



Entwicklung des „Verschmutzungs-Fingerabdrucks“ in der Nordsee während des letzten Jahrhunderts

A. Logemann (anna.logemann@studium.uni-hamburg.de)^{a,c}, M. Reininghaus (mathias.reininghaus1@rwth-aachen.de)^{b,d}, M. Schmidt (maikesch94@hotmail.de)^{c,e}, A. Ebeling (anna.ebeling@hereon.de)^{e,g}, T. Zimmermann (tristan.zimmermann@hereon.de)^e, H. Wolschke (hendrik.wolschke@hereon.de)^e, J. Friedrich (jana.friedrich@hereon.de)^f, B. Brockmeyer (berit.brockmeyer@bsh.de)^a, D. Pröfrock (daniel.proefrock@hereon.de)^{e*}, G. Witt (gesine.witt@haw-hamburg.de)^b

^a Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH), Bernhard-Nocht-Str. 78, 20359 Hamburg

^b Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW), Department für Umwelttechnik, Ulmenliet 20, 21033 Hamburg

^c Universität Hamburg, Institut für Geologie, Bundesstraße 55, 20146 Hamburg

^d RWTH University Aachen, Institut für Umweltforschung, Worringer Weg 1, 52074 Aachen

^e Helmholtz-Zentrum Hereon, Institut für Umweltchemie des Küstenraumes, Max-Planck Str. 1, 21502 Geesthacht

^f Helmholtz-Zentrum Hereon, Institut für Kohlenstoff-Kreisläufe, Max-Planck Str. 1, 21502 Geesthacht

^g Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

Originalpublikation: Environmental Pollution: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119040>

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Sedimentkernen können historische Schadstoffemissionen rekonstruiert sowie die Wirksamkeit der Umweltschutzgesetzgebung überprüft werden. In dieser Studie wurden 90 anorganische und organische Schadstoffe sowie die stabilen Pb-Isotope in radiometrisch datierten Sedimentkernen aus dem wichtigsten Sedimentationsgebiet der Nordsee, dem Skagerrak, analysiert. Der so ermittelte „Verschmutzungs-Fingerabdruck“ zeigte, dass für alle untersuchten organischen Schadstoffgruppen (PAKs, OCPs, PCBs, PBDEs und PFASs) sowie für die Elemente Blei (Pb) und Titan (Ti) die Konzentrationen in Richtung der jüngeren Sedimentschichten abnehmen. Dabei konnten die Konzentrationsabnahmen mit den Zeitpunkten der Einführung von Beschränkungen und Verboten für die entsprechenden Substanzgruppen in Verbindung gebracht werden. Für Arsen (As) konnte ein Konzentrationsanstieg in jüngeren Sedimentschichten ermittelt werden, was möglicherweise auf korrodiertes Kriegsmaterial im Untersuchungsgebiet aus dem zweiten Weltkrieg zurückzuführen ist. Zusätzlich wurden die frei gelösten PAK- und PCB-Konzentrationen im Porenwasser ermittelt, da dies die Fraktion ist, die für die Sedimentorganismen biologisch gut verfügbar ist. Der Verlauf der frei gelösten Konzentrationen im Porenwasser stimmt sehr gut mit den Sedimentkonzentrationen überein.

Einleitung

Da Schadstoffe aus einer Vielzahl an Quellen in die Meeresumwelt eingetragen werden (z.B. Atmosphäre, Flüsse, Schifffahrt, Punktquellen usw.), sind deren Auswirkungen hier besonders stark sichtbar. Die Besorgnis über die Verschmutzung der Meeresumwelt mit verschiedenen Schadstoffen und deren Auswirkungen haben zur Regulation und Kontrolle der europäischen Küsten- und Meeresregionen durch regionale Meeresschutzübereinkommen (OSPAR, HELCOM), auf nationaler Ebene (z.B. des deutschen Bund/Länder-Messprogramm (BLMP)), sowie durch internationale Vereinbarungen (Meeres-

