

Persistenz und Abbaubarkeit

in der Beurteilung des Umweltverhaltens anthropogener Chemikalien*

W. Klöpffer

Battelle-Institut e.V., Am Römerhof 35, D-6000 Frankfurt am Main

Zusammenfassung. Ausgehend von einer funktionalen Definition der Umwelt werden die Kriterien Persistenz und Abbaubarkeit definiert und erläutert. Es wird gezeigt, daß die Persistenz das zentrale Kriterium bei der Bewertung des Umweltverhaltens von Chemikalien ist. Daraus folgt die Forderung nach Abbaubarkeit (vorzugsweise bis zur Mineralisierung) für alle Stoffe, die in die Umwelt gelangen können. Als Beispiele für persistente Stoffe werden die polychlorierten Biphenyle (PCB), die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) diskutiert. Das Problem der Substitutionsprodukte wird an zwei Beispielen (PCB und FCKW) behandelt. Zum Schluß wird ein Vorschlag für die Quantifizierung der Persistenz dargestellt.

Umweltbundesamtes, Berlin, eine Studie durchgeführt, deren Ergebnisse auch in die von der OECD¹ koordinierten Bemühungen zur Harmonisierung der Chemikaliientestung einfließen [6, 7]. Bei der Lösung des Problems versuchte man, das Problem von der Wurzel her in Angriff zu nehmen, u.a. durch die Definition der „Technosphäre“ als dem vom Menschen steuerbaren Bereich: die Umwelt ergibt sich in dieser neuen, **funktionalen Definition** als das nicht-steuerbare Korrelat der Technosphäre (HARTKOPF und BOHNE [8] unterscheiden demgegenüber zwischen *natürlicher* und *sozialer* Umwelt und verweisen auf weitere Umweltdefinitionen).

Die **funktionale Umweltdefinition** hat sich bei der Erstellung der folgenden Kriterienliste als besonders nützlich erwiesen [6, 7]:

- Menge (Eintrag in die Umwelt)
- Mobilität (Verteilungstendenz)
- Persistenz
- Akkumulierbarkeit
- Schadwirkung (direkte und indirekte).

Ein wesentliches Ergebnis war die Ermittlung der **Persistenz** als *zentrales negatives* Kriterium, dem die **Abbaubarkeit** als *positives* Kriterium für Umweltverträglichkeit gegenübersteht. Beide Begriffe waren bei der Abfassung der Studie [6] nicht neu, wohl jedoch ihre – noch heute vielfach mißverstandene – Gewichtung. Diese Arbeit stellt die grundlegenden Gedankengänge dar, die zu dieser Gewichtung führten und erläutert sie anhand einiger bekannter Umweltchemikalien.

I.1 Vom Indikator zum Beurteilungskriterium

Ein augenfälliges Beispiel für die Verunreinigung der Gewässer durch anthropogene Chemikalien ist die **Schaumbildung**, die bereits in den Jahren des beginnenden Wohlstan-

Teil I: Umweltkriterien Persistenz und Abbaubarkeit

Einführung

Spätestens seit Beginn der Chemikaliengesetzgebung [1, 2] und vor allem in Hinblick auf einen effektiven, richtige Prioritäten setzenden Vollzug der einzelnen Gesetze wurde die Erarbeitung von geeigneten Beurteilungskriterien als wichtige Aufgabe erkannt. Diese wurde in der Bundesrepublik Deutschland durch das Pflanzenschutzgesetz von 1986 [3] mit der expliziten Einbeziehung der Umweltbewertung in ihrer Bedeutung noch verstärkt. Einen aktuellen Überblick über den internationalen Stand der Chemikaliengesetzgebung gibt eine Studie zur Vorbereitung des österreichischen Chemikalienrechts [4], worin auch das als besonders fortschrittlich geltende Chemikaliengesetz der Schweiz [5] analysiert wird.

Zur Erarbeitung geeigneter Kriterien für die **Umweltaspekte** der Beurteilung von Chemikalien wurde im Auftrag des

* Gewidmet Herrn Professor Dr. Erwin SCHAUENSTEIN, Institut für Biochemie an der Karl-Franzens-Universität Graz, anlässlich seines 70. Geburtstags

¹ Organization for Economic Cooperation and Development

des zu beobachten war [9]. Es wurde bald erkannt, daß die wichtigste Ursache dafür das biologisch nicht abbaubare Detergens Na-Tetrapropylbenzolsulfonat (TPBS) war [9b], was in der Folge zum Verbot von biologisch nicht abbaubaren, „refraktären“ [10] Detergentien führte [11]. Der Ersatz von TPBS durch das abbaubare Lineare Alkylbenzolsulfonat (LAS), das im wesentlichen aus einem Gemisch von isomeren Na-n-Dodecylbenzolsulfonaten besteht, führte zu einer Verringerung der Gewässerverschmutzung. Allerdings kann auch heute noch gelegentlich Schaumbildung auf den Flüssen beobachtet werden, was auf mangelnde Kapazitäten bei den Kläranlagen und – immer noch – auf Verwendung nicht optimal abbaubarer grenzflächenaktiver Substanzen zurückgeführt werden kann.

Ein zweiter, früher Fall von erkannter Persistenz ist das Insektizid 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan (DDT) [12]. Diese Substanz kann zwar nicht visuell, wohl aber mit analytisch-chemischen Methoden empfindlich nachgewiesen werden und findet sich in Sedimenten und in den Fettgeweben von Tier und Mensch. DDT ist nicht völlig persistent, sondern wandelt sich unter HCl-Abspaltung langsam in das noch beständigere 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2-dichlorethan (DDE) um [13]. Das Transformationsprodukt hat sehr ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften wie die Muttersubstanz und wird auch ähnlich empfindlich nachgewiesen. Auch DDT wurde noch vor dem Chemikaliengesetz durch ein eigenes Gesetz geregelt [14], das ein Verbot für Besitz und Verwendung selbst kleiner Mengen von DDT vorsieht.

Die ubiquitäre Verteilung von DDT und DDE sowie einiger anderer Transformations- und Nebenprodukte ist durch eine große Anzahl Publikationen dokumentiert [12]. Bezeichnenderweise geht die Konzentration dieser Substanzen auch in den Ländern mit gesetzlicher Regelung nicht gegen Null, was durch den sehr langsamen Abbau und durch Neueintrag aus anderen Teilen der Welt erklärt werden kann.

In der Folge wurden auch andere hochchlorierte Substanzen wie Hexachlorbenzol (HCB) [15] und mehrere Pestizide als ubiquitäre Umweltverunreinigungen erkannt. Als gemeinsames Prinzip dieser „Xenobiotika“ [16] wurde von KORTE ihre sehr langsame Abbaubarkeit bzw. Persistenz hervorgehoben [16, 17].

Die erste völlig klare Darstellung der Persistenz als Bewertungs-Kriterium gab STEPHENSON (1977) [18] (geringfügig gekürzt, im Wortlaut):

The question of the importance attached to persistence as an effect in itself is a very difficult one. On the face of it there appears little reason to be concerned about a material which, even though present in the environment, is not causing any detectable damage. On the other hand, persistent materials, because of this property, will accumulate in the environment for as long as they are released. Since the environment is not effective at cleansing itself of these materials, they will remain for indefinite periods. . . . The problem could become entirely out of control and it would be extremely difficult if not impossible to do anything about it.

Die konsequente Anwendung des Kriteriums „Persistenz“ erlaubte STEPHENSON [18] die Identifizierung wichtiger Umweltschadstoffe, die unter anderen, weniger rigorosen Scoringverfahren mangels alarmierender Toxizitätswerte stets übersehen werden.

