Texte
16
02
ISSN
0722-186X

Fachgespräche über Persistenz und Ferntransport von POP-Stoffen

Erstes Fachgespräch am 16. Februar 2000

Zweites Fachgespräch am 6. und 7. September 2001

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von 7,50 Euro
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in den Fachgesprächen geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: http://www.umweltbundesamt.de

Redaktion: Fachgebiet IV 2.2
Dr. Burkhard Wagner

Prof. Dr. Eckart Rühl,
Universität Osnabrück, Fachbereich Physik, Experimental- und Umweltphysik (für das 2. Fachgespräch)

Inhalt **Seite**

Erste Fachgespräch am 16. Februar 2000 5

Überprüfung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des foto-oxidativen Abbaus von semivolatilen Pflanzenschutzmitteln und Industriechemikalien (POPs)

Teilnehmer 15

Bibliographie 17

Zweites Fachgespräch am 6. und 7. September 2001 23

Persistenz und Ferntransport von POP-Stoffen

Teilnehmer 89

Berlin, den 22. März 2000

Erstes Fachgespräch am 16. Februar 2000
Ort: Umweltbundesamt, Berlin-Spandau

Überprüfung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des foto-oxidativen Abbaus von semivolatilen Pflanzenschutzmitteln und Industriechemikalien (POPs)

Eröffnung

Steinhäuser eröffnete das Fachgespräch und begrüßte die Teilnehmer.

Die Funde der sog. „Persistent Organic Pollutant“ (POPs) in den nördlichen Breiten haben auf breiter Front politische und wissenschaftliche Aktivitäten ausgelöst. In dieser Diskussion steht die Persistenz und der dadurch ausgelöste Ferntransport über den Luftpfad im Mittelpunkt. Doch leider gibt es bisher keine standardisierte Messmethode, um die Persistenz der mittelflüchtigen (semivolatilen) Stoffe (Dampfdruck $< 5*10^{-3}$ bis $> 10^{-6}$ Pa) in der Luft verlässlich zu messen, und die Methode im Vollzug der Stoffgesetze (z.B. Pflanzenschutzgesetz, Chemikaliengesetz) einzusetzen.

Dieses Fachgespräch sollte Wissenschaftler, Industrie- und Behördenvertreter (BMU, UBA, BBA) sowie einen Vertreter des BUND zusammenbringen, um den Stand der Erkenntnisse in dieser Frage zu diskutieren. Es sollte das Umweltbundesamt bei der Leistungsbeschreibung für das o.g. Forschungsvorhaben beraten.

Das Forschungsvorhaben soll einen Schwerpunkt bei Pflanzenschutzmitteln haben, da viele Pflanzenschutzmittel mit Dampfdrücken von 10^{-3} bis 10^{-7} Pa mittelflüchtig sind und sich über die Luft verflüchtigen [vgl. Klöpffer 1992, Atkinson et al. 1999]. Als Bezugsstoffe gelten die jetzt bei UNEP anerkannten zwölf POPs.

Am Vormittag hatten Vertreter der Wissenschaft Gelegenheit, Beiträge zum Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis vorzutragen.

Cornelius Zetzsch führte in das Thema ein.
Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, Hannover

Die Biologische Bundesanstalt (BBA) hatte Zetzsch die folgenden Verbrauchsmengen für die 1998 in Deutschland abgegebenen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe geordnet nach Dampfdrücken mitgeteilt:

Dampfdruckbereich [Pa]	Verbrauch Wirkstoffmenge [t] in Deutschland in 1998
$< 10^{-10}$ bis 10^{-8}	24
$<10^{-7}$	178
$<10^{-6}$	565
$<10^{-5}$	606
$<10^{-4}$	6233
$<10^{-3}$	4467
$<10^{-2}$	11173
$<10^{-1}$	1427
$<10^{0}$	261
$<10^{1}$ bis 10^{3}	41
Summe	**245975**

Er berichtete, dass es überraschend wenige Messungen des foto-oxidativem Abbaus von Pflanzenschutzmitteln durch OH-Radikale in der Gasphase und noch weniger adsorbiert an Aerosolpartikeln gibt [siehe auch Atkinson et al. 1999]. Nicht einmal für die Mehrheit der seit einem halben Jahrhundert bekannten und vor mehr als 15 Jahren vom Markt genommenen POPs gibt es Messungen.

Er berichtete von Versuchen des foto-oxidativen Abbaus von DEHP an verschiedenen Aerosoltypen: SiO_2; Al_2O_3, Fe_2O_3 und Flugasche [Behnke et al. 1987]. Während für die drei ersteren Aerosoltypen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) in der gleichen Größenordnung liegt, ist sie für Flugasche um ein Drittel niedriger. Zetzsch erklärte dies durch den mikroskopischen Aufbau der Flugasche aus zerbrochenen Glaskügelchen, in denen sich DEHP dem OH-Angriff entziehen kann. Die Aerosole sind mit weniger als einer monomolekularen Schicht bedeckt.

TiO_2 ist kein geeignetes Trägermaterial, da es fotokatalytisch wirkt und deshalb Geschwindigkeitskonstanten ergibt, die mindestens um einen Faktor 10 (wahrscheinlich fast um 100) größer sind als mit den anderen Trägermaterialien.

Wolf-Ulrich Palm
Universität Lüneburg, Institut für Ökologie und Umweltchemie

Palm stellte die Ergebnisse des foto-oxidativen Abbaus vor, die er und andere adsorbiert an inertem Trägermaterial (Aerosil) in der Aerosol-Smogkammer (2400 Liter) [Behnke et al. 1988] des Fraunhofer-Institutes für Toxikologie und Aerosolforschung gemessen hatten.

Stoff	k_{OH} [cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}]	Atmosphärische Halbwertszeit [d] (*)	Quelle
Lindan	$6.0 * 10^{-13}$	26.74	Behnke und Zetzsch 1989 Zetzsch 1991
Terbutylazin	$1.1 +/- 0.2*10^{-11}$	1.45	Palm et al. 1997
Pyrifenox	$1.8 +/-0.4*10^{-11}$	0.89	Palm et al. 1999
DEHP			
- SiO_2	$1.36 +/-0.2 *10^{-11}$	1.18	Behnke et al. 1987
- Al_2O_3	$1.4 +/- 0.2 * 10^{-11}$	1.07	
- Fe_2O_3	$1.28 +/- 0.3 * 10^{-11}$	1.25	
- Flugasche	$0.8 +/- 0.2 * 10^{-11}$	2.00	

(*) berechnet mit [OH] = $5 * 10^5$ molec./cm^3

Brubaker und Hites (1998) untersuchten Lindan bei 346 – 387 °K und extrapolierten auf 298°K: $k_{OH} = 1.9*10^{-13}$ cm^3 $molec^{-1}$ s^{-1} , das entspricht einer atmosphärischen Halbwertszeit vom 84.5 d.

Für Palm ist die Annahme strittig, dass der adsorbierte Anteil eines semivolatilen Stoffes sich der OH-Radikal-Reaktion entzieht, wie dies in erster Näherung von den Multimedia-Forschern angenommen wird.

Palm stellt die Frage, wie schnell sich das Gleichgewicht Gas/adsorbiert an der festen Phase des Aerosols einstellt.

Michael Matthies
Universität Osnabrück, Institut für Umweltsystemforschung

Matthies argumentiert:

- Die Bindung eines Stoffes an das Partikel beeinflusst den Abbau durch OH-Radikale und durch direkte Photolyse.
- Deposition und atmosphärischer Abbau bestimmen wesentlich den Ferntransport.
- Die Sensitivität des Ferntransportes hängt vom Verhältnis des atmosphärischen Abbaus zur Deposition ab.
- Beispiel: Benzol bindet nicht an das Partikel, also geht nur der Abbau nicht aber die Deposition ein. OCDD bindet fast komplett ans Partikel, dadurch findet kein Abbau aber die Deposition statt. Dazwischen hängt es vom Verhältnis der beiden Verlustprozesse ab.
- Die Bindung ans Partikel kann **ad**sorptiv an der Oberfläche (Junge-Modell, Junge 1977) oder **ab**sorptiv in der organischen Substanz der Partikel sein (K_{OA}-Modell, Harner and Bidleman, 1998). Beide Modelle können im sog. 3-Lösungsmittelmodell kombiniert werden (Cole and Mackay, 2000).

Eckart Rühl
Universität Osnabrück, Fachbereich Physik, Experimental- und Umweltphysik

Rühl stellte eine Versuchsanordnung vor, in der das einzelne Aerosolpartikel in einer sog. Paul-Falle beobachtet und analysiert werden kann. Er kann in dieser Falle verschiedene Aerosoltypen (bis zu 100 Teilchen sind speicherbar) untersuchen und verschiedene Parameter variieren, z.B. die Temperatur und die Feuchte. Er kann die Partikel mit einem mittelflüchtigen Stoff beschichten und die Massenänderung des Partikels bestimmen. Er plant diesen adsorbierten Stoff mit OH-Radikalen reagieren zu lassen und will dabei auch Transformationsprodukte identifizieren. Gemessen wird mit Laserlicht, mit Ramanspektrografie und Massenspektrometer [Rühl 1998].

Martin Müller
Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg

Müller berichtete über Berechnungen der atmosphärischen Halbwertszeit, die er mit dem MOOH-Model von Klamt (1993, 1996) [siehe auch Fricke et al. 1995; und Entgegnung Palm et al. 1996] berechnet hat (siehe Tabelle unter Frage 2). Dabei zeigten sich, insbesondere für hochchlorierte Verbindungen, deutlich längere atmosphärische Lebensdauern als mit dem

AOP-Modell (Atmospheric Oxidation Program von Philipp Howard, Syracus Research Corporation). Müller machte darauf aufmerksam, dass das MOOH-Programm bei der Berechnung stickstoffhaltiger Moleküle die Reaktivität am Stickstoffatom nicht berechnen kann. Er hat im AOP-Programm den Stickstoffanteil abgezogen, um die Ergebnisse mit dem MOOH-Programm vergleichbar zu machen.

Zetzsch sagt, dass die von Atkinson vorgeschlagene OH-Reaktivität am Stickstoff von Aminen und Amiden nicht existiert, sondern dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit induktiven und mesomeren Einflüssen des gesamten Moleküls konjugiert ist [Koch et al. 1996, 1997].

Dr. Andreas Klamt, ehemals Mitarbeiter der Bayer AG, ist jetzt selbständig
Burscheider Str. 524
51381 Leverkusen
Tel. 02171-33749.

Nach dem Fachgespräch machte Hellpointner auf eine weitere theoretische Arbeit von Klamt [Frank et al. 1997] aufmerksam. Dieser mechanistische Ansatz über die Gasphasenreaktion von OH-Radikalen mit Ketonen könnte zu einer allgemeinen Abschätzmethode für die OH-Reaktivität in der Luft weiterentwickelt werden.

Der Artikel von Güsten (1999) gibt Vergleiche über weitere theoretische Methoden.

Reinhard Zellner
Universität Essen, Institut für Physikalische Chemie

Zellner sagte, dass auch die wässrige Lösung des Aerosols betrachtet werden müsse, in der gelöste Stoffe durch OH, NO_3, und andere Radikale abgebaut werden (Zellner und Herrmann 1995) und dass Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten solcher Reaktionen verfügbar sind.

Walter Klöpffer
Gesellschaft für Consulting und Analytik im Umweltbereich (C.A.U. GmbH), Dreieich

Klöpffer ergänzt die Ergebnisniederschrift mit einem wichtigen Punkt. Nicht nur der Abbau durch OH-Radikale in der adsorbierten Phase muss untersucht werden, sondern auch der Abbau in der Gasphase. Er ist für mittelflüchtige Verbindungen weitestgehend unbekannt. Die berechneten Daten sind sehr unzuverlässig und täuschen einen zu schnellen Abbau vor. Daher rührt ja auch die unhaltbare Annahme, dass die adsorbierte Fraktion nicht abgebaut wird.

Forschungsbedarf

Es war allgemeine Übereinstimmung, dass wir in der gestellten Frage am Beginn einer Methodenentwicklung stehen. Wagner (UBA) erklärte, dass das UBA mit den begrenzten Finanzmitteln des UFOPLANs nur gezielt ausgewählte Aspekte fördern kann, wünschenswert ist aber eine breitere Forschung zum Thema „Persistenz“ von Stoffen. Hiemke (BMU) berichtete über Kontakte zum BMBF, Referat 422, Dr. Binder.

Nach dem Mittagessen konzentrierte sich das Gespräch auf den Forschungsbedarf, der sich aus der gegebenen Situation ableitet. Die Ergebnisniederschrift ordnet die Aussagen des Fachgespräches nach den sieben gestellten Fragen.

Frage 1

Welche experimentellen Ansätze sind vorhanden, die zu einer Prüfrichtlinie führen können, um die foto-oxidative Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von mittelflüchtigen Stoffen zu messen?

Die folgenden experimentellen Ansatze sind vorhanden:

- Lichtinduzierter Photoabbau von organischen Molekülen adsorbiert an Silicagel [Kotzias, Nitz und Korte 1981]
- Smogkammerversuch nach Zetzsch [siehe Behnke et al. 1988]
- Ansatz Rühl mit der Paul Falle [s.o.]
- Messung in höheren Temperaturen und Extrapolation auf 298 °K [Brubaker und Hites 1998]
- Heterogene Foto-Oxidation an Modelaerosolen [Fränzle und Schüürmann 2000]
- Versuche in kondensierter Phase, Regentropfenmodell [Zellner und Herrmann 1995]
- Prüfmethode in inertem Lösungsmittel und Korrelation k_{OH}-Lösungsmittel auf k_{OH}-Gasphase (Luft) [Klöpffer et. al. 1985, 1993]
- Photoabbau von Pflanzenschutzmitteln adsorbiert an Filterproben [Palm et al, 1998].

Frage 2

Welche theoretischen Überlegungen sind vorhanden, um die bestehenden und zukünftigen experimentellen Messungen zu nutzen und neue Korrelationen aufzubauen?

Die folgende Methode wurde genannt:

- MOOH-Model: Als Alternative zum Atkinsonschen Inkrementverfahren entwickelte Klamt ein Verfahren, das auf semi-empirischen Molekülorbital-Rechnungen basiert [Klamt 1993 und 1996].
- Müller trug MOOH-Ergebnisse vor. Sie weisen deutliche Abweichungen zu höheren Halbwertszeiten im Vergleich zu den AOP-Berechnungen (AOP-Anpassung für stickstoffhaltige Stoffe) auf.

Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten, berechnet nach der AOPWIN und der MOOH-Methode nach Klamt et al. (1993) von M. Müller

Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion organischer Verbindungen mit OH-Radikalen [in 10^{-12} cm³/sec/molec]

Nr	Substanz	AOP	AOP (ohne N)	MOOH	exp.	Quelle
1	Aldrin	64,6	64,6	29,9		
2	Chlordan	5,04	5,04	1,04		

3	DDT	3,44	3,44	0,87		
4	Dieldrin	9,2	9,2	2,54		
5	Endrin	9,2	9,2	2,64		
6	Heptachlor	61,1	61,1	12,3		
7	Hexachlorbenzol	0,017	0,017	0,17	0,027	Brubaker, W.W. and Hites, R.A. (1998)
8	Lindan	0,57	0,57	0,42	0,19	Brubaker, W.W. and Hites, R.A. (1998)
9	Mirex	0	0	0		
10	Toxaphen	2,25	2,25	1,06		
11	Benzol	1,95	1,95	1,52	1,23	AOP
12	Chlorbenzol	1,37	1,37	0,71	0,77	AOP
13	Pentan	4,05	4,05	3,8	3,94	AOP
14	Chlorpentan	3,58	3,58	2,6	3,1	AOP
15	Chlorthalonil	0,0062	0,0062	0,16		
16	Dichlorprop-P	11,4	11,4	0,48		
17	Endosulfan	8,16	8,16	1,13	<10	AOP
18	Cyproconazol	14,8	14,66	17		
19	Penconazol	8,07	8,07	16,3		
20	Clomazon	22	7	2,56		
21	Propyzamid	13,2	7,7	0,38		
22	Methamidophos	33,1	5,6	0,49		
23	Triallat	33,3	21,4	3,06		
24	Methabenzthiazuron	46,7	45,7	7,91		
25	Benalaxyl	27,3	27,3	9,82		
26	Carbofuran	26	23,3	15,8		
27	Chlortoluron	39	38	44,6		
28	Metazachlor	59	59	44,1		
29	Prochloraz	78	63	56,9		
30	Dimethoat	79	20,5	3,86		
31	Pyrazophos	113	60	23,5		
32	Terbutryn	10,6	10,6	6,6		
33	Dibenzo-p-dioxin	9,84	9,84	18,3	12	Brubaker W.W. and Hites, R.A. (1998)
34	2,7-Dichlor-dibenzo-p-dioxin	4,1	4,1	2,34	4,4	Brubaker W.W. and Hites, R.A. (1998)
35	1,2,3,4-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin	0,85	0,85	1,18	0,85	Brubaker W.W. and Hites, R.A. (1997)
36	Dibenzofuran	7,03	7,03	3,13	3,5	Brubaker W.W. and Hites, R.A. (1998)
37	2,8-Dichlor-dibenzofuran	3,02	3,02	1,14	2,2	Brubaker W.W. and Hites, R.A. (1998)

Anmerkung: AOP (ohne N): Der Anteil der Reaktivität an Stickstoffatomen wurde von der Gesamtrate abgezogen, um die Vergleichbarkeit mit MOOH herzustellen.
Quelle: Martin Müller, Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie der Fraunhofer-Gesellschaft, Schmallenberg.

Zum Vorschlag von Kördel, Klöppel und Müller (1999) sagte Wagner, dass er die nasse Deposition überbetone, wie die Datenauswertung von Sivapragasam (1999) gezeigt hat. Diese Methode soll daher noch nicht als endgütiges Verfahren zur Bewertung des Ferntransportes herangezogen werden.

Das UBA arbeitet seit November 1999 mit Matthies an einem Multimediamodell auf der Basis von SimpleBox, das den Ferntransport von semivolatilen Stoffen, insbesondere Pflanzenschutzmittel, abbilden soll (Bennett et al. 1998, 1999, Beyer et al, 2000.

Während der Diskussion wurden verschiedene Vorschläge zur Überprüfung der theoretischen Modelle gemacht:

- Überprüfen der Hypothese, dass adsorbierte Stoffe vor dem OH-Angriff geschützt sind
- Ist die Junge-Formel ein geeigneter Ansatz zur Ermittlung des an Aerosol sorbierten Anteils?
- Verhältnis von Adsorption zu Absorption (siehe Vortrag Matthies).

Frage 3

Welche Elemente soll das UFOPLAN 2000 Vorhaben enthalten, um zu einer experimentell abgesicherten Methode zur Bestimmung der foto-oxidativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} für semivolatile Stoffe zu kommen?

Die folgenden Empfehlungen wurden gegeben:

- Ein Satz von 20 – 30 Referenzstoffen mit validen Eigenschaftsdaten soll in den verschiedenen Ansätzen gemessen werden.
- Verschiedene Ansätze sollen miteinander verglichen werden. Dazu gehört ein Forschungsverbund.
- Modellaerosole sind notwendig, um die Abhängigkeit vom Aerosol zu bestimmen. Die folgenden Modellaerosole wurden genannt: SiO_2; Fe-oxid; Al-oxid, NaCl(?), Ruß, Wassertröpfchen (pH-Abhängigkeit).
- Die Temperaturabhängigkeit von k_{OH} soll gemessen werden: -20 °C bis +30 °C.

Im weiteren Kontext wurden die folgenden Vorschläge gemacht:

- Die physikalisch-chemischen Eintragswege der mittelflüchtigen Stoffe in die Atmosphäre sollen untersucht werden. Spielen z. B. neben der Verflüchtigung von Wasser, Pflanzen- und Bodenoberflächen auch Einträge von Erosionsstaub in die Luft für den Transport eine Rolle?
- Welchen Einfluss haben die Auswaschrate der Aerosole und die trockene Deposition auf die Lebensdauer der mittelflüchtigen (semivolatilen) Stoffe?
- Sind Kenntnisse der Adsorptions/Desorptionskinetik der mittelflüchtigen Stoffe am Aerosol bekannt?
- Können Abbauprodukte in den Versuchen bestimmt werden? Welche Bedeutung haben Abbauprodukte im foto-oxidativen Abbau?
- Ist es notwendig, Dampfdrücke der mittelflüchtigen Stoffe nachzumessen, wenn keine validen Daten (Dampfdruckkurven mit mindestens drei Werten) vorliegen?
- Welche Bedeutung hat die heterogene Katalyse auf der Aerosoloberfläche?

Frage 4

Welche vorbereitenden Arbeiten sollen jetzt in Angriff genommen werden, um die Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe zu identifizieren, die ein Potenzial zur Persistenz in der Luft und zum Ferntransport über den Luftpfad aufweisen?

Die folgenden Vorschläge wurden gemacht:

- Es soll eine solide Datenbasis geschaffen werden: Dampdruckkurve, UV-Spektren, Wasserlöslichkeit, Quantenausbeute der direkten Photolyse im Wasser. Die Dampfdrücke sollen den Bereich von 10^{-3} bis 10^{-7} Pa überstreichen.
- Es soll für Europa und global eine POP-Quellenanalyse gemacht werden: welche Quellen emittieren wie viel (steady state?). [UBA: Dieses Inventar entsteht im Rahmen der UN ECE Konvention zu den Emissionsquellen der POPs.]
- In welcher Form werden POP-Stoffe in die Atmosphäre eingetragen? Gasförmig durch Verflüchtigung; windgetragen an Bodenerosionen (Partikelerosion kg/ha), oder/und durch Abdrift bei der Ausbringung?
- Messung oder theoretische Ableitungen zum Verhältnis gasförmig/adsorbiert am Aerosol. [Junge 1977; siehe: Goss und Schwarzenbach 1998; Jang und Kamens 1999; Lee und Jones 1999].
- Was ist über den fotochemischen Abbau auf der Bodenoberflächen als Hinweis auf entsprechende Vorgänge in der adsorbierten Phase bekannt?

Frage 5

Welche grundsätzlichen Fragen der Aerosolforschung und der Fotochemie der Atmosphäre sollten im Atmosphärenforschungsprogramm des BMBF (AFO 2000) aus der Sicht der foto-oxidativen Abbaubarkeit von mittelflüchtigen Stoffen berücksichtigt werden?

Die folgenden Vorschläge/Anregungen wurden gemacht:

- Persistenz ist ein breites Problem, nicht nur ein Luftproblem. Persistente Stoffe haben das Potenzial sich regional und global zu verbreiten. Persistenz ist ein Multimediaproblem. Es ist daher in einem Forscherverbund aufzugreifen und zu bearbeiten.
- Die Versammelten waren sich einig, dass das Thema der Persistenz von Stoffen in der Luft durch die internationale POP-Diskussion an Wichtigkeit gewonnen hat. Es sollte auf breiter Basis Forschung betrieben werden, um zu verhindern, dass luftgetragene persistente Stoffe global verbreitet werden. [vgl. Klöpffer 1989; 1994]
- Die Entwicklung einer oder mehrerer Methoden zur Bestimmung der foto-oxidativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_{OH}) für mittelflüchtige Stoffe, die in der Atmosphäre zum Teil an Aerosole adsorbieren, ist eine breite Forschungsaufgabe, um die zukünftige UNEP-POP-Konvention wissenschaftlich abzusichern. Der Vergleich der unter Frage (1) genannten Methoden und deren Prüfung auf Umweltrelevanz ist eine vordringliche Aufgabe. Die Finanzmittel des UBA reichen dafür nicht aus.
- Wie können die Klimaforscher mit meteorologischen Modellen stärker in die Diskussion einbezogen werden?
- Was ist über windgetragene Partikelerosion von Boden bekannt?
- Das UBA sollte die Deutsche Bundesstiftung Umwelt über dieses Fachgespräch und den Forschungsbedarf informieren:
  Herr Dr. Jan Peter Lay
  Deutsche Bundesstiftung Umwelt
  An der Bornau 2
  49090 Osnabrück
  Tel 0541-9633.351
  Email: jp.lay@dbu.de
- Der BMBF sollte über dieses Fachgespräch und den Forschungsbedarf informiert werden. Das UBA sollte den BMBF-Projektträger des Atmosphärenforschungs-

programms 2000 (bei der GSF) ebenso über diesen Forschungsbedarf zum Thema Persistenz von Stoffen in Luft, Wasser; Boden informieren und fachliche Kontakte knüpfen.

Frage 6

Welche Bedürfnisse melden die Multimediamodell-Forscher an, um die Rolle des foto-oxidativen Abbaus in ihren Modellen zu präzisieren?

Die Multimedia-Modellierer nehmen die Hypothese vom nicht vorhandenen Abbau an oder in Aerosolpartikeln an und diskutieren sie. Sie haben sie aber nicht selbst „in die Welt gesetzt". Atkinson (1991) und Hites äußern solche Vermutungen. Die Multimedia-Modelle sind dazu geeignet, die Konsequenzen dieser Hypothese auf das Verteilungsverhalten zu untersuchen. Auch für andere Hypothesen oder Teil-Modelle für spezifische Prozesse gilt: Die globalen Multimedia-Modelle bilden eine Plattform, um solche Hypothesen zusammenzutragen und ihr Zusammenwirken zu untersuchen, z.B. durch Sensivitätsanalysen.

Eine wirklich offenen Fragen sind, ob

a) die Abbauraten in der Gasphase zu hoch sind, oder
b) der Abbau an Partikeln viel langsamer und zugleich die Adsorption an bzw. die Absorption in die Partikel stärker ist als im Allgemeinen angenommen, oder
c) gar kein Widerspruch zwischen hohen Abbauraten in der Gasphase und dem experimentell festgestellten Ferntransport mancher Stoffe besteht.

