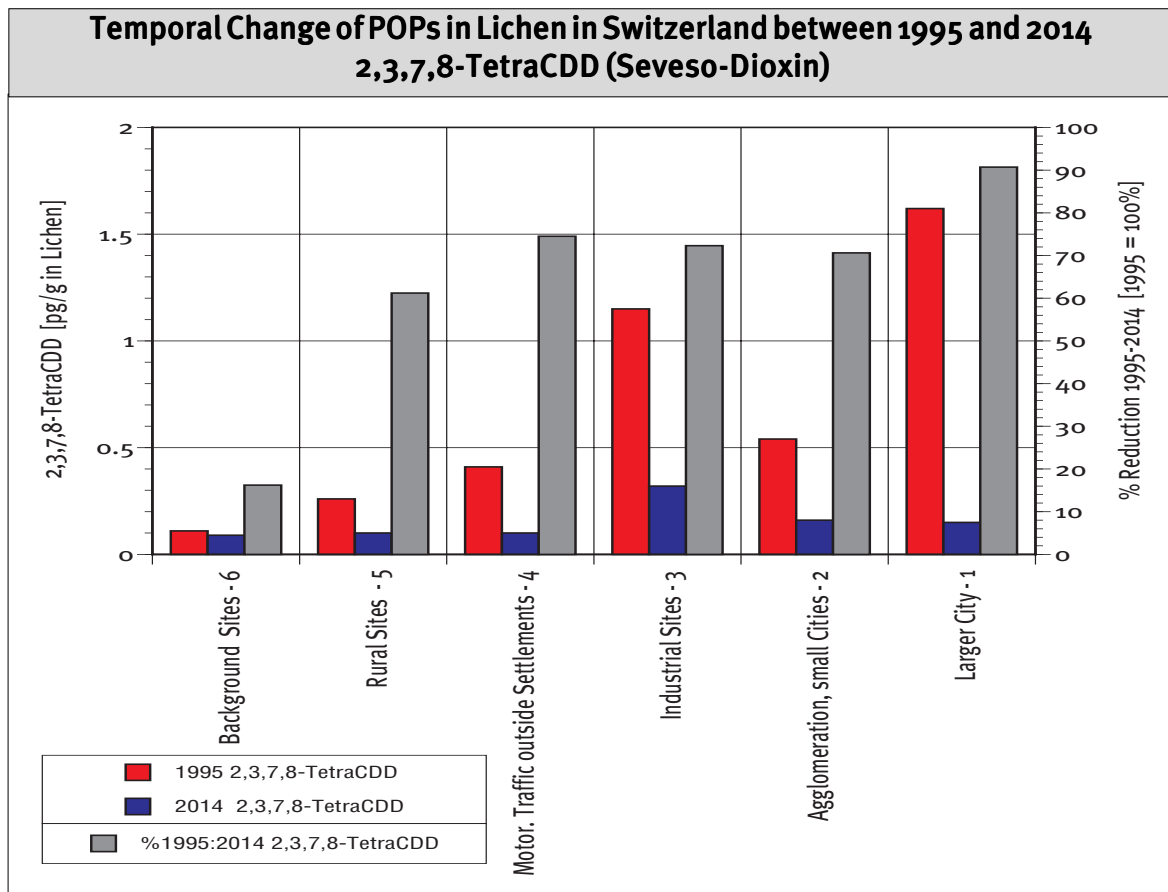


Persistente organische Schadstoffe (POPs) in Flechten

Situation 2014 im Vergleich zu 1995

Auswahl gemäss POPs-Protokoll der UNECE LRTAP-Konvention

Technischer Bericht 5.10.2017



AGB - Dr. Rolf Herzig

Quartiergasse 12

3013 Bern

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)
Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien

Impressum

Auftragnehmer und Ausführung

Dr. Rolf Herzig
AGB, Arbeitsgemeinschaft für Bioindikation,
Umweltbeobachtung und ökologische Planung
Quartiergasse 12, 3013 Bern
Tel. 031 332 66 29, Mobil 079 218 40 71
E-mail: rolf.herzig.agb@bluewin.ch

POP-Spurenanalysen

Dr. Nina Lohmann
Eurofins-GfA Lab Service GmbH, Hamburg

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU),
Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien

Begleitung BAFU

Dr. Reto Meier, Beat Achermann und Dr. Denise Felber-Dietrich
BAFU, Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien
Tel. 058 463 07 99

mit freundlicher Mitwirkung

Silvia Luginbühl, Lektorat, Bern

Disclaimer: "Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich."

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis		Seite
	Zusammenfassung	5
	Résumé	13
1.	Ausgangslage	21
2.	Zielsetzung der Erfolgskontrolle	25
3.	Konzept und Vorgehensweise	27
3.1	Vorabklärungen von geeigneten Spurenanalytiklabors und noch vorhandener Archivproben	27
3.2	Zu analysierende POPs	28
3.3	Messstandorte der Erfolgskontrolle 2014	29
3.4	Probenahmekonzept und zu untersuchende POPs	31
4.	Datenevaluation und Datenauswertung	37
5.	Ergebnisse zur Veränderung der POP-Belastung der letzten 20 Jahre (1995-2014)	39
5.1	Mittlere POP-Belastungsabnahme 1995-2014	39
5.1.1	Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDFs)	39
5.1.2	Polychlorierte Biphenyle (PCBs)	41
5.1.3	Organochlorpestizide (OCPs)	42
5.1.4	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs).	43
5.2	Reduktion der POP-Belastung und Streubreite	44
5.2.1	Polychlorierte Dioxine und Furane	45
5.2.2	Polychlorierte Biphenyle	47
5.2.3	Organochlorpestizide	49
5.2.4	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	50
5.2.5	Polybromierte Diphenylether (PBDEs)	52

Inhaltsverzeichnis

	Seite
5.3 POP-Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 nach Standortkategorien	55
5.3.1 Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDFs)	55
5.3.2 Polychlorierte Biphenyle (DL- und NDL-PCBs)	58
5.3.3 Organochlorpestizide (OCPs)	62
5.3.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs).	66
5.4 Vergleich der Emission von POPs mit der Belastungsveränderung in Flechten zwischen 1995 und 2014	69
5.4.1 Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDFs)	69
5.4.3 Organochlorpestizide (OCPs)	70
5.4.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs).	71
5.5 Analysen weiterer Substanzklassen von POPs	73
5.5.1 Testanalysen von polybromierten Diphenylethern (BDEs), Hexachlorbutadien (HBCD) und Perfluorierten Alkylsubstanzen (PFOSs)	73
5.5.2 Analysen von polybromierten Diphenylethern (BDEs)..	74
5.5.2.1 Belastungssummen von polybromierten Diphenylethern (BDEs) und deren Belastungsänderung	75
5.5.2.2 Belastungsmuster und Belastungsänderung von Einzelkongeneren der polybromierten Diphenylethern (PBDEs) zwischen 1995 und 2014	78
5.6 Qualitätssicherung der POP-Analysen	85
6. Glossar der wichtigsten Abkürzungen	89
7. Literatur	91
8. ANHANG	95

Zusammenfassung

Der Mensch und die Umwelt sind unter anderem auch Belastungen durch Luftschadstoffe ausgesetzt, welche zwar im Vergleich zu den «klassischen» Schadstoffen wie Stickoxide, Schwefeldioxid, Ozon und PM₁₀ nur in relativ geringen Konzentrationen vorkommen, dafür aber persistent sind, bioakkumulieren können und teilweise chronisch toxisch sind. Zu diesen Schadstoffen gehören so verschiedene Substanzen und Substanzgruppen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs), polychlorierte Biphenyle (PCBs), polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDFs), Organochlorpestizide und Insektizide sowie gewisse Industriechemikalien.

Diese Stoffe können bereits in sehr niedrigen Dosen Krebs erregen, das Nerven- und Immunsystem schwächen oder schädigen, das Hormonsystem beeinflussen und die Fortpflanzung oder Entwicklung beeinträchtigen. Mit Ausnahme einiger PAHs werden diese Substanzen nicht routinemässig, sondern nur im Rahmen von einzelnen Messkampagnen erfasst. Die Datenlage erlaubt es daher nur ansatzweise, das von diesen Schadstoffen ausgehende Risiko für Mensch und Umwelt abzuschätzen.

Regulierung von POPs auf internationaler Ebene

Im Rahmen der Stockholm Konvention sowie des POPs-Protokolls der UNECE-Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigungen (LRTAP Konvention) sind Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für verschiedene persistente organische Verbindungen (POPs) geregelt.

Die Schweiz hat das Protokoll unter der LRTAP-Konvention im November 2000 und die Stockholm Konvention im Juli 2003 ratifiziert. Die beiden internationalen Regelwerke sind im Oktober 2003 bzw. im Mai 2004 in Kraft getreten und reglementieren Substanzen, die u.a. zu den folgenden Schadstoffgruppen gehören:

- **Pestizide:** Aldrin, Dieldrin, Endrin, Toxaphen, Mirex, DDT, Chlordan, Chlordecon, Heptachlor und Lindan
- **Industriechemikalien:** Polychlorierte Biphenyle (PCBs), Hexachlorbenzol (HCB) und Hexabrombiphenyl (HBP)
- **Verbrennungs- und Nebenprodukte:** Dioxine und Furane (PCDD/PCDFs) und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs).

Das POPs-Protokoll der UNECE wurde am 18. Dezember 2009 letztmals angepasst, und es wurden dabei auch neue Substanzen wie Hexabromdiphenyl (HBB); und Substanzgruppen wie polybromierte Diphenylethern (PBDEs), inkl. Hexabromdiphenyl (PBB), Perfluoroctan-Sulfonate (PFOS) und Polychlorierte Naphtalene (PCN) ins Regelwerk aufgenommen.

Persistente organische Schadstoffe (POPs) in der Schweiz - Erstuntersuchung mit Flechten 1995

Um sich einen Überblick über die Belastungssituation von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) in der Schweiz zu machen, hat das BAFU 1995 deren Vorkommen und Anreicherung an baumbewohnenden Flechten untersuchen lassen. Neben obgenannten Schadstoffen wurden auch halogenierte Kohlenwasserstoffe (FCKW/CKWs) erfasst. Die Nutzung biologischer Rezeptoren - wie der akkumulierenden Baumflechten - ermöglicht es, die luftbürtige Belastung integrierend und spezifisch zu erfassen. Die Ergebnisse der Untersuchungen von 1995, welche landesweit an insgesamt 34 Messstandorten in sechs Nutzungskategorien (Städte, Agglomerationen, Industrie-, Verkehrsstandorte, ländliche Gebiete und Dörfer und Hintergrundbelastung) in allen Höhenstufen und Landesgebieten erfolgten, lieferten eine gute Grundlage für künftige Messungen wie die Erfolgskontrolle im Rahmen der UNECE-Konvention.

Für alle damals betrachteten Stoffklassen und sogar für die meisten der 82 untersuchten POP-Einzelsubstanzen und weitere Summenparameter konnten deutliche Belastungsunterschiede festgestellt werden, welche sich nach der Raumnutzung und in vielen Fällen sogar nach den Belastungsquellen differenzieren liessen (Herzig & Bieri, 2002. Bestimmung persistenter organischer Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz. UMWELT-MATERIALIEN NR. 146 Luft ¹).

Erfolgskontrolle 2014 nach 20 Jahren

Weil die erstmaligen landesweiten POPs-Analysen mit dem Flechtenbiomonitoring bereits 20 Jahre zurückliegen und die Emissionsinventare des BAFU für verschiedene Substanzklassen von POPs eine markante Emissionsreduktion ausweisen, ergab sich der Bedarf nach einer Wiederholungsuntersuchung des POPs-Monitorings mit den Baumflechten im Sinne einer Erfolgskontrolle.

Mit dieser POPs-Erfolgskontrolle sollen sowohl:

- aktuelle Grundlagen zur heutigen Immissionsbelastung von POPs in der Schweiz ermittelt werden (inkl. Vergleich mit den Ergebnissen von 1995),
- als auch untersucht werden, ob und in welchem Ausmass sich die Emissionsreduktionen gemäss Informatory Inventory Report (IIR) in den Flechtenproben (Biota) bestätigen lassen.

Diese Erfolgskontrolluntersuchungen erfolgten an einem repräsentativen Kollektiv von 15 Messstandorten aller sechs Standorttypen, welche 1995 im Rahmen der Erstuntersuchung bereits untersucht wurden.

In den entsprechenden 15 Flechtenprobenpaaren von 1995 und 2014 wurden mittels hochauflösender HR-GC-MS-Analysen im Labor der Eurofins-GfA insgesamt 97 Einzelsubstanzen und 21 Summenparameter der folgenden Stoffklassen von POPs analysiert:

- Polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/DFs)
- Organochlorpestizide (OCPs) incl. HCHs, Penta- & Hexachlorbenzol
- Polychlorierte Biphenyle (DL & ND-PCBs)
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)
- Polybromierte Diphenylether (PBDEs), Perfluoroctan-Sulfonate (PFOS)

¹ Die umfangreichen Ergebnisse der Erstuntersuchung wurden publiziert in: Herzig & Bieri, 2002. Bestimmung persistenter organischer Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz 2002. UMWELT-MATERIALIEN NR. 146 Luft; Herzig, Bieri, Weber, and Straehl, 2011, sowie Schröder et al. 2013.

Ergebnisse zur Veränderung der Luftbelastung mit POPs über 20 Jahre - Erfolgskontrolle 1995 - 2014

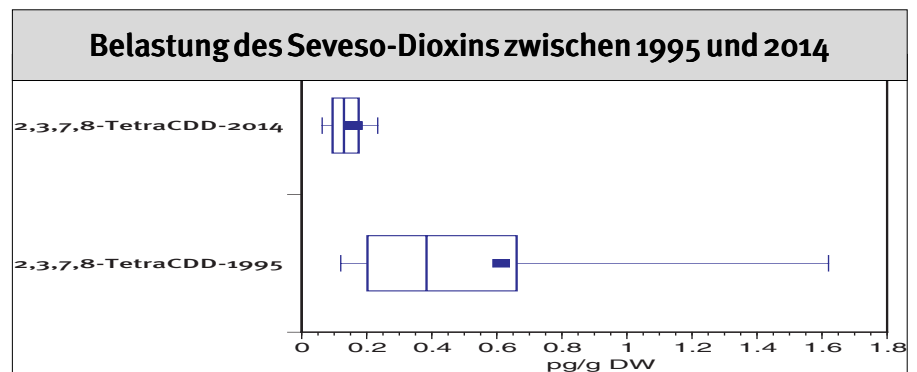
Mittlere Belastungsveränderung 1995 - 2014

In einem ersten Schritt wurde die mittlere Belastungsveränderung der POPs, getrennt nach den Stoffklassen ermittelt, welche sich aus dem paarweisen Vergleich der Mittelwerte und der Streuung der 15 Flechtenprobenpaare von 1995 und 2014 ergibt.

Über alle Stoffklassen hinweg beträgt die Belastungsminderung zwischen 1995 und 2014, 50-80%.

Im Mittel aller 30 individuellen **p-Dioxin- und Furan-Kongenere** und Summenwerte ergibt sich eine hohe 76%-Belastungsabnahme. Die Belastungsverminderung des besonders giftigen Seveso-Dioxins, das 2,3,7,8-TetraCDD, beträgt 73% (Abb. Z1) und 77% für die PCDD/DF-Toxizitäts-Äquivalenzwerte I-TEQ_{DF} (NATO/CCMS 2005). Die stärkste Belastungsreduktion von 83% zeigt 2,3,4,6,7,8-HexaCDF, die geringste mit 67% das 2,3,7,8-TetraCDF.

Abb. Z1 Belastung des Seveso-Dioxins zwischen 1995 und 2014.



Für die **12 Dioxin-ähnlichen DL-PCBs** beträgt die mittlere Belastungsabnahme 42%. Die stärkste Belastungsreduktion zeigt PCB 118, die geringste PCB 157. Der DL-PCB-Toxizitäts-Äquivalenzwert TEQ (WHO 2005) zeigt eine Belastungsreduktion von 61%. Für die sechs **nicht Dioxin-ähnlichen NDL-PCBs** beträgt die mittlere Belastungsabnahme der analysierten PCBs 28,52,101,138, 153 und 180 insgesamt 54%. Die stärkste Belastungsreduktion zeigt PCB 28 mit 58%, die geringste PCB 180 mit 45%. Der Summenwert der 6 NDL-PCBs zeigt ebenfalls eine Belastungsabnahme von 54%.

Die mittlere Belastungsabnahme aller 30 **Organochlorpestizide** beträgt hohe 66%. Die mit Abstand stärkste Belastungsreduktion zeigt Lindan (gamma-HCH) mit 92%, gefolgt von beta-Endosulfan mit 85%. Die mit grossem Abstand geringste Belastungsminderung zeigt Hexachlorbenzol (HCB) mit nur 5%. Alle op'- und pp'-DDT, DDD und DDE's zeigen ebenfalls eine bedeutende mittlere Belastungsreduktion von 62-82%. Das wichtigste pp'-DDT zeigt eine Belastungsreduktion von 75%.

Für alle **34 analysierten PAHs**, davon 27 Einzel-PAHs und sieben Summen-PAHs, zeigt sich eine mittlere Belastungsabnahme von 56%. Die stärkste Belastungsreduktion zeigt das hoch-flüchtige Naphthalin mit 71%, gefolgt von Benzo(ghi)-fluoranthren mit 66%, Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophen mit 63% und der PAH-Leitsubstanz Benzo(a)pyren mit 57%.

Belastungsveränderung 1995-2014 nach Standortkategorien

Nachdem bereits der Mittelwertvergleich und die Box & WhiskerPlots der Streubreiten der beiden Flechtenprobenkollektive eine 50-80% Reduktion der POP-Belastung zwischen 1995 und 2014 ergeben haben, zeigt die nach den Standortkategorien getrennte Analyse zusätzliche Erkenntnisse zur Belastungsreduktion der POPs. In den folgenden Abbildungen zeigen die roten Säulen jeweils die Belastungswerte von 1995, die blauen jene von 2014 und die grauen Säulen die prozentuale Belastungsreduktion im 20-jährigen Zeitraum zwischen 1995 und 2014 (1995 = 100%).

p-Dioxine und Furane und DL-PCBs

Die Abbildung Z 2 zeigt die nach Standorten kategorisierte Belastungsabnahme des Seveso-Dioxins und des DL-PCBs im Zeitraum zwischen 1995 und 2014. Beim Seveso-Dioxin 2,3,7,8-TetraCDD (Abb. Z 2a) zeigt sich mit Ausnahme der Hintergrundstandorte (Background Sites) für alle anderen fünf Standortkategorien eine hohe 60-90%ige Belastungsreduktion, welche sogar für die Industriestandorte noch 73% beträgt. Das 2,3,7,8-TetraCDD trägt zusammen mit dem 1,2,3,7,8-PentaCDD mit dem höchsten TEF-Faktor von 1.0 massgeblich zum Dioxin-Aequivalenzwert I-TEQ_{DF} mit bei.

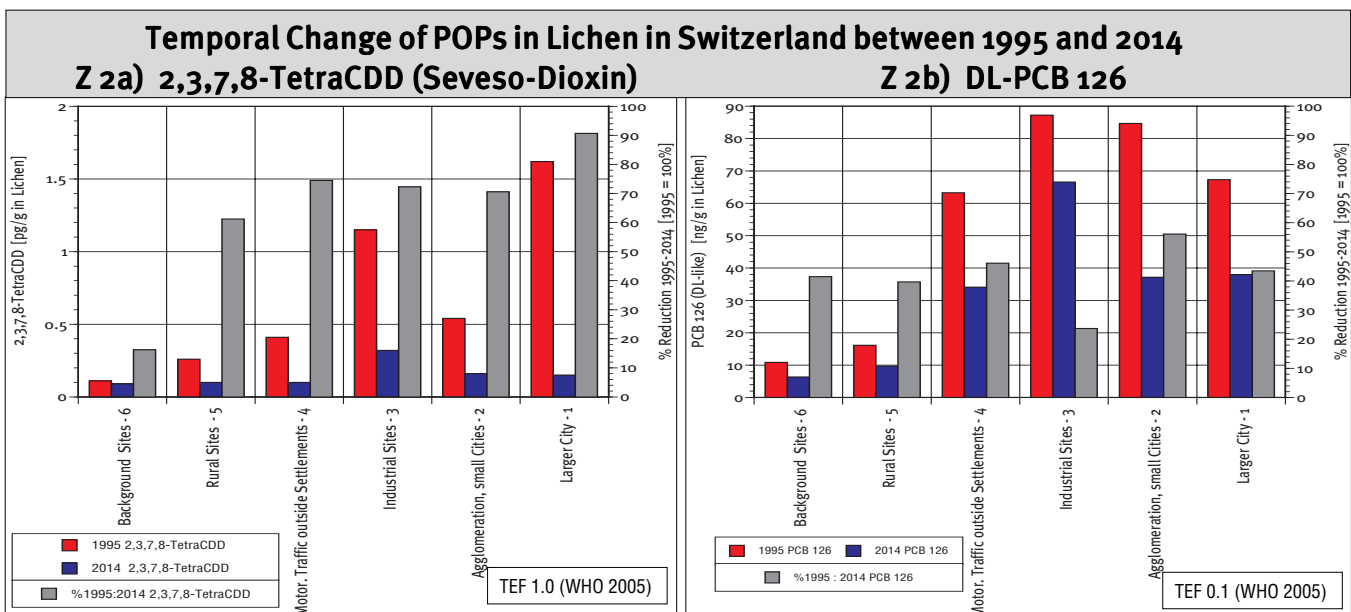


Abb. Z 2 Nach Standorten kategorisierte Belastungsänderung des Seveso-Dioxins und des dioxin-ähnlichen PCB₁₂₆ zwischen 1995 und 2014.

Beim PCB 126 (Abb. Z 2b), welches mit einem TEF-Faktor von 0.1 nur geringfügig zum Dioxin-Aequivalenzwerte TEQ beiträgt, zeigt sich die Maximalbelastung von 1995 in den Industriestandorten. Für diese beträgt die Belastungsreduktion denn auch nur 24%. Für die anderen fünf Standortkategorien ergeben sich höhere Belastungsreduktionen von 40-56%.

Die Abbildung 3 zeigt exemplarisch die kategorisierte Belastungsabnahme für die beiden Organochlorpestizide p,p'-DDT und Lindan (gamma-HCH), welche ein sehr unterschiedliches Belastungsmuster, jedoch beide eine sehr hohe Belastungsreduktion aufweisen.

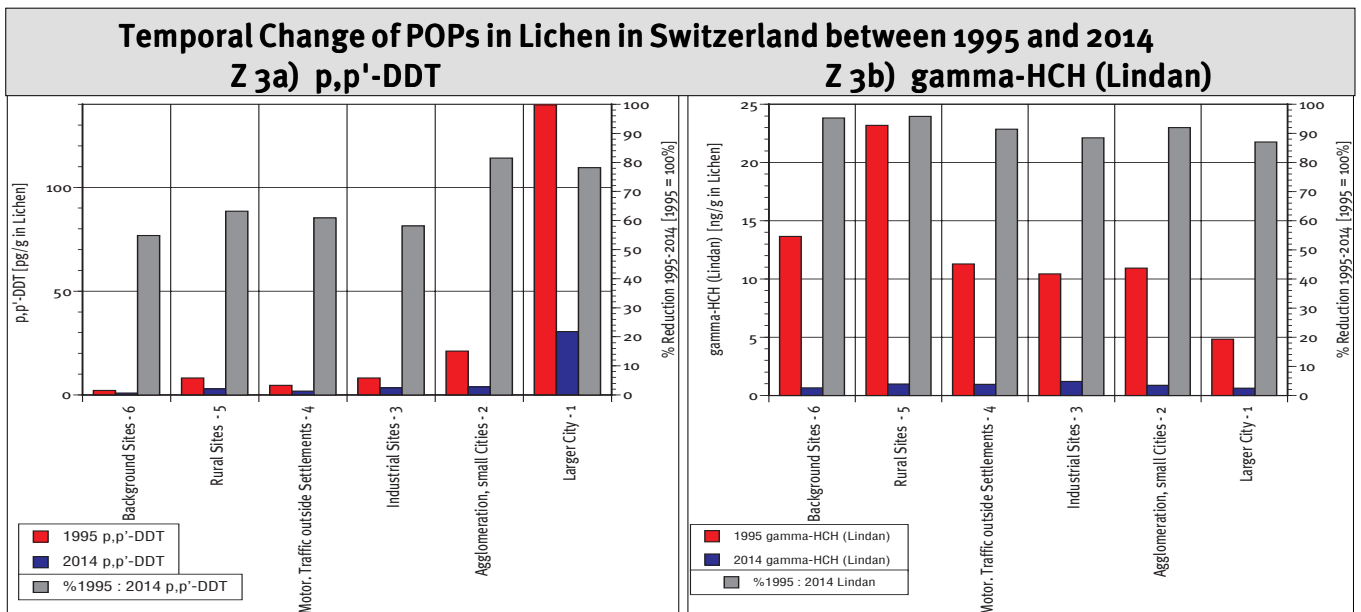


Abb. Z 3 Nach Standorten kategorisierte Belastungsänderung von p,p'-DDT und gamma-HCH (Lindan) zwischen 1995 und 2014.

Das p,p'-DDT (Abb. Z 3a) zeigt die stärkste Belastung in den grossen Städten, gefolgt von den Agglomerations- und Industriestandorten mit einem Belastungsminimum an den Standorten mit Hintergrundbelastung. Die Belastungsreduktion von p,p'-DDT innert 20 Jahren liegt zwischen 55-82%.

Für das Herbizid Lindan (Abb. Z 3b) zeigen sich die stärkste Belastung erwartungsgemäss an ländlichen Standorten. Die Belastungsminderungen im Zeitraum zwischen 1995 und 2014 sind bei Lindan am allergrössten aller analysierten POPs und betragen für alle sechs Standortkategorien zwischen 89-96% gegenüber 1995.

Für die zusätzlich analysierten Organochlorpestizide zeigen sich in den letzten 20 Jahren vergleichbare Belastungsminderungen. So zeigen z.B. auch alle analysierten Endosulfan-Isomere je nach Standortkategorie eine sehr hohe Belastungsminderung von 64-94%.

Als einziges aller analysierten Organochlor-Pestizide zeigt Hexachlorbenzol (HCB), welches auch bei der Holzverbrennung entsteht, für die beiden Standortkategorien Hintergrundstandorte und Agglomerationen eine Belastungszunahme von 11-21%, während die anderen Standortkategorien eine Belastungsminderung von 16-40% aufweisen.

Die Abbildung Z 4 zeigt exemplarisch die kategorisierte Belastungsabnahme für den Summenparameter der $\Sigma 11$ mutagenen & cancerogenen PAHs (Abb. Z 4a) und für Benzo(a)pyren (Abb. Z 4b). Für 1995 weisen diese ein ähnliches Belastungsmuster auf mit einer Maximalbelastung in den Agglomerations- und Stadt-Standorten, gefolgt von den Mfz-Verkehrs- und Industriestandorten und vergleichsweise geringen Belastungen in den ländlichen Standortkategorien (Background und Rural Sites). In allen Standortkategorien ist es zwischen 1995 und 2014 zu einer markanten Belastungsminderung von 48-69% für die $\Sigma 11$ mutagenen & cancerogenen PAHs und von 29-78% für Benzo(a)pyren gekommen. Auffallend sind auch die hohen Belastungsminderungen von 59% und 44% sogar in der Standortkategorie der Hintergrundstandorte für beide PAHs, was darauf hindeutet, dass die sich PAH-Belastung auch grossräumig deutlich verringert hat.

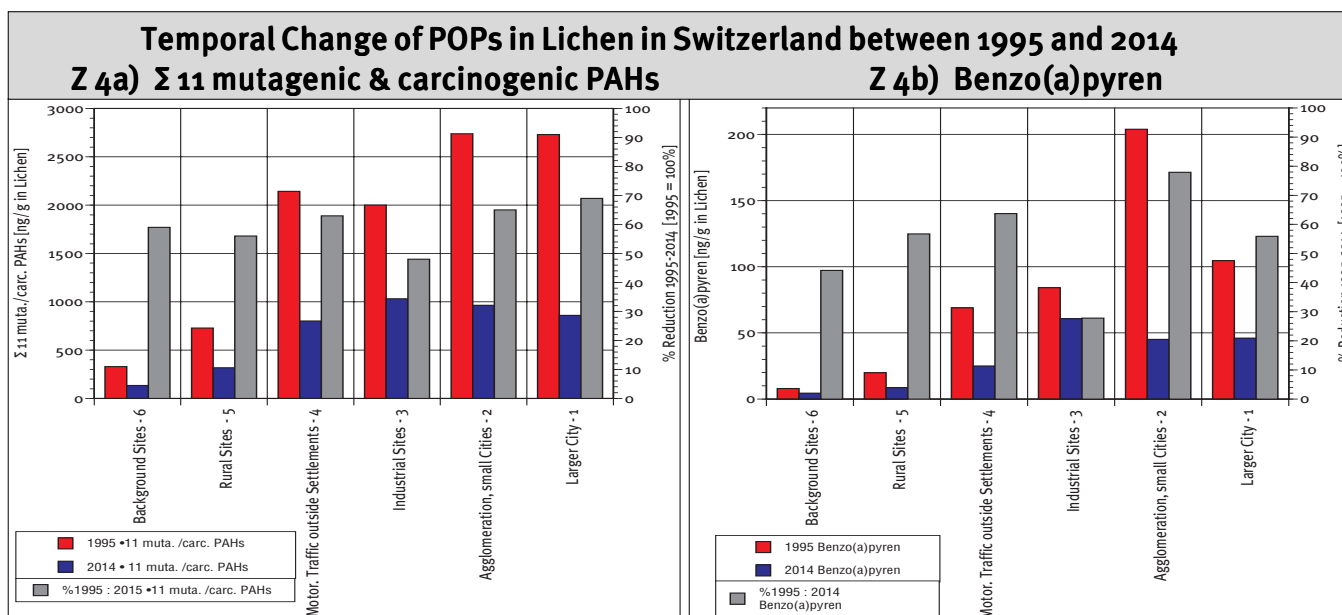


Abb. Z 4 Nach Standorten kategorisierte Belastungsänderung des PAH-Summenparameters von 11 mutagenen & cancerogenen PAHs und von Benzo(a)pyren zwischen 1995 und 2014.

Deutliche Emissionsreduktion von POPs-Substanzen in der Schweiz erkennbar

Der aktuelle Schweizer Inventory Report 2016 (IIR) des BAFU zuhanden der UNECE-Convention über grenzüberschreitende Luftverunreinigungen (LRTAP-Konvention), zeigt für die letzten 30 Jahre neben der Reduktion von klassischen Schadstoffen eine zum Teil auch deutliche Reduktion der Emissionen von POPs, welche gemäss der Stockholm-Konvention und dem POPs-Protokoll der LRTAP-Konvention reguliert sind.

Hohe Übereinstimmung der Reduktion der Belastung von Flechten und der Emissionen ausgewählter POPs

Der Direktvergleich der zeitlichen POP-Emissionsänderung mit der Veränderung der Akkumulationsbelastung von Flechten, als wirkungsbezogenes, indirektes Mass der Immission (Flechtenbiomonitoring 1995-2014), zeigt für die sechs vergleichbaren POPs, nämlich: dem internationalen Toxizitäts-Aequivalenzwert für Dioxine/Furane TEQ, dem PAH-Summenwert Σ PAH, Benzo(a)pyren, Benzo-(b,k,i)fluoranthen, Indeno(cd)pyren und Hexachlorbenzol (HCB) je eine auffallend gute Übereinstimmung der zwischen 1995 und 2014.

Exemplarisch zeigt die Abbildung Z 5 diese gemittelte Belastungsänderung für den I-TEQ_{DF} der Dioxin- und Furanbelastung und für Benzo(a)pyren. In den betrachteten 20 Jahren ergibt sich für den internationalen Dioxin-Aequivalenzwert I-TEQ_{DF} (Abb. Z 5a) eine Verminderung der Flechtenbelastung (Akkumulation) von 78%, welche einer Emissionsreduktion von 85% gegenübersteht.

Beim Benzo(a)pyren (Abb. Z 5b) beträgt die Abnahme der Flechtenbelastung über 20 Jahre 59% und steht einer 75% Emissionsminderung gegenüber. Beim PAH-Summenparameter steht eine 62% Abnahme der Flechtenbelastung einer Emissionsabnahme von 72% gegenüber.

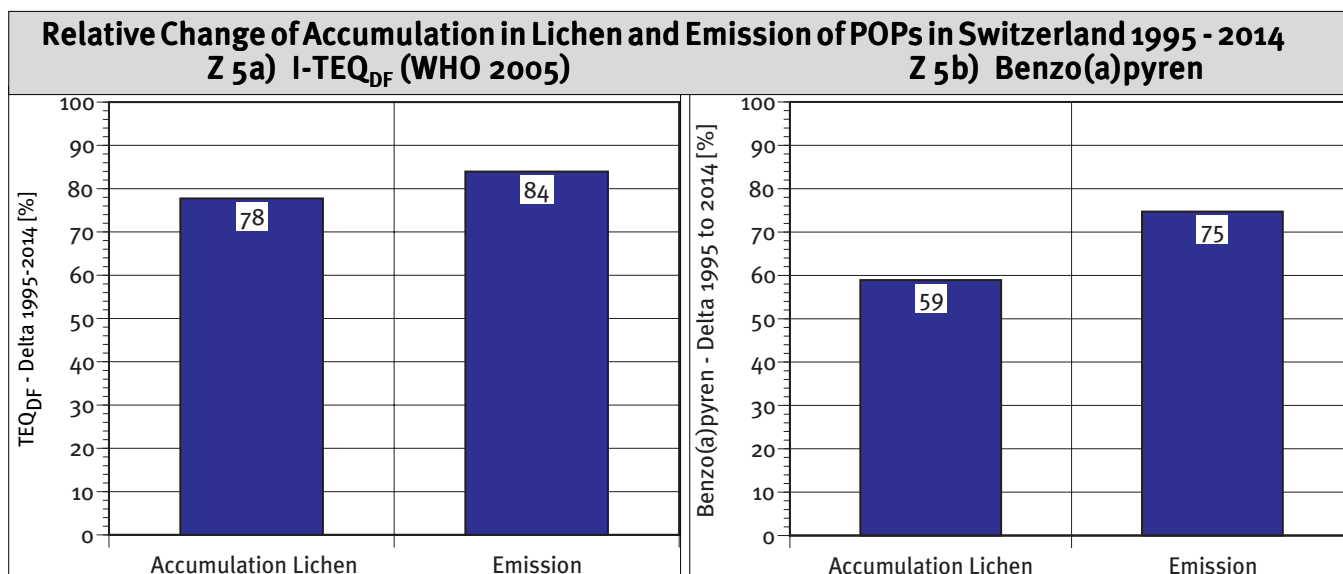


Abb. Z 5 Vergleich der gemittelten Belastungsänderung für den I-TEQ_{DF} der Dioxin- und Furan-Belastung und für Benzo(a)pyren in Flechtenproben zwischen 1995 und 2014 mit der entsprechenden Emissionsveränderung gemäss dem Schweizer Inventory Report 2016.

Auch beim Indeno(1,2,3-cd)pyren beträgt die Abnahme der Flechtenbelastung 59% und steht einer Emissionsverminderung von 74% gegenüber. Und beim Benzo(b,j,k)fluoranthen steht einer Abnahme der Flechtenbelastung von 62% eine Emissionsabnahme von 72% gegenüber. Für das einzige vergleichbare Organochlorpestizid Hexachlorbenzol ergibt sich im Zeitvergleich über 20 Jahre eine Abnahme der Akkumulationsgehalte von 7%, welche einer leichten Emissionszunahme von 6% gegenüberstehen.

Anhand dieser Untersuchungen mit immissions-empfindlichen Baumflechten kann erstmals eine Reduktion der Akkumulationsbelastung von POPs in Biota nachgewiesen werden. Diese mit dem Flechtenbiomonitoring vergleichend analysierten Reduktionen der Akkumulationsbelastung von 1995 und 2014 korrelieren zudem auffallend gut mit der berechneten Emissionsreduktionen der sechs POPs gemäss dem Schweizer Inventory Report 2016.

Analysen von Polybromierten Diphenylethern (PBDEs)

Zusätzlich zu den in allen Flechtenprobenpaaren von 1995 und 2014 analysierten POPs wurden auch die neuen POPs-Stoffklassen der Polybromierten Diphenylether (PBDEs), Hexabromdiphenyle (PBBs) und der Perfluorooctan-Sulfonate (PFOS), vergleichend mit den aktuellen Proben von 2014, analysiert. In einem Pilotversuch hat sich gezeigt, dass die Analyse der Polybromierten Diphenylether (PBDEs), welche als Flammschutzmittel verwendet werden, erfolgversprechend ist.

Die Analyse von acht Summenparametern und 24 Einzelkongeneren von Bromdiphenylethern aller acht analysierten Flechtenprobenpaare von 1995 und 2014, ergab für die Bromdiphenylether Belastungsmuster und Belastungsänderungen, welche sich von den anderen Stoffklassen von POPs, deutlich unterscheiden. Die Belastung durch 32 analysierte Bromdiphenylether nahmen im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Stoffklassen von POPs je nach Standorttyp sowohl zu als auch ab (graue Säulen in Abb. Z 6).

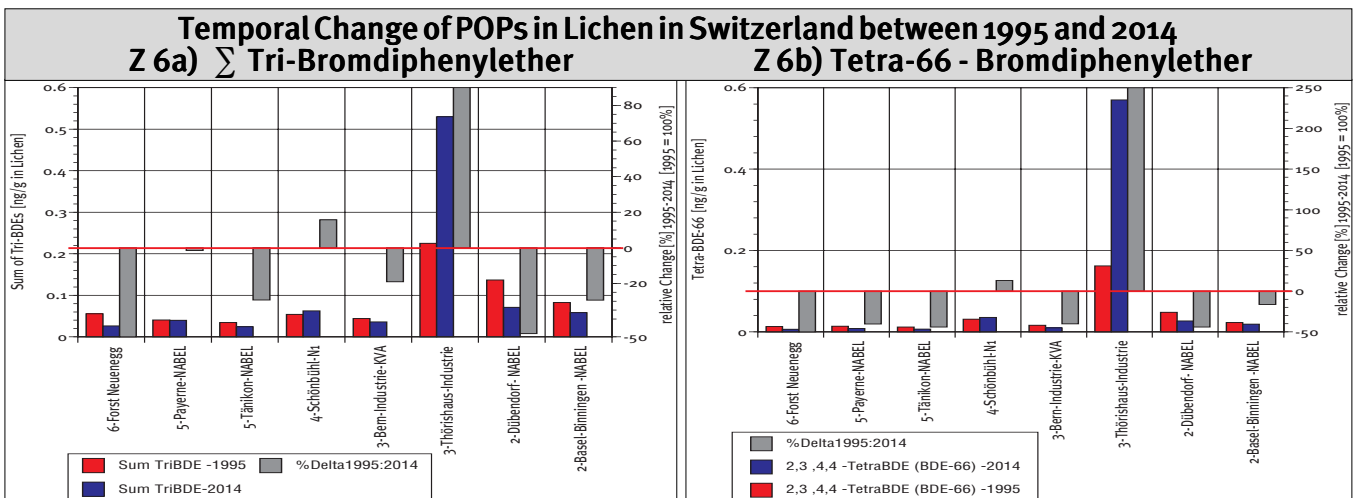


Abb. Z6 Vergleich der Belastungsänderungen von ausgewählten Bromdiphenylen zwischen 1995 und 2014: Belastungssumme der Tri-Bromdiphenylether und von Tetra-66 - Bromdiphenylether.

So zeigen sich an den ländlichen und den beiden Agglomerationsstandorten deutliche Belastungsminderungen oder eine konstante Belastung. Am Standort Thörishaus-Industrie in dessen Nähe sich ein Automobilverschrottungswerk befindet, haben die Belastungen der allermeisten Bromdiphenylethern zugenommen. Dies wurde auch so erwartet, da beim Verschrotten von Autowracks auch BDEs freigesetzt werden, welche vom nachgeschalteten Venturiwäscher offensichtlich nur unvollständig zurückgehalten werden können. Eine geringe Belastungssteigerung zeigt sich auch am Verkehrstandort Schönbühl-N1.

Fazit zur Veränderung der POP-Belastung der letzten 20 Jahre

Insgesamt ergibt die erste Erfolgskontrolle zur Veränderung der luftbürtigen POP-Belastung zwischen 1995 und 2014 in der Schweiz mittels Flechten-biomonitoring ein sehr positives Bild und bestätigt auch immissionsseitig eine hohe Belastungsreduktion von 40-80% für die meisten untersuchten POPs.

Für sehr toxische Einzelsubstanzen wie das Seveso-Dioxin (2,3,7,8-TetraCDD), beträgt die mit Flechten gemessene Belastungsreduktion an den untersuchten Stadtstandorten sogar bis zu 90%.

Auch die analysierten Bromdiphenylether (Flammschutzmittel), welche erst 2009 ins POPs-Protokoll aufgenommen wurden zeigen an ländlichen und Agglomerationsstandorten bereits erste Belastungsreduktionen.

Die Stockholm Konvention sowie das POPs-Protokoll der UNECE LRTAP-Konvention haben mit den Regulationen verschiedener umweltgefährdender Substanzen wesentlich zu dieser Entlastung beigetragen.

Résumé

L'homme et l'environnement sont exposés non seulement aux polluants «classiques» que sont les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, l'ozone et les PM₁₀, mais également à des polluants atmosphériques qui ne sont présents quant à eux qu'à des concentrations relativement faibles, mais qui, par contre, sont persistants, peuvent s'accumuler dans les systèmes biologiques et présentent en partie une toxicité chronique. Font partie de ces polluants, des substances et groupes de substances aussi différents que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les polychlorodioxines et les polychlorofuranes (PCDD/PCDF), les pesticides organochlorés et des insecticides ainsi que certains produits chimiques industriels.

Déjà à de très faibles doses, ces substances peuvent présenter des caractéristiques cancérigènes, affaiblir ou porter atteinte aux systèmes nerveux et immunitaire, influencer le système hormonal et entraver la reproduction ou le développement. A l'exception de quelques HAP, ces substances ne sont pas analysées en routine, mais uniquement dans le cadre de certaines campagnes de mesures. Les données existantes ne permettent donc qu'une estimation partielle du risque émanant de ces polluants pour l'homme et l'environnement.

Réglementation des POP au niveau international

Des interdictions et des mesures de limitation sont réglées dans le cadre de la Convention de Stockholm et du Protocole POP de la Convention CEE-ONU sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (Convention LRTAP) pour divers polluants organiques persistants (POP).

La Suisse a ratifié le Protocole lié à la Convention LRTAP en novembre 2000 et la Convention de Stockholm en juillet 2003. Ces accords internationaux sont entrés en vigueur en octobre 2003, respectivement en mai 2004, et réglementent des substances faisant partie entre autres des groupes de polluants suivants:

- **Pesticides:** l'aldrine, la dieldrine, l'endrine, le toxaphène, le mirex, le DDT, le chlordane, la chlordécone, l'heptachlore et le lindane.
- **Produits chimiques industriels:** les polychlorobiphényles (PCB), l'hexachlorobenzène (HCB) et l'hexabromobiphényle (HBP).
- **Produits de combustion et produits secondaires:** les dioxines et les furanes (PCDD/PCDF), et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

La dernière révision du protocole POP date du 18 décembre 2009. Elle concernait notamment l'introduction à la réglementation de nouvelles classes de substances comme les bromodiphényléthers (PBDE), hexabromodiphényl inclus, les perfluorooctane sulfonates (PFOS) et les polychloronaphtalènes (PCN).

Les polluants organiques persistants (POP) en Suisse - Essai initial avec des lichens (1995)

Pour obtenir un aperçu de la pollution créée par les polluants organiques persistants (POP) en Suisse, l'OFEV a fait examiner en 1995 leur présence et leur accumulation dans les lichens poussant sur l'écorce des arbres (épiphytes). En plus des polluants évoqués ci-dessus, on a également décelé des hydrocarbures halogénés (CFC/HCC). L'utilisation de récepteurs biologiques comme les lichens des arbres accumulant des substances permet d'appréhender la pollution atmosphérique de manière intégrée et spécifique. Les résultats des investigations de 1995, qui ont été effectuées à l'échelon national sur 34 sites de mesures dans six catégories d'utilisation du territoire (villes, agglomérations, sites industriels, zones de trafic, zones rurales et villages, et sites exposés à une concentration de fond à toutes les altitudes et dans toutes les régions, ont fourni une bonne base pour de futures mesures comme les contrôles d'efficacité effectués dans le cadre de la Convention CEE-ONU.

Pour toutes les classes de substances considérées à l'époque et même pour la plupart des 82 POP individuels examinés ainsi que pour d'autres paramètres globaux, de nettes différences de concentrations ont été constatées selon l'utilisation du territoire et même, dans beaucoup de cas, selon les sources de pollution (Herzig & Bieri, 2002. Bestimmung persistenter organischer Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz. UMWELT-MATERIALIEN NR. 146 Luft) 1.

Contrôles 2014, 20 ans après

Les analyses initiales des POP, effectuées à l'échelon national par le biais d'une surveillance biologique des lichens (lichenbiomonitoring), datant de 20 ans et les inventaires des émissions de l'OFEV concernant diverses classes de substances POP présentant une nette réduction des émissions, un besoin de répéter l'expérience de surveillance des lichens des arbres relative aux POP s'est fait jour dans le sens d'un contrôle des résultats. Ce contrôle doit permettre:

- d'obtenir des données de base actuelles concernant les immissions de POP en Suisse (comparaison avec les résultats de 1995 incluse).
- et d'examiner si et dans quelle mesure les réductions des émissions observées au sens de l'*Informatory Inventory Report (IIR)* peuvent être confirmées dans les échantillons de lichens (biote).

Ces analyses de contrôle ont été effectuées sur un ensemble représentatif de quinze sites de mesure des six types de sites ayant déjà été examinés dans le cadre des investigations initiales de 1995. Dans le laboratoire d'Eurofins-GfA, 97 substances individuelles et 21 paramètres globaux ont été analysés dans les quinze couples d'échantillons de lichens de 1995 et 2014, au moyen de la technique GC-MS à haute résolution. Ils étaient relatifs aux classes de substances POP suivantes:

- polychlorodioxines/furanes (PCDD/DF)
- organochloropesticides (OCP), HCH et penta & hexachlorobenzène inclus
- polychlorobiphényles (PCB-DL & PCB-NDL)
- hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- bromodiphényléthers (PBDE), perfluoroctane sulfonates (PFOS)

1 Publications complètes des résultats de l'essai initial: Herzig & Bieri, 2002. Bestimmung persistenter organischer Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz 2002. UMWELTMATERIALIEN NR. 146 Luft; Herzig, Bieri, Weber, et Straehl, 2011, ainsi que Schröder et al. 2013.

Variations de la concentration en POP après 20 ans - Contrôle des résultats 1995 - 2014

Variation moyenne de la pollution de 1995 à 2014

Dans une première étape la variation moyenne de la concentration en POP a été déterminée, pour chaque classe de substances, résultant de la comparaison des couples de valeurs moyennes et de la variance des quinze paires d'échantillons de lichens de 1995 et de 2014. Entre 1995 et 2014, la réduction de la concentration est de 50 à 80 % en prenant en compte toutes les catégories de substances.

La réduction moyenne de la concentration est importante en ce qui concerne les 30 p-dioxines et tous les congénères de furanes (76 %). S'agissant de la dioxine de Seveso, le 2,3,7,8-tétraCDD, particulièrement toxique, la réduction se monte à 73 % (Fig. Z 1); elle se monte à 77 % pour les équivalents de toxicité TEQ des PCDD/DF (OTAN/CCMS 2005). Le 2,3,4,6,7,8-hexaCDF présente la réduction la plus forte (83 %), le 2,3,7,8-tétraCDF la plus faible (67 %).