I.2 Begründung der zentralen Rolle der Kriterien Persistenz und Abbaubarkeit

I.2.1 Einige Begriffe

Der Abbau von Substanzen in der Umwelt kann zunächst zu definierten Umwandlungsprodukten führen, die in Einzelfällen beständiger als die Muttersubstanz sein können (vgl. DDT → DDE!). Diesen teilweisen Abbau bezeichnet man meistens als **Transformation**, die dabei auftretenden Produkte als *Transformationsprodukte* oder, speziell im Bioabbau, auch als *Metabolite*.

Der vollständige Abbau bis zu den anorganischen Molekülen H₂O, CO₂, HCl etc. wird üblicherweise als **Mineralisierung** bezeichnet [16].

Die chemischen Prozesse, welche den Abbau von Chemikalien bewirken, wollen wir als **Senken** bezeichnen [6, 19]. In der Literatur werden oft auch solche Prozesse als Senken bezeichnet, die einen Stoff nur vorübergehend (physikalisch) binden oder durch Wechsel des Umweltmediums (verdampfen, ausregnen etc.) der Beobachtung entziehen. Diese Definition sollte als Relikt eines überholten „Kästchendenkens“ aufgegeben werden.

Die **Persistenz** einer Chemikalie resultiert entweder aus der völligen Abwesenheit von Senken oder aus der Unfähigkeit, potentiell vorhandene Senken zu erreichen [19]; beispielsweise kann eine gut wasserlösliche Substanz, die ausschließlich in Gewässer emittiert wird, eine in der Atmosphäre vorhandene Senke – z.B. die Reaktion mit OH-Radikalen – nicht erreichen [19], wenn sie nur einen kleinen Dampfdruck und dadurch bedingt einen kleinen Henrykoeffizienten H, (H = Konz. in Luft / Konz. in Wasser [13, 20]) besitzt. Sie wird daher bei Abwesenheit von Senken in Wasser (Bioabbau in Wasser, Hydrolyse etc.) nicht abgebaut und zu Recht als persistent bezeichnet. Falls im obigen Beispiel doch eine endliche Flüchtigkeit aus wässriger Lösung vorliegen sollte, so wird die Geschwindigkeit des Phasenübergangs Wasser → Luft zum zeitbestimmenden Schritt und damit zum Maß der Persistenz bzw. Abbaubarkeit und nicht die für die jeweilige Senke charakteristische Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine Liste der 10 wichtigsten Senken [6, 19] → Tabelle 1. Dabei handelt es sich immer um Gruppen von Reaktionen, da die vollständige Auflistung aller möglichen Reaktionen eine unlösbare Aufgabe wäre! Die Aufstellung solcher Listen ist daher nie ganz ohne Willkür möglich.

Eine spezielle Eigenschaft, die auch in die Liste der Umweltkriterien Eingang gefunden hat, ist die **Akkumulierbarkeit**. Sie ist zwar nicht auf persistente Stoffe beschränkt, aber unter diesen besonders häufig. Unter Akkumulierbarkeit versteht man die Fähigkeit einer Substanz, sich in speziellen Zonen oder Nischen anzureichern, z.B. im Fettgewebe von Lebewesen oder in Sedimenten. Die dabei erreichten Konzentrationen können um mehrere Größenordnungen über denen der Umgebung liegen [21].

In Einzelfällen können auch nicht-persistente Chemikalien akkumulieren, wie etwa die oxidativ instabilen polycycli-

schen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) in anoxischen Sedimenten [22], wo sie vor Sauerstoff geschützt sind.

Tabelle 1: Liste der wichtigsten Senken

A Vorwiegend in der Atmosphäre	
1	Indirekter photochemischer Abbau in der Gasphase (vorwiegend durch OH-Radikale und Ozon)
2	Direkter photochemischer Abbau in der Atmosphäre (früher auch „Photolyse“ genannt)
B Vorwiegend im Wasser	
3	Biologischer – vorwiegend mikrobieller – Abbau in Oberflächengewässern
4	Hydrolyse
5	Photochemischer Abbau in wäßriger Lösung (direkt und indirekt)
6	Biologischer Abbau / Modifikation durch Wasserpflanzen (z.B. Algen)
C Vorwiegend im Boden / Sediment	
7	Biologischer – vorwiegend mikrobieller – Abbau im Boden
8	Photochemisch-oxidativer Abbau (Oberfläche)
9	Abbau / Modifikation durch grüne Landpflanzen
10	Anaerob-biologischer und reduktiv-abiotischer Abbau (z.B. in anoxischen Sedimenten)

1.2.2 Die Persistenz als zentrales Umweltkriterium

Im folgenden wird die These begründet, daß die Persistenz das zentrale Beurteilungskriterium für die Umwelt darstellt [6, 7], vergleichbar etwa mit der Humantoxizität im Schutzbereich *Arbeitsplatz/Industriehygiene*. Die Begründung beruht im wesentlichen auf zwei Argumenten:

Das erste, unmittelbar einleuchtende, besagt, daß sich nur persistente Substanzen in den Umweltmedien (Wasser, Luft, Boden / Sediment) nennenswert anreichern können. Der Grad der Anreicherung hängt neben der Persistenz noch von der in die Umwelt eingetragenen Menge einer Substanz und von ihrer Verteilungstendenz (Mobilität) ab. Geringe Mobilität kann zu hohen lokalen Konzentrationen führen, hohe Mobilität zu weltweiter (ubiquitärer) Verteilung in kleiner Konzentration. Verschärft wird diese allgemeine Anreicherung persistenter Stoffe durch die oben definierte, spezifischere Akkumulation.

Zur Ableitung des zweiten Arguments sollen zunächst, aus rein didaktischen Gründen, die beiden Bereiche *Arbeitsplatz* (zur Technosphäre gehörig [6, 7, 29]) und *Umwelt* in Hinblick auf die zu schützenden Objekte gegenübergestellt werden.

- 1) **Arbeitsplatz:** Schutzobjekt ist der (erwachsene) Mensch bei einer im Mittel achtstündigen Belastung pro Tag.
- 2) **Umwelt:** Schutzobjekte sind prinzipiell alle *Arten* von Lebewesen, die in unzähligen Biotopen zusammenleben und Ökosysteme bilden, die *Funktionsfähigkeit* dieser

Ökosysteme, und der Mensch als ein Teil von ihnen sowie als Endpunkt vieler Nahrungsketten, und schließlich die *Beschaffenheit* der Umweltmedien als Basis für das Leben, dessen Träger sie sind.

Wenn die mögliche **Schadwirkung** von Chemikalien in beiden Bereichen ermittelt werden soll, genügt für den *Arbeitsplatz* die gewiß nicht einfache, aber, wie die Praxis zeigt, durchaus mit einiger Sicherheit mögliche Ermittlung der Humantoxizität durch vorsichtige Extrapolation der an Säugetieren gewonnenen Daten und aus anderen Beobachtungen [23].

Für die *Umwelt* zeigt sich hingegen, daß wegen der Vielfalt der Schutzobjekte, deren Zusammenwirken bestenfalls in Ansätzen bekannt ist, ein vergleichbares Prüfsystem nicht möglich ist. Es ist völlig undenkbar, daß auch nur ein nennenswerter Bruchteil der betroffenen Arten, der Expositionswege etc. berücksichtigt, geschweige denn eine repräsentative Auswahl von Biozöosen und Ökosystemen erfaßt werden könnte. In den Ökosystemen können durch einen Schadstoff zudem grundsätzlich andere Störungen hervorgerufen werden, z.B. kann das chemische Kommunikationssystem gestört werden [10], oder es können indirekte Schäden über die Änderung des Strahlungsverhaltens der Atmosphäre auftreten [24]. Weiterhin können die einfachen „*Single species*“-Tests niemals synergistische Effekte der Schadstoffe miteinander oder mit natürlichen Stoffen erkennen lassen.