Die folgenden Vorschläge wurden gemacht:

- Die Kenntnis der foto-oxidativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} ist die Voraussetzung für genauere Vorhersagen der atmosphärischen und globalen Lebensdauern mittelflüchtiger Stoffe in den Multimediamodellen.
- Das bessere Verständnis der Detailprozesse in der Atmosphäre würde die Aussagen der Multimediamodelle verfeinern: Adsorption und/oder Absorption der mittelflüchtigen Stoffe am/im Aerosol; Gleichgewicht Adsorption/Desorption; Gültigkeit der Junge-Formel oder nicht, verlässlichere der k_{OH}-Werte für mittelflüchtige Stoffe, Auswaschung (nasse Deposition).
- Sind Abbau-Geschwindigkeitskonstanten in/auf den Pflanzen und ihr Einfluss auf Persistenz und Ferntransport bekannt (Bennett et al, 1998)?

Frage 7

Welche unterstützenden Forschungen können zur Lösung der anstehenden Frage genützt werden?

Die folgenden Vorschläge wurden gemacht:

- Verteilung zwischen Gasphase und Adsorption am Aerosol
- Gezieltes regionales und globales Monitoring [Ballschmiter]
- Überprüfung der Junge-Formel
- Vergleich mit Regenauswaschdaten [Jaeschke, Universität Frankfurt]

Ergebnisse

Die Versammelten waren sich einig, dass die Forschungslücke zur experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} für mittelflüchtige Stoffe ausgefüllt werden sollte. Die bestehenden Methoden zur Bestimmung von k_{OH} sollten parallel verfolgt, weiter entwickelt und miteinander verglichen werden. Die Methode von Rühl ist gegenüber den bestehenden makroskopischen Verfahren innovativ, da sie Einblicke in das mikroskopische Verhalten eines einzelnen Aerosolpartikels und in die Reaktion von mittelflüchtigen Stoffen mit OH-Radikalen im mikroskopischen Bereich gewährt und auch Transformationsprodukte erfassen kann.

Wünschenswert ist die Erprobung und Weiterentwicklung der MOOH-Methode für mittelflüchtige Stoffe als einer alternativen QSAR-Methode zu der Atkinsonschen Inkrementmethode.

Für die Weiterentwicklung dieser Methoden ist ein Forscherverbund wünschenswert.

Die Multimedia-Modell-Forscher können mit ihren Modellen Hypothesen überprüfen, z.B. durch Sensitivitätsanalysen. Sie nutzen die validierten Einzeldaten. Sie gehören zu diesem Forschungsverbund, ebenso die QSAR-Forscher.

Zur Weiterentwicklung der vorhandenen Methoden werden valide Daten von Referenzstoffen benötigt [siehe auch Pesticide Manual 1997]

- Stoffidentität (Name, Strukturformel, CAS-Nr. Smiles-Code, Molekulargewicht)
- Dampfdruckkurve mit mindestens drei Wertepaaren: 10^{-3} bis 10^{-7} Pa [Altenburger et al. 1993; Sivapragasam 1999]
- Wasserlöslichkeit [Kenaga 1980; Altenburger et al. 1993; Sivapragasam 1999]
- Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient
- Quantenausbeuten bei 290 nm
- Adsorptionskoeffizient [z.B. Gawlik et al. 1998; Sörensen et al. 1998]
- Ausbringmengen [kg/h] [Sörensen et al 1998]
- k_{OH}-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (gasförmig)
- pKa-Daten, sofern relevant
- Henry Konstanten [Yaws et al. 1991; Kurz und Ballschmiter 1999]

Das Umweltbundesamt (Fachgebiet IV 2.2) hat aus der Zulassung Stoffdaten zu 65 Pflanzenschutzmitteln zusammengestellt, die nicht dem Vertraulichkeitsschutz des Pflanzenschutzgesetzes unterliegen und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt werden können.

Zetzsch erhielt von Frank Wania die Stoffdaten in der Excel-Datei „ChemData.xls“, die auch zur Verfügung gestellt werden können.

Die in der Veröffentlichung von Rodan et al. 1999 im Anhang zur Verfügung gestellten Daten sind keine PC-Daten, sondern Halbwertszeiten in verschiedenen Medien. Außerdem sollten die Halbwertszeiten für Luft kritisch betrachtet werden.

Die folgenden Personen/Institute zeigten Interesse, sich an der Auswahl der Referenzsubstanzen mit validem Datensatz zu beteiligen: Schüürmann, Zetzsch, Palm, Klöpffer. Als Koordinator sagte Schüürmann seine Bereitschaft zu.

Weiteres Vorgehen

Das UBA wird aufbauend auf dieses Fachgespräch eine Vorhabenskizze erarbeiten und nach Fachkunde, Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit ausgewählten Instituten mit der Aufforderung zusenden, dazu einen Projektantrag einzureichen. Schwerpunkt dieser Skizze wird die experimentelle Methodenentwicklung zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} von auf Aerosol belegten mittelflüchtigen Pflanzenschutzmitteln und ausgesuchten POP-Industriechemikalien (zum Vergleich) sein. Verschiedene, in der Umwelt vorkommende Aerosole wie Ruß, Salz, organische Aerosole, Flugasche sowie Simulationsmaterialien (z.B. Aerosil) sollen verwendet werden. Die Umweltrelevanz der Messmethode als Screening-Methode muss aufgezeigt werden.

Das UBA ist an einem Verbund mehrerer Forscher interessiert. Da nicht alle Themen über den UFOPLAN 2000 gefördert werden können, sollen weitere Forschungsförderer (z. B. DBU und BMBF) mit dem Ziel eines erweiterten Forschungsverbundes gewonnen werden. Im Rahmen eines solchen Verbundes ist ein jährlicher Forschungs- und Ergebnisaustausch anzustreben. Die fachliche und finanzielle Beteiligung der Industrie an diesem Forschungsverbund wird begrüßt.

Teilnehmer des Fachgesprächs

Hochschule und Institute

Professor Dr. Cornelius Zetzsch, Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, Hannover
Dr. Wolf Ulrich Palm, Institut für Ökologie und Umweltchemie, Universität Lüneburg
Professor Dr. Gerrit Schüürmann, UFZ Forschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Leipzig
Dr. Martin Scheringer, Gruppe Sicherheit und Umweltschutz, Laboratorium für technische Chemie, ETH Zürich
Dr. Martin Müller, Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg
Professor Dr. Michael Matthies, Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück
Professor Dr. Eckart Rühl, Fachbereich Physik, Universität Osnabrück
Professor Dr. Walter Klöpffer, C.A.U., Dreieich
Professor Dr. Reinhard Zellner, Institut für physikalische Chemie, Universität Essen

Chemische Industrie

Dr. Eduard Hellpointer, Bayer AG, Landwirtschaftszentrum Monheim, Leverkusen
Dr. Natalie von Götz, BASF AG, Agrarzentrum Limburgerhof, Limburgerhof
Dr. W.L. Bürkle, Aventis CropScience, Frankfurt

Behörden

Dr. Renate Hiemke, BMU, WA I4 (R)
Dr. Rainer Binner, BBA, Kleinmachnow
Dr. Klaus-G. Steinhäuser, UBA IV 2 (Moderation)
Dr. Burkhard Wagner, UBA IV 2.2

Dr. Wolfgang Koch, UBA IV 2.2
Dr. Jutta Klein-Goedicke, UBA IV 2.2
Gabriele Holdt, UBA, IV 2.2
Ankelia Nehls, UBA IV2.2

Bibliographie

1. ALTENBURGER R; BOEDEKER W; FAUST M; GRIMME LH **1993**
Comparative hazard identification for pesticides: interrelations between physico-chemical properties, tonnage, and occurence in surface waters. In: *Science of the Total Environment* (Supplement), p. 1633-1654.

2. ATKINSON R **1991**
Atmospheric lifetimes of dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. In: *The Science of the Total Environment* 104, p. 17-33.

3. ATKINSON R; GUICHERIT R; HITES RA; PALM WU; SEIBER JN; DE VOOGT P **1999**
Transformation of pesticides in the atmosphere: A state of the art. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 115, p. 219-243.

4. BEHNKE W; ZETZSCH C **1989**
Abschlussbericht über die Untersuchung der Reaktivität von Lindan gegenüber OH-Radikalen FRAUNHOFER INSTITUT FÜR TOXIKOLOGIE UND AEROSOLFORSCHUNG / UMWELTBUNDESAMT. AZ: 93311-1/6. Berlin 1989, p. 16.

5. BEHNKE W; NOLTING F; ZETZSCH C **1987**
The atmospheric fate of di-(2-ethylhexyl)phthalate, adsorbed on various metal oxide model aerosols and on coal fly ash. In: *J. Aerosol Sci.* 18(6), p. 849-852.

6. BEHNKE W; HOLLÄNDER W; KOCH W; NOLTING F; ZETZSCH C **1988**
A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols. In: *Atmospheric Environment* 22(6), p. 1113-1120.

7. BENNETT DB; MCKONE TE; MATTHIES M; KASTENBERG WE **1998**
General formation of charcteristic travel distance for semivolatile organic chemicals in a multimedia environment. In: *Environ. Sci. Technol.* 32, p. 4023-4030.

8. BEYER A; MACKAY D; MATTHIES M; WANIA F; WEBSTER E **2000**
Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. In: *Environ. Sci. Technol.* 34, p. 699-703.

9. BRUBAKER WW; HITES RA **1998**
OH Reaction kinetics of gas-phase α- and γ-hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene. In: *Environ. Sci. Technol.* 32(6), p. 766-769.

10. COLE JG; MACKAY D **2000**
Correlating environmental partitioning properties of organic compounds: The three-solubility approach. In: *Environ. Toxicol. Chem.* 19, p. 265-270.

11. FRANK I; PARRINELLO M; KLAMT A **1997**
Insight into chemical reactions from first-principles simulations: The mechanism of the gas-phase reaction of OH radicals with ketons . In: *J. Phys. Chem.* A102(20), p. 3614-3617.

12. FRÄNZLE S; SCHÜÜRMANN G **2000**
Prediction of OH- and NO3-mediated degradation kinetics of alkanes, phenols, element peralkyls and amines from electrochemical data of the compounds (to be submitted). In: *J. Phys. Chem. A.*

13. FRÄNZLE S; SCHÜÜRMANN G **2000**
Prediction of OH- and NO3-mediated degradation kinetics of alkylated and halogenated benzenes, polycyclic PAHs, ethers and aliphatic diens from electrochemical data of the compounds (to be submitted). In: *J. Phys. Chem. A.*

14. FRICKE G; HELLHAMMER J; KLAMT A; MEERKAMP VAN EMBDEN J; ROSE M; SEWEKOW B; WITTLINGER R **1995**
Zum indirekten Photoabbau chlororganischer Verbindungen durch OH-Radikale in der Atmosphäre. In: *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox*. 7(5), p. 275-279.

15. GAWLIK BM; FEICHT EA; KARCHER W; KETTRUP A; MUNTAU H **1998**
Application of the European reference soil set (EUROSOILS) to a HPLC-screening method for the estimation of soil adsorption coefficients of organic compounds. In: *Chemosphere* 36(14), p. 2903-2919.

16. GOSS KU; SCHWARZENBACH RP **1998**
Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. In: *Environ. Sci. Technol.* 32(14), p. 2025-2032.

17. GÜSTEN H **1999**
Predicting the abiotic degradation of organic pollutants in the troposphere. In: *Chemosphere* 38(6), p. 1361-1370.

18. HARNER T; BIDLEMAN TF **1998**
Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. In: *Environ. Sci. Technol.* 32, p. 1494-1502.

19. JANG M; KAMENS RM **1999**
A predictive model for adsorptive gas partitioning of SOCs on fine atmospheric inorganic dust particles. In: *Environ. Sci. Technol.* 33(11), p. 1825-1831.

20. JUNGE CE **1977**
Basic consideration about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollution. SUFFET IH: Fate of Pollutants in the Air and Water Environments. New York: John Wiley & Sons, 1977. ISBN 0-471-83539-0, p. 7-26.

21. KENAGA EE **1980**
Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. In: *Exotox. Environ. Safety* 4(1), p. 26-38.

22. KLAMT A **1993**
Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants of organic compounds from molecular orbital calculations. In: *Chemosphere* 26(7), p. 1273-1289.

23. KLAMT A **1996**
Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants of oxygenated compounds based on molecular orbital calculations. In: *Chemosphere* 32(4), p. 717-726.

24. KLÖPFFER W **1989**
Persistenz und Abbaubarkeit in der Beurteilung des Umweltverhaltens anthropogener Chemikalien. In: *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 1(2), p. 43-51.

25. KLÖPFFER W **1992**
Photochemical degradation of pesticides and other chemicals in the environment: a critical assessment of the state of the art. In: *The Science of the Total Environment* 123/124, p. 145-159.

26. KLÖPFFER W **1994**
Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part II. Persistence and Degradability. In: *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* 1, p. 108-116.

27. KLÖPFFER W; KOHL EG **1993**
Bimolecular OH rate constants of organic compounds in solution - 2. Measurements in 1,2,2-Trichlorotrifluoroethane using hydrogen peroxide as an OH source. In: *Ecotox. Environ. Safety* 26, p. 346-356.

28. KLÖPFFER W; KAUFMANN G; FRANK R **1985**
Phototransformation of air pollutants: rapid test for the determination of k_{OH}. In: *Z. Naturforsch.* 40a, p. 686-692.

29. KOCH R; KRÜGER HU; ELEND M; PALM WU; ZETZSCH C **1996**
Rate constants for the gas-phase reaction of OH with amines: tert-butyl amine, 2,2,2-trifluoroethyl amine, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. In: *Int. J. Chem. Kinet.* 28, p. 807-815.

30. KOCH R; PALM WU; ZETZSCH C **1997**
First rate constants for the gas-phase reaction of OH with amides: N,N-Dimethylacetamide, N,N-Dimethylpropionamide, N-Methylamide, and N-Methylpropionamide. In: *Int. J. Chem. Kinet.* 29, p. 81-87.

31. KÖRDEL W; KLÖPPEL H; MÜLLER M **1999**
Entwicklung eines mehrstufigen Verfahrens zur Bewertung des Eintrages von Pflanzenschutzmitteln in terrestrische Ökosysteme über den Luftpfad UMWELTBUNDESAMT. FKZ 360 030 017/02. Berlin 1999, p. 55.

32. KOTZIAS D; NITZ S; KORTE F **1981**
Lichtinduzierter Totalabbau organischer Moleküle adsorbiert an Kieselgel. In: *Chemosphere* 10, p. 415-422.

33. KURZ J; BALLSCHMITER K **1999**
Vapour pressurer, aqueous solubilities, Henry's law constants, partition coefficients between gas/water (Kgw), n-octanol/water (Kow) and gas/n-octanol (Kgo) of 106 polychlorinated diphenyl ethers (PCDE). In: *Chemosphere* 39(3), p. 573-586.

34. LEE RGM; JONES KC **1999**
Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: Measurements and observations on modelling. In: *Environ. Sci. Technol.* 33(20), p. 3596-3604.

35. PALM WU; ZETZSCH C **1996**
Wird der Abbau organischer Verbindungen tatsächlich durch Chlorsubstitutenten beschleunigt?. In: *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox* 8, p. 333-334.

36. PALM WU; ELEND M; KRUEGER HU; ZETZSCH C **1997**
OH Radical reactivity of airborne terbutylazine adsorbed on inert aerosol. In: *Environ. Sci. Technol.* 31(12), p. 3389-3396.

37. PALM WU; MILLET M; ZETZSCH C **1998**
OH Radical reactivity of pesticides adsorbed on aerosol materials: first results of experiments with filter samples. In: *Ecotox. Environ. Safety* 41, p. 36-43.

38. PALM WU; ELEND M; KRÜGER HU; ZETZSCH C **1999**
Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: Reaction of OH with Pyrifenox (an oxime-ether), adsorbed on SiO_2. In: *Chemosphere* 38(6), p. 1241-1252.

39. PESTICIDE MANUAL **1997**
The Pesticide Manual BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL und ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY - HTTP://WWW.BCPC.ORG 11th. edition Cambridge 1997. ISBN 0-901396-11-8, p. 1606.

40. RODAN BD; PENNINGTON DW; ECKLEY N; BOETHLING RS **1999**
Screening for persistent organic pollutants: Techniques to provide a scientific basis for POPs criteria in international negotiations. In: *Environ. Sci. Technol.* 33(20), p. 3482-3488.

41. RÜHL E **1998**
Levitierte Aerosole. In: *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 46(11), p. 1114-1115.

42. SIVAPRAGASAM G **1999**
Erarbeitung einer Klassifikation von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Hinblick auf das Umweltverhalten: Verflüchtigung und Versickerungsverhalten UMWELTBUNDESAMT. FKZ 360 03 017/03. Berlin 1999, p. 17.

43. SÖRENSEN PB; MORGENSEN BB; GYLDENKAERNE S; RASMUSSEN AG **1998**
Pesticide leaching assessment method for ranking both single substances and scenarios of multiple substance use . In: *Chemosphere* 36(10), p. 2251-2276.

44. YAWS C; HOUR-CHUNG YANG; XIANG PAN **1991**
Henry's Law Constant for 362 Organic Compounds in Water. In: *Chemical Engineering* 98(11), p. 179-185.

45. ZELLNER R; HERRMANN H **1995**
Free radical chemistry of the aqueous atmospheric phase. CLARK RJH und HESTERS RE (EDS.): Advances in Spectroscopy. Vol. 24. Chichester: John Wiley & Sons, 1995, p. 381-451.

46. ZETZSCH C **1991**
Photochemischer Abbau in Aerosolen. In: *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* 3(3), p. 59-64.

ANLAGE

Neuestes UBA-Forschungsvorhaben (UFOPLAN 104 02 843; Fachgebiet II 6.4)
(Dateien können übermittelt werden)

<table>
<tr><td>1. Berichtsnummer</td><td>2.</td><td>3.</td></tr>
<tr><td colspan="3">4. Titel des Berichtes
Datenbasis historischer Emissionen ausgewählter persistenter organischer Stoffe in Europa (1970 - 95) - PCDD/F, B(a)P, PCB, γ-HCH, HCB, DDE/DDT -</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">5. Autor(en), Name(n), Vorname(n)
Münch, Jörg
Axenfeld, Friedrich</td><td>8. Abschlussdatum
Mai 1999</td></tr>
<tr><td>9. Veröffentlichungsdatum
Mai 1999</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">6. Durchführende Institution (Name, Anschrift)
Dornier SystemConsult GmbH
Zeppelin-Werftgelände 31, Postfach 1307
D-88003 Friedrichshafen</td><td>10. UFOPLAN – Nr.
104 02 843</td></tr>
<tr><td>11. Seitenzahl
107 Seiten</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="3">7. Fördernde Institution (Name, Anschrift)
Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1
D-14193 Berlin
Europäische Kommission (GD XII)
Rue de la Loi 200
B-1049 Brüssel</td><td>12. Literaturangaben
86 Angaben</td></tr>
<tr><td>13. Tabellen und Diagr.
35 Tabellen</td></tr>
<tr><td>14. Abbildungen
26 Abbildungen</td></tr>
<tr><td colspan="3">15. Zusätzliche Angaben
Die Emissionsdaten sind für Modellrechnungen im EMEP-Raster 50x50 km² auf Diskette oder CD ROM verfügbar.</td></tr>
<tr><td colspan="3">16. Kurzfassung
Die hier dargestellte Emissionsdatenbasis für 6 ausgewählte persistente Stoffe wurde im Rahmen des EU-Projektes “Environmental Cycling of Selected Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Baltic Region“ von der Projektarbeitsgruppe für Emissionen von 1.6.96 bis 31.5.99 erstellt.

Dieser Bericht beschreibt die Eigenschaften der ausgewählten Stoffe, die über sie verfügbaren Informationen, die zur Ermittlung der Emissionen angewendeten Methoden, zeigt die Ergebnisse und gibt einige Beispiele für die räumliche Verteilung der Emissionen.

Für die Berechnung der Emissionen der Jahre 1970, 75, 80, 85, 90 und 93- 95 werden die für die relevanten Emissionsquellen ermittelten statistischen Produktions- und Verbrauchsdaten sowie geeignete Emissionsfaktoren verwendet. Durch Vergleich mit den veröffentlichten Daten werden die berechneten Emissionen überprüft.

Für die Modellrechnungen werden die berechneten Emissionen mit Hilfe der Bevölkerungsdichte sowie der räumlichen Verteilung der Ackerflächen und der Daueranbaugebiete im 50x50 km² EMEP-Gittersystem dargestellt.</td></tr>
<tr><td colspan="3">17. Schlagwörter: Emissionsdatenbasis für Modellrechnungen – Persistente organische Stoffe – Historische Emissionsdaten</td></tr>
</table>

Berlin, den 20. November 2001

Zweites Fachgespräch über Persistenz und Ferntransport von POP-Stoffen[1]

Beginn: 06.09.2001, 13 Uhr --- Ende: 07.09.2001, 14 Uhr
Ort: 13587 Berlin Spandau, Johannesstift, Schönwalder Allee 26

Das zweite POP-Fachgespräch dient dem Umweltbundesamt als wissenschaftliches Forum für Behörden, Wissenschaft, Industrie und Nicht-Regierungs-Organsiationen, um politisch relevante Themen fachlich zu diskutieren.

Die internationalen wissenschaftlichen und politischen Gemeinschaften sind sich einig, dass persistente und bioakkumulierende Stoffe in der Umwelt problematisch sind und die Politik gefordert ist, Maßnahmen zu ergreifen. Politische Vorgaben zur Regelung von solchen Stoffen finden sich in den folgenden Dokumenten:

- EU-Weißbuch "Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik"[2]
- UNEP POP Konvention[3]
- UN ECE POP Protokoll[4]

Fachliche Vorgaben finden sich bei

- EPPO[5] "Decision-making scheme for the environmental risk assessment of plant protection products" Chapter 3 Air (draft version September 2001) und bei
- IUPAC[6]: J.B. Unsworth et al., Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere, Pure Appl. Chem. **71(7)**, 1359-1383 (1999).

Das Fachgespräch soll auch über die Inhalte und Ziele des OECD/UNEP Workshops on the Use of Multimedia Models for Estimating Overall Environmental Persistence and Long-Range Transport in the Context of PBTs/POPs[7] (1) Assessment" informieren, der vom 29. bis 31. Oktober 2001 in Ottawa/Kanada stattfinden wird.

Wissenschaftliche Schwerpunkte des zweiten Fachgespräches sind:

- Fachliche Umsetzung von Persistenz" und „Ferntransportpotenzial" in die Gesetzgebung
- wissenschaftliche Ausführung der Kriterien "Persistenz" und "Ferntransport"
- Nutzung von Multimediamodellen im Verfahren der Bewertung von Stoffen (Industriechemikalien, Pflanzenschutzmittel)
- Experimentelle Methoden zur Bestimmung der foto-oxidativen Abbaubarkeit von partikelgebundenen semivolatilen Stoffen
- Forschungsbedarf zur Bestimmung der Persistenz und des Ferntransportpotenzials.

---

[1] POP = Persistent Organic Pollutant
[2] EU Kommission: http://www.europa.eu.int/comm/environment/chemicals/index.htm
[3] United Nations Environment Programme: http://www.chem.unep.ch/pops
[4] United Nations Economic Commission for Europe: http://www.unece.org/env/popsxg
[5] European and Mediterranean Plant Protection Organization, Paris; http://www.eppo.org
[6] International Union of Pure and Applied Chemistry, London: http://www.iupac.org/reports/1999/7107unsworth
[7] PBT = persistent, bioakkumulative, toxisch

Donnerstag, 06.09.2001

I. Einführung		
13:00-13:10	Steinhäuser (UBA)	Eröffnung und Begrüßung
13:10-13:25	Schlottmann (BMU)	Einführung in die politischen Handlungsfelder
13:25-13:40	Steinhäuser (UBA)	Politischer Hintergrund zu Ferntransport und Persistenz
13:40-14:10	Beulshausen (UBA)	Bewertungsansätze für PBT-Stoffe im Rahmen der EU
II. Verteilung und Abbau persistenter Verbindungen in der Umwelt		
14:10-14:30	Jaeschke (Frankfurt)	Untersuchungen zur Verteilung persistenter Pflanzenschutzmittel in der Atmosphäre
14:30-14:50	McLachlan (Warnemünde)	Verteilung von persistenten Verbindungen im Meer
14:50-15:20	Moderation: Steinhäuser (UBA)	Diskussion: Perspektiven für Feldmessungen
15:20-15:50 Kaffeepause		
III. Kriterien zur Bestimmung von Persistenz und Ferntransport		
15:50-16:20	Matthies (Osnabrück)	Umweltpersistenz und Ferntransportpotenzial Die Bedeutung von multimedialem Transport und Abbau
16:20-16:40	Beyer (Osnabrück)	Temperaturabhängige Simulation von Ferntransportpotential und Gesamtpersistenz
16:40-17:00	Lammel (Hamburg)	Globale Modellierung von Transport und Verteilung von Umweltchemikalien
17:00-17:20	Wagner (UBA)	Datenbedarf für die Nutzung von Multimediamodellen zur Bestimmung von Persistenz und Ferntransportpotenzial
17:20-17:40	Klöpffer (CAU)	Bewertung von Literaturdaten
17:40-18:30	Moderation: Steinhäuser (UBA)	Diskussion: Nutzung von Multimediamodellen
19:15 Abendessen		

Freitag, 07.09.2001

IV. Fotoabbau persistenter Verbindungen in Laborexperimenten		
9:00-9:20	Zetzsch (Hannover)	Ergebnisse aus Screening-Verfahren und Kammerexperimenten
9:20-9:40	Mikosch (Osnabrück)	Indirekter Fotoabbau persistenter Verbindungen in Laborexperimenten: Experimente an Einzelpartikeln
9:40-10:00	Palm (Lüneburg)	Fotolyseexperimente In Lösung
10:00-10:20	Kühne (Leipzig)	Auswahl von Stoffen zur Analyse des Abbauverhaltens mit Hilfe chemometrischer Methoden
10:20-10:50	Moderation: Wagner (UBA)	Diskussion: Perspektiven für Laboruntersuchungen
10:50-11:20 Kaffeepause		
V. Perspektiven		
11:20 - 11:40	Tyle (Kopenhagen/DK)	Identification of potential PBTs and VPVBs by use of QSARs
11:40-12:00	Schmiegelt (Essen)	BUA-Konzept zum Forschungsbedarf zu POPs
12:00-12:20	Holoubek (Brünn/CZ)	UNEP GEF Project "Regionally-based assessment of persistent toxic substances"
12:20-13:00	Moderation: Wagner (UBA)	Abschlussdiskussion: Künftige Forschungsschwerpunkte
13:00-14:00 Büfett		
14:00 Ende des Fachgesprächs		

I. Einführung

Klaus-Günter Steinhäuser
Umweltbundesamt, Berlin
Eröffnung und Begrüßung
Email: klaus-g.steinhaeser@uba.de

Steinhäuser, Umweltbundesamt, begrüßte die 45 Teilnehmer aus Wissenschaft, Behörden und Industrie.