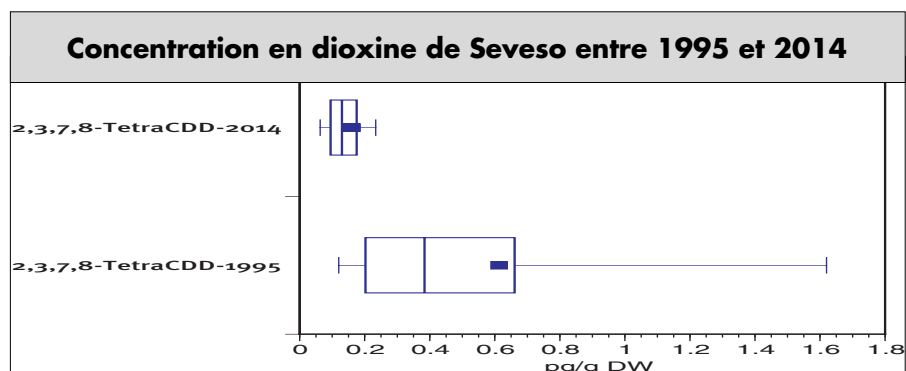


Fig. Z1 Concentration en dioxine de Seveso entre 1995 et 2014.

Pour les 12 PCB-DL (dioxine like; analogue à la dioxine), la réduction moyenne de la concentration est de 42 %. Le PCB 118 présente la réduction la plus forte, le PCB 157 la plus faible. L'équivalent de toxicité TEQ des PCB-DL (OMS 2005) indique une réduction de 61 % de la concentration. Pour les 6 PCB-NDL (non dioxine like; non analogues à la dioxine) analysés (PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180), la réduction moyenne est de 54 %. Le PCB 28 présente la réduction la plus forte (58 %), le PCB 180 la plus faible (45 %). La valeur globale relative aux 6 PCB-NDL présente également une réduction (54 %).

La réduction moyenne de la pollution générée par les 30 pesticides organochlorés se monte à 66 %, ce qui est une valeur élevée. Le lindane (gamma-HCH) présente la réduction de loin la plus forte (92 %), suivi par le bêta-endosulfane (85 %). La réduction de loin la plus faible est présentée par l'hexachlorobenzène (HCB), elle n'est en effet que de 5 %. Tous les o,p' et p,p'-DDT, DDD et DDE présentent également une réduction moyenne importante (62 à 82 %).

Le p,p-DDT, substance la plus importante, présente une réduction de 75 %.

Pour les 34 HAP analysés, soit 27 HAP individuels et 7 HAP globaux, la réduction moyenne de la concentration est de 56 %. La réduction la plus forte est présentée par le naphthalène, hautement volatil, (71 %), suivi par le benzo(ghi)fluoranthène (66 %), le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (63 %) et le benzo(a)pyrène qui est la substance de base des HAP (57 %).

Variations de la concentration de 1995 à 2014 en fonction du type de site

La comparaison des moyennes et les boîtes à moustaches (Box & Whisker-Plots) relatives aux dispersions des deux ensembles d'échantillons de lichens ont mis en évidence une réduction de 50 à 80 % de la pollution due aux POP entre 1995 et 2014; l'analyse séparée des catégories de sites fournit des données supplémentaires relatives à cette réduction. Sur les figures ci-après les colonnes rouges indiquent les valeurs de 1995, les bleues celles de 2014 et les grises la réduction en pourcentage sur la période de 20 ans entre 1995 et 2014 (1995 = 100 %).

p-dioxines, furanes et PCB-DL

La figure Z 2 montre la réduction de la concentration de la dioxine de Seveso et des PCB-DL en fonction des sites durant la période de 1995 à 2014. Dans le cas de la dioxine de Seveso (2,3,7,8-tétraCDD; Fig. Z 2a), on note une importante réduction sur toutes les catégories de sites (de 60 à 90 %) à l'exception des sites de fond (*Background Sites*); elle est encore de 73 % pour les sites industriels. Le 2,3,7,8-tétraCDD et le 1,2,3,7,8-pentaCDD qui présentent le facteur TEF le plus élevé (1.0) contribuent de manière décisive à l'équivalent de toxicité TEQ de la dioxine.

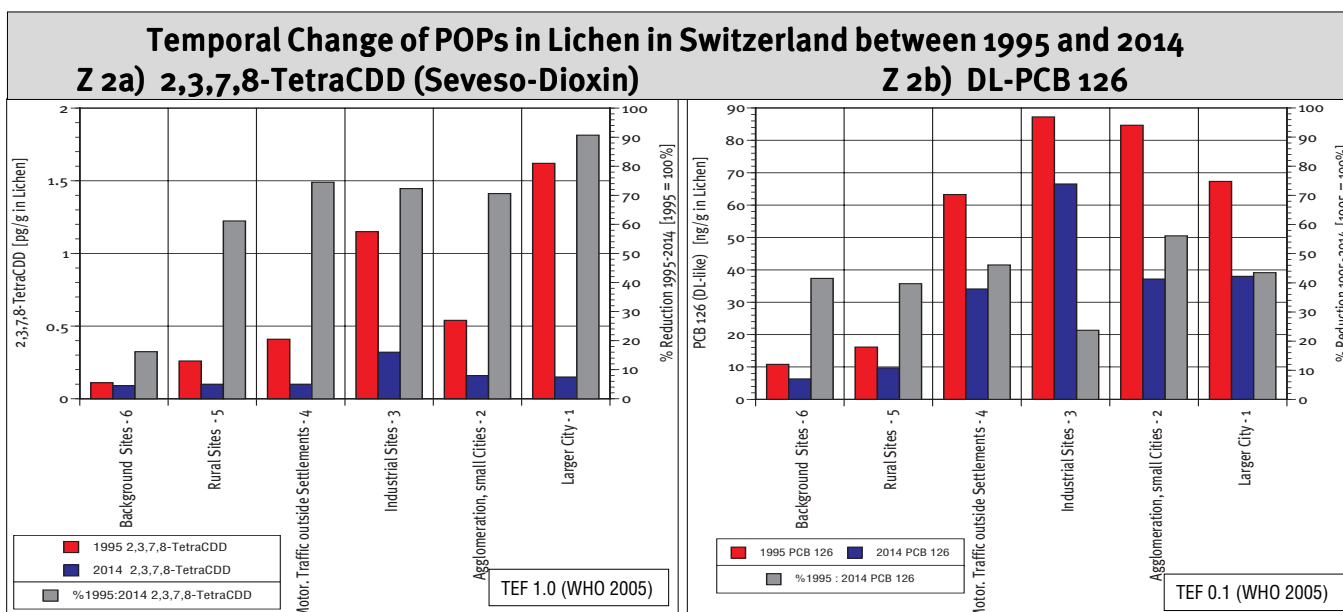


Fig. Z2 Variation des concentrations en dioxine de Seveso et en PCB 126, analogue à la dioxine, en fonction des sites, entre 1995 et 2014.

Le PCB 126 (Fig. Z 2b), qui, avec un facteur TEF de 0,1, ne contribue que de manière minimale à l'équivalent de toxicité TEQ de la dioxine, présente, en 1995, la concentration maximale sur les sites industriels. Aussi, pour ces derniers, la réduction n'est que de 24 %. Pour les cinq autres catégories de sites, on note une réduction plus élevée (40 à 56 %).

La figure 3 montre à titre d'exemple la réduction de la concentration par sites pour les deux pesticides organochlorés que sont le p,p-DDT et le lindane (gamma-HCH). Ces derniers présentent non seulement une distribution très différente des polluants, mais également, les deux, une très forte réduction de la concentration.

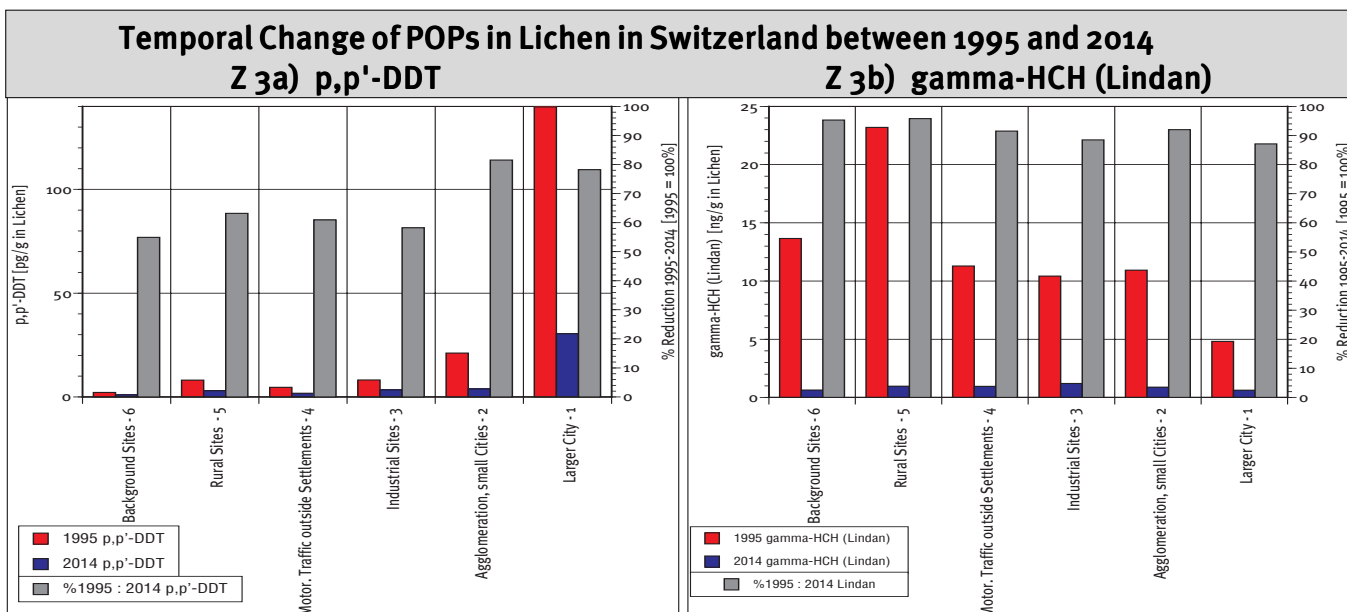


Fig. Z3 Variation des concentrations en p,p'-DDT et gamma-HCH (lindane) en fonction des sites, entre 1995 et 2014.

Le p,p'-DDT (Fig. Z 3a) pollue le plus fortement dans les grandes villes, puis dans les agglomérations et les sites industriels, les sites de fonds présentant la pollution la plus faible. En 20 ans, la réduction de la concentration de cette substance se situe entre 55 et 82 %.

Comme on pouvait s'y attendre, le lindane (Fig. Z 3b), qui est un herbicide, pollue le plus fortement dans les zones rurales. Les réductions de la concentration entre 1995 et 2014 le concernant sont les plus élevées de tous les POP analysés et sont situées entre 89 et 96 % pour les six types de sites par rapport à 1995.

Pour les pesticides organochlorés également analysés, on obtient des réductions de concentration comparables pour les 20 dernières années. Ainsi tous les isomères d'endosulfane analysés présentent une très importante réduction selon le type de site (64 à 94 %).

Parmi les pesticides analysés, l'hexachlorobenzène (HCB) sort du lot car il résulte aussi de la combustion du bois. En effet, lui seul présente même une augmentation de la concentration, ceci pour les sites de fond et les agglomérations (10 à 21 %) alors que pour les autres sites la réduction se situe entre 16 et 40 %.

La figure Z4 montre à titre d'exemple la réduction de la concentration pour le paramètre global des Σ 11 HAP mutagènes & cancérigènes (Fig. Z 4a) et pour le benzo(a)pyrène (Fig. Z 4b) en fonction des catégories de sites. En 1995, la répartition des concentrations les concernant était analogue: concentrations maximales dans les agglomérations et les villes, concentrations intermédiaires dans les zones de trafic et sur les sites industriels, concentrations les plus faibles dans les zones rurales (*Background et Rural Sites*). Entre 1995 et 2014 on note, dans toutes les catégories de sites, une nette réduction pour les Σ 11 HAP mutagènes & cancérigènes (48 à 69 %) et une réduction de 29 à 78 % pour le benzo(a)pyrène. On remarquera aussi les fortes réductions de 59 % et de 44 % dans les sites de fond pour les deux HAP, ce qui indique que la concentration des HAP a également nettement diminué à grande échelle.

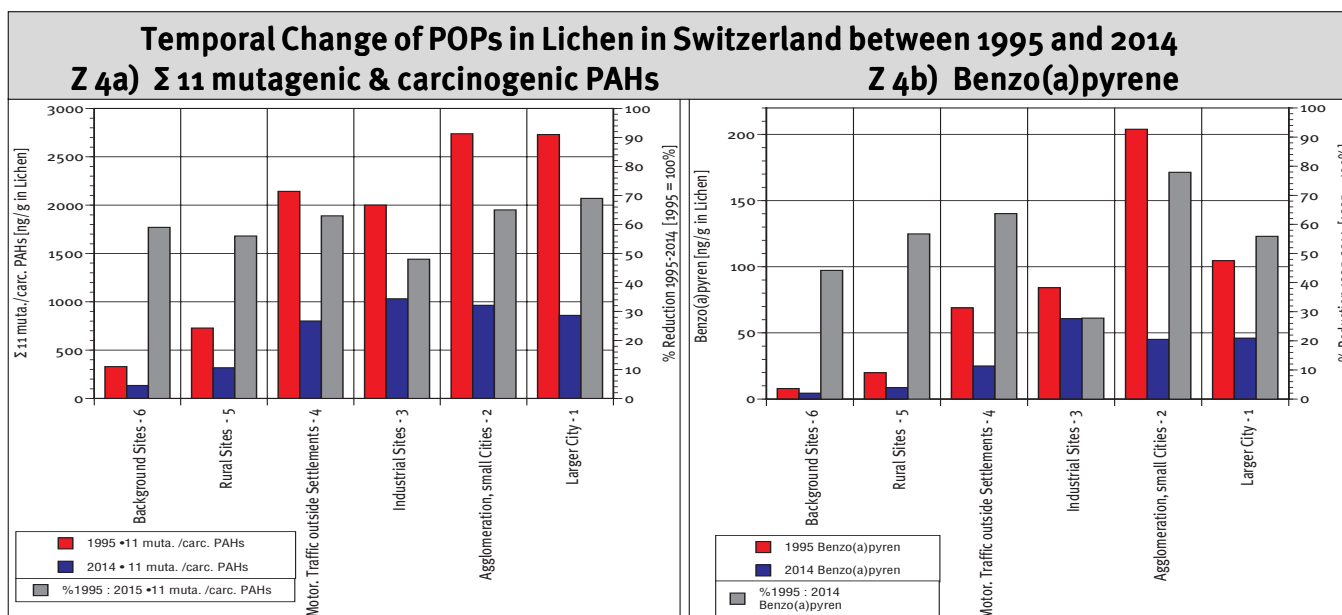


Fig. Z4 Variation des valeurs du paramètre global HAP de Σ 11 HAP mutagènes & cancérigènes et de la concentration du benzo(a)-pyrène en fonction des sites, entre 1995 et 2014.

Emissions de POP en Suisse: une nette réduction est perceptible

L'actuel *Switzerland's Inventory Report 2016 (IIR)* établi par LOFEV à l'intention de la Convention CEE-ONU sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (Convention LRTAP) montre pour les 30 dernières années non seulement une réduction de la concentration des polluants classiques, mais également une réduction en partie importante des émissions de POP qui sont réglées par la Convention de Stockholm et le Protocole POP de la Convention LRTAP.

Forte corrélation entre la réduction de la concentration dans les lichens et les émissions de certains POP

La comparaison directe de la variation temporelle des émissions de POP avec la variation de la quantité accumulée par les lichens en tant que mesure indirecte des immissions (surveillance biologique des lichens 1995-2014) montre une corrélation remarquable entre 1995 et 2014 pour les 6 POP comparables: l'équivalent de toxicité international I-TEQ_{DF} pour les dioxines/furanes, la valeur globale Σ PAH, le benzo(a)pyrène, le benzo(b,k,j)fluoranthène, l'indéno(cd)pyrène et l'hexachlorobenzène (HCB).

A titre d'exemple, la figure Z 5 montre la variation moyenne de la pollution pour l'IEQ de la dioxine et du furane ainsi que pour le benzo(a)pyrène. Pour les 20 années considérées, on obtient pour l'I-TEQ_{DF} de la dioxine (Fig. Z 5a) une réduction de la concentration dans les lichens (accumulation) de 78 % et une réduction des émissions de 85 %.

Dans le cas du benzo(a)pyrène (Fig. Z 5b), la réduction de la concentration dans les lichens se monte à 59 % sur 20 ans alors que la réduction des émissions est de 75 %. Dans le cas du paramètre global relatif aux HAP, on note une réduction de la concentration dans les lichens de 62 %, celle des émissions étant de 72 %.

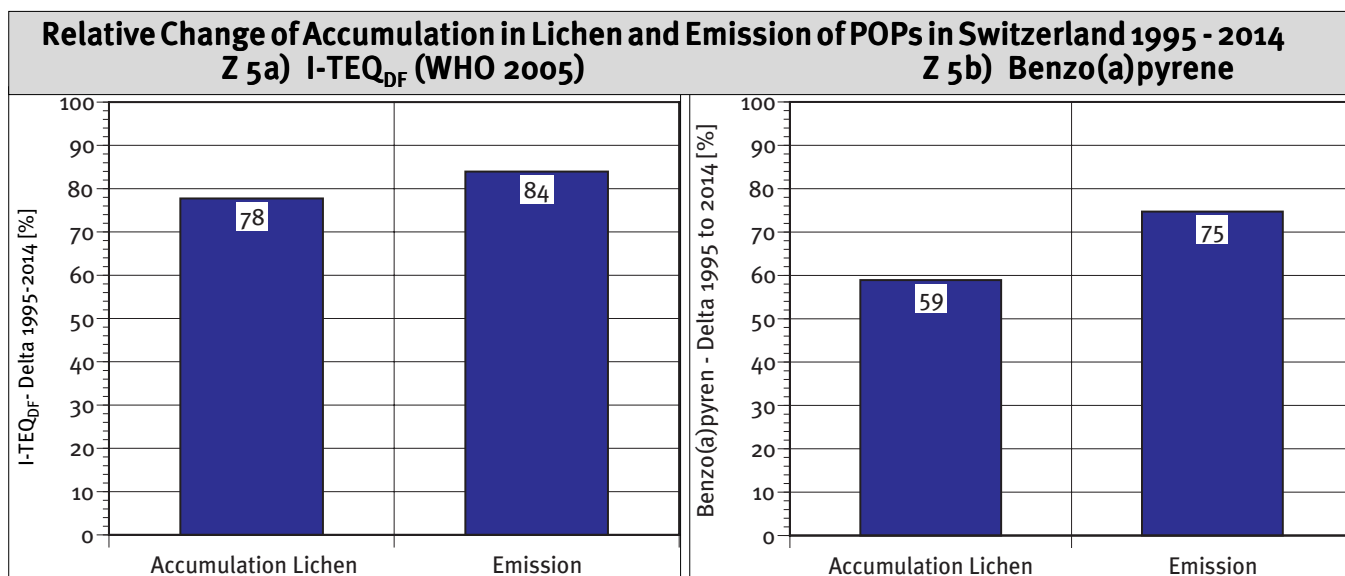


Fig. Z5 Comparaison des variations moyennes de l'I-TEQ_{DF} et la concentration en dioxine et en furane ainsi qu'en benzo(a)pyrène dans les échantillons de lichens entre 1995 et 2014 avec la variation correspondante des émissions selon le Switzerland's Inventory Report 2016.

Dans le cas de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, la réduction de la concentration dans les lichens se monte également à 59 %, la réduction des émissions étant de 74 %. Pour le benzo(b,j,k)fluoranthène, la réduction de 62 % de la concentration dans les lichens correspond à une réduction des émissions de 72 %.

Pour l'hexachlorobenzène, le seul pesticide organochloré comparable, on note une réduction des quantités accumulées de 7 % correspondant à une légère augmentation des émissions de 6 % pour la même période de 20 ans.

Sur la base de ces investigations portant sur les lichens des arbres sensibles aux immissions, on peut pour la première fois mettre en évidence une réduction de la quantité de POP accumulée par le biote. Ces réductions intervenues entre 1995 et 2014, résultant de la comparaison des résultats des surveillances biologiques, sont en corrélation remarquable avec les réductions des émissions des six POP calculées selon le *Switzerland's Inventory Report 2016*.

Analyses des polybromodiphényléthers (PBDE)

En plus des POP analysés dans tous les couples d'échantillons de lichens de 1995 et 2014 ont également été analysées les nouvelles classes de substances POP que sont les polybromodiphényléthers (PBDE), les hexabromobiphényles (PBB) et les perfluorooctane sulfonates (PFOS). Dans un essai pilote, l'analyse des polybromodiphényléthers (PBDE), qui sont utilisés comme produits ignifuges, s'est avérée prometteuse.

L'analyse de huit paramètres globaux et de 24 congénères individuels de bromodiphényléthers des huit couples d'échantillons de lichens de 1995 et 2014 montre des répartitions de concentrations et des variations de concentrations très différentes de celles des autres classes de substances POP. La concentration due aux 32 bromodiphényléthers analysés a aussi bien augmenté que diminué selon le type de site considéré, au contraire de celle des classes de substances POP analysées jusqu'ici (colonnes grises de la Fig. Z 6).

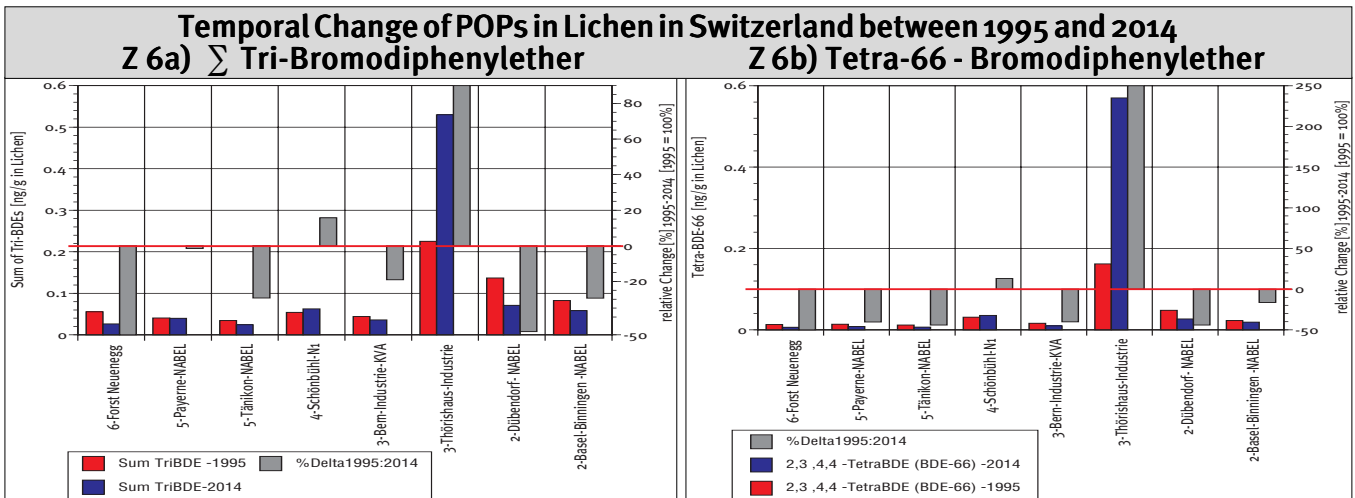


Fig. Z6 Comparaison des variations de concentration de certains bromodiphényléthers entre 1995 et 2014:

somme des concentrations des tri-bromodiphényléthers et du tétra-6,6-tri-bromodiphényléther.

Dans les sites ruraux et les deux types d'agglomérations, on note de nettes réductions de la concentration ou une concentration constante. Sur le site industriel de Thörishaus à proximité duquel se trouve une entreprise d'élimination et de recyclage d'automobiles, les concentrations dues à la plupart des bromodiphényléthers ont augmenté. Cela était attendu, la mise à la ferraille des carcasses de voitures libérant en général également des BDE, BDE qui ne sont manifestement que partiellement retenus par le laveur Venturi installé à la sortie du processus. Une faible augmentation de la concentration apparaît également sur le site proche du trafic de Schönbühl N1.

Variations de la concentration en POP durant les 20 dernières années: conclusions

Au total, les premiers contrôles relatifs à la variation de la pollution atmosphérique due aux POP entre 1995 et 2014 en Suisse, effectués au moyen d'une surveillance biologique de lichens, dégagent une image très positive et confirment une importante réduction de la pollution (40 à 80 %) due à la plupart des POP examinés.

Pour des substances individuelles très toxiques comme la dioxine de Seveso (2,3,7,8-tétraCDD), la réduction de la concentration mesurée sur les lichens se monte même à 90 % dans les villes considérées.

Pour les bromodiphényléthers analysés (agents ignifuges), qui n'ont été intégrés au protocole POP qu'en 2009, on constate également les premières diminutions de concentration dans les zones rurales et les agglomérations.

La Convention de Stockholm ainsi que le Protocole POP de la Convention LRTAP de la CEE-ONU ont contribué de manière importante à cette atténuation du problème par le biais des réglementations concernant différentes substances dangereuses pour l'environnement.

1. Ausgangslage

Der Mensch und die Umwelt sind unter anderem auch Belastungen durch Luftschadstoffe ausgesetzt, welche zwar im Vergleich zu den «klassischen» Schadstoffen wie Stickoxide, Schwefeldioxid, Ozon und PM₁₀ nur in relativ geringen Konzentrationen vorkommen, dafür aber persistent sind, bioakkumulieren können und teilweise chronisch toxisch sind. Zu diesen Schadstoffen gehören so verschiedene Substanzen und Substanzgruppen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs), polychlorierte Biphenyle (PCBs), polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDFs), Organochlorpestizide und Insektizide sowie gewisse Industriechemikalien. Diese Stoffe können bereits in sehr niedrigen Dosen Krebs erregen, das Nerven- und Immunsystem schwächen oder schädigen, das Hormonsystem beeinflussen und die Fortpflanzung oder Entwicklung beeinträchtigen. Mit Ausnahme weniger PAHs werden diese Substanzen nicht routinemässig, sondern nur im Rahmen von einzelnen Messkampagnen erfasst. Die Datenlage erlaubt es daher nur ansatzweise, das von diesen Schadstoffen ausgehende Risiko für Mensch und Umwelt abzuschätzen.

Regulierung von POPs auf internationaler Ebene

Im Rahmen der UNECE Konvention über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (LRTAP Konvention) haben die Umweltminister zahlreicher Länder von Europa sowie Kanada und den USA 1998 ein Protokoll zur Begrenzung von persistenten organischen Verbindungen (POPs) unterzeichnet. Von der Schweiz wurde das Protokoll im November 2000 ratifiziert. Auf globaler Ebene wurde im Rahmen des Umweltprogrammes der Vereinten Nationen (UNEP) eine etwa gleichwertige POPs-Konvention erarbeitet und im Mai 2001 in Stockholm von 91 Staaten, darunter auch der Schweiz, unterzeichnet.

Das POPs-Protokoll enthält für insgesamt 16 Einzelsubstanzen bzw. Stoffgruppen, Vorschriften zur Begrenzung, Verringerung oder zum völligen Verzicht. Diese reglementierten Substanzen gehören zu folgenden Schadstoffgruppen:

- **Pestizide:** Aldrin, Dieldrin, Endrin, Toxaphen, Mirex, DDT, Chlordan, Chlordecon, Heptachlor und Lindan
- **Industriechemikalien:** Polychlorierte Biphenyle (PCBs), Hexachlorbenzol (HCB) und Hexabrombiphenyl (HBP)
- **Verbrennungs- und Nebenprodukte:** Dioxine und Furane (PCDD/PCDFs) und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs).

Das POPs-Protokoll der UNECE wurde am 18. Dezember 2009 letztmals angepasst, und es wurden u.a. auch neue Substanzklassen wie polybromierte Diphenylether (BDEs), incl. Hexabromdiphenyl, , die Perfluoroctan-Sulfonate (PFOS) und Polychlorierte Naphtalene (PCN) ins Regelwerk aufgenommen.

Persistente organische Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz - Erstuntersuchung in Flechten

Um sich einen Überblick über die Belastungssituation von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) in der Schweiz zu machen, hat das BAFU 1995 deren Vorkommen und Anreicherung an baumbewohnenden Flechten untersuchen lassen. Neben obgenannten Schadstoffen wurden auch halogenierte Kohlenwasserstoffe (FCKW/CKW) erfasst.

Die Nutzung biologischer Rezeptoren - wie der akkumulierenden Baumflechten - ermöglicht es, die luftbürtige Belastung integrierend und spezifisch zu erfassen. Die Untersuchung wurde von der AGB - Arbeitsgemeinschaft für Bioindikation, Umweltbeobachtung und ökologische Planung vorgenommen. Die Probenahme erfolgte im Spätherbst 1995, womit die damalige Belastung für die Zeitspanne von 1993-1995 wiedergegeben wird.

Die Untersuchungsergebnisse von 1995, welche landesweit an insgesamt 34 Messstandorten in sechs Nutzungskategorien (Städte, Agglomerationen, Industrie-, Verkehrsstandorte, ländliche Gebiete und Dörfer und Hintergrundbelastung) in allen Höhenstufen und Landesgegenden durchgeführt wurden, lieferten eine gute Grundlage für künftige Messungen wie die Erfolgskontrolle im Rahmen der UNECE-Konvention.

Für alle damals betrachteten Stoffklassen und sogar für die meisten 82 POP-Einzelsubstanzen und weitere Summenparameter konnten deutliche Belastungsunterschiede festgestellt werden, welche sich nach der Raumnutzung und in vielen Fällen sogar nach den Belastungsquellen differenzieren liessen. Diese Erstuntersuchung informierte somit differenziert über die Luftbelastung mit organischen Schadstoffen, welche nicht routinemässig erfasst werden.

Die umfangreichen Ergebnisse der Erstuntersuchung wurden publiziert (Bestimmung persistenter organischer Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz. UMWELT-MATERIALIEN NR. 146 Luft; Herzig, Bieri, Weber, and Straehl, 2011, sowie P. Schroeder et al. 2013).

Deutliche Emissionsreduktionen von POPs in der Schweiz

Der aktuelle Schweizer Inventory Report 2016 des BAFU zuhanden der UNECE Convention über Long-range Transboundary Air Pollution lässt nebst den klassischen Luftschadstoffen auch eine zum Teil deutliche Reduktion der Emissionsfrachten von POP-Substanzen in der Schweiz erkennen, welche durch die Stockholm-Konvention, bzw. das POPs Protokoll der LRTAP Konvention reguliert sind (Tab 2-3, 2-4, Seiten 35-37).

Gemäss IIR 2016 haben sich zwischen 1995, dem Zeitpunkt der erste landesweiten Flechtenuntersuchung, und 2014, dem Zeitpunkt der wiederholten Flechtenuntersuchung, die Emissionen von POPs in der Schweiz wie folgt verändert:

- p-Dioxine/Furane (PCDD/DF) - 84%
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHtot) - 72%
- Benzo(a)pyren (PAH) - 75%
- Hexachlorbenzol (HCB) + 6%

2. Zielsetzung der Erfolgskontrolle Veränderung der POP-Belastung in der Schweiz nach 20 Jahren

Wiederholung der POPs-Biomonitoringuntersuchungen von 1995 - Erste Erfolgskontrolle 2014

Weil die erstmaligen landesweiten POPs-Analysen mit dem Flechtenbiomonitoring aus dem Jahr 1995 bereits 20 Jahre zurückliegen und gleichzeitig die Emissionsinventare des BAFU auch für verschiedene Substanzklassen von POPs eine markante Emissionsreduktion ausweisen, bestand der Bedarf nach einer Wiederholungsuntersuchung des POPs-Monitorings mit den Baumflechten im Sinne einer Erfolgskontrolle.

Mit dieser POPs-Erfolgskontrolle sollen sowohl:

- aktuelle Grundlagen zur heutigen Immissionsbelastung von POPs in der Schweiz ermittelt werden (inkl. Vergleich mit den Ergebnissen von 1995),
- als auch untersucht werden, ob und in welchem Ausmass sich die Emissionsreduktionen gemäss IIR, in den Flechtenproben (Biota) bestätigen lassen. Baumflechten, welche sich fast ausschliesslich von Luftinhaltsstoffen ernähren und anorg. und organ. Schadstoffe z.T. in hohen Konzentrationen akkumulieren, eignen sich besonders für diese Untersuchung.

Die Ziele der Erfolgskontrolle sind wie folgt:

- Wiederholung und Aktualisierung der ersten landesweiten Untersuchungen von Persistenten organischen Luftschadstoffen (POPs), welche vor 20 Jahren mit Hilfe des Flechtenbiomonitorings in allen Landesgegenden und Höhenstufen an sechs verschiedenen Standorttypen (Industriestandorte, Stadt, Agglomerationen, ländlich und Hintergrund, sowie quellenbezogen: Verkehr, Industrie/Gewerbe, Hausfeuerungen) in insgesamt 34 Untersuchungsgebieten gemacht wurden.
- Nachdem die Langzeitdaten des gesamtschweizerischen Emissionsinventars des BAFU (Switzerland's Informative Inventory Report 2016 IIR) aufzeigen, dass es in den letzten 30 Jahren nicht nur bei den klassischen Luftschadstoffen (SO₂, NO₂, Ozon, PM₁₀, Schwermetalle), sondern auch bei vielen POPs zu einer deutlichen Emissionsreduktion gekommen ist, soll nun mit dieser ersten Erfolgskontrolle abgeklärt werden, ob und in welchem Umfang sich diese Belastungsreduktion verschiedener POPs auch in den Flechtenproben (Biota) nachweisen lässt.

- Die Erfolgskontrolluntersuchungen erfolgten an einem aussagekräftigen Kollektiv von Messstandorten und Standorttypen, welche 1995 im Rahmen der Erstuntersuchung bereits untersucht wurden.
Damals wurden insgesamt 34 Standorte, vorwiegend Immissionsmessstandorte des NABEL/EMEP und von kantonalen Instanzen sowie weitere Standorte in allen Landesteilen beprobt.
Die Erstproben von 1995 und auch alle rezenten Proben von 2014 wurden die ganze Zeit in speziell mit Toluol (puriss.) vorgereinigten Braungläsern bei -23°C tiefgefroren und absoluter Dunkelheit aufbewahrt, um mögliche Kontaminationen und Konzentrationsverluste auszuschliessen. Dieses Spezialverfahren sichert sowohl die Langzeitstabilität als auch Kontaminationssicherheit der Archivproben zum Vergleich mit den rezenten Proben von 2014.
Mit Vergleichsanalysen von tiefgefrorenen Referenzmaterialien mit neuen CRMs konnte die Stabilität der so archivierten Proben weiter abgesichert werden.
- Die Ultrapurenanalysen von POPs, welche vorgängig komplizierte Verfahren der Probenextraktion und Separation (Clean up) erfordern und daher mit grösseren analytischen Unsicherheiten behaftet sind als anorganische Analyseverfahren, erfordern es zwingend, dass zur exakten Bestimmung von Delta-Werten zur POPs-Belastung von damals und heute unbedingt auch die noch vorhandenen Archivproben von 1995 parallel mit den aktuellen neuen Proben analysiert werden müssen.
- Diese analytische Anforderung schränkte die Auswahl der zu untersuchenden Messstandorte etwas ein, weil nicht mehr für alle Standorte genügend Archivprobenmaterial von 1995 vorhanden ist. Eine im Vorhinein erfolgte Evaluation hat jedoch ergeben, dass für mehr als 20 der Messstandorte noch genügend Archivprobenmaterial vorhanden ist und somit eine seriöse Erfolgskontrolle möglich ist.
- Die Auswahl der vergleichend zu analysierenden POPs erfolgte gemäss dem aktuellen POPs-Protokoll der UNECE.

Der vorliegende Technische Bericht beschreibt das notwendige Untersuchungsverfahren und alle relevanten Ergebnisse der Ersten Erfolgskontrolle 1995-2014 zur POPs-Belastung in der Schweiz nach 20 Jahren.

3. Konzept und Vorgehensweise der Erfolgskontrolle POPs mittels Flechtenbiomonitoring

Die Spurenanalysen von sechs verschiedenen organischen Stoffklassen der Flechtenproben von 1995 der POPs-Erststudie (BUWAL 2002) wurden mit den damals besten analytischen Messverfahren und Methoden ausgeführt. Währendem die Dioxine/Furane und PAHs bereits mittels GC-MS analysiert werden konnten, erfolgten die Analysen der Chlorbenzole, Organochlorpestizide und PCBs mit der sensitivsten GC-ECD-Methode, welche der damaligen GC-MS noch überlegen waren. Die FCKW/CKWs wurden mittels einer Headspace GC-FID-Methode analysiert.

- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)
- Polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/DFs)
- Chlorbenzole (CBs)
- Organochlorpestizide (OCPs), incl. HCHs (Lindan), Penta & Hexachlorbenzol
- Polychlorierte Biphenyle (PCBs)
- Polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/DFs)
- Fluorierte und chlorierte Kohlenwasserstoffe (FCKW/CKWs)

Mit Ausnahme der Dioxine/Furane wurden alle anderen Erstanalysen von POPs vom erfahrenen Spurenanalytiker Dr. Ivan Beranek INNOLAB AG in Wettingen ausgeführt. Die PCDD/DFs erfolgten schon 1995 mit hochauflösender GC-MS von der GFA in Münster. Testweise wurden von der GFA schon 1997 Organochlorpestizide und PCBs auch mittels GC-MS vermessen, womit wir die vergleichsweise geringere Messempfindlichkeit der damaligen GC-MS-Technik im Vergleich zur GC-ECD feststellten.

3.1 Vorabklärungen bei geeigneten Laboratorien und mit Archivproben von 1995

Im Rahmen der Offertstellung wurden umfangreiche Abklärungen mit tiefgefrorenen Flechtenprobenmaterial von 1995 zu den durchzuführenden POPs-Analysen durchgeführt.

In den letzten 20 Jahren sind enorme Fortschritte in der GC-MS-Messtechnik mit bedeutend besseren Trennschärfen und tieferen Nachweisgrenzen erzielt worden. Gleichzeitig hat sich das frühere Dioxin-Referenzlabor der GFA in Münster, welches heute in der Eurofins-Gruppe in Hamburg integriert ist, zum ausgewiesenen Spezialisten für die gesamte POPs-Palette incl. der neuen Substanzklassen der Hexabrombutadien, der Perfluoroctan-Sulfonate (PFOS) und Polychlorierten Naphtalene (PCN) nach dem UNECE POPs-Protokoll und der Stockholm Konvention, weiterentwickelt.

Weil Dr. Ivan Beranek vom heutigen ENVILAB in Zofingen nicht mehr in der Lage war, zu den PAHs und PCBs auch die Organochlorpestizidanalysen anzubieten, erfolgten alle POP-Spurenanalysen von der Eurofins-GFA in Hamburg. Diese gemeinsame Ausführung aller POPs-Analysen in einem Labor ist aus verschiedenen Gründen zwingend notwendig:

- Im Gegensatz zu anorganischen Spurenanalysen (Schwermetalle u.a. tox. Elemente), welche mittels Totalaufschlüssen (Aufschlusssäuren, Microwave) erfolgen, erfordern die POPs-Analysen aufwändige Extraktionen mit spezifischen Lösungsmitteln und nachfolgenden Clean up-Schritten. Diese sind im Gegensatz zu Mikrowellenaufschlüssen mit deutlich grösseren Streuungen, selbst von unabhängigen Doppelbestimmungen, behaftet.
- Damit auf dem Ultraspuren-Level (z.B. Dioxine/Furane, Pestiziden u.a. POPs) überhaupt gesicherte Vergleichswerte zu früheren Untersuchungen (Delta-werte) erzielt werden können, ist die gleichzeitige Analyse von Archivproben der Erstuntersuchung, zusammen mit den aktuellen neuen Proben derselben Standorte, zwingend erforderlich.
- Weil diese Archivproben von 1995 nur noch in geringen Mengen vorliegen und diese nicht noch in zwei Subproben für Analysen in zwei verschiedenen Labors aufgeteilt werden können, erfolgten die gesamten POPs-Analysen der Erfolgskontrolle von der Eurofins-GFA.
- Um methodische Fragen zu klären wurden bereits im Offertstadium umfangreiche Abklärungen und Testanalysen mit Flechtenproben im Labor der Eurofins-GFA ausgeführt.
- Aus diesen Ausführungen ergab sich, dass für die Erfolgskontrolle der POPs-Belastung von 2014 - 20 Jahre nach der Erstuntersuchung nur diejenigen Messstandorte von Interesse sind, wo noch genügend Archivprobenmaterial für die vergleichenden Parallel-Analysen mit den aktuellen neuen Proben vorliegt.

3.2 Zu analysierende POPs

Bereits im Offertstadium stand fest, dass die Eurofins-GFA mit Ausnahme der Di-Tetra-Chlorbenzole und FCKW/ CKWs alle weiteren POPs mit hochauflösender und trennscharfer HR-GC-MS analysieren kann.

Hinzu kommen die neuen Substanzklassen der Hexabrombutadien, die Perfluor-octan-Sulfonate (PFOS) und Polychlorierten Naphtalene (PCN) gemäss UNECE-Protokoll, die in ausgewählten Flechtenproben ebenfalls analysiert werden können. Darunter befinden sich auch die Dioxin-ähnlichen PCBs mit einer Kongenenzahl zwischen 77 und 189.

Damit können von der Eurofins-GFA das eindruckliche Kollektiv von 97 Einzel-POP-Substanzen sowie je zahlreiche Summenparameter aus insgesamt 6 Stoffklassen von POPs quantitativ analysiert werden. Selbstverständlich sollten in erster Linie nur die bisher untersuchten POPs vergleichend analysiert werden.

Es sind dies die folgenden POPs-Stoffklassen:

- Polychlorierte Dioxine/Furane (PCDD/DFs)
- Polychlorierte Biphenyle (DL und NDL-PCBs)
- Organochlorpestizide (OCPs) incl. HCHs (Lindan), Penta- & Hexachlorbenzol
- Polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)

Zusätzlich sollten anhand von zwei ausgewählten Archivproben von 1995, welche ausreichend Probenmaterial aufweisen auch die neuen POPs-Stoffklassen der Polybromierten Biphenyle PBDEs) und Hepta- und Hexabromdiphenyle PBBs) und der Perfluorooctan-Sulfonate (PFOS), vergleichend mit den aktuellen Proben von 2014 analysiert werden. In einem Pilotversuch wurden vorab Testanalysen von zwei Probenpaaren von unterschiedlich belasteten Standorten und Belastungskategorien ausgeführt, bevor eine grössere Serie von sechs weiteren Probenpaaren auf die besser geeignete Stoffklasse der BDEs analysiert wurden.

Die derzeit beste Analytik der höchstauflösenden HR-GC-MS und qualitativ hochwertige Massnahmen zur Kontaminationsverhinderung im Hochsicherheitslabor der Eurofins-GFA bieten die Gewähr, dass Dioxine und Furane und andere Ultraspurenstoffe kontaminationsfrei und mit den allerbesten Nachweisgrenzen analysiert werden können. Auch die AGB und Phytotech Foundation verfügen über ein Clean-Raumlabor mit Cleanbench für die kontaminationsfreie Probenvorbereitung.

3.3 Messstandorte der Erfolgskontrolle 2014

Die Auswahl der Untersuchungsstandorte gründet auf dem noch ausreichend vorhandenen Archivprobenmaterial der Erstuntersuchung von 1995 für die vergleichenden Analysen der Erfolgskontrolle.

Zur sicheren Bestimmung der Belastungsunterschiede in den Proben von 1995 und 2014 (Deltawerte 1995-2014) mussten im Herbst Winter 2014/15 diese direkt vergleichbaren Archivproben, zusammen mit den neuen Flechtenproben an den ausgewählten Messstandorten und möglichst identischen Probebäumen, neu entnommen und im Labor vergleichend auf ihre POPs-Belastung analysiert werden.

Da von der Erstuntersuchung Standortskizzen, Fotos, Koordinaten der Probenbäume und weitere Unterlagen vorliegen, konnte eine präzise Nachfolge-Beprobung garantiert werden.

Als erstes wurden alle Archivproben der POPs Erstuntersuchung von 1995, welche bei -23°C tiefgefroren aufbewahrt wurden, auf ihre noch verfügbare Probenmenge für die Nachfolgeuntersuchungen untersucht.

Daraus wurde die untenstehende Tabelle 1 generiert, welche bereits eine Auswahl von 25 der ursprünglich 34 Messstandorten enthält, für welche noch genügend Archivprobenmaterial für die Erfolgskontrolle der POPs von 2014/15 verfügbar ist.

Kategorie	Standortkategorie	Standortename	Stations-Code	MST-Nr.
1	Städte (Kernzone)	St. Gallen-Grabenhalle	1	16
		Luzern-Löwenplatz	4	24
		Bern-Brunnadern	3	10
		Lugano-NABEL (Ospedale)	2	22
		Chur-Quaderplatz		
2	Agglomeration und Kleinstädte	Dübendorf-NABEL	8	5
		Basel-Binningen NABEL	9	1
		Gossau SG	14	27
3	Industrie- und Gewer- bestandorte	Thörishaus-Industrie	17	40
		Bern-Industrie	19	33
		Zürich-Nord-Hagenholz	21	35
		Buchs SG KVA	20	34
		Niederglatt Refonda	18	32
		Dornach SO	16	36
		Jenaz GR	22	20
		Badisch Rheinfeldern (PCP)	14	27
4	MFZ-Verkehr ausser- halb grosser Siedlun- gen	Schönbühl (N1)	25	38
		Thörishaus West (N12)	27	39
		Piotta (N 2)	24	41
		Härkingen-NABEL (N1)	26a	6
5	Ländliche Standorte und kleinere Dörfer	Tänikon-NABEL	28	15
		Payerne-NABEL	29	12
		Hemmental (SH)	30	28
6	Hintergrundbelastung	Hagenturm (SH)	32	23
		Forst Neuenegg (Referenz)	31	43
		Davos-NABEL (Seewaldhorn)	33	4

Tab. 1 Untersuchte Messstandorte für die Erfolgskontrolle zur Veränderung der POP-Belastung in der Schweiz.

Für diese Standorte existierte noch Archivprobenmaterial der Erstuntersuchung von 1995 für die vergleichenden Analysen zur aktuellen Belastung von 2014.

Die definitive Auswahl der 15 zu untersuchenden Standorte erfolgte nach Vorliegen weiterer Analyseergebnisse der Vortests.

Gestützt auf eine Reihe von Vorabklärungen mit dem Spurenanalytiklabor der Eurofins-GFA und den zu erwartenden Analysenkosten konnten schliesslich die vergleichenden Erfolgskontroll-Analysen von über 100 Einzelsubstanzen von POPs an maximal 15 dieser oben genannten Untersuchungsstandorten realisiert werden. Diese Standorte sind in Tab. 1 mit Fettdruck hervorgehoben.

Die definitive Standortauswahl für die erneute Flechtenprobenahmen im Winter 2014/15 erfolgte aufgrund von Testanalysen und in Absprache mit dem BAFU (Beat Achermann).

Die ausgewählten 15 Standorte sind in Abb. 1 gezeigt. Zusätzlich beprobt wurde auch der Stadtstandort Chur-Quaderplatz, jedoch wurden diese Flechtenproben nur auf die mit 1995 vergleichbaren PAHs analysiert.