strategie-Rahmenrichtlinie (MSRL), UN Sustainability Goals) geführt. Zusätzlich wurden national und international seit den etwa 1960ern zunehmend Verbote und Beschränkungen für eine Vielzahl an Stoffgruppen erlassen. Diese politischen Maßnahmen stehen jedoch häufig vor einer Rechtfertigungsproblematik, angetrieben durch fehlende Indikatoren für die Zustandsbewertung [1, 2, 3, 4]. So erschweren beispielsweise das Fehlen und die Unsicherheit von Schwellenwerten für viele Schadstoffe deren angemessene Bewertung und Beurteilung zur Erreichung des guten Umweltzustandes [1, 2, 3, 4]. Daher müssen zusätzliche Indikatoren für eine umfassende Bewertung der Umweltverschmutzung, einschließlich neu auftretender und zukünftiger Schadstoffe oder bioverfügbarer Konzentrationen, in die aktuellen Überwachungssysteme integriert werden [5,6]. Einen Ansatzpunkt bietet beispielsweise die Untersuchung von Schadstoffen im zeitlichen Kontext mithilfe von Sedimentkernen [7, 8, 9]. Die Analyse von Sedimentkernen kann zum einen dazu dienen, die Wirksamkeit von politischen Maßnahmen zu prüfen und kann somit ein wichtiger Baustein zur Rechtfertigung selbiger sein. Zum anderen können aber auch Erkenntnisse über neue Schadstoffe im zeitlichen Kontext sowie Informationen über bioverfügbare Konzentrationen über die Analyse des Porenwassers gewonnen werden. Zusätzlich können mit Hilfe von Sedimentkernanalysen Hintergrundkonzentrationen bestimmter Schadstoffe ermittelt werden, die für die weitere Bewertung des guten Umweltzustands benötigt werden [7, 10, 11].

Seit dem Beginn der Industrialisierung ist die Nordsee einer erheblichen Verschmutzung durch verschiedenste Schadstoffe ausgesetzt und deshalb besonders relevant für die Bestimmung des Verschmutzungs-Fingerabdrucks mithilfe von Sedimentkernen. Ziel dieser Arbeit war es daher, ein zeitliches Belastungsprofil für die Schadstoffgruppen und Schadstoffe Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), polychlorierte Biphenyle (PCBs), Organochlorpestizide (OCPs)

und per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFASs) sowie den Elementen As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti und Zn zu ermitteln. Zusätzlich dazu wurden Konzentrationsverhältnisse von stabilen Pb-Isotopen im Sedimentkern und Konzentrationen von PAKs und PCBs im Porenwasser bestimmt.

Methoden

In dieser Studie wurde eine Sedimentkernserie untersucht, die mit einem Multi-Corer auf der Forschungsreise CE17013a an der Position 57° 49.8 N and 7° 59.9 E im Skagerrak in einer Wassertiefe von 520 m genommen wurde. Diese Kerne wurden in den Laboratorien des BSH, der HAW, des Helmholtz-Zentrum Hereon und des HU in Hamburg auf insgesamt 90 Substanzen analysiert, radiochemisch datiert und die Ergebnisse der Messungen umfassend ausgewertet. Umfangreiche Angaben zur Probenahme, Probenhandhabung, Aufarbeitung und zu den Messungen können Logemann et al. (2022) entnommen werden [12].

Ergebnisse und Diskussion

Datierung

Die Ergebnisse der ^{210}Pb - und ^{137}Cs -Datierung ergaben, dass die mit dem Multi-Corer genommenen Sedimentkerne einen Zeitraum von etwa 100 Jahren umfassen. Die Anwendung des CRS-Modells auf zwei ausgewählte analysierte Sedimentkerne ergab eine Sedimentationsrate zwischen $0,3 \text{ cm a}^{-1}$ und $1,3 \text{ cm a}^{-1}$. Der ^{137}Cs -Marker passte mit einer Differenz von 3 Jahren sehr gut zum CRS-Modell. Das ^{137}Cs -Signal der Atombombentests wurde in beiden datierten Kernen beobachtet.

Elemente

Die Analyse der Monitoring-Elemente (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn) im Sedimentkern ergab vor allem für die Elemente As, Pb und Ti Konzentrationsprofile mit signifikanten Konzentrationsspitzen, die in Abbildung 1 dargestellt sind.