Ulrich Schlottmann
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
Einführung in die politischen Handlungsfelder
Email: Schlottmann.Ulrich@bmu.de

Schlottmann führte in die gegenwärtige politische Diskussion ein, die von vier internationalen Tätigkeitsfeldern über persistente Stoffe bestimmt wird:

- Umsetzung des EU-Weißbuchs zur neuen Chemikalienpolitik [EG Februar 2001, Ahlers et al. 2001]
- Umsetzung der Stockholm-Konvention über Persistent Organic Pollutants (POPs) [UNEP Mai 2001; Richter et al. 2001; Karlaganis et al. 2001; Schlottmann und Kreibich 2001]
- Umsetzung des UN ECE POP-Protokolls [UN ECE 1998]
- Bewertung des Ferntransports von Pflanzenschutzmitteln im Rahmen der EPPO (European and Mediterranean Plant Protection Organization) [EPPO September 2001].

Der BMU plant die Stockholm-Konvention und das UN ECE POP-Protokoll im nächsten Jahr noch vor der UN-Konferenz "Weltgipfel für Nachhaltige Entwicklung“ in Johannesburg /Südafrika (World Summit on Sustainable Development – WSSD)“ [Weltgipfel] durch ein Ratifizierungsgesetz umzusetzen [BGBl. Teil II, S. 803, 16. April 2002]. Diesem Ratifizierungsgesetz soll dann ein Umsetzungsgesetz folgen. Wenn 50 Staaten die Stockholm-Konvention bzw. 16 Staaten das UN ECE POP-Protokoll ratifiziert haben, können diese internationalen Verträge in Kraft treten und über den GEF (Global Environmental Facility der Vereinten Nationen) die Gelder fließen, um Aufbauarbeit in den Entwicklungsländern zu leisten. Schlottmann erwähnte, dass Deutschland durch BMU und BMZ/GTZ mit UNEP und UBA im nächsten Jahr einen Workshop in Thailand über das Monitoring von Dioxinen und Furanen im ost-asiatischen Raum veranstalten werde. Wie bereits bekannt bewirbt sich Deutschland mit Bonn für den Sitz des UN-Sekretariats für die Stockholm-Konvention.

Die Umsetzung der Stockholm-Konvention betrifft nicht nur Industriechemikalien, sondern auch Pflanzenschutzmittel. Seit 1996 bemüht sich die EPPO um ein Schema zur Bewertung des Ferntransportes von Pflanzenschutzmitteln über die Atmosphäre.

Im Juni 2001 hat der EG-Umweltministerrat beschlossen, das so REACH-Verfahren für Industriechemikalien einzuführen. REACH ist die Abkürzung für "Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals" und bedeutet ein Zulassungsverfahren für PBT- und vPvB-Stoffe. Das sind persistente, bioakkumulierende und toxische Stoffe (PBT), und "very persistent, very bioaccumulative" Stoffe (vPvB).

Es ist unverkennbar, dass die Bewertung von persistenten und bioakkumuliernden Stoffen einen neuen Forschungsbedarf sowie neue Datenanforderungen aufwirft.

Literatur

Ahlers J; Schwarz-Schulz B, Stolzenberg HC. Strategie für eine zukünftige Chemiepolitik - Das neue EU-Weißbuch. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.*, **13**, 75-78 (2001).

EPPO September 2001
Decision-making scheme for the environmental risk assessment of plant protection products. Chapter 3 Air (version September 2001)

EU Februar 2001
EU-Weißbuch "Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik"
http://www.europa.eu.int/comm/environment/chemicals/index.htm

Karlaganis G, Marioni R, Sieber I, Weber A
The Elaboration on the "Stockholm Convention" on persistent organic pollutants (POPs): A negotiation process fraught with obstacles and opportunities. *ESPR – Environ Sc. & Pollut Res.* **8(3)**, 216-221 (2001).

Richter S, Steinhäuser KG, Fiedler H. Globaler Vertrag zur Regelung von POPs: Die Stockholm Konvention. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.*, **13**, 39-44 (2001).

Schlottmann U, Kreibich M. Aus für das dreckige Dutzend, *Nachrichten aus der Chemie*, **49**, 608-614 (2001).

UNEP Mai 2001
UNEP Stockholm POP Konvention; http://www.chem.unep.ch/pops

UN ECE 1998
POP Protokoll; http://www.unece.org/env/popseg

Weltgipfel
http://www.un.org/rio+10, http://www.earthsummit2002.org ;
http://www.johannesburgsummit.org

Klaus-Günter Steinhäuser
Umweltbundesamt, Berlin
Hintergrund zu Ferntransport und Persistenz
Email: klaus-g.steinhaeuser@uba.de

Steinhäuser begann mit einer Frage, warum wir in der EU eine neue Chemikalienpolitik benötigen. Die bisherige Altstoffbewertung war in den letzten 10 Jahren nicht effizient: von 2600 großvolumigen Stoffen (>1000 t/a) sind bisher nur 140 in Prioritätenlisten erfasst, nur 45 Risikobewertungen erarbeitet und nur 4 Stoffe endgültig geregelt worden. Das bedeutet einen durchschnittlichen Zeitbedarf von sechs Jahren für eine Risikobewertung. Von den 45 bearbeiteten Stoffen endeten 35 Stoffe mit der Erkenntnis, dass ein Bedarf zur Risikominderung besteht. Weiterhin stehen etwa 30000 Stoffe mit einer Produktionsmenge über 1 t/a zur Bewertung an.

Das Verfahren der Bewertung hatte also erhebliche Mängel.

- Verzögerung und Nichtprüfung wurden "belohnt".
- Mangelnde Transparenz für gewerbliche Anwender und Verbraucher, die oft nicht wissen, mit welchen Stoffen und Risiken sie umgehen.

- Fehlende Anreize zur Substitution gefährlicher Stoffe.

Die Bewertung der Stoffe beruht auf dem sog. PEC/PNEC-Verhältnis[8], der Bewertung der Exposition und der Wirkung. Diese Bewertung wurde für gesundheitsgefährdende CMR-Stoffe[9] abgeändert, indem diese Stoffeigenschaften unabhängig von der Exposition ausreichen, um Risikominderungs-maßnahmen einzuleiten. Analog wurde nun für die Umweltgefährlichkeit die PBT- und die vPvB-Stoffe identifiziert. Daraus hat das Umweltbundesamt fünf Stoffhandlungsziele abgeleitet, die im Folgenden wiedergegeben werden [UBA 2001].

> *1. Der irreversible Eintrag von persistenten und bioaklumulierenden oder persistenten und hochmobilen Fremdstoffen (Xenobiotika) in die Umwelt ist unabhängig von ihrer Toxizität vollständig zu vermeiden. Dies gilt auch für Stoffe, deren Metabolite solche Eigenschaften haben.*
>
> *2. Der irreversible Eintrag von Fremdstoffen mit kanzerogenen, mutagenen oder reproduktionstoxischen Wirkungen (CMR-Stoffe) in die Umwelt ist vollständig zu vermeiden. Dies gilt auch für Stoffe, deren Metabolite solche Eigenschaften haben.*
>
> *3. Die anthropogene Freisetzung von Naturstoffen mit persistenten und bioakkumulierenden oder persistenten und hochmobilen Eigenschaften oder kanzerogenen, mutagenen oder reproduktionstoxischen Wirkungen in die Umwelt darf nicht zu einer Erhöhung der geogenen oder biogenen Hintergrundbelastung führen.*
>
> *4. Der anthropogene Eintrag von anderen toxischen oder ökotoxischen Stoffen (auch Naturstoffe), die nicht bereits in eine der o.g. Kategorien fallen, in die Umwelt ist auf das technisch unvermeidbare Maß zu reduzieren. Dies gilt auch für Stoffe, deren Metabolite solche Eigenschaften haben.*
>
> *5. Eine Erhöhung stofflicher Einträge in die Umweltmedien ist unanhängig von bisher erkannten Wirkungen und anderen intrinsischen Eigenschaften zu vermeiden, falls eine Rückholbarkeit aufgrund der hohen Verteilung und/oder des geringen Austausches praktisch nicht möglich ist.*

Das REACH-Konzept[10] soll für Alt- und Neustoffe gelten und bedeutet eine Änderung der entsprechenden EG-Richtlinien. Es wird die folgenden Schritte beinhalten.

Registrierung

Vorlage der Prüfnachweise und einer vorläufigen Risikobewertung mit Maßnahmenvorschlägen durch Hersteller und Importeure ab 1 t/a.

Produktionsmenge pro Hersteller oder Importeur [t/a]	**Datenanforderung**	**Zeitrahmen**
1 - 10	Minimaldatensatz (in vitro-Tests)	bis 2012
10 - 100	Grundstufe (Anhang VII A)	bis 2012
100 - 1000	Stufe 1 (Anhang VII)	bis 2008

[8] PEC/PNEC = Predicted Environmental Concentration/Predicted No-Effect Concentration.
[9] CMR = kanzerogen, mutagen, reproduktionstoxisch
[10] REACH = Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals

>1000	Stufe 2 (Anhang VII)	bis 2005

Die Behörden werden nur bei <100 t/a Stoffen die Risikobewertung der Industrie in Stichproben überprüfen. Es wird maßgeschneiderte und verwendungsabhängige Testpläne für >100 t/a-Stoffe geben.

Evaluation

Die vorgelegten Daten und Risikoeinschätzungen der Industrie werden durch die Behörden bewertet. Die Bewertung werden durch gezielte Risikobewertungen (targeted risk assessment) beschleunigt. Das Vorsorgeprinzip wird angewandt. Es gibt raschere Entscheidungen über die Regelungen nach der Richtlinie 76/769/EG.

Produktionsmenge pro Hersteller oder Importeur [t/a]	**Bewertung durch die Behörden**	**Zeitrahmen**
<100	nur in Ausnahmefällen bei gefährlichen Stoffen	
100 - 1000	ja	bis 2012
>1000	ja	bis 2010

Authorisation

CMR-Stoffe (ca. 1350 Stoffe) und POP-Stoffe (ca. 50 Stoffe) sind grundsätzlich verboten, außer für bestimmte Verwendungen, die nur ein vernachlässigbares Risiko darstellen.

Verfahren	**Handlungen der Behörden**	**Fristen**
1. Schritt	Identifizieren der Stoffe und ihrer Verwendung	Festlegung einer Frist, ab wann nur noch Ausnahmeverwendungen erlaubt sind
2. Schritt	Zulassung besonderer Verwendungen unter Beachtung sozio-ökonomischer Auswirkunken	

Die Identifizierung der PBT-, vPvB-[11] und POP-Stoffe ist nun eine Aufgabe der nahen Zukunft. Kriterien werden in der Anlage D der Stockholm-Konvention genannt. Für den Meeresbereich ist es schwierig, einen räumlichen Bereich zu begrenzen, für den Umweltkonzentrationen vorhergesagt werden können. Hier ist ein PBT-Bewertungsansatz innerhalb der EU (siehe den nachstehenden Beitrag von Beulshausen) und in OSPAR in Arbeit.

Dieses REACH-Vorgehen hat nicht nur für die Gesetzgebung der Industriechemikalien eine Bedeutung. Denn es macht keinen Sinn, wenn nicht die anderen stoffgesetzlichen Regelungen in die gleiche Richtung wie das EU-Stoffrecht weisen: Stockholm-Konvention, UN ECE POP-

[11] vPvB = very persistent, very bioaccumulative

Protokoll, Pflanzenschutzrecht, Wasserrahmenrichtlinie und OSPAR-[12] und HELCOM-Übereinkommen[13] zum Meeresschutz.
Wichtig in diesem Zusammenhang sind die Kriterien, die im Anhang D der UNEP Stockholm Konvention zur Identifikation von weiteren POP-Stoffen international harmonisiert worden sind.

Kriterium	Numerische Werte
Persistenz	Halbwertszeit im Wasser < 60 d oder Halbwertszeit im Boden > 180 d oder Halbwertszeit im Sediment > 180 d
Bioakkumulation	Biokonzentrationsfaktor (BCF) oder Bioakkumulationsfaktor (BAF) > 5000 oder bei fehlenden Daten log Kow > 5
Ferntransportpotenzial	Nachweis durch Monitoringdaten oder durch Modellrechnungen mit einer atmosphärischen Halbwertszeit von > 2 d
Schädliche Wirkungen	Nachweis/Hinweis auf schädlichen Wirkungen auf die menschliche Gesundheit oder die Umwelt

Schließlich zeigt sich, dass für die Bewertung von Persistenz und Ferntransport ein erheblicher Forschungsbedarf besteht, der nicht allein vom BMU/UBA getragen werde kann. Da ist auch der BMBF und der BUA mit der chemischen Industrie gefordert.

Literatur

UBA 2001
Neue Strategien zur ökologischen Risikobewertung und Risikomanagement von Stoffen. In: Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien, S. 1- 42, UBA Texte 30/01, Umweltbundesamt 2001.

Tessa Beulshausen
Umweltbundesamt Berlin, Fachbeiet IV 1.2 "Bewertung von Altstoffen"
Bewertungsansätze für PBT-Stoffe im Rahmen der EU
Email: tessa.beulshausen@uba.de

Die EU Bewertungsstrategie, wie sie in den Technical Guidance Documents (TGD) beschrieben wird, umfasst die Schutzziele Umwelt, Verbraucher und Arbeitnehmer.

Die Risikobewertung für die Umwelt beruht im wesentlichen auf dem Vergleich zwischen der Exposition, die aus den Einträgen eines Stoffes in die Umwelt resultiert, mit den Wirkungen dieser Exposition auf die Funktion und Struktur der Ökosysteme. Die Bewertung erfolgt Einzelstoff-bezogen, kompartimentweise und quantitativ, die Risiken für die einzelnen Umweltkompartimente werden auf lokaler und regionaler Ebene durch den Vergleich einer PEC (**P**redicted **E**nvironmental **C**oncentration) mit der PNEC (**P**redicted **N**o **E**ffect **C**oncentration) charakterisiert.

Die Bewertung zielt darauf ab, die Funktion des Ökosystems zu schützen, indem das Überleben aller Spezies dieses Ökosystems gesichert werden soll. Dieser Bewertungsansatz impliziert, dass für einen Stoff ein Konzentrationsniveau in der Umwelt unterhalb der PNEC tolerabel ist. Das Vorsorgeprinzip wird dabei durch konservative Extrapolationsverfahren berücksichtigt.

[12] OSPAR = Oslo Paris Kommission zum Schutze der Nordsee
[13] HELCOM = Helsinki Kommission zum Schutze der Ostsee

Im Rahmen der Fortschreibung der TGDs wird zur Zeit ein Bewertungsmodul für die marine Umwelt entwickelt. Dieses beinhaltet ebenfalls quantitative (lokale und regionale) Bewertungsschritte, zusätzlich ist hier aber auch eine qualitative Risikobewertung erforderlich.

Diese konzeptionelle Erweiterung liegt zum einen in den unterschiedlichen räumlichen Maßstäben begründet, zum anderen wird als Schutzziel formuliert, dass entlegene Gebiete der Ozeane von künstlich hergestellten, gefährlichen Stoffen unberührt bleiben sollen, weil der ihnen eigene Wert vor den Auswirkungen menschlicher Aktivitäten zu schützen ist.

In diesem Zusammenhang sind insbesondere PBT-Stoffe (**p**ersistent, **b**ioakkumulierend, **t**oxisch) und vPvB-Stoffe (**v**ery **p**ersistent, **v**ery **b**ioaccumulating) als gefährlich anzusehen, da sie über einen langen Zeitraum in der Umwelt verbleiben, eine Anreicherung praktisch kaum rückgängig zu machen wäre und nicht vorhersagbare langfristige Effekte zeitverzögert und emissionsfern eintreten können.

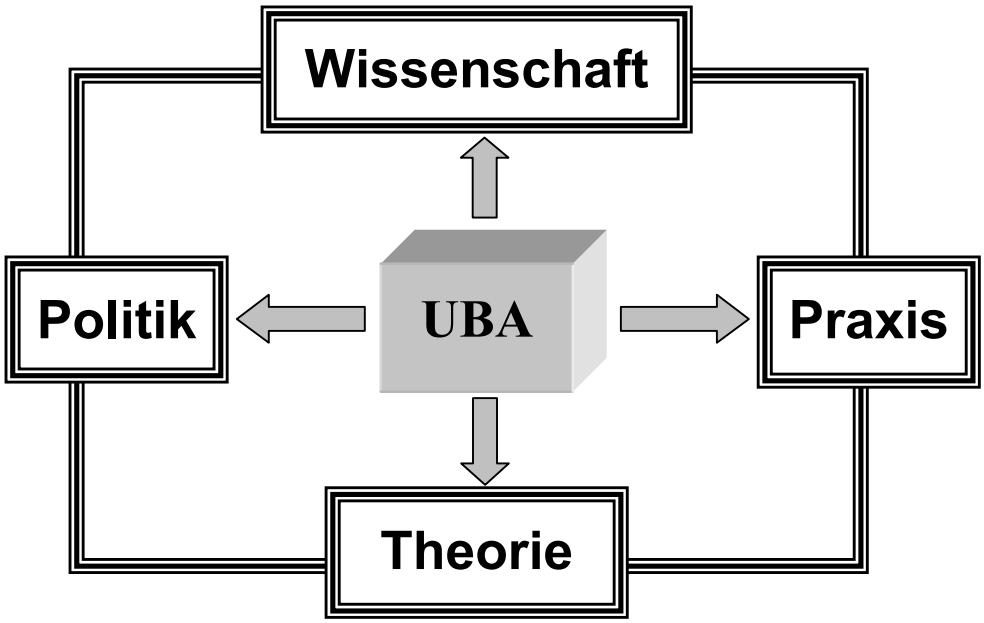
Eine quantitative Risikoabschätzung wäre mit einer inakzeptabel hohen Unsicherheit verbunden, und daher gebietet das Vorsorgeprinzip hier eine qualitative Betrachtung auf der Basis der intrinsischen Stoffeigenschaften.

Das sogenannte „PBT-Assessment“ beinhaltet sowohl die Definition dieser Stoffeigenschaften, als auch die Teststrategien zur Identifizierung der PBT-/vPvB-Stoffe ausgehend von vorhandenen Screening-Daten. Ist ein PBT-/vPvB-Stoff identifiziert, zielt die Bewertung nicht auf eine Quantifizierung der Umweltkonzentration, sondern auf eine Minimierung der möglichen Umwelteinträge, d.h. die identifizierten Emissionsquellen müssen geschlossen werden.

Die für den Meeresschutz konzipierten PBT-/vPvB-Kriterien sollen in naher Zukunft auch auf andere Kompartimente (z.B. Boden) erweitert werden. Außerdem sollen sie als Grundlage für eine Einstufung & Kennzeichnung von Stoffen bezüglich einer möglichen Nahrungsketten-Anreicherung dienen. In der neuen EU-Chemikalienpolitik sollen sie die Basis für eine Interim-PBT-/vPvB-Strategie sein und auch für das zukünftige Autorisierungsverfahren herangezogen werden.

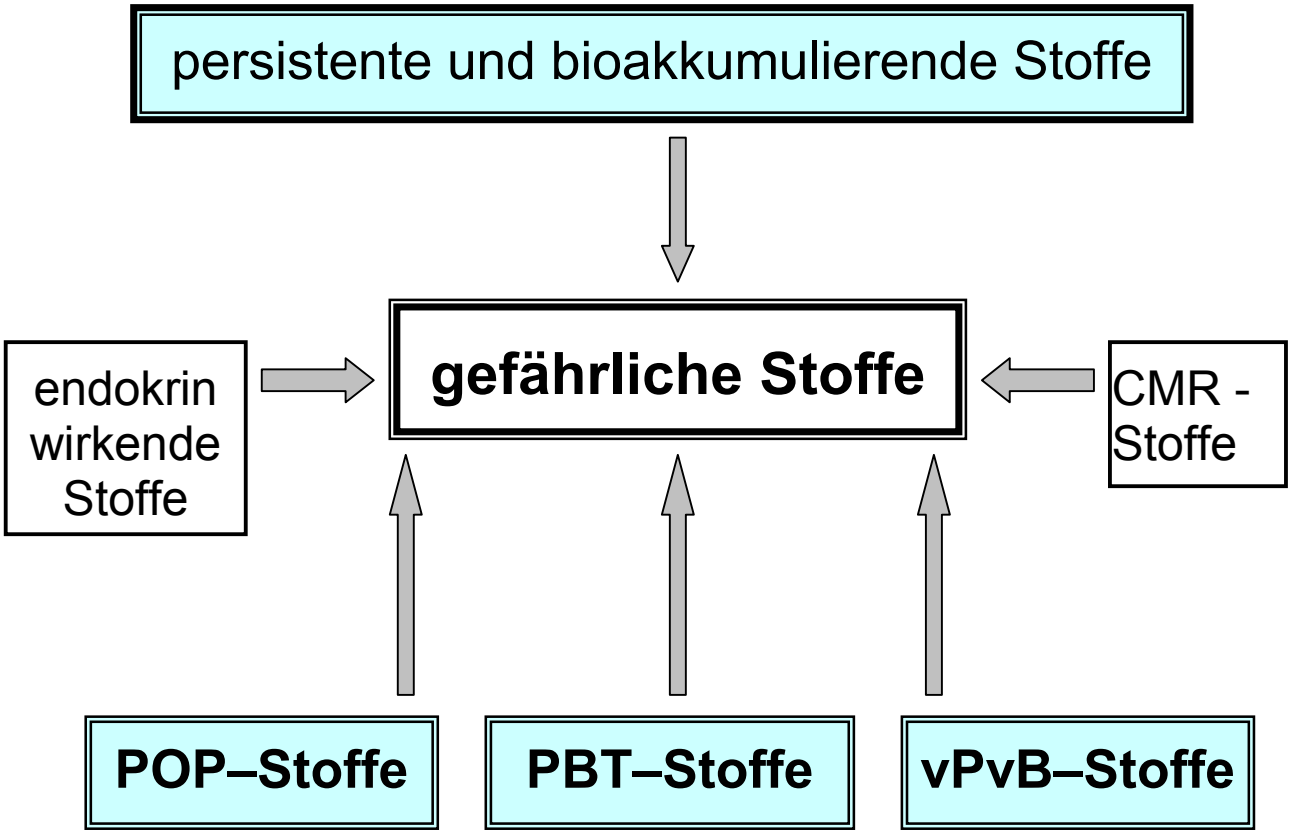
Persistenz und Ferntransport von POP-Stoffen

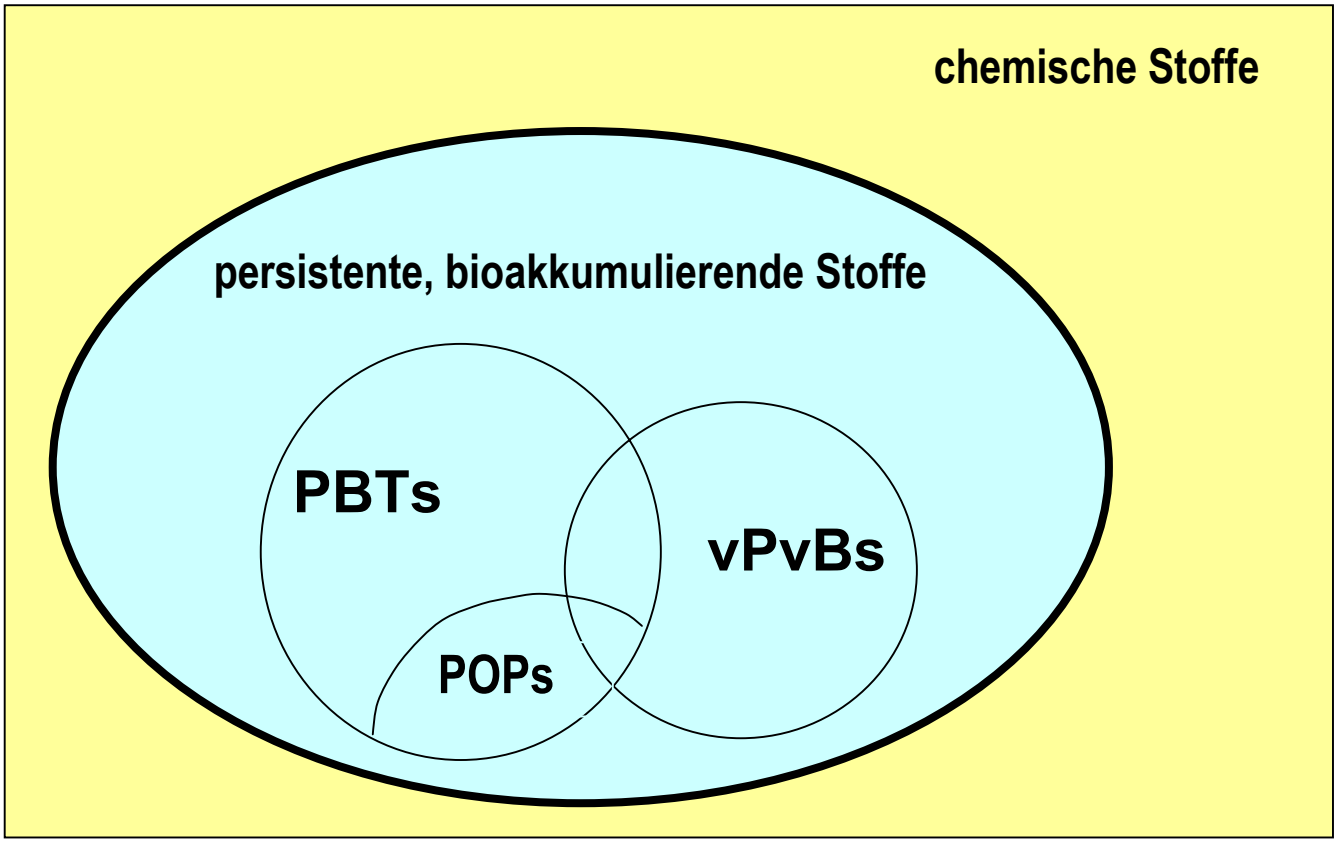
„Die internationalen wissenschaftlichen und politischen Gemeinschaften sind sich einig, dass persistente und bioakkumulierende Stoffe in der Umwelt problematisch sind und die Politik gefordert ist, Maßnahmen zu ergreifen.“



persistente und bioakkumulierende Stoffe

sind problematische Stoffe


persistente und bioakkumulierende Stoffe
gefährliche Stoffe
endokrin wirkende Stoffe
CMR - Stoffe
POP–Stoffe
PBT–Stoffe
vPvB–Stoffe


chemische Stoffe
persistente, bioakkumulierende Stoffe
PBTs
vPvBs
POPs

Bewertungsansätze für PBT-Stoffe im Rahmen der EU

- ➔ Bewertungsstrategie für chemische Stoffe im Rahmen der EU
- ➔ notwendige Unterschiede / Ergänzungen für PBT–Stoffe und vPvB–Stoffe
- ➔ Definitionen und Teststrategien für PBT–Stoffe und vPvB–Stoffe

EU-Bewertungsstrategie für Chemikalien

- ➔ Einzelstoffbezogene Risikobewertung
- ➔ Schutzziel und Kompartiment bezogene Risikobewertung
- ➔ Quantitative Risikobewertung

Modell- bzw. Methodenauswahl

- ➔ was soll vorausgesagt werden?
- ➔ mit welcher Genauigkeit?
- ➔ für welchen Geltungsbereich?
- ➔ mit welchem Ziel?