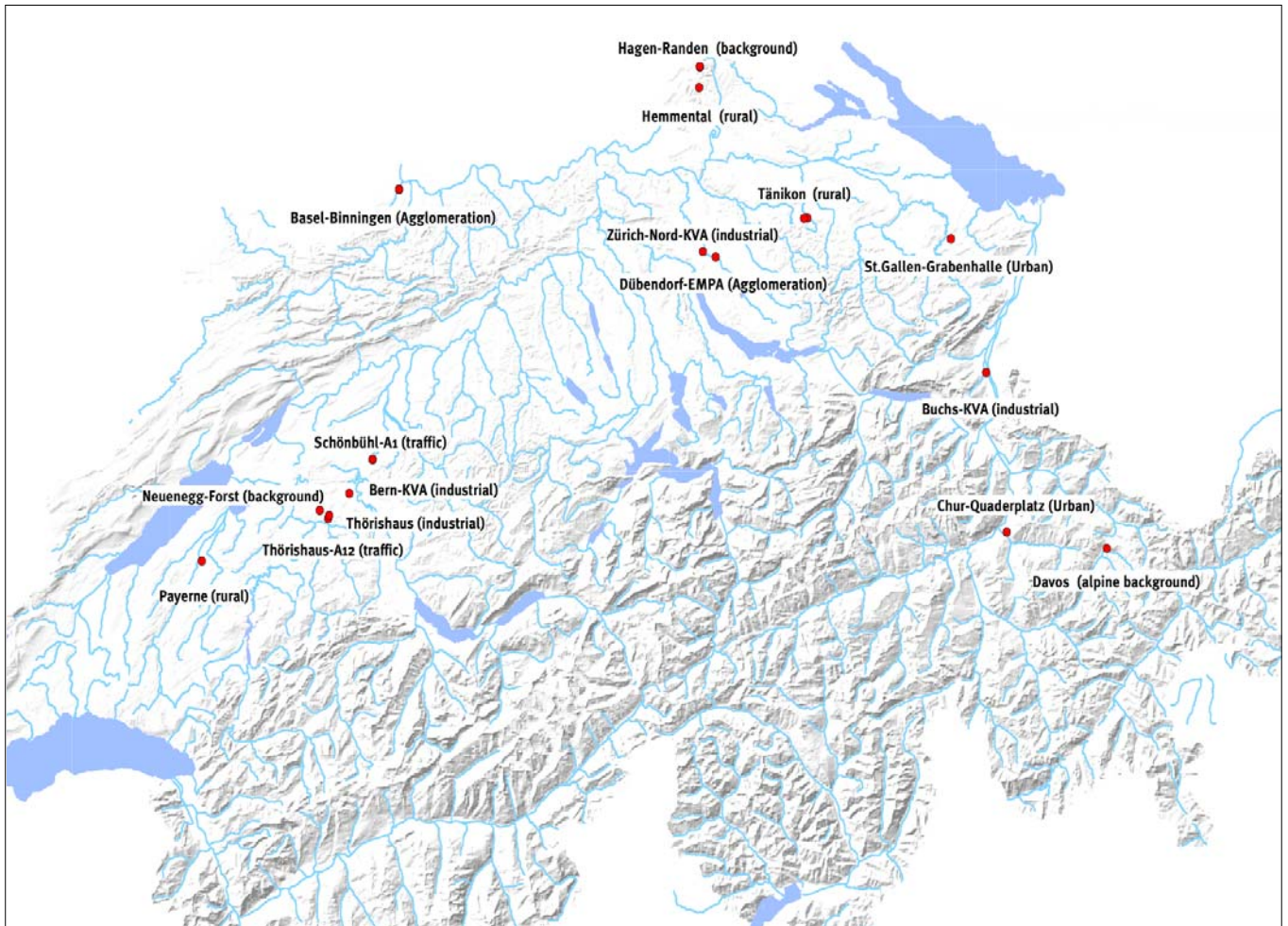


Abb. 1 Die 15 untersuchten Messstandorte in sechs Standortkategorien für die Erfolgskontrolle zur zeitlichen Veränderung der POP-Belastung in der Schweiz im 20-jährigen Zeitraum zwischen 1995 und 2014.

3.4 Probenahme-konzept und zu untersuchende POPs

Das Untersuchungsprogramm der Ersten Erfolgskontrolle orientiert sich so weit möglich am aktuellen Stand des POPs-Protokoll der UNECE LRTAP-Konvention und basiert auf dem derzeitigen Wissenstand der AGB mit der für organische Spurenanalysen besonders geeigneten Flechtenart *Parmelia sulcata* mittels Passivem Biomonitoring.

Es kam dieselbe '**standardisierte Beprobungstechnik**' zum Einsatz, die bereits im Rahmen der BUWAL-Untersuchung der PAHs verwendet wurde (HERZIG 1993), welche exakte Rückschlüsse auf den Standort und die vorherrschenden Belastungsquellen erlauben.

Im Gegensatz zur Erstuntersuchung von 1995 wurden für alle Schadstoffklassen der POPs an den Untersuchungsstandorten repräsentative Mischproben und nicht je drei Einzelproben entnommen. Dabei erfolgte die erneute Beprobung an genau den gleichen Trägerbäumen und Expositionshöhe und Richtung und mit derselben Beprobungstechnik wie für die noch vorhandenen Archivproben von 1995.

Überstündiges Probenmaterial wird erneut für allfällige Zusatzanalysen zur Qualitätssicherung und für spätere Folgeanalysen (Erfolgskontrollen) auf POPs tiefgefroren aufbewahrt (Probenbanking).

Zur bestmöglichen Qualitätssicherung der vergleichenden POP-Daten und der exakten Bestimmung der Delta-Werte von 1995 und 2014 wurde nach einer Testanalyse von ausgewählten Probenpaaren beschlossen, alle Probenpaare 1995/2014 für alle POP-Parameter neu und mit den höchstauflösenden HR-GC-MS Analysern und denselben Gerätekalibrationen zu analysieren.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)s

Die nachfolgenden Stoffklassen und Einzelsubstanzen wurden quantitativ bestimmt: 27 verschiedene Einzel-PAHs gemäss erweiterter EPA 8100-Liste, nämlich Acenaphthen, Acenaphtylen, Naphthalin, Anthracen, Benz(a)anthracen, Benzo(a)pyren, Benzo(b/j)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Chrysen, Dibenz(a,h)anthracen, Fluoranthen, Fluoren, Indeno(123-cd)pyren, Phenanthren, Pyren, Perylen, Anthanthren, Coronen, Benzo(ghi)fluoranthen und neu Benzo(b)naphto(2,1-d)thiophen, Benzo(c)phenanthren, Cyclopenta(cd)pyren, Methylchrysen, Benzo(e)pyren sowie vier verschiedene Dibenz(a,x)pyrene; darunter auch neue Tracer für Ottomotoren. Total 27 Einzel-PAHs und sechs Summenparameter an repräsentativen Proben/ Standort beider Probenserien von 1995 und 2014

Bestimmung nach U.S. EPA 8100 und Eurofins Methode 2009-06 HR-GC-MS. Spurenanalytik: Eurofins-GFA Hamburg Dr. N. Lohmann und weitere Analytiker. Alle analytischen Arbeiten erfolgen im Hochsicherheitslabor unter strengsten Qualitätsnormen, u.a. unter Verwendung von ¹³C-markierten Standards für die Einzelsubstanzen.

Polychlorierte Biphenyle Nicht Dioxin-ähnliche PCBs (NDL-PCBs)

Die nachfolgenden sechs, aufgrund des LRTAP Protokolls ausgewählten, nicht Dioxin-ähnlichen PCBs (NDL-PCBs), wurden quantitativ bestimmt, nämlich: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180. Total sechs Einzel-PCBs sowie Summenparameter an repräsentativen Proben/Standort beider Probenserien 1995 und 2014. Bestimmung nach German Food&Feed law LFGB L 00.00-38/1-1, mittels HR-GC-MS.

Spurenanalytik: Eurofins-GFA Hamburg Dr. N. Lohmann. Alle analytischen Arbeiten erfolgen im Hochsicherheitslabor unter strengsten Qualitätsnormen, u.a. unter Verwendung von ¹³C-markierten Standards für die Einzelsubstanzen.

Dioxin-like PCBs (DL-PCBs)

Optional bietet das Labor der Eurofins-GFA auch die Spurenanalyse der Dioxin-ähnlichen DL-PCBs an. An wenigen ausgewählten Testproben beider Flechtenprobenserien von 1995 und 2014 wurden zu Beginn auch diese 12 zusätzlichen PCBs mit entsprechenden Summenparametern (PCB 77, 81, 126, 169, 105, 114, 123, 156, 157, 167, 189, PCB-TEQ) quantitativ bestimmt. Aufgrund der positiven Ergebnisse wurden danach auch diese DL-PCBs in allen Probenpaaren analysiert.

Organochlorpestizide (OCPs)

Die nachfolgenden 30, aufgrund des LRTAP Protokolls ausgewählten Organochlorpestizide wurden quantitativ analysiert, nämlich:

alpha-HCH, beta-HCH, gamma-HCH (Lindan), delta-HCH, epsilon-HCH, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, 2,4'-DDE, 4,4'DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Toxaphene Parlar 26, Toxaphene Parlar 50, Toxaphene, Parlar 62, Heptachlor, Mirex, cis-Heptachlorepoxyde, trans-Heptachlorepoxyde, Pentachlorbenzol (PCB), Hexachlorbenzol (HCB), Octachlorstyrol, gamma-Chlordan, alpha-Endosulfan, beta-Endosulfan, Endosulfan-sulfate.

Spurenanalytik: Eurofins-GFA Hamburg Dr. N. Lohmann und weitere Analytiker. Bestimmung nach DIN 51527 und Eurofins Methods mittels HR-GC-MS.

Total 30 Einzel-Substanzen & Isomere an repräsentativen Proben/ Standort beider Probenserien 1995 und 2014. Alle analytischen Arbeiten erfolgen im Hochsicherheitslabor unter strengsten Qualitätsnormen, u.a. unter Verwendung von ¹³C-markierten Standards für die Einzelsubstanzen.

Mehrere OCPs, welche 1995 mittels GC-ECD noch nicht analysiert werden konnten (Chlordan, Mirex, weitere HCHs, Chlordacon), wurden jetzt mittels hochauflösender HR-GC-MS quantitativ analysiert.

Pentachlorbenzol und Hexachlorbenzol (HCB), welche 1995 unter den Chlorbenzolen analysiert wurden, sind jetzt bei den OPCs mit dabei. Die anderen Di-Tetrachlorbenzole von 1995 wurden nicht mehr analysiert, da diese von den POPs-Protokollen nicht reglementiert sind. Ebenso nicht weiter untersucht wurden die Stoffklasse der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW).

Polychlorierte Dibenz-p-Dioxine und Furane (PCDF/PCDDs)

Bestimmung von je einer Sammelprobe von max. 15 Standorten mit höchst-auflösendem HRGC-MS nach folgenden chloresubstituierten Kongeneren und Summenwerten gemäss Tabelle 2:

Total 30 PCDD/PCDFs & Kongenere, Summenparameter und TEQ-Werte an repräsentativen Proben/Standort beider Probenserien 1995 und 2014 (Tab. 1).

Diese Ultrapurenanalysen erfolgten nach Eurofins-Methode mittels hochauflösender HR-GC-MS. Spurenanalytik: Eurofins-GFA Labservice Hamburg Dr. Nina Lohmann und weiteren Analytikern. Alle analytischen Arbeiten erfolgten im Hochsicherheitslabor der Eurofins-GFA unter strengsten Qualitätsnormen, u.a. unter Verwendung von ¹³C-markierten-PCDF/PCDD-Standards für die Einzelkongenere.

Das Spurenanalytiklabor der GFA hatte bereits schon die die Dioxin/Furanalysen der Flechtenproben der Erstuntersuchung von 1995 mit derselben hochauflösenden GC-MS-Methodik und den weitestgehend vergleichbaren Clean up Prozeduren ausgeführt.

Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine (PCDD)	Polychlor. Dibenzo-p-Furane (PCDF)
2,3,7,8-TetraCDD ('Seveso-Dioxin')	2,3,7,8-TetraCDF
1,2,3,7,8-PentaCDD	1,2,3,7,8-/ 1,2,3,4,8-PentaCDF
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	2,3,4,7,8-PentaCDF
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	1,2,3,4,7,8-HexaCDF
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	1,2,3,4,7,9-HexaCDF
1,3,4,6,7,8-HeptaCDD	1,2,3,6,7,8-HexaCDF
OctaCDD	1,2,3,7,8,9-HexaCDF
Summe TetraCDD	2,3,4,6,7,8-HexaCDF
Summe PentaCDD	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF
Summe HexaCDD	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF
Summe HeptaCDD	OctaCDFSumme TetraCDF
Summe Tetra- bis OctaCDD	Summe Tetra- bis OctaCDF
Summe Tetra- bis OctaCDF/D	Summe PentaCDF
I-TEQ: PCDD/PCDF (NATO/CCMS)	Summe HexaCDF
TEQ: PCDD/PCDF (WHO 1998, 2005)	Summe HeptaCDF

Tab. 2 *Untersuchte p-Dioxine und Furane PCDD/PCDFs der Erfolgskontrolle zur Veränderung der POP-Belastung in der Schweiz.*

Die Umrechnung der Toxizitätsäquivalente (TEQ-Werte) erfolgt nach den gängigen Verfahren WHO (1998, 2005); I-TEQ (NATO/CCMS) (inkl. und excl. LOD) mit den entsprechenden TEF-Faktoren gemäss Tabelle 3.

Die Berechnung der Toxizitätsäquivalente erfolgte vom Labor der Eurofins/GFA getrennt nach allen drei gängigen Modellen:

- WHO(1998)
- WHO (2005)
- I-TEQ (NATO/CCMS)

Diese Toxizitätsäquivalente finden sich in der Tabelle 4 im Anhang.

Für die Stoffklasse der PCDD/DFs erwarteten wir die beste Übereinstimmung mit den früheren Analysen der Flechtenproben 1995, weil diese Erstanalysen bereits 1996 vom Labor der GFA mit den fast identischen Extraktions-, Clean up- und GC-MS-Analysmethoden ausgeführt wurden. Trotzdem wurden auch für die PCDD/DFs Archivproben von 1995, zusammen mit den neuen Proben von 2014 derselben Untersuchungsstandorte und Probenbäume erneut und vergleichend analysiert.

Zur bestmöglichen Qualitätssicherung der vergleichenden POP-Daten und der exakten Bestimmung der Delta-Werte von 1995 und 2014 wurde nach einer Testanalyse von ausgewählten Probenpaaren beschlossen, alle Probenpaare 1995/2014 für alle POP-Parameter neu und mit denselben höchstauflösenden HR-GC-MS Analysern und Gerätekalibrationen zu analysieren.

Parameter	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)	I-TEF (NATO/CCMS)
PCDD/PCDF			
2,3,7,8-TetraCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	1	1	0.5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.01	0.01	0.01
OctaCDD	0.0001	0.0003	0.001
2,3,7,8-TetraCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.05	0.03	0.05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0.5	0.3	0.5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01	0.01	0.01
OctaCDF	0.0001	0.0003	0.001
DL-PCB			
PCB 77	0.0001	0.0001	-
PCB 81	0.0001	0.0003	-
PCB 126	0.1	0.1	-
PCB 169	0.01	0.03	-
PCB 105	0.0001	0.00003	-
PCB 114	0.0005	0.00003	-
PCB 115	0.0005	0.00003	-
PCB 118	0.0001	0.00003	-
PCB 123	0.0001	0.00003	-
PCB 156	0.0005	0.00003	-
PCB 157	0.0005	0.00003	-
PCB 167	0.00001	0.00003	-
PCB 189	0.0001	0.00003	-

Tab. 3 TEF-Faktoren zur Berechnung der Toxizitäts-Äquivalenzwerte I-TQ und TEQ nach WHO und NATO/CCMS für die PCDD/PCDFs und DL-PCBs.

Zusätzliche POPs des POPs-Protokoll der UNECE LRTAP-Konvention

Das Spurenanalytiklabor der Eurofins-GFA bietet noch weitere Stoffklassen von POPs an, welche ins POPs Protokoll der LRTAP Konvention entweder aufgenommen sind (Addition 2009 in force May 2010), oder deren Aufnahme noch in Diskussion ist.

Es sind dies:

Aufgenommene und akzeptierte POPs:

- **Bromdiphenyle (BDEs), incl. Hexabromdiphenyl**
- **Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFOSs)**
- Chlordecone (Kepone)
- Haxachlorcyclohexane

sowie POPs in Diskussion:

- Short-chained chlorinated paraffins SCCPs
- **Hexabromcyclododecane (HBCDs)**
- Chlorinated Naphtalenes
- Haxachlorbutadien (HCBd)
- Pentachlorphenol

Im Rahmen der Erfolgskontrolle 2014 wurden die **fettmarkierten BDEs, PFASs** und **HBCDs** dieser neuen Stoffklassen von POPs, an einem aussagekräftigen Kollektiv von acht Flechtenprobenpaaren von 1995 und 2014 analysiert.

Diese BDEs und PFASs wurden im Annexe II des LRTAP Protokoll (21.4.2019) ebenfalls aufgenommen und das Labor der Eurofins/GFA verfügte bereits über die nötige analytische Erfahrung mit diesen beiden neuen Stoffklassen von POPs.

Berichterstattung

Dieser Technische Bericht enthält summarisch alle relevanten Ergebnisse der 20-jährigen Erfolgskontrolle der POPs mittels dem Flechten-Biomonitoring.

Der Bericht ist in deutscher Sprache abgefasst. Allerdings sind die wichtigsten Grafiken in englischer Sprache angefertigt, damit diese direkt auch für die Arbeiten in den UNECE-Arbeitsgruppen und für eine nachfolgende Fachpublikation in einem wissenschaftlichen Journal verwendet werden können.

4. ***Datenevaluation und Auswertung***

Im Gegensatz zur Erstuntersuchung von 1995, mit der die räumlichen, standorts- und quellen-abhängigen Belastungsunterschiede mit verschiedenen POPs untersucht wurden, hat die Erfolgskontrolle von 2014 zum Ziel, die immissions-seitigen und zeitlichen Belastungsunterschiede zahlreicher POPs mit Hilfe des Flechtenbiomonitorings zu untersuchen und diese Belastungsreduktionen (Delta-Werte 2014-1995) auf der Stufe Biota soweit möglich mit denjenigen des Emissionsinventars (IIR) zu vergleichen.

Die sehr umfangreichen Messdaten der vorgesehenen Erfolgskontrolle von 2014 mit 100 Einzelsubstanzen aus sechs Stoffklassen von POPs mit zahlreichen weiteren Summenparametern sollen gemäss den folgenden Hauptkriterien analysiert und dokumentiert werden. Erneut werden in der Datenauswertung all jene POPs prioritär behandelt, welche im POPs-Protokoll der LRTAP Konvention und im Rahmen der Stockholm-Konvention reguliert sind. Diese neuen Zielsetzungen erfordern auch entsprechende Datenauswertungen, nämlich:

i - Analyse zur Nachweisbarkeit der einzelnen Parameter

- Welche zusätzlichen Messparameter (PAHs, OCPs, DL-PCBs und neue POPs) sind in Flechtenproben überhaupt nachweisbar?
- Vergleich der methodenbedingten Nachweisgrenzen mit den erzielten Konzentrationen in den Flechtenproben.
- Herausfiltern der in Flechtenproben quantitativ analysierbaren POPs.

Für PAHs, PCBs, OCPs HCHs und HCB ist dieser Nachweis der sicheren Messbarkeit bereits erbracht, aber für neue Substanzen (z.B. Cyclopenta(cd)pyren, Mirex, Chlordan, verschiedene Endosulfane) und Stoffklassen (BDE, PFOS, HBCD, HCBd) mussten mit Testproben erst eingehend untersucht werden.

ii - Vergleichende POPs-Analyse der Archiv- mit den aktuellen Flechtenproben - 1995 vs. 2014

Für alle relevanten Einzel-POPs und Summenparameter aller untersuchten Archivproben von 1995 und den aktuellen Proben und Untersuchungsstandorte von 2014 werden zuerst die absoluten und prozentualen Belastungsunterschiede (Delta-Werte 2014-1995) bestimmt. Darauf abgestützt erfolgt eine Priorisierung der aussagekräftigsten POPs für die verschiedenen Stoffklassen und Einzelsubstanzen.

iii - Kategorisierte Auswertung nach Standortklassen

Nachdem die kategorisierten Auswertungen der sechs Standortklassen (Grössere Städte (Kernzone), Kleinere Städte und Agglomeration, Industriestandorte, MFZ-Verkehr ausserhalb grosser Siedlungen, ländliche Standorte und kleinere Dörfer, Hintergrundbelastung) für die meisten POP-Stoffklassen sehr deutliche Belastungsunterschiede und sogar quellenbezogene Rückschlüsse erlaubten, sollen auch die Auswertungen zur Belastungsreduktion der POPs über 20 Jahre nach diesen Kategorien erfolgen. Dabei stehen die Substanzen der Stockholm-Konvention mit den besonders schädlichen POPs (dirty dozen), sowie Substanzen des POPs Protokoll der LRTAP Konvention erneut im Vordergrund.

iv - Vergleich der vergleichbaren POPs des Flechtenbiomonitorings mit den Belastungsreduktionen gemäss dem Emissionsinventar (IIR 2016)

Für die vergleichbaren Einzelsubstanzen und Summenparameter von POPs des Flechtenbiomonitorings und des Emissionsinventar: Switzerland's Informative Inventory Report 2016 IIR, erfolgt ein Vergleich der Veränderung der Akkumulationsbelastung dieser POPs in Flechten mit der Veränderung der Emissionsbelastung im selben Zeitraum von 1995 bis 2014.

v - Qualitätskontrolle

Anhand von mindestens drei Doppelbestimmungen von Standorten mit genügend Probenmaterial wurde zusätzlich die Schwankungsbreite der Biomonitoringmethode für alle POPs-Stoffklassen und Einzelsubstanzen untersucht und mit den Variabilitäten der chemischen Analysenkette verglichen.

Im Rahmen der allgemeinen Qualitätssicherung wurde auch vorhandenes Referenzmaterial verwendet (z.B. BCR 589 - cod liver oil; für PAHs und IAEA 1400C für Pestizide, PCBs). Auch kamen bei allen Analysenmethoden ¹³C-markierte Standards der zu messenden Substanzen zum Einsatz, was die Qualität der Analysen zusätzlich entscheidend verbessert.

Zudem wird überständiges Probenmaterial für allfällige Zusatzanalysen (Qualitätssicherung, Folgeanalysen und spätere Erfolgskontrollen) tiefgefroren aufbewahrt (Probenbanking).

5. Ergebnisse zur Veränderung der POP-Belastung der letzten 20 Jahre (1995 - 2014)

5.1. Mittlere Belastungsabnahme der POPs über 20 Jahre

Alle nachfolgend gezeigten Ergebnisse zur Belastungsänderung der Luft mit POPs in den letzten 20 Jahren zwischen 1995 und 2014, welche mittels dem Flechtenbiomonitoring erfolgten, gründen auf dem paarweisen Vergleich von besonders ausgewählten Flechtenprobenpaaren an 15 von ursprünglich 34 Standorten (Tab. 1, Abb. 1) in der Schweiz. Diese Untersuchungsstandorte wurden 1995 im Rahmen der POP-Studie von 1995 erstmals untersucht (Herzig & Bieri, 2002: Bestimmung persistenter organischer Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz. UMWELT-MATERIALIEN NR. 146 Luft).

Weil im 20-jährigen Zeitverlauf grosse analytische Fortschritte erzielt wurden, welche sich heute u.a. mit wesentlich tieferen Nachweisgrenzen zeigen, wurden zur bestmöglichen Qualitätssicherung alle POP-Analysen mittels Probenpaaren, bestehend aus den noch vorhandenen Archivproben von 1995 und neuen, rezenten Proben vom selben Standort von 2014 mit den höchstaflösenden HR-GC-MS-Analysen und denselben Gerätekalibrationen im Spurenanalytiklabor der Eurofins-GfA in Hamburg ausgeführt. Zur Berechnung der relativen Belastungsabnahme der POPs in Flechten in Prozent im Zeitraum zwischen 1995 und 2014 wurden alle Messwerte in der vom Labor gegebenen Werten verwendet. Die Berechnung der relativen Belastungsabnahme (%-Delta-Werte 1995-2014, bzw. %Red. 1995-2015) erfolgte generell nach der folgenden Formel:

relative Belastungsabnahme = $(\text{Wert 1995} - \text{Wert 2014} / \text{Wert 1995}) * 100$.

Für Messwerte, welche unter der Nachweisgrenze lagen (< LOD), wurden die tatsächlich gemessenen Werte verwendet, wie in Tab. 4 im Anhang erläutert und diese nicht durch die LOD-Werte ersetzt. Dieses konservative Verfahren erfolgte im Wissen, dass der tatsächliche Messwert sogar noch kleiner war als die Bestimmungsgrenze (LOD). Damit konnten diese prozentualen Belastungsunterschiede für alle POPs berechnet werden. In einem ersten Schritt werden nachfolgend die Ergebnisse der Mittleren Belastungsveränderung der POP-Substanzen, getrennt nach den Stoffklassen dargestellt, welche sich aus dem Vergleich der Mittelwerte und der Streuung der 15 Vergleichsprobenpaare ergibt.

5.1.1 Polychlorierte Dioxine- & Furane (PCDD/PCDFs) - Mittlere Belastungsabnahme

Die Tabelle 5 zeigt die mittlere Belastungsabnahme der p-Dioxine- & Furane (PCDD/DFs) und PCBs über alle 15 Probenpaare von 1995 und 2014. Aufgrund der sehr beschränkten Flechtenprobenmengen der Archivproben von 1995 konnten wenige Proben nicht auf alle POPs analysiert werden.

POP-Species	Mean 1995	SD 1995	N 1995	Mean 2014	SD 2014	N 2014	%Red 1995 -2014	Unit
Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDFs)							1995 = 100%	[DW]
∑ TetraCDD	23.78	17.5	14	6.63	4.1	17	72.1	pg/g
∑ PentaCDD	32.42	23	14	8.39	5.8	17	74.1	pg/g
∑ HexaCDD	47.84	37.3	14	11.03	7.1	17	76.9	pg/g
∑ HeptaCDD	78.66	52.2	14	19.33	15.8	17	75.4	pg/g
∑ Tetra- bis OctaCDD	378	223	14	96.99	71.6	17	74.3	pg/g
∑ TetraCDF	119	96	14	34.44	18	17	71.1	pg/g
∑ PentaCDF	92.87	93.2	14	21.86	17.8	17	76.5	pg/g
∑ HexaCDF	57.23	63.2	14	10.95	10.2	17	80.9	pg/g
∑ HeptaCDF	36.12	37.1	14	7.9	8.5	17	78.1	pg/g
OctaCDF	19.7	15.7	14	5.2	5.9	17	73.6	pg/g
∑ Tetra- OctaCDF	325	291	14	80.34	55.4	17	75.3	pg/g
∑ Tetra- OctaCDD/F	703	497	14	177	119	17	74.8	pg/g
2,3,7,8-TetraCDD (Seveso-Dioxin)	0.61	0.7	14	0.17	0.1	17	73	pg/g
1,2,3,7,8-PentaCDD	2.05	2.1	14	0.47	0.4	17	77.3	pg/g
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	1.95	1.8	14	0.45	0.3	17	76.7	pg/g
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	3.39	2.9	14	0.78	0.5	17	76.9	pg/g
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	2.35	1.8	14	0.55	0.4	17	76.4	pg/g
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	38.27	26.3	14	9.64	8.7	17	74.8	pg/g
OctaCDD	195	106	14	51.63	46.7	17	73.5	pg/g
2,3,7,8-TetraCDF	5.34	3.5	14	1.76	1	17	67	pg/g
1,2,3,7,8-PentaCDF	4.74	5.5	14	1.11	1.1	17	76.5	pg/g
2,3,4,7,8-PentaCDF	5.4	5	14	1.28	1	17	76.3	pg/g
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	5.64	6.3	14	1.19	1.1	17	78.9	pg/g
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	6.19	7.3	14	1.22	1.3	17	80.3	pg/g
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	1.2	1.3	14	0.33	0.2	17	72.7	pg/g
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	6.64	7.6	14	1.13	1.2	17	83	pg/g
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	25.55	27.7	14	5.25	5.8	17	79.5	pg/g
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	2.07	2	14	0.54	0.7	17	73.7	pg/g
OctaCDF	19.7	15.7	14	5.2	5.9	17	73.6	pg/g
I-TEQ (NATO/CCMS) incl. LOD	8.72	8.2	14	2.05	1.5	17	76.5	pg/g
WHO(2005)-PCDD/F TEQ incl. LOD	8.42	8.1	14	1.96	1.5	17	76.7	pg/g
Dioxin-ähnliche Polychlorierte Biphenyle (DL-PCBs)								
PCB 77	518	1132	14	329	802	17	36.5	ng/g
PCB 81	19.07	48.2	14	11.36	30.6	17	40.4	ng/g
PCB 126	52.87	46	14	31.85	43.7	17	39.8	ng/g
PCB 169	10.11	3.1	14	5.41	2.1	17	46.5	ng/g
PCB 105	2543	4661	14	1473	3384	17	42.1	ng/g
PCB 114	150	275	14	79	173	17	47.7	ng/g
PCB 118	5138	8091	14	2649	5203	17	48.4	ng/g
PCB 123	84	172	14	47.4	113.2	17	43.7	ng/g
PCB 156	730	1026	14	441	959	17	39.5	ng/g
PCB 157	157	236	14	102	235	17	35.2	ng/g
PCB 167	322	394	14	190	367	17	41.1	ng/g
PCB 189	74.33	94.2	14	45.76	95.8	17	38.4	ng/g
WHO(2005)-PCB TEQ incl. LOD	5.92	5.2	14	3.53	4.8	17	40.3	ng/g
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ incl. LOD	14.28	10.3	14	5.55	5.5	17	61.1	ng/g
Nicht-Dioxin-ähnliche Polychlorierte Biphenyle (NDL-PCBs)								
PCB 28	5.31	14.2	14	2.23	5.6	17	58	ng/g
PCB 52	3.36	6.6	14	1.41	2.4	17	57.9	ng/g
PCB 101	5.08	7	14	2.19	3.2	17	56.9	ng/g
PCB 138	6.71	7.9	14	3.29	5.6	17	50.9	ng/g
PCB 153	6.51	7.2	14	3.04	4.6	17	53.3	ng/g
PCB 180	3.76	4.2	14	2.07	3.6	17	45	ng/g
∑ 6 NDL-PCB incl. LOD	30.72	44.2	14	14.21	24.8	17	53.7	ng/g
∑ 7 Indicator-PCB incl. LOD	35.88	52.3	14	16.9	30.1	17	52.9	ng/g

Tab. 5 p-Dioxine- und Furane PCDD/DFs sowie DL und NDL-PCBs:

Mittlere Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014.

Daraus resultiert eine statistisch nicht relevante, geringe Abweichung im Stichprobenumfang von 1995 (13-15) im Vergleich zur Stichprobe von 2014, welche noch 2-3 Verifikationsproben beinhaltet.

Im Mittel aller 30 individuellen p-Dioxin- und Furan-Kongenere und Summenwerte ergibt sich eine 76%-Belastungsabnahme bezogen auf die Mittelwerte. Die Belastungsverminderung des besonders giftigen Seveso-Dioxins 2,3,7,8-TetraCDD beträgt 73% und jene der PCDD/DF-Toxizitäts-Äquivalenzwerte TEQ (NATO/CCMS 2005) ebenfalls hohe 77%. Die stärkste Belastungsreduktion von 83% zeigt 2,3,4,6,7,8-HexaCDF, die geringste mit 67% für 2,3,7,8-TetraCDF.

Die teilweise hohen Streuungen (SD₁₉₉₅) für Einzelkongenere der Erstuntersuchung von 1995 belegen die damals sehr hohen Belastungsstärken und Belastungsunterschiede mit POPs der sechs unterschiedlichen Belastungskategorien von Untersuchungsstandorten (Stadt- bis Hintergrundstandorte), welche in Einzelfällen sogar auf Extremwerten an einem Untersuchungsstandort beruhen. Diese dürfen nicht als Messungenauigkeiten interpretiert werden. Der Vergleich mit den entsprechenden rezenten Analysen von 2014 belegt dann auch deutlich, dass sich sowohl die Belastungsstärke wie auch die Streuungsmasse wesentlich verringert haben (Abb. 5), beides Zeichen einer deutlichen Entlastung mit POPs.

5.1.2 Polychlorierte Biphenyle - Mittlere Belastungsabnahme

Dioxin-like PCBs (DL-PCBs)

Für die DL-PCBs beträgt die mittlere Belastungsabnahme aller 12 analysierten PCBs 42%, dies über alle Probenpaare im 20-jährigen Zeitraum zwischen 1995 und 2014 (Tab. 5). Die stärkste Belastungsreduktion aller DL-PCBs zeigt PCB 118, die geringste PCB 157.

Damit fällt die Belastungsreduktion für DL-PCBs im Vergleich mit den p-Dioxinen und Furanen deutlich geringer aus. Der DL-PCB-Toxizitäts-Äquivalenzwert TEQ (WHO 2005) beträgt hingegen 61%.

Nicht Dioxin-like PCBs (NDL-PCBs)

Für die normalen, bzw. die NDL-PCBs beträgt die mittlere Belastungsabnahme der sechs analysierten PCBs 28,52,101,138,153 und 180 insgesamt 54%, dies über alle 15 Probenpaare zwischen 1995 und 2014 (Tab. 5).

Die stärkste Belastungsreduktion aller NDL-PCBs zeigt PCB 28 mit 58%, die geringste PCB 180 mit 45%.

Damit fällt auch die Belastungsreduktion für NDL-PCBs im Vergleich mit den p-Dioxinen und Furanen geringer aus. Der Summenwert der sechs NDL-PCBs zeigt ebenfalls eine Belastungsabnahme von 54%.

5.1.3 Organochlorpestizide (OCPs) - Mittlere Belastungsabnahme

Für alle 30 Organochlorpestizide beträgt die mittlere Belastungsabnahme 66%, über alle Probenpaare zwischen 1995 und 2014 (Tab. 6).

Die mit Abstand stärkste Belastungsreduktion aller OCPs zeigt Lindan (gamma-HCH) mit 92%, gefolgt von beta-Endosulfan mit 85% und die mit grossem Abstand geringste Belastungsminderung für Hexachlorbenzol (HCB) mit nur 5%.

POP-Species	Mean 1995	SD 1995	N 1995	Mean 2014	SD 2014	N 2014	%Red 1995 -2014	Unit
Organochlor-Pestizide (OCPs)							1995 = 100%	[DW]
Pentachlorbenzol	1.1	1.7	13	0.46	0.5	17	58	ng/g
Hexachlorbenzol (HCB)	1.3	0.8	13	1.23	1.6	17	5	ng/g
alpha-HCH	1.42	0.6	13	0.29	0.2	17	79.2	ng/g
beta-HCH,	0.88	1.7	13	0.25	0.3	17	71.3	ng/g
gamma-HCH (Lindan)	12.74	7.1	13	0.95	0.6	17	92.6	ng/g
delta-HCH	1.46	3.7	13	0.22	0.2	17	84.7	ng/g
o,p'-DDT	3.8	6.6	13	0.94	1	17	75.4	ng/g
p,p'-DDT	17.63	36.5	13	4.42	7	17	74.9	ng/g
o,p'-DDE	0.92	2.3	13	0.28	0.9	17	69.7	ng/g
p,p'-DDE	2.68	3.2	13	1.01	0.9	17	62.2	ng/g
o,p'-DDD	0.69	0.9	13	0.16	0.2	17	76.5	ng/g
p,p'-DDD	2.6	5.6	13	0.47	0.6	17	82.1	ng/g
Aldrin	0.14	0.2	13	0.06	0	17	61.7	ng/g
Dieldrin	1.19	0.6	13	0.35	0.2	17	70.7	ng/g
Endrin	0.30	0.1	13	0.14	0.1	17	53.5	ng/g
Toxaphen Parlar 26	0.50	0.2	13	0.23	0.1	17	53.1	ng/g
Toxaphen Parlar 50	0.52	0.2	13	0.24	0.1	17	52.7	ng/g
Toxaphen Parlar 62	1.19	0.7	13	0.46	0.2	17	61.3	ng/g
Heptachlor	0.10	0	13	0.05	0	17	53.5	ng/g
Mirex	0.11	0.1	13	0.05	0	17	59.2	ng/g
cis-Chlordan	0.22	0.2	13	0.07	0	17	67.6	ng/g
trans-Chlordan	0.21	0.2	13	0.06	0	17	72.6	ng/g
oxy-Chlordan	0.50	0.2	13	0.23	0.1	17	53.1	ng/g
trans-Nonachlor	0.23	0.1	13	0.09	0	17	62	ng/g
Heptachlorepoxyd, cis-	0.25	0.1	13	0.08	0	17	69.3	ng/g
Heptachlorepoxyd, trans-	0.30	0.1	13	0.14	0.1	17	53.5	ng/g
Octachlorstyrol	0.05	0	13	0.03	0	17	51.8	ng/g
alpha-Endosulfan	1.15	0.8	13	0.24	0.1	17	78.8	ng/g
beta-Endosulfan	2.07	1.6	13	0.32	0.2	17	84.7	ng/g
Endosulfan-sulfate	9.95	5.6	13	2.46	2.4	17	75.2	ng/g

**Tab. 6 Organochlorpestizide:
Mittlere Belastungsabnahme
zwischen 1995 und 2014.**

Alle op'- und pp'-DDT, DDD und DDE's zeigen ebenfalls eine bedeutende mittlere Belastungsreduktion von 62-82%. Das wichtigste pp'-DDT zeigt eine Belastungsreduktion von hohen 75%.

5.1.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) - Mittlere Belastungsabnahme

Tab. 7 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs): Mittlere Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014.

k: canzerogen
k?: wahrscheinlich canzerogen
m: mutagen
m?: wahrscheinlich mutagen
wirkend

Quelle: IRAC Scientific Publication
161, Capter 7

Für alle 34 PAHs, davon 27 Einzel-PAHs und 7 Summen-PAHs, zeigt sich im 20-jährigen Zeitraum von 1995 bis 2014 über alle 15 Probenpaare eine mittlere Belastungsabnahme von 56% (Tab. 7).

Die stärkste Belastungsreduktion aller Einzel-PAHs zeigt das hoch flüchtige Naphthalin mit 71%, gefolgt von Benzo(ghi)fluoranthen mit 66% und Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophen mit 63% und der PAH-Leitsubstanz Benzo(a)pyren mit 57%.

POP-Species		Mean 1995	SD 1995	N 1995	Mean 2014	SD 2014	N 2014	%Red 1995 -2014	Unit
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)								1995 = 100%	[DW]
Naphthalin	k?	103	83.7	15	29.92	12.5	18	70.8	ng/g
Acenaphthylen	m?	11.83	10.4	15	4.54	2.8	18	61.6	ng/g
Acenaphthen	m?	12.54	8.2	15	5.66	3.2	18	54.9	ng/g
Fluoren		47.19	21	15	19.43	7.8	18	58.8	ng/g
Phenanthren	k,m?	362	191	15	152	82.4	18	58	ng/g
Anthracen	k	20.68	19.3	15	7.78	7.9	18	62.3	ng/g
Fluoranthen	k?,m	406	278	15	153	103.3	18	62.3	ng/g
Pyren	m?,k?	256	184	15	99.53	76.9	18	61.1	ng/g
Benzo(a)anthracen	k,m	51.42	66.4	15	21.55	32	18	58.1	ng/g
Chrysen/Triphenylen		159	137	15	64.41	61.8	17	59.5	ng/g
Benzo[b+j+k]fluoranthen	k,m	192	183	15	75.22	80.4	18	60.9	ng/g
Benzo(a)pyren	k,m	73.43	86.2	15	32	38.9	18	56.8	ng/g
Dibenz(a,h)anthracen	k,m	17.23	20.1	15	7.11	8.3	18	58.7	ng/g
Indeno(1,2,3-cd)pyren	k	74.61	79.4	14	32.55	34.4	18	56.4	ng/g
Benzo(ghi)perylene	m	102	122	15	49.22	59.9	18	51.6	ng/g
∑16 EPA-PAH excl. LOD		1835	1221	15	737	562	18	59.8	ng/g
∑16 EPA-PAHs incl. LOD		1874	1213	15	750	555	18	60	ng/g
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophen		20.52	25.6	14	7.52	8.8	18	63.3	ng/g
Benzo(c)phenanthren	k,m	12.61	11.4	14	5.1	4.9	18	59.5	ng/g
Benzo(ghi)fluoranthen		31.97	36.6	15	10.78	8.9	18	66.3	ng/g
Cyclopenta(cd)pyren		21.27	26.5	14	10.15	12	18	52.3	ng/g
5-Methylchrysen		0.9	1.1	14	0.37	0.4	18	59.1	ng/g
Benzo(e)pyren	k?,m	78.2	76.4	15	33.33	35.1	18	57.4	ng/g
Anthanthren		13.83	18	15	7.03	7.8	18	49.1	ng/g
Coronen	k?, m	51.91	77.6	15	20.92	33.3	17	59.7	ng/g
Dibenzo(a,e)pyren		15.68	17.2	14	7.56	7.9	17	51.8	ng/g
Dibenzo(a,i)pyren		7.5	10.7	14	3.6	4.3	17	52	ng/g
Dibenzo(a,h)pyren	k,m	2.29	2.8	14	1.36	1	17	40.6	ng/g
Dibenzo(a,l)pyren	k,m	2.17	2.3	14	2.81	5.9	17	-29.5	ng/g
∑20 EPA-PAHs incl. LOD		1966	1298	15	791	596	18	59.8	ng/g
∑LV-PAHs (S9) incl. LOD		1219	650	15	472	274	18	61.3	ng/g
∑HV-PAHs (S11) incl. LOD		633	657	15	278	304	18	56	ng/g
∑16 mutagenic PAHs incl. LOD		1846	1338	15	763	603	18	58.7	ng/g
∑14 carcinogenic PAHs incl. LOD		1945	1317	15	791	611	18	59.3	ng/g
∑11 muta/carc. PAHs incl. LOD		1650	1162	15	671	516	18	59.3	ng/g

Eher geringe Belastungsminderungen zeigen Anthanthren mit 49% und die vier analysierten Dibenzo(a,e-h)pyrene mit 41-52%.

Als einziges PAH weist das Dibenzo(a,l)pyren im 20-jährigen Zeitabstand zwischen 1995 und 2014 sogar eine Belastungszunahme von 30% auf.

Diese Substanz hat sich im «Monitoring flankierende Massnahmen Umwelt (MFM-U)» des BAFU als Indikator für den «leichten Güterverkehr auf der Strasse» herausgestellt (Herzig et al. 2007, S. 118ff).

Bezogen auf die PAH-Summenparameter ergibt sich eine mittlere Belastungsabnahme von 56 - 63%.

Besonders erfreulich sind die starken Belastungsabnahmen der PAH-Summenparameter mit mutagenen und/oder canzerogenen Einzel-PAHs:

PAH-Summenparameter	Belastungsabnahme 1995-2014 in %
Σ 16 mutagene PAHs	58.7%
Σ 14 canzerogene PAHs	59.3%
Σ 11 mutagene & canzerogene PAHs	59.3

Dieser Summenparameter der Σ 11 mutagenen & canzerogenen PAHs erwiesen sich im «Monitoring flankierende Massnahmen Umwelt» als geeigneter Indikator für den «Schweren Güterverkehr auf der Strasse» (Herzig et al. 2007, S. 92ff).

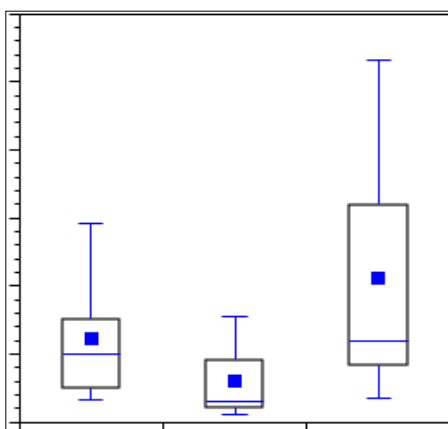
Die Box & Whisker Plots vergleichen für beide Datenkollektive 1995 und 2014 je deren Median- und Mittelwerte sowie auch 25%- und 75%-Perzentilwerte der Boxes und von 10%- und 90%-Perzentilwerten der Whiskers, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist.

5.2. Reduktion der POP-Belastung und Streubreite über 20 Jahre

In einem zweiten Schritt wird die Änderung der POP-Belastung zwischen 1995 und 2014 anhand von Box & Whisker Plots untersucht (Abb. 2).

Diese ermöglichen verfeinerte Analysen zur zeitlichen Veränderung der Belastungshöhe und der Streubreiten beider Datenkollektive der POP-Belastung im Zeitraum von 1995 bis 2015.

Abb. 2 Analyse der Streubreite mittels Box & Whisker Plots.



Legende zu Box & Whisker Plots der Streubreite

Whiskers: top & bottom: 10. & 90. Perzentile

Box: top & bottom: 25. & 75. Perzentile

Quadrat: Mittelwert
feine Linie: Median

Software: DeltaGraph 5.5.2

5.2.1 Polychlorierte Dioxine- & Furane (PCDD/PCDFs) - Belastungsabnahme & Streubreite

Nachdem bereits der reine Mittelwertvergleich beider Flechtenprobenkollektive von 1995 und 2014 eine 70-80%ige Reduktion der PCDD/DF-Belastung ergeben hat, so zeigen jetzt die verfeinerten Box & Whisker Plots sehr deutlich auf, dass sich sowohl das Belastungsausmass wie auch die Streubreiten der beiden Kollektive für 2014, im Vergleich zu den Ausgangswerten von 1995 sehr stark verringert haben.

Die Abbildung 3a zeigt die Belastungsreduktion für das Seveso-Dioxin: 2,3,7,8-TetraCDD und Abb. 3b für die TEQ-Dioxin-Aequivalenzwerte (WHO2005).

In diesen beiden Box & Whisker Plots verringern sich zwischen 1995 und 2014 sowohl die Mittel- und Medianwerte, die 25. und 75.-Perzentilwerte der Boxes wie auch die 10. und 90.-Perzentilwerte der Whiskers je sehr deutlich, was die drastische Belastungsreduktion der beiden Dioxinwerte gut veranschaulicht.

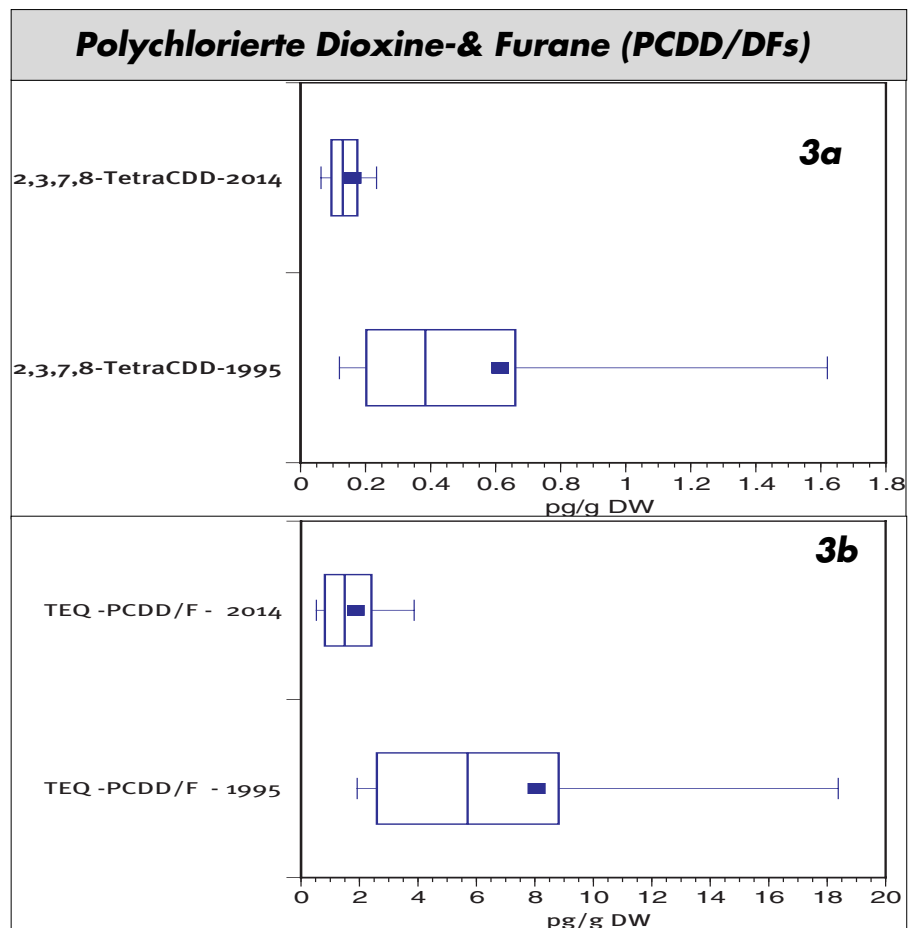


Abb. 3 Analyse der Belastungsreduktion und Streubreite mittels Box & Whisker Plots.