Für As ist der gemessene Konzentrationsverlauf im Sedimentkern besonders auffällig. Während sich die As Konzentrationen im unteren Teil des Sedimentkerns (bis -15 cm) im Bereich der Hintergrundkonzentration bewegen (15 mg kg^{-1} , OSPAR BC), steigen sie oberhalb von -15 cm deutlich an und erreichen Konzentrationen, die etwa dreimal so hoch waren wie der Hintergrundwert. Wir gehen davon aus, dass dieser Anstieg der As-Konzentrationen mit der Verklappung von As-haltigen chemischen Kampfstoffen nach dem Zweiten Weltkrieg zusammenhängen könnte, die infolge von Korrosion der Behälter nach und nach freigesetzt werden. Es wird geschätzt, dass ca. 50 000 t bzw. 190 000 t chemischer Munition im Skagerrak bzw. in der Ostsee entsorgt wurden [13, 14].

Alle untersuchten Sedimentschichten enthielten deutlich höhere Pb-Konzentrationen als die BSH- und OSPAR-Hintergrundkonzentrationen, was darauf hindeutet, dass der Pb-Gehalt erheblich durch menschliche Aktivitäten beeinflusst wurde. Die Pb-Konzentrationen erreichen ein Maximum bei -22 cm (ca. 1981), gehen oberhalb davon kontinuierlich zurück und sind in den obersten Schichten des Kerns mit den Pb-Gehalten vom Anfang des 20. Jahrhunderts vergleichbar (**Abbildung 1**). Der Rückgang der Pb-Konzentrationen kann mit den Beschränkungen von Pb-haltigen Kraftstoffadditiven in Verbindung gebracht werden, die in den 1970er und 1980er Jahren europaweit eingeführt wurden [15, 16, 17].

Das Konzentrationsprofil von Ti zeigt ein Maximum bei -12 cm. Oberhalb davon nehmen die Konzentrationen ebenfalls ab und erreichen ähnliche Werte, wie die im unteren Teil des Kerns gemessenen Gehalte (**Abbildung 1**). Die kommerzielle Verwendung von Ti ab 1945 in der Metall-, Kunststoff- und Elektroindustrie korreliert gut mit dem im untersuchten Sedimentkern festgestellten Konzentrationsanstieg. Dieser Anstieg könnte aber auch auf die Einleitung von Dünnsäure, einem Abfallprodukt der Titandioxidverarbeitung, in die Nordsee ab den 1960er Jahren zurückgeführt werden. In den 1980er Jahren wurden bis zu 2,5 Mio. t pro Jahr in die deutsche Nordsee entsorgt [18]. Diese im Jahr 1989 verbotene Entsorgungspraxis könnte daher eine Erklärung für die abnehmenden Konzentrationen von Ti in den oberen Sedimentschichten sein [19].

Pb-Isotope

Das gemessene Isotopenverhältnis $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ innerhalb des untersuchten Sedimentkerns (A) und die Darstellung des Drei-Isotopenplots ($n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$) gegenüber $n(^{206}\text{Pb})/n(^{207}\text{Pb})$) (B) sind in **Abbildung 2** dargestellt. Das Pb-Isotopenverhältnis $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ unterliegt einer erheblichen Variabilität. Die niedrigsten Isotopenverhältnisse sind bei etwa -20 cm (ca. 1985) zu finden und entsprechen dem Zeitraum, in dem die höchsten Pb-Konzentrationen festgestellt wurden (**Abbildung 1**), was auf einen erheblichen Eintrag von anthropogenem Pb während dieses Zeitraums hindeutet.

Das Drei-Isotopen-Diagramm (**Abbildung 2**, B) weist auf eine Vermischung von mindestens zwei verschiedenen Endgliedern hin: vermutlich natürliches Pb (-40 cm Kerntiefe) und ein anthropogenes Endglied (-20 cm Kerntiefe). Die untersuchten Sedimentschichten spiegeln daher eindeutig den Rückgang der anthropogenen Pb-Einträge in Mitteleuropa während der letzten Jahrzehnte wider. Trotz des verringerten Pb-Eintrags unterscheidet sich die Isotopenzusammensetzung der heutigen Sedimente immer noch deutlich von dem angenommenen geogenen Hintergrund.