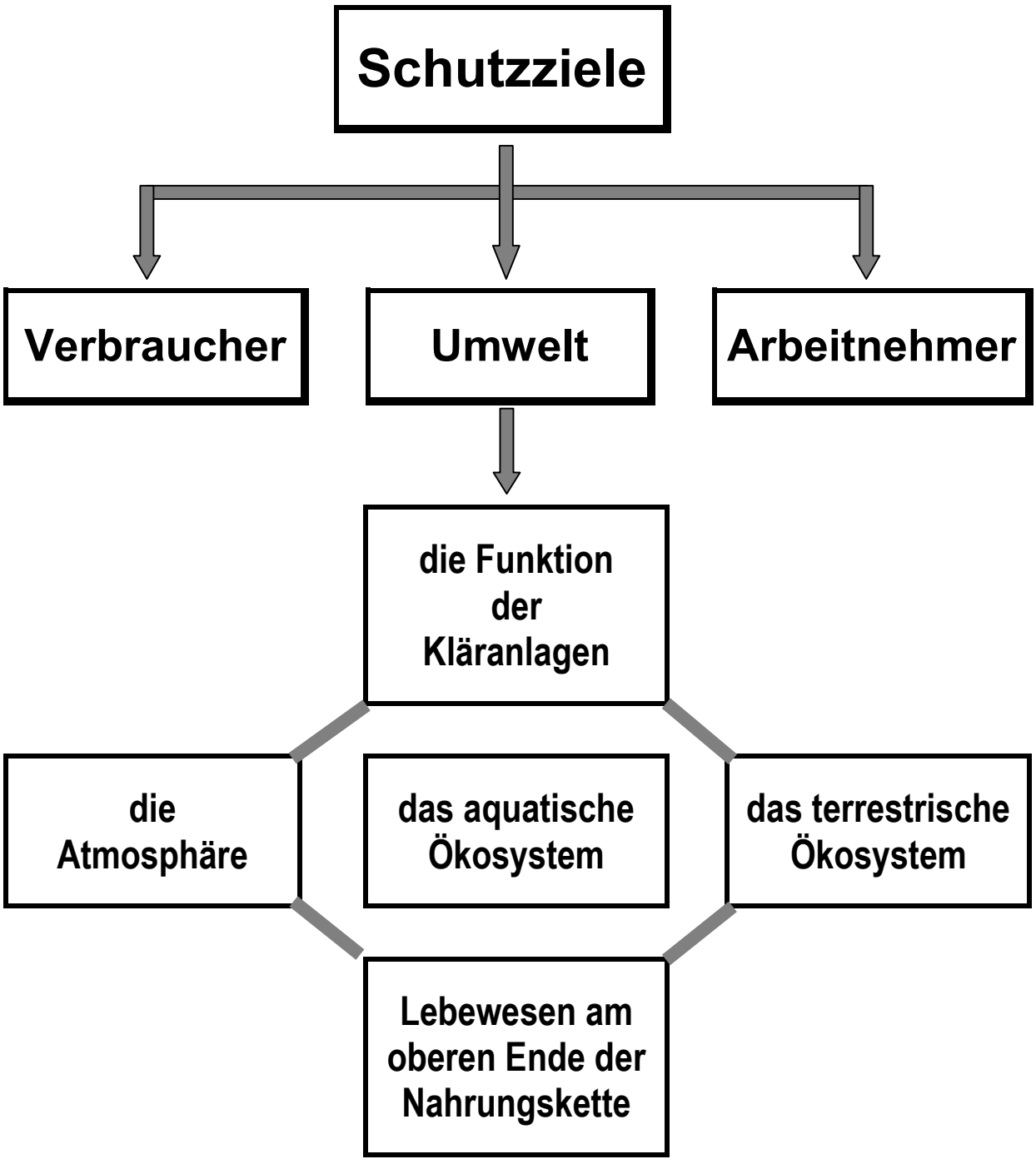
EU-Risikobewertung

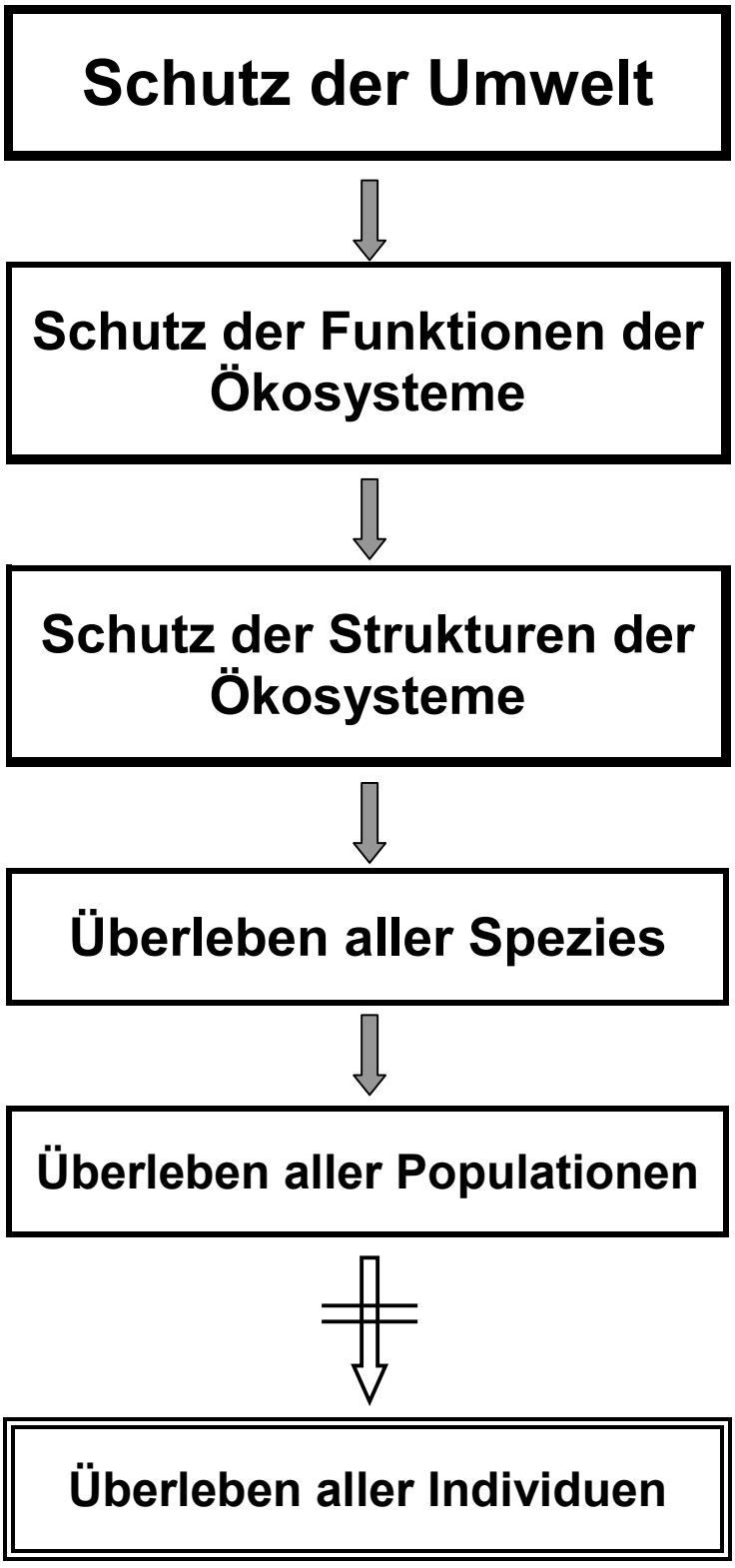
- ➔ was ist notwendig und hinreichend zur Beantwortung bewertungsrelevanter Fragen
- ➔ *was ist notwendig und hinreichend für eine Entscheidungsfindung in bezug auf mögliche Risikominderungsmaßnahmen*

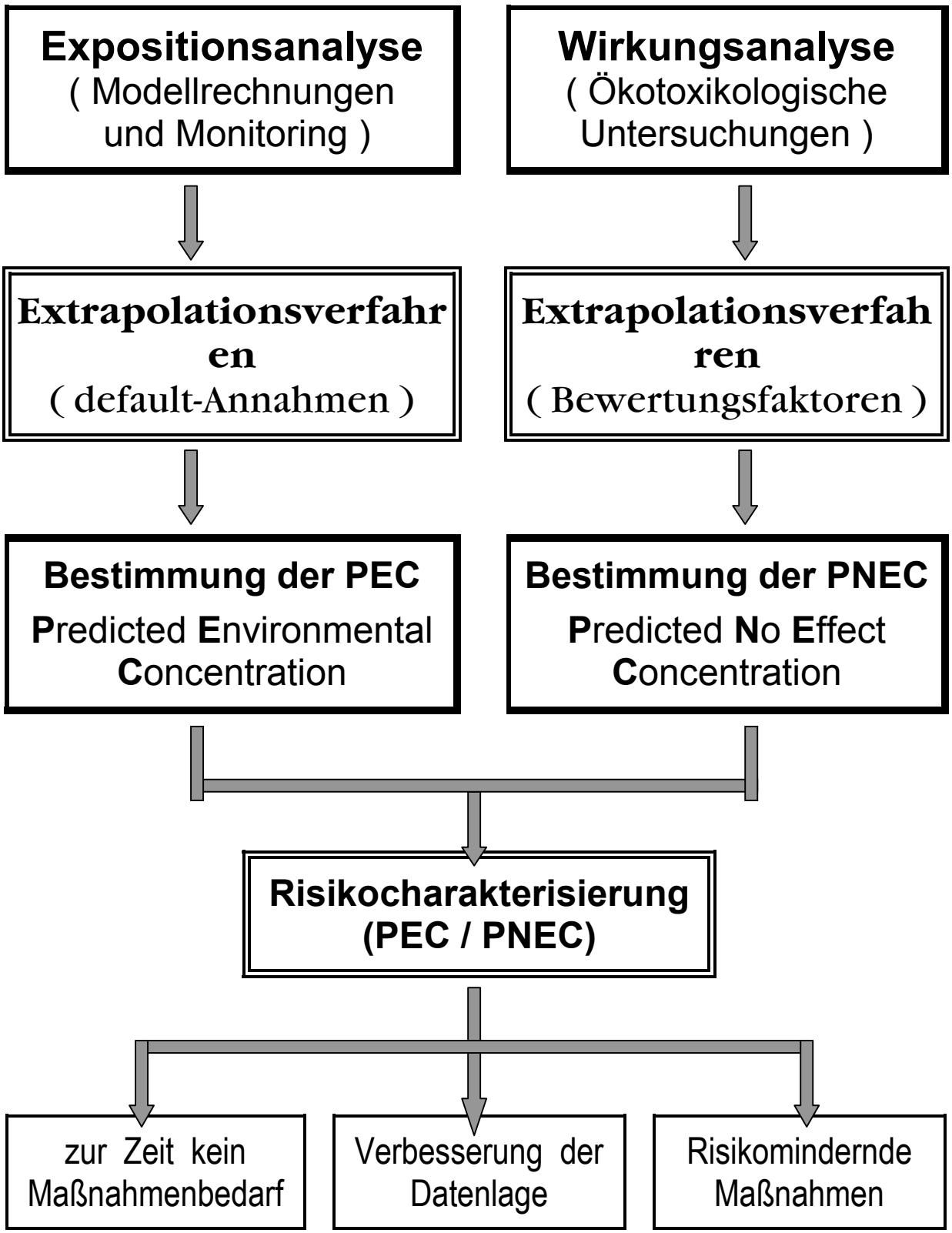
Technical Guidance Documents (TGDs)
(Bewertungsleitfaden, Modellsammlung)

EU - Bewertungsstrategie

-Technical Guidance Documents-

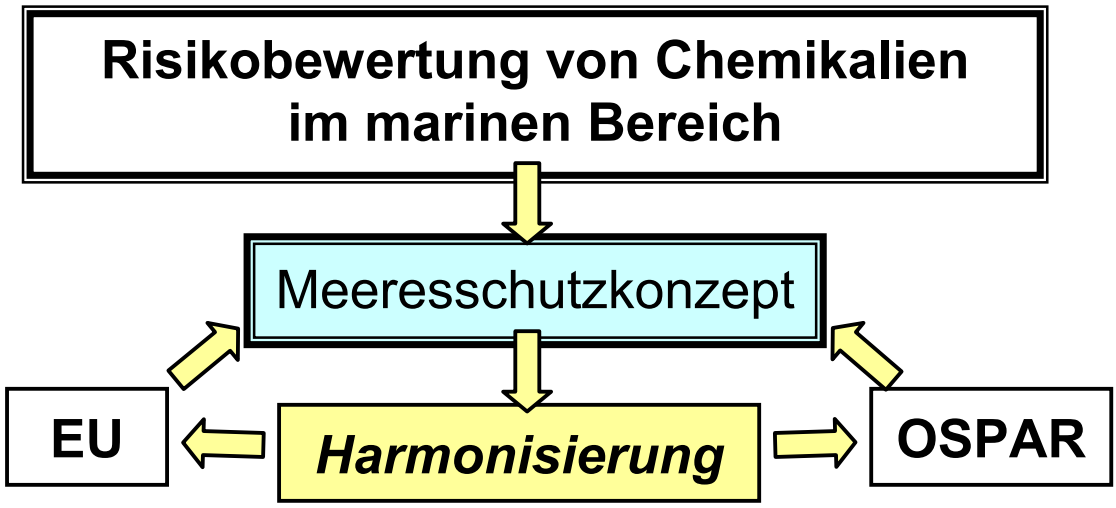


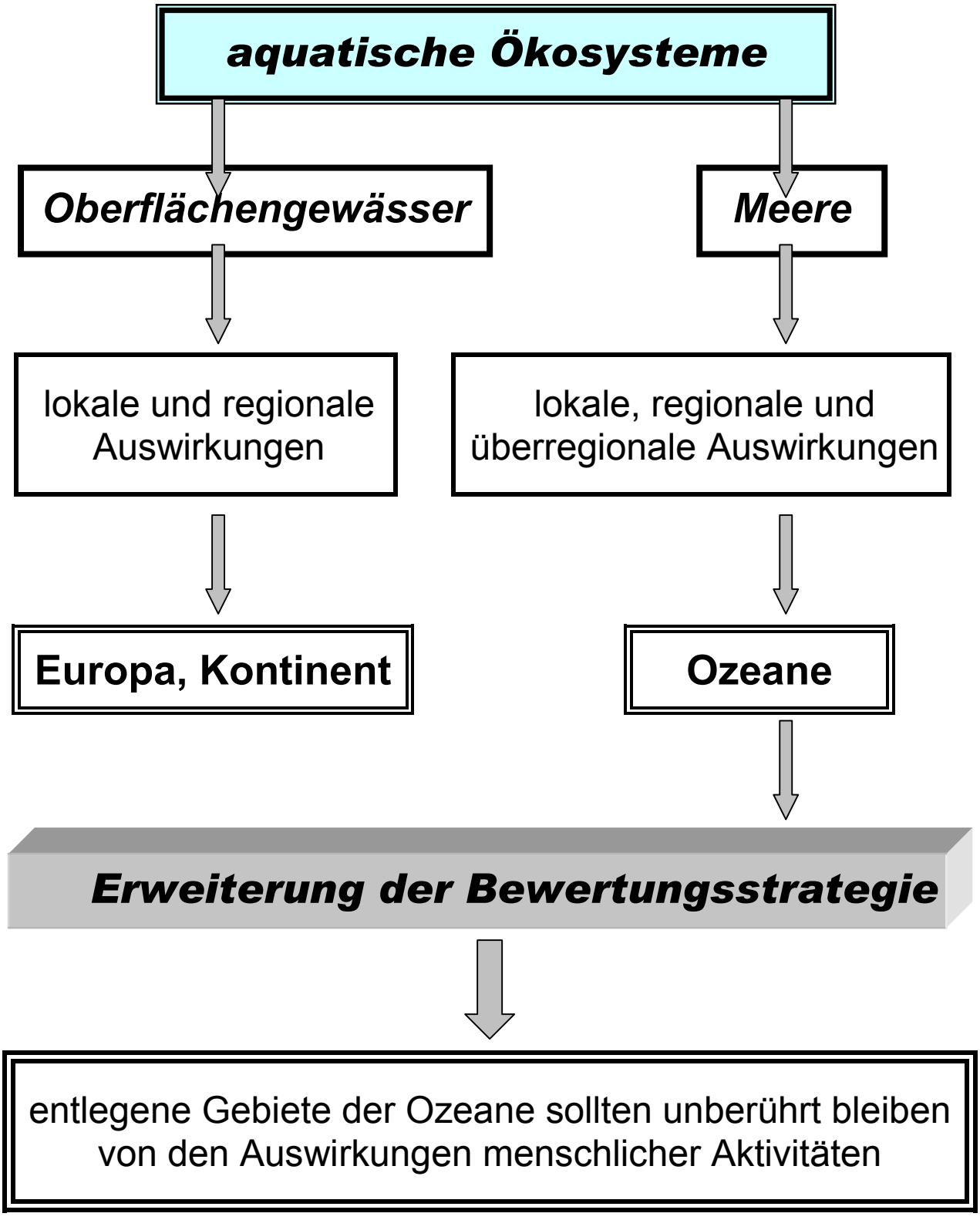

Schutz der Umwelt
Schutz der Funktionen der Ökosysteme
Schutz der Strukturen der Ökosysteme
Überleben aller Spezies
Überleben aller Populationen
Überleben aller Individuen


Expositionsanalyse
(Modellrechnungen und Monitoring)
Wirkungsanalyse
(Ökotoxikologische Untersuchungen)
Extrapolationsverfahren
(default-Annahmen)
Extrapolationsverfahren
(Bewertungsfaktoren)
Bestimmung der PEC
Predicted Environmental Concentration
Bestimmung der PNEC
Predicted No Effect Concentration
Risikocharakterisierung (PEC / PNEC)
zur Zeit kein Maßnahmenbedarf
Verbesserung der Datenlage
Risikomindernde Maßnahmen

Revision TGD

- ➔ für bestimmte Endpunkte (z.B. Algentoxizität)
- ➔ für bestimmte Stoffe oder Stoffklassen (z.B. instabile Stoffe)
- ➔ für bestimmte Szenarien (z.B. Einträge aus der Abfallbehandlung)
- ➔ für bestimmte Schutzziele (z.B. Nahrungskette)
- ➔ für bestimmte Kompartimente (z.B. Sediment)
- ➔ für bestimmte Vollzugsbereiche (Biozide)




aquatische Ökosysteme
Oberflächengewässer
Meere
lokale und regionale Auswirkungen
lokale, regionale und überregionale Auswirkungen
Europa, Kontinent
Ozeane
Erweiterung der Bewertungsstrategie
entlegene Gebiete der Ozeane sollten unberührt bleiben von den Auswirkungen menschlicher Aktivitäten

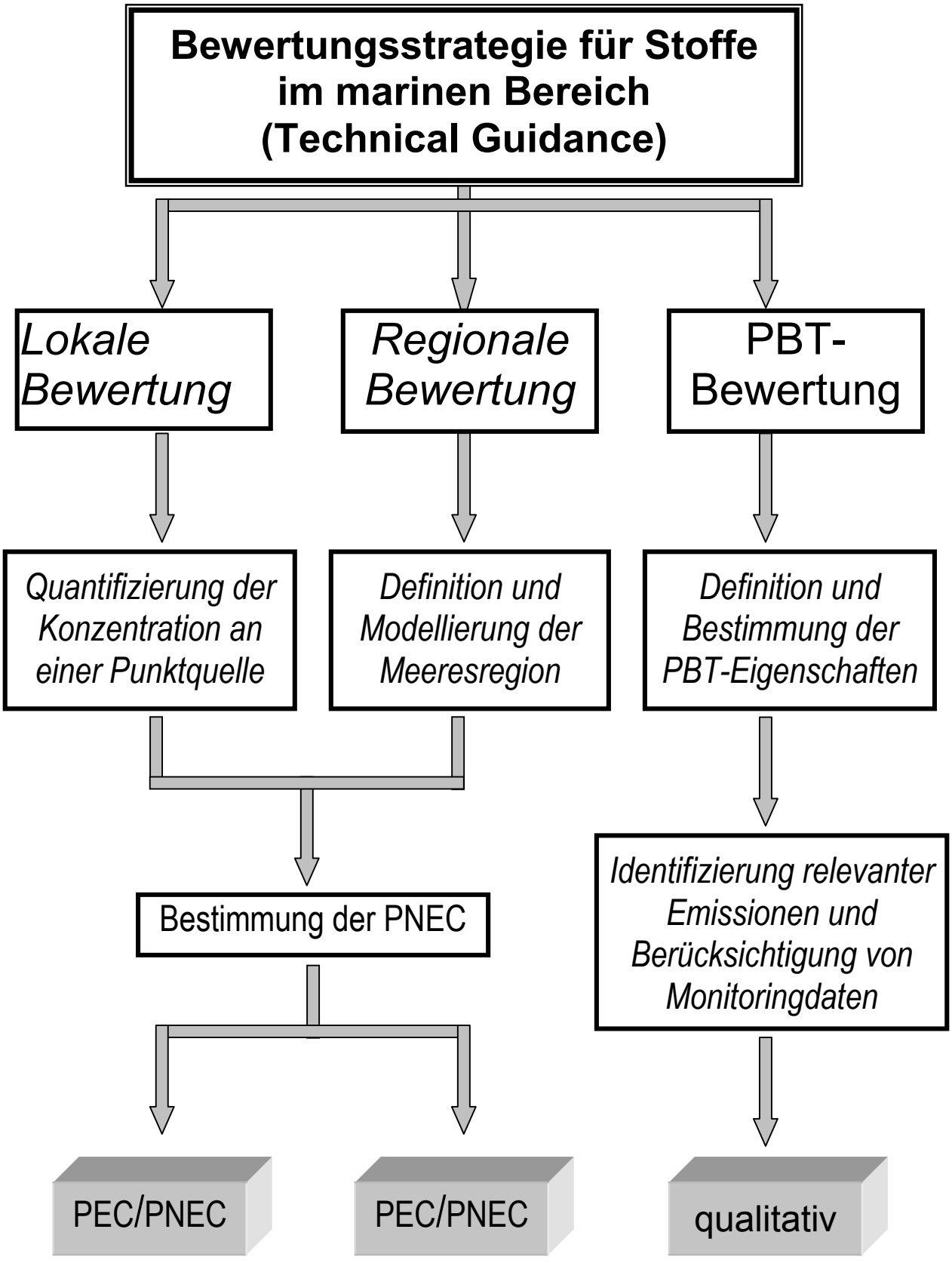
- Stofftransport in emissionsferne Gebiete
- Emissionsminderung führt nicht zu Konzentrationsminderung
- Meere sind Senken für Stoffeinträge
- Anreicherung gefährlicher Stoffe
- nicht vorhersagbare langfristige Effekte

