6,6'
30	2,4,6	83	2,2',3,3',5	136	2,2',3,3',6,6'	189	2,3,3',4,4',5,5'
31	2,4',5	84	2,2',3,3',6	137	2,2',3,4,4',5	190	2,3,3',4,4',5,6
32	2,4',6	85	2,2',3,4,4'	138	2,2',3,4,4',5'	191	2,3,3',4,4',5',6
33	2',3,4	86	2,2',3,4,5	139	2,2',3,4,4',6	192	2,3,3',4,5,5',6
34	2',3,5	87	2,2',3,4,5'	140	2,2',3,4,4',6'	193	2,3,3',4',5,5',6
35	3,3',4	88	2,2',3,4,6	141	2,2',3,4,5,5'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
36	3,3',5	89	2,2',3,4,6'	142	2,2',3,4,5,6	195	2,2',3,3',4,4',5,6
37	3,4,4'	90	2,2',3,4',5	143	2,2',3,4,5,6'	196	2,2',3,3',4,4',5',6
38	3,4,5	91	2,2',3,4',6	144	2,2',3,4,5',6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
39	3,4',5	92	2,2',3,5,5'	145	2,2',3,4,6,6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
40	2,2',3'3'	93	2,2',3,5,6	146	2,2',3,4,5,5'	199	2,2',3,3',4,5,6,6'
41	2,2',3,4	94	2,2',3,5,6'	147	2,2',3,4',5,6	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
42	2,2',3,4'	95	2,2',3,5',6	148	2,2',3,4',5,6'	201	2,2',3,3',4',5,5',6
43	2,2',3,5	96	2,2',3,6,6'	149	2,2',3,4',5',6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
44	2,2',3,5'	97	2,2',3',4,5	150	2,2',3,4',6,6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
45	2,2',3,6	98	2,2',3',4,6	151	2,2',3,5,5',6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
46	2,2',3,6'	99	2,2',4,4',5	152	2,2',3,5,6,6'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
47	2,2',4,4'	100	2,2',4,4',6	153	2,2',4,4',5,5'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
48	2,2',4,5	101	2,2',4,5,5'	154	2,2',4,4',5,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
49	2,2',4,5'	102	2,2',4,5,6'	155	2,2',4,4',6,6'	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
50	2,2',4,6	103	2,2',4,5',6	156	2,3,3',4,4',5	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
51	2,2',4,6'	104	2,2',4,6,6'	157	2,3,3',4,4',5'		
52	2,2',5,5'	105	2,2',3',4,4'	158	2,3,3',4,4',6		
53	2,2',5,6'	106	2,3,3',4,5	159	2,3,3',4,5,5'		

**Tabelle 24: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter PCB**

Berechnete Werte aus Chemical Abstracts SciFinder 2005.

BCF : Biokonzentrationsfaktor, Koc : Verteilungskoeffizient Boden/Wasser, bezogen auf organischen Kohlenstoffgehalt; CAS-Nummer : Substanzindex nach Chemical Abstracts

Substanz	Nomenklatur	CAS-Nummer	BCF	Koc	Log K <sub>ow</sub>	Dampfdruck (Torr)	Molekulare Masse
PCB	PCB-15	2050-68-2	4550	14500	5,12	6,94xE-04	223,10
	PCB-28	7012-37-5	10700	26700	5,61	3,22xE-04	257,54
	PCB-47	2437-78-8	25300	49400	6,10	1,47xE-04	291,99
	PCB-52	35693-99-3	18600	39500	5,92	1,28xE-04	291,99
	PCB-99	38380-01-7	48300	78400	6,47	2,44xE-05	326,43
	PCB-100	39485-83-1	61100	92800	6,60	6,98xE-05	326,43
	PCB-101	37680-73-2	41300	70100	6,38	2,27xE-05	326,43
	PCB-105	32598-14-4	40300	68900	6,36	5,25xE-06	326,43
	PCB-110	38380-03-9	37700	65600	6,32	1,74xE-05	326,43
	PCB-118	31508-00-6	44200	73600	6,42	6,96xE-06	326,43
	PCB-121	56558-18-0	70700	1,03xE05	6,68	2,00xE-05	326,43
	PCB-126	57465-28-8	47000	76900	6,45	1,56xE-06	326,43
	PCB-138	35065-28-2	83900	1,16xE05	6,78	3,04xE-06	360,88
	PCB-149	38380-04-0	78300	1,11xE05	6,74	9,64xE-06	360,88
	PCB-153	35065-27-1	92000	1,24xE05	6,83	3,98xE-06	360,88
	PCB-154	60145-22-4	1,16xE05	1,47xE05	6,97	1,18xE-05	360,88
	PCB-180	35065-29-3	1,63xE05	1,87xE05	7,16	5,15xE-07	395,32
	PCB-183	52663-69-1	1,78xE05	2,00xE05	7,21	1,81xE-06	395,32
	PCB-187	52663-68-0	1,52xE05	1,78xE05	7,12	1,68xE-06	395,32
	PCB-194	35694-08-7	2,9XE05	2,83xE05	7,49	6,44xE-08	429,77
	PCB-196	42740-50-1	3,16xE05	3,01xE05	7,54	2,37xE-07	429,77
	PCB-199	52663-75-9	2,71xE05	2,69xE05	7,45	2,20xE-07	429,77
	PCB-201	40186-71-8	2,95xE05	2,86xE05	7,50	7,55xE-07	429,77
	PCB-202	2136-99-4	2,53xE05	2,56xE05	7,41	7,04xE-07	429,77
	PCB-209	2051-24-3	8,44xE05	6,08xE05	8,10	2,05xE-08	498,66

**Tabelle 25: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter PBDE**

Berechnete Werte aus Chemical Abstracts SciFinder 2005.

BCF : Biokonzentrationsfaktor, Koc : Verteilungskoeffizient Boden/Wasser, bezogen auf organischen Kohlenstoffgehalt; CAS-Nummer : Substanzindex nach Chemical Abstracts

Substanz	Nomenklatur	CAS-Nummer	BCF	Koc	Log K <sub>ow</sub>	Dampfdruck (Torr)	Molekulare Masse
PBDE	BDE-15	2050-47-7	31700	58000	6,23	1,86xE-04	328,00
	BDE-28	41318-75-6	1,06xE06	1,37xE05	6,91	2,32xE-05	406,90
	BDE-47	5436-43-1	3,53xE05	3,25xE05	7,60	4,19xE-06	485,79
	BDE-99	60348-60-9	1,43xE06	8,85xE05	8,40	2,46xE-07	564,79
	BDE-100	189084-64-8	1,08xE06	7,26xE05	8,24	9,57xE-07	564,79
	BDE-153	68631-49-2	5,77xE06	2,41xE06	9,20	1,35xE-08	643,58
	BDE-154	207122-15-4	4,38xE06	1,98xE06	9,04	5,64xE-08	643,58
	BDE-180	446255-26-1	1,00xE06	5,05xE06	9,79	6,11xE-08	722,48
	BDE-183	207122-16-5	1,00x06	4,55x06	9,71	2,69xE-09	722,48
	BDE-209	1163-19-5	1,00xE06	1,00xE07	11,45	1,63xE-12	959,17

**Tabelle 26: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 1**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 1KF/M	Fisch 3KF/M	Fisch 4KF/M	Fisch 5KF/M	Fisch 6KF/M	MW	STAB	Median
Cl <sub>3</sub> BP	<i>PCB-28</i>	1,41	1,63	1,37	1,60	1,29	1,46	0,15	1,41
Cl <sub>4</sub> BP	<i>PCB-52</i>	1,13	1,60	1,35	1,20	1,13	1,28	0,20	1,20
	<i>PCB-44</i>	1,01	0,54	0,25	0,16	0,17	0,43	0,36	0,25
	<i>PCB-42</i>	0,40	0,12	0,18	0,11	0,16	0,19	0,12	0,16
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	0,93	0,79	0,65	0,47	0,34	0,64	0,24	0,65
	<i>PCB-74</i>	1,87	1,33	0,60	0,38	0,61	0,96	0,62	0,61
	<i>PCB-70/76</i>	3,30	1,60	1,51	0,51	0,95	1,57	1,06	1,51
	<i>PCB-66</i>	2,67	0,95	1,25	0,41	0,56	1,17	0,90	0,95
	<i>PCB-60/56</i>	1,19	0,73	0,16	n.n.	0,13	0,44	0,50	0,16
	<b>Σ Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>12,50</b>	<b>7,66</b>	<b>5,95</b>	<b>3,24</b>	<b>4,05</b>	<b>6,68</b>	<b>3,68</b>	<b>5,95</b>
Cl <sub>5</sub> BP	<i>PCB-121/95/88</i>	1,51	1,71	0,84	1,46	1,09	1,32	0,35	1,46
	<i>PCB-91</i>	0,17	0,17	0,43	0,16	0,12	0,21	0,12	0,17
	<i>PCB-84/89/92</i>	0,40	0,48	0,64	0,46	0,36	0,47	0,11	0,46
	<i>PCB-101</i>	2,83	2,53	1,99	2,11	1,35	2,16	0,56	2,11
	<i>PCB-99/113</i>	1,25	1,16	0,64	0,85	0,95	0,97	0,25	0,95
	<i>PCB-83/97</i>	0,76	0,60	0,25	0,50	0,50	0,52	0,19	0,50
	<i>PCB-87</i>	0,28	0,27	0,59	0,23	0,22	0,32	0,15	0,27
	<i>PCB-110</i>	2,06	1,55	1,85	1,46	1,15	1,62	0,35	1,55
	<i>PCB-107</i>	0,53	0,35	0,30	0,29	0,26	0,35	0,11	0,30
	<i>PCB-118</i>	3,08	2,59	2,88	2,17	2,27	2,60	0,39	2,59
	<i>PCB-105</i>	1,06	1,05	0,78	0,31	0,40	0,72	0,35	0,78
	<b>Σ Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>13,95</b>	<b>12,46</b>	<b>11,16</b>	<b>10,01</b>	<b>8,68</b>	<b>11,25</b>	<b>2,06</b>	<b>11,16</b>
Cl <sub>6</sub> BP	<i>PCB-154</i>	0,31	0,36	0,17	0,31	0,21	0,27	0,08	0,31
	<i>PCB-151</i>	0,64	0,69	0,45	0,75	0,47	0,60	0,13	0,64
	<i>PCB-135/144</i>	0,49	0,32	0,25	0,45	0,30	0,36	0,10	0,32
	<i>PCB-149</i>	2,03	2,25	1,56	2,10	1,66	1,92	0,30	2,03
	<i>PCB-146/161</i>	0,70	0,89	0,61	0,88	0,51	0,72	0,17	0,70
	<i>PCB-153/132</i>	3,90	5,02	3,97	4,96	3,84	4,34	0,60	3,97
	<i>PCB-168</i>	0,68	0,56	0,33	0,64	0,49	0,54	0,14	0,56
	<i>PCB-141</i>	0,45	0,52	0,56	0,46	0,31	0,46	0,09	0,46
	<i>PCB-163</i>	0,81	3,16	0,43	0,60	0,80	1,16	1,13	0,80
	<i>PCB-138</i>	2,07	2,49	2,34	2,71	1,90	2,30	0,32	2,34
	<i>PCB-158</i>	0,08	0,08	0,05	0,02	0,09	0,06	0,03	0,08
	<i>PCB-128/162</i>	0,54	0,66	0,55	0,57	0,59	0,58	0,05	0,57
	<i>PCB-156</i>	0,26	0,30	0,76	0,25	0,43	0,40	0,22	0,30
	<b>Σ Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>12,94</b>	<b>17,31</b>	<b>12,02</b>	<b>14,71</b>	<b>11,59</b>	<b>13,71</b>	<b>2,34</b>	<b>12,94</b>

**Fortsetzung Tabelle 26: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 1**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 1KF/M	Fisch 3KF/M	Fisch 4KF/M	Fisch 5KF/M	Fisch 6KF/M	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,32	0,31	0,11	0,33	0,23	0,26	0,09	0,31
	PCB-176	0,09	0,09	0,05	0,11	0,08	0,08	0,02	0,09
	PCB-178	0,19	0,22	0,17	0,23	0,19	0,20	0,02	0,19
	PCB-187/182	0,86	1,24	0,84	1,39	0,71	1,01	0,29	0,86
	PCB-183	0,34	0,44	0,27	0,47	0,35	0,37	0,08	0,35
	PCB-185	0,05	0,05	0,05	0,07	0,04	0,05	0,01	0,05
	PCB-174	0,38	0,45	0,27	0,45	0,24	0,36	0,10	0,38
	PCB-177	0,31	0,31	0,31	0,39	0,30	0,32	0,04	0,31
	PCB-171	0,17	0,17	0,19	1,90	0,17	0,52	0,77	0,17
	PCB-192/172	0,08	0,12	0,13	0,10	0,09	0,10	0,02	0,10
	<i>PCB-180</i>	<i>1,20</i>	<i>1,62</i>	<i>1,07</i>	<i>1,60</i>	<i>1,12</i>	<i>1,32</i>	<i>0,27</i>	<i>1,20</i>
	PCB-170/190	0,61	0,59	0,38	0,85	0,52	0,59	0,17	0,59
	<b>Σ Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>4,60</b>	<b>5,61</b>	<b>3,84</b>	<b>7,89</b>	<b>4,04</b>	<b>5,20</b>	<b>1,65</b>	<b>4,60</b>
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,11	0,10	0,09	0,11	0,09	0,10	0,01	0,10
	PCB-201	0,06	0,06	0,04	0,05	0,06	0,06	0,01	0,06
	PCB-197	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02
	PCB-200	0,03	0,02	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	0,01	n.n.
	PCB-198	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-199	0,19	0,24	0,19	0,22	0,17	0,20	0,03	0,19
	PCB-196/203	0,20	0,24	0,20	0,25	0,18	0,22	0,03	0,20
	PCB-195	0,06	0,06	n.n.	0,05	0,07	0,05	0,03	0,06
	<i>PCB-194</i>	<i>0,12</i>	<i>0,18</i>	<i>0,19</i>	<i>0,17</i>	<i>0,14</i>	<i>0,16</i>	<i>0,03</i>	<i>0,17</i>
	PCB-205	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<b>Σ Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>0,79</b>	<b>0,94</b>	<b>0,73</b>	<b>0,87</b>	<b>0,76</b>	<b>0,82</b>	<b>0,08</b>	<b>0,79</b>
<b>Σ I-PCB</b>	<b>10,59</b>	<b>12,59</b>	<b>9,94</b>	<b>11,65</b>	<b>8,89</b>	<b>10,73</b>	<b>1,81</b>	<b>10,05</b>	
<b>Σ Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>46,19</b>	<b>45,59</b>	<b>35,08</b>	<b>38,32</b>	<b>30,42</b>	<b>39,12</b>	<b>9,96</b>	<b>36,85</b>	