3a) 2,3,7,8-TetraCDD (Seveso-Dioxin);
TEF-Faktor 1.0 (WHO 2005)

3b) TEQ (WHO 2005);
Toxizitäts-Aequivalenzwert

Alle nachfolgenden Box & Whisker Plots sind in derselben Darstellungsweise aufgebaut. Unten wird jeweils die Belastung der Archivprobe von 1995 angeordnet und darüber jene der entsprechenden Flechtenproben von 2014.

In Abbildung 4 sind alle 30 Einzelsubstanzen und Summenparameter der p-Dioxine und Furane in aufsteigender Konzentration als Box & Whisker Plots dargestellt.

Abb. 4 Analyse der Belastungsreduktion und Streubreite mittels Box & Whisker Plots.

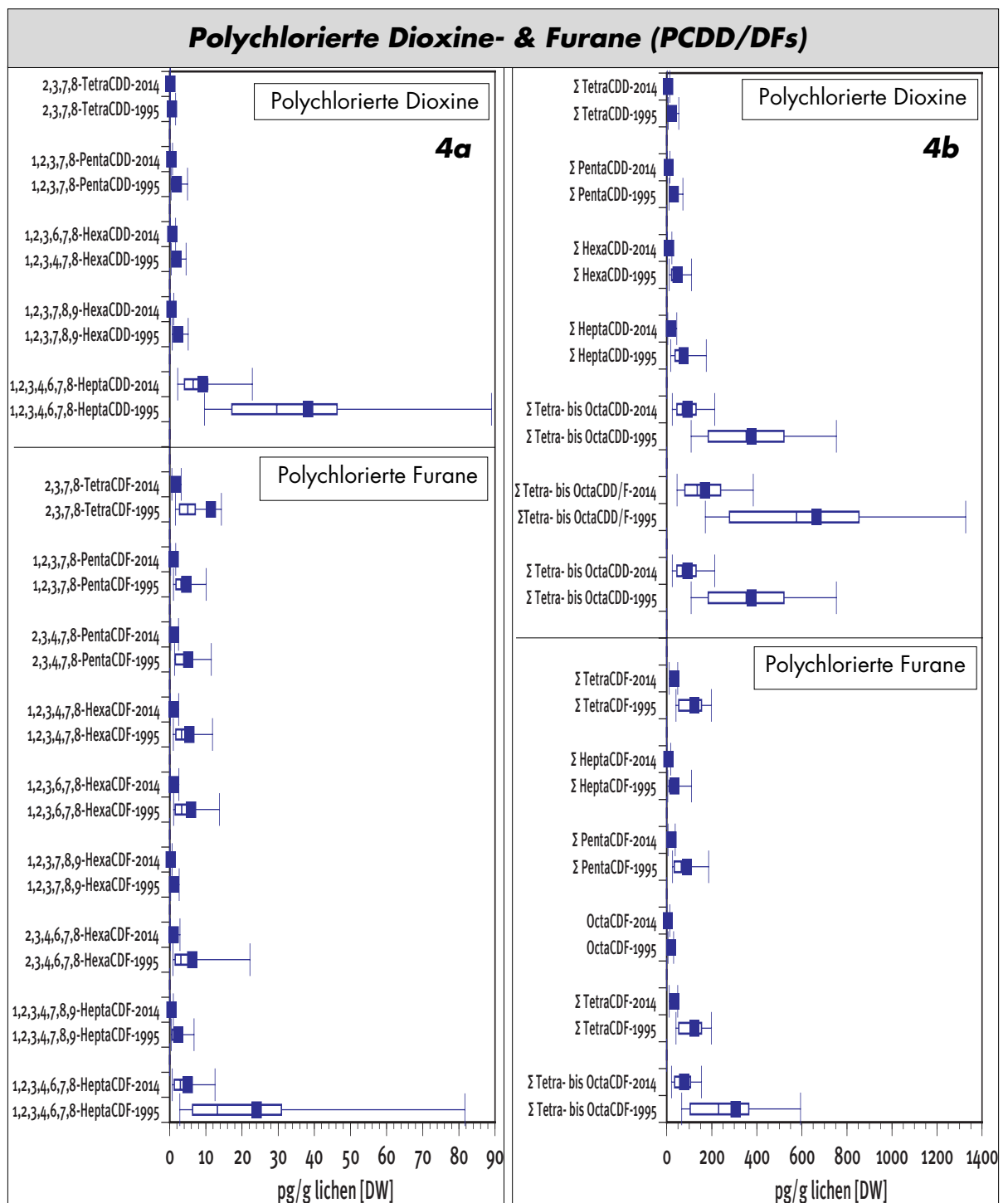
a) p-Dioxin- und Furan-Einzelsubstanzen

b) p-Dioxin- und Furan-Summenparameter

Bei den Einzelsubstanzen von Abb. 4a zeigt das 1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD sowohl die grösste Belastung als auch Belastungsminderung bei den PCDDs. Bei den PCDFs zeigt 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF sowohl die stärkste Belastung als auch Minderungen.

Bei den höher konzentrierten Summenparametern von PCDDs von Abb. 4b sind es die Σ Tetra- bis OctaCDDs und bei den Furanen die Σ Tetra- bis OctaCDFs, welche diese Stärksbelastungen als auch stärkste Belastungsminderung zeigen.

Insgesamt zeigt sich in Abbildung 4 eine massive Belastungsreduktion der p-Dioxine und Furane seit der Erstuntersuchung vor 20 Jahren.



5.2.2 Polychlorierte Biphenyle DL-PCBs und NDL-PCBs - Belastungsabnahme & Streubreite

DL-PCBs

In Abbildung 5 sind alle Dioxin-like PCBs in aufsteigender Konzentration als Box & Whisker Plots dargestellt.

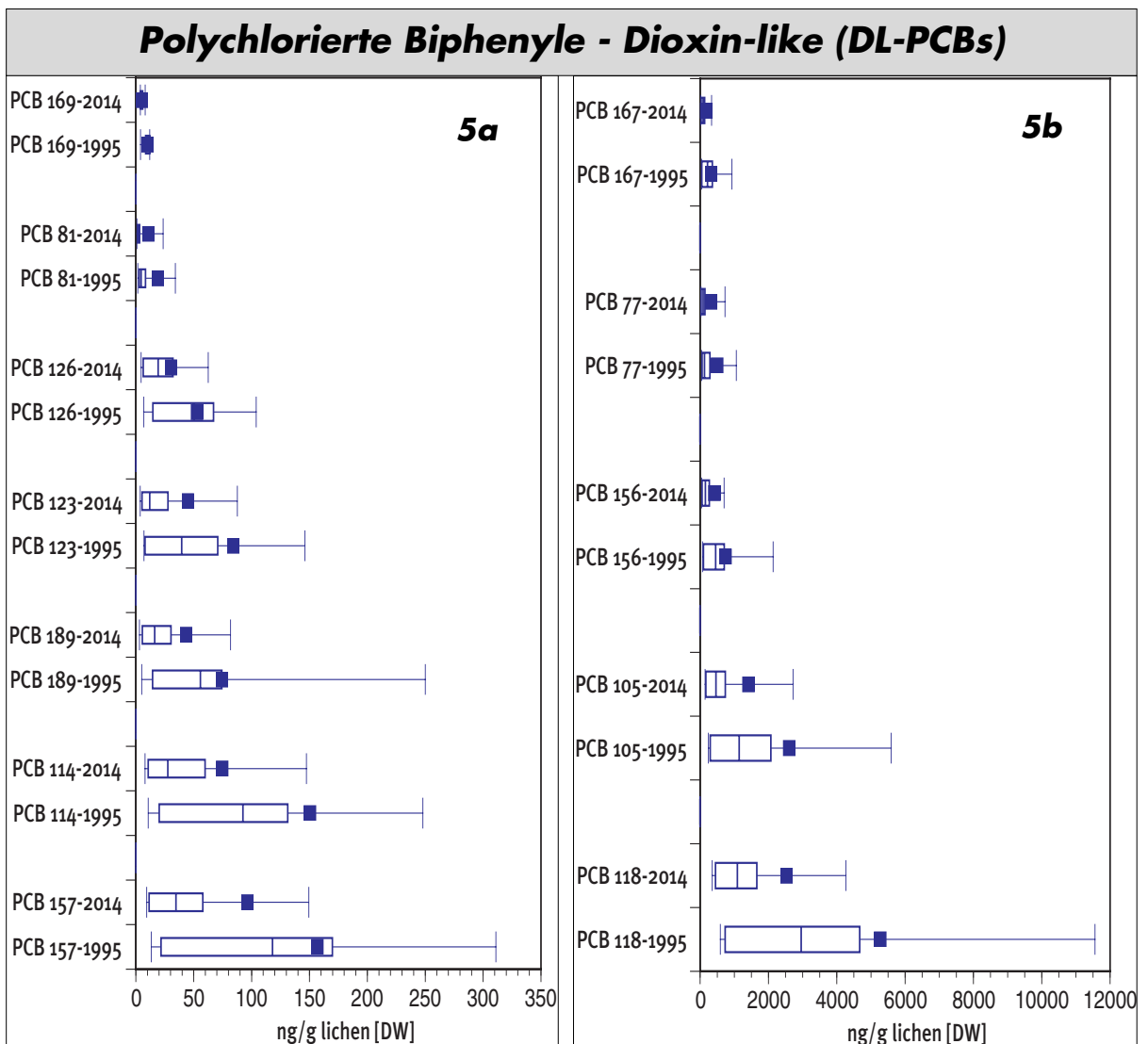
Bei den geringer konzentrierten DL-PCBs von Abb. 5a zeigen das PCB 157 die grösste Belastungen- und Belastungsminderung, gefolgt von PCB 114 und PCB 189.

Bei den höher konzentrierten DL-PCBs von Abb. 5b zeigen das PCB 118, gefolgt von PCB 105 die höchsten Konzentrationen.

Abb. 5 Analyse der Belastungsreduktion und Streubreite mittels Box & Whisker Plots.

- a) **niedrig konzentrierte DL-PCBs**
- b) **höher konzentrierte DL-PCBs**

Insgesamt zeigt sich für die DL-PCBs in Abbildung 5 die sehr deutliche Belastungsreduktion seit der Erstuntersuchung vor 20 Jahren.



NDL-PCBs

Für die nicht Dioxin-like PCBs zeigt Abbildung 6 alle sechs PCBs und die entsprechenden Summenparameter in aufsteigender Konzentration als Box & Whisker Plots dargestellt.

Bei den geringer konzentrierten Kongeneren von NDL-PCBs von Abb. 6a zeigen das PCB 153 die grösste Belastung und Belastungsminderung, gefolgt von PCB 138 und PCB 101.

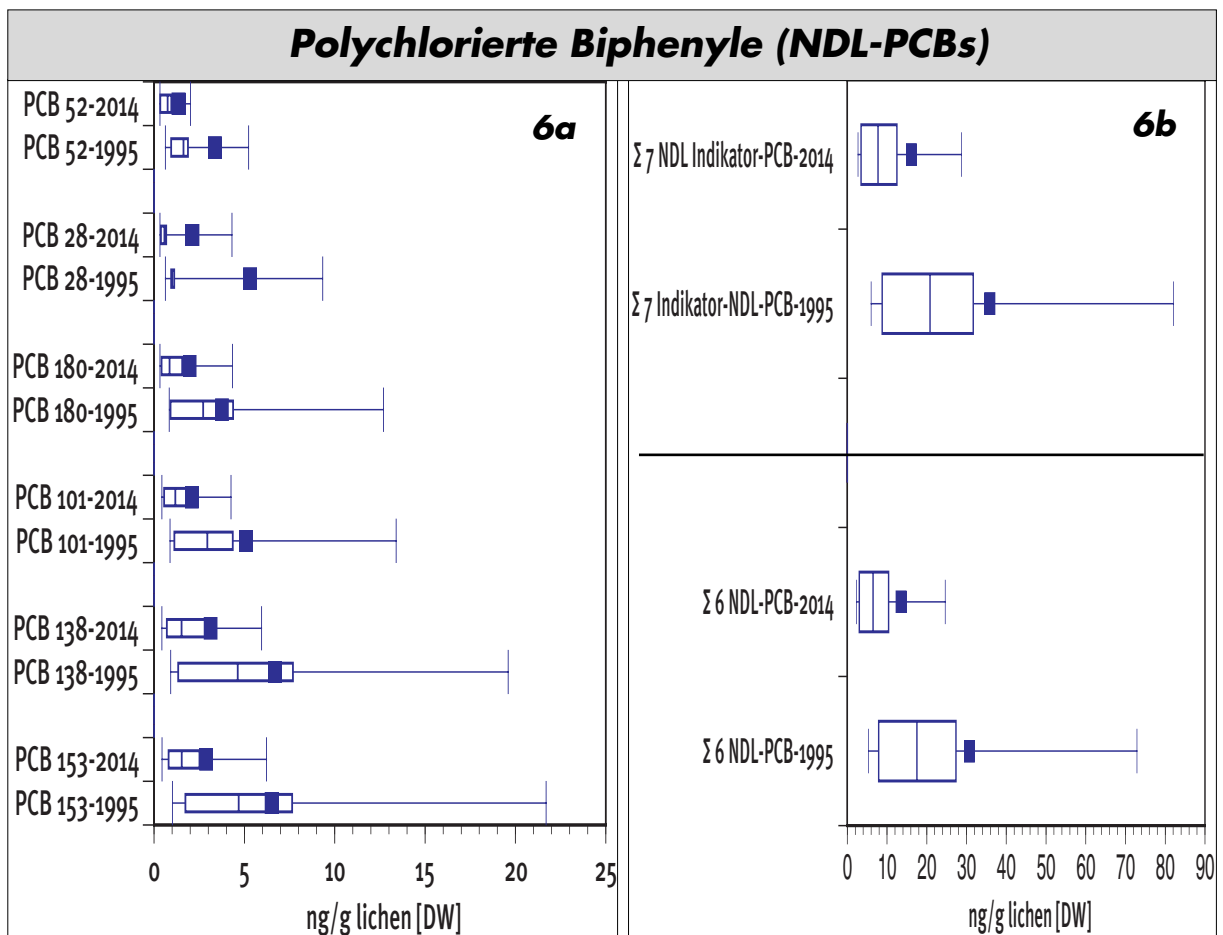
Abb. 6 Analyse der Belastungsreduktion und Streubreite mittels Box & Whisker Plots.

a) alle sechs NDL-PCBs

b) Summenwert der sechs NDL-PCBs

Abbildung 6b zeigt die höher konzentrierten Summenparameter von NDL-PCBs; $\Sigma 6$ NDL-PCBs und 7 Indikator NDL-PCBs.

Insgesamt zeigt sich für die DL-PCBs in Abbildung 6 die sehr deutliche Belastungsreduktion seit der Erstuntersuchung vor 20 Jahren.



5.2.3 Organochlorpestizide (OCPs) - Belastungsabnahme & Streubreite

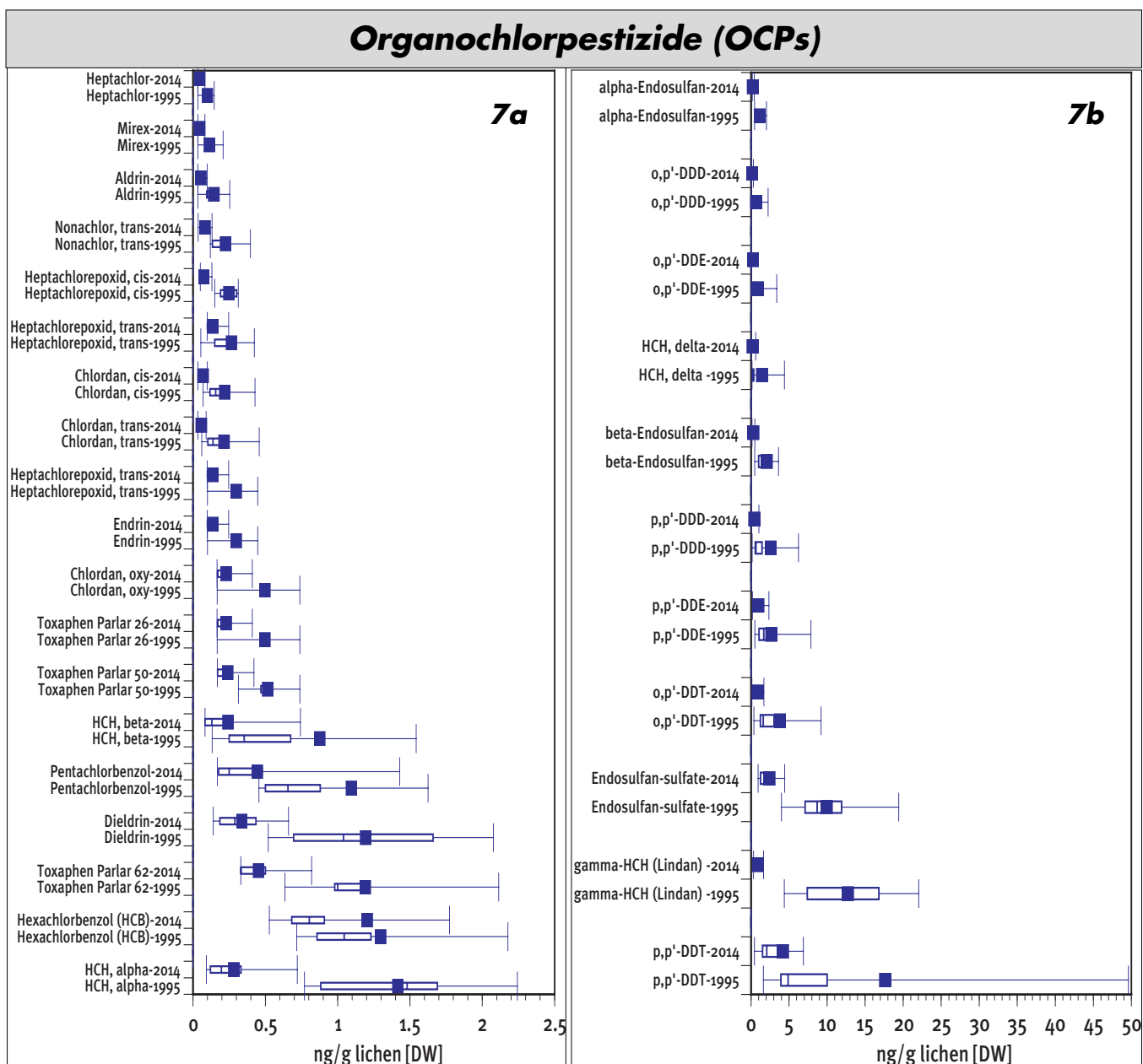
In Abbildung 7 sind alle Organochlorpestizide (OCPs) in aufsteigender Konzentration als Box & Whisker Plots dargestellt.

Bei den geringer konzentrierten OCPs von Abb. 7a zeigen das alpha-HCH, gefolgt von Hexachlorbenzol, Dieldrin, Pentachlorbenzol und beta-HCH die grössten Belastungen und Belastungsminderungen. Bei den höher konzentrierten OCPs von Abb. 7b zeigen das p,p'-DDT, gefolgt von Lindan (gamma-HCH) und Endosulfan-Sulfat, o,p'-DDT und o,p'-DDE die höchsten Konzentrationen und Konzentrationsverminderungen. Der extrem hohe 90.-Perzentilwert von p,p'-DDT von 1995 wurde am Standort des ehemaligen Leichenhauses in St. Gallen gemessen, wo bis in die 60-er Jahre DDT verwendet wurde. Diese Extrembelastung hat sich bis 2014 deutlich vermindert.

Insgesamt zeigt sich für die allermeisten Organochlorpestizide eine sehr deutliche Belastungsreduktion seit der Erstuntersuchung vor 20 Jahren.

Abb. 7 Analyse der Belastungsreduktion und Streubreite der Organochlorpestizide (OCPs) mittels Box & Whisker Plots.

- a) geringer konzentrierte OCPs
- b) höher konzentrierte OCPs



5.2.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) - Belastungsabnahme und Streubreite

Abbildung 8 zeigt die Belastungsverminderungen aller PAH-Summenparameter in aufsteigender Konzentration als Box & Whisker Plots.

Bezogen auf die Mittelwerte der PAH-Summenparameter ergibt sich eine Belastungsabnahme von 56 - 63%.

Besonders erfreulich sind die starken Belastungsabnahmen der PAH-Summenparameter mit mutagenen und/oder canzerogenen Einzel-PAHs:

PAH-Summenparameter	Belastungsabnahme in %
Σ 16 mutagene PAHs	58.7
Σ 14 cancerogene PAHs	59.3
Σ 11 muta. & cancerogene PAHs	59.3

Dieser Summenparameter der Σ 11 muta.-&carc. PAHs erwies sich im «Monitoring flankierende Massnahmen Umwelt (MFM-U)» als geeigneter Indikator für den «Schweren Güterverkehr auf der Strasse» (Herzig et al. 2007, S. 92ff).

Abb. 8 Analyse der Belastungsreduktion und Streubreite der Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs) mittels Box & Whisker Plots.

PAH-Einzelparameter:

- leichter flüchtige PAHs (Σ LV-PAHs)
- schwerflüchtige PAHs (Σ HV-PAHs)
- Σ 11 muta- & carcinogene PAHs
- Σ 16 mutagene PAHs
- Σ 16 EPA-PAHs (EPA 8100)
- Σ 20 PAHs

Bemerkung:

Σ LV-PAHs: arithmetische Summe der leichter flüchtigen PAHs: Naphthalin, Acenaphylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren und Chrysen

Σ HV-PAHs: arithmetische Summe der schwerer flüchtigen PAHs: Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(e)pyren, Benzo(a)pyren, Perylen, Indeno(123-cd)pyren, Dibenzo(ah)anthracen, Benzo(ghi)perylen, Anthanthren und Coronen.

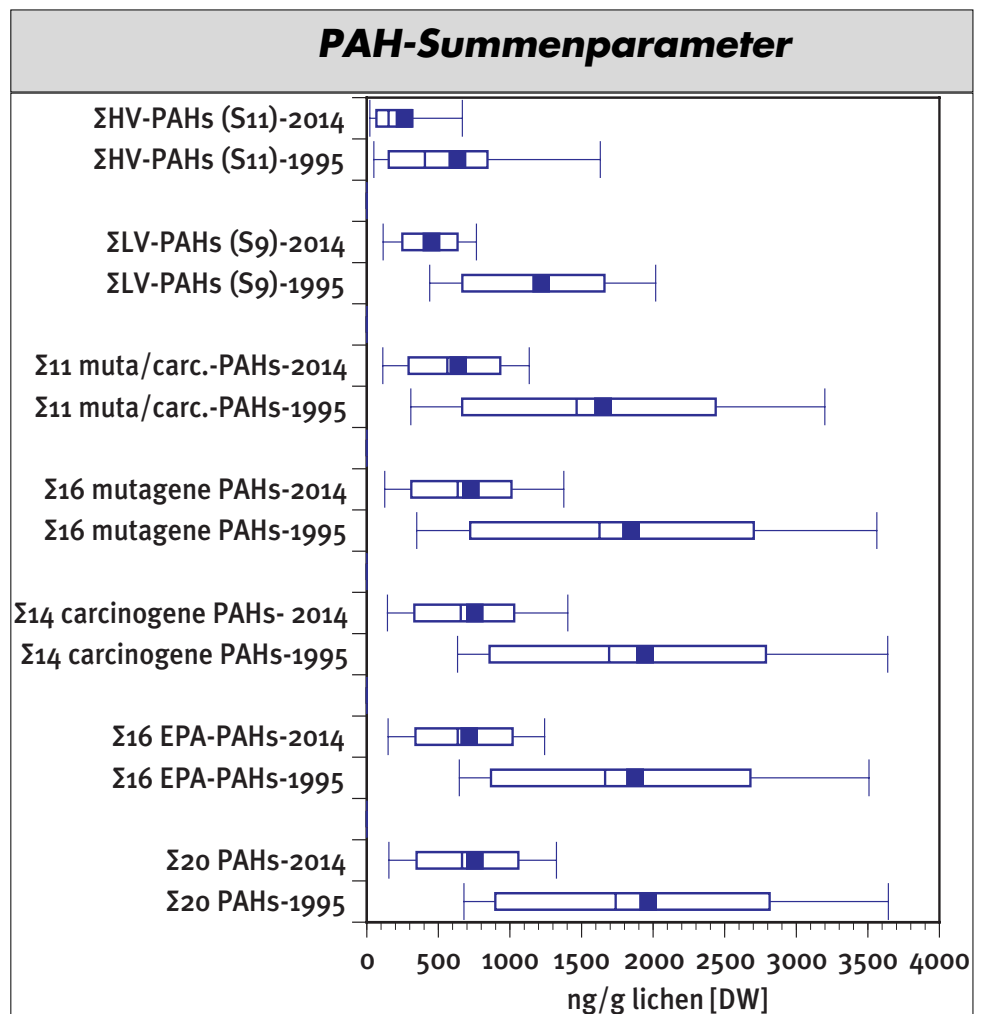


Abb. 9 Analyse der Belastungsreduktion und Streubreite der Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs) mittels Box & Whisker Plots.

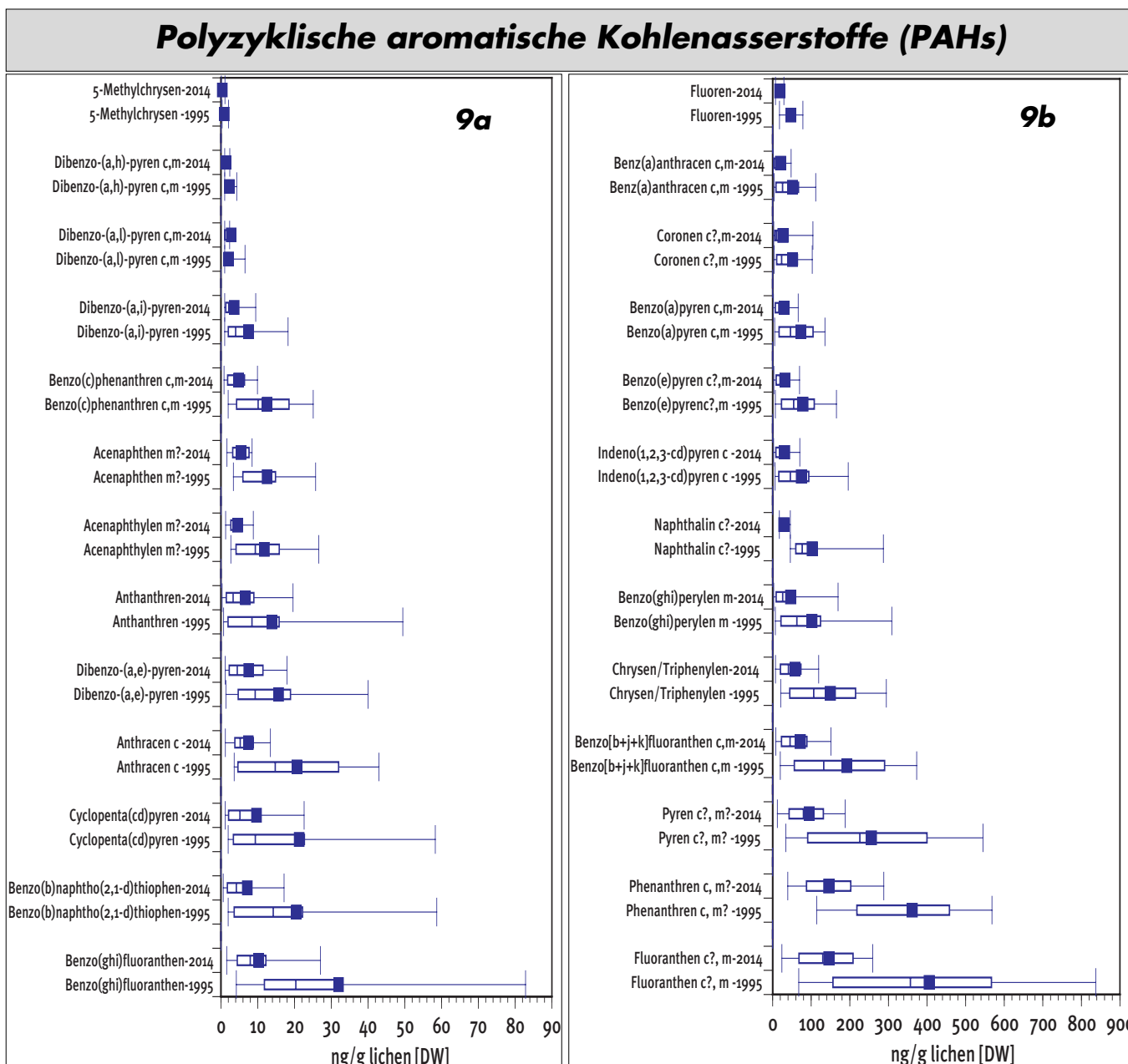
- a) geringer konzentrierte PAHs**
- b) höher konzentrierte PAHs**

Abbildung 9 zeigt die Belastungsverminderungen aller PAH-Einzelsubstanzen in aufsteigender Konzentration als Box & Whisker Plots.

Bei den geringer konzentrierten PAHs von Abb. 9a zeigen das Benzo(g,h,i)fluoranthren, gefolgt von Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophen und Cyclopenta(cd)pyren, die grössten Belastungen und Belastungsminderungen.

Bei den höher konzentrierten PAHs von Abb. 9b zeigen Fluoranthren, gefolgt von Phenanthren, Pyren, Benzo(b,j,k)fluoranthren und Chrysen, die höchsten Konzentrationen und Konzentrationsverminderungen.

Somit zeigt sich für die PAHs in Abbildung 9 eine sehr deutliche Belastungsreduktion, seit der Erstuntersuchung vor 20 Jahren.



5.2.5 Polybromierte Diphenylether (PBDEs) Belastungsveränderung und Streubreite

Abbildung 10 zeigt die Belastungsveränderung aller Summenparameter von Bromdiphenylethern in aufsteigender Konzentration als Box & Whisker Plots.

Weil sich die Belastungsveränderungen der Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014 wesentlich von den bisher gezeigten POPs unterscheiden, wurden zum besseren Erkennen dieser Unterschiede die Boxes von 2014 in roter Farbe hervorgehoben.

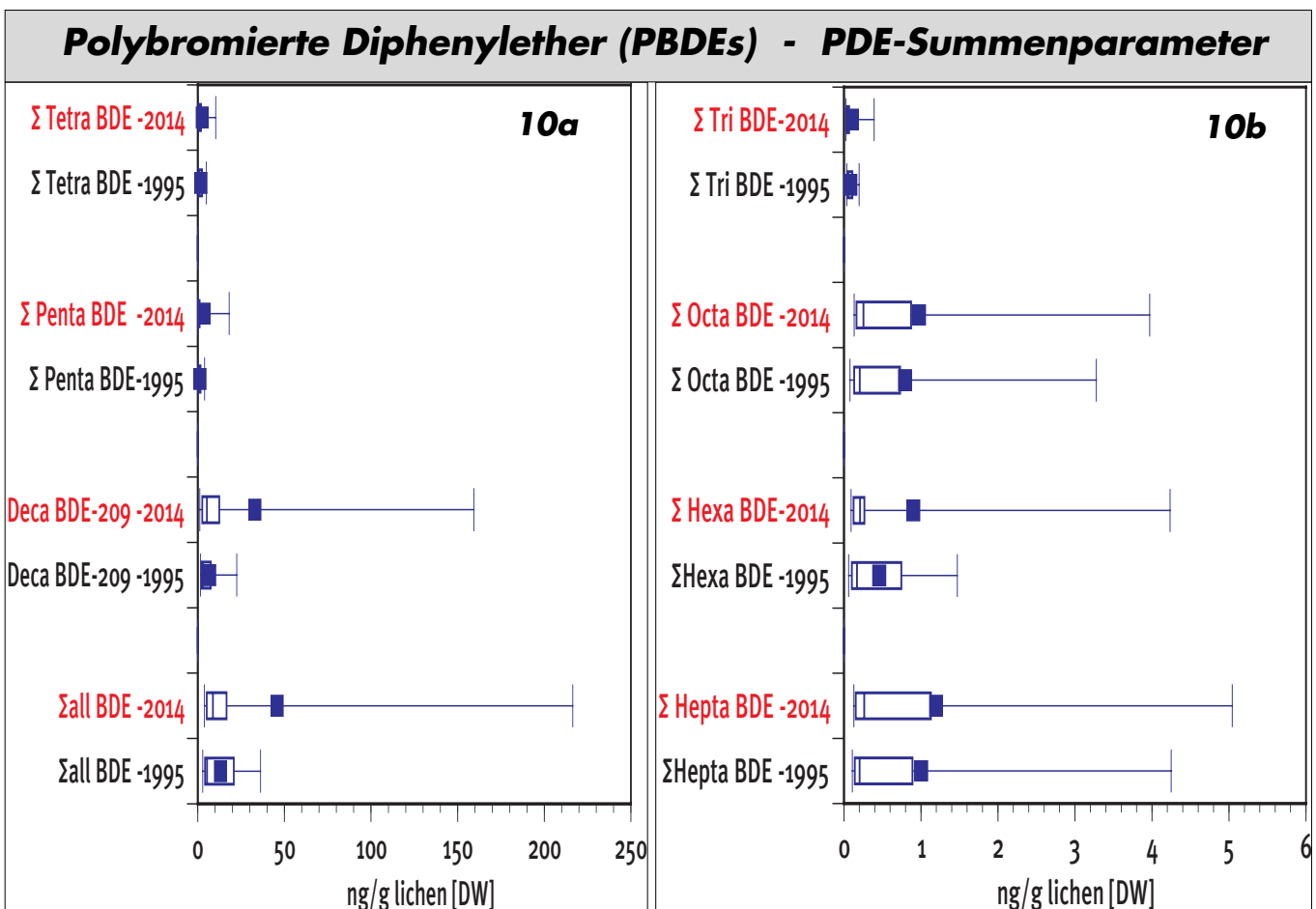
Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Stoffklassen von POPs mit deutlichen Belastungsminderungen, weisen die Belastungssummen der Bromdiphenylether bezogen auf die Mittelwerte von 1995 und 2014, durchwegs Belastungszunahmen auf. Diese BDE-Belastungssummen zeigen für die Tri-, Tetra-, Hepta- und Octa-BDEs eine geringe Belastungszunahme von 19-47% und hohe Belastungszunahmen für Hexa-, Octa-, Nona- und Deca-BDE von 96% bis zu 380%, bezogen auf die Gruppen-Mittelwerte von 1995 und 2014.

Abb. 10 Analyse der Belastungsveränderung und Streubreite der Summenparameter der Polybromierten Diphenylether (BDEs) mittels Box & Whisker Plots zwischen 1995 und 2014.

10a) höherkonzentrierte
BDE-Summen

10b) geringer konzentrierte
BDE-Summen

BDE-Summenparameter	%-Belastungszunahme 1995 bis 2014	Faktor
Σ aller BDEs, incl. LOD	248	3.5
Σ Deca BDE-209, incl. LOD	381	4.8
Σ Penta BDE, incl. LOD	184	2.8



Aus der meist deutlichen Abweichung der Mittelwerte von den entsprechenden Medianwerten lässt sich gut erkennen, dass die kleine Stichprobe der acht BDE-

Probenpaare nicht normalverteilt ist. Daher wird auch in Kapitel 5.1 auf einen Vergleich der Mittelwerte der Probenkollektive von 1995 und 2014 für alle BDE-Summenparameter und Einzelkongenere verzichtet. Die Interpretation der Belastungsveränderung erfolgt daher nur deskriptiv anhand der Box & Whisker Plots, auf der Grundlage von Mittelwerten und Median sowie der Perzentilwerte der Streuung.

Auch für die höher konzentrierten Einzelkongenere der Tetra- bis Nona-Diphenylether (BDEs) zeigt sich dasselbe Belastungsbild wie bei den Summenparametern, mit einer meist deutlichen Belastungszunahme (Gruppenmittelwerte) zwischen 1995 und 2014 (Letztere rot hervorgehoben), im Vergleich zur Erstbeprobung vor 20 Jahren (Abb. 11).

BDE-Einzelkongenere	%-Belastungszunahme 1995 bis 2014	Faktor
PentaBDE-99	203	3
NonaBDE-206	411	5.1

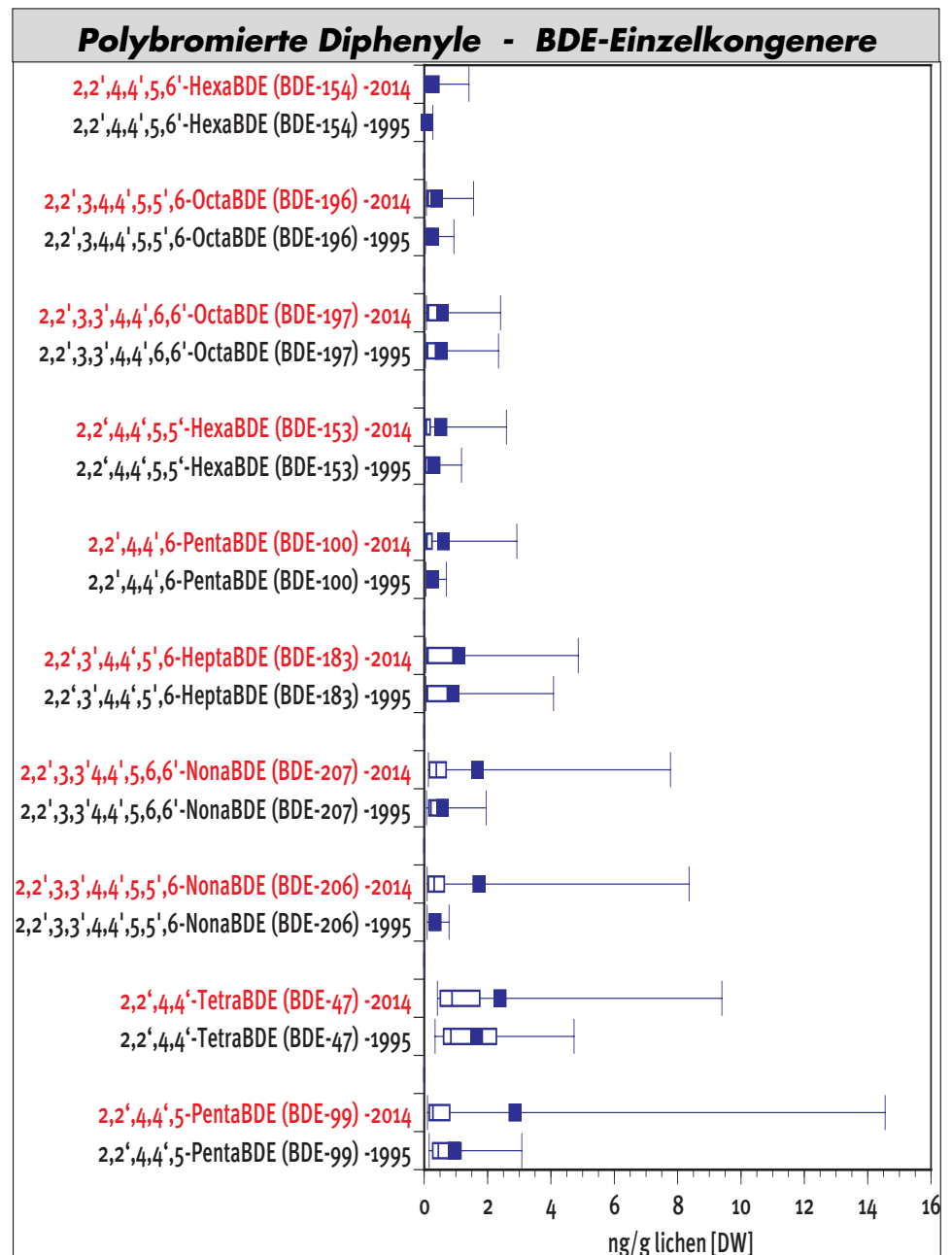


Abb. 11 Analyse der Belastungsveränderung und Streubreite von höher konzentrierten Einzelkongenere der Polybromierten Tetra- bis Nona-Diphenylether (BDEs) mittels Box & Whisker Plots.

Die entsprechenden Beobachtungspaare von Flechtenproben von 1995 und 2014 sind nach Konzentration geordnet. Aktuelle Analysen von 2014 in rot.

Auch die Einzelkongenere der höher konzentrierten Tetra- bis Nona-Diphenylether (BDEs) zeigen eine Belastungszunahme zwischen 1995 und 2014.

Auch für die geringer konzentrierten Einzelkongenere der Tri- bis Nona-Diphenylether (BDEs) zeigt sich dasselbe Belastungsbild, mit einer meist deutlichen Belastungszunahme (Gruppenmittelwerte) zwischen 1995 und 2014 (Letztere in rot hervorgehoben), im Vergleich zur Erstbeprobung von 20 Jahren (Abb. 12).

BDE-Einzelkongenere	%-Belastungszunahme 1995 bis 2014	Faktor
TetraBDE-49	88	1.9
TetraBDE-66	114	2.1
PentaBDE-85	176	2.8

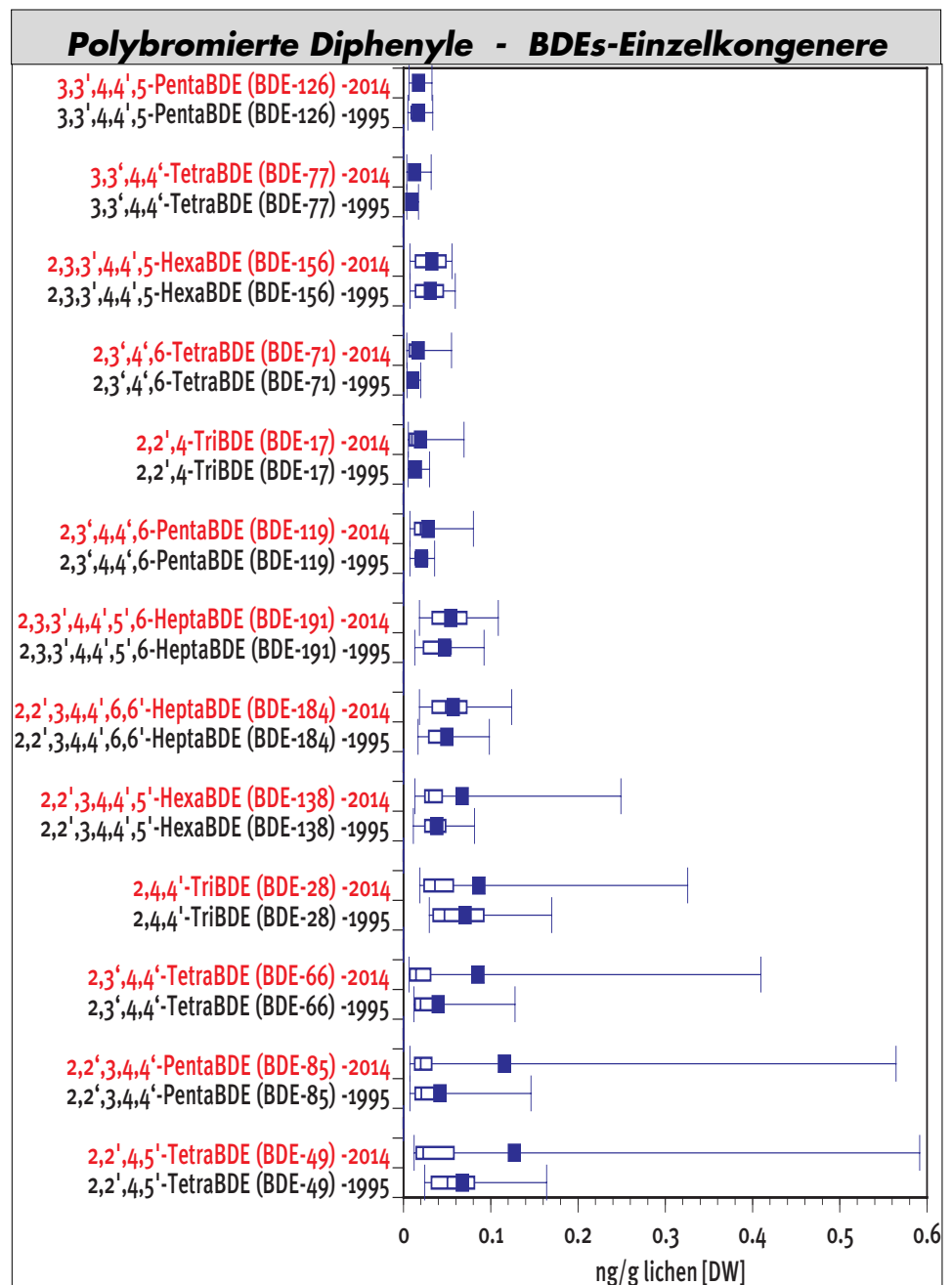


Abb. 12 Analyse der Belastungsveränderung und Streubreite von geringer konzentrierten Einzelkongenere der Tri- bis Octa-Diphenylether (BDEs) mittels Box & Whisker Plots.

Die entsprechenden Beobachtungspaare von Flechtenproben von 1995 und 2014 sind nach steigender Konzentration geordnet. Aktuelle Analysen von 2014 in rot.

Auch die geringer konzentrierten Kongenere der Tri- bis Octa-Diphenylether (BDEs) zeigen eine Belastungszunahme zwischen 1995 und 2014.

5.3 POP-Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 - nach Standortkategorien

5.3.1 Polychlorierte Dioxine- und Furane (PCDD/PCDFs)

Nachdem bereits der Mittelwertvergleich und die Box & Whisker Plots der Streubreiten der beiden Flechtenprobenkollektive eine 50-80%-Reduktion der POP-Belastung zwischen 1995 und 2014 ergeben haben, wird jetzt mit einer verfeinerten und nach den Standortkategorien getrennten Analyse versucht, zusätzliche Erkenntnisse zur Belastungsreduktion der POPs zu gewinnen.

Dazu werden nachfolgend alle POPs-Analysen beider Flechtenprobenpaare 1995 und 2014, getrennt nach den sechs Standortkategorien und beiden Beprobungszeiträumen ausgewertet und mit Säulendiagrammen wie der Abb. 13 dargestellt. Die roten Säulen zeigen die Belastungswerte von 1995, die blauen jene von 2014 und die grauen Säulen zeigen die prozentuale Belastungsreduktion zwischen 1995 und 2014 (1995=100%). Positive Reduktionswerte [%] zeigen Belastungsabnahmen und negative Reduktionswerte [%] entsprechende Belastungszunahmen. Die vollständigen Analysedaten dazu befinden sich Tabelle 8 im Angang 2.

Abbildung 13 zeigt die Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 des Seveso-Dioxins 2,3,7,8-TetraCDD, getrennt nach den sechs Standortkategorien. Mit Ausnahme der Hintergrundstandorte (Background Sites) zeigt sich für alle anderen fünf Standortkategorien eine hohe 60-90%-Belastungsreduktion, welche sogar für die Industriestandorte 73% beträgt. Das 2,3,7,8-TetraCDD trägt zusammen mit dem 1,2,3,7,8-PentaCDD mit dem höchsten TEF-Faktor von 1.0 massgeblich zum Dioxin-Aequivalenzwert TEQ mit bei.