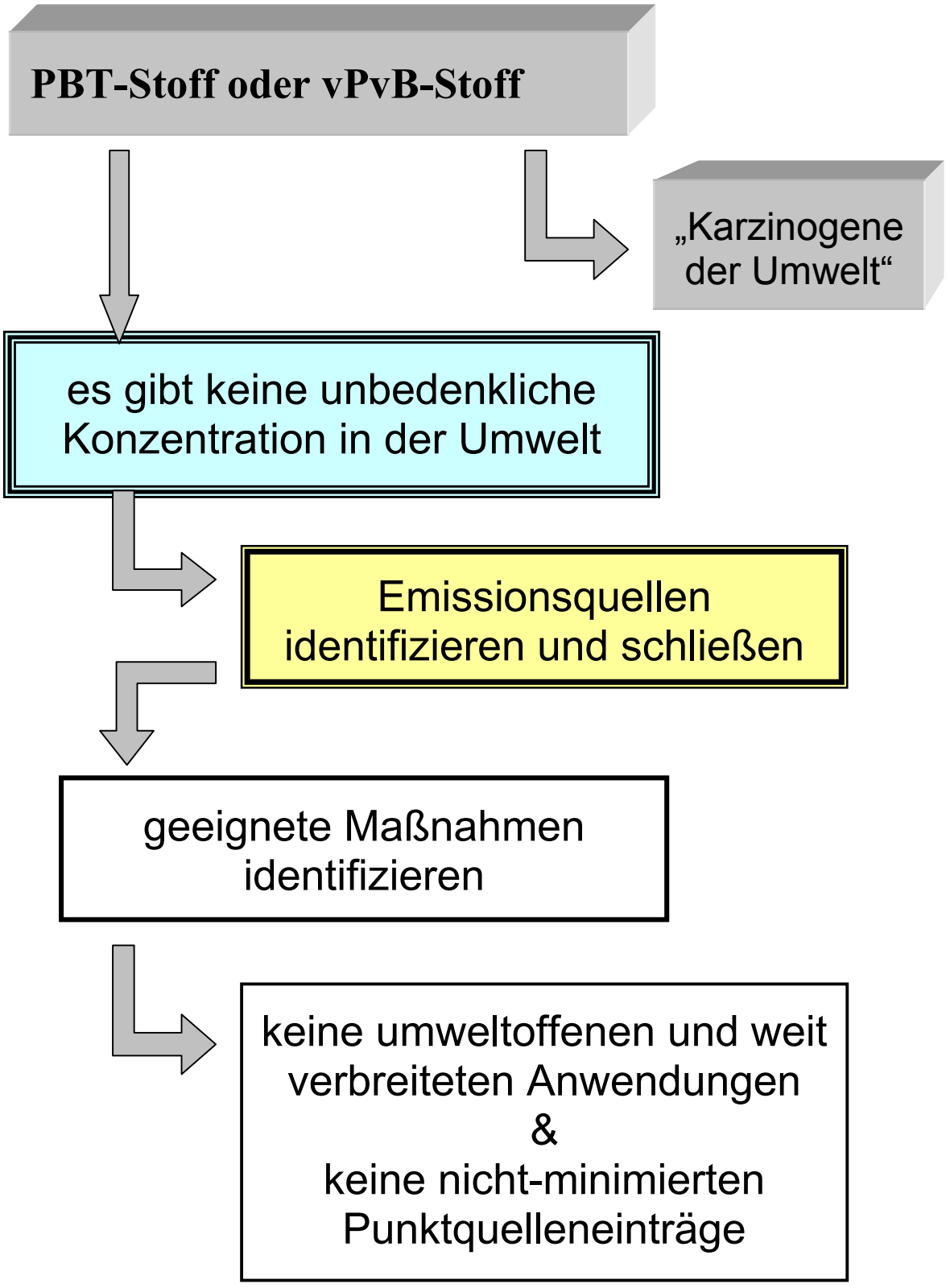
- Akkumulation in Biota
- Anreicherung in der Nahrungskette
- Wirkung zeitverzögert und emissionsfern

- chronische Exposition praktisch irreversibel
- chronische Wirkung auf marine Spezies nicht vorhersagbar

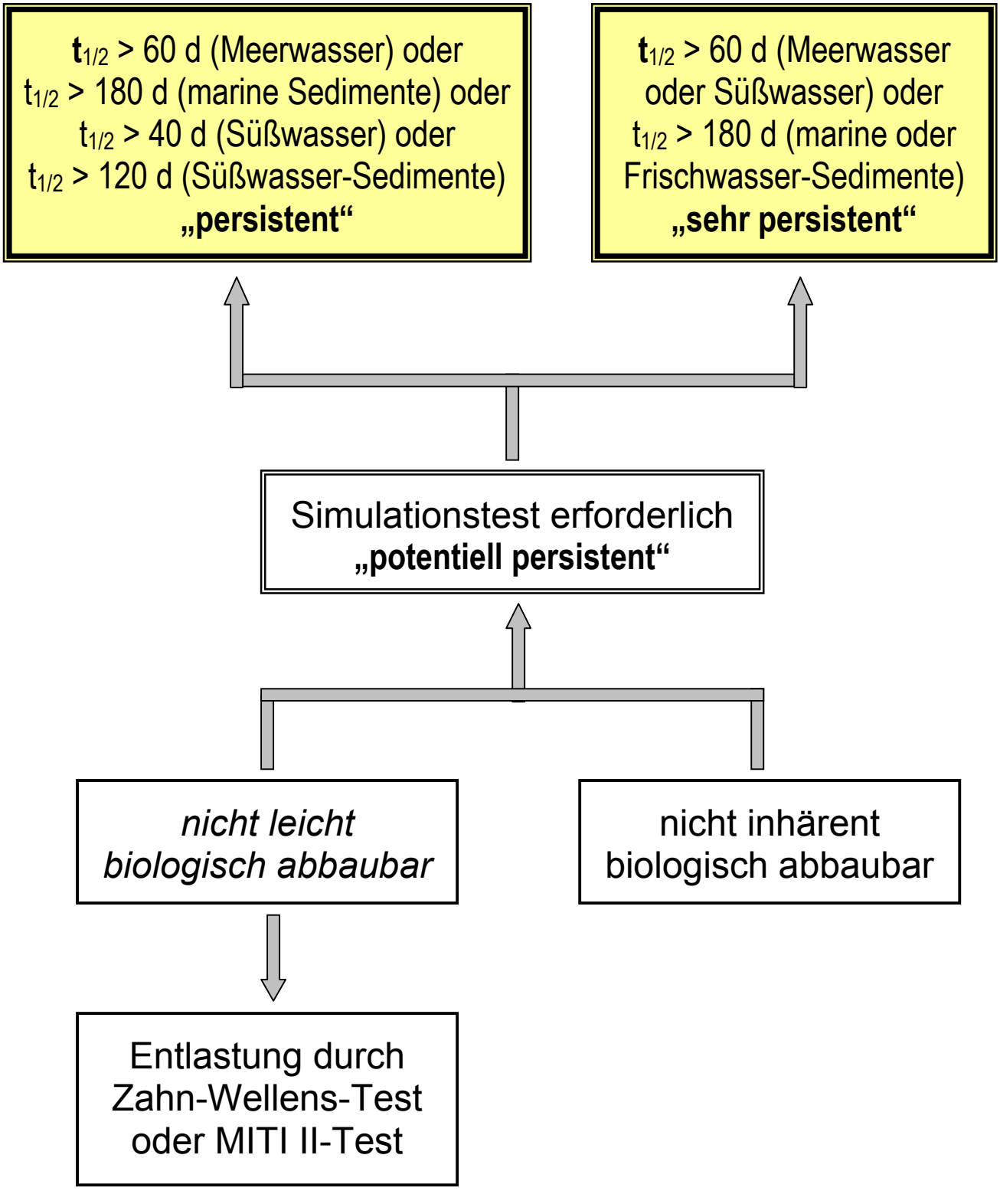
- große Artenvielfalt
- komplexe Nahrungsnetze
- hoch spezialisierte Lebensweisen
- lange Reproduktionszyklen und geringe Individuenzahl

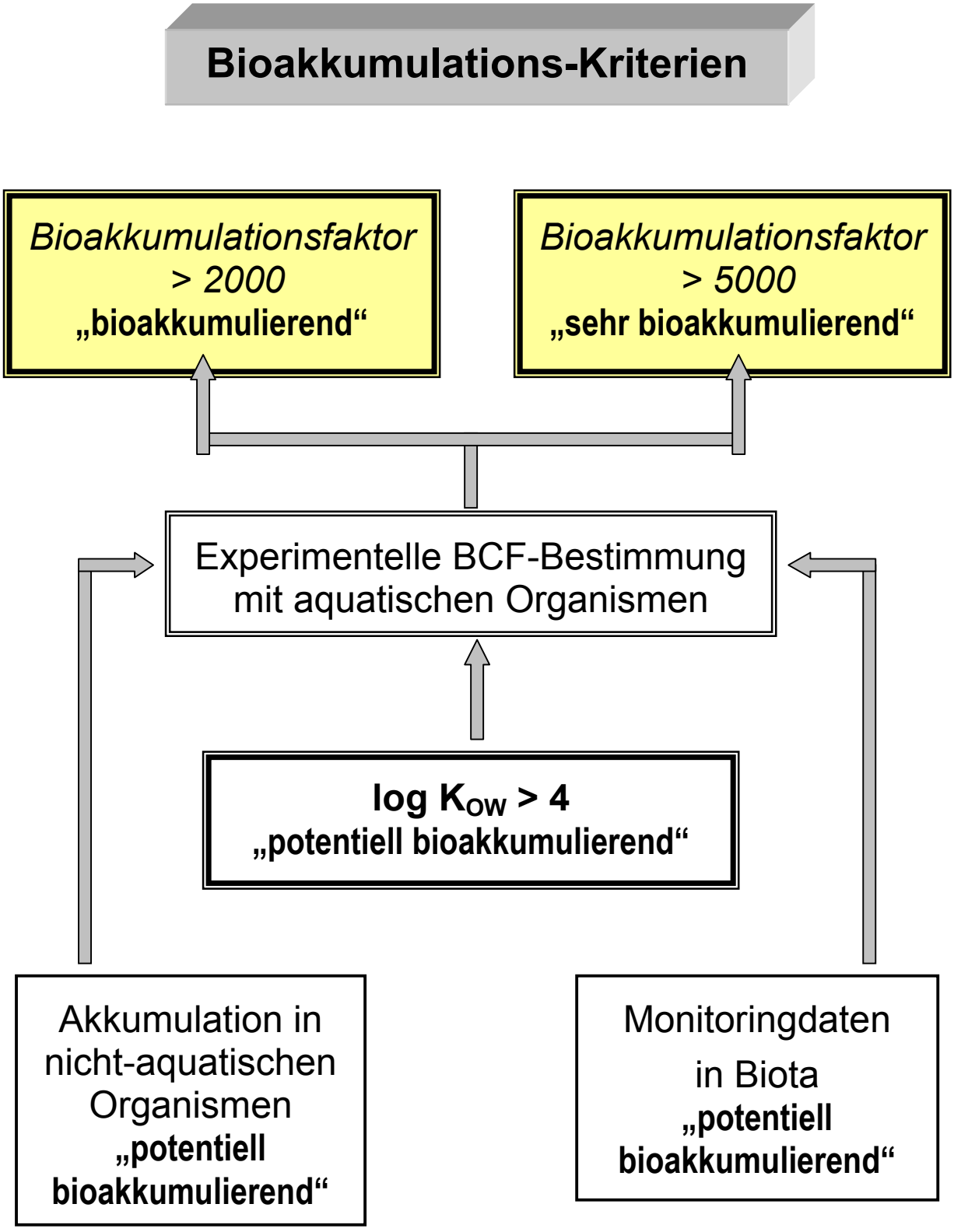
inakzeptabel hohe Unsicherheit bei quantitativer Risikoabschätzung

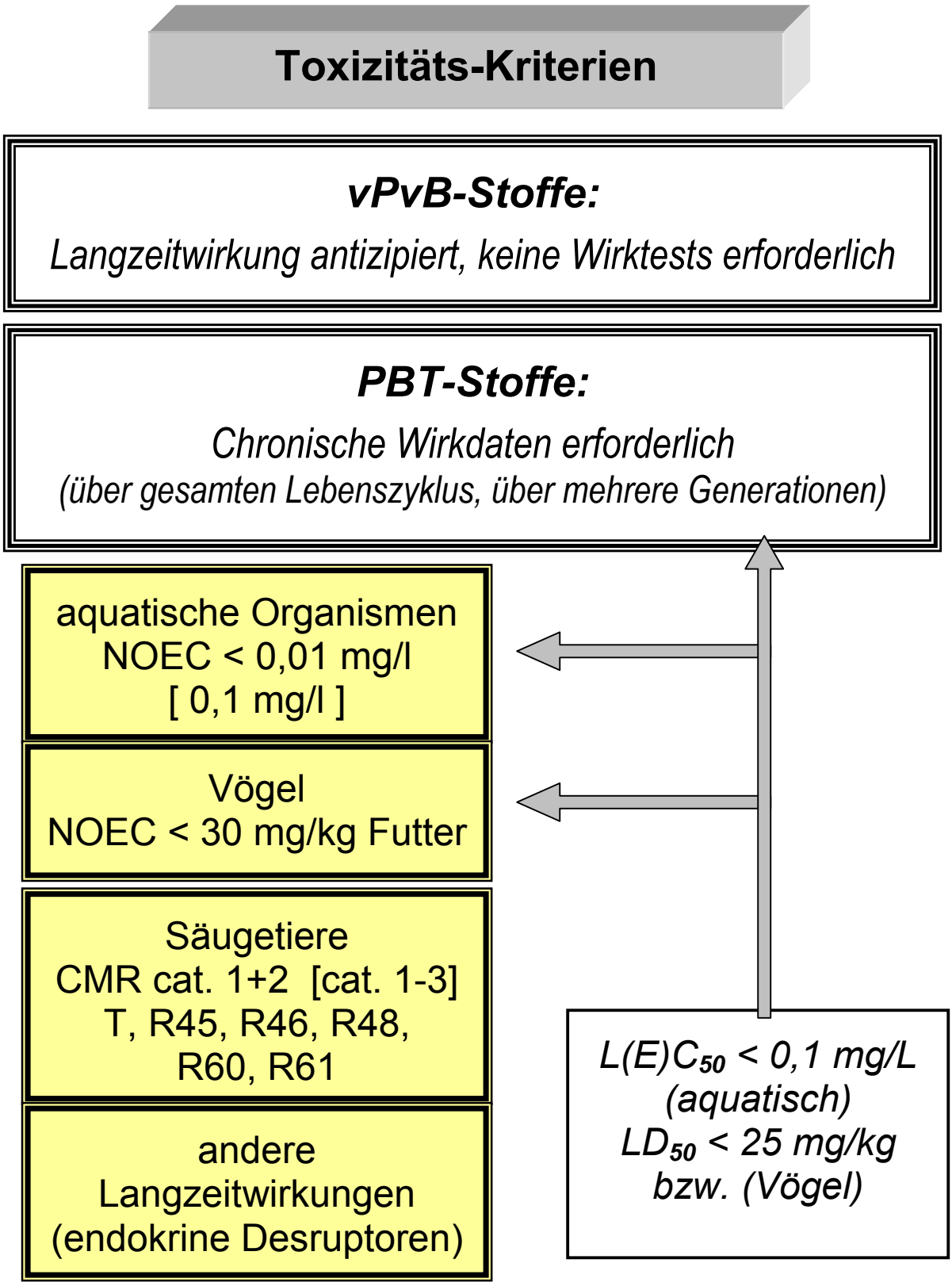

Bewertungsstrategie für Stoffe im marinen Bereich (Technical Guidance)
Lokale Bewertung
Regionale Bewertung
PBT-Bewertung
Quantifizierung der Konzentration an einer Punktquelle
Definition und Modellierung der Meeresregion
Definition und Bestimmung der PBT-Eigenschaften
Bestimmung der PNEC
Identifizierung relevanter Emissionen und Berücksichtigung von Monitoringdaten
PEC/PNEC
PEC/PNEC
qualitativ


PBT-Stoff oder vPvB-Stoff
„Karzinogene der Umwelt“
es gibt keine unbedenkliche Konzentration in der Umwelt
Emissionsquellen identifizieren und schließen
geeignete Maßnahmen identifizieren
keine umweltoffenen und weit verbreiteten Anwendungen
&
keine nicht-minimierten Punktquelleneinträge

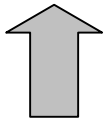
Persistenz-Kriterien für den marinen Bereich




Bioakkumulations-Kriterien
Bioakkumulationsfaktor > 2000 „bioakkumulierend“
Bioakkumulationsfaktor > 5000 „sehr bioakkumulierend“
Experimentelle BCF-Bestimmung mit aquatischen Organismen
log K_{OW} > 4 „potentiell bioakkumulierend“
Akkumulation in nicht-aquatischen Organismen „potentiell bioakkumulierend“
Monitoringdaten in Biota „potentiell bioakkumulierend“

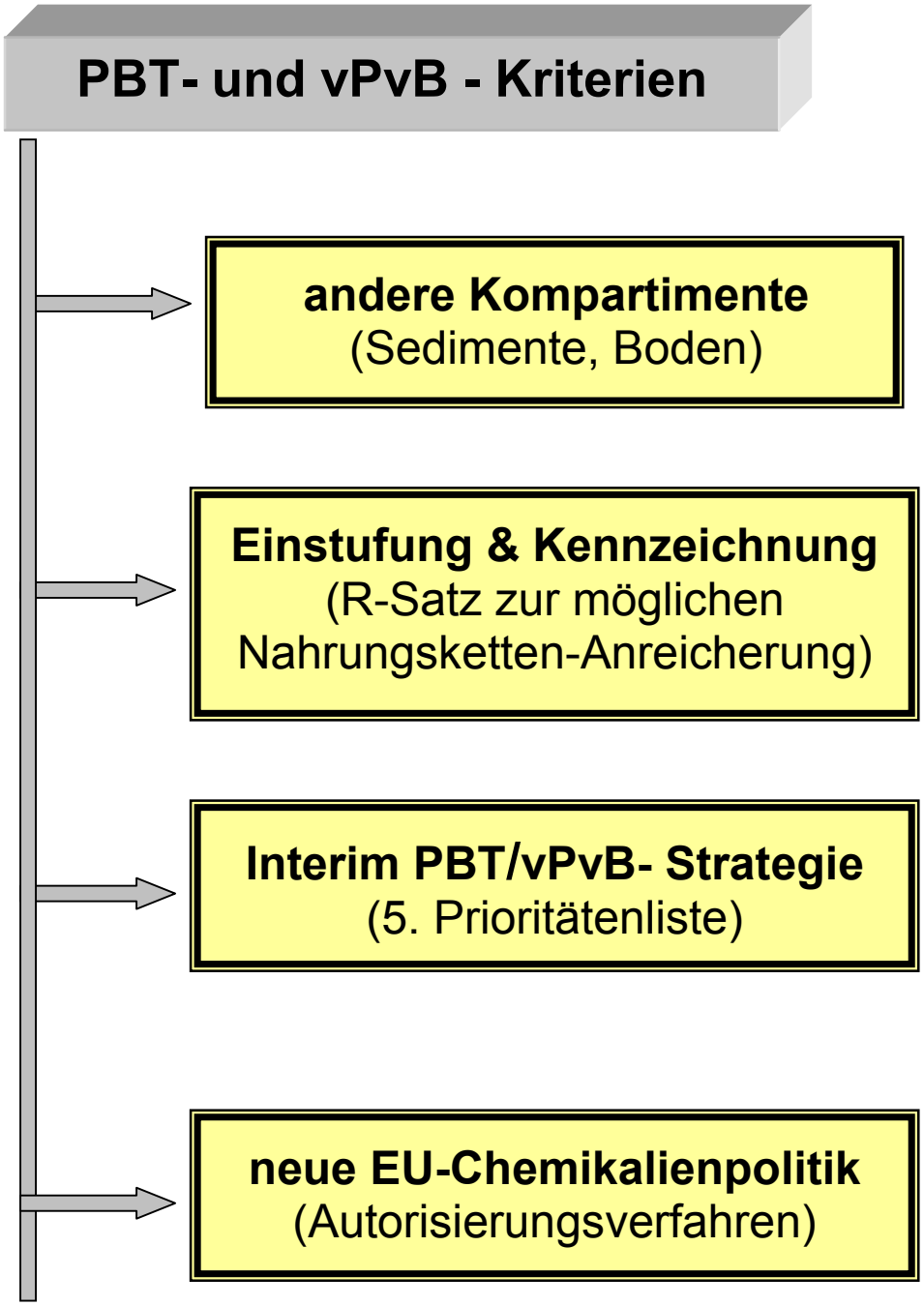

Toxizitäts-Kriterien
vPvB-Stoffe:
Langzeitwirkung antizipiert, keine Wirktests erforderlich
PBT-Stoffe:
Chronische Wirkdaten erforderlich
(über gesamten Lebenszyklus, über mehrere Generationen)
aquatische Organismen
NOEC < 0,01 mg/l
[0,1 mg/l]
Vögel
NOEC < 30 mg/kg Futter
Säugetiere
CMR cat. 1+2 [cat. 1-3]
T, R45, R46, R48,
R60, R61
andere
Langzeitwirkungen
(endokrine Desruptoren)
L(E)C50 < 0,1 mg/L
(aquatisch)
LD50 < 25 mg/kg
bzw. (Vögel)

EU-Bewertungsstrategie
für Stoffe im marinen Bereich
für PBT- und vPvB-Stoffe



einfache Lösungsansätze für komplexe Zusammenhänge

- Ein Gebiet gilt oft so lange als gut untersucht, bis eine konkrete Frage gestellt wird.
- Es scheinen meist nur noch wenige Daten zu fehlen, um ein System ganz zu verstehen.
- Kein Modell wird je in der Lage sein, die komplexen Zusammenhänge in der Umwelt „richtig“ abzubilden.
- Datenermittlung wird immer häufiger als Ziel angesehen, statt als ein Mittel, das Ziel zu erreichen.
- Es reicht nicht aus, die richtigen Daten zu sammeln, sie müssen auch in Informationen übersetzt werden.
- Datenlücken dürfen nicht als Ausflucht benutzt werden, um notwendige Entscheidungen aufzuschieben.
- Entscheidungen müssen auf der Basis unvollständigen Wissens getroffen werden.


PBT- und vPvB - Kriterien
andere Kompartimente
(Sedimente, Boden)
Einstufung & Kennzeichnung
(R-Satz zur möglichen
Nahrungsketten-Anreicherung)
Interim PBT/vPvB- Strategie
(5. Prioritätenliste)
neue EU-Chemikalienpolitik
(Autorisierungsverfahren)

II. Verteilung und Abbau persistenter Verbindungen in der Umwelt

Wolfgang Jaeschke, R. Gath und D. Pfäfflin
Zentrum für Umweltforschung, Universität Frankfurt

Untersuchungen zur Verteilung persistenter Pflanzenschutzmittel in der Atmosphäre

Email: jaeschke@zuf.uni-frankfurt.de
URL: http://www.rz.uni-frankfurt.de/zuf

Jaeschke et al (2000) untersuchten für eine Reihe von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen, insbesondere Isoproturon:

- das Verteilungsverhalten zwischen gasförmigem und ans Aerosol adsorbiertem Zustand und
- den indirekten Fotoabbau unter atmosphärischen Umweltbedingungen.

Verteilungsverhalten

Jaeschke et al überprüften die Junge-Gleichung [Junge 1977] und modifizierten sie in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit und der Luftfeuchte der Atmosphäre. Sie stellten fest, dass mit der modifizierten Jung-Gleichung eine präzisere Gas-Aerosol-Verteilung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Luftfeuchte bestimmt werden kann. Dafür sind die folgenden Daten notwendig. Stoffeigenschaften: Wasserlöslichkeit, Partialdampfdruck der unterkühlten Schmelze. Umweltparameter: relative Luftfeuchte und Aerosoloberfläche pro Volumen. Als Ergebnis finden die Autoren, dass der ans Aerosol gebundene Anteil mit abfallender Temperatur zunimmt und mit steigender Luftfeuchte abnimmt. Die geringere Partikelbindung bei hohen Temperaturen und bei hoher Luftfeuchtigkeit erlauben einen weiträumigen gasförmigen Transport, wenn gleichzeitig der Abbau in der Atmosphäre langsam ist.

Abbau in der Atmosphäre

In einem Fotoreaktor untersuchten die Autoren den Abbau in wässriger Phase als Simulation der Geschehnisse in einem Wolkentröpfchen. Die Lichtquelle ähnelte der Sonneneinstrahlung. Die Experimente wurden in destilliertem Wasser mit Zusätzen des Fenton-Reagenzes (Eisensulfat/Wasserstoffperoxid, sauerstoffgesättigt) oder von Natriumnitrat (Redox-System Nitrat/Nitrit) durchgeführt. Beide Zusätze sind in dem Wolkentröpfchen vorhanden und produzieren bei Lichteinstrahlung Hydroxylradikale bzw. reaktive Sauerstoffradikale, die mit dem Substrat reagieren. In destilliertem Wasser und bei 10 mmol/L Fentons Reagens ist Isoproturon über 55 Stunden stabil. Erst bei 100 mmol/L wird Isoproturon schnell abgebaut. Eisen-II-Ionen sind im Wolkenwasser im Bereich von einem µmol/l vorhanden. Im Nitrat/Nitrit-System können Metabolite des Abbaus nachgewiesen werden. Beide Versuchssysteme geben Hinweise, dass Isoproturon durch photochemische Reaktionen in Wolken oder Regentropfen abgebaut wird.

Literatur

Jaeschke W, Gath B, Pfäfflin D, Phase partitioning and photochemical degradation of pesticides in hydrometeors, in Jaenicke R (Hrsg.) Dynamics and chemistry of hydrometeors, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2001, S. 363-386.