Ferner, selbst wenn ein „ideales“ Prüfsystem möglich wäre, würde dieses notwendigerweise immer nur den jeweiligen Wissensstand widerspiegeln; persistente Chemikalien verbleiben jedoch sehr lange in der Umwelt und sind, besonders bei molekularer, ubiquitärer Verteilung nicht rückholbar. Wenn also zu einem späteren Zeitpunkt eine Schadwirkung erkannt wird, kann die Exposition nicht beendet werden! Die daraus resultierende Hilflosigkeit des zum Zuschauer degradierten Menschen hat STEPHENSON [18] im obigen Zitat zum Ausdruck gebracht.

Eine weitere, unpopuläre Konsequenz wurde von FRISCHE et al. [7], S. 288, formuliert und besagt, daß die Persistenz stellvertretend für die prinzipiell niemals völlig sicher zu ermittelnde Ökotoxizität steht: Produktion und Gebrauch von Chemikalien stellen immer ein großangelegtes „Feldexperiment“ dar, das bei negativen Folgen nur mit nicht-persistenten Substanzen wieder aufgegeben werden kann, und zwar umso schneller, je leichter abbaubar eine Substanz ist. Persistente Substanzen sollten daher prinzipiell nicht in die Umwelt entlassen, d.h., der Kontrolle durch den Menschen entzogen werden.

Ausnahmeregelungen bei Sicherheitsrisiken (z.B. PCB im Bergbau) und bei Verwendung in „geschlossenen Systemen“ sollten nur nach Abwägung aller Argumente – und wenn keine andere Lösung erkennbar ist – erteilt werden. Wie die Erfahrung zeigt, ist es äußerst schwierig, Chemikalien völlig am Eintritt in die Umwelt zu hindern. Besondere Aufmerksamkeit ist geboten, wenn neben der Persistenz auch die Kriterien *Akkumulierbarkeit* (→ hohe lokale Konzentrationen) und *Mobilität* (→ ubiquitäre Verteilung) erfüllt sind!

I.2.3 Akzeptanz des Umweltkriteriums Persistenz

Die sehr zögernde wissenschaftliche und politische Anerkennung des Kriteriums Persistenz erklärt sich teilweise durch die geringe akute Toxizität und durch die hervorragenden Gebrauchseigenschaften vieler persistenter Stoffe, die eine Schädigung zunächst wenig wahrscheinlich erscheinen lassen (vgl. das Zitat von STEPHENSON).

Ferner widerspricht die unausweichliche Folgerung, daß „Feldexperimente“ im Sinne der obigen Ausführungen nicht vermeidbar sind, der oft gehörten, aber wirklichkeitsfremden Forderung nach dem „Null-Risiko“.

Letztlich dürfte aber auch die im zweiten Argument unverkennbar enthaltene Skepsis in bezug auf die absolute Funktionstüchtigkeit der menschlichen Institutionen und die Erkenntnisfähigkeit (im Sinne POPPERS [25, 26]) mit der immer noch weit verbreiteten technokratischen Hybris („alles im Griff haben“) unverträglich sein. Die kürzlich gehörte prägnante Formulierung „die Persistenz ist eine Wirkung“ [27] scheint bei aller Verkürzung doch ein Zeichen für eine beginnende breitere Akzeptanz des Persistenzbegriffs zu sein, der im übrigen auch schon im Vorsorgeprinzip implizit enthalten ist [6, 8].

Teil II: Beispiele für persistente Umweltchemikalien

II.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Die PCB haben ähnliche Eigenschaften wie die persistenten Substanzen DDT und HCB; sie sind nur in sehr geringer Konzentration in Wasser löslich, lipophil [28] und schwer abbaubar. Sie bestehen aus insgesamt 209 Verbindungen, die sich vom Biphenyl durch unterschiedlich weitgehende Substitution der 10 H-Atome durch Chloratome ableiten.

Aus diesen Eigenschaften ergibt sich bei Eintritt in die Umwelt zwingend:

- Anreicherung in Sedimenten, besonders in solchen, die reich an organischen Bestandteilen sind,
- Anreicherung in Wassertieren und räuberischen Nicht-Wassertieren (z.B. Seevögeln), vor allem in den Fettgeweben,
- Eintritt in die Nahrungskette und damit auch
- Kontamination des Menschen (Fettgewebe, Frauenmilch).

Diese Überlegungen zeigen, daß neben biochemischen Faktoren (biologische Abbaubarkeit) besonders die physikalisch-chemischen Parameter für das Verhalten dieser Gruppe von entscheidender Bedeutung sind.

Eine neuere Arbeit von SHIU und MACKAY [28] macht zahlreiche, für das Umweltverhalten von PCB wesentliche Parameter wie Wasserlöslichkeit, Dampfdruck und Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient für die einzelnen Verbindungen des Gemisches zugänglich. Die Daten weisen alle gemessenen Isomeren (nicht nur die hochchlorierten!) als stark hydrophobe, akkumulierende Substanzen aus.

Der aus Wasserlöslichkeit und Dampfdruck berechnete dimensionslose Henrykoeffizient (Konzentration in der Gasphase/Konzentration im Wasser) schwankt in relativ engen Grenzen um $H = 0,01$, was nach der näherungsweise Volatilitätsberechnung [13, 20] einen teilweisen Übertritt der PCB-Komponenten in die Atmosphäre ermöglicht. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß stark hydrophobe Substanzen bei Huminsäuregehalten über 1 mg/l teilweise, über 10 mg/l weitgehend an diese natürlichen Polymere gebunden sind [30]. Daher scheint der Weg ins Sediment trotz der relativ hohen Henrykoeffizienten vorgezeichnet zu sein.

Das bestätigen auch die Adsorptionskoeffizienten für einige PCB-Komponenten an Schwebeteilchen [31], deren Absinken die feinkörnige Fraktion des Sediments bildet.

Die höchsten PCB-Konzentrationen, die in deutschen Flüssen gemessen wurden, liegen im Bereich einiger mg/kg Trockensubstanz [32], im Hudson River (USA) – allerdings nur in den sog. „hot spots“ – bis zu 1 000 mg/kg [33].

Auch in Fischen wurden beträchtliche Konzentrationen bis zu 4 mg/kg Körpergewicht nachgewiesen [34]. Die PCB-Konzentrationen in den Umweltmedien sind derzeit wesentlich höher als die der „klassischen“ Umweltschadstoffe wie DDT. Eine Abnahme ist in naher Zukunft auch nicht abzusehen, weil sich in der Technosphäre ein gewaltiges PCB-Depot in Form von Transformatorfüllungen, in Kondensatoren und als Hydrauliköl im Bergbau [35, 36] aufgebaut hat, das nicht ohne Verluste entsorgt werden kann. Die offenen Anwendungen des PCB (z.B. als Weichmacher) sind bereits seit längerer Zeit verboten [36]. Auch aus der Zeit der offenen Anwendung sind jetzt noch Reste in der Umwelt aufzufinden. Alte Ablagerungen unterscheiden sich von neueren in zweierlei Weise:

- 1) In den alten Produkten wurden vielfach höherchlorierte, besonders schwer abbaubare PCB-Fractionen eingesetzt.
- 2) Einzelne PCB-Verbindungen werden, je nach Position der Chloratome, etwas leichter abgebaut als andere [37].

Insgesamt erfolgt der Abbau der PCB jedoch so langsam, daß die Bezeichnung „persistent“ für die ganze Familie gerechtfertigt und allgemein akzeptiert ist.