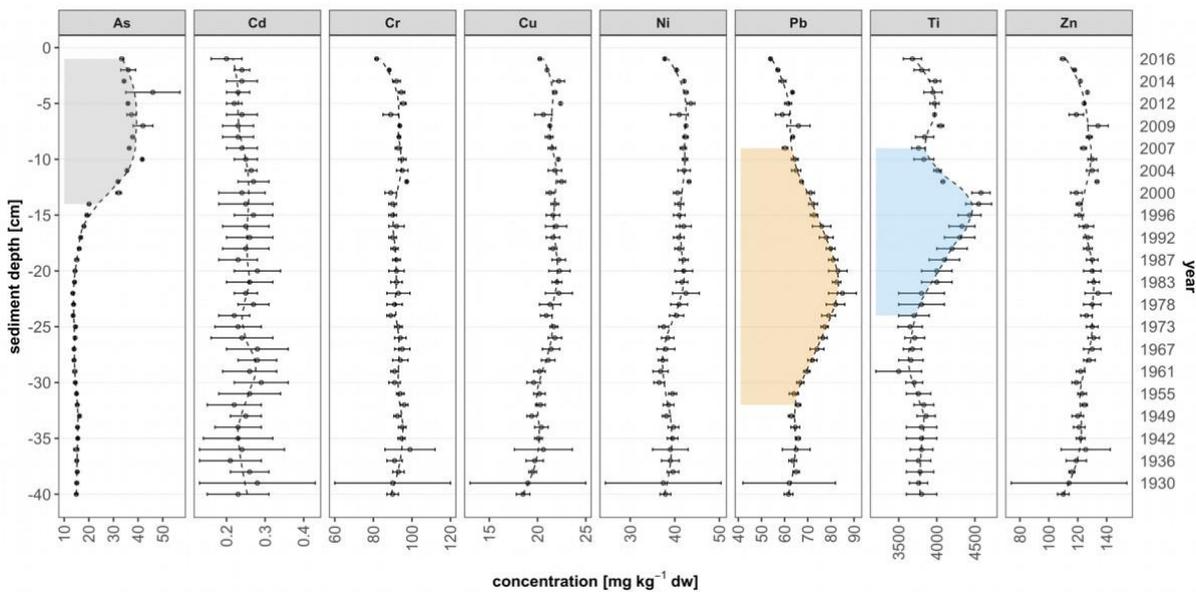


Abb. 1: Konzentrationsprofile der Elemente Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Blei (Pb), Titan (Ti) und Zink (Zn). Die Fehlerbalken zeigen die kombinierte Unsicherheit U ($k=1$) der Analyse. Farbige markierte Bereiche heben die diskutierten Konzentrationsspitzen hervor.