**Tabelle 27: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 2**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 7KF/M	Fisch 8KF/M	Fisch 9KF/M	Fisch 10KF/M	Fisch 11KF/M	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	3,23	<i>n.n.</i>	1,10	0,89	0,88	1,22	1,20	0,89
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	2,05	1,13	1,16	1,89	1,33	1,51	0,43	1,33
	<i>PCB-44</i>	0,78	0,73	0,61	0,69	0,66	0,70	0,07	0,69
	<i>PCB-42</i>	0,10	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	0,02	0,05	<i>n.n.</i>
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	0,89	0,73	0,71	0,80	0,49	0,72	0,15	0,73
	<i>PCB-74</i>	1,44	1,43	1,18	1,47	3,11	1,73	0,79	1,44
	<i>PCB-70/76</i>	1,78	1,74	1,90	0,59	0,52	1,31	0,69	1,74
	<i>PCB-66</i>	1,55	2,18	0,75	0,99	1,00	1,29	0,58	1,00
	<i>PCB-60/56</i>	0,46	1,23	0,28	0,27	1,16	0,68	0,48	0,46
	<b>Summe</b>	<b>12,26</b>	<b>9,16</b>	<b>7,68</b>	<b>7,60</b>	<b>9,15</b>	<b>9,17</b>	<b>1,89</b>	<b>9,15</b>
	<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>								
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	1,68	1,17	1,37	1,36	1,67	1,45	0,22	1,37
	<i>PCB-91</i>	0,18	0,12	0,16	0,09	0,29	0,17	0,08	0,16
	<i>PCB-84/89/92</i>	0,51	0,25	0,41	0,21	0,52	0,38	0,14	0,41
	<i>PCB-101</i>	3,55	2,66	2,47	2,96	3,25	2,98	0,44	2,96
	<i>PCB-99/113</i>	1,11	0,86	0,86	1,37	1,01	1,04	0,21	1,01
	<i>PCB-83/97</i>	0,64	0,50	0,40	0,75	0,69	0,60	0,14	0,64
	<i>PCB-87</i>	0,33	0,21	0,15	0,28	0,18	0,23	0,07	0,21
	<i>PCB-110</i>	1,91	1,95	1,80	2,19	2,71	2,11	0,36	1,95
	<i>PCB-107</i>	0,63	0,44	0,14	0,22	0,49	0,39	0,20	0,44
	<i>PCB-118</i>	2,39	2,18	1,94	2,71	2,98	2,44	0,41	2,39
	<i>PCB-105</i>	0,94	0,67	0,70	0,89	1,05	0,85	0,16	0,89
	<b>Summe</b>	<b>13,88</b>	<b>11,01</b>	<b>10,41</b>	<b>13,04</b>	<b>14,85</b>	<b>12,64</b>	<b>1,88</b>	<b>13,04</b>
	<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>								
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<i>PCB-154</i>	0,39	0,20	0,27	0,25	0,39	0,30	0,09	0,27
	<i>PCB-151</i>	0,84	0,62	0,53	0,59	0,73	0,66	0,12	0,62
	<i>PCB-135/144</i>	0,40	0,35	0,36	0,50	0,39	0,40	0,06	0,39
	<i>PCB-149</i>	2,62	2,08	1,70	2,45	2,60	2,29	0,39	2,45
	<i>PCB-146/161</i>	0,69	0,67	0,59	0,81	0,74	0,70	0,08	0,69
	<i>PCB-153/132</i>	4,99	3,51	3,25	4,85	5,38	4,40	0,95	4,85
	<i>PCB-168</i>	0,41	0,49	0,42	0,51	0,78	0,52	0,15	0,49
	<i>PCB-141</i>	0,43	0,26	0,30	0,44	0,76	0,44	0,19	0,43
	<i>PCB-163</i>	0,16	0,14	0,34	1,46	0,10	0,44	0,58	0,16
	<i>PCB-138</i>	2,39	1,43	0,68	1,66	2,45	1,72	0,74	1,66
	<i>PCB-158</i>	0,07	<i>n.n.</i>	0,09	0,12	0,06	0,07	0,04	0,07
	<i>PCB-128/162</i>	0,47	0,40	0,31	0,49	0,60	0,46	0,11	0,47
	<i>PCB-156</i>	<i>n.n.</i>	0,15	0,16	0,17	0,42	0,18	0,15	0,16
	<b>Summe</b>	<b>13,86</b>	<b>10,30</b>	<b>9,00</b>	<b>14,31</b>	<b>15,40</b>	<b>12,57</b>	<b>2,77</b>	<b>13,86</b>
	<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>								

**Fortsetzung Tabelle 27: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 2**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 7KF/M	Fisch 8KF/M	Fisch 9KF/M	Fisch 10KF/M	Fisch 11KF/M	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,47	0,35	0,27	0,41	0,33	0,37	0,08	0,35
	PCB-176	0,08	0,06	0,04	0,10	0,12	0,08	0,03	0,08
	PCB-178	0,33	0,19	0,20	0,21	0,25	0,24	0,06	0,21
	PCB-187/182	1,85	1,26	0,99	1,49	1,44	1,41	0,32	1,44
	PCB-183	0,61	0,40	0,34	0,44	0,60	0,48	0,12	0,44
	PCB-185	0,05	0,04	0,03	0,04	0,08	0,05	0,02	0,04
	PCB-174	0,49	0,45	0,36	0,46	0,53	0,46	0,06	0,46
	PCB-177	0,40	0,35	0,25	0,33	0,53	0,37	0,11	0,35
	PCB-171	0,17	0,13	0,12	0,15	0,28	0,17	0,06	0,15
	PCB-192/172	0,13	0,11	0,07	0,09	0,16	0,11	0,03	0,11
	<i>PCB-180</i>	<i>1,44</i>	<i>1,07</i>	<i>1,06</i>	<i>1,57</i>	<i>2,03</i>	<i>1,43</i>	<i>0,40</i>	<i>1,44</i>
	PCB-170/190	0,45	0,79	0,19	0,76	1,16	0,67	0,37	0,76
	<b>Summe Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>6,48</b>	<b>5,22</b>	<b>3,92</b>	<b>6,05</b>	<b>7,51</b>	<b>5,84</b>	<b>1,35</b>	<b>6,05</b>
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,37	0,19	0,13	0,13	0,10	0,18	0,11	0,13
	PCB-201	0,15	0,10	0,05	0,09	0,06	0,09	0,04	0,09
	PCB-197	n.n.	0,06	0,02	n.n.	0,03	0,02	0,02	0,02
	PCB-200	0,88	0,03	0,01	n.n.	0,01	0,19	0,39	0,01
	PCB-198	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-199	0,43	0,36	0,23	0,27	0,28	0,31	0,08	0,28
	PCB-196/203	0,39	0,38	0,22	0,30	0,29	0,32	0,07	0,30
	PCB-195	0,07	0,09	0,06	0,05	0,09	0,07	0,02	0,07
	<i>PCB-194</i>	<i>0,15</i>	<i>0,19</i>	<i>0,14</i>	<i>0,20</i>	<i>0,19</i>	<i>0,17</i>	<i>0,03</i>	<i>0,19</i>
	PCB-205	1,57	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,31	0,70	n.n.
	<b>Summe Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>4,02</b>	<b>1,40</b>	<b>0,87</b>	<b>1,05</b>	<b>1,05</b>	<b>1,68</b>	<b>1,32</b>	<b>1,05</b>
<b>Summe I-PCB</b>	<b>15,39</b>	<b>8,56</b>	<b>9,18</b>	<b>12,35</b>	<b>13,06</b>	<b>11,71</b>	<b>2,83</b>	<b>12,35</b>	
<b>Summe Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>53,73</b>	<b>37,09</b>	<b>32,97</b>	<b>42,93</b>	<b>48,85</b>	<b>43,11</b>	<b>8,44</b>	<b>42,93</b>	

**Tabelle 28: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 3**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 12KF/M	Fisch 13KF/ M	Fisch 14KF/ M	Fisch 15KF/ M	Fisch 16KF/ M	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	<i>n.n.</i>	3,11	1,59	1,48	1,60	1,56	1,10	1,59
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	1,34	1,87	1,81	1,29	1,68	1,60	0,26	1,68
	<i>PCB-44</i>	0,25	0,70	0,74	0,78	0,56	0,61	0,21	0,70
	<i>PCB-42</i>	0,18	0,57	0,77	0,32	0,60	0,49	0,23	0,57
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	0,85	0,85	1,77	1,27	0,69	1,09	0,44	0,85
	<i>PCB-74</i>	1,27	1,86	4,41	1,16	1,68	2,07	1,33	1,68
	<i>PCB-70/76</i>	2,76	4,74	1,48	2,51	4,21	3,14	1,33	2,76
	<i>PCB-66</i>	1,88	2,17	2,03	1,26	2,19	1,90	0,38	2,03
	<i>PCB-60/56</i>	0,47	0,53	0,90	0,94	0,29	0,62	0,28	0,53
	<b>Summe Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>9,00</b>	<b>16,40</b>	<b>15,48</b>	<b>11,02</b>	<b>13,50</b>	<b>13,08</b>	<b>3,08</b>	<b>13,50</b>
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	0,72	1,60	1,14	1,26	1,50	1,24	0,34	1,26
	<i>PCB-91</i>	0,26	0,17	0,17	0,14	0,17	0,18	0,04	0,17
	<i>PCB-84/89/92</i>	0,26	0,54	0,40	0,44	0,45	0,42	0,10	0,44
	<i>PCB-101</i>	1,77	3,22	2,57	2,39	2,87	2,57	0,55	2,57
	<i>PCB-99/113</i>	0,52	1,23	1,18	1,00	1,26	1,04	0,31	1,18
	<i>PCB-83/97</i>	0,51	0,90	0,66	0,59	0,95	0,72	0,19	0,66
	<i>PCB-87</i>	0,21	0,37	0,32	0,36	0,36	0,33	0,07	0,36
	<i>PCB-110</i>	2,99	1,56	1,35	1,70	1,94	1,91	0,64	1,70
	<i>PCB-107</i>	1,12	0,52	0,46	0,43	0,48	0,60	0,29	0,48
	<i>PCB-118</i>	2,07	3,65	2,73	2,83	3,12	2,88	0,58	2,83
	<i>PCB-105</i>	1,21	1,38	1,03	0,89	1,18	1,14	0,18	1,18
	<b>Summe Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>11,63</b>	<b>15,13</b>	<b>12,02</b>	<b>12,03</b>	<b>14,28</b>	<b>13,02</b>	<b>1,58</b>	<b>12,03</b>
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<i>PCB-154</i>	0,15	0,40	0,25	0,28	0,32	0,28	0,09	0,28
	<i>PCB-151</i>	0,39	0,86	0,61	0,63	0,66	0,63	0,17	0,63
	<i>PCB-135/144</i>	0,26	0,60	0,30	0,29	0,48	0,38	0,15	0,30
	<i>PCB-149</i>	1,42	2,26	1,76	1,73	2,04	1,84	0,32	1,76
	<i>PCB-146/161</i>	0,41	1,00	0,70	0,68	0,17	0,59	0,32	0,68
	<i>PCB-153/132</i>	2,78	4,80	3,79	3,81	0,75	3,19	1,54	3,79
	<i>PCB-168</i>	0,34	0,74	0,45	0,40	4,09	1,20	1,62	0,45
	<i>PCB-141</i>	0,31	0,48	0,31	0,31	0,58	0,40	0,12	0,31
	<i>PCB-163</i>	1,40	0,93	2,08	0,22	0,45	1,02	0,75	0,93
	<i>PCB-138</i>	1,76	2,63	1,98	2,18	0,85	1,88	0,66	1,98
	<i>PCB-158</i>	0,07	0,14	0,02	0,05	2,39	0,54	1,04	0,07
	<i>PCB-128/162</i>	0,37	0,73	0,47	0,42	0,60	0,52	0,14	0,47
	<i>PCB-156</i>	0,19	0,42	0,23	0,25	0,29	0,28	0,09	0,25
<b>Summe Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>9,85</b>	<b>15,99</b>	<b>12,96</b>	<b>11,25</b>	<b>13,68</b>	<b>12,75</b>	<b>2,35</b>	<b>12,96</b>	

**Fortsetzung Tabelle 28: PCB-Konzentrationen Muskelfleisch Forellen Betrieb 3**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		<b>Fisch</b>	<b>Fisch</b>	<b>Fisch</b>	<b>Fisch</b>	<b>Fisch</b>	<b>MW</b>	<b>STAB</b>	<b>Median</b>
		<b>12KF/M</b>	<b>13KF/M</b>	<b>14KF/M</b>	<b>15KF/M</b>	<b>16KF/M</b>			
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,11	0,39	0,34	0,28	0,29	0,28	0,10	0,29
	PCB-176	0,07	0,12	0,09	0,06	0,08	0,09	0,02	0,08
	PCB-178	0,13	0,23	0,23	0,21	0,17	0,19	0,05	0,21
	PCB-187/182	0,73	1,30	0,95	1,12	1,02	1,02	0,21	1,02
	PCB-183	0,21	0,45	0,35	0,30	0,36	0,33	0,09	0,35
	PCB-185	0,03	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,01	0,05
	PCB-174	0,25	0,47	0,39	0,30	0,41	0,36	0,09	0,39
	PCB-177	0,18	0,36	0,30	0,26	0,29	0,28	0,07	0,29
	PCB-171	0,08	0,18	0,15	0,11	0,16	0,14	0,04	0,15
	PCB-192/172	0,07	0,12	0,08	0,10	0,10	0,09	0,02	0,10
	<i>PCB-180</i>	<i>0,87</i>	<i>1,46</i>	<i>1,13</i>	<i>1,02</i>	<i>1,26</i>	<i>1,15</i>	<i>0,22</i>	<i>1,13</i>
	PCB-170/190	0,54	0,59	0,23	0,61	0,24	0,44	0,19	0,54
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>		<b>3,26</b>	<b>5,74</b>	<b>4,29</b>	<b>4,43</b>	<b>4,43</b>	<b>4,43</b>	<b>0,88</b>	<b>4,43</b>
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,06	0,13	0,10	0,10	0,09	0,10	0,02	0,10
	PCB-201	0,03	0,07	0,06	0,07	0,05	0,06	0,01	0,06
	PCB-197	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	n.n.	0,02
	PCB-200	n.n.	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
	PCB-198	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-199	0,15	0,24	0,21	0,20	0,23	0,21	0,04	0,21
	PCB-196/203	0,15	0,23	0,17	0,19	0,17	0,18	0,03	0,17
	PCB-195	0,02	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	0,01	0,05
	<i>PCB-194</i>	<i>0,11</i>	<i>0,13</i>	<i>0,12</i>	<i>0,11</i>	<i>0,12</i>	<i>0,12</i>	<i>0,01</i>	<i>0,12</i>
	PCB-205	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>		<b>0,55</b>	<b>0,89</b>	<b>0,76</b>	<b>0,75</b>	<b>0,74</b>	<b>0,74</b>	<b>0,12</b>	<b>0,75</b>
<i>Summe l- PCB</i>		<i>6,87</i>	<i>14,58</i>	<i>11,01</i>	<i>10,12</i>	<i>8,29</i>	<i>10,17</i>	<i>2,94</i>	<i>10,12</i>
<b>Summe</b>		<b>34,28</b>	<b>57,26</b>	<b>47,11</b>	<b>40,96</b>	<b>48,24</b>	<b>45,57</b>	<b>8,58</b>	<b>47,11</b>
<b>Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>									

**Tabelle 29: PCB-Konzentrationen Innereien Forellen Betrieb 1**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 1KF/l	Fisch 2KF/l	Fisch 3KF/l	Fisch 4KF/l	Fisch 5KF/l	MW	STAB	Median	
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	2,53	5,12	6,82	5,53	6,17	5,23	1,65	5,53	
	<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>									
	<i>PCB-52</i>	4,28	4,83	6,04	8,23	5,26	5,73	1,54	5,26	
	<i>PCB-44</i>	1,81	2,00	5,98	3,31	0,63	2,74	2,04	2,00	
	<i>PCB-42</i>	2,85	3,04	3,24	4,00	0,54	2,73	1,30	3,04	
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	2,50	1,43	1,29	1,56	0,68	1,49	0,66	1,43	
	<i>PCB-74</i>	6,20	2,16	5,25	4,21	6,55	4,87	1,77	5,25	
	<i>PCB-70/76</i>	9,51	4,76	5,68	10,42	6,42	7,36	2,47	6,42	
	<i>PCB-66</i>	8,96	4,35	4,99	6,43	5,01	5,95	1,85	5,01	
	<i>PCB-60/56</i>	5,72	1,44	11,59	2,12	14,15	7,00	5,67	5,72	
	<b>Summe Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>41,83</b>	<b>24,01</b>	<b>44,04</b>	<b>40,28</b>	<b>39,25</b>	<b>37,88</b>	<b>7,96</b>	<b>40,28</b>	
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	3,67	5,42	3,40	9,77	4,14	5,28	2,63	4,14	
	<i>PCB-91</i>	0,38	0,42	0,48	0,73	0,51	0,50	0,14	0,48	
	<i>PCB-84/89/92</i>	1,57	1,93	1,11	2,03	1,73	1,67	0,36	1,73	
	<i>PCB-101</i>	8,14	9,32	13,00	13,38	10,64	10,90	2,28	10,64	
	<i>PCB-99/113</i>	4,84	4,37	6,32	4,09	4,28	4,78	0,91	4,37	
	<i>PCB-83/97</i>	2,41	2,09	1,36	2,21	1,31	1,88	0,51	2,09	
	<i>PCB-87</i>	1,29	1,36	3,53	1,13	2,60	1,98	1,05	1,36	
	<i>PCB-110</i>	7,02	7,63	11,09	8,08	9,27	8,62	1,61	8,08	
	<i>PCB-107</i>	2,35	2,72	2,60	1,89	1,64	2,24	0,46	2,35	
	<i>PCB-118</i>	11,09	12,97	20,08	8,43	14,05	13,32	4,34	12,97	
	<i>PCB-105</i>	5,16	3,42	2,06	1,21	6,48	3,67	2,17	3,42	
	<b>Summe Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>47,91</b>	<b>51,63</b>	<b>65,03</b>	<b>52,95</b>	<b>56,65</b>	<b>54,84</b>	<b>6,50</b>	<b>52,95</b>	
	<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<i>PCB-154</i>	0,78	0,53	0,98	24,47	0,91	5,53	10,59	0,91
		<i>PCB-151</i>	2,62	3,19	3,55	3,08	2,67	3,02	0,39	3,08
		<i>PCB-135/144</i>	1,73	1,52	2,26	2,43	1,68	1,92	0,40	1,73
<i>PCB-149</i>		8,03	9,72	12,37	9,42	8,47	9,60	1,69	9,42	
<i>PCB-146/161</i>		3,96	4,26	5,53	2,77	3,70	4,05	1,00	3,96	
<i>PCB-153/132</i>		21,35	27,08	32,03	16,47	24,08	24,20	5,86	24,08	
<i>PCB-168</i>		1,74	2,33	2,53	2,73	1,98	2,26	0,40	2,33	
<i>PCB-141</i>		1,77	2,16	3,10	1,83	1,88	2,15	0,55	1,88	
<i>PCB-163</i>		3,56	0,69	13,13	1,17	8,39	5,39	5,29	3,56	
<i>PCB-138</i>		11,50	3,86	19,27	8,53	14,38	11,51	5,83	11,50	
<i>PCB-158</i>		0,79	0,43	0,40	0,25	0,42	0,46	0,20	0,42	
<i>PCB-128/162</i>		2,83	1,46	4,68	1,67	2,98	2,73	1,29	2,83	
<i>PCB-156</i>		1,18	0,75	2,11	0,69	1,77	1,30	0,63	1,18	
<b>Summe Cl<sub>6</sub>BP</b>		<b>61,83</b>	<b>58,00</b>	<b>101,95</b>	<b>75,53</b>	<b>73,32</b>	<b>74,12</b>	<b>17,23</b>	<b>73,32</b>	