Neben der möglichst vollständigen und sauberen Entsorgung des PCB-Depots ist die **Entwicklung, Erprobung und Markteinführung** von Substitutionsprodukten derzeit die wichtigste Aufgabe. Dies ist keine einfache Aufgabe, weil gerade die PCB für solche Anwendungen eingesetzt wurden, die besondere chemische Stabilität, Explosionssicherheit etc. erfordern [35, 38]. Auch wenn man diese Schwierigkeiten anerkennt, ist es erschütternd zu sehen, daß ein sog. Substitutionsprodukt für die Anwendung im Bergbau (ebenfalls ein polychloriert-aromatisches Verbindungsgemisch!) bereits wieder in Fischen nachgewiesen wurde [39 – 41], wobei der höchste gemessene Wert, bezogen auf den eßbaren Anteil, 14,5 mg/kg beträgt. Bezogen auf das Fett der Fische liegt der höchste Wert sogar bei 605 mg/kg. Zahlreiche Meßwerte liegen zwischen 10 und 200 mg/kg Fett.

Die Persistenz der ebenfalls als Substitutionsprodukte verwendeten **Silikone** (Polydimethylsiloxane) [52] ist trotz ei-

niger Verdachtsmomente (Nachweis im Sediment [42]) noch umstritten [43]. Die Akkumulation der Silikone im Fisch scheint jedoch wegen der relativ hohen Molmasse und der damit verbundenen geringen Membrangängigkeit gering zu sein [44,60]. Das Problem der möglichen Persistenz der Silikone verdient jedenfalls vertiefte Untersuchung.

II.2 Die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)

Die bedeutendsten Vertreter dieser Klasse sind **Trichlorfluormethan** (FCKW 11) und **Dichlordifluormethan** (FCKW 12). Diese Verbindungen werden in großen Mengen vorwiegend als Treib- und Lösungsmittel in Sprays, als Treibmittel für Isolierschäume, als Kältemittel und Speziallösungsmittel eingesetzt [6, 24, 45].

Der hohe Dampfdruck, die geringe Wasserlöslichkeit und geringe Adsorbierbarkeit dieser Stoffe führen dazu, daß die FCKW vorwiegend in der Atmosphäre vorkommen, wenn sie bei Gebrauch oder mangelhafter Entsorgung in die Umwelt gelangen. In der Troposphäre, der 10 bis 15 km hohen unteren Schicht der Atmosphäre, liegt keine Senke vor: FCKW 11 + 12 reagieren hier (zum Unterschied von der Stratosphäre!) nicht direkt photochemisch und auch nicht mit OH-Radikalen. Als obere Grenze für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{OH} wird für beide Verbindungen von ATKINSON [46] angegeben:

$$k_{OH}(\text{FCKW 11, 12}) \leq 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$$

Für die chemische Lebensdauer, bezogen auf die OH-Reaktion, ergibt sich damit eine untere Grenze von:

$$\begin{aligned} \tau(\text{FCKW 11, 12}) &\geq \frac{1}{k_{OH} < [\text{OH}] >} \\ &\geq 2 \cdot 10^9 \text{ s} \\ &\geq 60 \text{ a} \end{aligned}$$

(berechnet mit einer mittleren OH-Konzentration $< [\text{OH}] > = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$).

Einzelne bei ATKINSON zitierte Autoren geben als obere Grenze von k_{OH} sogar $\leq 5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ an, was einer unteren Grenze der troposphärischen (OH-) Lebensdauer von 120 Jahren (!) entspräche.

Der Verdacht, daß die FCKW 11 + 12 durch Photolyse in der Stratosphäre zum katalytischen Abbau der Ozonschicht führen könnten, wurde erstmals von ROWLAND und MOLINA [24] geäußert und durch umfangreiche, wenn auch notwendigerweise vorläufige Schätzungen untermauert. Diese Hypothese wurde bald darauf im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin einer kritischen Überprüfung unterzogen [45] mit dem Ergebnis, daß die Voraussetzungen der Hypothese völlig stichhaltig, die numerischen Abschätzungen jedoch wegen vieler nur ungenau bekannter Reaktionsschritte noch zu ungenau seien. An dieser Einschätzung hat sich bis in die jüngste Vergangenheit wenig geändert. Allerdings hat das mit Sicherheit bestätigte „Ozonloch“, das sich jährlich im antarktischen Frühling ausbildet [47], nun erst-

mals direkt meßbare Effekte erbracht, die auch die Diskussion auf der politischen Ebene beschleunigten.

Im Kontext unserer Diskussion um die Kriterien **Persistenz** und **Abbaubarkeit** sind drei Punkte von überragender Bedeutung:

- 1) Die FCKW 11 + 12 haben u.a. aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit hervorragende Gebrauchseigenschaften und sind toxikologisch fast völlig unbedenklich [6, 23].
- 2) Die von ROWLAND und MOLINA [24] entdeckte Schädigung, die potentiell das Leben auf der Erde bedroht, das sich auf das Vorhandensein der kurzwelligen UV-Absorptionskante bei rund 300 nm eingestellt hat, konnte zur Zeit der Einführung dieser Stoffe (um 1950) unmöglich vorhergesehen werden.
- 3) Die zum „Ozonloch“ führenden Reaktionen [47] sind mit den von ROWLAND und MOLINA vorgeschlagenen zwar verwandt, aber nicht identisch.

Daraus folgt, daß die einzige Eigenschaft der FCKW 11 + 12, die eine rechtzeitige Warnung hätte darstellen können, ihre seit langem bekannte **chemische Stabilität** ist. Keineswegs hätte diese Wirkung durch Toxizitätstests, selbst auf der Ebene von Modellökosystemen, vorausgesagt werden können.

Substitutionsprodukte

Nach den internationalen Abkommen von Wien und Montreal sind die Substitutionsprodukte [48] besonders aktuell geworden. Hier zeichnet sich auf dem Spraysektor eine sehr vernünftige Entwicklung ab [48, 49], indem Gemische aus **Propan** und **Butan** sowie **Dimethylether** als weitgehend umweltverträgliche (allerdings brennbare) Substitute mit steigender Tendenz angewendet werden. – Weniger erfreulich ist die Lage bei solchen Produkten, an die höhere Sicherheitsanforderungen gestellt werden oder bei denen aus anderen Gründen halogenierten Substanzen der Vorzug gegeben wird. Hier wird z.B. **Chlordifluormethan** (FCKW 22) angeboten, das mit nur einem Chloratom/Molekül weniger Chlor in die Stratosphäre eintragen kann als FCKW 12 (2 Chloratome/Molekül) und FCKW 11 (3 Chloratome/Molekül). FCKW 22 reagiert, wenn auch sehr langsam, mit den OH-Radikalen der Troposphäre:

$$k_{OH}(\text{FCKW 22, 298 K}) = (4,5 - 5,0) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s} [46, 50]$$

Daraus resultiert eine chemische Lebensdauer, bezogen auf die OH-Reaktion, von

$$\tau(\text{FCKW 22, 298 K}) = 13 \text{ a.}$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion sinkt mit sinkender Temperatur, sodaß bei 265 K, der mittleren Temperatur der Troposphäre, eine wesentlich längere Lebensdauer resultiert [50]:

$$\tau(\text{FCKW 22, 265 K}) = 26 \text{ a.}$$

Diese Zeit übersteigt die von JUNGE [51] angegebenen Mischungszeiten der Atmosphäre (N/S, Troposphäre/Strato-

sphäre) erheblich. FCKW 22 wird also mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls in die Stratosphäre eindringen, dort photolytisch gespalten werden und damit, wenn auch quantitativ weniger ausgeprägt als bei FCKW 11 + 12, zum Ozonabbau beitragen. Ähnliches dürfte für einige der in den USA in Entwicklung befindlichen „Substitutionsprodukte“ [53] zutreffen.