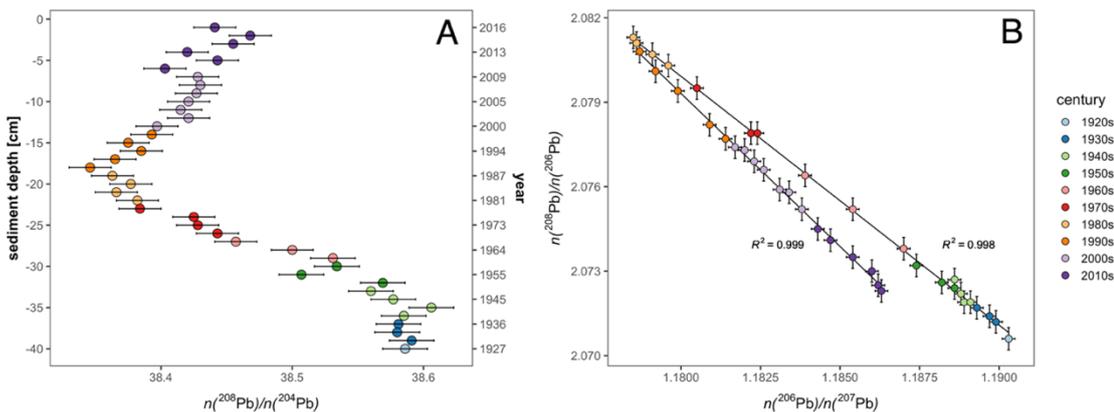


Abb. 2: Isotopenverhältnisse $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ im analysierten Sedimentkern (A). Drei-Isotopenplot der Isotopenverhältnisse $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ versus $n(^{206}\text{Pb})/n(^{207}\text{Pb})$ im analysierten Sedimentkern (B). Fehlerbalken zeigen die erweiterte Unsicherheit U ($k=2$)

Hydrophobe organische Schadstoffe (HOCs) und PFASs
 Die aufsummierten Konzentrationen der analysierten HOC-Gruppen (PAKs, PCBs, OCPs, PBDEs) und PFASs zeigen Konzentrationsprofile im Verlauf des Sedimentkerns mit einem ausgeprägten Maximum und abnehmenden Konzentrationen zu den oberen Sedimentschichten hin (**Abbildung 3**). Dabei wurden die maximalen Konzentrationen der einzelnen analysierten Schadstoffgruppen in unterschiedlichen Sedimenttiefen beobachtet.

Das Maximum der Σ PAK-Konzentrationen im Sediment wurde in einer Tiefe von -28 cm detektiert (ca. 1964). Die gemessenen PAK-Konzentrationen im Porenwasser des Sediments zeigen einen ähnlichen Verlauf, wie die im Sediment bestimmten Gehalte (**Abbildung 3**). Da die Ergebnisse der radiometrischen Datierung einen Zeitraum von ca. 100 Jahren ergaben, kann mit unseren Daten keine Aussage über den vorindustriellen Status der PAK-Sedimentkonzentrationen und somit

Hintergrundkonzentrationen getroffen werden. Allerdings erreichen die meisten PAKs in den oberen im Vergleich zu den untersten untersuchten Sedimentschichten niedrigere oder gleiche Konzentrationen, was auf geringere PAK-Emissionen aus anthropogenen Quellen in jüngerer Zeit hindeutet.

Alle gemessenen PCB-Kongenere weisen ein sehr ähnliches Konzentrationsprofil im Verlauf des Sedimentkerns, sowohl im Sediment als auch im Porenwasser, auf: In den unteren Sedimentschichten wurden sehr niedrige Werte unterhalb oder knapp oberhalb der NWG festgestellt. Ab -35 cm (ca. 1942) steigen die Konzentrationen rasch an und erreichen ein Maximum bei -23 bis -21 cm (ca. 1978 - 1983) (**Abbildung 3**). Dabei korreliert der beobachtete Konzentrationsanstieg bei -35 cm (ca. 1942) sehr gut mit dem Beginn der verbreiteten Anwendung von PCBs in den 1940er und 1950er Jahren [20].