**Fortsetzung Tabelle 29: PCB-Konzentrationen Innereien Forellen Betrieb 1**  
 Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 1KF/I	Fisch 2KF/I	Fisch 3KF/I	Fisch 4KF/I	Fisch 5KF/I	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	1,13	1,40	1,47	1,29	1,14	1,29	0,15	1,29
	PCB-176	0,17	0,32	0,29	0,33	0,32	0,29	0,07	0,32
	PCB-178	1,09	1,05	1,52	0,68	1,06	1,08	0,30	1,06
	PCB-187/182	5,70	7,28	8,81	4,46	6,22	6,49	1,64	6,22
	PCB-183	1,85	1,27	2,57	1,04	2,13	1,77	0,62	1,85
	PCB-185	0,24	0,25	0,30	0,17	0,24	0,24	0,05	0,24
	PCB-174	1,88	2,06	2,65	1,51	2,03	2,03	0,41	2,03
	PCB-177	1,73	1,60	2,31	0,57	1,91	1,62	0,65	1,73
	PCB-171	0,79	0,69	1,11	0,37	0,92	0,78	0,28	0,79
	PCB-192/172	0,55	0,59	0,88	0,13	0,73	0,58	0,28	0,59
	<i>PCB-180</i>	7,51	8,61	11,58	4,78	8,56	8,21	2,45	8,56
	PCB-170/190	3,76	0,54	1,60	0,68	4,44	2,20	1,79	1,60
	<b>Summe Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>26,42</b>	<b>25,67</b>	<b>35,08</b>	<b>16,01</b>	<b>29,69</b>	<b>26,57</b>	<b>6,98</b>	<b>26,42</b>
	<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,73	0,61	0,58	0,37	0,49	0,56	0,13
PCB-201		0,38	0,32	0,40	0,19	0,21	0,30	0,09	0,32
PCB-197		0,18	0,17	0,22	0,08	0,19	0,17	0,05	0,18
PCB-200		0,11	0,04	0,06	0,02	n.n.	0,04	0,04	0,04
PCB-198		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PCB-199		1,58	1,86	1,91	0,90	1,19	1,49	0,43	1,58
PCB-196/203		1,34	1,49	1,59	0,69	1,27	1,28	0,35	1,34
PCB-195		0,28	0,41	0,50	0,16	0,39	0,35	0,13	0,39
<i>PCB-194</i>		1,02	1,22	1,42	0,54	0,99	1,04	0,33	1,02
PCB-205		0,13	0,03	n.n.	n.n.	n.n.	0,03	0,06	n.n.
<b>Summe Cl<sub>8</sub>BP</b>		<b>5,75</b>	<b>6,14</b>	<b>6,67</b>	<b>2,97</b>	<b>4,73</b>	<b>5,25</b>	<b>1,46</b>	<b>5,75</b>
<i>Summe I-PCB</i>		<i>44,82</i>	<i>56,18</i>	<i>70,90</i>	<i>48,94</i>	<i>55,70</i>	<i>55,31</i>	<i>9,93</i>	<i>55,70</i>
<b>Summe</b>		<b>186,26</b>	<b>170,57</b>	<b>259,60</b>	<b>193,27</b>	<b>209,81</b>	<b>203,90</b>	<b>34,18</b>	<b>193,27</b>
<b>Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>									

**Tabelle 30: PCB-Konzentrationen Innereien Forellen Betrieb 3**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 12KF/l	Fisch 13KF/l	Fisch 314KF/l	Fisch 15KF/l	Fisch 16KF/l	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	5,87	<i>n.n.</i>	3,40	<i>n.n.</i>	5,74	3,00	2,91	3,40
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	5,12	3,87	4,79	2,33	4,99	4,22	1,16	4,79
	PCB-44	1,50	0,69	2,68	2,21	2,12	1,84	0,77	2,12
	PCB-42	0,52	0,90	1,70	1,10	1,76	1,19	0,53	1,10
	PCB- 41/64/71/72	1,60	1,54	2,50	1,05	1,86	1,71	0,53	1,60
	PCB-74	4,30	1,77	0,57	5,03	4,05	3,14	1,88	4,05
	PCB-70/76	4,96	1,43	3,16	10,57	5,10	5,04	3,43	4,96
	PCB-66	2,92	1,33	2,05	5,33	3,75	3,08	1,56	2,92
	PCB-60/56	1,24	0,72	1,04	4,33	2,83	2,03	1,52	1,24
	<b>Summe</b>	<b>22,16</b>	<b>12,25</b>	<b>18,49</b>	<b>31,95</b>	<b>26,46</b>	<b>22,26</b>	<b>7,51</b>	<b>22,16</b>
	<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>								
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	PCB- 121/95/88	3,95	1,30	3,66	2,53	5,38	3,36	1,54	3,66
	PCB-91	0,51	0,30	0,36	0,15	0,62	0,39	0,18	0,36
	PCB- 84/89/92	1,63	0,87	1,36	1,17	1,64	1,33	0,33	1,36
	<i>PCB-101</i>	8,25	5,53	7,22	6,34	9,51	7,37	1,57	7,22
	PCB-99/113	3,27	3,02	3,08	2,49	3,98	3,17	0,54	3,08
	PCB-83/97	2,33	0,86	1,90	1,06	2,22	1,68	0,67	1,90
	PCB-87	1,01	0,64	0,83	2,65	1,07	1,24	0,81	1,01
	PCB-110	4,70	7,75	4,10	8,23	5,79	6,12	1,82	5,79
	PCB-107	1,24	1,11	1,16	6,85	1,86	2,44	2,48	1,24
	PCB-118	8,03	4,15	8,05	40,33	8,31	13,77	14,94	8,05
	PCB-105	3,83	2,84	3,02	3,57	3,34	3,32	0,40	3,34
	<b>Summe</b>	<b>38,75</b>	<b>28,39</b>	<b>34,73</b>	<b>75,37</b>	<b>43,72</b>	<b>44,19</b>	<b>18,31</b>	<b>38,75</b>
	<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>								
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	PCB-154	0,72	0,59	0,82	0,62	0,72	0,69	0,09	0,72
	PCB-151	1,95	1,50	1,82	1,50	2,09	1,77	0,26	1,82
	PCB-135/144	1,23	0,85	1,35	1,81	1,27	1,30	0,34	1,27
	PCB-149	5,44	8,24	5,19	1,27	5,97	5,22	2,52	5,44
	PCB-146/161	2,68	2,05	2,38	1,97	2,18	2,25	0,29	2,18
	<i>PCB-153/132</i>	13,19	10,54	11,92	11,04	13,33	12,00	1,25	11,92
	PCB-168	1,38	0,99	1,35	0,97	1,53	1,24	0,25	1,35
	PCB-141	0,87	0,91	1,08	1,07	1,20	1,03	0,13	1,07
	PCB-163	2,55	1,38	2,13	2,18	4,11	2,47	1,01	2,18
	PCB-138	6,95	6,70	8,18	5,73	6,75	6,86	0,87	6,75
	PCB-158	0,43	0,63	0,53	0,58	0,06	0,45	0,23	0,53
	PCB-128/162	2,20	<i>n.n.</i>	1,36	2,79	1,52	1,58	1,05	1,52
	PCB-156	0,72	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	3,34	0,65	0,94	1,39	0,65
	<b>Summe</b>	<b>40,33</b>	<b>34,37</b>	<b>38,11</b>	<b>34,86</b>	<b>41,36</b>	<b>37,81</b>	<b>3,14</b>	<b>38,11</b>
	<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>								

**Fortsetzung Tabelle 30: PCB-Konzentrationen Innereien Forellen Betrieb 3**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 12KF/I	Fisch 13KF/I	Fisch 14KF/I	Fisch 15KF/I	Fisch 16KF/I	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,79	0,73	0,98	0,61	0,86	0,79	0,14	0,79
	PCB-176	0,21	0,14	0,35	0,11	0,25	0,21	0,10	0,21
	PCB-178	0,61	0,59	0,74	0,49	0,64	0,61	0,09	0,61
	PCB-187/182	3,41	3,53	3,70	2,12	3,68	3,29	0,66	3,53
	PCB-183	1,01	1,01	1,16	0,72	1,04	0,99	0,16	1,01
	PCB-185	0,11	0,15	0,21	0,11	0,16	0,15	0,04	0,15
	PCB-174	0,98	0,68	1,16	0,63	1,00	0,89	0,23	0,98
	PCB-177	0,84	0,66	0,87	0,59	0,86	0,76	0,13	0,84
	PCB-171	0,38	0,25	0,47	0,25	0,38	0,34	0,10	0,38
	PCB-192/172	0,25	0,35	0,19	0,11	0,29	0,24	0,09	0,25
	<i>PCB-180</i>	<i>3,56</i>	<i>3,39</i>	<i>n.n.</i>	<i>2,50</i>	<i>3,58</i>	<i>2,61</i>	<i>1,52</i>	<i>3,39</i>
	PCB-170/190	0,66	0,65	0,88	1,05	0,62	0,77	0,19	0,66
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>12,78</b>	<b>12,12</b>	<b>10,72</b>	<b>9,29</b>	<b>13,35</b>	<b>11,65</b>	<b>1,65</b>	<b>12,12</b>	
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,27	0,39	0,30	0,29	0,28	0,31	0,05	0,29
	PCB-201	0,15	0,22	0,16	0,15	0,16	0,17	0,03	0,16
	PCB-197	0,05	0,09	n.n.	0,05	0,08	0,05	0,03	0,05
	PCB-200	0,04	0,07	0,03	0,05	0,08	0,05	0,02	0,05
	PCB-198	0,02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	n.n.
	PCB-199	0,32	0,53	0,52	0,38	0,60	0,47	0,12	0,52
	PCB-196/203	0,48	0,38	0,48	0,40	0,46	0,44	0,05	0,46
	PCB-195	0,08	0,18	0,12	0,07	0,11	0,11	0,04	0,11
	<i>PCB-194</i>	<i>0,33</i>	<i>0,36</i>	<i>0,37</i>	<i>0,23</i>	<i>0,31</i>	<i>0,32</i>	<i>0,05</i>	<i>0,33</i>
	PCB-205	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,02	n.n.	0,01	n.n.
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>1,73</b>	<b>2,21</b>	<b>1,98</b>	<b>1,63</b>	<b>2,10</b>	<b>1,93</b>	<b>0,25</b>	<b>1,98</b>	
<i>Summe I- PCB</i>	<i>36,32</i>	<i>23,70</i>	<i>27,70</i>	<i>22,44</i>	<i>37,47</i>	<i>29,52</i>	<i>7,01</i>	<i>27,70</i>	
<b>Summe</b>									
<b>Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>121,6</b>	<b>89,35</b>	<b>107,44</b>	<b>153,11</b>	<b>132,73</b>	<b>120,85</b>	<b>24,26</b>	<b>121,63</b>	

**Tabelle 31: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 1**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 1KF/L	Fisch 3KF/L	Fisch 4KF/L	Fisch 5KF/L	Fisch 6KF/L	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	9,47	2,02	2,72	2,38	2,48	3,81	3,17	2,48
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	11,83	3,13	3,04	3,06	1,52	4,52	4,15	3,06
	<i>PCB-44</i>	5,63	1,35	1,84	2,18	1,05	2,41	1,85	1,84
	<i>PCB-42</i>	2,11	0,53	0,56	0,79	0,07	0,81	0,77	0,56
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	6,30	1,40	1,50	1,81	1,85	2,57	2,09	1,81
	<i>PCB-74</i>	9,89	5,83	4,11	3,38	5,67	5,78	2,52	5,67
	<i>PCB-70/76</i>	9,78	3,84	1,31	5,29	4,72	4,99	3,08	4,72
	<i>PCB-66</i>	7,17	2,51	2,11	3,53	4,56	3,98	2,02	3,53
	<i>PCB-60/56</i>	6,26	2,17	2,20	1,17	1,75	2,71	2,03	2,17
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>58,98</b>	<b>20,77</b>	<b>16,67</b>	<b>21,22</b>	<b>21,20</b>	<b>27,77</b>	<b>17,55</b>	<b>21,20</b>
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	8,81	2,30	4,10	3,58	2,03	4,16	2,74	3,58
	<i>PCB-91</i>	0,64	0,17	0,23	0,24	0,12	0,28	0,21	0,23
	<i>PCB-84/89/92</i>	1,43	0,63	0,65	0,77	0,70	0,84	0,34	0,70
	<i>PCB-101</i>	10,74	4,20	4,91	5,21	3,06	5,62	2,98	4,91
	<i>PCB-99/113</i>	1,57	0,80	0,70	0,74	0,65	0,89	0,38	0,74
	<i>PCB-83/97</i>	2,55	0,86	0,72	1,11	0,54	1,16	0,80	0,86
	<i>PCB-87</i>	0,47	0,24	0,18	0,23	0,19	0,26	0,12	0,23
	<i>PCB-110</i>	7,78	2,66	2,41	3,23	1,94	3,60	2,38	2,66
	<i>PCB-107</i>	1,50	0,39	0,51	0,59	0,10	0,62	0,53	0,51
	<i>PCB-118</i>	4,51	1,99	1,71	2,08	2,04	2,47	1,15	2,04
	<i>PCB-105</i>	1,80	0,62	0,58	0,84	0,70	0,91	0,51	0,70
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>41,80</b>	<b>14,87</b>	<b>16,68</b>	<b>18,61</b>	<b>12,07</b>	<b>20,81</b>	<b>11,98</b>	<b>16,68</b>
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<i>PCB-154</i>	2,24	0,72	0,86	0,65	0,51	0,99	0,71	0,72
	<i>PCB-151</i>	2,14	0,73	1,08	0,78	0,67	1,08	0,62	0,78
	<i>PCB-135/144</i>	1,87	2,65	0,58	0,75	0,35	1,24	0,98	0,75
	<i>PCB-149</i>	6,61	0,52	2,81	3,19	2,20	3,07	2,23	2,81
	<i>PCB-146/161</i>	1,33	3,72	0,37	0,60	0,35	1,27	1,42	0,60
	<i>PCB-153/132</i>	6,02	0,70	3,77	3,46	2,62	3,32	1,93	3,46
	<i>PCB-168</i>	1,86	0,48	0,81	0,75	0,54	0,89	0,56	0,75
	<i>PCB-141</i>	1,18	0,14	0,54	0,61	0,30	0,56	0,40	0,54
	<i>PCB-163</i>	1,32	2,46	0,70	1,34	0,42	1,25	0,79	1,32
	<i>PCB-138</i>	3,80	0,05	2,60	2,31	1,01	1,96	1,46	2,31
	<i>PCB-158</i>	0,14	0,41	0,07	0,09	0,02	0,14	0,15	0,09
	<i>PCB-128/162</i>	0,80	0,15	0,35	0,35	0,17	0,36	0,26	0,35
	<i>PCB-156</i>	0,32	n.n.	0,13	0,10	0,04	0,12	0,12	0,10
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>29,65</b>	<b>12,73</b>	<b>14,66</b>	<b>14,97</b>	<b>9,21</b>	<b>16,24</b>	<b>7,84</b>	<b>14,66</b>