Auch einige nicht-fluorierte Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) wie **Tetrachlorkohlenstoff** $\{\tau (293 \text{ K}) > 60 \text{ a} [46]\}$ und **1,1,1-Trichlorethan** $\{\tau (260 \text{ K}) \approx 13 \text{ a} [46]\}$ weisen sehr lange Lebensdauern auf und dürfen daher aus der „Ozon-FCKW“-Diskussion nicht ausgeklammert werden. Insbesondere die letztgenannte Chemikalie wird seit einigen Jahren verstärkt als „Alternative“ zu den krebserregenden Lösungsmitteln **Dichlormethan**, **Trichlorethen** und **Tetrachlorethen** angeboten.

II.3 Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)

DEHP wird weltweit in schätzungsweise 1 – 4 Mio t/a produziert [13, 54, 55], wobei die obere Grenze realistischer ist, da für die USA allein schon 2 Mio t/a angegeben werden [54, 56]. Der Stoff wird hauptsächlich als Weichmacher für PVC und einige andere Kunststoffe verwendet. Der Eintritt in die Umwelt erfolgt bei Produktion, Verarbeitung (PVC-Produkte), Gebrauch und unsachgemäßer Entsorgung. Man nimmt an, daß einige Prozent der jährlichen Produktion, also rund 100 000 t/a in die Umwelt eintreten.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von DEHP (geringe Wasserlöslichkeit, sehr kleiner Dampfdruck und kleiner Henrykoeffizient) weisen diese Substanz als eine zu **Sediment** und **Boden** hin tendierende aus. Tatsächlich mißt man in Sedimenten Spitzenwerte bis zu 70 [13] bzw. 1 400 mg/kg [54]. Der typische Bereich in weniger stark belasteten Sedimenten liegt allerdings zwischen 0,001 und 1 mg/kg [13].

Die beträchtliche **Akkumulierbarkeit** wird durch den Verteilungskoeffizienten ($\log P_{ow} = 4,88 [13]$) gut vorhergesagt. Bioakkumulation wird in Fischen, stärker ausgeprägt jedoch in Krebsen und Mollusken, beobachtet [13]; das Vorkommen von DEHP in vielen Wassertieren bis hin zur Tiefseequalle [56] ist gut belegt.

DEHP gilt als persistente Substanz, obwohl mehrere Senken bekannt sind, und über einen zumindest **teilweisen Abbau** in den Kläranlagen berichtet wird [13, 54, 55, 59]. Es scheint sicher zu sein, daß DEHP **aerob** biochemisch abgebaut wird, wobei dieser Abbau stark temperaturabhängig zu sein scheint und schon bei 5 °C praktisch zum Erliegen kommt [54]. **Anaerob** wird DEHP nicht abgebaut, so daß die meist sauerstoffarmen oder anoxischen Sedimente Schutz vor Abbau gewähren (vgl. den analogen Fall der PAH!).

Völlig widersprüchliche Angaben finden sich zur **Hydrolyse**. WAMS [55] zitiert eine ECETOC-Studie [57], derzufolge die hydrolytische Halbwertszeit > 100 a betragen soll. Nach den Ergebnissen des OECD-Laborvergleichstests, zi-

tiert bei RIPPEN [13] hingegen, beträgt im pH-Bereich zwischen pH 3 und pH 9, der für natürliche Gewässer typisch ist, die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung rund

$$k_H^I \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1},$$

was einer chemischen Lebensdauer von

$$\tau_H = 1/k_H^I \approx 23 \text{ d}$$

oder einer Halbwertszeit von

$$t_{1/2} = \ln 2 \cdot \tau_H \approx 16 \text{ d}$$

entspricht. Die OECD-Werte entsprechen auch recht gut älteren, in der Kunststofftechnologie verwendeten [13, 58].

Das von WAMS [55] und LARSSON [54] angesprochene Paradoxon: ubiquitäre Verteilung (in Sedimenten, Organismen) trotz vorhandener Senken könnte so aufgelöst werden, daß DEHP durch Adsorption an Schwebeteilchen ins Sediment absinkt und dort vor weiterem Abbau geschützt ist. Begünstigt wird dieser Prozeß noch durch den sehr langsamen Bioabbau bei tiefer Temperatur.

DEHP hat geringe akute Toxizität auf Säugetiere [13, 56]. Es hemmt den mikrobiellen Stoffwechsel in Sedimenten bei Konzentrationen ab 25 mg/kg [54]. Weitere toxische Effekte sind von THOMAS et al. [56] und im BUA-Stoffbericht 4 [59] zusammenfassend dargestellt. Die Besorgnis über mögliche toxische und ökotoxische Wirkungen hat dazu geführt, daß DEHP in mindestens 2 Staaten (USA und Niederlande) zum „*Priority Pollutant*“ erklärt wurde.

Unabhängig von der Frage nach möglichen und bereits erkannten Schädwirkungen sollte jedoch den Senken und ihrer Erreichbarkeit nachgegangen werden, wobei insbesondere die Diskrepanz der Hydrolysewerte geklärt werden müßte.

Weiterhin muß bei DEHP auf ein Phänomen hingewiesen werden, das man als **Depotbildung** in der Technosphäre bezeichnen kann [6]. Ähnliche Fälle liegen vor bei PCB (in Transformatoren und Kondensatoren) und bei den FCKW (in Kühlaggregaten und geschlossenenporigen Kunststoffschäumen). Bei DEHP besteht das Depot in der Technosphäre vor allem aus riesigen Beständen an Weich-PVC. In der eingangs erwähnten Studie [6] wurde geschätzt, daß dieses Depot gegen Ende der Siebzigerjahre 10 – 20 Mio t DEHP betrug und im Laufe von 25 Jahren auf rund 100 Mio t ansteigen könnte. Sollten in Zukunft weitere ernsthafte Schädwirkungen entdeckt werden, müßte dieses Depot (wie jetzt bei PCB) gezielt entsorgt werden. Dies ist innerhalb der Technosphäre theoretisch immer möglich, praktisch jedoch teuer und nie völlig verlustfrei durchführbar.

II.4 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD)

Als einziges unter unseren Beispielen ist TCDD kein „in Verkehr gebrachter“ Stoff im Sinne des Chemikaliengesetzes [1, 2]. TCDD bildet sich vielmehr gemeinsam mit einer Reihe von chemisch verwandten Substanzen, den **polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD)** und den **polychlorierten**

Dibenzofuranen (PCDF) bei der unvollständigen Verbrennung und bei der Pyrolyse von chlorhaltigen Vorläufersubstanzen [61–63], z.B. bei der Müllverbrennung und im Kfz-Verkehr aus den halogenierten Zusätzen des verbleiten Benzins [61, 64, 65]. Ferner ist TCDD ein Nebenprodukt bei der Herstellung von **2,4,5-Trichlorphenol** und tritt daher als Verunreinigung in dieser Substanz und in **2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure** (2, 4, 5-T) auf.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des TCDD [13, 66, 67] sind denen der bereits mehrfach genannten „Xenobiotika“ DDT/DDE, HCB und PCB ähnlich. Da TCDD weiterhin sehr schwer abbaubar ist, reichert es sich auch ähnlich wie DDT-ähnliche Verbindungen in Fettgeweben, Milch und anderen unpolaren Bereichen an. Da TCDD im Gegensatz zu DDT, HCB und PCB niemals als Chemikalie (es sei denn in kleinsten Mengen) im Verkehr war und auch die durch die thermischen Prozesse gebildeten Mengen relativ klein sind (Größenordnung: 1 kg/a in der Bundesrepublik Deutschland), sind auch die z.B. in Fettgeweben, Böden und Sedimenten gemessenen Konzentrationen wesentlich niedriger (typischerweise wenige ng/kg oder ppt [13, 61]).