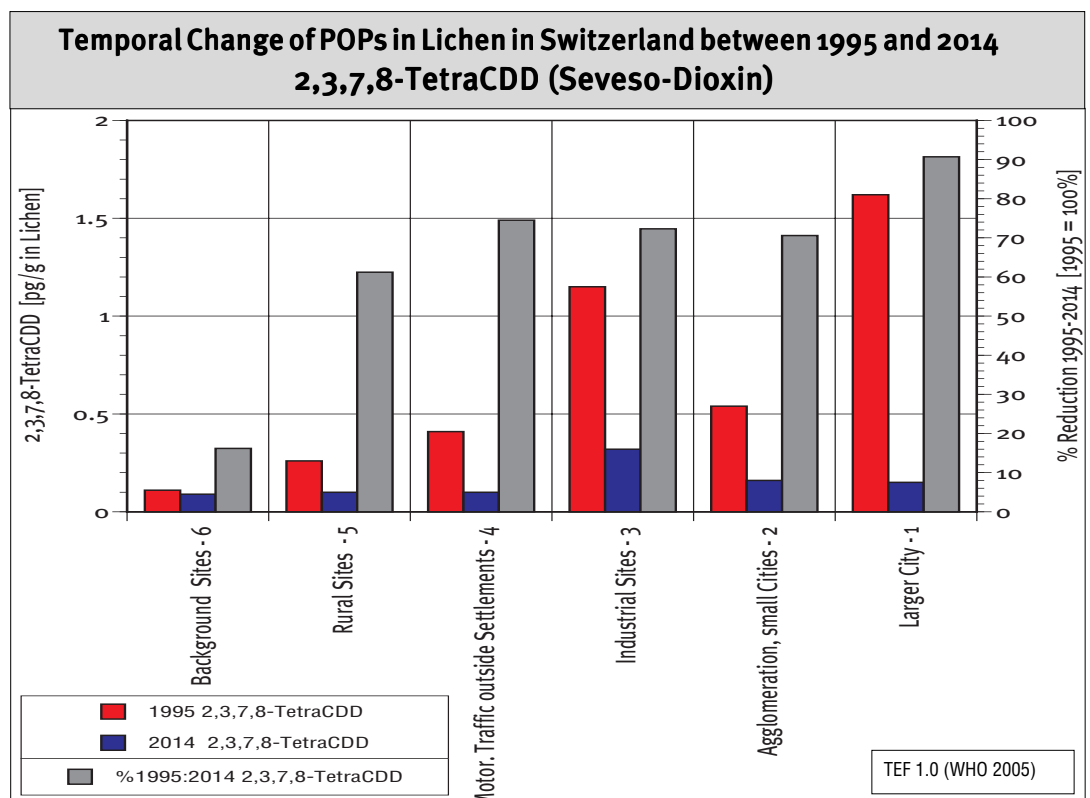
Abb. 13 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 des Seveso-Dioxins: 2,3,7,8-TetraCDD, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1994 und 2014.

Die Berechnung der relativen Belastungsabnahme [%] (%-Delta-Werte 1995-2014, bzw. % Red. 1995-2015) erfolgte generell nach der folgenden Formel:

$$\text{relative Belastungsabnahme} = \frac{(\text{Wert}_{1995} - \text{Wert}_{2014})}{\text{Wert}_{1995}} \cdot 100.$$

Positive Reduktionswerte [%] zeigen Belastungsabnahmen.



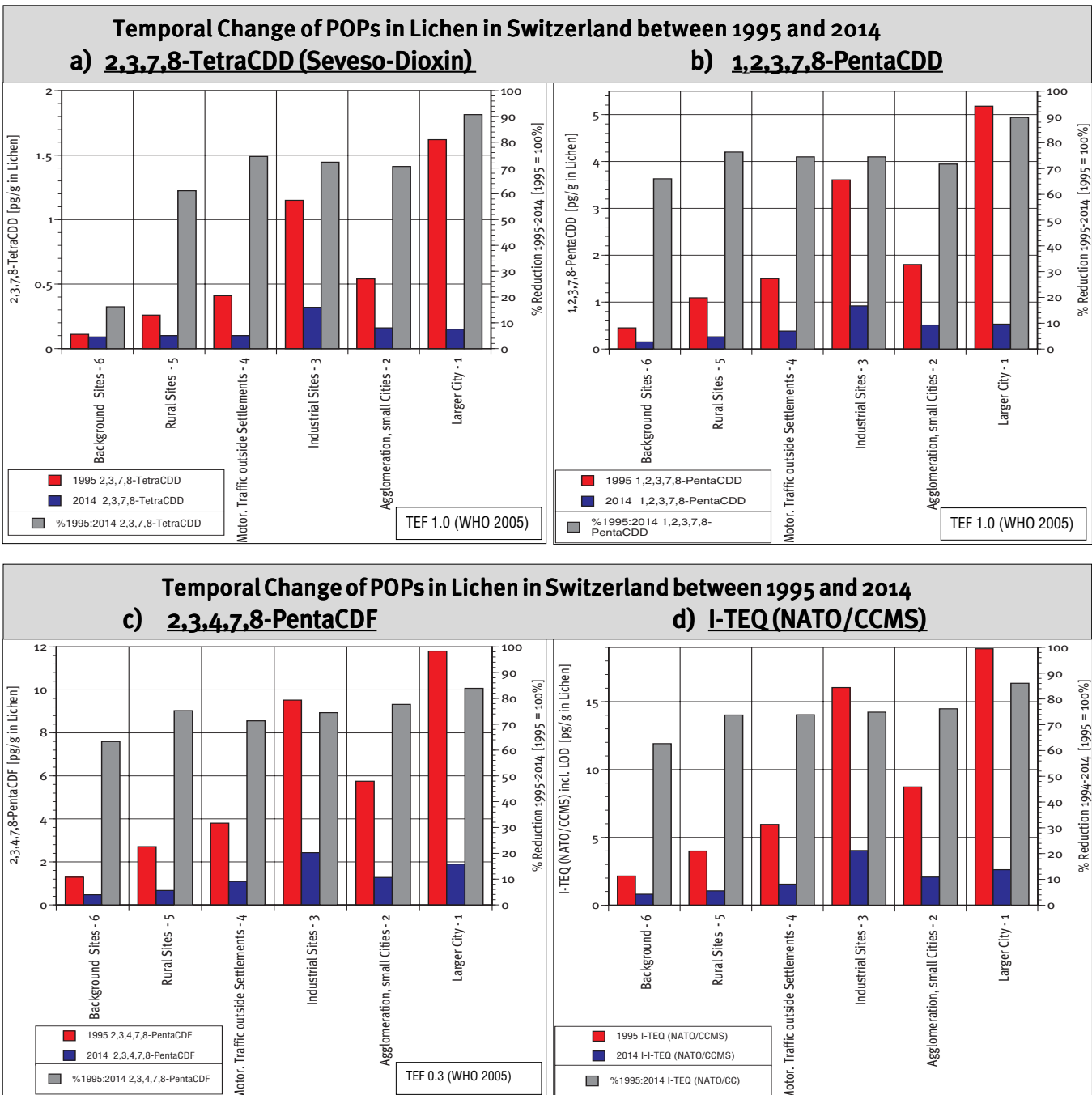


Abb. 14 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von p-Dioxinen- und Furanen, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

- a) 2,3,7,8-TetraCDD (Seveso-Dioxins),**
TEF-Faktor 1.0 (WHO 2005)
- b) 1,2,3,7,8-PentaCDD,**
TEF-Faktor 1.0 (WHO 2005)
- c) 2,3,4,7,8-PentaCDF,**
TEF-Faktor 0.3 (WHO 2005)
- d) I-TEQ (NATO/CCMS);**
Toxizitäts-Aequivalenzwert

Abbildung 14 zeigt die kategorisierte Belastungsabnahme der drei toxisch wichtigsten p-Dioxine und Furane mit den höchsten TEF-Faktoren:

14a: 2,3,7,8-TetraCDD (Seveso-Dioxins),

14b: 1,2,3,7,8-PentaCDD,

14c: 2,3,4,7,8-PentaCDF,

14d: sowie dem Toxizitäts-Aequivalenzwert I-TEQ, der toxisch relevanten Summenbelastung der p-Dioxine- und Furane.

Das Muster der Belastungsreduktion ist für alle drei PCDD/DFs und den TEQ von Abb. 14 sehr ähnlich, mit Belastungsminderungen von 60-90% in allen sechs Standortkategorien.

Die einzige Ausnahme ergibt sich beim Seveso-Dioxin für die Hintergrundstandorte; hier beträgt die Belastungsreduktion nur 16%.

Die festgestellten hohen Belastungsreduktionen, insbesondere auch an ländlichen Standorten, zeigen auf, dass es landesweit zu einer beträchtlichen Entlastung mit z.T. hochgiftigen p-Dioxinen und Furanen gekommen ist.

Es kann davon ausgegangen werden, dass der Rückgang dieser Belastung die Folge lufthygienischer Massnahmen (verschärfte Rauchgasreinigung bei KVAs und Grossfeuerungen, die generelle Feuerungskontrolle, Verbot von verbleitem Benzin; Letzteres relevant für PCDDs) sind, welche u.a. aufgrund der Regulierung verschiedener POPs durch die Stockholm Konvention und das POPs Protokoll der LRTAP Konvention getroffen wurden.

5.3.2 Polychlorierte Biphenyle (DL-PCBs und NDL-PCBs) - nach Standortkategorien

Dioxin-ähnliche Biphenyle (DL-PCBs)

Abbildung 15 zeigt die Belastungsabnahme der beiden DL-PCBs 126 und 169 getrennt nach den sechs Standortkategorien. Beide DL-PCBs weisen ein unterschiedliches Belastungsmuster auf.

Beim PCB 126, welches mit einem TEF-Faktor von 0.1 nur geringfügig zum Dioxin-Aequivalenzwert TEQ beiträgt, zeigt sich die Maximalbelastung von 1995 in den Industriestandorten, gefolgt von den Agglomerations-, Mfz-Verkehrs- und Stadtstandorten und relativ geringen Belastungen in den Standortkategorien Background, Rural Sites.

Beim PCB 169, welches mit einem TEF-Faktor von 0.03 zum Dioxin-Aequivalenzwert TEQ beiträgt, zeigt sich die Maximalbelastung von 1995 je in den Mfz-Verkehrs-, Industrie- und Stadtstandorten, gefolgt von den Agglomerations-, Mfz-Verkehrstandorten und Rural Sites und geringen Belastungen in den Background Sites.

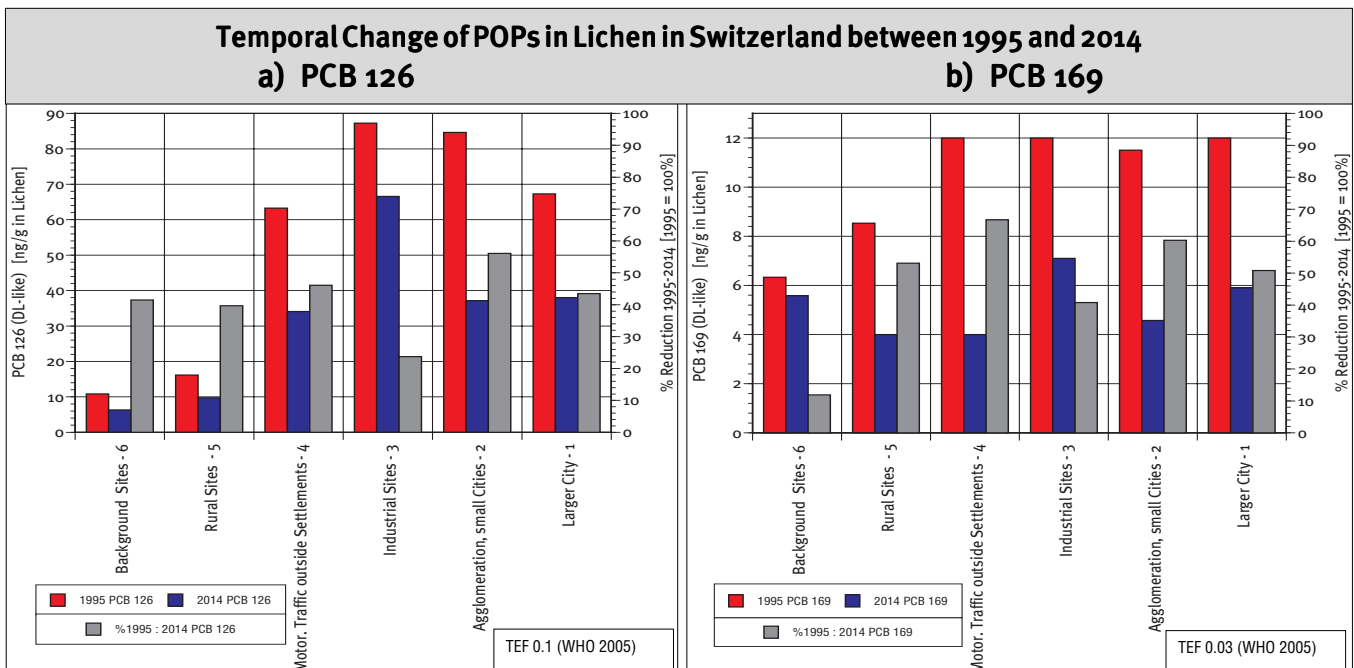


Abb. 15 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von DL-PCBs, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

a) DL-PCB 126,

b) DL-PCB 169,

Mit Ausnahme der Background Sites von PCB 169 ist es in allen Standortkategorien innert 20 Jahren zu einer markanten Belastungsminderung von 24-67% der beiden DL PCBs 126 und PCB 169 gekommen. Auffallend ist beim PCB, dass es auch an den Background Sites, weit ab von Emissionsquellen, zu einer beachtlichen Belastungsreduktion von 42% gekommen ist.

Abbildung 16 auf der gegenüberliegenden Seite zeigt die Belastungsabnahme der geringfügig TEQ-relevanten DL-PCBs 114, 156 und 157 sowie des TEQ-Wertes der DL-PCBs, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

All diese DL-PCBs und der TEQ der DL-PCBs weisen dasselbe Belastungsmuster auf, mit einer Maximalbelastung von 1995 an den Industriestandorten, gefolgt von den Agglomerations- und Mfz-Verkehrstandorten und den grossen Städten sowie von Minimalbelastungen an den Rural und Background Sites.

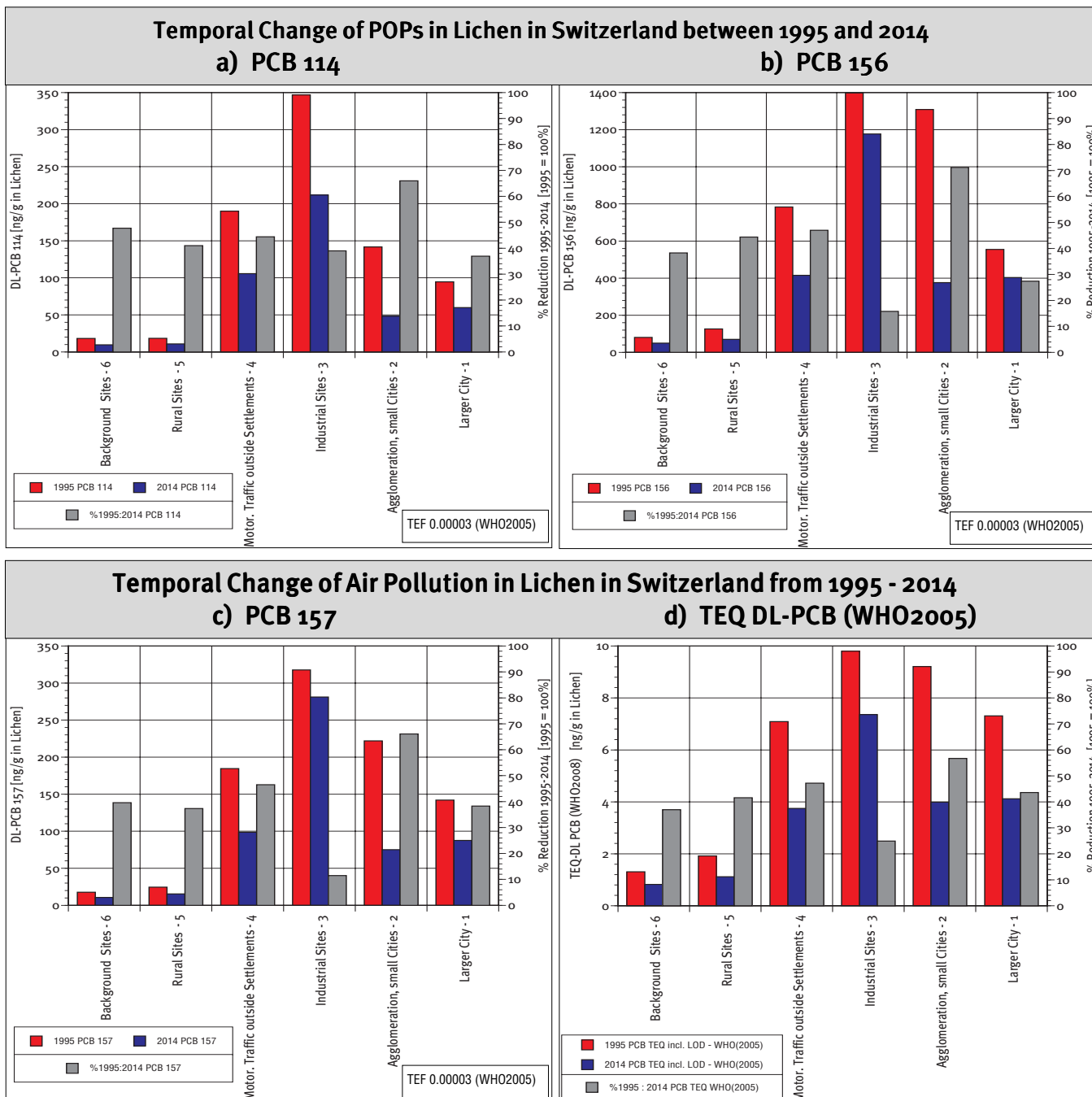


Abb. 16 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von DL-PCBs nach, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

- a) DL-PCB 114,
- b) DL-PCB 156
- c) DL-PCB 157
- d) TEQ DL-PCB (WHO 2005)

Mit Ausnahme der Industriestandorte ist es für diese fünf TEQ-relevanten DL-PCBs (PCB126,169,156,157) und den TEQ innert 20 Jahren an allen anderen Standortkategorien ebenfalls zu einer markanten Belastungsminderung von 37-71% gekommen (Abb. 15,16).

Die Ausnahme bilden hier die Industriestandorte mit einer deutlich geringeren Belastungsabnahmen von 12-41% für Einzel-PCBs und von 25% beim TEQ der DL-PCBs nach WHO2005.

Wenn man bedenkt, dass sich bei den Industriestandorten auch Kehrlichtverbrennungen und ein grosser Recyclingbetrieb in der Nähe befinden, erklärt sich dieser Umstand hinreichend gut.

Nicht Dioxin-ähnliche Biphenyle (NDL-PCBs)

Abbildung 17 zeigt die Belastungsabnahme der beiden NDL-PCBs 28 und 52, getrennt nach den sechs Standortkategorien. Beide PCBs weisen fast dasselbe Belastungsmuster auf mit einer Maximalbelastung im Jahr 1995 in den Industriestandorten, gefolgt von den Mfz-Verkehrstandorten und relativ geringen Belastungen in den Standortkategorien Background, Rural Sites, Agglomeration und grössere Städte.

In allen Standortkategorien ist es innert 20 Jahren zu einer markanten Belastungsminderung zwischen 35-72% der beiden PCBs 28 und 52 gekommen.

Auffallend ist beim PCB 28, dass die höchste prozentuale Belastungsminderung von 72% in der Standortkategorie Background Sites nachgewiesen wurde, gefolgt von den Industriestandorten mit 56%.

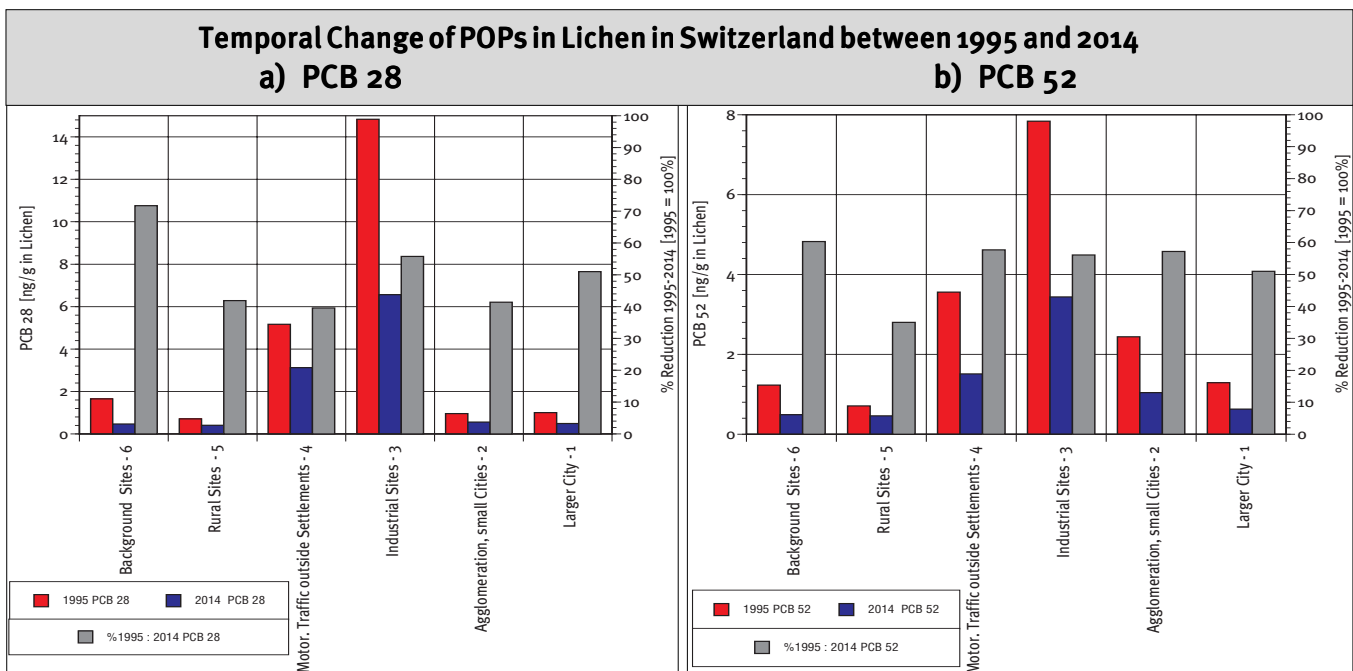


Abb. 17 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von von NDL-PCBs, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

a) NDL-PCB 28

b) NDL-PCB 52

Abbildung 18 auf der gegenüberliegenden Seite zeigt die Belastungsabnahme der anderen NDL-PCBs 101, 153 und 180 sowie der Belastungssumme der 6 NDL-PCBs, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

Im Belastungsmuster ähneln sich die PCBs 153, 138 und 180 stark. Die stärkste Belastung zeigt sich 1995 in den Agglomerationsstandorten, wo auch die Belastungsreduktion mit mehr als 70% am höchsten ist.

Beim PCB 101 und den DL-PCB-Summenparameter zeigt sich 1995 die stärkste Belastung in den Industriestandorten und eine Belastungsreduktion von 43-47% in allen sechs Standortkategorien.

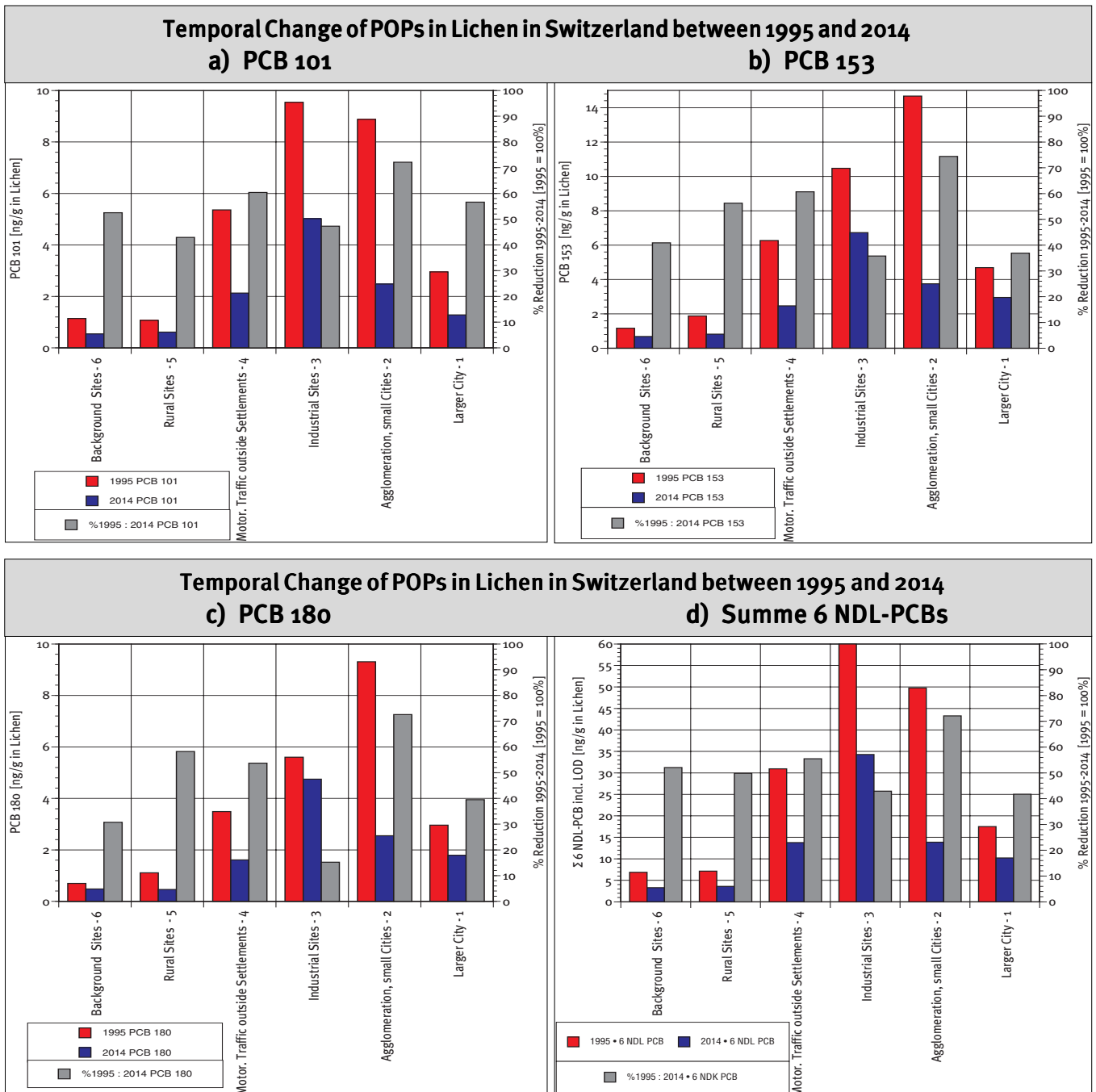


Abb. 15 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von NDL-PCBs, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

- a) NDL-PCB 101
- b) NDL-PCB 153
- c) NDL-PCB 180
- d) Summe 6 NDL-PCBs

Die geringste Belastungsminderung zeigt sich hingegen beim PCB180 für die Industriestandorte (Abb.18c).

Über alle Standortkategorien hinweg ist es für die NDL-PCBs innert 20 Jahren zu einer markanten Belastungsminderung von 33-74% gekommen (Abb. 17,18). Eine Ausnahme bildet das PCB180 an den Industriestandorten mit einer Belastungsminderung von nur gerade 15%.

5.3.3 Organochlorpestizide (OCPs) - nach Standortkategorien

Abbildung 19 zeigt die Belastungsabnahme für p,p'-DDT und Lindan (gamma-HCH), getrennt nach den sechs Standortkategorien, welche ein unterschiedliches Belastungsmuster, jedoch beide 2014 eine sehr hohe Belastungsreduktion im Vergleich zu 1995 aufweisen.

2014 zeigt nur noch das p,p'-DDT in den grossen Städten eine deutlich erhöhte Belastung, gefolgt von Agglomerations- und Industriestandorten mit einem Belastungsminium in den Background Standorten. Die Belastungsreduktion von p,p'-DDT innert 20 Jahren liegt zwischen 55-82%.

Für das Herbizid Lindan zeigten sich 1995 die stärksten Belastungen erwartungsgemäss in ländlichen Standorten (Rural gefolgt von Background Sites), während 2014 alle Standortkategorien sehr tiefe Belastungswerte aufweisen.

Die Belastungsminderungen innert 20 Jahren sind bei Lindan am allergrössten aller analysierten POPs und betragen für alle sechs Standortkategorien 89-96% gegenüber 1995.

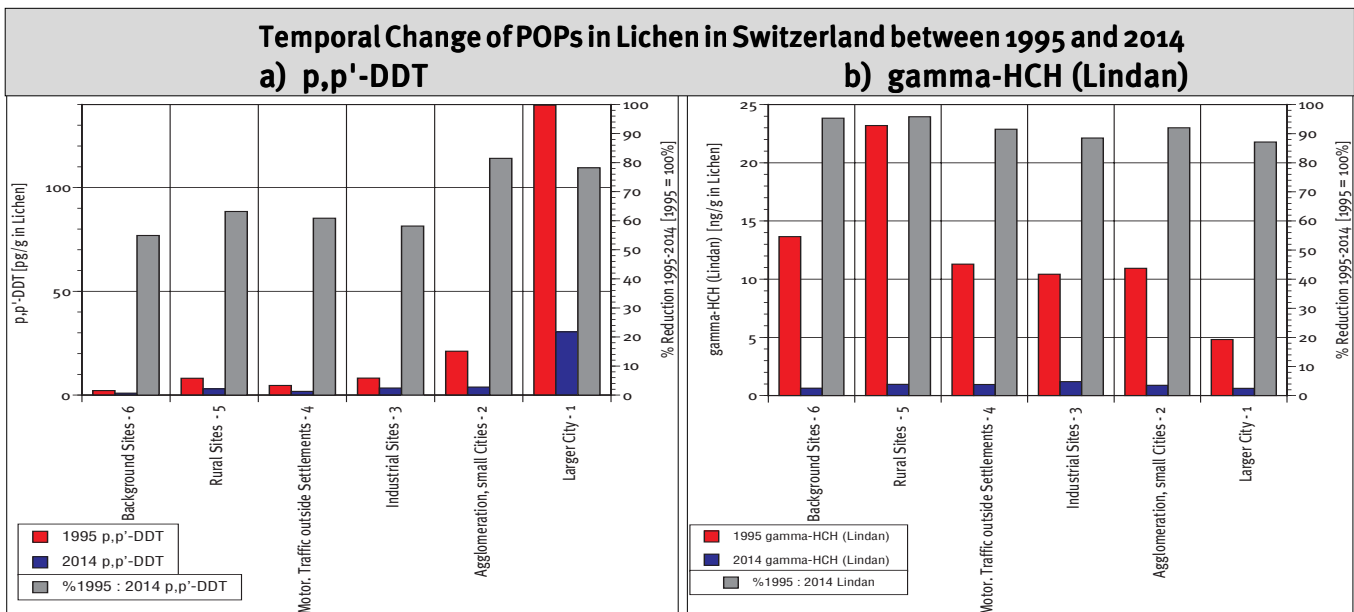


Abb. 19 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von Organochlorpestiziden, getrennt nach den sechs Standortkategorien:

a) p,p'-DDT

b) gamma-HCH (Lindan)

Abbildung 21 auf der gegenüberliegenden Seite zeigt die Belastungsabnahme der weiteren Organochlorpestizide: Aldrin, Dieldrin, Endrin und Toxaphen Parlar 26, welche unterschiedliche Muster der Belastung und Belastungsveränderung aufweisen.

Für Aldrin zeigte sich für 1995 die stärkste Belastung in Agglomerationsstandorten, währenddem alle anderen Standortkategorien vergleichsweise geringe Belastungswerte aufweisen. 2014 hat sich die Aldrinbelastung sehr deutlich vermindert. Mit Ausnahme der Background und Industrial Sites zeigen sich zwischen 1995 und 2014 hohe Belastungsreduktionen zwischen 66-78% (Abb. 21a).

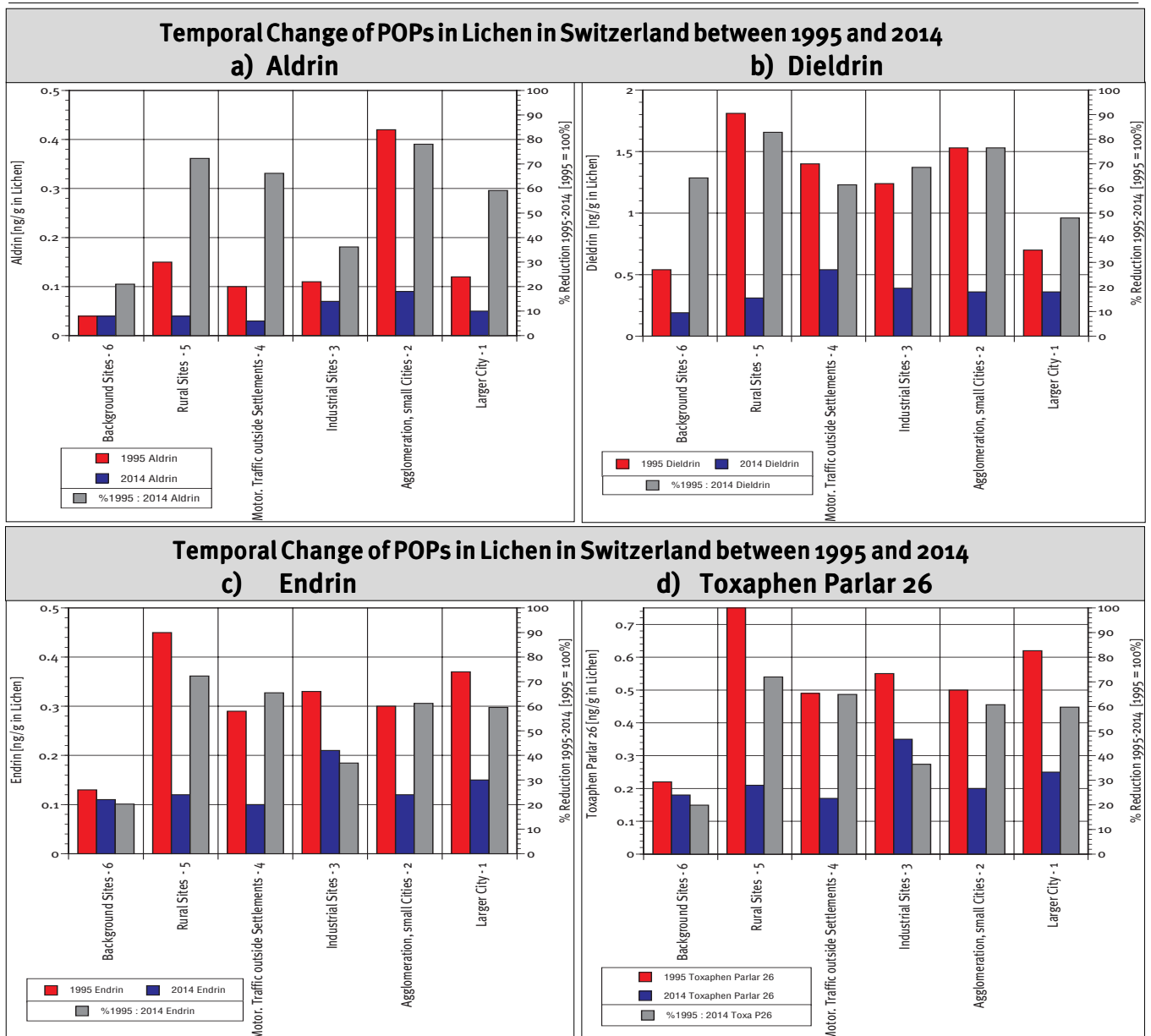


Abb. 20 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von Organochlorpestiziden des POP-Protocols, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

- a) Aldrin
- b) Dieldrin
- c) Endrin
- d) Toxaphen Parlar 26

Für Dieldrin, Endrin und Toxaphen Parlar 26 fanden sich 1995 die stärksten Belastungen je in den Rural Sites. 2014 habe sich auch diese an allen Standortkategorien markant verringert.

Die Belastungsreduktion von Dieldrin zwischen 1995 und 2014 liegt bei 62-83%, am stärksten in den Rural Sites, am geringsten in den Städten.

Endrin und Toxaphen Parlar 26 zeigen zwischen 1995 und 2014 eine etwas geringere Belastungsreduktion als Dieldrin.

Bei Endrin und Toxaphen Parlar 26 zeigen wie bei Aldrin die Rural und Industrial Sites eine deutlich geringere Belastungsreduktion, was darauf schliessen lässt, dass an diesen Standorten Dieldrin offensichtlich noch länger im Einsatz war.

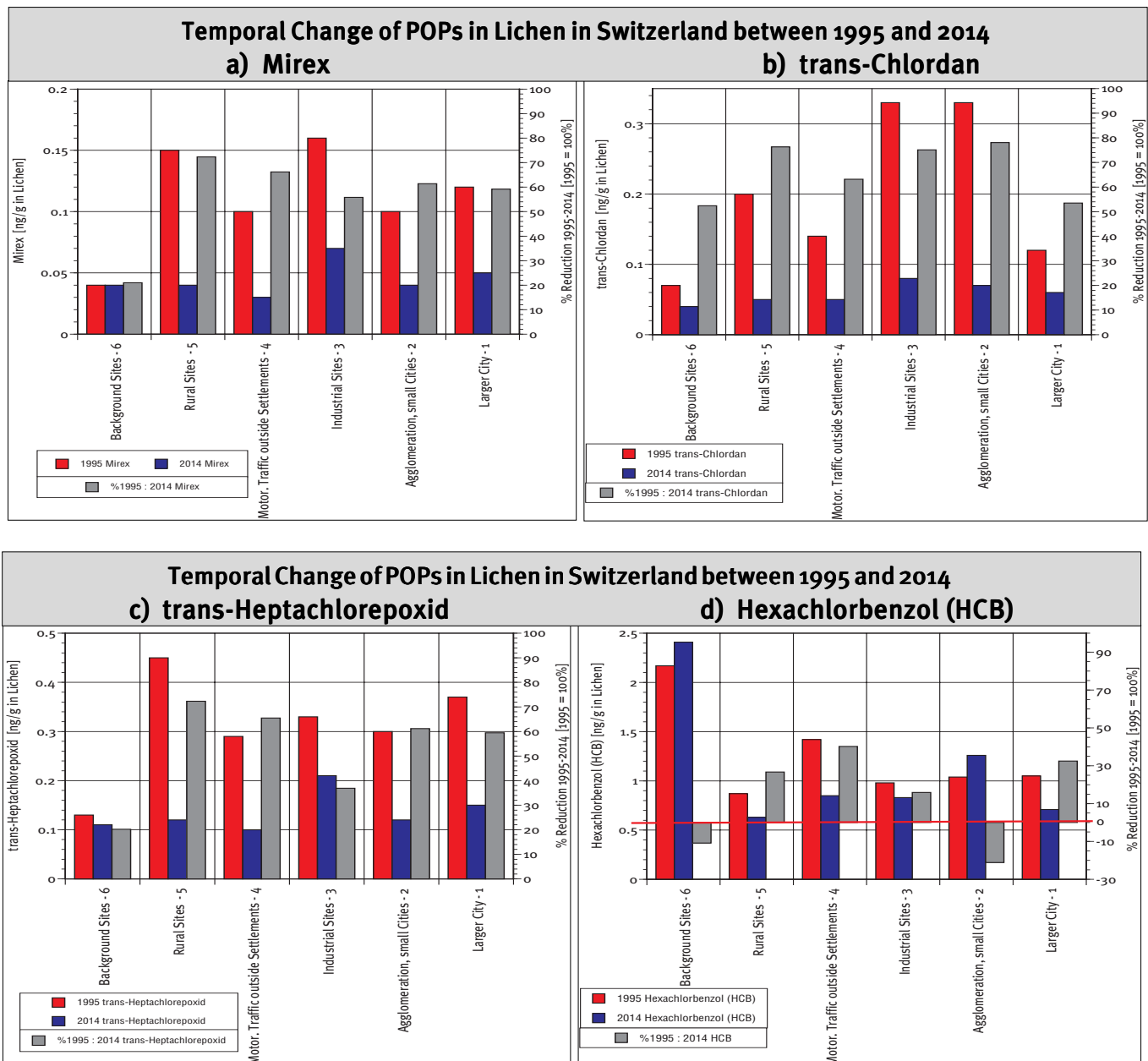


Abb. 21 Belastungsveränderung zwischen 1995-2014 von Organochlorpestiziden des POP-Protokolls, getrennt nach den sechs Standortkategorien:

- a) Mirex
- b) trans-Chlordan
- c) trans-Heptachlorepoxid
- d) Hexachlorbenzol (HCB)

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1994 und 2014. [% Delta 1995-2014]: Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte: Belastungsabnahmen, bei HCB

Positive %-Werte: Belastungszunahmen

Schliesslich zeigt Abbildung 21 die Belastungsveränderung der weiteren Organochlorpestizide: Mirex, trans-Chlordan, trans-Heptachlorepoxid und von Hexachlorbenzol (HCB). Diese vier Pestizide weisen ebenfalls ein unterschiedliches Belastungsmuster auf. Während Mirex, trans-Chlordan und trans-Heptachlorepoxid, wie alle anderen OPCs, für alle Belastungskategorien eine Belastungsreduktion zeigen, so ergeben sich nur für Hexachlorbenzol (Abb. 21 d) an Background und Agglomeration Sites auch geringe Belastungserhöhungen.

Für Mirex (Abb. 21a) zeigt sich 1995 und 2014 die je stärkste Belastung in Industrial Sites, gefolgt von den Rural Sites. Die Belastungsreduktion von Mirex beträgt mit Ausnahme der Background Sites, wo keine Veränderung erfolgte, zwischen 56-73%.

Für trans-Chlordan (Abb. 21b) zeigt sich die stärkste Belastung in den Industrial Sites und Agglomerationen. Die Belastungsabnahmen liegen zwischen 52-78%.

Für trans-Heptachlorepoxyd (Abb. 21c) zeigte sich 1995 die stärkste Belastung an Rural Sites, gefolgt von den Cities. 2014 fand sich die stärkste Belastung an den Industrial Sites. Die Belastungsreduktion von trans-Heptachlorepoxyd beträgt zwischen 53-72%, mit Ausnahme der Background Sites mit nur 20%.

Als einziges aller analysierten Pestizide zeigt Hexachlorbenzol (HCB) für die beiden Standortkategorien Background Sites und Agglomerationen zwischen 1995 und 2014 eine Belastungszunahme von 11-21% (negative graue Säulen in Abb. 21d).

Im Gegensatz dazu zeigen die anderen Standortkategorien: Rural, motorized Traffic und Industrial Sites eine Belastungsminderung von HCB von 16-40%.

Für alle zusätzlich analysierten Organochlorpestizide, welche hier nicht weiter dargestellt wurden, zeigen sich in den letzten 20 Jahren vergleichbare Belastungsminderungen, wie in Tabelle 6 im Anhang ersichtlich ist.

So zeigen z.B. auch alle analysierten Endosulfan-Isomere je nach Standortkategorie eine sehr hohe Belastungsminderung von 64-94%.

5.3.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) - nach Standortkategorien

Abbildung 22 zeigt das Belastungsmuster und die Belastungsveränderung der beiden toxikologisch wichtigsten PAH-Summenparameter, getrennt nach den sechs Standortkategorien:

$\Sigma 11$ mutagene & cancerogene PAHs

$\Sigma 16$ EPA PAHs

Beide PAH-Summenparameter weisen fast dasselbe Belastungsmuster auf mit einer Maximalbelastung von 1995 in den Agglomerations- und Stadt-Standorten, gefolgt von den Mfz-Verkehrs- und Industriestandorten und vergleichsweise geringen Belastungen in den Standortkategorien Background und Rural Sites.

In allen Standortkategorien ist es innert 20 Jahren zu einer markanten Belastungsminderung von 48-69% für die $\Sigma 11$ muta./cancerogene PAHs und von 48-70% für die $\Sigma 16$ EPA PAHs gekommen.

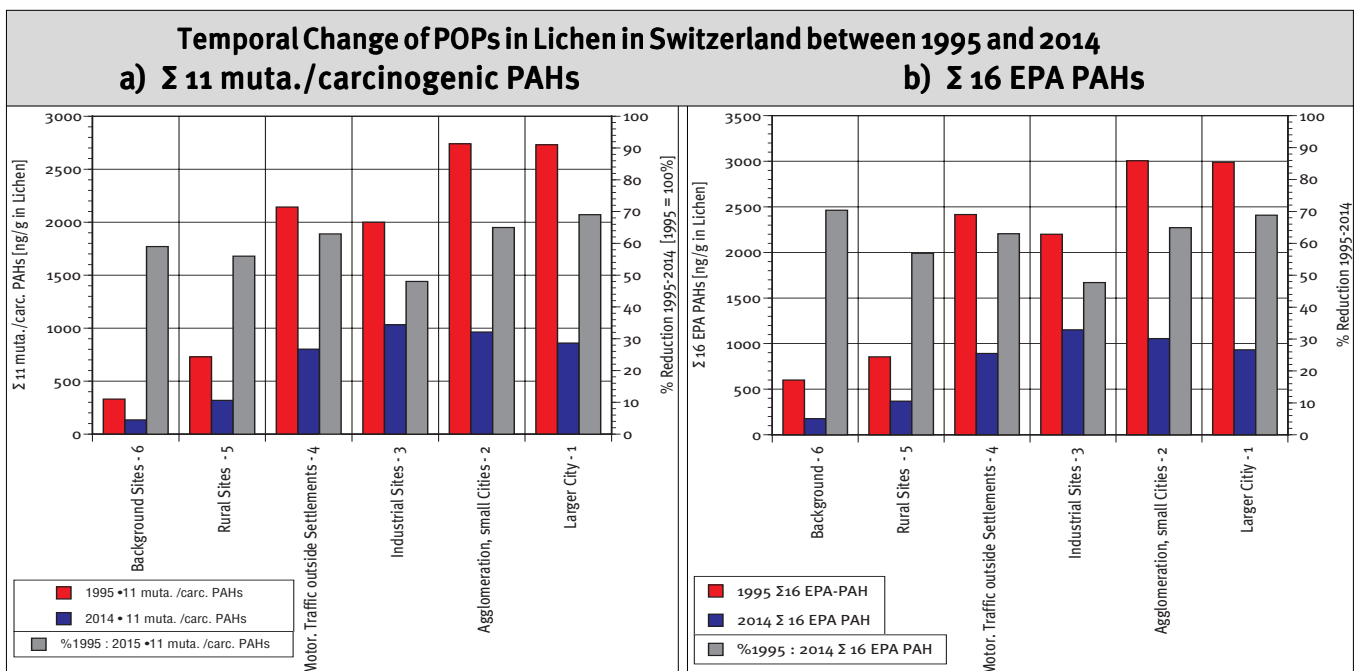


Abb. 22 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von PAHs, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

a) $\Sigma 11$ mutagene & cancerogene PAHs

b) $\Sigma 16$ EPA PAHs

Auffallend sind auch die hohen Belastungsminderungen von 59% und 70% in der Standortkategorie Background Sites für beide Summenparameter, was darauf hindeutet, dass die sich PAH-Belastung auch grossräumig deutlich verringert hat.