Fortsetzung Tabelle 31: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 1

		Fisch 1KF/L	Fisch 3KF/L	Fisch 4KF/L	Fisch 5KF/L	Fisch 6KF/L	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,82	0,35	0,48	0,42	0,27	0,47	0,21	0,42
	PCB-176	0,34	0,11	0,16	0,14	0,10	0,17	0,10	0,14
	PCB-178	0,29	0,16	0,18	0,15	0,12	0,18	0,07	0,16
	PCB-187/182	1,52	0,84	0,85	0,78	0,58	0,91	0,36	0,84
	PCB-183	0,72	0,34	0,34	0,39	0,23	0,41	0,18	0,34
	PCB-185	0,11	0,04	0,03	0,06	0,02	0,05	0,03	0,04
	PCB-174	0,91	0,39	0,35	0,32	0,27	0,45	0,26	0,35
	PCB-177	0,61	0,28	0,29	0,36	0,20	0,35	0,16	0,29
	PCB-171	0,30	0,15	0,15	0,17	0,12	0,18	0,07	0,15
	PCB-192/172	0,14	0,11	0,09	0,11	0,04	0,10	0,03	0,11
	<i>PCB-180</i>	<i>1,74</i>	<i>1,08</i>	<i>0,98</i>	<i>0,84</i>	<i>0,71</i>	<i>1,07</i>	<i>0,40</i>	<i>0,98</i>
	PCB-170/190	0,97	0,57	0,20	0,36	0,43	0,51	0,29	0,43
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>8,46</b>	<b>4,41</b>	<b>4,12</b>	<b>4,10</b>	<b>3,08</b>	<b>4,83</b>	<b>2,09</b>	<b>4,12</b>	
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,06	0,07	0,08	0,07	0,04	0,06	0,01	0,07
	PCB-201	0,13	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,04	0,04
	PCB-197	0,10	0,03	0,05	0,04	n.n.	0,04	0,04	0,04
	PCB-200	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	PCB-198	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	0,01	n.n.
	PCB-199	0,46	0,17	0,18	0,13	0,12	0,21	0,14	0,17
	PCB-196/203	0,47	0,17	0,27	0,13	0,11	0,23	0,15	0,17
	PCB-195	0,09	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03
	<i>PCB-194</i>	<i>0,15</i>	<i>0,16</i>	<i>0,18</i>	<i>0,06</i>	<i>0,09</i>	<i>0,13</i>	<i>0,05</i>	<i>0,15</i>
	PCB-205	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>1,46</b>	<b>0,66</b>	<b>0,84</b>	<b>0,50</b>	<b>0,45</b>	<b>0,78</b>	<b>0,41</b>	<b>0,66</b>
<b>Summe I- PCB</b>	<b>39,95</b>	<b>11,29</b>	<b>15,60</b>	<b>15,01</b>	<b>10,49</b>	<b>18,47</b>	<b>12,21</b>	<b>15,01</b>	
<b>Summe Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>149,81</b>	<b>55,46</b>	<b>55,69</b>	<b>61,76</b>	<b>48,50</b>	<b>74,25</b>	<b>42,50</b>	<b>55,69</b>	

**Tabelle 32: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 2**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 7KF/L	Fisch 8KF/L	Fisch 9KF/L	Fisch 10KF/L	Fisch 11KF/L	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	2,40	2,40	1,82	3,66	2,98	2,65	0,70	2,40
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	2,05	2,93	1,36	2,31	2,85	2,30	0,64	2,31
	<i>PCB-44</i>	1,58	1,65	0,85	0,94	1,86	1,38	0,45	1,58
	<i>PCB-42</i>	0,42	0,61	0,36	0,20	0,40	0,40	0,15	0,40
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	0,58	1,51	1,25	1,07	1,46	1,17	0,38	1,25
	<i>PCB-74</i>	1,69	0,29	0,81	1,23	0,66	0,94	0,54	0,81
	<i>PCB-70/76</i>	2,48	1,86	1,60	1,58	2,48	2,00	0,45	1,86
	<i>PCB-66</i>	2,06	1,24	2,07	2,78	1,46	1,92	0,60	2,06
	<i>PCB-60/56</i>	0,30	0,92	0,22	2,09	1,60	1,03	0,81	0,92
	<b>Summe Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>11,17</b>	<b>11,00</b>	<b>8,53</b>	<b>12,20</b>	<b>12,76</b>	<b>11,13</b>	<b>1,63</b>	<b>11,17</b>
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	2,41	2,62	2,13	2,96	3,30	2,68	0,46	2,62
	<i>PCB-91</i>	0,17	0,19	0,15	0,27	0,26	0,21	0,06	0,19
	<i>PCB-84/89/92</i>	0,49	0,40	0,31	0,58	0,55	0,46	0,11	0,49
	<i>PCB-101</i>	2,31	3,24	2,52	3,39	3,60	3,01	0,57	3,24
	<i>PCB-99/113</i>	0,31	0,62	0,42	0,49	0,48	0,46	0,11	0,48
	<i>PCB-83/97</i>	0,58	0,47	0,41	0,62	0,72	0,56	0,12	0,58
	<i>PCB-87</i>	0,14	0,60	0,10	0,20	0,16	0,24	0,20	0,16
	<i>PCB-110</i>	2,00	1,84	1,39	2,07	2,22	1,90	0,32	2,00
	<i>PCB-107</i>	0,09	0,22	0,13	0,24	0,54	0,24	0,18	0,22
	<i>PCB-118</i>	0,73	1,11	0,88	0,91	1,30	0,98	0,22	0,91
	<i>PCB-105</i>	0,46	0,42	0,24	0,37	0,40	0,38	0,09	0,40
	<b>Summe Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>9,69</b>	<b>11,70</b>	<b>8,67</b>	<b>12,09</b>	<b>13,53</b>	<b>11,14</b>	<b>1,95</b>	<b>11,70</b>
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<i>PCB-154</i>	0,45	0,86	0,35	0,70	0,71	0,61	0,21	0,70
	<i>PCB-151</i>	0,47	0,74	0,56	0,80	0,66	0,65	0,13	0,66
	<i>PCB-135/144</i>	0,47	0,54	0,32	0,52	0,56	0,48	0,10	0,52
	<i>PCB-149</i>	1,55	2,09	1,59	2,40	2,19	1,96	0,37	2,09
	<i>PCB-146/161</i>	0,40	0,38	0,18	0,36	0,43	0,35	0,10	0,38
	<i>PCB-153/132</i>	1,41	2,37	1,58	2,46	2,31	2,02	0,49	2,31
	<i>PCB-168</i>	0,47	0,62	0,50	0,56	0,65	0,56	0,07	0,56
	<i>PCB-141</i>	0,33	0,44	0,30	0,31	0,43	0,36	0,07	0,33
	<i>PCB-163</i>	0,39	0,37	0,14	1,03	0,46	0,48	0,33	0,39
	<i>PCB-138</i>	1,04	1,07	0,78	1,42	1,23	1,11	0,24	1,07
	<i>PCB-158</i>	0,03	0,12	0,04	0,09	0,07	0,07	0,04	0,07
	<i>PCB-128/162</i>	0,27	0,18	0,15	0,74	0,21	0,31	0,25	0,21
	<i>PCB-156</i>	0,33	0,08	0,13	0,44	0,16	0,23	0,15	0,16
	<b>Summe Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>7,62</b>	<b>9,85</b>	<b>6,64</b>	<b>11,83</b>	<b>10,05</b>	<b>9,20</b>	<b>2,07</b>	<b>9,85</b>

**Fortsetzung Tabelle 32: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 2**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		<b>Fisch 7KF/L</b>	<b>Fisch 8KF/L</b>	<b>Fisch 9KF/L</b>	<b>Fisch 10KF/L</b>	<b>Fisch 11KF/L</b>	<b>MW</b>	<b>STAB</b>	<b>Median</b>
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,19	0,63	0,29	0,41	0,36	0,38	0,17	0,36
	PCB-176	0,05	0,17	0,06	0,03	0,09	0,08	0,06	0,06
	PCB-178	0,09	0,20	0,07	0,09	0,09	0,11	0,05	0,09
	PCB-187/182	0,44	0,85	0,44	0,66	0,53	0,58	0,17	0,53
	PCB-183	0,18	0,39	0,18	0,24	0,26	0,25	0,08	0,24
	PCB-185	0,02	0,05	0,04	0,04	0,09	0,05	0,02	0,04
	PCB-174	0,23	0,41	0,20	0,30	0,32	0,29	0,08	0,30
	PCB-177	0,17	0,25	0,17	0,22	0,20	0,20	0,03	0,20
	PCB-171	0,08	0,12	0,07	0,14	0,12	0,11	0,03	0,12
	PCB-192/172	0,03	0,06	0,06	0,06	0,07	0,05	0,02	0,06
	<i>PCB-180</i>	<i>0,56</i>	<i>0,64</i>	<i>0,43</i>	<i>0,66</i>	<i>0,58</i>	<i>0,57</i>	<i>0,09</i>	<i>0,58</i>
	PCB-170/190	0,27	0,26	0,10	0,33	0,15	0,22	0,09	0,26
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>2,32</b>	<b>4,04</b>	<b>2,12</b>	<b>3,18</b>	<b>2,85</b>	<b>2,90</b>	<b>0,76</b>	<b>2,85</b>	
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-201	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-197	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-200	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-198	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-199	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-196/203	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-195	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<i>PCB-194</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>
	PCB-205	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	
<i>Summe l- PCB</i>	<i>8,73</i>	<i>11,57</i>	<i>7,71</i>	<i>12,48</i>	<i>12,31</i>	<i>10,56</i>	<i>2,19</i>	<i>11,57</i>	
<b>Summe</b>									
<b>Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>33,21</b>	<b>39,00</b>	<b>27,78</b>	<b>42,97</b>	<b>42,16</b>	<b>37,02</b>	<b>6,44</b>	<b>39,00</b>	

**Tabelle 33: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 3**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 12KF/L	Fisch 13KF/L	Fisch 14KF/L	Fisch 15KF/L	Fisch 16KF/L	MW	STA B	Media n
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	2,49	1,59	<i>n.n.</i>	2,72	0,59	1,48	1,18	1,59
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	3,73	2,44	5,65	3,15	5,81	4,16	1,51	3,73
	<i>PCB-44</i>	2,98	0,95	0,95	0,80	2,29	1,59	0,98	0,95
	<i>PCB-42</i>	1,83	0,32	2,12	0,83	1,49	1,32	0,74	1,49
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	2,79	0,74	1,04	1,44	3,41	1,89	1,16	1,44
	<i>PCB-74</i>	5,57	1,32	2,14	1,32	5,89	3,25	2,29	2,14
	<i>PCB-70/76</i>	11,41	1,55	8,81	0,52	4,98	5,45	4,65	4,98
	<i>PCB-66</i>	8,45	0,87	4,79	1,38	3,55	3,81	3,05	3,55
	<i>PCB-60/56</i>	2,10	0,22	2,62	1,68	0,80	1,48	0,97	1,68
	<b>Summe Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>38,86</b>	<b>8,42</b>	<b>28,13</b>	<b>11,12</b>	<b>28,23</b>	<b>5</b>	<b>12,84</b>	<b>28,13</b>
	<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	3,80	2,45	1,87	3,41	5,34	3,37	1,34
<i>PCB-91</i>		0,26	0,15	0,51	0,26	0,77	0,39	0,25	0,26
<i>PCB-84/89/92</i>		0,57	0,62	0,36	0,78	5,70	1,61	2,29	0,62
<i>PCB-101</i>		5,95	3,00	2,95	4,36	1,34	3,52	1,73	3,00
<i>PCB-99/113</i>		1,17	0,40	1,02	1,00	1,44	1,01	0,38	1,02
<i>PCB-83/97</i>		0,82	0,69	0,80	0,84	0,25	0,68	0,25	0,80
<i>PCB-87</i>		0,30	0,13	0,34	0,33	4,35	1,09	1,82	0,33
<i>PCB-110</i>		3,88	1,87	5,06	2,76	0,90	2,89	1,63	2,76
<i>PCB-107</i>		0,20	0,11	1,82	0,50	2,85	1,10	1,19	0,50
<i>PCB-118</i>		2,16	1,17	4,46	2,73	1,50	2,40	1,30	2,16
<i>PCB-105</i>		0,93	0,56	0,84	0,98	<i>n.n.</i>	0,66	0,40	0,84
<b>Summe Cl<sub>5</sub>BP</b>		<b>20,04</b>	<b>11,14</b>	<b>20,03</b>	<b>17,96</b>	<b>24,43</b>	<b>2</b>	<b>4,85</b>	<b>20,03</b>
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>		<i>PCB-154</i>	0,77	0,55	0,14	0,81	0,93	0,64	0,31
	<i>PCB-151</i>	1,03	0,62	0,21	1,09	1,27	0,84	0,43	1,03
	<i>PCB-135/144</i>	0,87	0,51	0,22	0,69	1,15	0,69	0,36	0,69
	<i>PCB-149</i>	3,03	1,88	1,11	3,02	3,45	2,50	0,97	3,02
	<i>PCB-146/161</i>	0,73	0,61	3,27	0,75	0,58	1,19	1,17	0,73
	<i>PCB-153/132</i>	4,23	2,93	0,27	4,72	3,70	3,17	1,75	3,70
	<i>PCB-168</i>	1,01	0,56	0,40	0,86	1,11	0,79	0,30	0,86
	<i>PCB-141</i>	0,73	0,42	1,18	0,44	0,70	0,70	0,31	0,70
	<i>PCB-163</i>	2,63	1,58	2,68	0,36	0,75	1,60	1,06	1,58
	<i>PCB-138</i>	1,99	1,39	0,23	2,96	1,95	1,70	1,00	1,95
	<i>PCB-158</i>	0,03	0,11	<i>n.n.</i>	0,07	0,09	0,06	0,04	0,07
	<i>PCB-128/162</i>	0,42	0,19	0,79	0,63	0,37	0,48	0,23	0,42
	<i>PCB-156</i>	0,18	0,08	0,66	0,35	0,15	0,28	0,23	0,18
	<b>Summe Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>17,63</b>	<b>11,43</b>	<b>11,15</b>	<b>16,75</b>	<b>16,21</b>	<b>14,6</b>	<b>3</b>	<b>3,10</b>

Fortsetzung Tabelle 33: PCB-Konzentrationen Leber Forellen Betrieb 3

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 12KF/L	Fisch 13KF/L	Fisch 14KF/L	Fisch 15KF/L	Fisch 16KF/L	MW	STAB	Median	
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,51	0,38	0,11	0,79	0,44	0,45	0,25	0,44	
	PCB-176	0,16	0,12	0,04	0,25	0,12	0,14	0,07	0,12	
	PCB-178	0,23	0,20	0,09	0,37	0,17	0,21	0,10	0,20	
	PCB- 187/182	1,10	0,98	0,56	1,76	0,88	1,06	0,44	0,98	
	PCB-183	0,43	0,37	0,25	0,55	0,49	0,42	0,12	0,43	
	PCB-185	0,06	0,05	0,04	0,15	0,10	0,08	0,05	0,06	
	PCB-174	0,48	0,35	0,21	0,56	0,45	0,41	0,14	0,45	
	PCB-177	0,41	0,25	0,17	0,58	0,43	0,37	0,16	0,41	
	PCB-171	0,17	0,09	0,11	0,21	0,13	0,14	0,05	0,13	
	PCB- 192/172	0,07	0,11	0,07	0,18	0,13	0,11	0,05	0,11	
	<i>PCB-180</i>	<i>1,15</i>	<i>0,91</i>	<i>0,93</i>	<i>1,22</i>	<i>1,03</i>	<i>1,05</i>	<i>0,14</i>	<i>1,03</i>	
	PCB- 170/190	0,53	0,17	0,22	0,56	0,56	0,41	0,20	0,53	
	<b>Summe</b>									
	<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>5,30</b>	<b>3,97</b>	<b>2,79</b>	<b>7,19</b>	<b>4,95</b>	<b>4,84</b>	<b>1,64</b>	<b>4,95</b>	
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,02	0,12	n.n.	0,30	n.n.	0,09	0,13	0,02	
	PCB-201	0,07	0,06	n.n.	0,15	n.n.	0,06	0,06	0,06	
	PCB-197	0,02	0,02	n.n.	0,10	n.n.	0,03	0,04	0,02	
	PCB-200	0,03	0,02	n.n.	0,02	n.n.	0,01	0,01	0,02	
	PCB-198	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
	PCB-199	0,28	0,27	n.n.	0,45	n.n.	0,20	0,20	0,27	
	PCB- 196/203	0,22	0,16	n.n.	0,26	n.n.	0,13	0,12	0,16	
	PCB-195	0,06	0,04	n.n.	0,11	n.n.	0,04	0,05	0,04	
	<i>PCB-194</i>	<i>0,12</i>	<i>0,13</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,19</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,09</i>	<i>0,08</i>	<i>0,12</i>	
	PCB-205	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
	<b>Summe</b>									
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>0,83</b>	<b>0,83</b>	<b>n.n.</b>	<b>1,58</b>	<b>n.n.</b>	<b>0,65</b>	<b>0,66</b>	<b>0,83</b>		
<i>Summe I- PCB</i>	<i>17,67</i>	<i>11,00</i>	<i>9,80</i>	<i>16,35</i>	<i>12,48</i>	<i>13,46</i>	<i>3,41</i>	<i>12,48</i>		
<b>Summe</b>										
<b>Cl<sub>3</sub>BP- Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>85,15</b>	<b>37,38</b>	<b>62,09</b>	<b>57,32</b>	<b>74,40</b>	<b>63,27</b>	<b>18,10</b>	<b>62,09</b>		