Bei der Bewertung der Belastung durch TCDD muß allerdings die extrem hohe **Toxizität** dieser Substanz in Betracht gezogen werden [61, 63, 68]. TCDD scheint mit einer minimalen tödlichen Dosis von ca. 1 µg/kg, bezogen auf das empfindlichste Säugetier, die giftigste anthropogene organische Substanz zu sein, die in bezug auf ihre Giftwirkung nur noch von einigen Bakterientoxinen, von diesen allerdings um mehrere Größenordnungen, übertroffen wird [61, 62].

TCDD nimmt unter den Umweltschadstoffen eine Sonderstellung ein:

Es vereint in sich die typischen Eigenschaften einer xenobiotischen Substanz, v.a. Persistenz und Akkumulierbarkeit, mit denen eines sehr starken Giftes mit breitem Wirkungsspektrum.

Diese Eigenschaftskombination ist äußerst selten und nur ihr ist die gewaltige Publizität des TCDD-Problems in der Fachwelt zuzuschreiben (z.B. [69–71]). Die Giftwirkung allein würde nicht ausreichen, TCDD zum „Umweltschadstoff Nr. 1“ zu machen. Erst die sehr langsame Abbaubarkeit ermöglicht die Verteilung, Akkumulation und das Eindringen in die Nahrungskette, die mit Abstand der wichtigste Pfad zum Menschen hin ist [67].

Nach konservativen, also „auf der sicheren Seite“ liegenden Schätzungen [68], wird die tolerierbare tägliche Aufnahme (ADI) von etwa 1–5 pg TCDD/kg Körpergewicht für den durchschnittlichen US-Bürger [67] noch nicht erreicht ($44–50 \text{ pg d}^{-1} \approx 0,6–0,7 \text{ pg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$). Infolge der hohen Persistenz und der damit verbundenen Anreicherungs-fähigkeit des TCDD – sowohl die generelle **Konzentrationszunahme** in den Umweltmedien, als auch die **Akkumulation** im engeren Sinn betreffend – ist jedoch größte Aufmerksamkeit geboten.

TCDD-Konzentrationen in der Muttermilch von 200–2 000 pg l⁻¹ [13, 61, 72] geben bereits jetzt Anlaß zu berechtigter Sorge. Bei 1 ng/l \approx 1 ppt TCDD in der Mutter-

milch ergibt sich für ein 5–6 monatiges Kind eine Belastung von etwa 150 pg kg⁻¹ d⁻¹ [72], also das 30- bis 150-fache der oben als tolerierbar bezeichneten Werte (ADI: 1–5 pg kg⁻¹ d⁻¹). In diesen ADI-Werten sind allerdings, je nach Berechnungsart, Sicherheitsfaktoren von 100–5 000 [72] enthalten, sodaß ihre Überschreitung noch keine akute Gefährdung bedeuten muß. Dennoch muß darauf hingewiesen werden, daß die betroffene Bevölkerungsgruppe nicht nur besonders schutzwürdig, sondern auch anfälliger gegen toxische Einflüsse ist als die erwachsene Bevölkerung.

II.5 Schlußbemerkungen

Die in dieser Arbeit vorgetragenen Argumente führen zu folgenden Forderungen und Schlußfolgerungen:

1. Abbaubarkeit – vorzugsweise bis zur Mineralisierung – muß von allen Chemikalien gefordert werden, die bei Herstellung, Gebrauch und Entsorgung an die Umwelt abgegeben und damit der Kontrolle durch den Menschen entzogen werden.
2. Die Persistenz ist zwar nicht das einzige, aber das zentrale Kriterium bei der Beurteilung des Umweltverhaltens der Chemikalien.
3. Die Kombination der Persistenz mit Akkumulierbarkeit kann zu hohen Konzentrationen in gewissen Bereichen der Umwelt oder im tierischen bzw. menschlichen Organismus führen (Beispiele: PCB, DEHP).
4. Die (seltene) Kombination der Persistenz mit hoher Toxizität führt zu den gefährlichsten bekannten Umweltgiften (Beispiel: TCDD).
5. Völlige Abwesenheit von toxischen Wirkungen schließt keineswegs aus, daß eine persistente Substanz globale Umweltschäden größten Ausmaßes verursachen kann (Beispiel: FCKW).

Zur **Quantifizierung** der Persistenz, auf die in dieser Arbeit nur am Rande (FCKW) eingegangen werden konnte, wurde bereits eine prinzipielle Lösung vorgeschlagen [19]. Wenn es sich um wenige Senken (Tabelle 1) in einem bevorzugten Medium handelt, kann die Persistenz als reziproke Summe der Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung) definiert werden. Sie hat in dieser Quantifizierung die Dimension einer Zeit (chemische „Lebensdauer“). Die vorgeschlagene Quantifizierung ist für den abiotischen Abbau leichter als für den biologischen Abbau durchzuführen und für die Medien Luft und Wasser leichter als für Boden/Sediment. Hier sind noch grundlegende experimentelle und theoretische Arbeiten erforderlich.

CAS-Nummern der in dieser Arbeit besprochenen Substanzen (Abkürzungen wie im Text verwendet):

DDE [72–55–9]; DDT [50–29–3]; DEHP [117–81–7]; FCKW 11 [75–69–4]; FCKW 12 [75–71–8]; FCKW 22 [75–456]; HCB [118–74–1]; LAS [25–155–30–0]; 1,1,1-Trichlorethan [71–55–6]; PCB [1336–36–3]; Polydimethylsiloxane [9016–00–6]; TCDD [1746–01–6]; Tetrachlorkohlenstoff [56–23–5]; TPBS [11067–82–6].