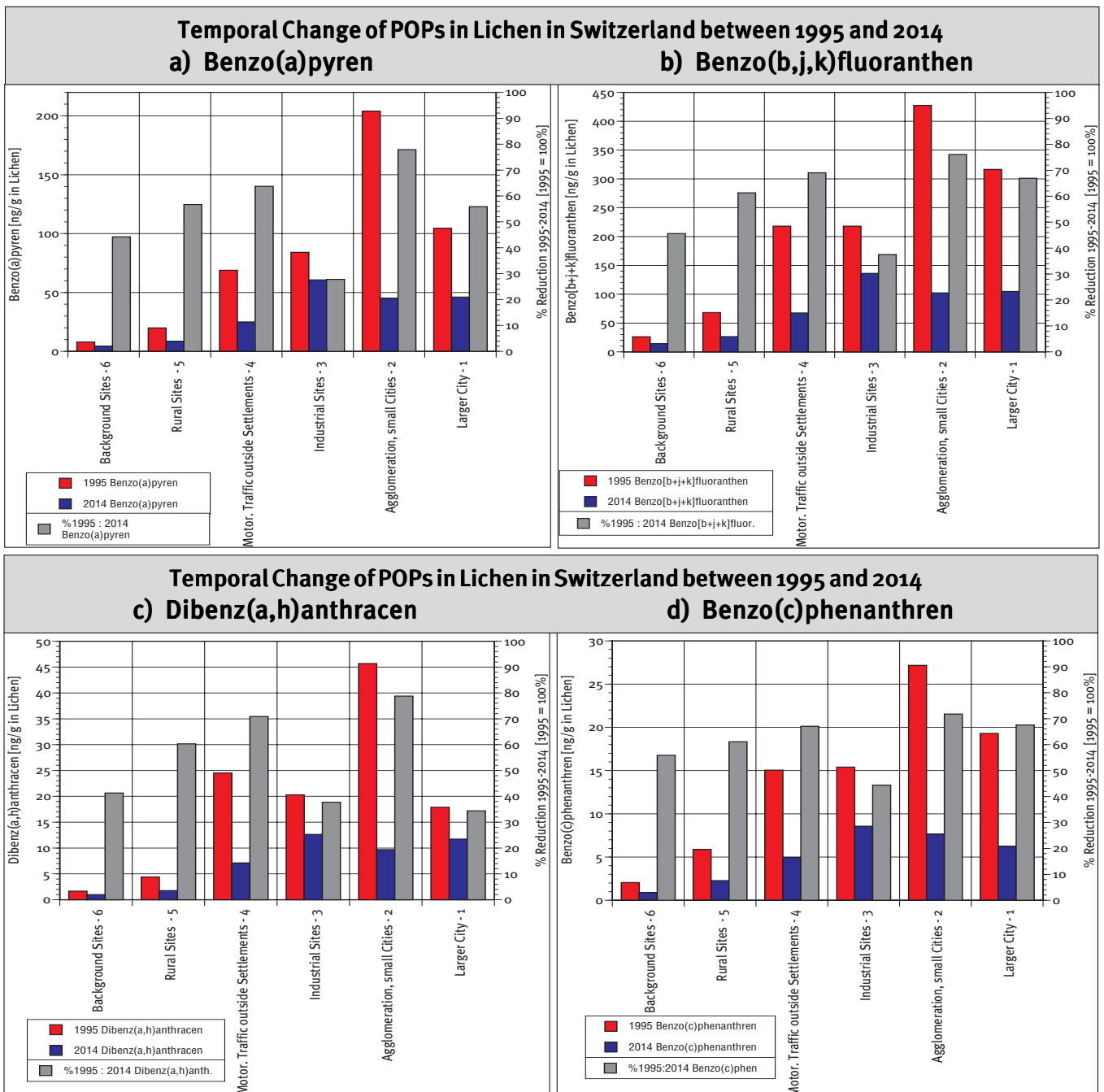


Abb. 23 Belastungsabnahme zwischen 1995 und 2014 von PAHs, getrennt nach den sechs Standortkategorien:

- a) Benzo(a)pyren**
- b) Benzo[b,j,k]fluoranthen**
- c) Dibenz(a,h)anthracen**
- d) Benzo(c)phenanthren**

Abbildung 23 zeigt das Belastungsmuster und die Veränderung von vier toxikologisch wichtigen Einzel-PAHs: Benzo(a)pyren, Benzo[b,j,k]fluoranthen, Dibenz(a,h)anthracen und Benzo(c)phenanthren, getrennt nach den sechs Standortkategorien.

Für 1995 waren die Belastungsmuster dieser vier toxikologisch relevanten PAHs in Abb.23 sehr ähnlich; je mit einer Belastungsspitze in den Agglomerationsstandorten, gefolgt von den Stadt-, Industrie- und Mfz-Verkehrstandorten und Minimalwerten in den Background Sites. Für 2014 ergibt sich ein etwas verändertes Belastungsmuster mit stärksten Belastungen in den Industrial Sites, gefolgt von larger Cities und Agglomeration.

Sehr ähnlich sind sich auch die Belastungsreduktionen in allen sechs Standortkategorien; wiederum mit je maximaler Reduktion in den Agglomerationsstandorten. Diese Belastungsreduktionen bewegen sich zwischen 25-79%.

Für diese PAHs liegen toxikologisch gesicherte Grundlagen zur canzerogenen und oder mutagenen Wirkung vor. Entsprechende PAHs sind in Tabelle 8 gekennzeichnet.

Zudem erwiesen sich auch diese PAHs auch in der Studie «Monitoring flankierende Massnahmen - Umwelt (MfM-U) als verlässliche Tracer der Mfz-Verkehrs (Herzig et al. 2007).

Für diese vier toxikologisch heiklen PAHs konnten in der obgenannten Studie, mittels varianzanalytischen Verfahren enge Bindungen zum Mfz-Verkehr, und z.T. sogar zum Schweren Güterverkehr (SGV), Leichten Güterverkehr (LGV), PW-Anteil sowie zur Stassendistanz der Flechtenprobenahmen, nachgewiesen werden.

Fischer und Hüglin (2015) belegen anhand von PAH-Analysen im PM₁₀ von NABEL-Stationen seit 2006 eine deutliche Belastungsreduktion der Jahresmittelwerte der Leitsubstanz Benzo(a)pyren; dies sowohl an Stadt-, Verkehrs- und ländlichen Standorten. Der europäische Zielwert für BaP von 1ng/m³ konnte im Messjahr 2014 an allen untersuchten Messstandorten eingehalten werden.

5.4. Vergleich der Emissionen von POPs mit der Belastungsreduktionen in Flechten zwischen 1995 und 2014

Deutliche Emissionsreduktion von POPs in der Schweiz

Der aktuelle Schweizer Inventory Report 2016 (IIR) des BAFU zuhanden der UNECE-Convention über grenzüberschreitende Luftverunreinigungen (LRTAP), zeigt für die letzten 30 Jahre neben der Reduktion von klassischen Luftschadstoffen eine zum Teil auch deutliche Reduktion der Emissionen von POPs, welche gemäss der Stockholm-Konvention und dem POPs-Protokoll LRTAP reguliert sind (Tab. 9).

Der Informatory Report der Schweiz 2016 weist die in Tabelle 9 aufgeführten Emissionsveränderungen ausgewählter POPs aus. Zwischen 1995 und 2014 reduzierten sich die Gesamtemissionen der ausgewählten POPs, mit Ausnahme von Hexachlorbenzol, zwischen 63% und 84%.

Year	PCDD / PCDF	BaP	BbF	BkF	IcdP	PAH tot	HCB
	g I-Teq	t	t	t	t	t	kg
1980	454	3.75	3.89	2.02	1.99	11.65	97.39
1985	408	3.95	4.05	2.06	2.21	12.27	115.01
1990	203	3.97	4.09	2.13	2.3	12.49	172.33
1995	130	3.54	3.50	1.72	2.05	10.81	0.316
2000	73.0	2.70	2.76	1.44	1.60	8.50	0.314
2005	33.1	2.39	2.49	1.36	1.40	7.65	0.349
2006	32.2	2.19	2.21	1.16	1.28	6.84	0.363
2007	29.6	1.93	1.93	1.00	1.13	5.99	0.345
2008	29.6	1.95	1.95	1.02	1.14	6.06	0.360
2009	27.7	1.82	1.82	0.97	1.07	5.68	0.358
2010	28.0	1.74	1.76	0.95	1.03	5.48	0.375
2011	24.0	1.38	1.41	0.80	0.81	4.40	0.340
2012	24.5	1.33	1.37	0.80	0.79	4.28	0.360
2013	24.0	1.23	1.28	0.78	0.73	4.03	0.369
2014	20.9	0.89	0.97	0.63	0.54	3.03	0.334
Delta 1995 - 2014 (%)	84.0	74.7	72.4	63.1	73.9	72.0	-5.7

Tab. 9 Absolute und Relative Belastungsabnahme der Emissionen ausgewählter POPs gemäss Schweizer Inventory Report 2016.

Quelle: IIR, 2016

BaP: Benzo(a)pyren

BbF: Benzo(b)fluoranthen

BkF: Benzo(k)fluoranthen

IcdP: Indeno(cd)pyren

PAH tot: ΣPAHs

HCB: Hexachlorbenzol

5.4.1 Polychlorierte Dioxine- & Furane (PCDD/PCDFs)

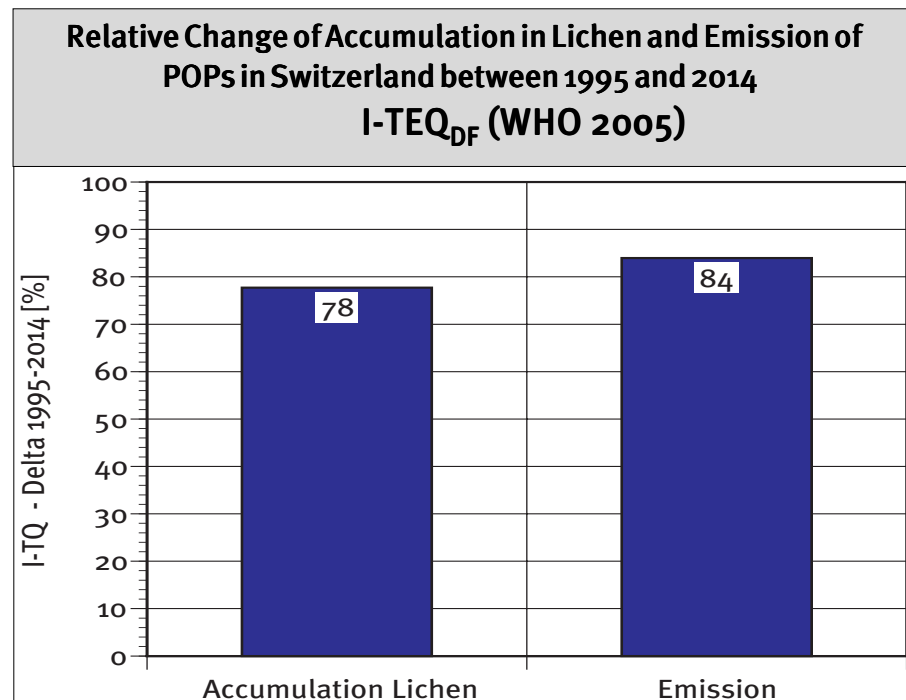
Im Direktvergleich der mit dem Flechtenbiomonitoring bestimmten Belastungsveränderung zwischen 1995 und 2014 mit der Emissionsänderung gemäss dem Schweizer Inventory Report 2016 (IIR), ergibt sich die in Abb. 21 gezeigte gute Übereinstimmung der unterschiedlichen Daten.

Für den Dioxin-Äquivalenzwert I-TEQ ergibt sich eine Reduktion der Flechtenbelastung von 78%, welche einer Emissionsreduktion von 85% gegenübersteht. Die berechnete Emissionsreduktionen werden durch die nachgewiesene Belastungsminderung in immissions-empfindlichen Baumflechten bestätigt und die prozentualen Unterschiede stimmen erstaunlich gut überein.

Abb. 24 Relative Abnahme der Belastung von Flechten und der Emissionsbelastung der p-Dioxine- & Furane (PCDD/PCDFs), dargestellt mit den I-TQ_{DF}-Werten zwischen 1995 und 2014.

Data:

- Immissionen: Persistente organische Schadstoffe in Flechten - Situation 2014 im Vergleich zu 1995 (Herzig et al. 2016)
- Emissionen POPs für IIR 2016



5.4.3 Organochlorpestizide (OPCs)

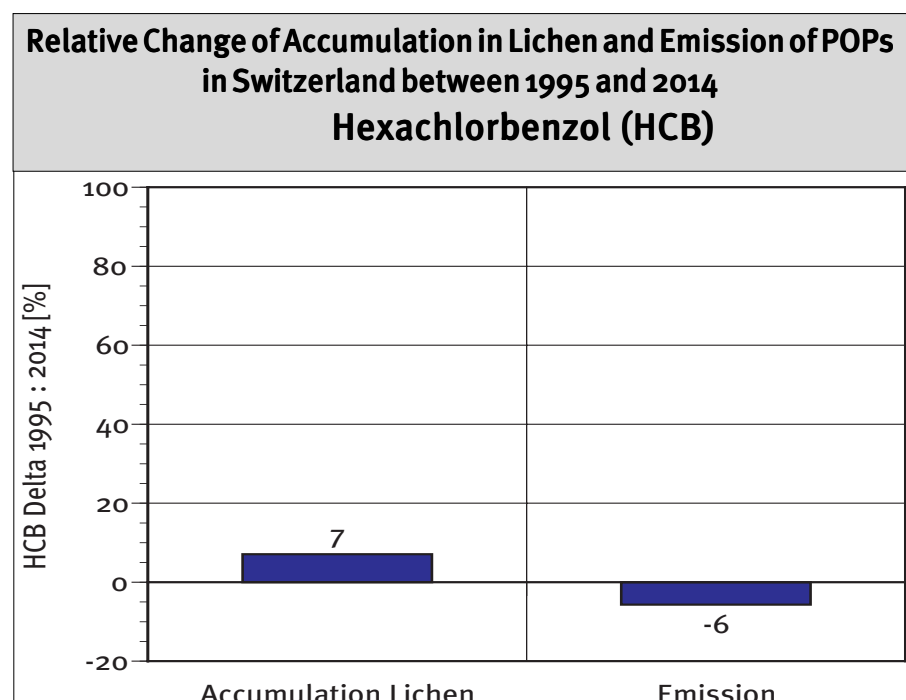
Im Direktvergleich der mit dem Flechtenbiomonitoring bestimmten Belastungsveränderung zwischen 1995 und 2014 mit der Emissionsänderung gemäss dem Schweizer Inventory Report 2016 (IIR), ergibt sich die in Abbildung 24 gezeigte Übereinstimmung der unterschiedlichen Daten.

Für das einzige Organochlorpestizid Hexachlorbenzol ergibt sich eine Immissionsabnahme von 7%, welche einer leichten Emissionszunahme von 6% gegenübersteht (Abb. 25).

Abb. 25 Relative Veränderung der Belastung von Flechten und der Emissionsbelastung von Hexachlorbenzol (HCB) zwischen 1995 und 2014.

Data:

- Immissionen: Persistente organische Schadstoffe in Flechten - Situation 2014 im Vergleich zu 1995 (Herzig et al. 2016)
- Emissionen POPs für IIR 2016



5.4.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)

Für Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) enthält der aktuellste Schweizer Inventory Report 2016 Emissionsdaten für fünf verschiedene PAHs, nämlich: Benzo(a)pyren (BaP), Benzo(b)fluoranthen (BbF), Benzo(k)fluoranthen (BkF), Indeno(cd)pyren (IcdP) und den Summenparameter PAHtot.

Für die PAH-Leitsubstanz Benzo(a)pyren und den PAH-Summenparameter ergibt sich die in Abbildung 26a gezeigte gute Übereinstimmung zwischen der der Belastung von Flechten und der Emissionsveränderung zwischen 1995 und 2014.

Beim Benzo(a)pyren beträgt die Belastungsveränderung 59% und steht einer 75% Emissionsreduktion gegenüber. Beim PAH-Summenparameter steht eine Belastungsveränderung von 62% einer Emissionsabnahme von 72% gegenüber (Abb 26b).

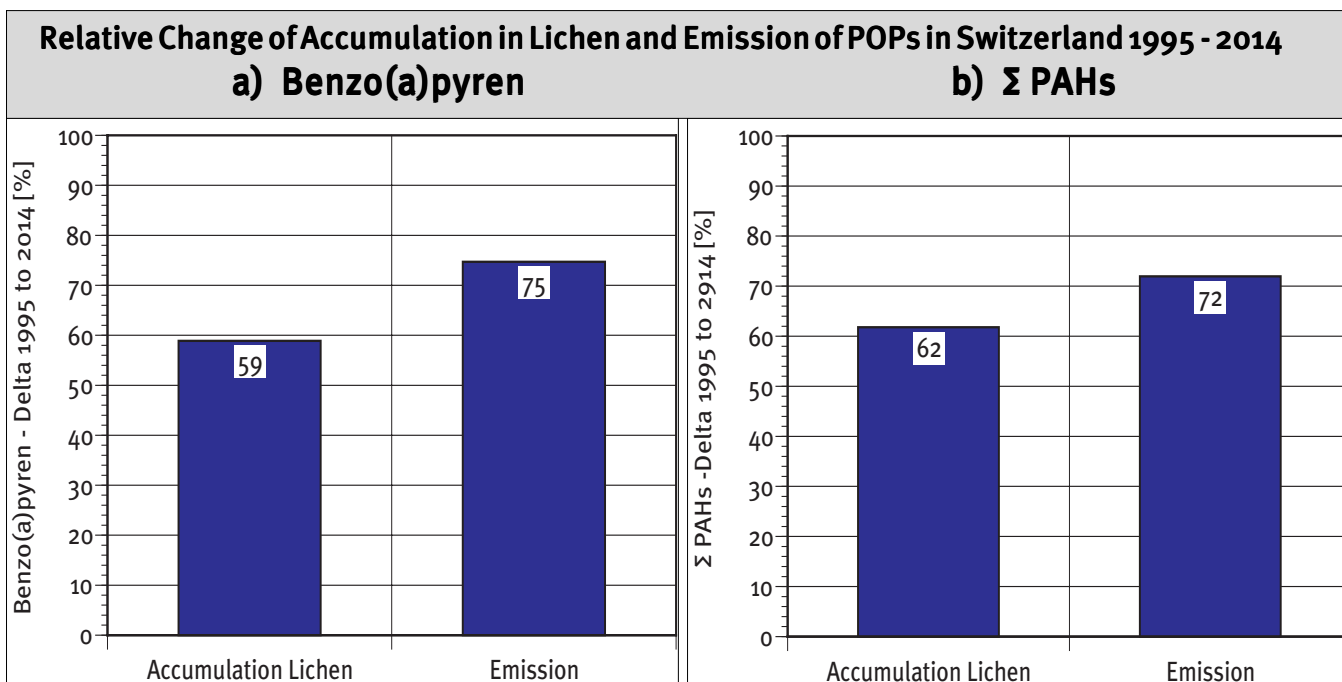


Abb. 26 Relative Abnahme der Belastung von Flechten und der Emissionsbelastung von Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) zwischen 1995-2014.

a) Benzo(a)pyren

b) Σ PAHs

Data:

- Immissionen: Persistente organische Schadstoffe in Flechten - Situation 2014 im Vergleich zu 1995 (Herzig et al. 2016)
- Emissionen POPs für IIR 2016

Eine vergleichbar gute Übereinstimmung zwischen der Belastungsveränderung in Flechten und der Emissionsveränderung ergibt sich auch für Indeno(1,2,3-cd)pyren und Benzo(b,j,k)fluoranthen von Abbildung 27.

Beim Indeno(1,2,3-cd)pyren beträgt die Belastungsveränderung in Flechten 59% und steht einer Emissionsverminderung von 74% gegenüber (Abb.27a).

Beim Benzo(b,j,k)fluoranthen steht eine Belastungsveränderung in Flechten von 62% einer Emissionsabnahme von 72% gegenüber (Abb. 27b).

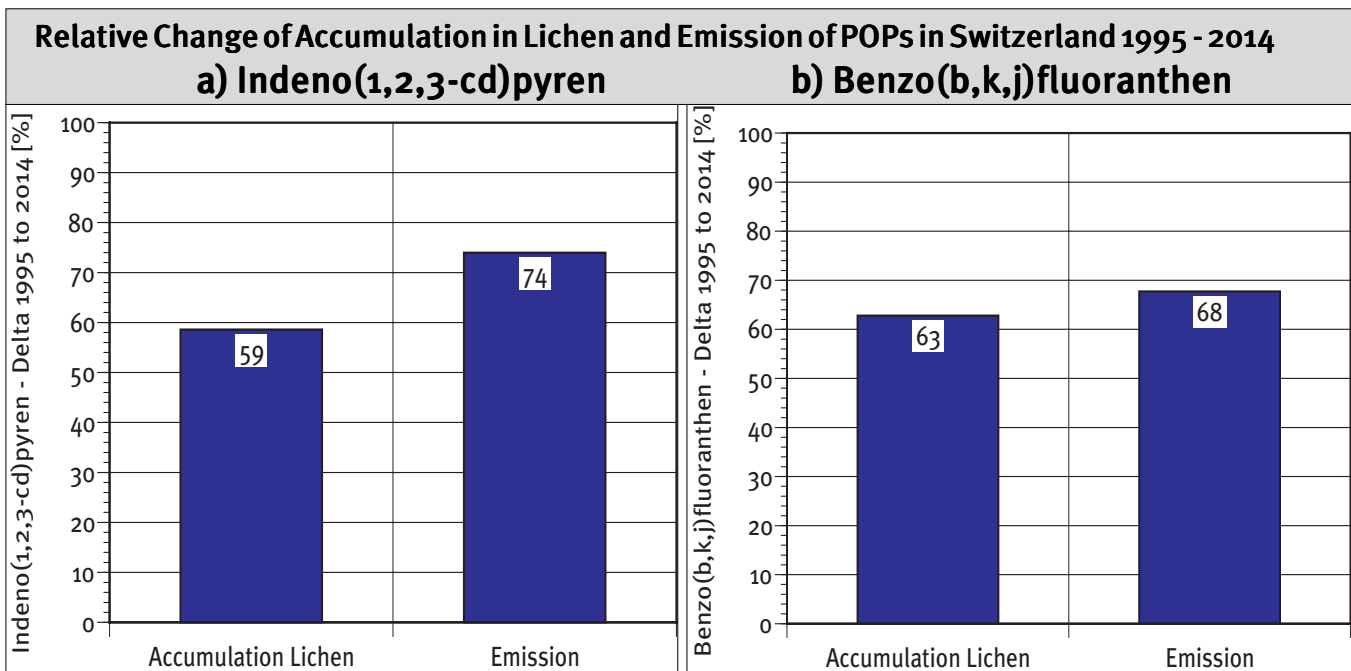


Abb. 27 Relative Abnahme der Belastung von Flechten und der Emissionsbelastung von PAHs zwischen 1995-2014.

a) Indeno(1,2,3-cd)pyren

b) Benzo(b,j,k)fluoranthen

Data:

- Immissionen: Persistente organische Schadstoffe in Flechten - Situation 2014 im Vergleich zu 1995 (Herzig et al. 2016)
- Emissionen POPs für IIR 2016

5.5 Analysen weiterer Substanzklassen von POPs

5.5.1 Testanalysen von Bromdiphenylethern (BDEs), Hexachlorbutadien (HBCD) und Perfluorierten Alkylsubstanzen (PFASs)

Das POPs-Protokoll LRTAP Konvention wurde am 13. Dezember 2012 letztmals angepasst, und es wurden u.a. auch neue Substanzklassen wie Hexabrombutadien, die Perfluoroctan-Sulfonate (PFOS) und Polychlorierte Naphtalene (PCN) ins Regelwerk aufgenommen.

Zusätzlich zu den routinemässig an allen Flechtenprobenpaaren von 1995 und 2014 analysierten POPs sollten anhand von wenigen ausgewählten Archivproben von 1995 mit genügend Probenmaterial auch die neuen POPs-Stoffklassen der Polybromierten Diphenylethern (PBDEs; synonym BDEs), von Hexabromdiphenyl (PBB) und der Perfluoroctan-Sulfonate (PFOS), vergleichend mit den aktuellen Proben von 2014, analysiert werden.

In einer Pilotstudie wurden diese Analysen an Probenmaterial von zwei Standorten durchgeführt.

Dazu wurden der Referenzstandort Forst Neuenegg mit Background-Belastung und der Industriestandort Thörishaus in der Nähe eines grossen Recyclingwerks ausgewählt, welche beide noch über ausreichend Archivprobenmaterial von 1995 verfügten. Anhand der sehr gering belasteten rezenten Flechtenproben Forst Neuenegg von 2014 wurde zuerst für die drei neuen POP-Substanzklassen getestet, ob diese in Flechtenproben überhaupt nachzuweisen sind, weil das Labor der Eurofins/GfA diese Substanzen noch nie in Biota analysiert hat:

- Polybromierte Diphenylether (BDEs) und Hexabromdiphenyl (PBB)
- Hexa- und Heptabromdiphenyle (PBBs), (POPs-Protokoll-Substanzen)
- Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFOSs)

Dabei hat sich gezeigt, dass die Analysen der Polybromierten Diphenylether (PBDEs) und der Perfluorierten Alkylsubstanzen (PFOSs), erfolgversprechend sind. Die Polybromierten Biphenyle werden als Flammenschutzmittel und Weichmacher in Kunststoffen verwendet. Sie dienen als Ersatzstoffe für die heute verbotenen PCBs. Die Produktion von Hexabromdiphenyl, der Verbreitetsten dieser Substanzklasse, wurde zusammen mit Tetra- und Pentachlordiphenyl aufgrund der Klimagefährdung 2009 durch die Stockholm POP-Konvention verboten.

Anhand der Testproben konnten in der sehr gering belasteten rezenten Probe Forst Neuenegg bei den PBDEs insgesamt 32 PBDEs quantitativ nachgewiesen werden, davon 24 Einzelkongenere. Sieben Einzelkongenere befanden sich an der Nachweisgrenze.

Bei den HBCDs, den PFOSs und den PBBs lagen alle Einzelkongenere an der GC-MS-bedingten Nachweisgrenze. Wegen der besonderen Relevanz der PFOSs wurde dennoch beschlossen, diese Stoffgruppe mit mehreren Kongenere auch in den belasteten Thörishaus-Probenpaaren von 1995 und 2014 zu analysieren.

Dementsprechend wurden diese POP-Zusatzanalysen von BDEs und PFOSs in der Folge auf die beiden Probenpaare Forst Neuenegg und Thörishaus-Industrie, je mit ausreichender Archivprobe und den entsprechenden rezenten Proben von 2014, ausgeweitet.

Wegen Matrixeffekten mussten zur sicheren Bestimmung aller BDEs und PFOSs Einzelsubstanzen verschiedener Extraktionen mit unterschiedlichen Probeneinwaagen ausgeführt werden. Trotz unterschiedlicher Probeneinwaagen bei der Extraktion haben es diese Matrixprobleme bei den Thörishaus-Proben nicht erlaubt, die PFOSs sicher zu bestimmen. Weitergehende Anpassungen im Clean up-Programm der Rohextrakte wären nötig, um diese von den Flechtenproben verursachten Störungen zu beseitigen.

5.5.2 Analysen von Polybromierten Diphenylethern (BDEs)

Nach den erfolgreichen Testanalysen von Polybromierten Diphenylethern (PBDEs) an den Standorten Forst Neuenegg und Thörishaus-Industrie wurden PBDEs auch an Flechtenproben von weiteren sechs Standorten gemessen, um ein aussagekräftiges Bild für verschiedene Standortkategorien zu erhalten. Die Standorte für welche die BDE-Belastung in Flechten bestimmt wurde sind unten aufgeführt. Zusammen mit den beiden bereits analysierten, sehr unterschiedlich belasteten Probenpaare Thörishaus-Industrie und Forst Neuenegg ergibt sich jetzt ein aussagekräftigeres Kollektiv von acht Flechtenproben von 1995 und 2014 aus verschiedenen Landesgegenden und Belastungssituationen, welches aus den folgenden Standorten und Standortkategorien gemäss Tab. 1 besteht:

Standortname	Standortkategorie mit Code
Forst Neuenegg	6 Hintergrundbelastung
Payerne-NABEL	5 ländliche Standorte und Dörfer
Tänikon-NABEL	5 ländliche Standorte und Dörfer
Schönbühl-N ₁	4 MfZ-Verkehr ausserhalb grosser Siedlungen
Bern-Industrie	3 Industrie- und Gewerbestandorte
Thörishaus-Industrie	3 Industrie- und Gewerbestandorte
Basel-Binningen-NABEL	2 Agglomeration und Kleinstädte
Dübendorf-NABEL	2 Agglomeration und Kleinstädte

Aufgrund der geringeren Stichprobenzahl von nur acht Probenpaaren und ungenügenden Probenbelegung der sechs Belastungskategorien wird auf die kategorisierte Darstellungsweise, welche für alle anderen POPs verwendet wurde, verzichtet. Dementsprechend werden die BDE-Messergebnisse aller Probenpaare von 1995 und 2014 im deskriptiven Sinne mit den entsprechenden Belastungsveränderungen zwischen 1995 und 2014 (% Delta 1995-2014) vergleichend dargestellt, je unter Angabe der Belastungskategorie der Probenpaare.

Analog zu den kategorisierten Auswertungen der anderen POPs wurden auch PBDE-Messwerte an der Nachweisgrenze als solche verwendet, damit diese zur Berechnung der Belastungsveränderung verwendet werden konnten.

5.5.2.1 Belastungssummen von Polybromierten Diphenylethern (BDEs) und deren Belastungsänderung zwischen 1995 und 2014

Die Tabelle 10 zeigt die Belastungssumme der Tri- bis Nona-Bromdiphenylether sowie die Summe aller Bromdiphenylether für beide Beprobungsjahre 1995 (bzw. 1997 für Forst Neuenegg) und 2014 zusammen. Die Abbildung 28 unterstützt die Interpretation mit ausgewählten Summen von Bromdiphenylethern.

Standortkategorie		6	6	5	5	5	5	4	4	3	3	3	3	2	2	2	2
Probenahmejahr		1997/ 2014	1997/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014	1995/ 2014
Standortname		Forst Neuenegg	Forst Neuenegg	Poyerne- MABEL	Poyerne- MABEL	Tänikon- MABEL	Tänikon- MABEL	Schönbühl- NT	Schönbühl- NT	Bem Indu- strie	Bem Indu- strie	Thörishaus Industrie	Thörishaus Industrie	Dübendorf- MABEL	Dübendorf- MABEL	Basel- Birm.- MABEL	Basel- Birm.- MABEL
BDE-Parameter	Unit	Value	%Delta 97-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14
Summe TriBDEs -1995	ng/g	0.056		0.040		0.035		0.054		0.044		0.225		0.137		0.083	
Summe TriBDEs - 2014	ng/g	0.026	-53	0.040	-1	0.024	-29	0.062	16	0.036	-19	0.53	136	0.071	-48	0.058	-29
Summe TetraBDEs -1995	ng/g	0.302		0.598		0.776		1.08		0.764		3.32		5.67		1.74	
Summe TetraBDEs - 2014	ng/g	0.516	71	0.568	-5	0.422	-46	1.46	35	0.583	-24	13.9	319	2.25	-60	1.29	-26
Summe PentaBDEs -1995	ng/g	0.162		0.389		0.431		0.929		0.49		4.66		2.33		0.876	
Summe PentaBDEs - 2014	ng/g	0.112	-31	0.255	-34	0.235	-45	1.22	31	0.34	-31	25.4	445	1	-57	0.554	-37
Summe HexaBDEs -1995	ng/g	0.050		0.149		0.088		0.191		0.119		1.22		0.272		1.58	
Summe HexaBDEs - 2014	ng/g	0.302	508	0.127	-15	0.08	-9	0.226	18	0.124	4	5.92	385	0.192	-29	0.231	-85
Summe HeptaBDEs -1995	ng/g	0.098		0.177		0.133		0.232		0.149		1.45		0.331		5.45	
Summe HeptaBDEs - 2014	ng/g	1.97	1914	0.16	-10	0.122	-8	0.288	24	0.145	-3	6.36	339	0.239	-28	0.289	-95
Summe OctaBDEs - 1995	ng/g	0.056		0.135		0.133		0.212		0.199		1.24		0.218		4.15	
Summe OctaBDE - 2014	ng/g	1.36	2316	0.133	-1	0.133	0	0.311	47	0.194	-3	5.09	310	0.196	-10	0.385	-91
Summe NonaBDEs -1995	ng/g	0.100		0.348		0.318		0.476		0.398		1.88		1.02		2.77	
Summe NonaBDEs - 2014	ng/g	0.777	677	0.265	-24	0.266	-16	1.48	211	0.449	13	22.3	1086	0.843	-17	0.77	-72
Summe alle BDEs - 1995	ng/g	2.44		4.92		4.43		5.80		3.95		42.2		19.2		22.40	
Summe alle BDEs - 2014	ng/g	5.89	141	3.57	-27	4.42	-0	8.48	46	9.00	128	302	616	16.5	-14	16.70	-25

Tab. 10 Paarweise Auswertung der Summenwerte von Bromdiphenylethern (BDEs) der acht Flechtenprobenpaare von 1995 und 2014. Standortkategorien gemäss Tab. 1.

Alle Werte incl. Nachweisgrenzen (LOD).

Berechnung der relativen Belastungsveränderung

[% Delta 1995-2014]:

Wert 1995 = 100%.

Im Gegensatz zu den bisher dargestellten POPs gilt für alle nachfolgenden BDEs:

Negative %-Werte:

zeigen Belastungsabnahmen

Positive %-Werte:

zeigen Belastungszunahmen.

Über alle acht Probenpaare und alle BDE-Parameter hinweg fällt die sehr deutlich erhöhte Ausgangsbelastung der Probe Thörishaus-Industrie bereits zum Zeitpunkt der Erstbeprobung von 1995 auf. Diese erhöht sich nach 20 Jahren für alle Parameter um bis zu einem Faktor 12 sehr deutlich (Tab. 10, Abb. 28).

Wie schon früher festgehalten handelt es sich um einen industriellen Spezialstandort in der Nähe eines Recyclingwerks mit einem Automobil-Verschrottungs- werk, dessen Produktion in den letzten 20 Jahren stark zugenommen hat. Polster- sitze und Innenisolationen von Autos sind stark mit Flammschutzmitteln behan- delt, und diese werden beim Zertrümmern unter der Hammermühle frei, dies besonders bei sog. Verpuffungen. Der nachgeschaltete Venturiwäscher vermag diese POPs offensichtlich nur ungenügend zurückzuhalten. Vergleichsweise gering fallen die PBDE-Belastungen der Flechtenprobenpaare aller andern sie- ben Standorte aus.

● **Belastungsveränderung zwischen 1995 und 2014**

Über alle acht Probenpaare hinweg, welche fünf von sechs Standorttypen repräsentieren, zeigen sich für alle PBDEs sowohl Belastungssteigerungen wie auch Belastungsminderungen zwischen 1995 und 2014.

Bezogen auf die Belastungssummen der verschiedenen Σ Bromdiphenylether ergibt sich das folgende Bild der Belastungsveränderungen zwischen 1995 und 2014:

Belastungssumme der Σ Tri-Bromdiphenylether

Mit Ausnahme des Recyclingstandortes Thörishaus-Industrie und des MfZ-Verkehrstandortes Schönbühl-N1 mit Zunahmen der Σ Tribomphenylether von 16-136%, weisen alle anderen sechs Standorte Belastungsminderungen um bis zu 53% auf (Abb. 28a).

Belastungssumme der Σ Tetra-Bromdiphenylether

Mit Ausnahme des Recyclingstandortes Thörishaus-Industrie, des MfZ-Verkehrstandortes Schönbühl-N1 und des Hintergrundstandortes Forst Neuenegg mit Belastungszunahmen von 35-319% weisen alle anderen fünf Standorte erneut Belastungsminderungen von bis zu 60% auf. Die Belastungssteigerung am Standort Forst Neuenegg erstaunt. Nicht ganz auszuschliessen ist eine Standortkontamination, weil vor der Probenahme 2014 eine Auslichtungsholzung im sonst fast unberührten Standort erfolgte und nicht ausgeschlossen werden kann, dass Motorsägenöle Spuren BDEs enthalten, wie dies früher für PCBs der Fall war. Dieser Kontaminationsverdacht stellt sich für alle Hexa- bis Deca-BDEs (Abb. 28b).

Belastungssumme der Σ Penta-Bromdiphenylether

Mit Ausnahme des Recyclingstandortes Thörishaus-Industrie und des MfZ-Verkehrstandortes Schönbühl-N1 mit Belastungszunahmen von 31-445% weisen alle anderen sechs Standorte Belastungsminderungen von bis zu 57% auf (Abb. 28c).

Belastungssumme der Σ Hexa-Bromdiphenylether

Für die Σ Hexa-Bromphenylether zeigen die vier Standorte Bern-Industrie, Schönbühl-N1, Thörishaus-Industrie und Forst Neuenegg Belastungszunahmen von bis zu 508% auf, während die anderen vier ländlichen und Agglomerations-Standorte Belastungsminderungen von bis zu 85% aufweisen.

Belastungssumme der Σ Hepta-Bromdiphenylether

Die Σ Hepta-Bromphenylether zeigen ein ähnliches Belastungsmuster wie die Σ Hexa-BDEs mit z.T. sehr starken Belastungszunahmen von 24-1914% am Standort Schönbühl-N1, gefolgt von Thörishaus-Industrie und Forst Neuenegg. Der ehemalige KVA-Standort Bern-Industrie und die ländlichen und Agglomerations-Standorte Payerne- und Tänikon-NABEL sowie Basel Binningen-NABEL weisen Belastungsminderungen von bis zu 95% auf. Der Verdacht auf eine Kontamination am Standort Forst Neuenegg durch eine Abholzung stellt sich auch für die Σ Hepta-BDEs.

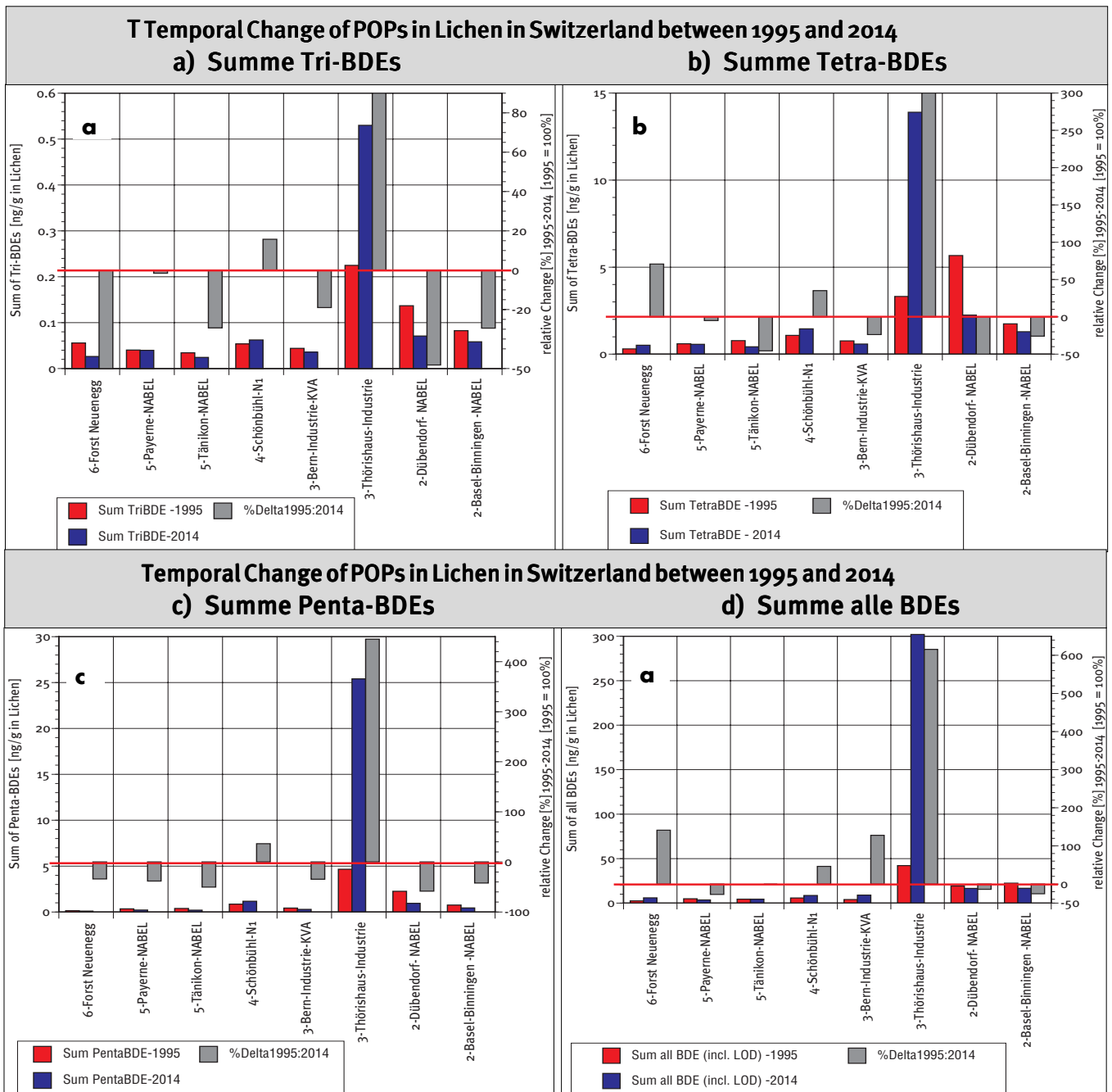


Abb. 28 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderung von Belastungssummen ausgewählter Σ Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

- a) Summe Tri-Bromdiphenylether
- b) Summe Tetra-Bromdiphenylether
- c) Summe Penta-Bromdiphenylether
- d) Summe aller Bromdiphenylether

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungs-änderung zwischen 1995 und 2014. [% Delta 1995-2014]: Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte:
Belastungsabnahmen
Positive %-Werte:
Belastungszunahmen

Belastungssumme der Σ Octa-Bromdiphenylether

Die Σ Octa-Bromdiphenylether zeigen ein ähnliches Belastungsmuster wie die Hepta-BDEs mit Belastungszunahmen von 47% am Standort Schönbühl-N1, gefolgt von Thörishaus-Industrie bis zu hohen 2316% am Standort Forst Neuenegg. Der ehemalige KVA-Standort Bern-Industrie und die ländlichen und Agglomerations-Standorte Payerne-NABEL, Tänikon-NABEL und Basel Binningen-NABEL weisen Belastungsminderungen von 3-95% bzw. eine konstante Belastung auf. Der Verdacht auf eine Kontamination am Standort Forst Neuenegg durch eine Abholzung stellt sich auch für Σ Octa-BDEs.

Belastungssumme der Σ Nona-Bromdiphenylether

Die Hälfte der Standorte, nämlich Bern-Industrie, Schönbühl N1, Forst Neuenegg und Thörishaus-Industrie zeigen eine Belastungszunahme von 13- 1087%, wäh-

rend die anderen Standorte Tänikon- und Dübendorf-NABEL, Payerne- und Basel-Binningen-NABEL Belastungsminderungen von 16-72% aufweisen.

Gesamtbelastung aller Σ Bromdiphenylether

Die Hälfte der Standorte, nämlich Bern-Industrie, Schönbühl N1, Forst Neuenegg und Thörishaus-Industrie zeigen eine Belastungszunahme von 46- 616%, währenddem die anderen Standorte Tänikon-NABEL, Dübendorf- und Payerne-NABEL und Basel Binningen-NABEL Belastungsminderungen von 14-27%, bzw. eine konstante Belastung aufweisen (Abb. 30d).

● **5.5.2.2 Belastungsmuster und Belastungsänderung von Einzelkongeneren der Polybromierten Diphenylethern (BDEs) zwischen 1995 und 2014**

Bezogen auf exemplarisch ausgewählte Einzelkongenere der 24 analysierten Bromdiphenyle ergibt sich das folgende Bild. (Die dazu verwendeten Analyse-daten der Einzelkongenere finden sich in Tabelle 11 im Anhang).

Tri-BDE-28: 2,4,4'-Tri-Bromdiphenylether

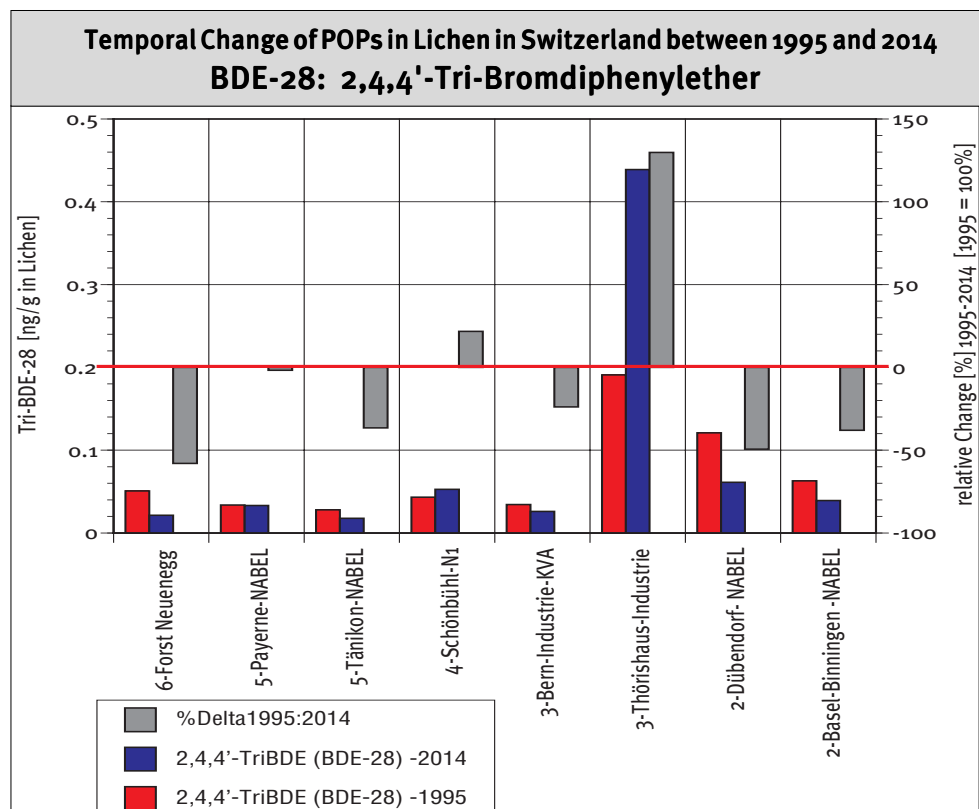
Das Belastungsmuster und die Belastungsänderung beim Einzelkongener BDE-28 sind ähnlich wie die Summenparameter von Tri-Bromdiphenyl.

Mit Ausnahme des Recyclingstandortes Thörishaus-Industrie und des MfZ-Verkehrstandortes Schönbühl-N1, welche Belastungszunahmen von 22-130% zeigen, weisen fünf Standorte Belastungsminderungen um 19-58% sowie der Standort Payerne eine unveränderte Belastung auf. Darunter sind sowohl der Standort Forst Neuenegg mit Hintergrundbelastung, der ländliche Standort Tänikon sowie beide Agglomerationsstandorte Dübendorf und Basel-Binningen (Abb. 29).

Abb. 29 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderung von BDE-28: 2,4,4'-Tri-Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1995 und 2014. [% Delta 1995-2014]; Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte:
Belastungsabnahmen,
Positive %-Werte:
Belastungszunahmen.



Tetra-BDE-66: 2,3',4,4'-Tetra-Bromdiphenylether

Auch beim Einzelkongener BDE-66 zeigen mit Ausnahme des Recyclingstandortes Thörishaus-Industrie und des MfZ-Verkehrstandortes Schönbühl-N1, welche eine Belastungssteigerung von 13-252% aufweisen, alle anderen sechs Standorte erneut Belastungsminderungen von 16-50%.