Michael McLachlan
Institut für Ostseeforschung, Warnemünde, an der Universität Rostock
Verteilung von persistenten Verbindungen im Meer
Email: michael.mclachlan@io-warnemuende.de
URL: htpp://www.io-warnemuende.de

Für den Ferntransport und Verbleib persistenter organischer Fremdstoffe (POPs) kommt den Meeren aufgrund ihrer großen Oberfläche eine herausragende Bedeutung zu. Hierbei ist aber nur die Oberflächenschicht, deren Mächtigkeit mehrere hundert Meter beträgt, von Relevanz. Diese ist von dem darunter liegenden Wasser durch Dichtegradienten abgegrenzt, welche den turbulenten Austausch zwischen dem Oberflächen- und Tiefenwasser größtenteils unterbinden. Der Verbleib von POPs im Oberflächenwasser wird hauptsächlich durch vier Prozesse bestimmt: Advektion, Sedimentation, Verflüchtigung und Transformation bzw. Abbau.

Advektion

Die Advektion des Oberflächenwassers, die u.a. durch Wind und Temperaturunterschiede angetrieben wird, ist regional sehr unterschiedlich. So sind im Golfstrom mittlere Strömungsgeschwindigkeiten von 150 cm/s üblich, wogegen in der Sargasso See diese unter 1 cm/s liegen. Das Zirkulationsmuster spielt auch eine wichtige Rolle. Die ist z.B. in der Sargasso See wirbelförmig, was zu einer sehr langen Verweilzeit des Wassers führt, während der Golfstrom das Wasser quer über den Nordatlantik trägt. Die Zirkulation des Oberflächenwassers ist weitestgehend bekannt; für die POPs-Forschung liegt die Schwierigkeit eher bei der Vereinfachung der Zirkulationsmuster zwecks Anwendung in Multimedia- Modellen.

Verteilung zwischen Feststoff und gelöster Phase

Für die drei weiteren Prozesse (Sedimentation, Verflüchtigung und Transformation) spielt die Verteilung der sich im Oberflächenwasser befindlichen POPs zwischen den Feststoffen und der freigelösten Phase eine große Rolle, da z.B. nur freigelöste Substanzen für die Verflüchtigung zur Verfügung stehen. Insbesondere die hydrophoben POPs, die zur Bioakkumulation tendieren, besitzen eine starke Neigung, an Feststoffe zu sorbieren. Auf der Grundlage einer Vielzahl von Laboruntersuchungen wurden Modelle für diesen Verteilungsvorgang entwickelt, welchen eine lineare Beziehung zwischen dem Feststoff/Wasser- Verteilungs-koeffizienten und dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten zugrunde liegt. Feldmessungen haben diese Modelle jedoch nicht bestätigt. Verschiedene mögliche Erklärungen hierfür werden derzeit untersucht, u.a. ob zwischen den Feststoffen und der gelösten Phase kein Gleichgewichtszustand erreicht wird oder ob die Sorptionseigenschaften der Organismen im Wasser deutlich von denen der Modellsubstrate abweichen, die in Laboruntersuchungen eingesetzt werden. Bevor hier deutliche Forschungsfortschritte erzielt werden, müssen numerische Modelle dieses Prozesses mit Vorsicht angewendet werden.

Das Voranschreiten der Untersuchungen vom POP-Verhalten in den Meeren wird durch die Schwierigkeit behindert, die freigelöste Konzentration von POPs zu bestimmen. Laborversuche haben gezeigt, dass ein bedeutender Anteil der POPs an kolloides Material sorbiert. Kolloide können durch übliche Filtrationsmethoden nicht von der wässrigen Phase abgetrennt werden. Andere Abtrennverfahren wie z.B. Ultrafiltration sind für die großen Probemengen, die für die POP-Analyse im Meerwasser erforderlich sind, nicht praktikabel.

Es besteht ein großer Bedarf an einer Methode, die freigelöste Konzentration von POPs zu bestimmen. Solid Phase Membrane Extraktion (SPME) ist ein vielversprechender Ansatz.

Sedimentation

Die Sedimentation aus dem Oberflächenwasser ist ein Schlüsselprozess, da dies die POPs für Jahrhunderte aus dem Umweltkreislauf entfernt. Eine Möglichkeit, den sedimentierenden Stofffluss zu berechnen, besteht in der Kopplung der Exportproduktion von organischem Kohlenstoff mit Modellen der Verteilung der POPs zwischen Wasser und organischem Kohlenstoff. Wegen der Unsicherheiten in den Verteilungsmodellen ist diese Methode jedoch nur begrenzt aussagekräftig. Messungen des sedimentierenden Stofffflusses werden üblicherweise mit Sinkstofffallen gemacht. Diese Probenahmetechnik ist aber wegen diversen Artefakten umstritten. In letzter Zeit wurden radioaktive Tracer eingesetzt, um den vertikalen Export von POPs aus dem Oberflächenwasser zu quantifizieren. Mit diesen und anderen innovativen Methoden könnten zukünftig verlässlichere Daten für POP- Sedimentation gewonnen werden.

Verflüchtigung

Die Verflüchtigung von POPs ist ein diffusiver Prozess, der durch drei Größen bestimmt wird: die Transfergeschwindigkeit, den Luft/ Wasserverteilungskoeffizienten und den Unterschied zwischen den POP-Konzentrationen in der Luft und dem Wasser. Über die Klimaforschung gibt es gute Abschätzungen der Transfergeschwindigkeiten, während die Verteilungskoeffizienten in Laborversuchen bestimmt werden. Diese Informationen werden zusammen mit parallelen Messungen der POP-Konzentrationen im Oberflächenwasser und der atmosphärischen Grenzschicht verwendet, um die Verflüchtigung abzuschätzen. Dabei stellt sich häufig heraus, dass die POPs nahezu in einem Verteilungsgleichgewicht stehen. Wenn man die Ergebnisse kritisch betrachtet, sind die Diffusionsgradienten nicht signifikant. Demzufolge kann die Verflüchtigung bzw. Eingasung der POPs nicht quantifiziert werden. Neue methodische Ansätze werden hierfür gebraucht. Eine Möglichkeit besteht in der Bilanzierung von POPs in isolierten Wasserkörpern.

Transformation

Die Transformation von POPs kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen, z.B. durch Hydrolyse, photochemische Reaktionen oder Bioabbau. Die Transformationsraten sind natürlich sehr substanzspezifisch. Sie können prinzipiell in Laborversuchen ermittelt werden. Da aber die POPs per Definition persistent sind, sind die Transformationsraten oft so gering, dass eine experimentelle Bestimmung sehr schwierig ist. In diesem Zusammenhang ist es sehr nützlich, die Relevanz der Transformation im Vergleich zu den anderen Prozessen anzuschauen. Diese Relevanz ist stark von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindung abhängig. Lipophile Substanzen werden verhältnismäßig effektiv durch Sedimentation aus dem Oberflächenwasser entfernt, während flüchtige Substanzen durch Verflüchtigung verloren gehen. Daher sind langsame Transformationsprozesse am ehesten für hydrophile Substanzen mit geringen Luft/ Wasser-Verteilungskoeffizienten relevant. Es ist daher nicht überraschend, dass der einzige der bekannten POPs, für den Transformation im Meer sehr wichtig ist, nämlich Hexachlorcyclohexan, gleichzeitig auch die hydrophilste ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die wichtigsten Prozesse für den Verbleib von POPs in den Ozeanen bekannt sind, deren verlässliche Quantifizierung aber noch auf sich warten lässt.

McLachlan zog das folgende Resume:

- Für den Verbleib von POPs im Meer zählen die Prozesse: Advektion, Sedimentation, Verflüchtigung und Transformation.
- Die Advektion ist durch die Meeresströmung gut verstanden.
- Für die Sedimentation gibt es wenige Daten. Ihre Messung bereitet methodische Schwierigkeiten.
- Die Verflüchtigung kann für viele Substanzen nicht direkt erfasst werden.
- Sehr langsame Transformation kann nur für hydrophile Substanzen wichtig sein.

Diskussion der Beiträge unter II

Ist die Tiefsee eine Senke? Wenn Stoffe in die Tiefsee absinken, ist ihre Verweilzeit dort in der Größenordnung von 1000 a. Schadstoffe, die in der Nähe von Auftriebsgebieten sedimentieren, können wieder schneller in das Oberflächenwasser zurückgeführt werden.

Gibt es POPs in Meeres-Sedimenten? POPs werden in Shelf-Sedimenten gefunden. Es gibt sehr wenige Daten zu POP-Stoffen in Tiefseesedimenten. POP-Stoffe in sedimentierenden Partikeln können durch die Remineralisierung des organischen Kohlenstoffs in der Tiefsee wieder freigesetzt werden.

Im marinen EU-PBT-Bewertungsansatz wird der Ferntransport von POPs nicht berücksichtigt. Wenn PBT-Stoffe geregelt werden, dann wird auch der Ferntransport erfasst.

Der überwiegende Anteil mittelflüchtiger Stoffe wird über den Luftpfad in die Ozeane eingetragen.

Die atmosphärische Mischungsschicht wird allgemein über dem Meer bis zu 1000 m Höhe betrachtet. Über den Kontinenten reicht sie höher und hat eine starke Tages- und Jahreszeitabhängigkeit. Höhere atmosphärische Schichten haben eine tiefere Temperatur (z.B. bis minus 70 Grad Celsius an der Tropopause in 12 km Höhe) und eine größere Windgeschwindigkeit (Jet-stream). Alle Wolken gehen durch eine Eisphase bevor sie regnen. Die Eisphase ist noch eine relativ unerforschte Phase. Klán et al. 2001 haben gerade über den photoinduzierten Abbau von p-Dichlorbenzol in der Eismatrix berichtet. Es entstehen PCBs und PCTs.

Tragen Meeresgischt persistente Stoffe aus dem Meer? Größere Gischtteilchen bleiben nicht lange in der Luft. Sie sedimentieren rasch. Partikel < 10 µm können bis zu 300 km wandern, < 1 µm einige 1000 km.

Literatur

Klán P, del Bavero D, Ansorgova A, Klánová J, Holoubek I. Photodegradation of halobenzenes in water ice. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut Res*, **8(3)**, 195-200 (2001).

III. Kriterien zur Bestimmung von Persistenz und Ferntransportpotenzial

Michael Matthies, Andreas Beyer
Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück
Umweltpersistenz und Ferntransportpotenzial - Die Bedeutung von multimedialem Transport und Abbau
Email: michael.matthies@usf.uni-osnabrueck.de
URL: http://www.usf.uni-osnabrueck.de

Die Potenziale zur weiträumigen Verteilung (Ferntransport) und zur schweren Abbaubarkeit (Persistenz) werden als Kriterien für die Bewertung und Zulassung von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und Industriechemikalien in internationalen Abkommen und der europäischen Gesetzgebung vorgeschlagen, um der Forderung des nachhaltigen und vorsorgenden Umgangs mit umweltgefährlichen Stoffen besser gerecht zu werden. Als Maß für die Umweltpersistenz wird die „Gesamtaufenthaltszeit“ und für den Ferntransport die „Charakteristische Transportdistanz (CTD)“ eingeführt, die beide den medienübergreifenden Transport und Abbau im stationären Zustand berücksichtigen. Dazu wird das Modell ELPOS (Environmental Long-range transport and Persistence of Organic Substances) entwickelt, das eine weiterentwickelte Version des in EUSES (European Union System for the Evaluation of Substances) für die Berechnung der regionalen Hintergrundkonzentration eingesetzten multimedialen Modells SimpleBox ist. Beide Kriterien beschreiben inhärente Stoffeigenschaften, die im Screening, Ranking und in der Stoffbewertung verwendet werden können. Sie berücksichtigen beide den intermedialen Transport und intramedialen Abbau der Stoffe und sind unabhängig von der emittierten Menge. Die Kriterien wurden für 65 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, 23 Industriechemikalien und 21 ausgewiesene persistente organische Schadstoffe (POPs) mit vorher zusammengetragenen und überprüften Stoffdaten berechnet.

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass die Sensitivität einzelner Parameter sowohl stark von Stoffeigenschaften als auch von Annahmen bezüglich der Umwelteigenschaften abhängt. Das Ranking einzelner Stoffe kann durch die Berücksichtigung der Unsicherheit beeinflusst werden, z.B. wenn 90-Perzentile anstelle der Mittelwerte verwendet werden. An Hand eines Standard-Umweltszenarios werden die beiden Kriterien in Abhängigkeiten von der Gas/Partikel-Verteilung, der foto-oxidativen Abbaubarkeit und der Bodenabbaubarkeit (Labor- oder Freilanddaten) analysiert. Die Aussagen zum Ferntransportpotenzial werden an Hand von Monitoring-Daten in Regenwasser für Pflanzenschutzmittel verglichen. Es ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung. Die 65 derzeit angewandten Pflanzenschutzmittel zeigen bis auf zwei Stoffe (Dicofol und Chlorthalonil) im Vergleich zu den bekannten POPs, wie Hexachlorbenzol oder DDT, eine deutlich geringere Persistenz und ein geringes Ferntransportpotenzial.

Literatur

A. Beyer, M. Matthies. *Kriterien für das atmosphärische Ferntransportpotenzial und die Persistenz von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und Industriechemikalien.* UFOPLAN FKZ 299 65 402. Umweltbundesamt, Berlin Juli 2001.
Zum Runterladen: http://www.usf.uni-osnabrueck.de/projects/elpos

Andreas Beyer
Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück
Temperaturabhängige Simulation von Ferntransportpotenzial und Gesamtpersistenz
Email: ABeyer@usf.uni-osnabrueck.de
URL: http://www.usf.uni-osnabrueck.de

Das Ausbreitungs- und Verteilungsverhalten von persistenten organischen Schadstoffen (POPs) wird entscheidend durch die Temperatur beeinflusst, da sowohl Umweltparameter als auch physiko-chemische Größen und Abbauraten temperaturabhängig sind. Soll jedoch Temperatur als variable Größe in Multimedia-Modellen berücksichtigt werden, scheitert dies oft an mangelhaften Daten zur Temperaturabhängigkeit der Verteilungs- und Abbauparameter. Mit Hilfe thermodynamischer Beziehungen zwischen den Parametern wurde ein Satz in sich konsistenter Stoffparameter als Funktion der Temperatur für 40 Substanzen zusammengestellt und Simulationen im Bereich von 5° bis 30° C durchgeführt. Dabei wurden alle Verteilungsparameter, Abbauraten und die OH-Radikalkonzentration in der Luft variiert.
Die Variation der Temperatur führt dazu, dass die Gesamtpersistenz mit steigender Temperatur immer fällt, da die Abbaubarkeit der Stoffe zunimmt. Aufgrund gegenläufiger Prozesse kann das Ferntransportpotential, ausgedrückt als „charakteristische Transportdistanz (CTD)“, jedoch steigen oder fallen, abhängig von den jeweiligen Stoffeigenschaften. Dieses Ergebnis impliziert, dass (1.) eine Stoffauswahl bezüglich des Ferntransportpotentials stark temperaturabhängig ist und (2.) die Wirkung einer Temperaturänderung auf das Ferntransportpotential ohne Modell nicht vorhergesagt werden kann.
Die stoffabhängige Wirkung der Temperaturänderung kann auch herangezogen werden, um den sogenannten „cold condensation effect“ zu erklären. Dieser Effekt führt dazu, dass Stoffe bei niedrigen Temperaturen aufgrund einer ‚Kondensation‘ an Partikel und Oberflächenkompartimente wie Boden oder Wasser aus der Atmosphäre entfernt werden. Während dieser Effekt bei einigen Stoffen zu einer messbaren Anreicherung in kalten Regionen der Erde führt, ist eine Anreicherung bei anderen Stoffen nicht zu beobachten. Das Modell hilft verstehen, unter welchen Bedingungen eine solche Anreicherung stattfinden kann.

Literatur

Beyer A, Matthies M (2001) *Criteria for Atmospheric Long-range Transport Potential and Persistence of Pesticides and Industrial Chemicals*. Forschungsbericht, UFOPLAN FKZ 299 65 402. Umweltbundesamt, Berlin Juli 2001. Zum runterladen von Bericht und Modell: http://www.usf.uni-osnabrueck.de/projects/elpos

Beyer A, Wania F, Gouin T, Mackay D, Matthies M (2001). Selecting thermodynamically physical-chemical properties of organic compounds. *Zur Veröffentlichung akzeptiert in Environ. Toxicol. Chem.*

Beyer A, Wania F, Gouin T, Mackay D, Matthies M (2001) Temperature dependence of the characteristic travel distance. *In Vorbereitung.*

Diskussion der Beiträge von Matthies und Beyer

Lammel stellt die Windgeschwindigkeit vom 4 m/s in Frage. In höheren Luftschichten kommt eine wesentlich höhere Windgeschwindigkeit vor.
Zetzsch macht nochmals darauf aufmerksam, dass die Mischungsschicht in der Luft auf dem Ozean zwar mit 1000 m richtig abgebildet ist, dass sie aber über den Kontinenten größer als 1000 m sein kann. Die Windgeschwindigkeit kann in höheren Luftschichten sehr viel größer

als 4 m/s sein (Der bemannten Ballon Orbiter erreichte eine Erdumrundung in 3 Wochen). ELPOS ist wegen der Kompartimentausmaße ein Modell für den Land- und nicht für den Ozeantransport.
Bürkle fragt nach der Verdünnung. Die Verdünnung (Dispersion) kann in ELPOS eingeführt werden, beeinflusst aber nicht das Ranking der Stoffe untereinander.
Binner sagt, dass das Modell ELPOS sinnvoll für das Ranking sei. Die Festlegung von internen Standardstoffen (benchmarking) sei ein Thema des kommenden OECD/UNEP Workshops im Oktober 2001.
Jaeschke sagt, dass das Ergebnis der Ferntransportrechnung nur der erste "Hüpfer" eines Stoffes sei.
Lammel ergänzt, dass dies eine Funktion des Ausbringungsortes sei. Zum Beispiel würde DDT, sofern es in Finnland ausgebracht würde, im Mittel nur ein Mal aus der Atmosphäre deponiert, während es, wenn in der Türkei ausgebracht, nach Re-emission ein zweites Mal eingetragen würde.
Poremski macht darauf aufmerksam, dass ein Screening-Modell immer Ergebnisse auf der konservativen Seite liefern sollte. Bei Abweichungen muss man diese genau untersuchen.

Gerhard Lammel
Max-Planck-Institut für Meteorologie und Universität Hamburg,
Meteorologisches Institut
Globale Modellierung von Transport und Verteilung von Umweltchemikalien
Email: lammel@dkrz.de
URL: http://www.mi.uni-hamburg.de/experimentelle_meteorologie/SVOC/field3_mi.html
URL: http://www.mi.uni-hamburg.de/experimentelle_meteorologie/SVOC/field3_mi.html

Lammel berichtet über Transport und Verteilung von schwer abbaubaren mittelflüchtigen Stoffen anhand eines komplexen Multimediakompartimentmodells, das auf einem globalen Zirkulationsmodell für die Atmosphäre, ECHAM, basiert und gleichfalls Aussagen zu Persistenz und Ferntransportpotenzial ermöglicht.

Die Transportprozesse in der Atmosphäre, die Austauschprozesse mit dem Ozean, den Böden und der Vegetation (jeweils als eine Deckschicht repräsentiert) und die Emissionen sind dynamisch parameterisiert. Durch die Georeferenzierung und die realistische Abbildung von atmosphärischen Transporten ist eine globale Expositionsanalyse möglich, welche die Realitätsnähe bisheriger Ansätze weit übertrifft. Die Effekte von Zeitpunkt, geographischem Ort und Art der Einbringung von Stoffen in die Umwelt können untersucht werden. Aussagen zu den Stoffrisiko-relevanten Eigenschaften Persistenz und Ferntransportpotential können auf der Basis geeigneter Maße gemacht werden und z.T. bislang nicht zugängliche Dimensionen dieser Eigenschaften erschlossen werden. Im Prinzip kann das Verhalten von Stoffen aller Art simuliert werden – sofern hinreichendes Wissen über die Stoffeinbringung in die Umwelt vorhanden ist. Diese Einschränkung betrifft voraussichtlich viele Stoffe mit mittlerer Gesamtverweildauer (einige Monate bis ein Jahr). Dagegen können die geographischen und zeitlichen Einbringungsmuster wichtiger Pestizide auf der Basis von Ausbringungsempfehlungen und Anbauflächenverteilungen abgeschätzt werden. Die Rechnungen sind jedoch sehr aufwendig, sodass insbesondere hinsichtlich Stoffen längerer Verweildauern Praktikabilitätsgrenzen gesetzt sind.

Die Untersuchung zweier global wichtiger Pestizide mittlerer Gesamtverweildauer und erheblicher Wasserlöslichkeit, Atrazin und Methylparathion, hat gezeigt, dass mittelflüchtige Stoffe realitätsnah untersucht werden können (Lammel et al., 2001). Abbau und Transport

unterliegen erheblichen saisonalen Schwankungen. Bei Methylparathion wird festgestellt, dass die Eingangsdatenunsicherheit erheblich ist, dass Ferntransport keineswegs ausgeschlossen werden kann. Untersuchungen zum Einfluss von Ort (Länge und Breite), Zeit (Jahres-, Tageszeit) und Art (Rezeptormedium) der Einbringung in die Umwelt lassen erwarten, dass die geographischen und Kompartimentverteilungen generell stark von diesen Parametern beeinflusst werden.

Literatur

Lammel G., Feichter J., Leip A. (2001): Long-range transport and global distribution of semivolatile organic compounds: A case study on two modern agrochemicals, Report Max-Planck-Institut für Meteorologie Nr. 324, Hamburg, 2001, 44 S.

Burkhard Wagner
Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 2.2 "Exposition von Stoffen"
Datenbedarf für die Nutzung vom Multimediamodellen zur Bestimmung von Persistenz und Ferntransportpotential
Email: burkhard.wagner@uba.de

Die folgenden Stoff- und Umweltdaten werden benötigt, um mit dem Screening-Modell ELPOS (Environmental Long-range Transport and Persistence of Organic Substances) die beiden Kriterien „Gesamtpersistenz“ (auch Umweltpersistenz genannt) und „Ferntransportpotenzial“ zu bestimmen.

Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften

- Stoffidentität (Name, Strukturformel)
- Molekulargewicht [g/mol]
- Schmelzpunkt [°C]
- Dampfdruck [Pa]
- Wasserlöslichkeit [mg/L]
- Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient [--]
- Alternativ: Luft/Wasser Verteilungskoeffizient Kaw und Adsoptionskoeffizient Koc.

Mediale Abbaudaten

- Halbwertszeit des Abbaus in der Atmosphäre (OH-Radikale, Fotolyse) [d]
- Halbwertszeit des Abbaus im Wasser (biologischer Abbau, Hydrolyse) [d]
- Halbwertszeit des biologischen Abbaus im Boden [d]
- Halbwertszeit des biologischen Abbaus im Sediment [d]
- Halbwertszeit des biologischen Abbaus in und auf der Pflanze (biologisch, Fotoabbau auf der Pflanze) [d], wenn das Vegetationsmodul einbezogen wird.

Kritische Umweltdaten, die das Umweltmodell bestimmen.

- Umwelttemperatur: 12 °C für Mitteleuropa
- Maße des Umweltausschnittes der Kompartimente: Atmosphäre, Wasser, Boden, Sediment, Pflanze [m³]: wie EUSES, Mischungshöhe in der Atmosphäre: 1000 m
- Windgeschwindigkeit: 4 m/s
- Wassertransportgeschwindigkeit [m/s]: 0,013 m/s
- Regenmenge pro Jahr [mm/a]: Wahl zwischen gemäßigtem oder trockenem Klima

- Verteilung: Junge Modell mit Aerosoloberfläche [cm²/cm³]: 1,5 10^{-4} cm²/cm³ oder
- Verteilung nach drei Löslichkeiten-Modell (Harner, Bidleman 1998)
- Geschwindigkeit der gasförmigen Deposition [mm/s]: 0,01 mm/s
- Das Kompartiment „Vegetation“ kann ein- und ausgeschaltet werden.

Die Sensitivitätsanalyse in ELPOS für das Ferntransportpotenzial ergab je nach Dampfdruck (volatil – semivolatil) die folgenden kritischen Abhängigkeiten.

- Temperatur
- Windgeschwindigkeit
- Dampfdruck
- Mischungshöhe in der Atmosphäre
- Wasserlöslichkeit
- Regenmenge pro Jahr (gemäßigtes oder arides Klima)
- Halbwertszeit in der Luft.

Für Pflanzenschutzmittel sind die meisten Daten, außer foto-oxidativer Abbau und Abbau in und auf Pflanzen vorhanden. Für Industriechemikalien wird der biologische Abbau im Wasser qualitativ angegeben werden. Daraus müssen Halbwertszeiten abgeleitet werden, wie dies im Technical Guidance Document der EU (S. 283f) angegeben ist. Nicht leicht abbaubar bedeutet dann eine unendlich große Halbwertszeit. Die Qualität der PC-Daten bestimmt die prozentuale Verteilung des Stoffes in den Umweltmedien (Level III Modell). Sehr geringe Dampfdrücke können jetzt bis 10^{-10} Pa gemessen werden [Gückel et al. 1973; Kröhl et al. 1998]. Eine ungelöste Frage ist, ob die mit dem Programm AOPWIN (Syracuse Research Corporation) aus der Struktur berechneten foto-oxidativen Abbauraten verlässliche Werte für mittelflüchtige Stoffe liefern und ob sie wegen der Ad- oder Absorption der mittelflüchtigen Stoffe am/im Aerosol der Umweltrealität entsprechen (siehe Vorträge Zetzsch und Mikosch sowie Atkinson et al., 1999, Franklin et al., 2000).

Literatur

Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.-U., Seiber, J.N., de Voogt, P., Transformation of pesticides in the atmosphere. A state of the art. *Water Air Soil Pollut*, **115,** 219-243 (1999).

Franklin J., R. Atkinson, P.H.Howard, J.J. Orlando, C. Seigneur, T.J. Wallington und C. Zetzsch, Quantitative determination of persistence in air. In: *Criteria for Persistence and Long-Range Transport of Chemicals in the Environment (ed. G. Klecka et al.)*, Workshop-Proceedings, SETAC Press, Pensacola, FL (USA), 2000.