Literatur

- [1] 6. Änderung der Richtlinie des Rates vom 17. 6. 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe. 78/831/EWG. ABL. Nr. L 259 (15. 10. 1979) 10 [Europäische Wirtschaftsgemeinschaft]
- [2] Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG) vom 16. September 1980. Bundesgesetzbl. TI. I 1718 (1980) [Bundesrepublik Deutschland]
- [3] Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz - PflSchG) vom 15. September 1986. Bundesgesetzbl. TI. I Z 5702A 1505 - 1519 (1986) [Bundesrepublik Deutschland]
- [4] G. FRAUERWIESER; M. MAHIN FOROUTAN-RAD; G. LUGER; W. KLÖPFER; K. H. MALY: Grundlagen für die Ausgestaltung des österreichischen Chemikalienrechts und dessen Vollziehung. Österreichisches Bundesinstitut für Gesundheitswesen (1986)
- [5] Bundesgesetz vom 7. Oktober 1983 über den Umweltschutz (Umweltschutzgesetz - USG) [Schweiz]
- [6] R. FRISCHE; W. KLÖPFER; W. SCHÖNBORN: Bewertung von organisch-chemischen Stoffen und Produkten in Bezug auf ihr Umweltverhalten - chemische, biologische und wirtschaftliche Aspekte, 1. und 2. Teil. Bericht des Battelle-Instituts e.V., Frankfurt am Main, an das Umweltbundesamt, Berlin, Forschungsbericht 101 04 009/03 (1979)
- [7] R. FRISCHE; G. ESSER; W. SCHÖNBORN; W. KLÖPFER: Criteria for Assessing the Environmental Behavior of Chemicals: Selection and Preliminary Quantification. *Ecotox. Environ. Safety* 6 283 - 293 (1982)
- [8] G. HARTKOPF; E. BOHNE: *Umweltpolitik. Bd. 1. Westdeutscher Verlag, Opladen* (1983)
- [9 a] R. H. BOGAN; C. N. SAWYER: Biochemical Degradation of Synthetic Detergents. I. Preliminary Studies. *Sewage Ind. Wastes* 26 1069 - 1080 (1954)
- [9 b] R. H. BOGAN; C. N. SAWYER: Biochemical Degradation of Synthetic Detergents. II. Studies on the Relation Between Chemical Structure and Biochemical Oxidation. *Sewage Ind. Wastes* 27 917 - 928 (1955)
- [9 c] R. H. BOGAN; C. N. SAWYER: Biochemical Degradation of Synthetic Detergents. III. Relationship Between Biological Degradation and Froth Persistence. *Sewage Ind. Wastes* 27 637 - 643 (1956)
- [10] W. STUMM: Die Beeinträchtigung aquatischer Ökosysteme durch die Zivilisation. *Naturwiss.* 64 157 - 165 (1977)
- [11] Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz - WRMG) in der Fassung der Bekanntgabe vom 5. März 1987. Bundesgesetzbl. TI. I 875 (1987) [Bundesrepublik Deutschland]
- [12] T. S. S. DIKSHITH: DDT - The Problem of Residue and Hazard. *J. Scient. Ind. Res.* 37 316 - 328 (1978)
- [13] G. RIPPEN: *Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten - Prüfverfahren - Vorschriften. 2. Auflage Landsberg: ecomed, Loseblattsammlung, Stand 1987*
- [14] Gesetz über den Verkehr mit DDT (DDT - Gesetz) vom 7. August 1972. Bundesgesetzbl. I 1385 (1972) [Bundesrepublik Deutschland]
- [15] G. RIPPEN; R. FRANK: Estimation of Hexachlorobenzene Pathways from the Technosphere into the Environment. In: C. R. MORRIS; J. R. P. CABRAL (Eds.): *Hexachlorobenzene. Proceedings of an Int. Symposium. IARC Sci. Publications No. 77 45 - 52* (1986)
- [16] F. KORTE; M. BAHADIR; W. KLEIN; J. P. LAY; H. PARLAR: *Lehrbuch der Ökologischen Chemie. Thieme, Stuttgart* (1987)
- [17] F. KORTE: Abschätzungsmöglichkeiten zukünftiger Umweltbelastungen durch organische Verbindungen. In K. AURAND; H. HÄSSELBARTH; E. LAHMANN; G. MÜLLER; W. NIEMITZ (Herausg.): *Organische Verbindungen in der Umwelt. E. Schmidt Verlag, Berlin 288 - 298* (1978)
- [18] M. S. STEPHENSON: An Approach to the Identification of Organic Compounds Hazardous to the Environment and Human Health. *Ecotox. Environ. Safety* 1 39 - 48 (1977)
- [19] W. KLÖPFER; G. RIPPEN; R. FRISCHE: Physicochemical Properties as Useful Tools for Predicting the Environmental Fate of Organic Chemicals. *Ecotox. Environ. Safety* 6 294 - 301 (1982)
- [20] W. KLÖPFER; G. KAUFMANN; G. RIPPEN; H.-J. POREMSKI: A Laboratory Method for Testing the Volatility from Aqueous Solution: First Results and Comparison with Theory. *Ecotox. Environ. Safety* 6 545 - 559 (1982)
- [21] C. T. CHIOU; V. H. FREED; D. W. SCHMEDDING; R. L. KOHNERT: Partition Coefficient and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 11 475 - 478 (1977)
- [22] G. GRIMMER; H. BÖHNKE: Untersuchungen von Sedimentkernen des Bodensees I. Profile der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. *Z. Naturforsch.* 32 c 703 - 711 (1977)
- [23] D. HENSCHLER (Herausg.): *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe; Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten. Verlag Chemie* (1974) Loseblattsammlung
- [24] F. S. ROWLAND; M. J. MOLINA: Chlorofluoromethanes in the Environment. *Rev. Geophys. Space Phys.* 13 1 - 35 (1975)
- [25] K. R. POPPER: *Logik der Forschung. 7. Auflage, J. C. B. Mohr (Paul Siebeck), Tübingen* (1982)
- [26] K. R. POPPER: *Die offene Gesellschaft und ihre Feinde, Bd. 1 + 2. Francke, Bern* (1957/58); 6. Auflage: Francke, München, UTB Nr. 472 + 473 (1980)
- [27] B. BROECKER: Anwendung und Auswahlverfahren für Altstoffe in der Praxis. I. BUA-Kolloquium, Frankfurt am Main, 5. November 1987
- [28] W. Y. SHIU; D. MACKAY: A Critical Review of Aqueous Solubilities, Vapor Pressures, Henry's Law Constants, and Octanol-Water Partition Coefficients of the Polychlorinated Biphenyls. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 15 911 - 929 (1986)
- [29] J. KNUDSEN; A. BJERRE: A Method of Hazard Assessment of a Gaseous Substance with respect to Formation of Toxic Photodecomposition Products. Application to CCl₄, CCl₃F and CCl₂F₂. *Chemosphere* 14 249 - 255 (1985)
- [30] C. W. CARTER, I. H. SUFFET: Binding of DDT to Dissolved Humic Material. *Environ. Sci. Technol.* 16 735 - 740 (1982)
- [31] J. E. BAKER; P. D. CAPEL; S. J. EISENREICH: Influence of Colloids on Sediment-Water Partition Coefficients of Polychlorobiphenyl Congeners in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.* 20 1136 - 1143 (1986)
- [32] Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG): *Hydrologische und ökologische Voraussetzungen zur Umlagerung von Baggergut in staugeregelten Bundeswasserstraßen. Sonderdruck aus dem Jahresbericht 1984, Koblenz* (1985)
- [33] M. P. BROWN; M. B. WERNER; R. J. SLOAN; K. W. SIMPSON: Polychlorinated Biphenyls in the Hudson River. *Environ. Sci. Technol.* 19 656 - 661 (1985)
- [34] H. BRUNN; D. MANZ: Contamination of native fish stock by hexachlorobenzene and polychlorobiphenyl residues. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 28 599 - 604 (1987)
- [35] H. W. JAKOBI: *Produkte mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und mit polychlorierten Terphenylen (PCT). W. KUMPF; K. MAAS; H. STRAUB; (Herausg.): Müll und Abfall, Bd. 5, E. SCHMIDT Verlag, Berlin 34 - 51* (1985)
- [36] 10. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionschutzgesetzes (Beschränkung von PCB, PCT und VC) - 10. BImSchV - vom 26. Juli 1978. Bundesgesetzbl. TI. I 1138 (1978) [Bundesrepublik Deutschland]
- [37] J. F. BROWN Jr.; R. E. WAGNER; H. FENG; D. L. BEDARD; M. J. BRENNAN; J. C. CARNAHAN; R. J. MAY: Environmental Dechlorination of PCBs. *Environ. Toxicol. Chem.* 6 579 - 593 (1987)