Auch der Standort Forst Neuenegg mit Hintergrundbelastung zeigt für BDE-66 Tetra-Bromdiphenylether eine deutliche Belastungsminderung von 50% (Abb. 29).

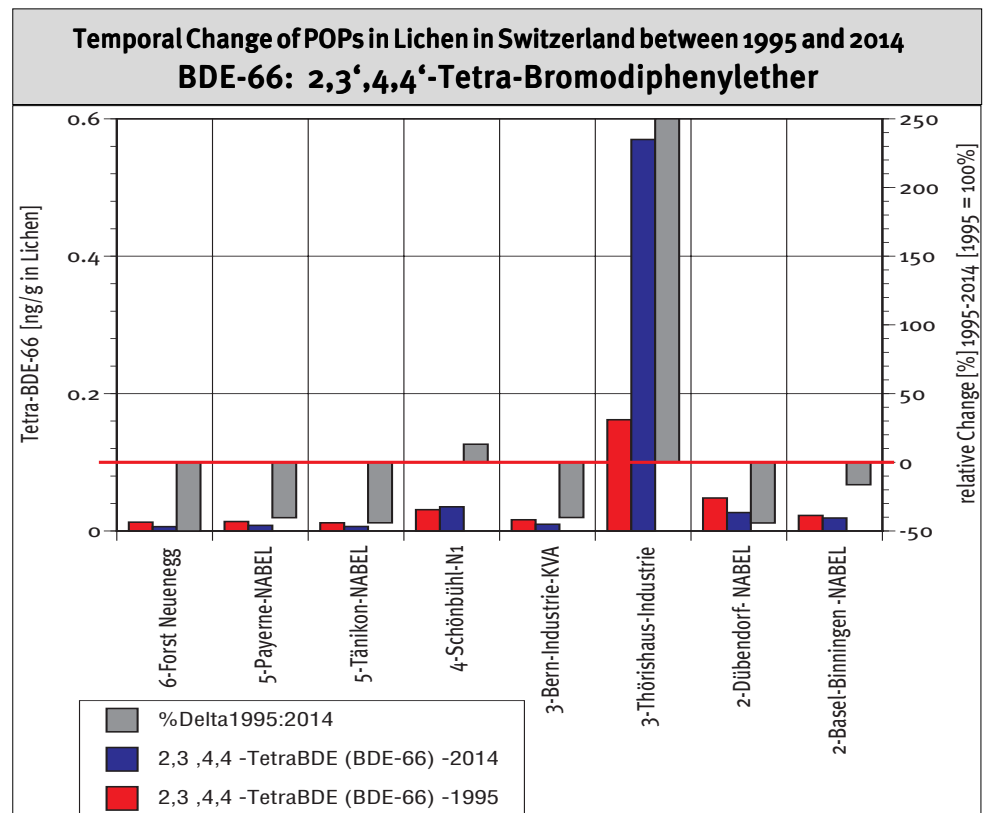


Abb. 30 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderungen von BDE-66: 2,3',4,4'-Tetra Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1995 und 2014. [% Delta 1995-2014]: Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte: Belastungsabnahmen,
Positive %-Werte: Belastungszunahmen.

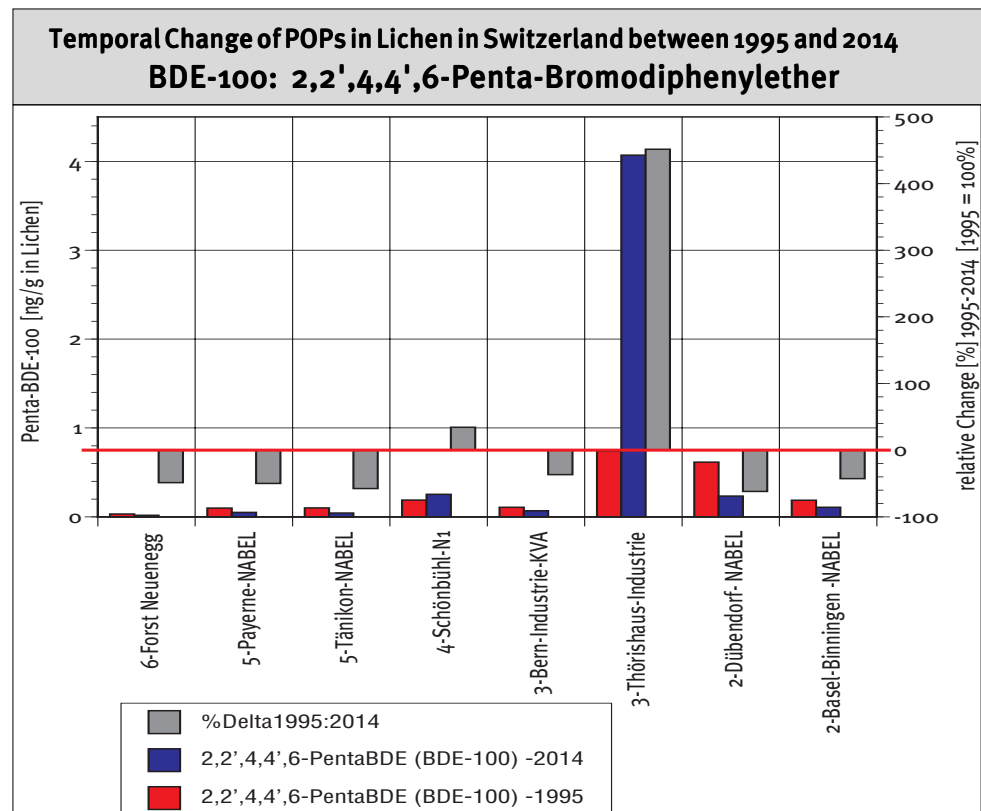
Penta-BDE-100: 2,2',4,4',6-Penta-Bromdiphenylether

Mit Ausnahme des Recyclingstandortes Thörishaus-Industrie und des MfZ-Verkehrstandortes Schönbühl-N1 mit Belastungszunahmen von 34-451% weisen alle anderen sechs Standorte deutliche Belastungsminderungen von 43-62% auf (Abb. 31).

Abb. 31 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderung von BDE-100: 2,2',4,4',6-Penta-Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1995 und 2014. [% Delta 1995-2014]; Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte:
Belastungsabnahmen,
Positive %-Werte:
Belastungszunahmen.



Hexa-BDE-154: 2,2',4,4',5,6'-Hexa-Bromdiphenylether

Für BDE-154-Hexa-Bromphenylether zeigen die drei Standorte Schönbühl-N1, Forst Neuenegg und Thörishaus-Industrie Belastungszunahmen von 18-489% auf, während die anderen Standorte Bern-Industrie, Payerne-NABEL und beide Agglomerations-Standorte Belastungsminderungen von 3-53% aufweisen. Für Tänikon-NABEL ergibt sich für 1995 und 2014 eine konstante Belastung (Abb. 32).

Hexa-BDE-156: 2,3,3',4,4',5-Hexa-Bromdiphenylether

BDE-156-Hexa-Bromphenylether zeigt ein Belastungsmuster und eine relative Belastungsveränderung, welche sich grundsätzlich von den bisherigen Mustern unterscheiden. Der sonst immer stärksten belastete Recycling-Standort Thörishaus-Industrie zeigt für BDE-156 eine nur geringe und über beide Untersuchungsjahre 1995 und 2014 konstante Belastung. Eher geringe Belastungszunahmen von 2-49% zeigen die Standorte Schönbühl-N1, Bern-Industrie und Dübendorf-NABEL, während Forst Neuenegg und Basel-Binningen-NABEL geringe Belastungsminderungen von 1-2% und Payerne-NABEL von 16% zeigen (33).

Abb. 32 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderung von BDE-154: 2,2',4,4',5,6'-Hexa-Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1995 und 2014. [% Delta 1995-2014]: Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte:
Belastungsabnahmen

Positive %-Werte:
Belastungszunahmen

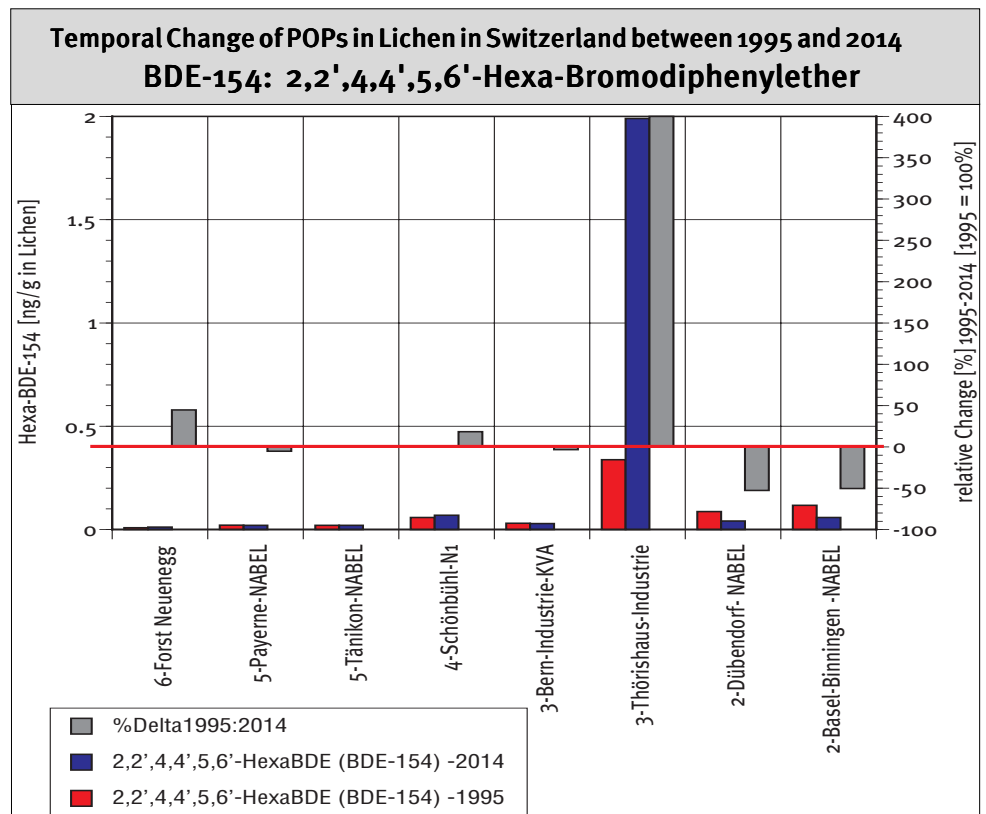
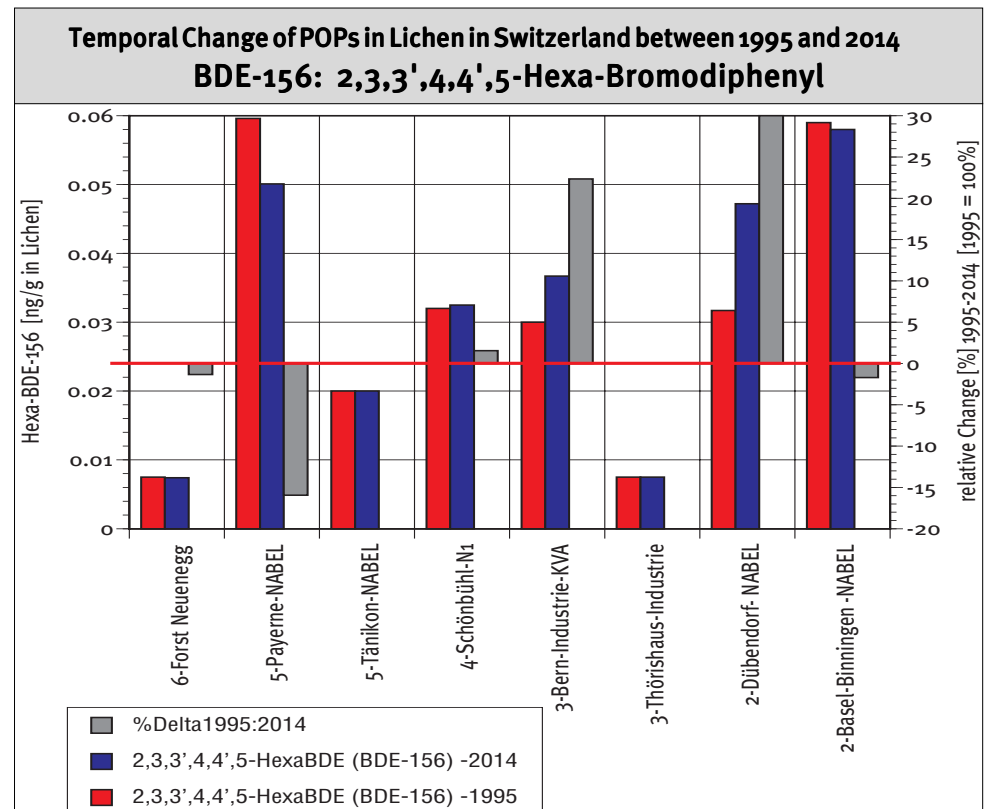


Abb. 33 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderung von BDE-156: 2,3,3',4,4',5-Hexa-Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1994 und 2014. [% Delta 1995-2014]: Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte:
Belastungsabnahmen

Positive %-Werte:
Belastungszunahmen



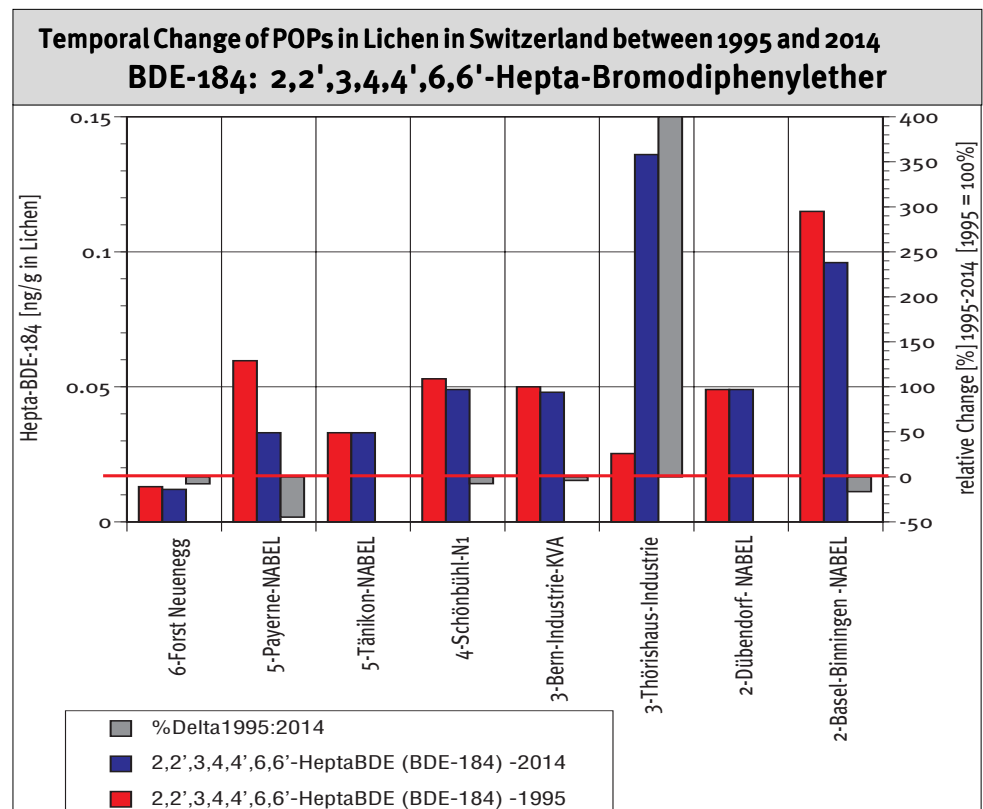
Hepta-BDE-184: 2,2',3,4,4',6,6'-Hepta-Bromdiphenylether

Hepta-BDE-184 zeigt wiederum das typische Belastungsmuster mit stärkster Belastungszunahme von 438% am Recyclingstandort Thörishaus-Industrie, während die anderen Standorte Belastungsminderungen von 4-45% zeigen. Für Tänikon-NABEL und Dübendorf-NABEL ergibt sich eine konstante Belastung von BDE-184 (Abb. 34).

Abb. 34 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderung von BDE-184: 2,2',3,4,4',6,6'-Hepta-Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1995 und 2014. [% Delta 1995-2014]: Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte:
Belastungsabnahmen,
Positive %-Werte:
Belastungszunahmen.

**Octa-BDE-196: 2,2',3,4,4',5,5',6-Octa-Bromdiphenylether**

Octa-BDE-196 zeigt ein Belastungsmuster mit einer geringen Belastungszunahme von 36% am Mfz-Verkerstandort Schönbühl-N1, gefolgt von einer starken Belastungssteigerung am Recyclingstandort Thörishaus-Industrie von 308% sowie von von hohen 1668% am Standort Forst Neuenegg mit Hintergrundbelastung (Abb. 35). Wie bereits früher darauf hingewiesen, besteht am Standort Forst Neuenegg der Verdacht auf eine Kontamination durch eine Abholzungsaktion, kurz vor der zweiten Probenahme von 2014, am sonst über Jahrzehnte beinahe unberührten Standort.

Nona-BDE-206: 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nona-Bromdiphenylether

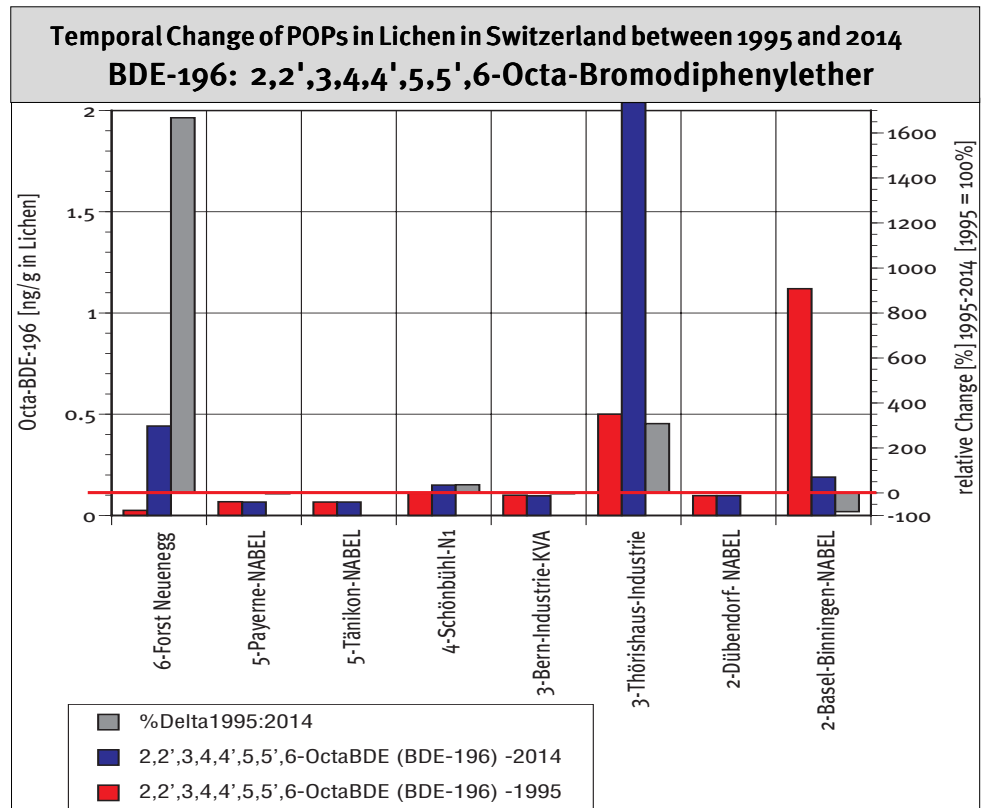
Für Nona-BDE-206 zeigen die Hälfte der Standorte Bern-Industrie, Forst Neuenegg, Schönbühl-N1 und Thörishaus-Industrie Belastungssteigerungen von 22-1220%, während die drei Standorte Dübendorf-NABEL, Payerne- und Tänikon-NABEL Belastungsminderungen von 18-31% aufweisen und Basel Binningen-NABEL kaum eine Veränderung zeigt (Abb. 36).

Abb. 35 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderung von BDE-196: 2,2',3,4,4',5,5',6-Octa-Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1995 und 2014. [% Delta 1995-2014]: Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte:
Belastungsabnahmen

Positive %-Werte:
Belastungszunahmen



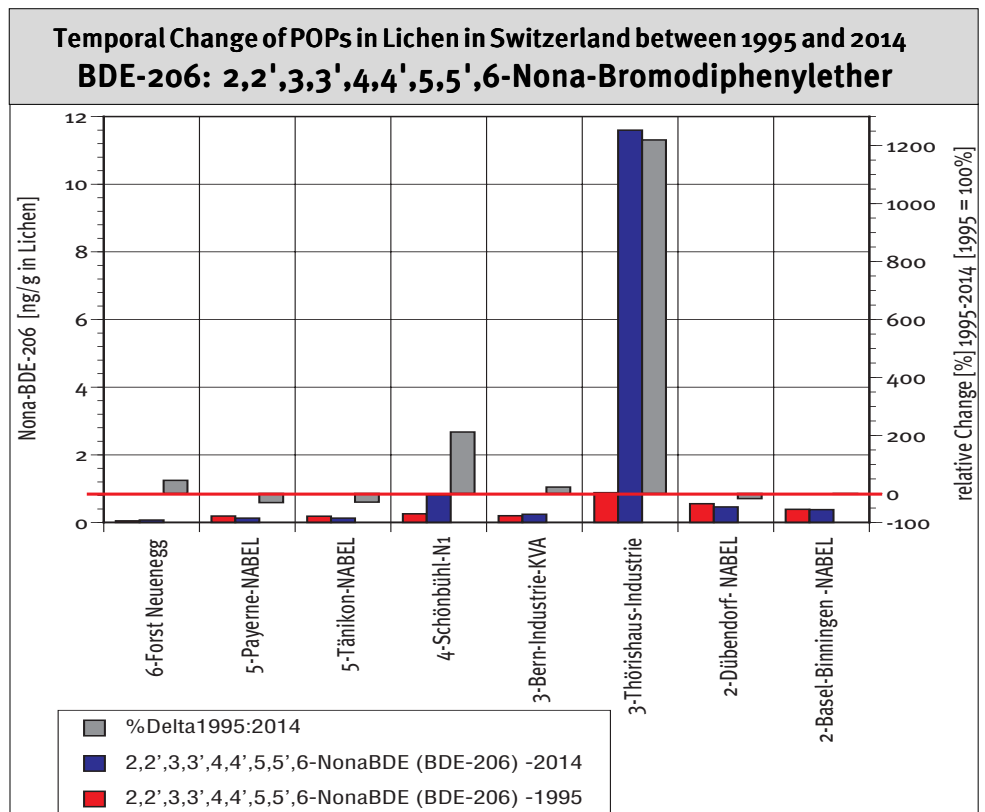
Basel-Binningen- und

Abb. 36 Belastungsmuster und relative Belastungsveränderung von BDE-206: 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nona-Bromdiphenylether zwischen 1995 und 2014.

Die grauen Säulen (2. Y-Achse) zeigen die relative Belastungsänderung zwischen 1995 und 2014. [% Delta 1995-2014]: Wert 1995 = 100%.

Negative %-Werte:
Belastungsabnahmen

Positive %-Werte:
Belastungszunahmen



Belastungsmuster und zeitliche Veränderung der Belastung mit Bromdiphenylethern zwischen 1995 und 2014

Nach der Analyse von acht Summenparametern und 24 Einzelkongeneren von Bromdiphenylethern aller acht analysierten Flechtenprobenpaare von 1995 und 2014, welche fünf von sechs Standort- bzw. Belastungskategorien repräsentieren, kann zusammenfassend festgehalten werden, dass sich sowohl die Belastungsmuster als auch die Belastungsänderung für Bromdiphenyle im Zeitraum 1995-2014 wesentlich, von den bisher untersuchten Stoffklassen von POPs, unterscheiden.

Während die Stoffklassen von POPs (PAHs, PCBs, Dioxine- und Furane und Organochlorpestizide) mit Ausnahme von Hexachlorbenzol in zwei Standortkategorien, durchwegs eine deutliche Belastungsabnahme für die rezenten Flechtenproben von 2014 in Vergleich zur Erstbeprobung von 1995 zeigten, so ergeben Analysen der Bromdiphenyle wesentlich differenzierte Ergebnisse, mit Belastungsänderungen in beide Richtungen.

So zeigen sich besonders an den ländlichen Standorten Tänikon- und Payerne-NABEL, aber auch an beiden Agglomerationsstandorten Basel-Binningen und Dübendorf-NABEL deutliche Belastungsminderungen oder eine konstante Belastung, während sich besonders für den Recyclingstandort Thörishaus-Industrie in der Nähe eines bedeutenden Automobilverschrottungswerks für die meisten BDEs die höchsten Belastungswerte und eine sehr deutliche Belastungszunahme seit 1997 zeigen. Dies wurde auch so erwartet, da beim Verschrotten von Autowracks BDEs freigesetzt werden, welche vom nachgeschalteten Venturiwäscher nur unvollständig absorbiert werden können. Für alle Summenwerte und mehrere Einzelkongenere von BDEs erscheint auch der MfZ-Standort Schönbühl-N1 mit geringen Belastungssteigerungen. Der zweite Industriestandort Bern erscheint daneben als wenig auffällig. Hier handelt es sich um den früheren Standort der Berner Kehrlichtverbrennung, welcher vor drei Jahren aufgegeben wurde.

Mit durchwegs sehr tiefen BDE-Belastungswerten, allerdings mit Belastungszunahmen für höher-bromierte BDEs fällt der Hintergrund-Standort Forst Neuenegg auf. An diesem seit über drei Jahrzehnten fast ungestörten Waldstandort erfolgte kurz von der zweiten Probenahme eine Ausforstungsaktion, und es besteht die Möglichkeit einer kleinstandörtlichen Kontamination durch BDE-haltiges Motorsägenöl. Bekanntlich werden BDEs ja auch als Ersatzprodukte für PCBs eingesetzt, welche früher in Motorenölen zu finden waren.

Somit zeigen sich auch für die POP-Stoffklasse der Bromdiphenylethern erste Belastungsminderungen, besonders in ländlichen und Agglomerations-Standorten. Wenn man bedenkt, dass diese Stoffklasse der Flammschutzmittel erst ab 2009 neu ins POPs-Protokoll der LRTAP der UNECE aufgenommen wurde, dürfen die vorliegenden Flechtenanalysen als durchaus messbarer Entlastungseffekt (in Biota) gewertet werden, welcher sich in Zukunft noch verstärken wird. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse aber auch, dass es an spezifisch exponierten Recyclingstandorten durchaus auch zu einer Mehrbelastung kommen kann.

5.6 Qualitätssicherung der POP-Analysen

Zur bestmöglichen Qualitätssicherung der vorliegenden POP-Analysen wurden verschiedene Massnahmen getroffen.

Die Flechtenprobenahme erfolgte, analog zur Erstbeprobung vor 20 Jahren, durch den Autor dieses Berichtes und mit derselben hochstandardisierten Beprobungstechnik und Probenprotokollen der Erstuntersuchung, um mögliche Standortverwechslungen, Probennahmefehler und Kontaminationen auszuschliessen. Auch wurden die Proben bereits in einem mobilen Kühlschrank gekühlt und im Labor bis zur kontaminations-freien Probenvorbereitung auf einer Cleanbench tiefgekühlt aufbewahrt.

Wie schon bei der Erstuntersuchung erfolgte die Probenvorbereitung und Reinigung der Flechtenproben von Holzteilen und anderem Fremdmaterial mittels Pinzette von Hand und ohne Behandlung mit Acqua Dest. Danach wurden die Flechtenproben in zuvor mit Toluol (puriss.) gereinigte Braunglasflaschen übertragen und weiter tiefgekühlt bis zur Spurenanalyse. Dasselbe Lösungsmittel Toluol wurde auch für die Probenextraktion verwendet.

Mit ausgewählten Flechtenproben erfolgten im Labor der Eurofins/GfA in Hamburg vorab Testanalysen der benötigten POP-Stoffklassen zur Verifikation der gesamten Analysenkette.

Erst als die ausreichende Sicherheit bestand, dass alle POPs mit der nötigen Präzision, Auflösung und Wiederholbarkeit bestimmt werden konnten, erfolgten die Analysen der Probenpaare 1995 und 2014.

Aus Tabelle 12 weiter ersichtlich sind auch die erzielten Recovery-Werte der internen Standards. Diese fallen für die PCDD/DFs und PCBs je sehr gut aus, mit Werten zwischen 63-102%. Für die Organochlorpestizide liegen diese mit 35-69% etwas tiefer. Bei den PAHs ergeben sich erwartungsgemäss für die leichter-flüchtigen Substanzen die geringsten Werte, während sich diese für schwerer-flüchtige PAHs zwischen 44-57% bewegen.

	Interne Standards	% Σ Recoveries			
		Mean	SD	c.v.	N
GFo62 / GFo3T: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (16 EPA-PAH) (HRGC/HRMS)	PAHs				
	Naphthalin D8	13.7	5.6	40.5	25
	Acenaphthylen D8	20.6	7.8	37.9	25
	Acenaphthen D10	9.9	5.0	50.1	25
	Fluoren D10	15.2	5.5	35.8	25
	Phenanthren D10	27.3	8.2	30.1	25
	Anthracen D10	26.6	8.7	32.9	25
	Fluoranthen D10	39.4	11.4	29.0	25
	Pyren D10	36.5	11.1	30.4	25
	Benzo(a)anthracen D10	57.1	18.4	32.2	25
	Chrysen D12				
	Chrysen/Triphenylen D10 (Koelution)	48.9	11.7	23.9	25
	Benzo(b+j)fluoranthen D12				
	Benzo(k)fluoranthen D12	48.2	15.4	31.9	25
	Benzo(a)pyren D12	43.5	9.8	22.6	25
	Indeno(123-cd)perylene D12	47.4	11.2	23.6	25
	Benzo(ghi)perylene D12	46.6	11.2	24.1	25
	Dibenz(ah)anthracen D14	49.3	12.6	25.7	25
Dibenz(ai)pyren D14	45.5	11.6	25.4	25	

Tab. 12 Qualitätskontrolle der POP-Analysen mit internen Standards, welche bereits im Extraktionsschritt zu den Proben beigegeben werden.

PAHs: deuterierte D8-14

PCDD/DFs, PCBs, OPCs:

¹³C₁₂ markierte Standards

	Interne Standards	% Σ Recoveries			
		Mean	SD	c.v.	N
GFHRD: 17 polychlorierte Dibenzo-p-dioxine / -furane (PCDD/F) (HRGC/HRMS)	p-Dioxine & Furane				
	13C12-2,3,7,8-TetraCDD	72	6.8	9.4	23
	13C12-1,2,3,7,8-PentaCDD	80.2	4.5	5.6	23
	13C12-1,2,3,4,7,8-HexaCDD	93	5.1	5.5	23
	13C12-1,2,3,6,7,8-HexaCDD	94.5	6.1	6.4	23
	13C12-1,2,3,7,8,9-HexaCDD	100	0.0	0.0	23
	13C12-1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	81	5.1	6.4	23
	13C12-OctaCDD	62.5	6.6	10.6	23
	13C12-2,3,7,8-TetraCDF	78.5	4.4	5.7	23
	13C12-1,2,3,7,8-PentaCDF	82.5	11.3	13.7	23
	13C12-2,3,4,7,8-PentaCDF	83.7	10.5	12.6	23
	13C12-1,2,3,4,7,8-HexaCDF	90.8	5.2	5.7	23
	13C12-1,2,3,6,7,8-HexaCDF	89.6	5.7	6.3	23
	13C12-1,2,3,7,8,9-HexaCDF	83.3	6.3	7.5	23
	13C12-2,3,4,6,7,8-HexaCDF	89.9	6.3	7.1	23
	13C12-1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	80	6.1	7.6	23
	13C12-1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	77.7	4.7	6.1	23
13C12-OctaCDF	64.1	6.8	10.7	23	
GFHRP: DL-PCB (HRGC/HRMS)	DL-PCBs				
	13C12-PCB 77	102.1	13.1	12.8	23
	13C12-PCB 81	93.6	9.2	9.8	23
	13C12-PCB 105	101.3	10.4	10.3	23
	13C12-PCB 114	98.2	9.9	10.1	23
	13C12-PCB 118	100	9.1	9.1	23
	13C12-PCB 123	91.4	6.9	7.5	23
	13C12-PCB 126	92	11.6	12.6	23
	13C12-PCB 156	97.2	10.1	10.4	23
	13C12-PCB 157	97.9	10.9	11.1	23
	13C12-PCB 167	98.6	18.2	18.5	23
	13C12-PCB 169	90.2	9.8	10.9	23
	13C12-PCB 189	87.5	8.3	9.5	23
GFHR6: 6NDL-PCB, ICES6	NDL-PCBs				
	13C12-PCB 28	85.1	12.1	14.2	23
	13C12-PCB 52	75	10.8	14.3	23
	13C12-PCB 101	79.9	14.3	17.9	23
	13C12-PCB 138	94.9	10.9	11.5	23
	13C12-PCB 153	73.8	22.4	30.3	23
13C12-PCB 180	81.2	18.0	22.1	23	
GFo8: Organochlorpestizide (HRGC/HRMS) und GFS12: Endosulfane (HRGC/HRMS)	Organochlorpestizide				
	13C6-beta-HCH	63.4	15.3	24.2	24
	13C6-gamma-HCH	58.4	13.3	22.7	24
	13C12-4,4'-DDT	65.6	18.4	28.0	24
	13C12-4,4'-DDE	68.9	22.3	32.4	24
	13C12-Dieldrin	65.7	18.6	28.3	24
	13C10-Toxaphene Parlar 26	66.9	20.3	30.4	24
	13C10-Toxaphene Parlar 50	64.8	18.9	29.2	24
	13C10-Toxaphene Parlar 62	59.8	21.6	36.2	24
	13C6-Pentachlorbenzol	48.8	9.7	19.9	24
	13C6-Hexachlorbenzol	54.1	14.4	26.6	24
	13C12-PCB 52	63.7	16.6	26.1	24
	13C12-PCB 101 (Pest 1)	61	18.1	29.7	24
	13C12-PCB 101 (Pest 2)	54.5	14.5	26.6	24
	13C9-beta-Endosulfan	34.5	14.0	40.5	24
13C9-Endosulfan-Sulfat	54.8	11.5	20.9	24	

Die POP-Analysen der Flechtenproben wurden im Labor der Eurofins/GfA mit grösster Sorgfalt auf dem höchsten Qualitätsniveau und den höchstaufösenden GC-MS-Analysern sowie der rigorosen Überwachung aller Blindwerte von Extraktionsmitteln ausgeführt. Dazu wurden den Flechtenproben bereits im Extraktionsschritt markierte POP-Substanzen bekannter Konzentration, als interne Standards zugegeben, wie aus Tabelle 12 ersichtlich ist.

Dies ermöglichte eine noch präzisere Gerätekalibration und Quantifizierung der POP-Einzelsubstanzen, bzw. Kongenere. Als "in house Standard" von GfA wurde zusätzlich Fichtennadeln eingesetzt.

Qualitätssicherung der PAH-Analysen

Zur Qualitätssicherung wurden die Analysen mit den zertifizierten Referenzmaterialien BCR598 (Cod liver oil), IAEA 140 OC (Seaweed) der Abb. 39, 40 sowie BCR 482 (Lichen) verifiziert.

Die Organopestizid-Analysen wurde zusätzlich mit dem Referenzmaterial BCR 598 (Dorschöl) kontrolliert. Wie aus Abb. 37 ersichtlich ist, zeigt sich zwischen den Messwerten von Eurofins/GfA und den zertifizierten Werten des Referenzmaterials von BCR 598 eine gute Übereinstimmung.

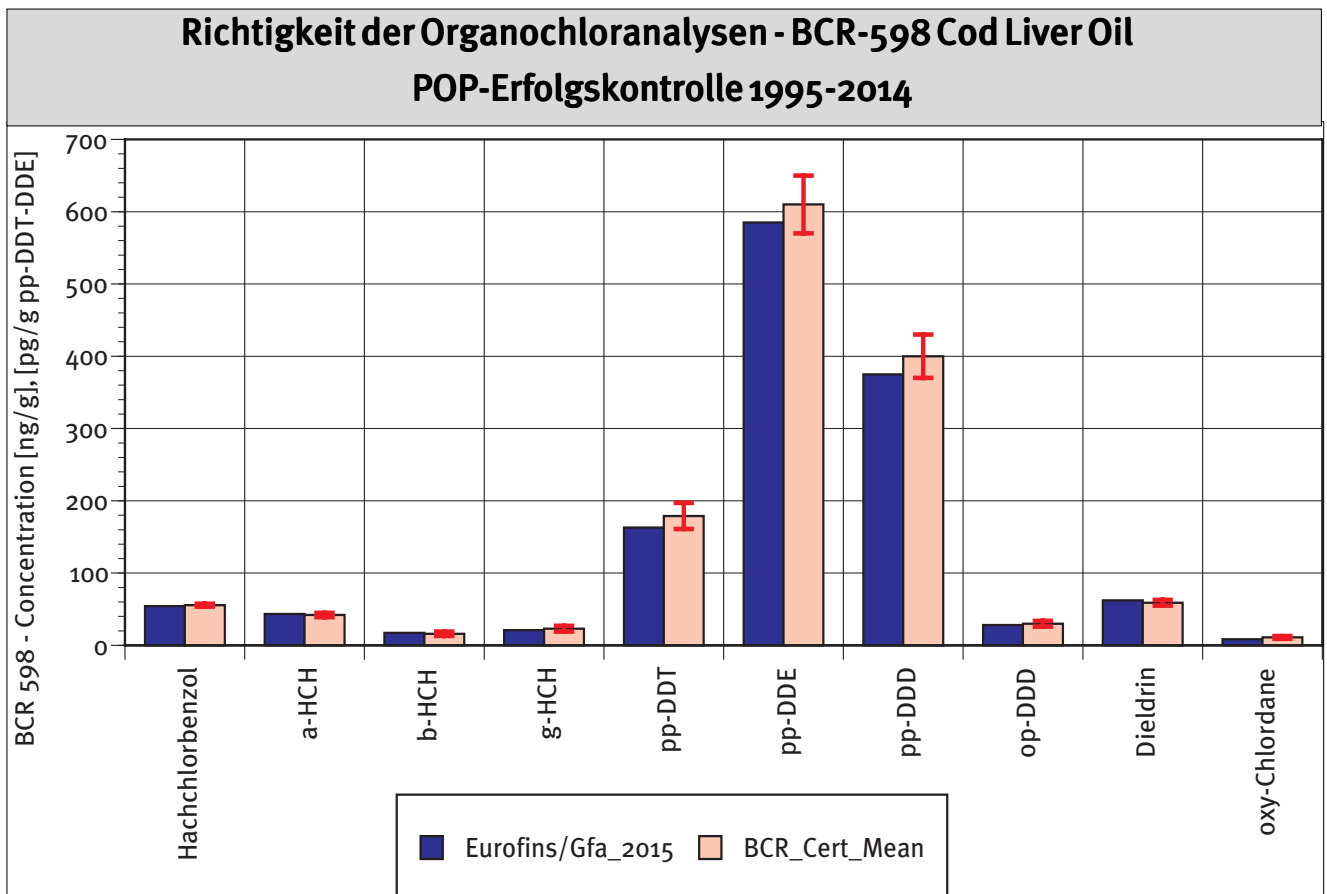


Abb. 37 Qualitätsprüfung der Organochlor-Analysen mit zertifiziertem Referenzmaterial BCR 589 (Dorschöl).

Die Richtigkeit der PAH-Analysen wurde zusätzlich auch mit dem Referenzmaterial IAEA 140 OC (Seaweed) abgesichert.

Wie aus Abb. 38 ersichtlich ist, ergibt sich mit Ausnahme von Indeno(1,2,3-cd)pyren auch für die PAHs eine gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten von Eurofins/GfA und den zertifizierten Werten des Referenzmaterials von IAEA. Die zertifizierten Einzel-PAHs sind mit Streubalken verzeichnet.

PAHs ohne Streubalken stellen lediglich sogenannte «Information Values» dar, welche den strengen Anforderungen einer Zertifizierung nicht genügen. Daher werden solche Information Values generell ohne Angaben zur Streubreite angeboten.

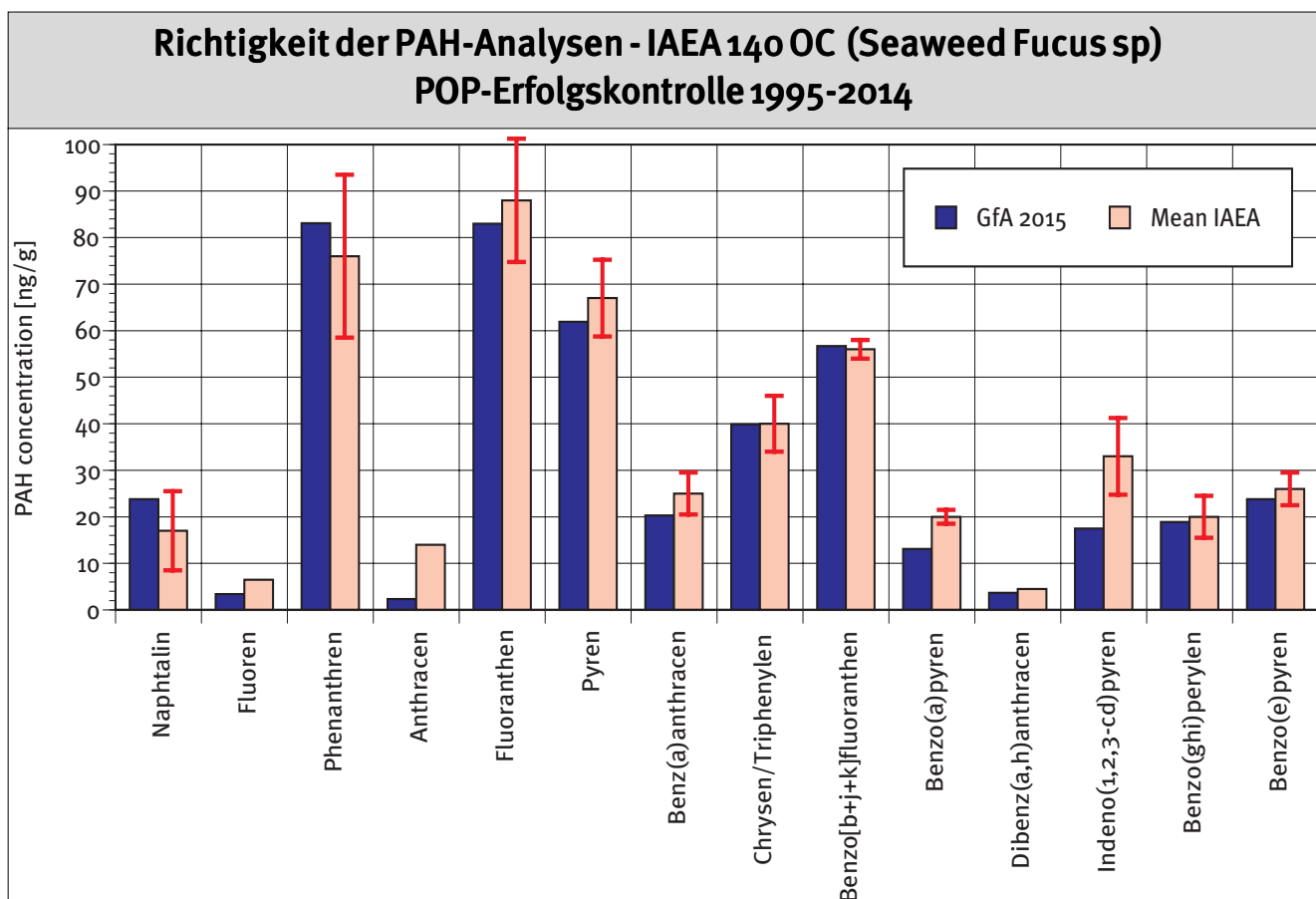


Abb. 38 Qualitätsprüfung der PAH-Analysen mit zertifiziertem Referenzmaterial IAEA 140OC (Fucus sp).

Balken ohne Streubreite zeigen keine zertifizierten Werte, sondern sog. «Information Values».

6. Glossar der wichtigsten Abkürzungen

Abkürzungen POPs in Flechten

BDEs	Bromdiphenylether (BDEs); synonym: Polybromierte Diphenylether (PBDEs)
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
DL-PCBs	Dioxin-ähnliche PCBs
DW	Dry weight
FCKW	Halogenkohlenwasserstoffe
gamma-HCH	Lindan
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
HBP	Hexabrombiphenyl
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HRGC-MS	hochauflösende Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
HV-PAHs	schwerer flüchtige PAHs
IIR	Schweizer Informative Inventory Report
I-TQ _{DF}	internationaler Toxizitäts-Aequivalenzwert nur für Dioxine und Furane (NATO/CCMS, bzw. WHO2005)
LOD	Nachweisgrenze
LV-PAHs	leichter flüchtige PAHs
Mfz-Verkehr	Motorfahrzeugverkehr
NDL-PCBs	nicht Dioxin-ähnliche PCBs
OCPs	Organochlorpestizide
PAHs	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAKs	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBB	Polybromierte Biphenyle; synonym PBBs
PCB	Pentachlorbenzol
PCBs	Polychlorierte Biphenyle
PCDDs	Polychlorierte Dioxine
PCDFs	Polychlorierte Furane
PCN	Polychlorierte Naphtalene
PFOS	Perfluoroctan-Sulfonate
POPs	persistente organische Verbindungen
TEF	Toxizitätsäquivalent-Faktoren für Dioxine/Furane und dioxin-ähnliche Substanzen
WHO-TEQ _{DFP}	Toxizitäts-Aequivalenzwert für Dioxine/Furane und dioxin-ähnliche Substanzen (WHO2005)

7. Literaturverzeichnis

Herzig R., Bieri, Ch., Weber, A. and s, P. 2011: Persistent Organic Pollutants (POPs) in Switzerland Related to Long-Range Transboundary Transport Results of a Case Study with Special Emphasis on the Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic and Chlorinated Air Borne Pollutants. In: P. Schröder and C.D. Collins (eds.), *Organic Xenobiotics and Plants: From Mode of Action to Ecophysiology*, Plant Ecophysiology 8, DOI 10.1007/978-90-481-9852-8_6. Springer Science+Business Media B.V. 2011.

Herzig, R und Bieri Ch. 2002 Bestimmung persistenter organischer Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz Biomonitoring mit Flechten. UMWELT-MATERIALIEN NR. 146 Luft, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), 198 Seiten.

AGB Dr. R Herzig 2012: Luftqualitätsuntersuchungen mit Flechten im Kanton Graubünden. Zweite Erfolgskontrolle - Dritte Erhebung im Misox von 2011. http://www.gr.ch/DE/institutionen/verwaltung/ekud/anu/aktuelles/Dokumente_Aktuelles/Kurzfassung_Flechten_Misox_1991_2012.pdf

AGB Dr. R Herzig 2011: Luftqualitätsuntersuchungen mit Flechten im Kanton Graubünden. Zweite Erfolgskontrolle - Dritte Erhebung im Bündner Rheintal von 2011. http://www.gr.ch/DE/institutionen/verwaltung/ekud/anu/aktuelles/Dokumente_Aktuelles/Kurzfassung_Flechten_BuendnerRheintal_1986_2011.pdf

AGB 2009 Dr. R Herzig 2011: Luftqualitätsuntersuchungen mit Flechten im Kanton Uri Gesamtes Urner Reusstal - Ersterhebung 2008-2010. Schlussbericht 22. März 2011 zuhanden AfU Kt. Uri.

AGB Dr. R Herzig, 2007: Monitoring flankierende Massnahmen - Umwelt (MfM-U): Biologisches Luftqualitätsmonitoring mit Flechten entlang der A2 und A13 und Zuweisung relevanter Luftschadstoffe zum Schwerverkehr. Schlussbericht BAFU, Januar 2007, 225 Seiten.