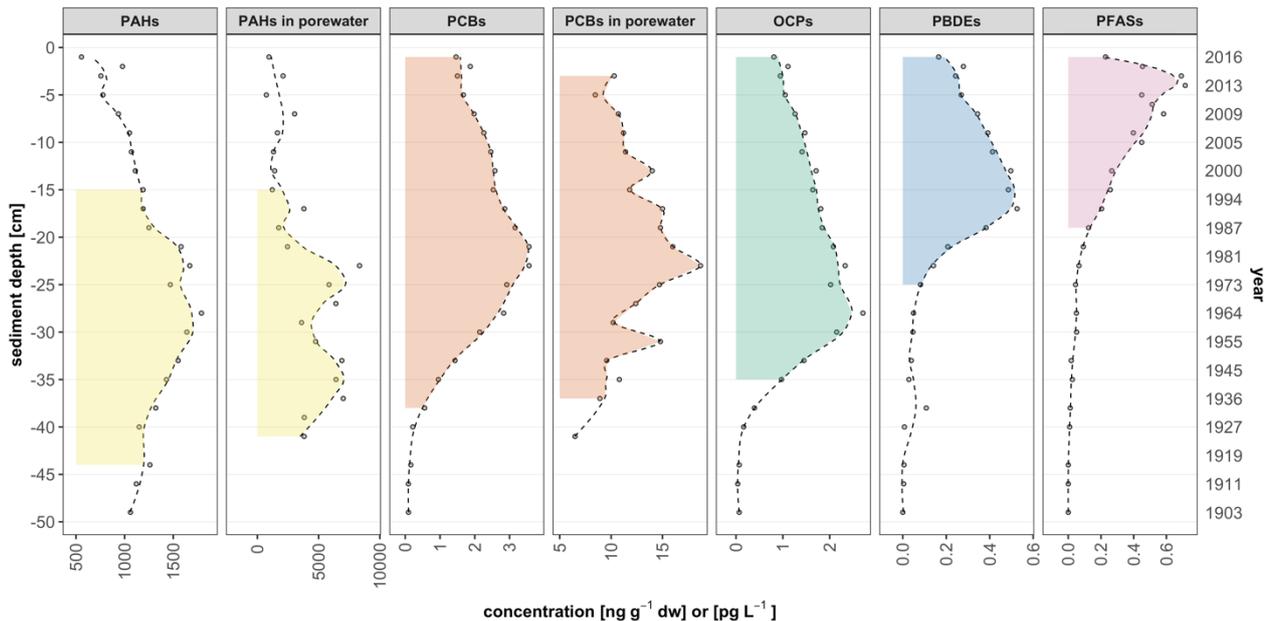


Abb. 3: Konzentrationsprofile der Schadstoffgruppen PAHs, PCBs, OCPs, PBDEs und PFASs im Sediment und im Porenwasser. Farbige markierte Bereiche heben die diskutierten Konzentrationsspitzen hervor. Die gemessenen Konzentrationen im Porenwasser für Σ PCB bei -1 und -39 cm wurden aufgrund von Ausreißern entfernt.

Der beobachtete konstante Rückgang der PCB-Konzentrationen ab -21 cm (ca. 1983) entspricht den zu dieser Zeit aufkommenden zunehmenden Bedenken gegenüber PCBs und den daraufhin in ganz Europa nacheinander eingeführten Beschränkungen und Verboten [21]. Analog zu den PCBs konnten auch für die OCPs, PBDEs und PFASs in den unteren Sedimentschichten niedrige Konzentrationen verbunden mit einem signifikanten Anstieg und anschließendem Rückgang der Konzentrationen im Verlauf des Sedimentkerns festgestellt werden (Abbildung 3). Während die OCPs ein Maximum bei -28 cm (ca. 1964) erreichen, wurde das Maximum für die PBDEs und PFASs bei -17 cm (ca. 1992) bzw. -4 cm (ca. 2014) detektiert. Diese Konzentrationsverläufe stehen ebenfalls in sehr gutem Zusammenhang mit dem industriellen Einsatz der Substanzgruppen sowie der zunehmenden Erlassung von Beschränkungen, die für die OCPs in den 1960ern, für die PBDEs Anfang der 2000er und für PFOS und andere PFASs am Ende der 2000er eingeführt wurden [22, 23, 24].

Da die in dieser Studie erhobenen Daten eine direkte Reaktion der Schadstoffkonzentrationen auf Verbote und Beschränkungen erkennen lassen, wird die Bedeutung der Umweltschutzgesetzgebung besonders deutlich. Das vergleichsweise träge rechtliche Verfahren ist jedoch keine angemessene Antwort auf die schnelllebigen industriellen Prozesse, bei denen ständig neue und künftig bedenkliche Chemikalien eingeführt werden. Am Beispiel der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) zeigt sich, dass von den ersten Vorschriften für persistente organische Schadstoffe (POPs) bis zu den rechtsverbindlichen Umweltqualitätsnormen (UQN) im Jahr 2008 (EU 2008/105/EG, 2008) rund 30 Jahre vergangen sind. Diese UQN-Werte fehlen jedoch häufig noch für Meeresregionen!