**Tabelle 34: PCB-Konzentrationen in Forellenkiemen Betrieb 1**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 1KF/K	Fisch 3KF/K	Fisch 4KF/K	Fisch 5KF/K	Fisch 6KF/K	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	0,34	3,63	6,63	4,03	2,96	3,52	2,26	3,63
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	1,64	4,67	6,96	7,05	5,09	5,08	2,20	5,09
	<i>PCB-44</i>	0,46	1,65	4,07	2,53	1,51	2,04	1,35	1,65
	<i>PCB-42</i>	1,22	1,08	1,02	0,95	0,02	0,86	0,48	1,02
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	0,56	2,55	4,15	3,08	2,18	2,50	1,32	2,55
	<i>PCB-74</i>	0,48	4,77	6,26	3,52	2,74	3,55	2,18	3,52
	<i>PCB-70/76</i>	1,22	4,38	2,55	4,97	3,06	3,23	1,49	3,06
	<i>PCB-66</i>	5,04	2,96	7,08	4,78	2,25	4,42	1,90	4,78
	<i>PCB-60/56</i>	3,10	2,71	3,91	3,92	0,48	2,82	1,41	3,10
	<b>Summe Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>13,72</b>	<b>24,76</b>	<b>35,99</b>	<b>30,80</b>	<b>17,33</b>	<b>24,52</b>	<b>9,21</b>	<b>24,76</b>
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	1,77	4,84	8,04	7,09	4,14	5,17	2,48	4,84
	<i>PCB-91</i>	n.n.	0,33	0,14	0,47	0,24	0,23	0,18	0,24
	<i>PCB-84/89/92</i>	0,70	1,19	1,87	1,41	0,93	1,22	0,45	1,19
	<i>PCB-101</i>	3,76	6,65	11,32	9,31	4,66	7,14	3,16	6,65
	<i>PCB-99/113</i>	0,75	2,22	3,25	2,44	1,88	2,11	0,91	2,22
	<i>PCB-83/97</i>	0,79	1,45	2,29	1,78	0,78	1,42	0,65	1,45
	<i>PCB-87</i>	0,28	0,43	1,06	0,70	0,44	0,58	0,31	0,44
	<i>PCB-110</i>	4,38	5,04	10,09	5,74	4,22	5,89	2,42	5,04
	<i>PCB-107</i>	0,80	0,77	1,28	1,48	0,30	0,93	0,47	0,80
	<i>PCB-118</i>	1,98	5,38	8,19	5,00	4,00	4,91	2,26	5,00
	<i>PCB-105</i>	1,05	1,92	2,47	2,26	1,12	1,76	0,65	1,92
	<b>Summe Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>16,26</b>	<b>30,20</b>	<b>49,99</b>	<b>37,68</b>	<b>22,70</b>	<b>31,37</b>	<b>13,15</b>	<b>30,20</b>
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<i>PCB-154</i>	0,49	0,96	1,59	1,56	0,83	1,09	0,48	0,96
	<i>PCB-151</i>	0,65	1,50	2,86	2,34	1,43	1,76	0,86	1,50
	<i>PCB-135/144</i>	0,37	1,03	2,73	1,21	0,85	1,24	0,89	1,03
	<i>PCB-149</i>	2,32	4,64	7,60	6,62	3,29	4,90	2,21	4,64
	<i>PCB-146/161</i>	0,43	1,53	2,44	2,05	1,11	1,51	0,79	1,53
	<i>PCB-153/132</i>	2,71	8,86	15,70	11,37	7,28	9,19	4,82	8,86
	<i>PCB-168</i>	0,46	1,08	1,96	1,74	0,97	1,24	0,61	1,08
	<i>PCB-141</i>	0,47	0,91	1,60	1,11	0,63	0,94	0,44	0,91
	<i>PCB-163</i>	0,37	1,54	4,65	1,78	0,97	1,86	1,65	1,54
	<i>PCB-138</i>	2,14	4,31	8,67	5,93	2,64	4,74	2,66	4,31
	<i>PCB-158</i>	0,03	0,15	0,10	0,25	0,01	0,11	0,10	0,10
	<i>PCB-128/162</i>	0,41	0,95	1,68	1,49	0,48	1,00	0,58	0,95
	<i>PCB-156</i>	0,02	0,59	0,85	1,20	0,01	0,54	0,52	0,59
	<b>Summe Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>10,87</b>	<b>28,07</b>	<b>52,45</b>	<b>38,66</b>	<b>20,49</b>	<b>30,11</b>	<b>16,12</b>	<b>28,07</b>

**Fortsetzung Tabelle 34: PCB-Konzentrationen in Forellenkümmen Betrieb 1**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 1KF/K	Fisch 3KF/K	Fisch 4KF/K	Fisch 5KF/K	Fisch 6KF/K	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,33	0,53	1,07	0,91	0,68	0,70	0,30	0,68
	PCB-176	0,10	0,16	0,31	0,22	0,19	0,20	0,08	0,19
	PCB-178	0,13	0,35	0,70	0,50	0,42	0,42	0,21	0,42
	PCB-187/182	0,53	2,01	4,10	2,88	2,13	2,33	1,30	2,13
	PCB-183	0,28	0,69	1,45	0,72	0,75	0,78	0,42	0,72
	PCB-185	n.n.	0,08	0,14	0,12	0,06	0,08	0,05	0,08
	PCB-174	0,34	0,68	1,35	1,01	0,55	0,79	0,40	0,68
	PCB-177	0,16	0,63	1,14	0,86	0,60	0,68	0,36	0,63
	PCB-171	0,11	0,32	0,54	0,37	0,22	0,31	0,16	0,32
	PCB-192/172	0,22	0,20	0,36	0,27	0,15	0,24	0,08	0,22
	<i>PCB-180</i>	<i>0,78</i>	<i>2,38</i>	<i>4,58</i>	<i>3,33</i>	<i>2,30</i>	<i>2,67</i>	<i>1,40</i>	<i>2,38</i>
	PCB-170/190	0,19	0,96	2,29	0,50	0,30	0,85	0,86	0,50
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>3,17</b>	<b>8,99</b>	<b>18,04</b>	<b>11,68</b>	<b>8,34</b>	<b>10,05</b>	<b>5,43</b>	<b>8,99</b>	
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	n.n.	0,14	0,29	0,25	0,15	0,17	0,11	0,15
	PCB-201	n.n.	0,11	0,10	0,14	0,08	0,09	0,05	0,10
	PCB-197	n.n.	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	0,03
	PCB-200	n.n.	0,01	n.n.	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
	PCB-198	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-199	n.n.	0,33	0,51	0,61	0,44	0,38	0,23	0,44
	PCB-196/203	n.n.	0,36	0,55	0,48	0,34	0,35	0,21	0,36
	PCB-195	n.n.	0,06	0,12	0,11	0,02	0,06	0,05	0,06
	<i>PCB-194</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,20</i>	<i>0,49</i>	<i>0,37</i>	<i>0,20</i>	<i>0,25</i>	<i>0,19</i>	<i>0,20</i>
	PCB-205	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	n.n.	n.n.	n.n.
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>n.n.</b>	<b>1,25</b>	<b>2,09</b>	<b>2,00</b>	<b>1,30</b>	<b>1,33</b>	<b>0,84</b>	<b>1,30</b>
<i>Summe I-PCB</i>	<i>9,23</i>	<i>26,39</i>	<i>45,68</i>	<i>35,45</i>	<i>22,49</i>	<i>27,85</i>	<i>13,73</i>	<i>26,39</i>	
<b>Summe</b>									
<b>Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>44,36</b>	<b>96,89</b>	<b>165,20</b>	<b>124,85</b>	<b>73,13</b>	<b>100,88</b>	<b>46,62</b>	<b>96,89</b>	

**Tabelle 35: PCB-Konzentrationen in Forellenkiesen Betrieb 2**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 7KF/K	Fisch 8KF/K	Fisch 9KF/K	Fisch 10KF/K	Fisch 11KF/K	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	4,62	4,08	3,36	4,24	7,18	4,70	1,47	4,24
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	6,36	5,15	4,09	4,97	9,74	6,06	2,21	5,15
	<i>PCB-44</i>	3,36	2,49	1,58	1,64	5,19	2,86	1,50	2,49
	<i>PCB-42</i>	0,99	1,69	0,71	0,42	2,78	1,32	0,94	0,99
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	4,32	1,59	1,33	2,33	3,40	2,59	1,26	2,33
	<i>PCB-74</i>	7,92	3,37	2,23	5,35	5,40	4,85	2,18	5,35
	<i>PCB-70/76</i>	6,65	7,68	4,72	4,17	8,95	6,43	2,00	6,65
	<i>PCB-66</i>	5,34	4,57	1,94	3,09	5,90	4,17	1,63	4,57
	<i>PCB-60/56</i>	5,32	1,03	0,67	3,36	4,13	2,90	2,00	3,36
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>40,26</b>	<b>27,57</b>	<b>17,29</b>	<b>25,33</b>	<b>45,50</b>	<b>31,19</b>	<b>11,49</b>	<b>27,57</b>
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	5,94	4,85	3,80	3,12	6,90	4,92	1,54	4,85
	<i>PCB-91</i>	0,47	0,65	0,21	0,26	0,48	0,42	0,18	0,47
	<i>PCB-84/89/92</i>	1,26	0,95	0,65	0,62	1,25	0,94	0,31	0,95
	<i>PCB-101</i>	6,75	5,99	4,20	4,12	10,16	6,24	2,47	5,99
	<i>PCB-99/113</i>	0,97	0,86	1,17	0,67	1,92	1,12	0,48	0,97
	<i>PCB-83/97</i>	1,74	1,08	1,01	0,81	2,25	1,38	0,60	1,08
	<i>PCB-87</i>	0,65	0,25	0,21	0,27	0,52	0,38	0,19	0,27
	<i>PCB-110</i>	5,72	2,55	2,92	2,93	6,51	4,12	1,84	2,93
	<i>PCB-107</i>	0,25	0,56	0,48	0,34	0,20	0,37	0,15	0,34
	<i>PCB-118</i>	4,97	2,80	1,35	1,92	4,80	3,17	1,65	2,80
	<i>PCB-105</i>	2,42	1,18	0,56	0,81	2,00	1,40	0,79	1,18
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>31,14</b>	<b>21,72</b>	<b>16,57</b>	<b>15,87</b>	<b>36,99</b>	<b>24,46</b>	<b>9,29</b>	<b>21,72</b>
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<i>PCB-154</i>	0,76	0,98	0,81	1,07	1,42	1,01	0,26	0,98
	<i>PCB-151</i>	0,87	1,17	1,03	1,32	1,77	1,23	0,34	1,17
	<i>PCB-135/144</i>	0,63	0,74	0,71	0,69	1,28	0,81	0,26	0,71
	<i>PCB-149</i>	3,70	2,84	2,60	3,49	5,19	3,57	1,02	3,49
	<i>PCB-146/161</i>	0,94	0,72	0,65	0,87	1,00	0,84	0,15	0,87
	<i>PCB-153/132</i>	5,64	2,15	3,36	4,85	6,68	4,54	1,80	4,85
	<i>PCB-168</i>	1,06	0,90	0,78	1,00	1,51	1,05	0,28	1,00
	<i>PCB-141</i>	0,77	0,56	0,40	0,73	0,87	0,66	0,19	0,73
	<i>PCB-163</i>	1,06	0,82	0,74	2,92	1,54	1,42	0,90	1,06
	<i>PCB-138</i>	3,60	1,81	1,99	2,37	4,18	2,79	1,04	2,37
	<i>PCB-158</i>	0,29	0,17	0,07	0,50	0,16	0,24	0,17	0,17
	<i>PCB-128/162</i>	1,55	0,49	0,49	0,57	0,91	0,80	0,45	0,57
	<i>PCB-156</i>	0,47	0,33	0,27	0,52	0,41	0,40	0,10	0,41
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>21,34</b>	<b>13,68</b>	<b>13,90</b>	<b>20,90</b>	<b>26,92</b>	<b>19,35</b>	<b>5,60</b>	<b>20,90</b>

Fortsetzung Tabelle 35: PCB-Konzentrationen in Forellenkiemen Betrieb 2

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 7KF/K	Fisch 8KF/K	Fisch 9KF/K	Fisch 10KF/K	Fisch 11KF/K	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,30	0,46	0,38	0,62	0,66	0,48	0,15	0,46
	PCB-176	0,12	0,13	0,11	0,20	0,26	0,16	0,06	0,13
	PCB-178	0,21	0,16	0,17	0,27	0,33	0,23	0,07	0,21
	PCB-187/182	1,05	0,89	0,82	1,45	1,54	1,15	0,33	1,05
	PCB-183	0,45	0,39	0,37	0,57	0,70	0,49	0,14	0,45
	PCB-185	0,05	0,07	0,04	0,10	0,09	0,07	0,03	0,07
	PCB-174	0,42	0,48	0,37	0,63	0,68	0,52	0,13	0,48
	PCB-177	0,30	0,29	0,28	0,32	0,43	0,33	0,06	0,30
	PCB-171	0,12	0,26	0,11	0,23	0,26	0,20	0,08	0,23
	PCB-192/172	0,17	0,08	0,07	0,21	0,14	0,13	0,06	0,14
	<i>PCB-180</i>	<i>1,95</i>	<i>1,24</i>	<i>1,04</i>	<i>1,64</i>	<i>1,81</i>	<i>1,53</i>	<i>0,39</i>	<i>1,64</i>
	PCB-170/190	0,30	0,51	0,20	0,27	0,80	0,41	0,24	0,30
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>5,43</b>	<b>4,96</b>	<b>3,95</b>	<b>6,52</b>	<b>7,70</b>	<b>5,71</b>	<b>1,44</b>	<b>5,43</b>	
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	n.n.	n.n.	0,10	0,15	0,15	0,08	0,08	0,10
	PCB-201	n.n.	n.n.	0,08	0,08	0,08	0,05	0,05	0,08
	PCB-197	n.n.	n.n.	0,02	0,06	0,07	0,03	0,03	0,02
	PCB-200	n.n.	n.n.	0,04	n.n.	n.n.	0,01	0,02	n.n.
	PCB-198	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	PCB-199	n.n.	n.n.	0,30	0,43	0,34	0,21	0,20	0,30
	PCB-196/203	n.n.	n.n.	0,19	0,35	0,34	0,17	0,17	0,19
	PCB-195	n.n.	n.n.	0,13	n.n.	0,07	0,04	0,06	n.n.
	<i>PCB-194</i>	<i>n.n.</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,13</i>	<i>0,30</i>	<i>0,27</i>	<i>0,14</i>	<i>0,14</i>	<i>0,13</i>
	PCB-205	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<b>Summe</b>								
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>n.n.</b>	<b>n.n.</b>	<b>0,99</b>	<b>1,36</b>	<b>1,31</b>	<b>0,73</b>	<b>0,69</b>	<b>0,99</b>	
<i>Summe l-PCB</i>	<i>25,31</i>	<i>18,59</i>	<i>16,17</i>	<i>20,11</i>	<i>35,85</i>	<i>23,21</i>	<i>7,82</i>	<i>20,11</i>	
<b>Summe</b>									
<b>Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>102,80</b>	<b>72,01</b>	<b>56,05</b>	<b>74,21</b>	<b>125,60</b>	<b>86,13</b>	<b>27,76</b>	<b>74,21</b>	