ABG, 2005: Erfolgskontrolle zur Luftreinhaltung in der Stadt Bern 2004 - Wiederholung der Untersuchungen mit Flechten nach 14 Jahren. Schlussbericht, Oktober 2005. Auftraggeber: Amt für Umweltschutz und Lebensmittelkontrolle Stadt Bern, Berner Wirtschaft beco, Gemeinden Köniz, Bremgarten und Karl Kaufmann Recycling AG.

ABG, 2005: Erfolgskontrolle zur Luftreinhaltung in der Stadt Bern 2004. Wiederholung der Untersuchungen mit Flechten nach 14 Jahren. Teilbericht Wangental. Jan. 2005. Karl Kaufmann Recycling AG in Thörishaus.

AGB 2003: Biologisches Luftqualitätsmonitoring für die Region Thun - Spiez 2001-2002: Istzustand der aktuellen Luftbelastung und Grundlage für die Erfolgskontrolle der Luftreinhaltmassnahmen. Auftraggeber: Gemeinschaftswerk der AVAG KVA AG, der Stadt Thun, der Gemeinden Steffisburg, Spiez, Heimberg, Uetendorf und dem KIGA Bern. (Istzustand bei Bau der KVA-Thun), April 2003.

AGB 2002: Persistente organische Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz - Biomonitoring mit Flechten 2002. Umweltmaterialien Nr. 146. Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, BUWAL.

AGB, 1991a: Luftqualitätsuntersuchungen mit Flechten im Fürstentum Liechtenstein; Landesforstamt und Amt für Volkswirtschaft, Vaduz; 350 S.

AGB-HERZIG, 1994: Langzeitüberwachung der Luftbelastung mittels Bioindikation und Biomonitoring im Gebiet der Kehrlichtverbrennungsanlage KVA-Hagenholz. Im Auftrag des Abfuhrwesens Zürich (AWZ) Gesundheits und Wirtschaftsamt Stadt Zürich; 105 S.

AGB -HERZIG, 1993: PAH-Analysen in Flechtenproben und Vergleich mit entsprechenden Immissionsmessungen an vier Standorten der Schweiz. Als Grundlage für den OECD-Workshop on Hazardous Air Pollutants 1993, London. Im Auftrag des BUWAL, 57 S.

- Fischer Andrea und Hügli Christoph: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im PM10 an ausgewählten Stationen des NABEL soei der Kantone Messbericht 2014. EMPA Dübendorf, Oktober 2015.
- Herzig, R. 2007: MfM-U: Monitoring flankierende Massnahmen - Umwelt Teilprojekt - Luftqualitätsmonitoring mit Flechten entlang der A2 und A13 - Kurzfassung Oktober 2007.
- Herzig, R. 2007: MfM-U: Monitoring flankierende Massnahmen - Umwelt Teilprojekt - Luftqualitätsmonitoring mit Flechten entlang der A2 und A13 - Schlussbericht Januar 2007.
- HERZIG, R., BIERI, C., 2002: Persistente organische Luftschadstoffe (POPs) in der Schweiz. Umwelt-Materialien Nr. 146, Buwal Schriftenreihe, Bern.
- HERZIG, R., 1993: Multi-Residue Analysis with Passive Biomonitoring: A New Approach for Volatile Multi-Element Contents, Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Lichens in Switzerland and the Principality of Liechtenstein. In: Plants as Biomonitoring for Heavy Metal Pollution in the Terrestrial Environment. Ed. Markert, B., VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, pp. 285-328.
- HERZIG, R., 1990: Entwicklung des Integrierten biologischen Messsystems der Luftverschmutzung mit Flechten in der Schweiz, seine Anwendung und erste Vergleiche mit Bodenanalysen. VDI-Kolloquium: Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Böden, 15-17. Mai 1990, Lindau. VDI-Berichte 837, Seiten 937-956
- HERZIG, R., LIEBENDÖRFER, L., URECH, M., 1987: Flechten als Bioindikatoren der Luftverschmutzung in der Schweiz: Methoden-Evaluation und Eichung mit wichtigen Luftschadstoffen. VDI-Berichte 699, Seiten 619-639.
- HERZIG, R., & URECH, M.: 1988, 1991: Flechten als Bioindikatoren. Integriertes biologisches Messsystem der Luftverschmutzung für das Schweizer Mittelland. Bibliotheca Lichenologica, Band 43, J. Cramer, in Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung, Berlin Stuttgart 283 S.
- IRAC Scientific Publication 161, 2013: Dybing et al. Chapter 7: Aromatic hydrocarbons in ambient air and cancer. WHO Press Geneva. ISBN 978-92-832-2166-1 ISSN 0300-5085
- KREBSRISIKO LASTWAGEN, 1991: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Luft. GREENPEACE, Zürich.
- KLÖPPFER, W. 1989: Persistenz und Abbaubarkeit in der Beurteilung des Umweltverhaltens anthropogener Chemikalien. UWSF - Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 2 S. 43-51
- KRISHAN, V. & SAFE, S. 1993: Polychlorinated biphenyls (PCBs), Dibenzo-p-dioxins (PCDDs), and Dibenzofurans (PCDFs) as antiestrogens in MCF-7 human breast cancer cells: Quantitative structure-activity relationship. Toxicol. Appl. Pharmacol. 120, 55-61.
- MASON CF., Ratford JR. 1994: PCB congeners in tissue of European otter. Bull. Environ Toxicol Chem 53: 548-554, sowie in: Sinkt die Fertilität. Kind und Umwelt. SCHLUMPF & Lichtensteiger 1996, Zürich.
- MARKLUND, S., et al. 1990: Emission of PCDDs and PCDFs in Gasoline and Diesel Fuelled Cars. Chemosphere, Vol 20 No. 5 pp 553-561
- MOTOR VEHICLES AND CLEANER AIR, 1983: Health risks Resulting from Exposure to Motor Vehicle Exhaust. Governmental Report (SOU 1983:27,28).
- NABEL- Luftbelastung 2014: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BAFU.
- NABEL- Luftbelastung 1995: Schriftenreihe Umwelt Nr. 267. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) 1996.
- NATO-CCMS, 1988: International Toxicity Equivalency Factor Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds, Report No. 176 (1988).
- NOBEL, W., MICHENFELDER, K., 1986: Wirkungsaussagen mit Bioindikatoren an einem Autobahnprofil der A8 bei Wendelingen. In: TÜV- Stuttgart e.V. Filderstadt, 88 S.
- Switzerland's Informative Inventory Report 2014 des (IIR). Submission under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Submission on March 2014 to the United Nations ECE Secretariat. Federal Office for the Environment FOEN.

WILLIAMS, P.T, BARTLE, K.D, ANDREWS, G.E, 1986: The Relation between Polycyclic Compounds in Diesel Fuels and Exhaust Particulates. Fuel, Vol. 65, August, 1986.

PAK-Immissionsmessungen in den Kantonen Zürich, Schaffhausen und Luzern, 1995: Resultate der chemischen Messungen (GC/MS) und derjenigen mit dem photoelektrischen Aerosol-Sensor (PAS). Schläpfer K, et al. im Auftrag des Amtes für techn. Analgen und Lüftthygiene des Kt. Zürich (ATAL), des Kantonalen Laboratoriums für Lebensmittelkontrolle und Umweltschutz Schaffhausen und des Amtes für Umweltschutz, Luzern.

PAHs Gubrist 1993: EMPA Studie Nr. 149339.

Partikelfilter für schwere Nutzfahrzeuge, 2000: Umweltmaterialien Nr. 130 Luft. BUWAL.

PETRY, T., SCHMID, P., SCHLATTER, CH., 1996: The use of toxic equivalency factors in testing occupational and environmental health risks associated with exposure to air-borne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Chemosphere, Vol 32. No.4, pp 639-648

QUEVAUVILLER, P, HERZIG, R., MUNTAU, H. 1996: Certified reference material of lead (CRM482) for the quality control of trace element biomonitoring. The Science of the Total Environment 187 (1996) 143-152.

SAMBASIVA RAO et al. 1988: Carcinogenesis of 2378-TCDD in the Syrian Gold Hamster, Carcinogenesis 9 (1988) 1677.

STAEHLIN, J., et al. 1995: Erfassung von Emissionen des Fahrzeugverkehrs mittels Messungen im Gubristtunnel. Projekt EUROTRACK/GENEMIS, Zürich.

The 1998 Protocol on Persistent Organic Pollutants, Including the amendments Adopted by the Parties on December 2009. ECE/EB.AIR/104, 21.4.2010. Economic and Social Council. Economic Commission for Europe. United Nations.

UN/ECE, 1998: United Nations Economic Commission for Europe. Protocol to the 1997 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants. Aarhus, 24. June 1998.

WHO 2005: The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. Van den Berg et al. 2006. Toxicol Sci. 2006 October ; 93(2): 223-241.

WHO-Europe 2003: Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. WHO/Convention Task Force on health aspects of Air Pollution, 252pp., Copenhagen (DK).

WHO-Road Transport: Emission Inventory Guidebook August 2002. WHO Geneva.

WILHELM, M., SCHREY, P., WITTSIEPE, J. HEINZOW, B. 2002: Dietary intake of persistent organic pollutants (POPs) by German children using duplicate portion sampling. Int. J. Hyg. Environ. Health 359-204, 362.

WILLIAMS, P.T, BARTLE, K.D., ANDREWS, G.E, 1986: The Relation between Polycyclic Compounds in Diesel Fuels and Exhaust Particulates. Fuel, Vol. 65, August, 1986.

verwendete EU-Directiven:

Directive 2004/107/EC As, Cd, Hg, Ni, BaP 15. Dez. 2004 of the European Parliament and the the Council of 15. Dec. 2004 relating on arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. http://europa.eu.int/eurlex/lex/LexUriServ/site/en/oj/2005/l_023/l_02320050126en00030016.pdf

DGentr-PE-E3 391 PE PAH 27th amend_DE_ACTE.DOC

Im Rahmen der Richtlinie 67/ 548/ EWG wird BaP als karzinogener, mutagener und reprotoxischer Stoff der Kategorie 2 eingestuft und kann nicht hinnehmbare Risiken für die menschliche Gesundheit oder die Umwelt beinhalten. http://europa.eu.int/eurlex/de/com/pdf/2004/com2004_0098de01.pdf

8. ANHANG

Standortname		Basel-Binningen NABEL	Basel-Binningen NABEL	Basel-Binningen NABEL	Basel-Binningen NABEL	Basel-Binningen NABEL	Basel-Binningen NABEL	Basel-Binningen NABEL	Basel-Binningen NABEL
Probenahme		1995	1995	2014	2014	1995:2014	2014	2014	1995:2014
Matrix		Flechten	Flechten	Flechten	Flechten	Flechten	Flechten	Flechten	Flechten
Probennummer GFA		710-2015-18034001	710-2015-18034001	710-2015-18034002	710-2015-18034002		710-2015-18034003	710-2015-18034003	
Probennummer AGB		50444546-1995	50444546-1995	5044-2014	5044-2014		5045-2014	5045-2014	
Parameter	Einheit	Ergebnis	Ergebnis	Ergebnis	Ergebnis	%Delta Reduktion	Ergebnis	Ergebnis	%Delta Reduktion
Summe TetraCDD	pg/g	53.2	53.2	9.78	9.78	81.62	14.9	14.9	71.99
Summe PentaCDD	pg/g	40.1	40.1	7.97	7.97	80.12	15	15	62.59
Summe HexaCDD	pg/g	56.8	56.8	10.2	10.2	82.04	16.8	16.8	70.42
Summe HeptaCDD	pg/g	80.7	80.7	13.6	13.6	83.15	28.8	28.8	64.31
OctaCDD	pg/g	305	305	37.2	37.2	87.8	102	102	66.56
Summe Tetra- bis OctaCDD	pg/g	536	536	78.8	78.8	85.3	178	178	66.79
Summe TetraCDF	pg/g	154	154	30.9	30.9	79.94	45.8	45.8	70.26
Summe PentaCDF	pg/g	85.3	85.3	15.2	15.2	82.18	26.4	26.4	69.05
Summe HexaCDF	pg/g	50.4	50.4	6.79	6.79	86.53	13.8	13.8	72.62
Summe HeptaCDF	pg/g	32.5	32.5	4.42	4.42	86.4	10.7	10.7	67.08
OctaCDF	pg/g	18.9	18.9	2.77	2.77	85.34	8.21	8.21	56.56
Summe Tetra- bis OctaCDF	pg/g	341	341	60.1	60.1	82.38	105	105	69.21
Summe Tetra- bis OctaCDD/F	pg/g	877	877	139	139	84.15	282	282	67.84
2,3,7,8-TetraCDD (Seveso-Dioxin)	pg/g	0.609	0.609	0.13	0.13	78.65	0.175	0.175	71.26
1,2,3,7,8-PentaCDD	pg/g	1.86	1.86	0.352	0.352	81.08	0.69	0.69	62.9
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	pg/g	2.14	2.14	0.324	0.324	84.86	0.594	0.594	72.24
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	pg/g	3.68	3.68	0.667	0.667	81.88	1.2	1.2	67.39
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	pg/g	2.56	2.56	0.445	0.445	82.62	0.731	0.731	71.45
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	pg/g	39.4	39.4	6.63	6.63	83.17	14.1	14.1	64.21
OctaCDD	pg/g	305	305	37.2	37.2	87.8	102	102	66.56
2,3,7,8-TetraCDF	pg/g	6.93	6.93	1.51	1.51	78.21	2.45	2.45	64.65
1,2,3,7,8-PentaCDF	pg/g	3.81	3.81	0.671	0.671	82.39	1.4	1.4	63.25
2,3,4,7,8-PentaCDF	pg/g	5.55	5.55	0.884	0.884	84.07	1.75	1.75	68.47
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	pg/g	5.05	5.05	0.745	0.745	85.25	1.44	1.44	71.49
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	pg/g	5	5	0.723	0.723	85.54	1.46	1.46	70.8
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	pg/g	1.22	< 1,22	0.26	< 0,26	78.69	0.35	< 0,35	71.31
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	pg/g	5.57	5.57	0.659	0.659	88.17	1.47	1.47	73.61
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	pg/g	21.8	21.8	3.01	3.01	86.19	7.14	7.14	67.25
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	pg/g	2.35	2.35	0.272	0.272	88.43	0.602	0.602	74.38
OctaCDF	pg/g	18.9	18.9	2.77	2.77	85.34	8.21	8.21	56.56
I-TEQ (NATO/CCMS) exkl. BG	pg/g	8.56	8.56	1.43	1.43	83.29	2.73	2.73	68.11
I-TEQ (NATO/CCMS) inkl. 1/2 BG	pg/g	8.62	8.62	1.44	1.44	83.29	2.74	2.74	68.21
I-TEQ (NATO/CCMS) inkl. BG	pg/g	8.68	8.68	1.45	1.45	83.29	2.76	2.76	68.2
WHO(1998)-PCDD/F TEQ exkl. BG	pg/g	9.2	9.2	1.57	1.57	82.93	2.97	2.97	67.72
WHO(1998)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	pg/g	9.26	9.26	1.58	1.58	82.94	2.99	2.99	67.71
WHO(1998)-PCDD/F TEQ inkl. BG	pg/g	9.32	9.32	1.59	1.59	82.94	3.01	3.01	67.7
WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	pg/g	8.08	8.08	1.39	1.39	82.8	2.62	2.62	67.57
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	pg/g	8.14	8.14	1.4	1.4	82.8	2.63	2.63	67.69
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG	pg/g	8.2	8.2	1.41	1.41	82.8	2.65	2.65	67.68

Tab. 4 Ausschnitt aus Messtabelle zur Berechnung der prozentualen Belastungsunterschiede der POPs (gelbe Kolonnen) für die relative Belastungsabnahme der entsprechenden POPs und Flechtenprobenpaare zwischen 1995 und 2014.

Damit diese prozentualen Belastungsunterschiede 1995 : 2014 für alle POPs berechnet wurden konnten, wurden rot hinterlegte Messwerte mit < LOD, BG mit dem gemessenen Messwert ersetzt.

Standortkategorie POP-Standorte 1995 & 2014 Probenahme	1995		2014		Δ1994: 2014		1995		2014		Δ1994: 2014		1995		2014		Δ1994: 2014													
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD												
Parameter	Unit																													
Summe TetraCDD	pg/g	7.51	1.15	3.24	1.56	56.9	19.31	14.2	4.87	2.79	74.8	14.7	2.55	4.2	0.45	71.4	33.73	21.8	9.32	5.02	72.4	37.2	22.6	10.24	4.44	72.5	37.6	7.19	37.6	80.9
Summe PentaCDD	pg/g	9.52	2.25	3.22	1.48	66.2	24.65	16	6.02	4.66	75.6	21.95	0.49	6.19	1.91	71.8	48.4	26.4	14.13	7.79	70.8	36	5.8	10.11	4.25	62.6	74.2	11	74.2	85.2
Summe HexaCDD	pg/g	16.27	4.67	5.05	3.36	68.9	23.69	13.9	6	4	74.7	32.6	0	7.55	0.93	76.9	81.95	46.7	20.05	7.57	75.5	53.3	4.95	12.4	3.81	76.7	98.1	13.4	98.1	86.3
Summe HeptaCDD	pg/g	31.67	9.14	8.08	4.95	74.5	38.23	24.7	8.84	4.32	76.9	60.3	1.56	12.15	0.64	79.9	135	53.7	39.18	21.6	71	88.25	10.7	20.73	7.64	76.5	133	20.8	133	84.4
OctaCDD	pg/g	88.67	23.2	18.82	9.57	78.8	98.87	74.1	20.54	17.17	79.2	161	31.1	30.7	1.84	80.9	297.8	67.9	95	72.2	68.1	289.5	21.9	69.43	32.4	76	271	77.6	271	71.4
Summe Tetra- bis OctaCDD	pg/g	153.3	39.7	38.42	19.8	74.9	204.8	142	46.27	32.68	77.4	290.5	34.7	60.8	2.12	79.1	596.8	193	177.6	88.6	70.2	504.5	44.6	122.9	50.5	75.6	614	130	614	78.8
Summe TetraCDF	pg/g	38.4	6.85	19.66	10.2	48.8	72.47	34.1	21.67	12.43	70.1	102.5	33.3	29.15	3.61	71.5	197	150	53.28	23.4	73	130	33.9	37.4	7.63	71.2	200	48.9	200	75.6
Summe PentaCDF	pg/g	23.77	5.03	9.45	4.22	60.3	46.27	23.3	11.99	8.43	74.1	64.85	1.34	16.55	4.88	74.5	167.3	148	42.68	26.7	74.5	96.15	15.3	20.33	5.66	78.9	192	28.9	192	84.9
Summe HexaCDF	pg/g	12.05	3.92	3.37	2.17	72	20.96	11.8	4.93	3.63	76.5	33	1.27	7.63	2.85	76.9	116.3	93.9	23.93	14.1	79.4	54.15	5.3	10.12	3.52	81.3	120	14.3	120	88.1
Summe HeptaCDF	pg/g	7.24	2.92	1.92	1.13	73.4	10.33	5.93	2.2	1.51	78.7	18.95	3.46	4.26	1.49	77.5	77.98	46.1	18.91	11.2	75.8	38.75	8.84	8.2	3.33	78.8	61.8	9.9	61.8	84
OctaCDF	pg/g	7.81	7.28	1.2	0.59	84.7	9.05	5.16	1.21	0.76	86.6	15.08	11.2	2.46	0.4	83.7	37.13	19.2	11.44	8.81	69.2	23.25	6.15	7.23	4.06	68.9	19.7	6.75	19.7	65.7
Summe Tetra- bis OctaCDF	pg/g	89.23	23.2	35.52	17.9	60.2	159	69.9	42	26.65	73.6	234.5	19.1	60.05	13.2	74.4	597	423	150.2	67.4	74.8	342.5	2.12	83.3	22.5	75.7	594	109	594	81.6
Summe Tetra- bis OctaCDD/F	pg/g	242.7	62.1	74.06	36.2	69.5	363.7	211	88.1	58.92	75.8	525	53.7	121	15.6	77	1192	592	327.8	122	72.5	847	42.4	206	71.9	75.7	1210	239	1210	80.2
2,3,7,8-TetraCDD	pg/g	0.11	0.02	0.09	0.03	16.2	0.26	0.08	0.1	0.03	61.2	0.41	0.03	0.1	0.04	74.5	1.15	1.15	0.32	0.21	72.3	0.54	0.1	0.16	0.02	70.6	1.62	0.15	1.62	90.7
1,2,3,7,8-PentaCDD	pg/g	0.45	0.12	0.15	0.07	66	1.09	0.68	0.26	0.15	76.4	1.5	0.53	0.38	0.12	74.5	3.61	3.15	0.92	0.61	74.5	1.8	0.09	0.51	0.17	71.7	5.18	0.53	5.18	89.8
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	pg/g	0.53	0.15	0.23	0.09	56.5	0.8	0.38	0.26	0.1	67	1.25	0.15	0.26	0.09	79.2	3.61	2.46	0.88	0.48	75.7	1.93	0.3	0.46	0.14	76.2	4.52	0.51	4.52	88.8
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	pg/g	0.97	0.27	0.33	0.18	66.6	1.46	0.83	0.42	0.14	71.6	2.33	0.35	0.54	0.13	76.7	6.19	3.54	1.5	0.58	75.7	3.58	0.15	0.84	0.32	76.6	6.91	1.02	6.91	85.2
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	pg/g	0.88	0.17	0.29	0.13	67.7	1.11	0.58	0.32	0.09	77.5	1.62	0.2	0.37	0.09	77.5	4.04	2.22	1.06	0.47	73.7	2.41	0.21	0.55	0.16	77.1	5	0.55	5	88.9
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	pg/g	14.04	3.83	3.65	2.26	74	17.66	11	4.04	1.74	77.1	28.85	1.06	6.02	0.45	79.2	67.7	25.8	20.42	12.5	69.8	42.85	4.88	10.13	3.76	76.4	64.7	10.5	64.7	83.8
OctaCDD	pg/g	88.67	23.2	18.82	9.57	78.8	98.87	74.1	20.54	17.17	79.2	161	31.1	30.7	1.84	80.9	297.8	67.9	95	72.2	68.1	289.5	21.9	69.43	32.4	76	271	77.6	271	71.4
2,3,7,8-TetraCDF	pg/g	1.77	0.57	0.86	0.37	51.3	3.42	1.19	1.11	0.51	67.6	4.87	0.18	1.65	0.01	66.2	8.07	4.59	2.62	1.29	67.6	6.4	0.75	2.06	0.49	67.8	9.66	2.81	9.66	70.9
1,2,3,7,8-PentaCDF	pg/g	1.1	0.3	0.43	0.18	60.8	2.16	0.79	0.53	0.24	75.5	3.42	0.24	0.89	0.24	73.9	8.94	9.25	2.29	1.89	74.4	4.03	0.31	1.01	0.37	74.9	10.6	1.47	10.6	86.1
2,3,4,7,8-PentaCDF	pg/g	1.29	0.36	0.47	0.22	63.3	2.71	1.28	0.67	0.34	75.3	3.8	0.69	1.09	0.27	71.3	9.52	7.16	2.43	1.24	74.5	5.75	0.28	1.28	0.44	77.7	11.8	1.9	11.8	83.9
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	pg/g	1.22	0.45	0.4	0.21	67.5	2.03	1.07	0.67	0.35	76.8	3.52	0.56	0.85	0.31	75.7	11.36	9.65	2.65	1.48	76.7	5.25	0.28	1.05	0.35	80	11.9	1.33	11.9	87.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	pg/g	1.26	0.38	0.38	0.2	69.6	2.19	1.13	0.51	0.37	76.6	3.73	0.54	0.88	0.34	76.3	12.78	11.2	2.79	1.85	78.2	5.3	0.42	1.04	0.38	80.3	13.3	1.42	13.3	89.3
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	pg/g	0.25	0.07	0.2	0.07	20.3	0.49	0.07	0.22	0.08	54.1	0.57	0.2	0.17	0.06	69.7	2.47	1.84	0.61	0.19	75.4	1.15	0.1	0.33	0.06	71.3	2.5	0.28	2.5	88.6
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	pg/g	1.31	0.37	0.34	0.18	73.6	2.12	1.12	0.46	0.29	78.4	3.2	0.22	0.73	0.27	77.1	14.22	10.7	2.65	1.73	81.4	5.89	0.45	1.02	0.41	82.7	14.2	1.12	14.2	92.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	pg/g	5.13	2.23	1.35	0.83	73.7	7.47	4.05	1.59	1.15	78.7	13.2	1.56	2.87	0.9	78.3	55.53	36.9	12.82	7.85	76.9	25.5	5.23	5.11	2.07	80	46	5.79	46	87.4
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	pg/g	0.47	0.18	0.2	0.06	57.4	0.66	0.24	0.21	0.07	68.2	1.19	0.47	0.27	0.1	77.2	4.27	2.52	1.34	1.04	68.7	2.28	0.11	0.44	0.17	80.7	3.62	0.53	3.62	85.4
OctaCDF	pg/g	7.81	7.28	1.2	0.59	84.7	9.05	5.16	1.21	0.76	86.6	15.08	11.2	2.46	0.4	83.7	37.13	19.2	11.44	8.81	69.2	23.25	6.15	7.23	4.06	68.9	19.7	6.75	19.7	65.7
1-TEQ (NATO/CMS) exkl. BG	pg/g	2.05	0.5	0.58	0.37	71.5	3.85	2.08	0.88	0.52	77.1	5.89	0.83	1.54	0.37	73.9	15.81	11.4	3.95	1.82	75	8.61	0.06	1.97	0.68	77.1	18.6	2.59	18.6	86.1
1-TEQ (NATO/CMS) inkl. 1/2 BG	pg/g	2.1	0.54	0.69	0.35	67	3.92	2.01	0.96	0.51	75.4	5.91	0.83	1.55	0.37	73.9	15.91	11.5	3.99	1.82	74.9	8.66	0.06	2.02	0.66	76.7	18.8	2.6	18.8	86.2
1-TEQ (NATO/CMS) inkl. BG	pg/g	2.15	0.58	0.8	0.35	62.7	3.99	1.94	1.05	0.5	73.8	5.95	0.84	1.55	0.38	73.9	16.04	11.6	4.03	1.82	74.9	8.72	0.05	2.07	0.66	76.2	18.9	2.62	18.9	86.1
WHO(1998)-PCDD/F TEQ exkl. BG	pg/g	2.18	0.54	0.62	0.41	71.8	4.3	2.36	0.99	0.58	77	6.47	1.1	1.7	0.44	73.7	17.29	12.9	4.31	2.11	75.1	9.22	0.03	2.15	0.73	76.7	21	2.78	21	86.8
WHO(1998)-PCDD/F TEQ inkl. 1/2 BG	pg/g	2.23	0.57	0.74	0.38	66.9	4.37	2.29	1.07	0.57	75.4	6.5	1.12	1.71	0.45	73.8	17.4	13	4.36	2.11	75	9.28	0.02	2.2	0.72	76.2	21.1	2.79	21.1	86.8
WHO(1998)-PCDD/F TEQ inkl. BG	pg/g	2.29	0.61	0.86	0.37	62.4	4.44	2.22	1.15	0.56	74	6.53	1.13	1.72	0.45	73.7	17.56	13.1	4.39	2.1	75	9.34	0.02	2.26	0.71	75.8	21.2	2.81	21.2	86.7
WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	pg/g	1.92	0.46	0.52	0.37	73.1	3.71	2.1	0.85	0.52	77.2	5.68	0.96	1.47	0.38	74.1	15.27	11.3	3.84	1.84	75.1	8.06	0.04	1.89	0.64	76.5	18.4			

Standortkategorie	1995		2014		Δ\1994: 2014	%D-Red	1995		2014		Δ\1994: 2014	%D-Red	1995		2014		Δ\1994: 2014	%D-Red	
	Mean	SD	Mean	SD			Mean	SD	Mean	SD			Mean	SD	Mean	SD			Mean
POP-Standorte 1995 & 2014																			
Probenahme																			
Parameter	Unit	Mean	SD	Mean	SD	Δ\1994: 2014	%D-Red	Mean	SD	Mean	SD	Δ\1994: 2014	%D-Red	Mean	SD	Mean	SD	Δ\1994: 2014	%D-Red
Dioxin-like PCBs (DL-PCBs)																			
PCB 77	ng/g	59.53	18.4	29.48	8.86	50.5	8.66	77.6	42.6	42.8	25.73	44.8	28.2	1292	2147	933	1612	27.8	
PCB 81	ng/g	2.47	1.18	1.35	0.46	45.4	3.06	2.55	0.78	1.18	0.31	53.7	19.3	51.74	92.85	33.85	62.1	34.6	
PCB 126	ng/g	10.83	4.77	6.33	2.78	41.9	2.78	16.14	10.4	9.73	6.56	39.7	46.1	87.25	63.5	66.55	81.13	23.7	
PCB 169	ng/g	6.33	4.04	5.58	2.26	11.9	2.26	8.53	3.11	4	0	53.1	66.7	12	0	7.1	2.82	40.8	
PCB 105	ng/g	278.3	88.8	163.8	28.7	41.1	28.7	368.3	156	199	94.4	46	41.9	5818	8672.7	4073	6822	30	
PCB 114	ng/g	18.23	7.45	9.54	2.22	47.7	2.22	18.31	12.5	10.8	4.46	41	44.4	346.9	510.13	211.7	345.2	39	
PCB 118	ng/g	723	249	426.6	93.5	41	93.5	927	421	504	242.5	45.6	53.4	10850	14675	6778	10357	37.5	
PCB 123	ng/g	7.84	1.21	4.63	1.96	40.9	1.96	10.03	5.08	5.92	1.8	41	40.3	200.9	326.07	137.2	229.3	34.2	
PCB 156	ng/g	80.63	29.3	49.78	17.9	38.3	17.9	126.2	65.1	70.1	38.91	44.4	47	1398	1740.9	1177	1936	15.8	
PCB 157	ng/g	17.6	5.65	10.64	3.21	39.6	3.21	24.56	17	15.4	8.6	37.3	46.5	317.7	424.33	281.1	476.7	11.5	
PCB 167	ng/g	43.53	14.1	26.78	10.8	38.5	10.8	68.2	41.4	36.5	19.81	46.4	52	574.3	628.17	474.2	730.8	17.4	
PCB 189	ng/g	9.16	4.6	5.52	3.46	39.7	3.46	15.04	10.2	8.11	5.63	46.1	41.1	127.3	139.25	119.1	192	6.5	
WHO(1998)-PCB TEQ exkl. BG	ng/g	1.25	0.53	0.73	0.29	41.4	0.29	1.84	1.14	1.1	0.72	40.3	46.4	11.61	10.26	8.73	11.47	24.8	
WHO(1998)-PCB TEQ inkl. 1/2 BG	ng/g	1.28	0.53	0.76	0.3	40.8	0.3	1.88	1.12	1.12	0.72	40.6	46.5	11.65	10.23	8.75	11.45	24.9	
WHO(1998)-PCB TEQ inkl. BG	ng/g	1.31	0.52	0.79	0.3	39.9	0.3	1.93	1.11	1.14	0.72	40.9	46.7	11.72	10.25	8.77	11.44	25.2	
WHO(2005)-PCB TEQ exkl. BG	ng/g	1.12	0.49	0.66	0.28	41.4	0.28	1.67	1.06	1	0.67	39.8	46.1	9.46	7.38	7.23	9.07	23.6	
WHO(2005)-PCB TEQ inkl. 1/2 BG	ng/g	1.21	0.48	0.74	0.29	39	0.29	1.8	1.02	1.06	0.67	40.8	46.7	9.64	7.39	7.29	9.02	24.4	
WHO(2005)-PCB TEQ inkl. BG	ng/g	1.31	0.47	0.82	0.31	37	0.31	1.92	0.97	1.12	0.67	41.6	47.2	9.8	7.35	7.36	8.98	24.9	
WHO(1998)-PCDD/F+PCB TEQ exkl. BG	ng/g	3.11	1.29	1.55	0.93	50.2	0.93	6.14	3.47	2.09	1.3	66	58.8	28.9	10.37	13.04	11.43	54.9	
WHO(1998)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. 1/2 BG	ng/g	3.18	1.3	1.7	0.92	46.6	0.92	6.25	3.39	2.19	1.29	64.9	58.9	29.08	10.43	13.1	11.39	54.9	
WHO(1998)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. BG	ng/g	3.25	1.31	1.85	0.92	43	0.92	6.37	3.32	2.29	1.28	64.1	58.8	29.28	10.46	13.16	11.41	55	
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ exkl. BG	ng/g	2.76	1.15	1.35	0.83	51.1	0.83	5.41	3.14	1.86	1.18	65.7	59.1	24.75	8.57	11.04	9.02	55.4	
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. 1/2 BG	ng/g	2.89	1.14	1.56	0.84	46.2	0.84	5.61	3.03	2	1.17	64.4	59.2	25.03	8.64	11.14	8.95	55.5	
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. BG	ng/g	3.03	1.14	1.77	0.86	41.7	0.86	5.8	2.92	2.14	1.17	63.1	59.3	25.33	8.68	11.26	8.93	55.5	
nicht Dioxin-like PCBs (NDL-PCBs)																			
PCB 28	ng/g	1.65	1.24	0.47	0.19	71.7	0.19	0.71	0.26	0.41	0.09	41.9	39.6	14.83	27.58	6.56	11.36	55.8	
PCB 52	ng/g	1.23	0.55	0.49	0.22	60.3	0.22	0.71	0.26	0.46	0.21	35	57.7	7.84	12.78	3.44	4.78	56.1	
PCB 101	ng/g	1.14	0.31	0.54	0.18	52.5	0.18	1.07	0.22	0.61	0.21	42.9	60.4	9.54	11.87	5.02	5.99	47.3	
PCB 138	ng/g	0.99	0.23	0.62	0.26	37.4	0.26	1.65	0.53	0.8	0.33	51.4	58.8	11.72	11.95	7.85	10.91	33.1	
PCB 153	ng/g	1.17	0.39	0.69	0.32	40.9	0.32	1.88	0.58	0.82	0.35	56.3	60.7	10.47	9.51	6.73	8.65	35.8	
PCB 180	ng/g	0.7	0.29	0.48	0.17	30.7	0.17	1.11	0.33	0.46	0.23	58.2	53.7	5.6	4.82	4.75	6.97	15.2	
Summe 6 NDL-PCB exkl. BG	ng/g	5.69	4.12	1.83	1.1	67.9	1.1	5.37	1.71	3.35	1.61	37.6	54.8	59.25	78.7	34.28	48.49	42.2	
Summe 6 NDL-PCB inkl. 1/2 BG	ng/g	6.28	3.38	2.56	1.12	59.2	1.12	6.25	1.55	3.46	1.51	44.6	55.2	59.63	78.44	34.28	48.49	42.5	
Summe 6 NDL-PCB inkl. BG	ng/g	6.87	2.81	3.29	1.27	52.1	1.27	7.13	1.57	3.58	1.42	49.8	55.5	59.98	78.19	34.28	48.49	42.9	
Summe 7 Indikator-PCB exkl. BG	ng/g	6.44	4.41	2.25	1.18	65	1.18	6.3	2.13	3.86	1.85	44.7	54.6	70.15	93.47	41.23	59.19	41.2	
Summe 7 Indikator-PCB inkl. 1/2 BG	ng/g	7.03	3.67	2.99	1.19	57.5	1.19	7.18	1.94	3.97	1.76	44.7	54.9	70.5	93.23	41.23	59.19	41.5	
Summe 7 Indikator-PCB inkl. BG	ng/g	7.62	3.11	3.71	1.32	51.3	1.32	8.06	1.9	4.08	1.66	49.3	55.2	70.88	92.96	41.23	59.19	41.8	

Standortkategorien:

- 1 Larger Cities
- 2 Agglomeration & small Cities
- 3 Industrial Sites
- 4 Motorized Traffic Sites outside Settlements
- 5 Rural Sites
- 6 Background Sites

Tab. 8 Kategorisierte Auswertung der POP-Analysen der 15 Flechtenprobenpaare von 1995 und 2014. Berechnung der % Delta Reduktion: Wert 1995 = 100%. Standortkategorien gemäss Tab. 1.

Standortkategorie		6	6	5	5	5	5	4	4	3	3	3	3	2	2	2	2
Probenahmejahr		1997/2014	1997/2014	1995/2014	1995/2014	1995/2014	1995/2014	1995/2014	1995/2014	1995/2014	1995/2014	1997/2014	1997/2014	1995/2014	1995/2014	1995/2014	1995/2014
Standortname		Forst Neuenegg	Forst Neuenegg	Payvine-MABEL	Payvine-MABEL	Tänikon-MABEL	Tänikon-MABEL	Schönbiühl AI	Schönbiühl AI	Bern Indusstrie	Bern Indusstrie	Thürisshaus Industrie	Thürisshaus Industrie	Dübendorf-MABEL	Dübendorf-MABEL	Bosel-Binn-MABEL	Bosel-Binn-MABEL
BDE-Parameter	Unit	Value	%Delta 97-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14	Value	%Delta 95-14
2,2',4-TriBDE (BDE-17) -1995	ng/g	0.005		0.007		0.007		0.011		0.01		0.034		0.015		0.02	
2,2',4-TriBDE (BDE-17) -2014	ng/g	0.005	4	0.007	-3	0.007	0	0.01	-11	0.01	-3	0.091	166	0.01	-36	0.019	-5
2,4,4'-TriBDE (BDE-28) -1995	ng/g	0.051		0.034		0.028		0.043		0.034		0.191		0.121		0.063	
2,4,4'-TriBDE (BDE-28) -2014	ng/g	0.021	-58	0.033	-2	0.018	-37	0.053	22	0.026	-24	0.439	130	0.061	-49	0.039	-38
Summe TriBDE (incl. LOD) -1995	ng/g	0.056		0.04		0.035		0.054		0.044		0.225		0.137		0.083	
Summe TriBDE (incl. LOD) -2014	ng/g	0.026	-53	0.04	-1	0.024	-29	0.062	16	0.036	-19	0.53	136	0.071	-48	0.058	-29
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE-47) -1995	ng/g	0.262		0.53		0.721		0.966		0.694		2.94		5.5		1.61	
2,2',4,4'-TetraBDE (BDE-47) -2014	ng/g	0.491	87	0.524	-1	0.386	-46	1.34	39	0.542	-22	12.5	325	2.16	-61	1.21	-25
2,2',4,5'-TetraBDE (BDE-49) -1995	ng/g	0.022		0.041		0.03		0.06		0.034		0.191		0.101		0.062	
2,2',4,5'-TetraBDE (BDE-49) -2014	ng/g	0.013	-39	0.023	-45	0.016	-47	0.07	17	0.012	-65	0.815	327	0.046	-55	0.023	-63
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE-66) -1995	ng/g	0.013		0.014		0.012		0.031		0.016		0.162		0.048		0.023	
2,3',4,4'-TetraBDE (BDE-66) -2014	ng/g	0.006	-50	0.008	-40	0.007	-44	0.035	13	0.01	-40	0.57	252	0.027	-44	0.019	-16
2,3',4',6-TetraBDE (BDE-71) -1995	ng/g	0.003		0.007		0.007		0.011		0.01		0.019		0.01		0.02	
2,3',4',6-TetraBDE (BDE-71) -2014	ng/g	0.003	-17	0.007	-3	0.007	0	0.01	-11	0.01	-3	0.071	266	0.01	-1	0.019	-5
3,3',4,4'-TetraBDE (BDE-77) -1995	ng/g	0.003		0.007		0.007		0.011		0.01		0.009		0.01		0.02	
3,3',4,4'-TetraBDE (BDE-77) -2014	ng/g	0.003	0	0.007	-3	0.007	0	0.01	-11	0.01	-3	0.037	335	0.01	0	0.019	-5
Summe TetraBDE (incl. LOD) -1995	ng/g	0.302		0.598		0.776		1.08		0.764		3.32		5.67		1.74	
Summe TetraBDE (incl. LOD) -2014	ng/g	0.516	71	0.568	-5	0.422	-46	1.46	35	0.583	-24	13.9	319	2.25	-60	1.29	-26
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE-85) -1995	ng/g	0.005		0.014		0.013		0.021		0.02		0.192		0.031		0.039	
2,2',3,4,4'-PentaBDE (BDE-85) -2014	ng/g	0.005	0	0.013	-7	0.013	0	0.027	26	0.019	-5	0.79	311	0.021	-35	0.038	-3
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE-99) -1995	ng/g	0.115		0.25		0.29		0.677		0.322		3.7		1.64		0.57	
2,2',4,4',5-PentaBDE (BDE-99) -2014	ng/g	0.08	-30	0.166	-34	0.152	-48	0.902	33	0.213	-34	20.4	451	0.708	-57	0.332	-42
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE-100) -1995	ng/g	0.032		0.098		0.101		0.189		0.108		0.738		0.616		0.187	
2,2',4,4',6-PentaBDE (BDE-100) -2014	ng/g	0.017	-49	0.049	-50	0.043	-58	0.254	34	0.068	-37	4.07	451	0.234	-62	0.107	-43
2,3',4,4',6-PentaBDE (BDE-119) -1995	ng/g	0.005		0.014		0.013		0.021		0.02		0.028		0.027		0.039	
2,3',4,4',6-PentaBDE (BDE-119) -2014	ng/g	0.005	0	0.013	-7	0.013	0	0.02	-5	0.019	-5	0.098	255	0.02	-26	0.038	-3
3,3',4,4',5-PentaBDE (BDE-126) -1995	ng/g	0.005		0.014		0.013		0.021		0.02		0.005		0.021		0.039	
3,3',4,4',5-PentaBDE (BDE-126) -2014	ng/g	0.005	0	0.013	-7	0.013	0	0.02	-5	0.019	-5	0.01	99	0.02	-3	0.038	-3
Summe PentaBDE (incl. LOD) -1995	ng/g	0.162		0.389		0.431		0.929		0.49		4.66		2.33		0.876	
Summe PentaBDE (incl. LOD) -2014	ng/g	0.112	-31	0.255	-34	0.235	-45	1.22	31	0.34	-31	25.4	445	1	-57	0.554	-37
2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE-138) -1995	ng/g	0.008		0.036		0.02		0.032		0.03		0.091		0.029		0.06	
2,2',3,4,4',5'-HexaBDE (BDE-138) -2014	ng/g	0.01	35	0.031	-16	0.02	0	0.029	-9	0.029	-3	0.331	265	0.029	0	0.058	-4
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE-153) -1995	ng/g	0.026		0.032		0.028		0.069		0.03		0.787		0.124		1.34	
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE-153) -2014	ng/g	0.272	930	0.027	-16	0.02	-29	0.095	38	0.029	-3	3.59	356	0.074	-40	0.058	-96
2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE-154) -1995	ng/g	0.008		0.021		0.02		0.059		0.03		0.338		0.087		0.117	
2,2',4,4',5,6'-HexaBDE (BDE-154) -2014	ng/g	0.012	45	0.02	-5	0.02	0	0.069	18	0.029	-3	1.99	489	0.041	-53	0.058	-50
2,3,3',4,4',5-HexaBDE (BDE-156) -1995	ng/g	0.008		0.06		0.02		0.032		0.03		0.008		0.032		0.059	
2,3,3',4,4',5-HexaBDE (BDE-156) -2014	ng/g	0.007	-1	0.05	-16	0.02	0	0.033	2	0.037	22	0.008	0	0.047	49	0.058	-2
Summe HexaBDE (incl. LOD) -1995	ng/g	0.05		0.149		0.088		0.191		0.119		1.22		0.272		1.58	
Summe HexaBDE (incl. LOD) -2014	ng/g	0.302	508	0.127	-15	0.08	-9	0.226	18	0.124	4	5.92	385	0.192	-29	0.231	-85
2,2',3',4,4',5',6-HeptaBDE (BDE-183) -1995	ng/g	0.073		0.061		0.067		0.126		0.05		1.41		0.233		5.23	
2,2',3',4,4',5',6-HeptaBDE (BDE-183) -2014	ng/g	1.95	2579	0.094	53	0.055	-17	0.191	52	0.048	-4	6.11	333	0.14	-40	0.096	-98
2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE (BDE-184) -1995	ng/g	0.013		0.06		0.033		0.053		0.05		0.025		0.049		0.115	
2,2',3,4,4',6,6'-HeptaBDE (BDE-184) -2014	ng/g	0.012	-8	0.033	-45	0.033	0	0.049	-8	0.048	-4	0.136	438	0.049	0	0.096	-17
2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE (BDE-191) -1995	ng/g	0.013		0.056		0.033		0.053		0.05		0.013		0.049		0.108	
2,3,3',4,4',5',6-HeptaBDE (BDE-191) -2014	ng/g	0.012	-8	0.033	-41	0.033	0	0.049	-8	0.048	-4	0.114	777	0.049	0	0.096	-11
Summe HeptaBDE (incl. LOD) -1995	ng/g	0.098		0.177		0.133		0.232		0.149		1.45		0.331		5.45	
Summe HeptaBDE (incl. LOD) -2014	ng/g	1.97	1914	0.16	-10	0.122	-8	0.288	24	0.145	-3	6.36	339	0.239	-28	0.289	-95
2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE (BDE-196) -1995	ng/g	0.025		0.068		0.066		0.11		0.1		0.5		0.098		1.12	
2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE (BDE-196) -2014	ng/g	0.442	1668	0.066	-3	0.066	0	0.15	36	0.097	-3	2.04	308	0.098	0	0.19	-83
2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE (BDE-197) -1995	ng/g	0.031		0.068		0.066		0.11		0.1		0.743		0.12		3.03	
2,2',3,3',4,4',6,6'-OctaBDE (BDE-197) -2014	ng/g	0.918	2833	0.066	-3	0.066	0	0.161	46	0.097	-3	3.05	311	0.098	-18	0.19	-94
Summe OctaBDE (incl. LOD) -1995	ng/g	0.056		0.135		0.133		0.212		0.199		1.24		0.218		4.15	
Summe OctaBDE (incl. LOD) -2014	ng/g	1.36	2316	0.133	-1	0.133	0	0.311	47	0.194	-3	5.09	310	0.196	-10	0.385	-91
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE (BDE-206) -1995	ng/g	0.05		0.189		0.185		0.258		0.2		0.879		0.556		0.39	
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE (BDE-206) -2014	ng/g	0.073	45	0.13	-31	0.13	-30	0.805	212	0.244	22	11.6	1220	0.458	-18	0.38	-3
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE (BDE-207) -1995	ng/g	0.05		0.159		0.13		0.218		0.2		0.999		0.468		2.37	
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE (BDE-207) -2014	ng/g	0.705	1310	0.13	-18	0.13	0	0.677	211	0.205	3	10.8	981	0.385	-18	0.38	-84
Summe NonaBDE (incl. LOD) -1995	ng/g	0.1		0.348		0.318		0.476		0.398		1.88		1.02		2.77	
Summe NonaBDE (incl. LOD) -2014	ng/g	0.777	677	0.265	-24	0.266	-16	1.48	211	0.449	13	22.3	1086	0.843	-17	0.77	-72
DecaBDE (BDE-209) -1995	ng/g	1.62		3.09		2.52		2.63		1.79		28.2		9.17		5.78	
DecaBDE (BDE-209) -2014	ng/g	0.819	-49	2.02	-35	3.14	25	3.42	30	7.13	298	222	687	11.7	28	13.2	128
Summe all BDE (incl. LOD) -1995	ng/g	2.44		4.92		4.43		5.8		3.95		42.2		19.2		22.4	
Summe all BDE (incl. LOD) -2014	ng/g	5.89	141	3.57	-27	4.42	-0	8.48	46	9	128	302	616	16.5	-14	16.7	-25

Tab. 11 Paarweise Auswertung der Zusatzanalysen von Bromdiphenylen von 8 Flechtenprobenpaare von 1995 und 2014. Berechnung der % Delta Veränderung: Wert 1995 = 100%. Negative % Werte: Belastungsabnahmen, positive % Werte: Belastungszunahmen. Standortkategorien gemäss Tab. 1.