Fazit

Die in dieser Studie ermittelten abnehmenden Konzentrationen klassischer Schadstoffe in der Nordsee zeigen die Bedeutung von Sedimentkernen als aussagekräftigen Indikator für die Abbildung eines zeitlich aufgelösten „Verschmutzungs-Fingerabdrucks“, der wiederum dazu dienen kann die Bedeutung, Wirksamkeit und Berechtigung gesetzlicher Maßnahmen und deren positive Auswirkungen auf die Erreichung des guten Umweltzustandes der Meeresumwelt herauszustellen. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass selbst bei Ergriffung gesetzlicher Maßnahmen lange Zeiträume erforderlich sind, bis die Schadstoffkonzentrationen wieder auf Hintergrundniveau zurückgehen (OCPs, PCBs, PBDEs). Dies unterstreicht die Notwendigkeit von verbesserten und flexibleren staatlichen Überwachungssystemen, die sowohl klassische als auch neuartige Schadstoffe erfassen und in angemessenen Zeiträumen relevante Daten zur Festlegung von Grenzwerten in einer sich fortwährend verändernden „Schadstofflandschaft“ liefern. Die Überwachung sollte darüber hinaus berücksichtigen, dass die Bestimmung von Konzentrationen und einzelnen Stoffklassen bei der Vielzahl an vorhandenen Schadstoffen allein nicht ausreicht, um bspw. Risiken durch Mischungstoxizitäten angemessen zu bewerten. Zudem müssen zukünftig nachhaltigere Konzepte (Green Chemistry oder Benign-by-Design) in der Industrie zur Pflicht werden, um den Eintrag gefährlicher und schwer abbaubarer Schadstoffe in die Umwelt insgesamt zu vermeiden.

Danksagung

Diese Arbeit war Teil des NOAH-Synthese-Projekts, das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung finanziert wurde (Nr. 03F0743A). Wir danken der Schiffsbesatzung der Forschungsreise mit der Celtic Explorer CE17013a, der Werkstatt des BSH für den Bau des Sedimentkernschneide-

geräts, Isabel Goßmann, sowie Michael Radke, Jörn Logemann und Manuela Hemmerling-Büttner vom Institut für Hygiene und Umwelt in Hamburg für die Möglichkeit, Sedimentproben auf PFASs zu analysieren. A. Logemann dankt Kay-Christian Emeis und der SICCS Graduate School für die wertvolle Unterstützung.