**Tabelle 36: PCB-Konzentrationen in Forellenkiemen Betrieb 3**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 12KF/K	Fisch 13KF/K	Fisch 14KF/K	Fisch 15KF/K	Fisch 16KF/K	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	<i>PCB-28</i>	4,80	4,70	15,74	5,98	5,01	7,24	4,78	5,01
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<i>PCB-52</i>	8,35	5,36	5,74	7,83	5,74	6,60	1,38	5,74
	<i>PCB-44</i>	2,97	2,64	3,30	3,57	2,79	3,05	0,38	2,97
	<i>PCB-42</i>	1,74	0,79	8,18	2,52	0,99	2,84	3,06	1,74
	<i>PCB-41/64/71/72</i>	2,44	2,85	10,79	3,93	2,57	4,52	3,56	2,85
	<i>PCB-74</i>	1,00	6,29	11,82	7,28	4,14	6,11	4,00	6,29
	<i>PCB-70/76</i>	3,61	4,37	9,32	9,43	4,08	6,16	2,94	4,37
	<i>PCB-66</i>	2,43	4,25	7,61	3,93	3,51	4,35	1,95	3,93
	<i>PCB-60/56</i>	0,43	2,19	5,44	4,21	2,85	3,03	1,91	2,85
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>22,96</b>	<b>28,73</b>	<b>62,20</b>	<b>42,70</b>	<b>26,68</b>	<b>36,65</b>	<b>16,12</b>	<b>28,73</b>
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<i>PCB-121/95/88</i>	7,44	5,13	5,54	6,08	5,32	5,90	0,93	5,54
	<i>PCB-91</i>	0,39	0,27	0,64	0,41	0,35	0,41	0,14	0,39
	<i>PCB-84/89/92</i>	1,25	1,29	1,22	1,30	1,13	1,24	0,07	1,25
	<i>PCB-101</i>	8,43	6,71	6,75	8,38	7,43	7,54	0,84	7,43
	<i>PCB-99/113</i>	0,98	1,97	2,40	1,86	1,27	1,70	0,57	1,86
	<i>PCB-83/97</i>	1,89	1,50	0,71	1,85	1,41	1,47	0,47	1,50
	<i>PCB-87</i>	0,44	0,40	0,74	0,41	0,45	0,49	0,14	0,44
	<i>PCB-110</i>	5,32	4,09	4,67	5,16	4,09	4,67	0,58	4,67
	<i>PCB-107</i>	0,61	0,45	0,78	0,37	0,90	0,62	0,22	0,61
	<i>PCB-118</i>	4,24	4,21	4,51	3,78	3,41	4,03	0,43	4,21
	<i>PCB-105</i>	1,54	1,55	1,30	1,41	1,31	1,42	0,12	1,41
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>32,53</b>	<b>27,59</b>	<b>29,26</b>	<b>30,99</b>	<b>27,06</b>	<b>29,48</b>	<b>2,29</b>	<b>29,26</b>
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<i>PCB-154</i>	1,36	1,01	0,38	1,74	1,08	1,11	0,50	1,08
	<i>PCB-151</i>	1,61	1,50	0,67	1,80	1,33	1,38	0,43	1,50
	<i>PCB-135/144</i>	1,30	1,07	0,35	1,31	0,88	0,98	0,39	1,07
	<i>PCB-149</i>	4,96	3,95	1,81	4,94	4,02	3,94	1,28	4,02
	<i>PCB-146/161</i>	1,19	1,28	0,49	1,08	0,92	0,99	0,31	1,08
	<i>PCB-153/132</i>	6,17	7,06	3,38	5,67	5,39	5,54	1,36	5,67
	<i>PCB-168</i>	1,68	1,08	0,32	1,42	1,12	1,12	0,51	1,12
	<i>PCB-141</i>	1,08	0,86	0,58	0,81	0,68	0,80	0,19	0,81
	<i>PCB-163</i>	1,44	4,18	0,38	3,54	0,72	2,05	1,71	1,44
	<i>PCB-138</i>	3,39	3,04	2,87	2,65	3,12	3,01	0,28	3,04
	<i>PCB-158</i>	0,15	0,06	0,22	n.n.	0,06	0,10	0,09	0,06
	<i>PCB-128/162</i>	0,72	0,84	1,07	0,69	0,59	0,78	0,18	0,72
	<i>PCB-156</i>	0,35	0,40	0,35	0,16	0,37	0,32	0,10	0,35
	<b>Summe</b>								
	<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>25,39</b>	<b>26,31</b>	<b>12,88</b>	<b>25,80</b>	<b>20,29</b>	<b>22,13</b>	<b>5,71</b>	<b>25,39</b>

**Fortsetzung Tabelle 36: PCB-Konzentrationen in Forellenkiemen Betrieb 3**

Indikator-PCB kursiv, alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 12KF/K	Fisch 13KF/K	Fisch 14KF/K	Fisch 15KF/K	Fisch 16KF/K	MW	STAB	Median
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,83	0,65	0,10	0,64	0,52	0,55	0,28	0,64
	PCB-176	0,29	0,19	0,03	0,22	0,17	0,18	0,10	0,19
	PCB-178	0,32	0,42	0,08	0,27	0,24	0,27	0,12	0,27
	PCB- 187/182	1,70	1,99	0,38	0,97	1,37	1,28	0,63	1,37
	PCB-183	0,72	0,78	0,12	0,52	0,48	0,53	0,26	0,52
	PCB-185	0,13	0,14	0,02	0,09	0,06	0,09	0,05	0,09
	PCB-174	0,84	0,76	0,23	0,61	0,46	0,58	0,24	0,61
	PCB-177	0,55	0,57	0,15	0,43	0,36	0,41	0,17	0,43
	PCB-171	0,27	0,22	0,10	0,20	0,16	0,19	0,06	0,20
	PCB- 192/172	0,15	0,20	0,15	0,09	0,11	0,14	0,04	0,15
	<i>PCB-180</i>	<i>1,87</i>	<i>2,09</i>	<i>1,07</i>	<i>1,16</i>	<i>1,27</i>	<i>1,49</i>	<i>0,46</i>	<i>1,27</i>
	PCB- 170/190	0,23	0,26	0,04	0,24	0,16	0,19	0,09	0,23
	<b>Summe Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>7,90</b>	<b>8,27</b>	<b>2,48</b>	<b>5,44</b>	<b>5,37</b>	<b>5,89</b>	<b>2,33</b>	<b>5,44</b>
	<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,13	0,18	n.n.	0,15	0,11	0,12	0,07
PCB-201		0,09	0,10	n.n.	0,12	0,04	0,07	0,05	0,09
PCB-197		0,03	0,07	n.n.	0,09	0,02	0,04	0,04	0,03
PCB-200		0,05	0,02	n.n.	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
PCB-198		0,01	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	n.n.
PCB-199		0,26	0,42	n.n.	0,28	0,15	0,22	0,16	0,26
PCB- 196/203		0,26	0,34	n.n.	0,22	0,21	0,21	0,12	0,22
PCB-195		0,04	0,07	n.n.	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04
<i>PCB-194</i>		<i>0,20</i>	<i>0,20</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,19</i>	<i>0,17</i>	<i>0,15</i>	<i>0,09</i>	<i>0,19</i>
PCB-205		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
<b>Summe Cl<sub>8</sub>BP</b>		<b>1,07</b>	<b>1,41</b>	<b>n.n.</b>	<b>1,12</b>	<b>0,75</b>	<b>0,87</b>	<b>0,54</b>	<b>1,07</b>
<i>Summe I- PCB</i>	<i>29,82</i>	<i>26,12</i>	<i>32,68</i>	<i>29,20</i>	<i>25,00</i>	<i>28,56</i>	<i>3,07</i>	<i>29,20</i>	
<b>Summe Cl<sub>3</sub>BP- Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>94,64</b>	<b>97,01</b>	<b>122,57</b>	<b>112,03</b>	<b>85,15</b>	<b>102,28</b>	<b>14,88</b>	<b>97,01</b>	

**Tabelle 37: PBDE-Konzentrationen Muskelfleisch Betrieb 1**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		01KF-M	03KF-M	04KF-M	05KF-M	06KF-M	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,26	0,08	0,04	0,06	0,07	0,10	0,09	0,07
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	1,64	1,59	1,08	1,17	1,03	1,30	0,29	1,17
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,26	0,24	0,23	0,24	0,17	0,23	0,03	0,24
	BDE-100	0,14	0,15	0,13	0,16	0,10	0,14	0,02	0,14
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,04	0,03	0,06	< 0,02	< 0,02	0,03	0,02	0,03
	BDE-154	0,09	0,06	0,12	< 0,02	< 0,02	0,06	0,04	0,06
	<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>	<b>2,43</b>	<b>2,15</b>	<b>1,66</b>	<b>1,67</b>	<b>1,41</b>	<b>1,86</b>	<b>0,41</b>	<b>1,67</b>

**Tabelle 38: PBDE-Konzentrationen Muskelfleisch Betrieb 2**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		7KF-M	8KF-M	9KF-M	10KF-M	11KF-M	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,03	0,18	0,05	0,07	0,06	0,08	0,06	0,06
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	1,48	3,29	1,32	1,76	1,98	1,97	0,78	1,76
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,23	0,21	0,20	0,40	0,47	0,30	0,12	0,23
	BDE-100	0,21	0,17	0,17	0,38	0,46	0,28	0,13	0,21
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,02	0,11	< 0,02	0,06	0,05	0,05	0,04	0,05
	BDE-154	0,02	0,13	< 0,02	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04
	<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>	<b>1,99</b>	<b>4,09</b>	<b>1,78</b>	<b>2,71</b>	<b>3,07</b>	<b>2,73</b>	<b>0,92</b>	<b>2,71</b>

**Tabelle 39: PBDE-Konzentrationen Muskelfleisch Betrieb 3**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		12KF-M	13KF-M	14KF-M	15KF-M	16KF-M	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,03	0,10	0,04	0,02	0,03	0,04	0,03	0,03
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	1,17	2,17	1,74	1,04	1,80	1,58	0,47	1,74
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,34	0,27	0,25	0,18	0,22	0,25	0,06	0,25
	BDE-100	0,37	0,17	0,27	0,11	0,21	0,23	0,10	0,21
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02	n.n.	0,02
	BDE-154	0,05	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,03	0,01	0,02
	<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>	<b>1,99</b>	<b>2,75</b>	<b>2,34</b>	<b>1,39</b>	<b>2,30</b>	<b>2,15</b>	<b>0,51</b>	<b>2,30</b>

**Tabelle 40: PBDE-Konzentrationen in Innereien Betrieb 1**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		1KF-I	3KF-I	4KF-I	5KF-I	6KF-I	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,39	0,31	0,57	0,43	0,62	0,46	0,13	0,43
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	3,63	6,24	10,85	4,93	6,47	6,42	2,72	6,24
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,61	0,86	0,91	1,82	1,15	1,07	0,46	0,91
	BDE-100	0,49	1,25	1,55	1,67	0,75	1,14	0,51	1,25
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,22	0,56	0,44	0,98	0,44	0,53	0,28	0,44
	BDE-154	0,31	0,88	0,57	0,87	0,5	0,63	0,25	0,57
	<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>	<b>5,65</b>	<b>10,10</b>	<b>14,89</b>	<b>10,70</b>	<b>9,93</b>	<b>10,25</b>	<b>3,28</b>	<b>10,10</b>

**Tabelle 41: PBDE-Konzentrationen in Innereien Betrieb 2**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		7KF-I	8KF-I	9KF-I	10KF-I	11KF-I	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,24	0,41	0,38	0,67	0,55	0,45	0,17	0,41
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	4,86	6,79	5,93	7,22	6,14	6,19	0,90	6,14
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	1,16	1,3	2,05	0,91	2,26	1,54	0,59	1,30
	BDE-100	1,08	1,34	1,88	1,63	2,4	1,67	0,51	1,63
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,31	0,41	0,42	0,38	0,67	0,44	0,14	0,41
	BDE-154	0,33	0,44	0,38	0,46	0,55	0,43	0,08	0,44
	<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>	<b>7,98</b>	<b>10,69</b>	<b>11,04</b>	<b>11,27</b>	<b>12,57</b>	<b>10,71</b>	<b>1,68</b>	<b>11,04</b>

**Tabelle 42: PBDE-Konzentrationen in Innereien Betrieb 3**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		12KF-I	13KF-I	14KF-I	15KF-I	16KF-I	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,17	0,22	0,54	0,2	0,31	0,29	0,15	0,22
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	5,18	3,74	5,55	2,7	4,8	4,39	1,16	4,80
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	1,01	0,67	1,5	0,83	0,42	0,89	0,41	0,83
	BDE-100	1,11	0,95	1,98	0,59	0,55	1,04	0,58	0,95
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,22	0,45	1,16	0,2	0,38	0,48	0,39	0,38
	BDE-154	0,23	0,88	1,22	0,23	0,4	0,59	0,44	0,40
	<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>	<b>7,92</b>	<b>6,91</b>	<b>11,95</b>	<b>4,75</b>	<b>6,86</b>	<b>7,68</b>	<b>2,65</b>	<b>6,91</b>

**Tabelle 43: PBDE-Konzentrationen Leber Betrieb 1**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		1KF-L	3KF-L	4KF-L	5KF-L	6KF-L	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	1,37	0,5	0,42	1,44	0,44	0,83	0,52	0,50
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	6,83	2,28	2,19	1,17	1,92	2,88	2,25	2,19
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,66	0,32	0,45	0,43	0,88	0,55	0,22	0,45
	BDE-100	0,14	0,13	0,26	0,58	0,79	0,38	0,29	0,26
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,13	0,1	0,14	0,11	0,05	0,11	0,04	0,11
	BDE-154	0,12	0,14	0,1	0,15	0,06	0,11	0,04	0,12
<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>		<b>9,25</b>	<b>3,47</b>	<b>3,56</b>	<b>3,88</b>	<b>4,14</b>	<b>4,86</b>	<b>2,47</b>	<b>3,88</b>

**Tabelle 44: PBDE-Konzentrationen Leber Betrieb 2**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		7KF-L	8KF-L	9KF-L	10KF-L	11KF-L	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,1	0,28	0,2	0,33	0,45	0,27	0,13	0,28
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	3,03	1,88	0,79	1,91	1,53	1,83	0,81	1,88
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	1,42	0,58	0,21	0,41	0,56	0,64	0,46	0,56
	BDE-100	0,62	0,52	0,2	0,44	0,22	0,40	0,18	0,44
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,11	0,16	0,06	0,1	0,11	0,11	0,04	0,11
	BDE-154	0,08	0,14	0,08	0,09	0,09	0,10	0,03	0,09
<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>		<b>5,36</b>	<b>3,56</b>	<b>1,54</b>	<b>3,28</b>	<b>2,96</b>	<b>3,34</b>	<b>1,37</b>	<b>3,28</b>

**Tabelle 45: PBDE-Konzentrationen Leber Betrieb 3**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		12KF-L	13KF-L	14KF-L	15KF-L	16KF-L	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	1,16	0,68	0,42	0,04	0,83	0,63	0,42	0,68
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	1,89	1,89	2,01	1,77	2,12	1,94	0,13	1,89
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,62	0,59	0,27	0,11	0,64	0,45	0,24	0,59
	BDE-100	0,58	0,67	0,2	0,06	0,52	0,41	0,26	0,52
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,1	0,22	0,18	0,11	0,11	0,14	0,05	0,11
	BDE-154	0,08	0,18	0,19	0,09	0,08	0,12	0,06	0,09
<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>		<b>4,43</b>	<b>4,23</b>	<b>3,27</b>	<b>2,18</b>	<b>4,30</b>	<b>3,68</b>	<b>0,96</b>	<b>4,23</b>

**Tabelle 46: PBDE-Konzentrationen Kiemen Betrieb 1**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		1KF-K	3KF-K	4KF-K	5KF-K	6KF-K	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	9,14	0,66	1,76	1,28	0,57	2,68	3,64	1,28
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	15,96	4,1	9,44	6,13	3,07	7,74	5,20	6,13
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,85	0,84	2,38	0,93	0,71	1,14	0,70	0,85
	BDE-100	0,45	0,9	1,66	0,89	0,56	0,89	0,47	0,89
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,08	0,12	0,11	0,09	0,12	0,10	0,02	0,11
	BDE-154	0,10	0,11	0,08	0,21	0,08	0,12	0,05	0,10
<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>		<b>26,58</b>	<b>6,73</b>	<b>15,43</b>	<b>9,53</b>	<b>5,11</b>	<b>12,68</b>	<b>8,71</b>	<b>9,53</b>