AOPWIN: Atmospheric Oxidation Program. HP Howard, Syracuse Research Corporation, Syracuse NY. http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitedl.htm ; http://www.syrres.com

Gückel W; Synnatschke G, Rittig FR, A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection, *Pestic. Sci.*, **4**, 137-147 (1973).

Kröhl T, Kästel R, König W, Köhle H, Parg A, Method for determining the vapour pressure of active ingredients used in crop protection. Part V: Thermogravimetry combined with solid phase micro extraction (SPME), *Pestic. Sci.*; **53**, 300-310 (1998).

Walter Klöpffer
Gesellschaft für Consulting und Analytik im Umweltbereich (C.A.U. GmbH), Dreieich

Bewertung von Literaturdaten

Email: w.kloepffer@cau-online.de
URL: http://www.cau-online.de

Die quantitative Umwelt-Expositionsabschätzung erfordert Daten, die bei Altstoffen meist der Literatur entnommen werden. Dabei treten Probleme der Verfügbarkeit, Transparenz und Qualität auf, die lange Zeit nicht ernst genommen wurden. Die benötigten Daten kann man grob in solche Daten einteilen, welche die Verteilung in den Umweltmedien beschreiben und in solche, die den Abbau charakterisieren [1-3]. Zur ersten Gruppe gehören:

Daten zur Verteilung

- Dampfdruck p [Pa]
- Wasserlöslichkeit S [mg/L], [mol/L]
- Henry-Koeffizient H [-], H´ [Pa m^3/mol]
- Adsorptionskoeffizient (bezogen auf org. C) K_{oc} [L/kg]
- n Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient K_{ow} [-]
- Biokonzentrationsfaktor BCF [-]
- Dissoziationskonstante, meist als pK_a

Zur zweiten Gruppe gehören:

Daten zum Abbau

- Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse f(pH) $k_{hydr} = k_A [H^+] + k_B [OH^-] + k_N$ [s^{-1}]
- Geschwindigkeitskonstante des Bioabbaus k_{bio} [s^{-1}]
- Quantenausbeute der direkten photochemischen Transformation in Wasser Φ [-] (+ UV-Absorptionsspektrum zur Berechnung von $k_{h\nu}$ [s^{-1}])
- Geschwindigkeitskonstante des Abbaus im Boden (meist als Halbwertszeit DT_{50} [d])
- Geschwindigkeitskonstante des abiotischen Abbaus in der Gasphase $k_{air} = k_{OH} [OH] + k_{NO3} [NO_3] + k_{O3} [O_3] + k_{h\nu}$ [s^{-1}]
- Quantenausbeute der direkten Phototransformation in der Gasphase Φ [-] (+ UV-Absorptionsspektrum zur Berechnung von $k_{h\nu}$ [s^{-1}])
- Geschwindigkeitskonstante des Abbaus im adsorbierten Zustand k_{ads} ($p < 0{,}01$ Pa).

Wie man aus der Aufstellung erkennt, werden meist Verteilungskoeffizienten, Sättigungskonzentrationen bzw. -drucke und Geschwindigkeitskonstanten benötigt.

Häufige Probleme

Die häufigsten Probleme, die bei der Auswahl von Literaturdaten auftreten, sind:

- es gibt keine oder keine öffentlich zugänglichen Daten[14]
- es gibt nur Schätzwerte
- es gibt viele Daten, aber unterschiedlicher Qualität

[14] Die Daten aus dem Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln und dem Anmeldeverfahren von Industriechemikalien sind meist (noch) nicht öffentlich zugänglich.

- Daten in unsinnigen Einheiten ("% Abbau" ohne Zeitangabe oder Rahmenbedingungen)
- Fehlen von Angaben zur Temperaturabhängigkeit
- die zitierte Quelle ist "graue" Literatur
- die verfügbaren Primärdaten sind nicht oder nur bedingt zur Umrechnung in die benötigten Daten geeignet (besonders bei Bioabbau in Gewässern).

Für eine Reihe von Daten gibt es noch keine normierten Messverfahren [3], was eine weitere Quelle von Unsicherheiten darstellt.

Im Bereich des abiotischen Abbaus in der Atmosphäre, der bei diesem Fachgespräch im Mittelpunkt des Interesses steht, bietet sich ein heterogenes Bild.

Abiotischer Abbau in der Atmosphäre

1. Für die bimolekularen OH-Geschwindigkeitskonstanten **flüchtiger Verbindungen** gibt es zahlreiche Messwerte, viele auch mit Angaben zur Temperaturabhängigkeit und Monographien mit kritischer Auswertung und empfohlenen Werten (z.B. [4])
2. Die NO_3-Reaktion flüchtiger Substanzen ist relativ gut untersucht und dokumentiert.
3. Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten der O_3-Reaktion sind meist in älteren Arbeiten zu finden.
4. Quantenausbeuten der direkten Phototransformation sind nur für wenige Substanzklassen verfügbar (flüchtige Ketone und Aldehyde).
5. Daten zum abiotischen Abbau der SOC sind sehr selten.
6. Der abiotische Abbau von SOC im adsorbierten Zustand wurde nur von wenigen Substanzen an Modellaerosolen untersucht [5-7]; daneben gibt es ältere Arbeiten zum Abbau von SOC an Flugaschen, Ruß etc. [2].

ABIOTIKx Übersicht

Am Battelle Institut wurde 1989-91 im Auftrag von VCI und UBA eine Datenbank "ABIOTIKx" erstellt [8], welche die bis dahin bekannten Daten zum abiotischen Abbau organischer Verbindungen in der Gasphase zusammenfasst. Die erfassten und kritisch gesichteten Daten sind die Geschwindigkeitskonstanten und Quantenausbeuten k_{OH}, k_{NO3}, k_{O3} und Φ. Einzelne zusätzliche Angaben zu k_{OOH}, k_{Cl}, k_O und k_{hv} sind ebenfalls in der Datenbank enthalten, sie wurden aber nicht systematisch gesucht. Die Datenbank enthält Angaben zu ca. 550 Substanzen. Seit 1991 sind etwa 200 neue Arbeiten in der Literatur erschienen.

Es wurde nach folgenden Leitlinien vorgegangen, die ggf. auch für andere Umweltdatensammlungen relevant sind:

ABIOTIKx Leitlinien

- Nur ein Wert pro Reaktionskonstante (mit Qualitätshinweisen, wie "empfohlener Wert", "Mittelwert", "Einzelwert", "geschätzter Wert")
- Bei Mittelwerten Angabe der Einzelwerte im Kommentarteil
- Angaben zur Temperatur- und Druckabhängigkeit im Kommentarteil
- vollständige Literaturangaben zu allen Werten im Literaturteil
- genaue Bezeichnung der Substanzen einschließlich CAS Nummer
- Benutzerfreundlichkeit durch Menü, mehrere Suchfunktionen etc.
- Betriebshandbuch.

Als ein Problem hat sich die Wahl der Basis-Software erwiesen (Dbase III+, Ashton- Tate), die zwar für die Aufgabe hervorragend geeignet ist, aber nur unter dem Betriebssystem DOS läuft. DOS ist bereits heute bei einzelnen Versionen von Windows nicht mehr verfügbar, ein Ende ist absehbar. Außerdem sind nach dem Besitzerwechsel bereits bei Dbase IV Schwierigkeiten mit ABIOTIKx berichtet worden.

Nach Abschluss der Arbeiten wurden 1993/94 auf Anregung von B.O. Wagner (damals UNEP, Genf) die in ABIOTIKx enthaltenen Daten in das Umwelt-Informationssystem IRPTC[15] [9] eingespeist. Dabei leistete das Fachinformationszentrum (FIZ) Chemie GmbH, Berlin, wertvolle Hilfe.

Eine Aktualisierung von ABIOTIKx müsste mindestens folgende Punkte umfassen:

ABIOTIKx Aktualisierung

1. Überführung in eine Windows-gängige Datenbanksoftware, z.B. Access (Microsoft Office); dabei sollte die Benutzerfreundlichkeit erhalten bleiben
2. Ergänzung der Daten flüchtiger Verbindungen (in den 90er Jahren dürften ca. 200 neue Substanzen vermessen und worden sein; dazu kommen die Aktualisierungen bereits früher gemessener Daten)
3. Aufnahme von SOC-spezifischen[16] Daten, insbesondere der Abbau im adsorbierten Zustand.

Eine offene Frage ist, ob zum abiotischen Abbau in der Tröpfchenphase (Wolken- und Nebeltröpfchen) genügend Daten vorhanden sind, dass sich deren Einbeziehung lohnte.

Literatur

[1] Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. (1993): Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, New York.

[2] Klöpffer, W. (1996): Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Grundlagen. Reihe angewandter Umweltschutz. ecomed, Landsberg/Lech.

[3] Klöpffer, W. (1996): Environmental Hazard Assessment of Chemicals and Products. Part VII. A Critical Survey of Exposure Data Requirements and Testing Methods. Chemosphere **33,** 1101-1117.

[4] Atkinson, R. (1989): Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph **1**, American Institute of Physics, New York.

[5] Zetzsch, C. (1991): Photochemischer Abbau in Aerosolen. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **3** (3) 59-64.

[6] Palm, W.U.; Elend, M.; Krüger, H.U.; Zetzsch, C. (1997): OH radical reactivity of airborne terbutyazine adsorbed on inert aerosol. Environ. Sci. Technol. **31**(12), 3389-3396.

[7] Palm, W.U.; Elend, M.; Krüger, H.U.; Zetzsch, C. (1999): Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-born pesticide: Reaction of OH with Pyrifenox (an oxime-ether), adsorbed on SiO_2. Chemosphere **38** (6) 1241-1252.

[15] IRPTC = International Register of Potentially Toxic Chemicals, eine Stoffdatenbank von UNEP Chemicals, Genf; http://www.chem.unep.ch/irptc/default.htm

[16] SOC = semivolatile organic chemicals (mittelflüchtige Verbindungen)

[8] Klöpffer, W.; Daniel, B. (1991): Reaktionskonstanten zum abiotischen Abbau von organischen Chemikalien. (Datenbank ABIOTIKx), Umweltbundesamt Berlin (Hrsg.) UBA Texte 51/91.
[9] Wagner, B.O. (1998): Das neue Chemikalienprogramm von UNEP Chemicals. UWSF- Z. Umweltchem. Ökotox. **10** (4) 245-253.

Diskussion

Steinhäuser fragt nach der Behandlung stabiler Metabolite und ionischer Verbindungen. Wir brauchen eigentlich die Mineralisierung. Wir nehmen aber in nullter Näherung den Primärabbau an. Wir müssten eigentlich die Abbauketten kennen, d.h. die Zwischenprodukte bis zum vollständigen Abbau

Welche Abbauraten bestimmen die Persistenz? Bei hinreichender Mobilität der Stoffe alle: Wir benötigen zunächst die Abbauraten in den Kompartimenten, in denen sich der Stoff im Gleichgewichtszustand hauptsächlich aufhält. Das kann durch eine Level-II-Rechnung festgestellt werden, d.h. über die Umweltverteilung kann die Strategie festgelegt werden, welche Abbauraten die Gesamtpersistenz im wesentlichen bestimmen. Anschließend müssen die Abbauraten mit den Anteilen der Stoffe in den jeweiligen Kompartimenten gewichtet werden.

Hellpointner fragt nach dem Beitrag der Stauberosion aus Stoffaustrag vom Boden. Das ist durch Monitoringdaten von Dioxinen in Industriegebieten bekannt. Im allgemeinen ist der Einfluss gering. Pflanzen und Wald haben einen viel größeren Einfluss auf die Aufnahme von POPs aus der Luft. Die Hälfte der POPs landet in Waldgebieten.
Van de Meent macht auf die Unsicherheit der Eingangsdaten aufmerksam. Sie bestimmen das Ranking.

IV. Fotoabbau persistenter Verbindungen in Laborexperimenten

Einführung

Wagner stellt das gegenwärtige Konzept der UBA-Forschungsförderung für Laborexperimente vor. Generell stellen sowohl der Gasphasenabbau von persistenten Verbindungen sowie der partikelgebundene Abbau vordringlich wichtige Bereiche für Laborexperimente dar, die zur Modellierung der Persistenz und wesentlich des Ferntransportes von gering flüchtigen Stoffen benötigt werden. Dieser Forschungsbedarf lässt sich jedoch mit den gegenwärtigen Ressourcen des UBA keinesfalls abdecken. Die beiden gegenwärtig im UFOPLAN geförderten Vorhaben wurden vom ersten POP-Fachgespräch am 16. Februar 2000 empfohlen [Wagner 2000]. Sie sind auf den Themenbereich des partikelgebundenen Fotoabbaus fokussiert. Beide Vorhaben sind zueinander komplementär. Mit Hilfe von Großkammerexperimenten sowie einem einfachen Screening-Verfahren zur Untersuchung von Filterproben wird diese Thematik zur Zeit in Hannover bearbeitet (C. Zetzsch, Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung). Der Ansatz der Universität Osnabrück (E. Rühl, Fachbereich Physik) hat das Ziel, mit einem neuen Messverfahren diese Prozesse an gespeicherten Einzelpartikeln zu untersuchen. Ziel beider Forschungen ist es, eine Methode zu entwickeln, mit der die partikelgebundene Fototransformation mit OH-Radikalen gemessen werden kann.

Daneben ist das Umweltbundesamt an einer Zusammenfassung des Wissens und der experimentellen Daten zur direkten Fotolyse interessiert. Dazu wird Palm (Universität Lüneburg, Institut für Ökologie und Umweltchemie) vortragen.

Literatur

Wagner BO, Ergebnisbericht des ersten UBA POP-Fachgespräches, Umweltbundesamt, Berlin, 22. März 2000 (siehe S. 5 dieses Berichtes).

Cornelius Zetzsch
Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, Hannover
Ergebnisse aus Screening-Verfahren und Kammerexperimenten (UFOPLAN 200 67 406/03)
Email: zetzsch@ita.fhg.de

Zetzsch stellt seinen neuen Ansatz vor. Ausgehend von langjährigen Erfahrungen zum OH-induzierten Abbau von partikelgebundenen Pflanzenschutzmitteln und Umweltchemikalien, die mit einer großvolumigen Smogkammer erzielt wurden, sollen nunmehr gezielte Vereinfachungen erfolgen. In der Smogkammer waren verschiedene synthetische, wenn auch umweltrelevante Substrate untersucht worden, mit dem Ergebnis, dass diese Träger (SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3) keinen Einfluss auf die Abbaukinetik von Monolagen der zu untersuchenden Spezies im aerosolgetragenen Zustand haben. Allerdings bewirkte ein realistischer Träger (Flugasche eines Kohlekraftwerks) eine Verlangsamung des Abbaus, möglicherweise aufgrund von Porosität des Trägermaterials oder Mehrschichten-Bedeckung mit der Substanz, s. Abb. 1.

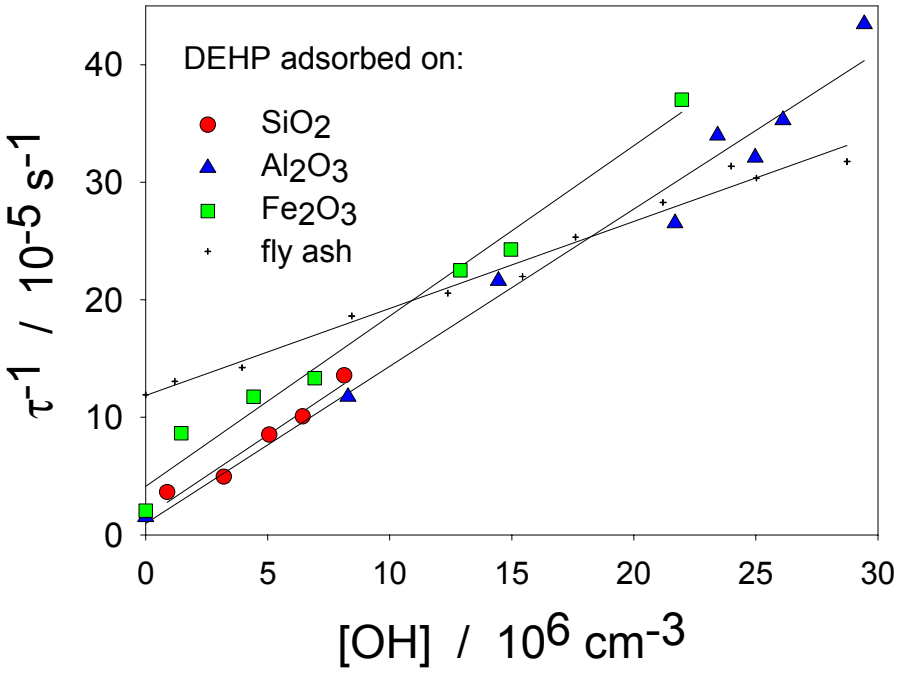


Abb. 1: Geschwindigkeitskonstante des Verbrauchs von Di-(2-ethylhexyl-)phthalat nach erster Ordnung in aerosolgetragenem Zustand an verschiedenen Trägermaterialien in Abhängigkeit von der OH-Konzentration (Behnke et al., 1987b). Die Träger SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 ergeben aus der Steigung übereinstimmende OH-Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung von $k_{OH} = (1,4\pm0,3) * 10^{-11} cm^3 s^{-1}$, während Flugasche sowohl einen größeren Abdampfverlust (Achsenabschnitt) als auch eine signifikant niedrigere Geschwindigkeitskonstante ergibt.

Im Screening-Verfahren werden Aerosol-Filterproben, die wiederum Monolagen der zu untersuchenden Substanzen auf inerten Nanopartikeln enthalten, über definierte Zeiträume in einem wesentlich kleineren Reaktionsgefäß OH-Radikalen ausgesetzt. Der fortschreitende indirekte Photoabbau wird nachfolgend mit Hilfe der Gaschromatographie quantitativ bestimmt, so dass reaktionskinetische Resultate erhalten werden. Dieser Ansatz könnte künftig als einfaches Screening-Verfahren genutzt werden, wodurch man auf aufwendige Kammer-Experimente verzichten könnte. Die Expositionsdauer kann beliebig ausgedehnt werden und ermöglicht somit auch die Untersuchung persistenter Stoffe. Vorexperimente haben gezeigt, dass die Experimente, trotz erzielter Erfolge (ein Pflanzenschutzmittel wurde im Auftrag der Industrie mit diesem Screening-Verfahren geprüft), immer noch anspruchsvoll sind und zahlreiche Fehlermöglichkeiten ausgeschaltet werden müssen, damit zuverlässige Resultate erzielt werden. Wesentlich ist hierbei eine intensive und konstante OH-Quelle. Es wurden verschiedene Quellen getestet, von denen die Erzeugung der OH-Radikale aus der Reaktion von Ozon mit Hydrazin besonders effizient ist. Die bisherigen Ergebnisse zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zwar unabhängig von den verwendeten OH-Quellen sind, aber der Wirkungsgrad von OH in den Filterproben geringer als in frei schwebenden Aerosolpartikeln ist. Die absolute Konzentration der OH-Radikale wird durch Messung der Abbaukinetik von Referenzstoffen bestimmt (z. B. Di-(2-ethylhexyl)phthalat, Terbuthylazin (TBA) an den Partikeln, Alkane wie Butan und Dimethylbutan oder Toluol in

der Gasphase). Inerte Standards dienen zur internen Kalibration, wofür sich auch die POPs Mirex und Hexachlorbenzol eignen. Abb. 2 zeigt vorläufige Messungen mit der Filterexpositionsmethode, die aufgrund der um den Faktor 50 kleineren OH-Geschwindigkeitskonstanten auf einen OH-Wirkungsgrad von nur 2% der Gasphasenkonzentration in den Filterproben hinweisen.

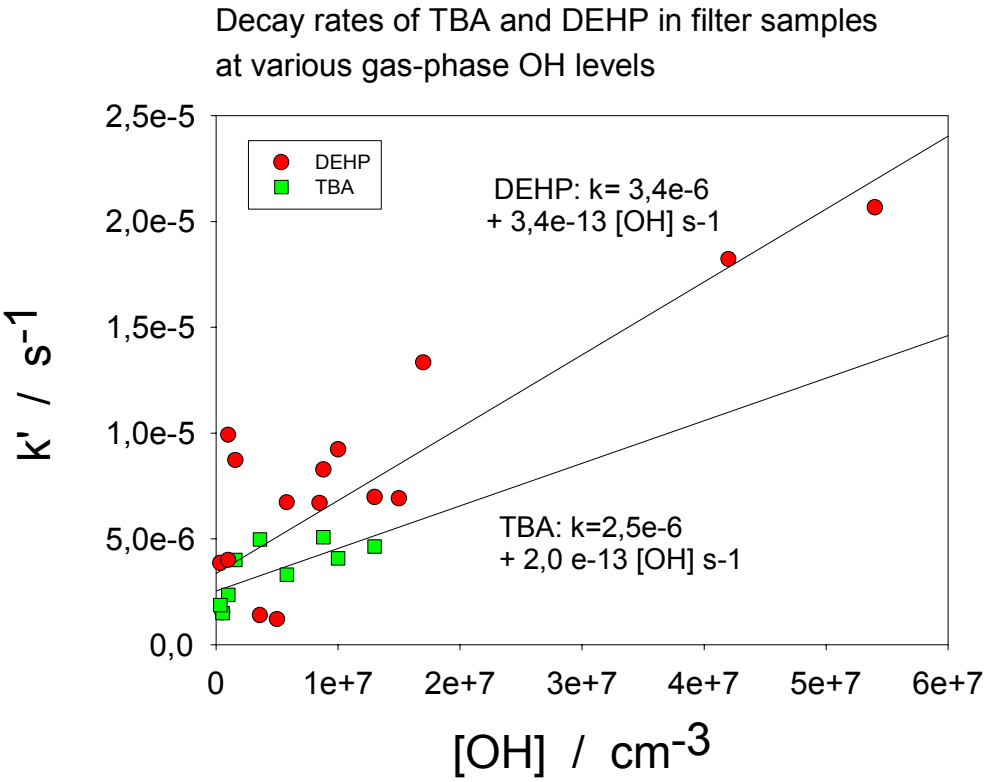


Abb. 2: Verbrauch der Referenzstoffe DEHP und Terbuthylazin (TBA) in exponierten Aerosol-Filterproben bei unterschiedlichen OH-Konzentrationen der Gasphase. Die im Vergleich zu TBA höhere OH-Reaktivität von DEHP wird zwar im Verhältnis richtig wiedergegeben (Hinweis auf eine brauchbare Relativmethode), beide Absolutwerte sind allerdings um einen Faktor 50 zu gering.

Die bisherigen Arbeiten zeigten, dass die Experimente bei niedrigen OH-Konzentrationen durch Abdampfen der zu untersuchenden Substanzen über lange Zeiträume erschwert werden. Daher ist eine Kühlung des Reaktionsgefäßes wünschenswert und im Aufbau begriffen. Dennoch konnte bereits der OH-induzierte Abbau verschiedener gering flüchtiger Substanzen (DEHP, Lindan, α-HCH, p,p'-DDT) untersucht werden. Damit ist eine Unterscheidung der OH-induzierten Abbaugeschwindigkeit relativ zu den Kalibrationssubstanzen durch Anwendung des neuen, vereinfachten Verfahrens bestimmbar. Weitergehende Verbesserungen des Ansatzes sind jedoch notwendig. Diese werden u. a. in Verbindung mit Studien zum Abbau und zu den Abbauprodukten von DDT erfolgen. Präzisionbestimmungen der OH-Reaktivität weiterer Referenzstoffe mit der Smogkammer analog zu Terbuthylazin (s. Abb. 3) sind für die Screening-Methode erforderlich. Die Forschung wird fortgesetzt.

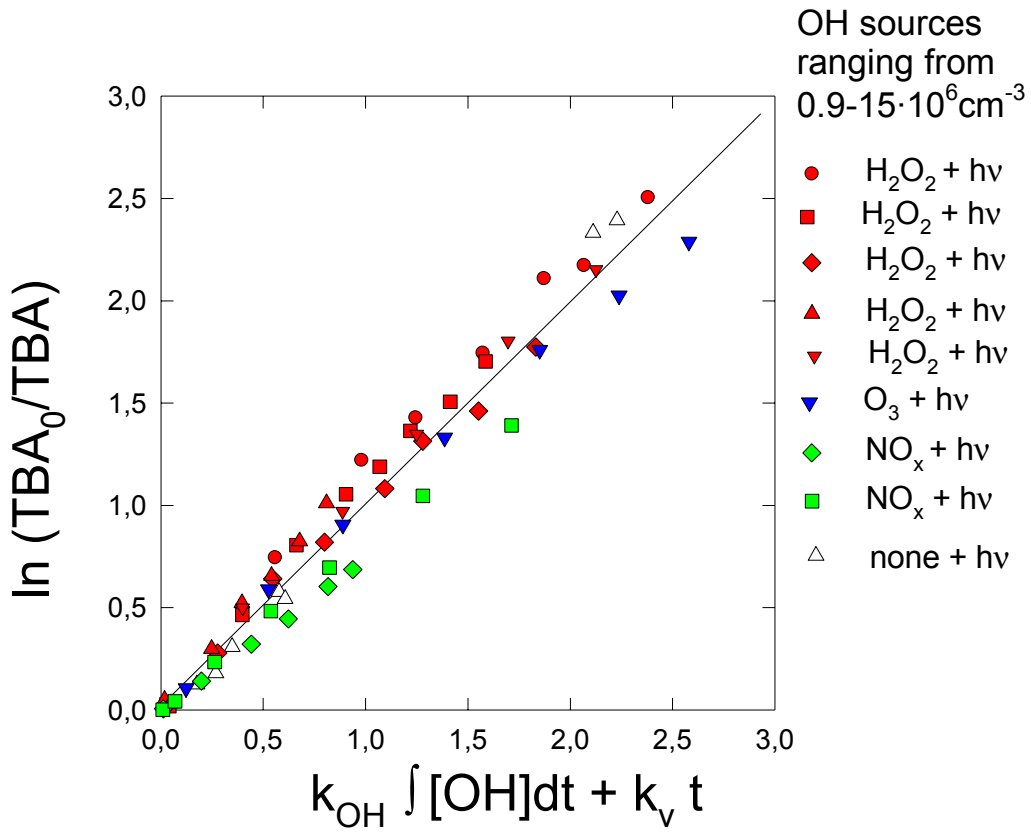


Abb. 3: Verlust von Terbuthylazin (TBA) nach 1. Ordnung in Abhängigkeit von der OH-Exposition beschichteter Aerosolproben unter Zugrundelegung eines Abdampfverlusts von $k_v = 1{,}9 * 10^{-5}\ s^{-1}$. Die Meßreihen mit unterschiedlichsten OH-Quellen (Palm et al., 1997) ergeben eine übereinstimmende OH-Geschwindigkeitskonstante von $k_{OH} = (1{,}1 \pm 0{,}2) * 10^{-11}\ cm^3 s^{-1}$.