Referenzen

- [1] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Nord und Ostsee (BLANO), 2018a. Zustand der deutschen Nordseegewässer 2018. 1–191.
- [2] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Nord und Ostsee (BLANO), 2018b. Zustand der deutschen Ostseegewässer 2018. 1–194.
- [3] HELCOM, 2018. State of the Baltic Sea – Second HELCOM Holistic Assessment 2011-2016. Baltic Sea Environment Proceedings 155.
- [4] OSPAR, 2017. OSPAR Intermediate Assessment 2017 [WWW Document]. URL <https://oap.ospar.org/en/ospar-assessments/intermediate-assessment-2017> (accessed 6.27.21).
- [5] Altenburger, R., Brack, W., Burgess, R.M. et al., 2019. Future water quality monitoring: improving the balance between exposure and toxicity assessments of real-world pollutant mixtures. *Environ. Sci. Eur.* 31, 12. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0193-1>
- [6] Muz, M., Escher, B.I., Jahnke, a., 2020. Bioavailable environmental pollutant patterns in sediments from passive equilibrium sampling. *Environ. Sci. Technol.* 54, 15861-71. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05537>
- [7] Bigus, P., Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Mar. Pollut. Bull.* 78, 26–42. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.008>
- [8] Korosi, J.B., Cheng, W., Blais, J.M., 2015. Organic pollutants in sediment core archives, in: Blais, J.M., Rosen, M.R., Smol, J.P [Eds.]: *Developments in Paleoenvironmental Research*, pp. 161–185. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9541-8>
- [9] Laane, R.W.P.M., Vethaak, A.D., Gandrass, J. et al., 2013. Chemical contaminants in the Wadden Sea: Sources, transport, fate and effects. *J. Sea Res.* 82, 10–53. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2013.03.004>
- [10] Boitsov, S., Klungsøyr, J., Jensen, H.K.B., 2020. Background concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in deep core sediments from the Norwegian Sea and the Barents Sea: A proposed update of the OSPAR Commission background values for these sea areas. *Chemosphere* 251, 126344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126344>
- [11] Pérez-Fernández, B., Viñas, L., Bargiela, J., 2016. Historical profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediment cores from Northwest Spain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 71, 439–453. <https://doi.org/10.1007/s00244-016-0312-6>
- [12] Logemann, A., Reininghaus, M., Schmidt, M. et al., 2022. Assessing the chemical anthropocene – Development of the legacy pollution fingerprint in the North Sea during the last century. *Environ. Pollut.* 302, 119040. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119040>
- [13] Beldowski, J., Brenner, M., Lehtonen, K.K., 2020. Contaminated by war: A brief history of sea-dumping of munitions. *Mar. Environ. Res.* 162, 2020–2021. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105189>
- [14] Tørnes, J.A., Opstad, A.M., Johnsen, B.A., 2006. Determination of organoarsenic warfare agents in sediment samples from Skagerrak by gas chromatography-mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* 356, 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.031>
- [15] Shahabi-Ghahfarokhi, S., Josefsson, S., Apler, A. et al., 2020. Baltic Sea sediments record anthropogenic loads of Cd, Pb, and Zn. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 6162-6175. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-020-10735-x>
- [16] Bundesministerium der Justiz, 1971. Gesetz zur Verminderung von Luftverunreinigungen durch Bleiverbindungen in Ottokraftstoffen für Kraftfahrzeugmotore (Benzinbleigesetz - BzBIG). *Bundesgesetzblatt I*, 1234–1236.
- [17] Bundesministerium der Justiz, 1987. Gesetz zur Änderung des Benzinbleigesetzes. *Bundesgesetzblatt I*, 2810.
- [18] Pickaver, A.H., 1982. Titanium dioxide waste dumping at sea time to call a halt. *Mar. Pollut. Bull.* 13, 375–379. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(82\)90110-2](https://doi.org/10.1016/0025-326X(82)90110-2)
- [19] Skjaereth, J.B., 1992. Towards the end of dumping in the North Sea - An example of effective international problem solving? *Mar. Policy* 16, 130–140. [https://doi.org/10.1016/0308-597X\(92\)90038-Q](https://doi.org/10.1016/0308-597X(92)90038-Q)
- [20] Gałuszka, A., Migaszewski, Z.M., Rose, N.L., 2020. A consideration of polychlorinated biphenyls as a chemostratigraphic marker of the Anthropocene. *Anthropocene Rev.* 7, 1–21. <https://doi.org/10.1177/2053019620916488>
- [21] Koppe, J.G., Keys, J., 2000. 6. PCBs and the precautionary principle, in: *Environmental Issue Report No. 22 - Late Lessons from Early Warnings: The Precautionary Principle 1896–2000*. European Environmental Agency, pp. 64–75.
- [22] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2009. *Berichte zu Pflanzenschutzmitteln 2009*. BVL-Report.
- [23] Bundesministerium der Justiz, 2003. *Siebte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen - Artikel 1 Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung*. *Bundesgesetzblatt Teil I*, 44, 1697–1700
- [24] EU 2006/122/EC, 2006. *DIRECTIVE 2006/122/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 December 2006 amending for the 30th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates)*. *Off. J. Eur. Union L* 372, 32–34

Korrespondenzadressen

Dr. Daniel Pröfrock
Helmholtz-Zentrum Hereon
Institut für Umweltchemie des Küstenraums
Max-Planck-Straße 1
21502 Geesthacht
Tel.: 04152 87-2846
E-Mail: daniel.proefrock@hereon.de

Dr. Berit Brockmeyer
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
Referat Meereschemie
Wüstland 2
22589 Hamburg
Tel.: 040 3190-3340
E-Mail: berit.brockmeyer@bsh.de