**Tabelle 47: PBDE-Konzentrationen Kiemen Betrieb 2**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		7KF-K	8KF-K	9KF-K	10KF-K	11KF-K	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,98	0,58	0,44	0,77	1,62	0,88	0,46	0,77
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	11,9	2,88	3,55	3,74	4,26	5,27	3,74	3,74
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,75	0,53	0,11	0,42	0,5	0,46	0,23	0,50
	BDE-100	0,36	0,78	0,06	0,61	0,268	0,42	0,28	0,36
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,11	0,07	0,03	0,04	0,09	0,07	0,03	0,07
	BDE-154	0,12	0,09	0,05	0,02	0,07	0,07	0,04	0,07
<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>		<b>14,22</b>	<b>4,93</b>	<b>4,24</b>	<b>5,60</b>	<b>6,81</b>	<b>7,16</b>	<b>4,06</b>	<b>5,60</b>

**Tabelle 48: PBDE-Konzentrationen Kiemen Betrieb 3**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

PBDE		12KF-K	13KF-K	14KF-K	15KF-K	16KFK	MW	STAB	MED
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	BDE-28	0,61	0,88	0,48	0	0,13	0,42	0,36	0,48
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	BDE-47	7,29	4,69	2,79	3,44	2,12	4,07	2,04	3,44
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	BDE-99	0,59	0,18	0,38	0,49	0,15	0,36	0,19	0,38
	BDE-100	0,13	0,21	0,19	0,21	0,1	0,17	0,05	0,19
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	BDE-153	0,11	0,18	0,04	0,1	0,08	0,10	0,05	0,10
	BDE-154	0,06	0,11	0,05	0,11	0,09	0,08	0,03	0,09
<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>		<b>8,79</b>	<b>6,25</b>	<b>3,93</b>	<b>4,35</b>	<b>2,67</b>	<b>5,20</b>	<b>2,38</b>	<b>4,35</b>

**Tabelle 49: PCB- und PBDE-Konzentrationen im Saibling Betrieb 1**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		Fisch 2KF/Muskelfleisch	Fisch 2KF/Innereien	Fisch 2KF/Leber	Fisch 2KF/Kiemen
<b>Cl<sub>3</sub>BP</b>	PCB-28	1,65	8,46	1,65	5,82
<b>Cl<sub>4</sub>BP</b>	PCB-52	1,41	4,41	1,67	6,27
	PCB-44	0,29	6,58	0,69	3,15
	PCB-42	0,27	3,26	0,12	n.n.
	PCB-41/64/71/72	0,40	5,30	0,40	3,20
	PCB-74	1,25	4,07	0,96	3,87
	PCB-70/76	1,47	6,68	0,58	5,31
	PCB-66	1,24	6,68	0,46	4,07
	PCB-60/56	0,83	2,60	0,29	0,44
	<b>Summe Cl<sub>4</sub>BP</b>	<b>7,15</b>	<b>39,58</b>	<b>5,16</b>	<b>26,31</b>
<b>Cl<sub>5</sub>BP</b>	PCB-121/95/88	1,19	4,49	1,23	5,35
	PCB-91	0,18	0,94	0,06	0,47
	PCB-84/89/92	0,71	2,09	0,31	1,44
	PCB-101	3,11	10,92	1,60	6,54
	PCB-99/113	1,76	5,30	0,49	2,15
	PCB-83/97	8,85	2,83	0,35	1,30
	PCB-87	0,74	1,59	0,07	0,25
	PCB-110	2,06	9,05	1,27	4,92
	PCB-107	0,94	2,38	0,12	0,68
	PCB-118	4,01	14,26	1,18	6,11
	PCB-105	1,92	5,64	0,51	2,21
	<b>Summe Cl<sub>5</sub>BP</b>	<b>25,45</b>	<b>59,51</b>	<b>7,19</b>	<b>31,43</b>
<b>Cl<sub>6</sub>BP</b>	PCB-154	0,28	0,71	0,21	0,74
	PCB-151	0,75	3,06	0,39	1,34
	PCB-135/144	0,61	1,53	0,31	0,80
	PCB-149	2,74	9,04	1,24	4,27
	PCB-146/161	1,25	4,37	0,32	1,52
	PCB-153/132	6,71	26,20	2,14	10,22
	PCB-168	0,68	2,52	0,36	1,15
	PCB-141	0,63	2,14	0,21	0,94
	PCB-163	1,51	9,55	0,38	1,35
	PCB-138	3,17	14,86	0,96	7,79
	PCB-158	0,14	0,53	n.n.	0,20
	PCB-128/162	0,89	3,13	0,19	0,99
	PCB-156	0,50	1,50	0,01	0,29
	<b>Summe Cl<sub>6</sub>BP</b>	<b>19,85</b>	<b>79,15</b>	<b>6,73</b>	<b>31,61</b>

**Fortsetzung Tabelle 49: PCB- und PBDE-Konzentrationen im Saibling Betrieb 1**

Alle Angaben in ng/g Trockensubstanz

		<b>Fisch 2KF/Muskelfleisch</b>	<b>Fisch 2KF/Innereien</b>	<b>Fisch 2KF/Leber</b>	<b>Fisch 2KF/Kiemen</b>
<b>Cl<sub>7</sub>BP</b>	PCB-179	0,37	1,42	0,16	0,50
	PCB-176	0,12	0,33	0,08	0,14
	PCB-178	0,30	1,36	0,12	0,33
	PCB-187/182	1,67	7,85	0,63	2,19
	PCB-183	0,46	2,38	0,23	0,64
	PCB-185	0,08	0,24	0,02	0,08
	PCB-174	0,57	2,15	0,27	0,87
	PCB-177	0,45	2,16	0,20	0,67
	PCB-171	0,20	0,81	0,09	0,31
	PCB-192/172	0,17	0,66	0,06	0,26
	PCB-180	2,01	9,27	0,63	3,20
	PCB-170/190	1,01	1,84	0,13	1,00
	<b>Summe Cl<sub>7</sub>BP</b>	<b>7,41</b>	<b>30,47</b>	<b>2,63</b>	<b>10,19</b>
<b>Cl<sub>8</sub>BP</b>	PCB-202	0,11	0,66	0,06	0,17
	PCB-201	0,07	0,31	0,02	0,05
	PCB-197	0,03	0,14	n.n.	0,02
	PCB-200	0,01	0,10	0,01	0,01
	PCB-198	0,01	n.n.	n.n.	0,01
	PCB-199	0,30	1,77	0,17	0,32
	PCB-196/203	0,31	1,38	0,11	0,38
	PCB-195	0,08	0,44	0,02	0,07
	PCB-194	0,21	1,17	0,10	0,34
	PCB-205	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	<b>Summe Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>1,15</b>	<b>5,97</b>	<b>0,50</b>	<b>1,37</b>
<i>Summe I-PCB</i>	<i>15,10</i>	<i>60,43</i>	<i>7,69</i>	<i>32,39</i>	
<b>Summe Cl<sub>3</sub>BP-Cl<sub>8</sub>BP</b>	<b>62,66</b>	<b>223,14</b>	<b>23,86</b>	<b>106,73</b>	
<b>Br<sub>3</sub>DE</b>	<b>BDE-28</b>	0,20	0,08	0,07	0,15
<b>Br<sub>4</sub>DE</b>	<b>BDE-47</b>	1,45	4,99	3,29	5,25
<b>Br<sub>5</sub>DE</b>	<b>BDE-99</b>	0,82	1,06	0,29	1,16
	<b>BDE-100</b>	0,86	1,65	0,28	1,27
<b>Br<sub>6</sub>DE</b>	<b>BDE-153</b>	0,14	0,23	0,11	0,19
	<b>BDE-154</b>	0,15	0,18	0,10	0,21
<b>Σ Br<sub>3</sub>DE- Br<sub>6</sub>DE</b>	<b>3,44</b>	<b>8,19</b>	<b>4,14</b>	<b>8,23</b>	

## VI Literatur

---

- <sup>1</sup> WHO (World Health Organisation) (1994): Brominated diphenylethers, Environmental Health Criteria 162, 28.
- <sup>2</sup> BSEF (Bromine Science and Environmental Forum) (2000): An introduction to Brominated Flame Retardants, websites [www.bsef.com](http://www.bsef.com), [www.firesafety.com](http://www.firesafety.com).
- <sup>3</sup> de Wit, C. A. (2000): Brominated Flame Retardants, Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm, Sweden.
- <sup>4</sup> Ballschmiter, K., Zell, M. (1980): Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Glass Capillary Gas Chromatography – Composition of Technical Aroclor – and Clophen-PCB Mixtures, Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie **302**, 20.
- <sup>5</sup> de Wit, C. A. (2002): An Overview of Brominated Flame Retardants in the Environment, Chemosphere **46**, 583-624.
- <sup>6</sup> NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme) (2001): Polybrominated Flame Retardants (PBFRs), Canberra.
- <sup>7</sup> WHO/ICPS (1995): Tetrabromobisphenol A and derivatives, Environmental Health Criteria 172.
- <sup>8</sup> Watanabe, I, Tasukawa, R. (1987): Polybrominated diphenylethers in marine fish, shell fish and river and marine sediments in Japan. Chemosphere **12**, 1533.
- <sup>9</sup> Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzén, K., Sellström, U. (1992): Analysis of some Polyhalogenated Organic Pollutants in Sediment and Sewage Sludge, Chemosphere **24** (12), 1721-1730.
- <sup>10</sup> Sellström, U., Kierkegaard, A., Alsberg, T., Jonsson, P., Wahlberg, C., de Wit, C. (1999): Brominated flame retardants in sediments from European estuaries, the Baltic Sea and in sewage sludge, Organohalogen Compounds **40**, 383–386.
- <sup>11</sup> Allchin, C.R., Law, R.J., Morris, S. (1999): Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK, Environ. Poll **105**, 197–207.
- <sup>12</sup> Sellström, U., Kierkegaard, A., de Wit, C., Jansson, B (1998): Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river, Env. Tox. Chem **17**, 1065-1072.
- <sup>13</sup> Hagenmaier, H. et al (1992): Analysis of sewage sludge for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenylethers. Chemosphere **25**, 1457.
- <sup>14</sup> Antusch, E. (1999): Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen in kommunale Abwasserkanäle durch Sielhautuntersuchungen. Dissertation Universität Karlsruhe (TH).
- <sup>15</sup> Sellström, U. (1995): Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples. Chemosphere **31**, 3085.
- <sup>16</sup> Kuch, B., Körner, W., Hagenmaier, H. (2001): Determination of brominated flame retardants in sewage sludge and sediments in South-West-Germany. Poster SETAC Society of Environmental Toxicology and Chemistry, 11<sup>th</sup> Annual meeting of SETAC Europe, 6-10 May 2001, Madrid, Spain.
- <sup>17</sup> Kuch, B., Körner, W., Hagenmaier, H. (2001): Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlamm in Baden-Württemberg. Abschlussbericht FZKA – BWPLUS.

- 
- <sup>18</sup> Moche, M., Stephan, K. (2003): Levels of PBDE in various environmental matrices in Austria. *Organohalogen Compounds* **61**, 147.
- <sup>19</sup> Meironyte, D., Bergman, Å., Norén, K. (1998) Analysis of polybrominated diphenyl ethers in human milk, *Organohalogen Compounds* **35**, 387–390.
- <sup>20</sup> Meironyte, D. et al. (1999): Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Human milk. A time-related study, 1972-1997. *J. Toxicology of Environmental Health, Part A* **58**, 101.
- <sup>21</sup> Noren, K., Meironyte, D. (1998): Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organochlorine and increasing levels of organobromine compounds. *Organohalogen Compounds* **38**, 1.
- <sup>22</sup> Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E.K., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E., Bergman, A. (1999): Flame Retardant Exposure: Polybrominated Diphenyl Ethers in Blood from Swedish Workers, *Environmental Health Perspectives* **107** (8), 643-648.
- <sup>23</sup> Norris, J. M. et al. (1975): Evaluation of decabromodiphenyl ether as a flame-retardant chemical. *Chem. Hum. Health Environ.* **1**, 100.
- <sup>24</sup> Sellström, U. et al. (1998): Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DeBDE). *Organohalogen Compounds* **35**, 447.
- <sup>25</sup> Watanabe, I., Tatsukawa, R. (1987): Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sunlight, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **39** (6), 953-9.
- <sup>26</sup> Ohta, S, Nishimura, H., Nakao, T., Aozasa, O., Miyata, H., (2001): Characterization of the photolysis of decabromodiphenyl ether and the levels of PBDEs as its photoproducts in atmospheric air of Japan, *Organohalogen Compounds* **52**, 321-324.
- <sup>27</sup> Kierkegaard, A. et al. (1999): Dietary uptake and effects of decabromodiphenyl ether in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Science and Technology* **33**, 1612.
- <sup>28</sup> Stapleton, H. M., Alaei, M., Baker, J.E. (2003): Debromination of Decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.* **38** (1), 112-119.
- <sup>29</sup> Asplund, L. et al. (1997): Mass spectrometric screening for organohalogen substances in blood plasma from Baltic Salmon (*Salmo salar*). *Organohalogen Compounds* **33**, 355.
- <sup>30</sup> Asplund, L. et al. (1999): Organohalogen substances in muscle, egg and blood from healthy Baltic salmon (*Salmo salar*) and Baltic salmon affected by the M74 Syndrome. *Ambio* **28**, 67.
- <sup>31</sup> Haglund, P.S., Zook, D.R., Buser, H.-R., Hu, J. (1997): Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxy-polybrominated diphenyl ethers in Baltic biota. *Environmental Science and Technology* **31**, 3281.
- <sup>32</sup> Örn, U., Klasson-Wehler, E. (1998): Metabolism of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether in rat and mouse. *Xenobiotica* **28**, 199.
- <sup>33</sup> Malmvaern, A., Marsh, G., Kautsky, L., Athanasiadou, M. Bergman, A., Asplund, L. (2005): Hydroxylated and Methoxylated Brominated Diphenyl Ethers in the Red Algae *Ceramium tenuicorne* and Blue Mussels from the Baltic Sea. *Environmental Science and Technology* **39** (9), 2990.

- 
- <sup>34</sup> Sinkkonen, S., Rantalainen, A.-L., Paasivirta, J., Lahtipera, M. (2004): Polybrominated methoxy diphenyl ethers (MeO-PBDEs) in fish and guillemot of Baltic, Atlantic and Arctic environments. *Chemosphere* **56** (8), 767.
- <sup>35</sup> Gribble, G.W. (2005): Umweltgifte vom Gabentisch der Natur, *Spektrum der Wissenschaft* Juni 2005, 38.
- <sup>36</sup> Corsolini, S., Covaci, A., Ademollo, N., Focardi, S., Schepens, P. (2003): Levels and enantiomeric signatures of organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine organisms from Antarctica. *Organohalogen Compounds* **61**, 61.
- <sup>37</sup> Alaee, M., Luross, J.M., Whittle, D.M., Sergeant, D.B. (2002): Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers in the Lake Ontario pelagic food web. *Organohalogen Compounds* **57**, 427.
- <sup>38</sup> Manchester-Neesvig, J.B., Valters, K., Sonzogni, W.C. (2001): Comparison of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lake Michigan salmonids. *Environmental Science and Technology* **35**(6), 1072.
- <sup>39</sup> Luross, J.M., Alaee, M., Sergeant, D.B., Cannon, C.M., Whittle, D.M., Solomon, K.R., Muir, D.C.G. (2002): Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and Polybrominated Biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes. *Chemosphere* **46**(5), 665.
- <sup>40</sup> Johnson, A., Olson, N. (2001): Analysis and occurrence of polybrominated diphenyl ethers in Washington State freshwater fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **41** (3), 339.
- <sup>41</sup> Hale, R.C., La Guardia, M.J., Harvey, E.P., Mainor, T.M., Duff, W.H., Gaylor, M.O. (2001). Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Virginia Freshwater Fishes (USA). *Environmental Science and Technology* **35**, 4585-4591.
- <sup>42</sup> Tittlemier, S.A., Forsyth, D., Breakall, K., Verigin, V., Ryan, J.J., Hyaward, S. (2004): Polybrominated Diphenyl Ethers in Retail Fish and Shellfish Samples Purchased from Canadian Markets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**(25), 7740.
- <sup>43</sup> Schechter, A., Paepke, O., Tung, K., Stadkal, D., Birnbaum, L. (2004): Polybrominated Diphenyl Ethers Contamination of Untides States Food. *Environmental Science and Technology* **38** (20), 5306.
- <sup>44</sup> Brown, F., Winkler, J., Visita, P., Dhaliwal, J., Petreas, M. (2005): Persistent organic pollutants in edible fish from California coastal waters. Abstracts of Papers, 229<sup>th</sup> ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, March 13-17.
- <sup>45</sup> Letcher, R.J., D'Sa, I., Valters, K., Marsh, G., Li, H., Bennet, E., Alaee, M. (2003): Polybrominated diphenyl ethers and hydroxylated and methoxylated analogues in Detroit River fish. *Organohalogen Compounds* **61**, 29.
- <sup>46</sup> Easton, M.D.L., Luszniak, D., Von der Geest, E. (2002): Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed. *Chemosphere* **46**(7), 1053.
- <sup>47</sup> Jacobs, M. N., Covaci, A., Schepens, P. (2002): Investigation of Selected Persistent Organic Pollutants in Farmed Atlantic Salmon (*Salmo salar*), Salmon Aquaculture Feed, and Fish Oil Components of the Feed. *Environmental Science and Technology* **36**, 2797.
- <sup>48</sup> Hites, R.A., Foran, J.A, Schwager, S.J, Knuth, B.A., Hamilton, M.C., Carpenter, D.O. (2004): Global Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in Farmed and Wild Salmon. *Environmental Science and Technology* **38** (19), 4945.