- [38] H. LORENZ; G. NEUMEIER, (Herausgeber): Polychlorierte Biphenyle (PCB), ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes, BGA Schriften 4/83, MMV Medizin Verlag München (1983)
- [39] P. FÜRST; C. KRÜGER; H.-A. MEEMKEN: Gehalte des PCB-Ersatzproduktes Ugilec (Tetrachlorbenzyltoluole) in Fischen aus Gebieten mit intensivem Bergbau. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **185** 394–397 (1987)
- [40] B. RÖNNEFAHRT: Nachweis und Bestimmung des PCB-Ersatzproduktes Ugilec 141 in Wasserproben und Fischen aus der Lippe. *Dtsch. Lebensmittel-Rundsch.* **83** 214–218 (1987)
- [41] P. FÜRST; C. KRÜGER; H.-A. MEEMKEN; W. GOEBEL: Determination of the Polychlorinated Biphenyl Substituted Ugilec (Tetrachlorobenzyltoluene) in Fish. *J. Chromatogr.* **405** 311–317 (1987)
- [42] R. PELLENBARG: Silicones as Tracers for Anthropogenic Additions to Sediments. *Marine Poll. Bull.* **10** 267–269 (1979)
- [43] C. L. FRYE: A Cautionary Note Concerning Organosilicon Analytical Artefacts. *Environ. Toxicol. Chem.* **6** 329–330 (1987)
- [44] W. A. BRUGGEMAN; D. WEBER-FUNG; A. OPPERHUIZEN; J. VAN DER STEEN; A. WIJBENGA; O. HUTZINGER: Absorption and Retention of Polydimethylsiloxanes (Silicones) in Fish: Preliminary Experiments. *Toxicol. Environ. Chem.* **7** 287–296 (1984)
- [45] S. HARTWIG; R. A. HINTZ; W. KLÖPFER; A. SCHUSTER-WOLFF; D. ULLMANN: Studie über die Auswirkungen von Fluorchlorkohlenwasserstoffverbindungen auf die Ozonschicht der Stratosphäre und die möglichen Folgen. Bericht des Battelle-Instituts e.V., Frankfurt am Main, an das Umweltbundesamt, Berlin. LÜP 411–112/IIIA 328. (1976)
- [46] R. ATKINSON: Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical With Organic Compounds Under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.* **86** 69–201 (1986)
- [47] P. S. ZURER: Studies on Ozone Destruction Expand Beyond Antarctic. *Chem. Eng. News* **66** 16–26 (1988)
- [48] W. KLÖPFER; R. FRISCHE; W. SCHÖNBORN: Vergleich der Alternativen für R 11 und R 12 insbesondere im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Umwelt. Proceedings der Internationalen Konferenz über Fluorchlorkohlenwasserstoffe in München, 6.–8. Dezember 1978. Bd. II, (Hrsg.: Umweltbundesamt Berlin) Mercedes-Druck, Berlin-West 129–153 (1979)
- [49] W. TAUSCHER: Vergleichende Betrachtungen bei Treibmitteln und Möglichkeiten der Substitution. *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **113** 419–422 (1987)
- [50] V. HANDWERK; R. ZELLNER: Kinetics of the Reaction of OH Radicals with some Halocarbons (CHClF_2 , CH_2ClF , CH_2ClCF_3 , CH_3CClF_2 , CH_3CHF_2) in the Temperature Range 260–370 K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82** 1161–1166 (1978)
- [51] C. JUNGE: Der natürliche Kreislauf der Gase. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82** 1128–1132 (1978)
- [52] H. SCHINDELBAUER: PCB – mehr als ein Problem der Analytik. *ÖChemZ* **89** 184–188 (1988)
- [53] P. S. ZURER: Search Intensifies for Alternatives to Ozone-Depleting Halocarbons. *Chem. Eng. News* **66** 17–20 (1988)
- [54] P. LARSSON; A. THURÉN; G. GAHNSTRÖM: Phthalate Esters Inhibit Microbial Activity in Aquatic Sediments. *Environ. Poll. (Series A)* **42** 223–231 (1986)
- [55] T. J. WAMS: Diethylhexylphthalate as an Environmental Contaminant – A Review. *Sci. Total Environ.* **66** 1–16 (1987)
- [56] J. A. THOMAS; T. D. DARBY; R. F. WALLIN; P. J. GARVIN; L. MARIS: A Review of the Biological Effects of Di-(2-ethylhexyl)phthalate. *J. Toxicol. Appl. Pharmacol.* **45** 1–27 (1978)
- [57] L. TURNER (Ed.): An assessment of the occurrence and effects of dialkyl ortho-phthalates in the environment. European Chemical Industry Ecology & Toxicology Centre ECETOC, Brussels (1985)
- [58] K. THINIUS: Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen, Bd. 2. Akademie-Verlag, Berlin (1971)
- [59] Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Herausg.): Di-(2-ethylhexyl)phthalat. BUA-Stoffbericht 4. VCH Verlagsges., Weinheim (1986)
- [60] A. OPPERHUIZEN; H. W. J. DAMEN; G. M. ASYEE; J. M. D. VAN DER STEEN; O. HUTZINGER: Uptake and Elimination by Fish of Polydimethylsiloxanes (Silicones) after Dietary and Aqueous Exposure. *Toxicol. Environ. Chem.* **13** 265–285 (1987)
- [61] Umweltbundesamt (Herausg.): Sachstand Dioxine – Stand November 1984 –. *Berichte 5/85 E.* Schmidt Verlag, Berlin (1985)
- [62] Verband der Chemischen Industrie, e.V. (Herausg.): Dioxin in der Umwelt. VCI Schriftenreihe Chemie + Fortschritt, Frankfurt am Main, 1 (1985)
- [63] O. HUTZINGER; M. FINK; H. THOMA: PCDD und PCDF: Gefahr für Mensch und Umwelt? *Chemie in unserer Zeit* **20** 165–170 (1986)
- [64] C. RAPPE; R. ANDERSSON; P.-A. BERGQUIST; C. BROHEDE; M. HANSSON; L.-O. KJELLER; G. LINDSTRÖM; S. MARKLUND; M. NYGREN; S. E. SWANSON; M. TYSKLIND; K. WIBERG: Sources and Relative Importance of PCDD and PCDF Emissions. *Waste Management & Res.* **5** 225–237 (1987)
- [65] S. MARKLUND; C. RAPPE; M. TYSKLIND; K.-E. EGEBAËCK: Identification of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Exhausts from Cars Run on Leaded Gasoline. *Chemosphere* **16** 29–36 (1987)
- [66] W. Y. SHIU; W. DONCELE; F. A. P. C. GOBAY; A. ANDREN; D. MACKAY: Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Env. Sci. Technol.* **22** 651–658 (1988)
- [67] C. C. TRAVIS; H. A. HATTEMER-FREY: Human Exposure to 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere* **16** 2331–2342 (1987)
- [68] U. G. AHLBORG; K. VICTORIN: Impact on Health of Chlorinated Dioxins and other Trace Organic Emissions. *Waste Management & Res.* **5** 203–224 (1987)
- [69] O. HUTZINGER; W. CRUMMET; F. W. KARASEK; E. MERIAN; G. REGGIANI; M. REISSINGER; S. SAFE (Eds.): Chlorinated Dioxins and Related Compounds 1985. Proceedings of the 5th Int. Symp. held at Bayreuth, Germany 16–19 Sept. 1985. *Chemosphere* **15** (1986) Nos 9–12 (1986)
- [70] Y. MASUDA; O. HUTZINGER; F. W. KARASEK; J. NAGAYAMA; C. RAPPE; S. SAFE; H. YOSHIMURA (Eds.): Chlorinated Dioxins and Related Compounds 1986. Proceedings of the Sixth Int. Symp. held at Fukuoka, Japan, 16–19 Sept. 1986. *Chemosphere* **16** (1987) Nos 8–9
- [71] Verein Deutscher Ingenieure (Herausg.): VDI Berichte 634, Dioxin. Eine technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung. Kolloquium Mannheim, 5. bis 7. Mai 1987. VDI Verlag, Düsseldorf (1987)
- [72] O. HUTZINGER: Dioxine – Ökochemie, Expositions- und Risikoanalyse, Grenzwertermittlung. In: Verband der Chemischen Industrie e.V. (Herausg.): Dioxin in der Umwelt. VCI Schriftenreihe Chemie + Fortschritt, Frankfurt am Main, 1 26–34 (1985)