- 
- <sup>49</sup> Vives, I., Grimalt, J.O., Lacorte, S., Guillamon, M., Barcelo, D., Rosseland, B.O. (2004) : Polybromodiphenyl Ether Flame Retardants in Fish from Alkes in European High Mountains and Greenland. *Environmental Science and Technology* **38** (8), 2338.
- <sup>50</sup> Eljarrat, E., de la Cal, A., Raldua, D., Duran, C., Barcelo, D. (2004): Occurrence and Bioavailability of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclodecane in Sediment and Fish from the Cinca River, a Tributary of the Ebro River (Spain). *Environmental Science and Technology* **38** (9), 2603.
- <sup>51</sup> Eljarrat, E., de la Cal, A., Raldua, D., Duran, C., Barcelo, D. (2004): Brominated flame retardants in *Alburnus alburnus* from Cinca River Basin (Spain). *Environmental Pollution (Amsterdam, Netherlands)*, Volume Date 2005, **133** (3), 501.
- <sup>52</sup> Zennegg, M., Kohler, M., Gerecke, A.C., Schmid, P. (2003): Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere* **51** (7), 545.
- <sup>53</sup> Covaci, A., Bervoets, L., Hoff, P., Voorspools, S., Voets, J., Van Campenhout, K., Blust, R., Schepens, P. (2005): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in freshwater mussels and fish from Flanders, Belgium. *Journal of Environmental Monitoring* **7** (2), 132.
- <sup>54</sup> Kierkegaard, A., Sellstrom, U., Bignert, A., (1999). Temporal trends of polybrominated diphenyl ether (PBDE), a methoxylated PBDE, and hexabromocyclododecane (HBCD) in Swedish biota, *Organohalogen Compounds* **40**, 367.
- <sup>55</sup> Zhu, L. Y., Hites, R.A. (2004): Temporal trends and spatial distributions of brominated flame retardants in archived fishes from the Great lakes. *Environmental Science and Technology* **38** (10), 2779.
- <sup>56</sup> Luross, J.M., Alaee, M., Sergeant, D.B., Whittle, D.M., Solomon, K.R., (2000). Spatial and temporal distribution of polybrominated diphenyl ethers in lake trout from the Great Lakes. *Organohalogen Compounds* **47**, 73.
- <sup>57</sup> Rayne, S., Ikonomou, M.G., Antcliffe, B. (2003): Rapidly increasing Polybrominated Diphenyl Ether Concentrations in the Columbia River system from 1992 to 2000. *Environmental Science and Technology* **37** (13), 2847.
- <sup>58</sup> Akutsu, K., Kitagawa, M., Nakazawa, H., Makino, T., Iwazaki, K., Oda, H., Hori, S. (2003): Time-trend (1973-2000) of polybrominated diphenyl ethers in Japanese mother's milk. *Chemosphere* **53**(6), 645-54.
- <sup>59</sup> Weber, H., Hesecker, H. (2004): Analysis of polybrominated diphenyl ethers in breast milk of German mothers – results of a pilot study. *Ernaerungs-Umschau* **51**(1), 4-9.
- <sup>60</sup> Pirard, C., De Pauw, E., Focant, J.-F. (2003) : Levels of selected PBDEs and PCBs in Belgian human milk. *Organohalogen Compounds* **61**, 263-266.
- <sup>61</sup> Baumann, B., Hijman, W., van Beuzekom, S., Hoogerbrugge, R., Houweling, D., Zeilmaker, M. (2003): PBDEs in human milk from the Dutch 1998 monitoring program. *Organohalogen Compounds* **61**, 187-190.
- <sup>62</sup> De Winter-Sorkiona, R., Bakker, M.I., Baumann, R.A., Hoogerbrugge, R., Zeilmaker, M.J. (2003): Exposure assessment of Dutch nursing infants to brominated flame retardants via breast milk. *Organohalogen Compounds* **61**, 235-238.
- <sup>63</sup> Pereg, D., Ryan, J.L., Ayotte, P., Muckle, G., Patry, B., Dewailly, E. (2003): Temporal and spatial changes of polybrominated diphenyl ethers (BDEs) and other POPs in human milk from Nunavik (arctic) and Southern Quebec. *Organohalogen Compounds* **61**, 127-130.

- 
- <sup>64</sup> Schecter, A., Pavuk, M., Papke, O., Ryan, J., Birnbaum, L., Rosen, R. (2003): Congener specific measurement of polybrominated diphenyl ethers in 47 individual milk samples from nursing mothers in the U.S.A.. *Organohalogen Compounds* **61**, 13-16.
- <sup>65</sup> Kalantzi, O.I., Alcock, R.E., Martin, F.E., Thomas, G.E., Jones, K.C. (2003): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and selected organochlorines in human breast milk samples from the United Kingdom. *Organohalogen Compounds* **61**, 9-12.
- <sup>66</sup> Thomsen, C., Froshaug, M., Leknes, H., Becher, G. (2003): Brominated flame retardants in breast milk from Norway. *Organohalogen Compounds* **64**, 33-36.
- <sup>67</sup> Schecter, A., Pavuk, M., Papke, O., Ryan, J.J., Birnbaum, L., Rosen, R. (2003): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in U.S. mothers' milk. *Environmental Health Perspectives* **111**(14), 1723-1729.
- <sup>68</sup> Faengstroem, B., Strid, A. et al. (2005): A retrospective time trend study of PBDEs and PCBs in human milk from the Faroe Islands, *Organohalogen Compounds* **66**, 2795-2799.
- <sup>69</sup> Hites, R.A. (2004): Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environmental Science and technology* **38**(4), 945-956.
- <sup>70</sup> Asplund, L., Hornung, M., Peterson, R., Turesson, K., Bergman, A. (1999): Levels of polybrominated diphenylethers in fish from Great Lakes and Baltic Sea. *Organohalogen Compounds* **40**, 351.
- <sup>71</sup> Voorspoels, S., Covaci, A., Schepens, P. (2003): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish species of the Belgian North Sea and the Western Scheldt Estuary: levels, profiles and distribution. *Organohalogen Compounds* **61**, 279.
- <sup>72</sup> She, J., Holden, A., Tanner, M., Sharp, M., Adelsbach, T., Hooper, K. (2004): Highest PBDE Levels (max 63 ppm) Yet Found in Biota Measured in Seabird Eggs from San Francisco Bay. Abstracts, 39<sup>th</sup> Western Regional Meeting of the American Chemical Society, Sacramento, CA, United States. October 27—30, 2004.
- <sup>73</sup> Zegers, B.N., Lewis, W.E., Tjoen-A-Choy, M.R., Smeenk, C., Siebert, U., Boon, J.P. (2001): Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animal of different trophic levels of the North Sea food web. *Organohalogen Compounds* **52**, 18.
- <sup>74</sup> Allchin, C.R., Morris, S. (2003): Hexabromocyclododecane (HBCD) diastereoisomers and brominated diphenyl ether congener (BDE) residues in edible fish from the rivers Skerne and Tees, U.K.. *Organohalogen Compounds* **61**, 41.
- <sup>75</sup> Holden, A., She, J., Tanner, M., Lunder, S., Sharp, R., Hooper, K. (2003): PBDEs in the San Francisco Bay area: measurements in fish. *Organohalogen Compounds* **61**, 255.
- <sup>76</sup> Burreau, S., Broman, D. (1998): Uptake of PBDEs in pike (*Esox lucius*) from food. *Organohalogen Compounds* **39**, 39.
- <sup>77</sup> Stapleton, H.M., Letcher, R.J., Baker, J.E. (2004): Debromination of Polybrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Science and Technology* **38** (4), 1054.
- <sup>78</sup> Oliaei, F., Hamilton, C. (2003): PBDE congener profiles in fish with different behaviors from major rivers in Minnesota. *Organohalogen Compounds* **64**, 356.
- <sup>79</sup> Tomy, G. T., Palace, V.P., Halldorson, T., Braekevelt, E., Danell, R., Wautier, K., Evans, B., Brinkworth, L., Fisk, A.T. (2004): Bioaccumulation, Biotransformation and Biochemical Effects of

---

brominated Diphenyl Ethers in Juvenile lake trout (*Salvelinus namaycush*). *Environmental Science and Technology* **38**(5), 1496.

<sup>80</sup> Bethune, C., Julshamm, K., Lundebye, A.-K. (2005): A preliminary comparison of polybrominated diphenyl ether concentrations relative to lipid content and to levels of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in Norwegian farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *International Journal of Food Science and Technology* **40**(2), 143.

<sup>81</sup> WHO/ICPS (1995): Tetrabromobisphenol A and derivatives, *Environmental Health Criteria* 172.

<sup>82</sup> Koss, G. (1994): Polychlorierte Biphenyle(PCB), *Lehrbuch der Toxikologie*, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 417-434.

<sup>83</sup> Eriksson, P., Viberg, H., Fischer, C., Wallin, M., Fredriksson, A. (2002): A comparison on developmental neurotoxic effects of hexabromocyclododecane, 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (PBDE 153) and 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB 153). *Organohalogen Compounds* **57**, 389-390.

<sup>84</sup> Eriksson, P.; E. Jacobsson & A. Frederiksson. 1998. Developmental neurotoxicity of brominated flame-retardants, polybrominated diphenyl ethers and tetrabromo-bis-phenol A. *Organohalogen Compounds* **35**, 375-377.

<sup>85</sup> Meerts, I. A., Luijks, E. A., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, Å., Brouwer, A. (1998): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) as Ah-receptor agonists and antagonists, *Organohalogen Compounds* **37**, 147–150.

<sup>86</sup> Chen, G., Konstantinov, A.D., Chittim, B.G., Joyce, E.M., Bols, N.C., Bunce, N.J. (2001): Synthesis of polybrominated diphenyl ethers and their capacity to induce CYP1A by the Ah receptor mediated pathway. *Environmental Science and technology* **35**(18), 3749-3756.

<sup>87</sup> Chen, G., Bunce, N.J. (2003): Polybrominated Diphenyl Ethers as Ah Receptor Agonists and Antagonists. *Toxicological Sciences* **76**, 310-320.

<sup>88</sup> Sanders, J.M., Burka, L.T., Smith, C.S., Black, W., James, R., Cunningham, M.L. (2005): Differentiell Expression of CYP1A, 2B, and 3A Genes in the F344 Rat following Exposure to a Polybrominated Diphenyl Ether Mixture of Individual Components. *Toxicological Sciences* **88** (1), 127-133.

<sup>89</sup> Sinjari, T., Darnerud, P.-O., Hallgren, S. (1998): Competitive inhibition of <sup>125</sup>I-thyroxin (T4) binding to choroid plexus by hydroxylated PCB metabolites. *Organohalogen Compounds* **37**, 241–244.

<sup>90</sup> Viberg, H., Fredriksson, A., Jakobsson, E., Örn, U., Eriksson, P. (2003): Beurobehavioral Derangements in Adult Mice Receiving Decabrominated Diphenyl Ether (PBDE 209) during a defined period of Neonatal Brain Development. *Toxicological Sciences* **76**, 112-130.

<sup>91</sup> Zhou, T., Ross, D.G., De Vito, M.J., Crofton, K.M. (2001): Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic activities in weanling rats. *Toxicological Sciences* **61** (1), 76-82.

<sup>92</sup> Zhou, T., Taylor, M.M., De Vito, M.J., Crofton, K.M. (2002): Developmental exposure to brominated diphenyl ethers in thyroid hormone disruption. *Toxicological Sciences* **66** (1), 105-116.

<sup>93</sup> Meerts, I. A., van Zanden, J.J., Luijks, E. A., van Leeuwen-Bol, I., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, A., Brouwer, A., Vinegar, A., Jepson, G.W., Cisneros, M., Rubenstein, R., Brock, W.J. (2000): Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin in vitro. *Toxicol. Sci.* **56** (1), 95-104.

<sup>94</sup> Stapleton H.M., Letcher R.J. et al (2002): Uptake, metabolism and depuration of polybrominated diphenyl ethers by the common carp (*cyprinus carpio*). *Organohalogen Compounds* **58**, 201.

- 
- <sup>95</sup> Tritscher, A., Stadler, R. et al. (2003): Determination of polybrominated diphenylethers in samples of raw cows' milk, fish and eggs. *Organohalogen Compounds* **61**, 131-134.
- <sup>96</sup> D`Silva, K., Fernandes, A. et al. (2003) : Analysis of 18 polybrominated diphenyl ether congeners in foodstuffs – extension of an extraction method for PCDD/DFs and PCBs to incorporate PBDEs. *Organohalogen Compounds* **61**, 179-182.
- <sup>97</sup> Burniston, D.A., Symons., R.K. et al. (2003) : Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Australian pig fat. *Organohalogen Compounds* **61**, 167-170.
- <sup>98</sup> DeCarlo, V. J. (1979): Studies on brominated chemicals in the environment. *Annals of the New York Academy of Sciences* **320**, 678-81.
- <sup>99</sup> Norstrom, A., Andersson, K., Rappe, C. (1976): Major components of some brominated aromatics used as flame retardants. *Chemosphere* **5**(4), 255-61.
- <sup>100</sup> Thoma, H., Hutzinger, O. (1987): Pyrolysis and GC/MS-analysis of polybrominated flame retardants in on-line operation. *Chemosphere* **16**(6), 1353.
- <sup>101</sup> Thoma, H. et al. (1987) : Polybrominated dibenzofurans (PBDF) and dibenzodioxins (PBDD) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compounds. *Chemosphere* **16**(1), 277.
- <sup>102</sup> Dumler, R., Thoma, H., Lenoir, D. Hutzinger, O. (1989): PBDF and PBDD from the combustion of bromine-containing flame retarded polymers: a survey. *Chemosphere* **19**(12), 2023.
- <sup>103</sup> Clausen, E. et al. (1987) : Determination of brominated dibenzofurans formed during the thermolysis of polymers with decabromodiphenylether as flame-proofing agent. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327**, 297.
- <sup>104</sup> Bienik, D. et al. (1989) : Formation of heterocyclic hazardous compounds by thermal degradation of organic compounds. *Heterocycles* **28**, 719.
- <sup>105</sup> Dumler, R. et al. (1989) : Thermal formation of polybrominated dibenzodioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) from bromine containing flame retardants. *Chemosphere* **19**(1-6), 305.
- <sup>106</sup> Lahaniatis, E.S. et al. (1989) : Hazardous halogenated substances formed during combustion processes. *Toxicol. Environ. Chem.* **20-21**, 501.
- <sup>107</sup> Lahaniatis, E.S. et al. (1991) : Formation of 2,3,7,8-tetrabromodibenzodioxin and -furan by thermolysis of polymers containing brominated flame retardants. *Toxicol. Environ. Chem.* **31-32**, 521.
- <sup>108</sup> Hamm, S., Strikkeling, M., Ranken, P. F., Rothenbacher, K. P. (2001): Determination of polybrominated diphenyl ethers and PBDD/Fs during the recycling of high impact polystyrene containing decabromodiphenyl ether and antimony oxide. *Chemosphere* **44**, 1353.
- <sup>109</sup> Luijk, R., Govers, H. A. J., Nelissen, L. (1992): Formation of polybrominated dibenzofurans during extrusion of high-impact polystyrene/decabromodiphenyl ether/antimony(III) oxide. *Environ. Sci. Technol.* **26**(11), 2191.
- <sup>110</sup> Fiedler, H. (1998). *Quellen, Reservoirs und Umweltbelastungen von Böden und Sedimenten. Handbuch Dioxine*. Oehme, M. Heidelberg, Berlin, Spektrum Akademischer Verlag, 1-72.
- <sup>111</sup> March, J. (1985): *Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms, and Structure*. John Wiley & Sons, New York.

---

<sup>112</sup> Noguchi, Y. et al. (1977) : Photostabilized polybromobiphenyl ethers. Japan Kokai 77 (07), 932 (as reported in Chem. Abstr. 87: 134511x).