Die nachfolgende Diskussion konzentrierte sich auf die zentralen Problemfelder der Laborexperimente im Vergleich zu Umwelt-Aerosolen. Hierzu gehören:

- Wand- und Abdampfverluste im Laufe der Reaktionen;
- der quantitative Nachweis der OH-Konzentration in den Filterproben;
- die Partikelgrößenabhängigkeit und die Struktur des Substrats (z.B. Porosität von Flugaschen und Ruß) sowie dessen Eigenschaften (Lösungsmitteleigenschaft, OH-Reaktivität der Matrix).
- Ebenso wurde der Vergleich der experimentellen Daten mit den berechneten Werten aus AOPWIN (mittlerweile als Freeware erhältlich) thematisiert. Zetzsch wies darauf hin, dass nur auf der Grundlage aussagekräftiger Laborstudien die Qualität von Interpolationsverfahren zur Bestimmung von Abbaukonstanten verbessert werden kann. Damit wurden bereits in der Vergangenheit einzelne Parameter angepasst, mit denen auftretende Diskrepanzen zwischen Laborexperiment und Modell verringert wurden. Da AOPWIN immer wieder angepasst wird, wenn neuere Abbaudaten vorliegen, ist dieses Programm nicht sicher, was Aussagen über den Abbau größerer Moleküle und von Stoffen mit neuen sterischen Eigenschaften und funktionellen Gruppen betrifft.

Freeware

Die QSAR-Software von Syracuse Research Corporation wurde an die U.S. EPA verkauft, die sie nun über das INTERNRET als Freeware anbietet:
http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitedl.htm

Literatur

Behnke W, F. Nolting, und C. Zetzsch (1986). The heterogeneous reaction of di-(2-ethylhexyl)-phthalate, adsorbed on SiO_2 aerosol, with OH radicals originating from a photosmog, in: *Aerosols - Formation and Reactivity*, Proc. 2nd Internat. Aerosol Conf., Berlin, pp. 879-881, Pergamon, Oxford.

Behnke, W., F. Nolting und C. Zetzsch (1987a). An aerosol smog chamber for testing abiotic degradation of compounds with low volatility, in: *Pesticide Science and Biotechnology* (eds. R. Greenhalgh, T.R. Roberts), pp. 401-401, Blackwell, Oxford.

Behnke, W., F. Nolting und C. Zetzsch (1987b). The atmospheric fate of di-(2-ethylhexyl)-phthalate, adsorbed on various metal oxide model aerosols and on coal fly ash, *J. Aerosol Sci.* **18**, 850-853.

Behnke, W., W. Holländer, W. Koch, F. Nolting und C. Zetzsch (1988). A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols. *Atmos. Environ.* **22**, 853-856.

Behnke W. und C. Zetzsch (1989). Prüfung von Lindan auf abiotischen Abbau in aerosolgetragenem Zustand, Schlussbericht zum F&E-Vertrag, I 4.6 – 93110/6 mit dem Umweltbundesamt, Fraunhofer Institut, Hannover.

Palm, W.-U., M. Elend, H.-U. Krüger und C. Zetzsch (1997). OH-radical reactivity of airborne terbutylazine adsorbed on inert aerosol, *Env. Sci. Technol.* **31**, 3389-3396.

Palm, W.-U., M. Millet und C. Zetzsch (1998). OH-radical reactivity of pesticides adsorbed on aerosol materials: first results of experiments with filter samples, *Ecotox. Environ. Safety* **41**, 36-43.

Palm, W.-U., M. Elend, H.-U. Krüger und C. Zetzsch (1999). Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: Reaction of OH with pyrifenox (an oxime-ether), adsorbed on SiO_2, *Chemosphere* **38**, 1241-1252.

Zetzsch, C. (1991a). Experimental simulation of the influence of aerosols on atmospheric chemistry, *Pollution Atmosphérique*, **33S**, 89-105.

Zetzsch, C. (1991b). Photochemischer Abbau in Aerosolphasen, UWSF – *Z. Umweltchem. Ökotox.* **3**,59-64.

W. Mikosch. MC. Schürmann, T. Mitschke, B. Berge, R. Flesch, J. Plenge, M. Klusmann und E. Rühl
Fachbereich Physik, Experimental- und Umweltphysik, Universität Osnabrück
Indirekter Photoabbau persitenter Verbindungen in Laborexperimenten: Experimente an Einzelpartikeln (UFOPLAN 200 67 406/02)

Email: Wolfgang.Mikosch@uos.de ; ruehl@physik.uni-osnabrueck.de
URL: http://www.physik.uni-osnabrueck.de/umwelt

Das Forschungsvorhaben der Universität Osnabrück wurde von W. Mikosch vorgestellt. Hierzu gehört zunächst das experimentelle Konzept dieses alternativen Ansatzes zum o. g. Screening-Verfahren. Berührungsfrei gespeicherte Einzelpartikel werden über beliebig lange Zeiträume unter definierten Bedingungen der umgebenden Atmosphäre gespeichert. Die Vorteile dieses Ansatzes liegen u. a. in der hohen Genauigkeit in der Massenbestimmung der

Partikel, der Vermeidung jeglicher Substratkontakte sowie lange Speicher- und Reaktionszeiten und in der Anwendbarkeit von *in situ*-Analyseverfahren, mit denen sich der Reaktionsfortschritt verfolgen lässt. Das Testsystem lässt sich kühlen und erwärmen. Ebenso wurden die Testsysteme in enger Absprache mit dem o. g. Projekt von Zetzsch ausgewählt, so dass eine Vergleichbarkeit der beiden Ansätze möglich ist. Die Einzelpartikel werden zunächst mit den zu untersuchenden Substanzen beschichtet, damit nachfolgend die OH-induzierte Kinetik untersucht werden kann. Alternativ lassen sich auch die zu untersuchenden gering volatilen Substanzen während der Speicherung auf dem Substrat deponieren. Zur *in situ*-Bestimmung der chemischen Veränderungen dient zunächst die Raman-Spektroskopie. Alternative spektroskopische Nachweismethoden können ebenso eingesetzt werden (z. B. Fourier-Transform-Spektroskopie). Es wird über den Fortschritt beim Aufbau des Experimentes, apparative Verbesserungen zur Fallengeometrie sowie erste erfolgreiche Testexperimente unter Nutzung der Raman-Spektroskopie berichtet. Im Fall von Lindan konnten substratspezifische Veränderungen im Bereich der CH-Valenzschwingung gefunden werden, die sich als Veränderungen in der molekularen Konformation des Adsorbats interpretieren lassen. Erste Ergebnisse an Testsystemen zu reaktionskinetischen Messungen von Monolagen gering volatiler Spezies mit der umgebenden Gasphase werden vorgestellt (Ozonolyse von Fumarsäure). Ebenso wird über den Aufbau von geeigneten OH-Quellen berichtet. Das Verfahren soll weiter optimiert werden, damit es für eine zweite Projektphase für reaktionskinetische Experimente an POPs und Pflanzenschutzmittel zur Verfügung steht.

Die Diskussion war vor allem auf gezielte Nachfragen zu den folgenden Themenbereichen gerichtet:

- Bedeutung von Wandeffekten in Fallenexperimenten;
- Größe und Eigenschaften der untersuchbaren Partikel;
- Kontrolle von Abdampfverlusten während der Experimente und temperaturabhängige Experimente;
- gleichzeitige Analyse des Abbaus der partikelgebundenen Substanzen und der umgebenden Gasphase;
- Lageregelung der Partikel in der Falle.

Wolf-Ulrich Palm
Universität Lüneburg, Institut für Ökologie und Umweltchemie
Fotolyseexperimente in Lösung
Email: palm@uni-lueneburg.de
URL:http://www.uni-lueneburg.de/fb4/institut/oekchem/uchemie
URL:http://www.uni-lueneburg.de/fb4/institut/oekchem/uchemie/palm/ubapops901/index.htm

Der abiotische Abbau organischer Verbindungen in Oberflächengewässern und Wolkentröpfchen/wasserhaltigen Aerosolen wird neben der Hydrolyse durch das Sonnenlicht initiiert. Für die chemische Reaktion nach Absorption des Sonnenlichts hat sich der Begriff Fotolyse oder direkte Fotolyse etabliert, während die Reaktion mit reaktiven Spezies (z.B. mit OH-Radikalen) als indirekte Fotolyse bezeichnet wird. Im Gegensatz zur Gasphase besitzt der in Lösung vorhandene Lösungsmittelkäfig einen erheblichen Einfluss auf photochemisch initiierte Reaktionen, schematisch dargestellt in der Abb. 1.

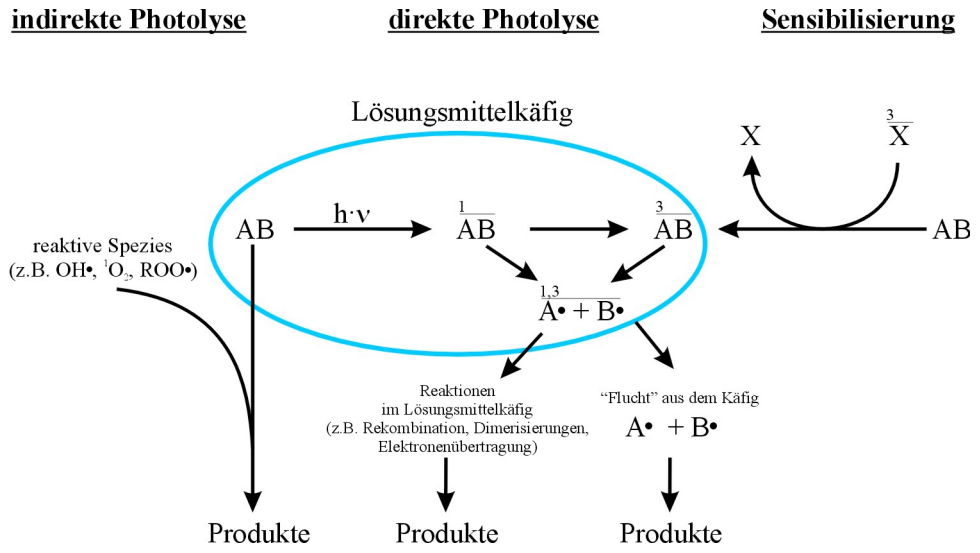


Abb. 1: Schematische Darstellung photochemisch induzierter Reaktionen in Lösung

Im Vortrag werden grundlegende experimentelle Aufbauten, Parameter und Probleme in der Bestimmung der Quantenausbeute als zentrale Größe zur Beurteilung der direkten Photolyse in wässriger Lösung im besonderen von Pflanzenschutzmitteln und von POPs vorgestellt.

Quantenausbeuten werden praktisch ausschließlich im Laboratorium ermittelt. Die dafür verwendeten Apparaturen können in zwei Gruppen eingeteilt werden: für (meist) polychromatische Bestrahlungen wird die sogenannte Karussellapparatur, für monochromatische Bestrahlungen der klassische Aufbau bestehend aus Lichtquelle und Monochromator auf einer optischen Bank verwendet. Karussellapparaturen besitzen den großen Vorteil einer gleichzeitigen Bestrahlung vieler Proben mit meist im Vergleich zur monochromatischen Bestrahlung höheren Lichtintensitäten (dies liefert kürzere Bestrahlungszeiten). Im Gegensatz zur monochromatischen Bestrahlung werden jedoch in einer polychromatischen Bestrahlung immer über den verwendeten Wellenlängenbereich gemittelte Quantenausbeuten erhalten. Absolute Lichtintensitäten müssen für beide Aufbauten mit hoher Genauigkeit bekannt sein. Ein Vergleich der aus gemessenen, relativen Lichtintensitäten und aktinometrischen Messungen ermittelten wellenlängenabhängigen, absoluten Lichtintensitäten einer Xenonlampe mit einem typischen Sonnenspektrum (Juni, Mitteleuropa) ist in der Abb. 2 dargestellt.

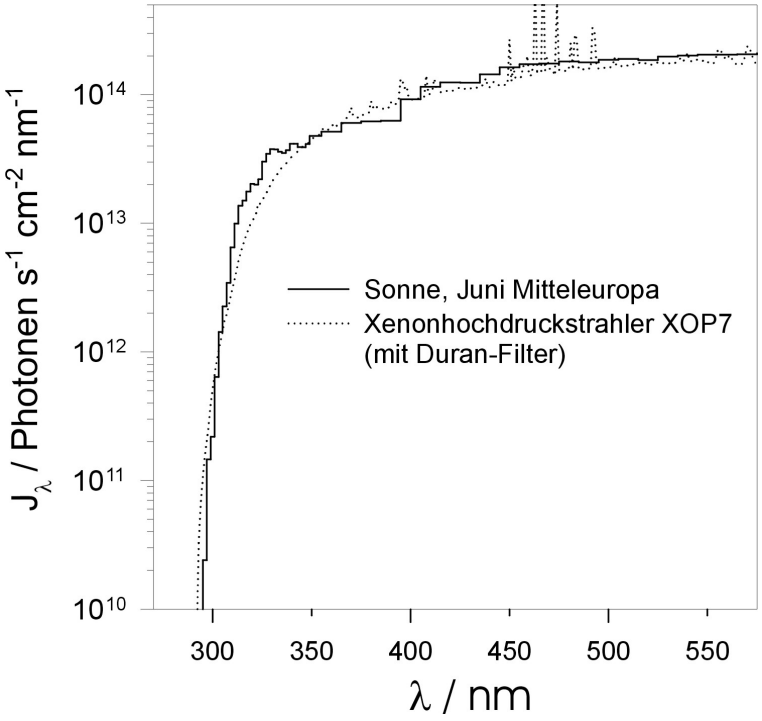


Abb. 2: Intensitäten einer Xenon-Lampe im Vergleich zur Sonnenintensität (Daten der Sonnenintensitäten nach Frank und Klöpffer, 1988).

Pflanzenschutzmittel zeigen in Abhängigkeit von der Struktur sehr stark variierende UV-Spektren, einige Beispiele sind in der Abb. 3 dargestellt. UV-Spektren sind prinzipiell abhängig vom Lösungsmittel und vom pH-Wert, und UV-Spektren von Triazinderivaten und Nitrophenolen werden beispielhaft vorgestellt. Weiterhin werden die Probleme in der Berechnung der Quantenausbeute unter Zugrundelegung nur schlecht charakterisierter UV-Spekten (z.B. aufgrund der geringen Löslichkeit in Wasser) diskutiert.

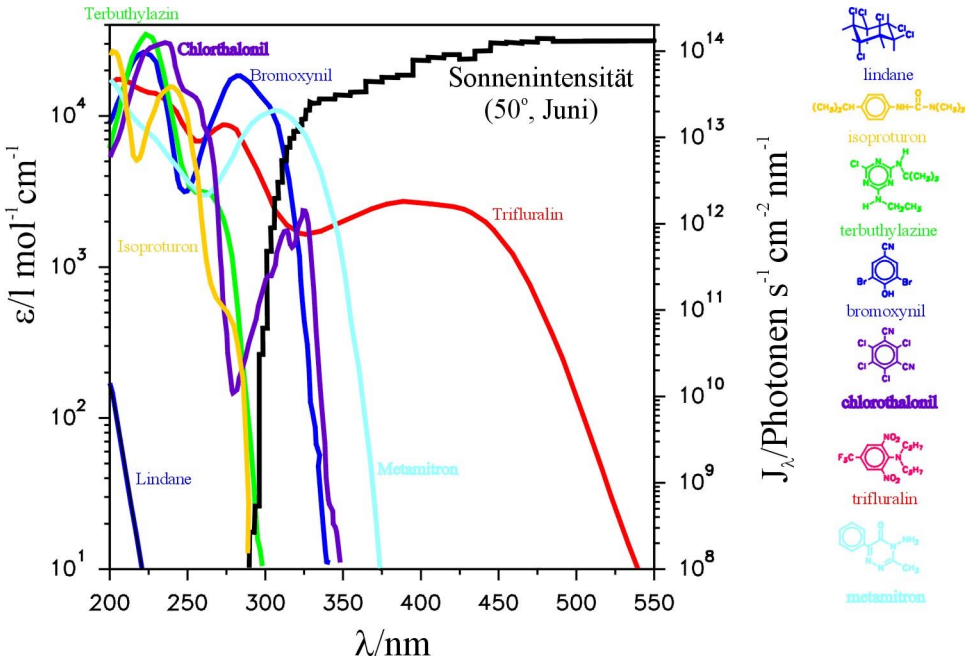


Abb. 3: UV-Spektren typischer Pflanzenschutzmittel in Lösung (Daten der Sonnenintensitäten nach Frank und Klöpffer, 1988).

Die Kinetik einer Fotolyse kann neben den klassischen chromatographischen Methoden (GC bzw. HPLC) auch anhand zeitaufgelöster UV-Spektren analysiert werden. Uniforme Fotoreaktionen und Folgereaktionen ausgewählter Pflanzenschutzmittel und die daraus folgenden Aussagen zur Fotolyse der gebildeten Produkte werden diskutiert (Beispiele s. Abb. 4).

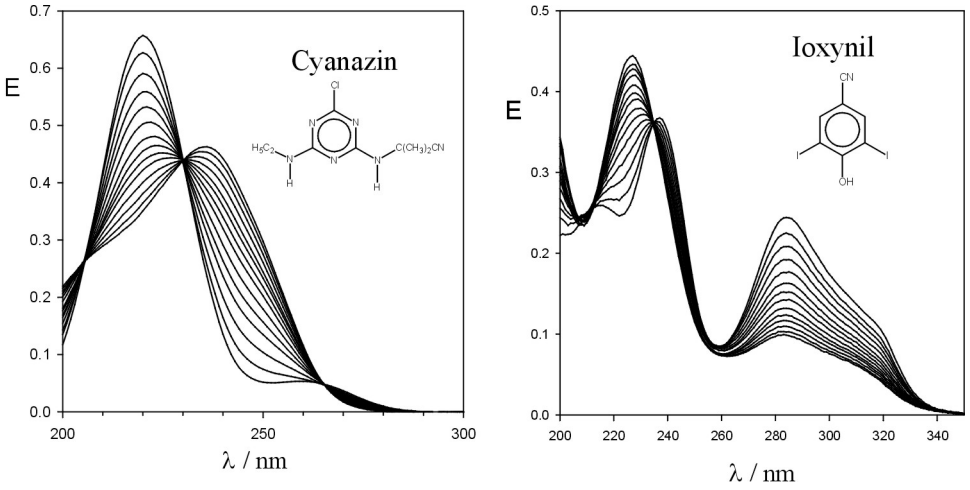


Abb. 4: Zeitaufgelöste UV-Spektren von Cyanazin (unveröffentlicht) und Ioxynil (Millet, Palm und Zetzsch 1998) im Laufe einer polychromatischen Bestrahlung. Bestrahlungszeiten liegen jeweils im Bereich von Stunden.

Die Übertragbarkeit der im Labor gemessenen Quantenausbeuten und UV-Spektren auf Umweltbedingungen wird anhand eines Tagesganges einer im Sonnenlicht gemessenen Fotolyse von Metamitron (Palm, Millet und Zetzsch 1997) und der entsprechend aus einem einfachen Modell ermittelten Geschwindigkeitskonstante vorgestellt.

Neben den als Beispiel beigefügten Bestimmungen von Quantenausbeuten einiger organischer Substanzen (vor allem von Pflanzenschutzmitteln) werden im Vortrag Quantenausbeuten und Halbwertszeiten von POPs diskutiert (s. Tab. 1). Die z.T. geringen Halbwertszeiten (auch bedingt durch hohe Quantenausbeuten) einiger POPs stehen im Widerspruch zur diskutierten Persistenz dieser Verbindungen. Mögliche Erklärungen dieser Diskrepanz und die Diskussion existierender Wissenslücken schließen den Vortrag ab.

Tab. 1: Quantenausbeuten und berichtete Halbwertszeiten einiger POPs

Substanz	**Quantenausbeute**	**Halbwertszeit (Sonne)**	**Strahlungsbedingungen, Lösungsmittel, Literatur**
Al drin	---	6,8 d	ARS Datenbank
Dieldrin	---	5,6 d	ARS Datenbank
Dieldrin	---	20,7 d	Hexan, Jamaica Singh et al. 1991
p,p'-DDE	---	12,5 d	ARS Datenbank
p,p'-DDE	0,3	0,94 d	Wasser, Sommer, 40° Breite Zepp 1977
p,p'-DDE	0,3	6,1 d	Wasser, Winter, 40° Breite Zepp 1977
Endosulfan	---	40,3 d	Hexan. Jamaica

			Singh et al. 1991
Endosulfan	---	32,6 d	dto.
Lindan	---		Keine Absorption der Sonnen-Intensität
Pentachlorphenol	0,014	1	Wasser, Sommer, 40° Breite Zepp 1991
TCDD	0,0022	2,1 d	Wasser/CH_3CN, Sommer, 40° Breite Zepp 1991
TCDD	0,049	2 h	Hexan, Sommer, 40° Breite Zepp 1991
Pyren	0,0022	0,68 h	Wasser, Sommer, 40° Breite Zepp 1991
Pyren	0,0001	15 h	Hexan, Sommer, 40° Breite Zepp 1991

Palm schließt mit folgenden Problemen der Labormessungen für die Aussage der Fotolyse in der Umwelt.

- Allgemein fehlt eine systematische Zusammenfassung der vorhandenen Labordaten bzw. Datenlücken
- Quantenausbeuten (im besonderen für polychromatische Bestrahlungen) sind unsicher. Die Wellenlängenabhängigkeit ist im Regelfall nicht bekannt.
- Quantitative Messungen im Labor liegen nur bei Raumtemperatur vor und erfolgen wegen geringer Wasserlöslichkeit überwiegend in reinen Lösungsmitteln.
- UV-Spektren sind häufig in wässrigen Milieu unsicher (geringe Löslichkeit)
- Einfluss der Adsorption bzw. des ad- und absorbierten Anteils sind unbekannt.
- Einfluss natürlicher Inhaltstoffe im Wasser auf die Fotochemie sind praktisch nicht bekannt.
- Halbwertszeiten werden sehr häufig für maximale Sonneneinstrahlung (um 12 Uhr mittags) und für die Oberflächenschichten berechnet bzw. angegeben.

Literatur

ARS Pesticide Properties Database (last update May 1999) USDA Agricultural Research Service. http://wizard.arsusda.gov/acsl/listall.html

HGO Becker (Ed.). Einführung in die Photochemie. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1991.

G von Bünau und T Wolff, Photochmie, VCH, Weinheim, 1987.

WM Draper. Determination of wavelength-averaged, near UV quantum yields for environmental chemicals. *Chemosphere*, **14**, 1195-1203 (1985).

R Frank und W Klöpffer. Ermittlung von Strahlungsdaten und Entwicklung eines Programms zur Abschätzung der abiotischen Transformation von Chemikalien in natürlichen Gewässern. Forschungsbericht 106 020 46 (Umweltchemikalien) Umweltbundesamt, Berlin, Batelle-Institut e.V., Frankfurt 1985.

R Frank und W Klöpffer. Spectral solar photon irradiation in Central Europe and the adjacent North Sea. *Chemosphere*, **17**, 985 (1988).

PAE Gal, E Chamarro und S Esplugas. Photochemical degradation of parathion in aqueous solution. *Wat. Res.* **26**, 911-915 (1992).

DP Hessler, V. Gorenflo und FH Frimmel. Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solution by UV and UV/H_2O_2 – influence of pH and herbicide concentration. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **21**, 209-214 (1993).

R Hüskes und W-U Palm. Fate of Airborne Pesticides: Photochemical transformation of chlorothalonil and lindane. In: K. Becker (Hrsg.), *Joint EC/EUROTRAC/GDCh Workshop LACTOZ-/HALIPP, Tropospheric Oxidation Mechanisms, September 20-22, 1994,* Leipzig, European Commission EUR 16171 EN, Luxemburg 1995.

W Klöpffer. Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. Ecomed, Landsberg 1996.

A Leifer. The kinetics of environmental aquatic photochemsity. American Chemical Society, 1988.

M Mansour; E Feichts und P Meallier. Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium. *Toxicol. Environ. Chem.*, **20-21**, 139 (1989).

M Millet, W-U Palm und C Zetzsch. Abiotic degradation of halobenzonitriles – investigation of the photolysis in solution. *Ecotox. Environ. Safety*, **41**, 44-50 (1998).

M Millet, W-U Palm und C Zetzsch. Investigation of the photochemistry of urea herbicides (Chlorotoluron and Isoproturon) and quantum yields using polychromatic irradiation. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 3389-3396 (1998).

K Nick, HF Schöler, G Mark, T Söylemez, MS Akhlaq, H-P Schuchmann und C von Sonntag. Degradation of some triazine herbicides by UV radiation such as used in the UV disinfection of drinking water. *J Water SRT – Aqua*, **41**, 82-87 (1992).

W-U Palm und C Zetzsch. Investigation of photochemistry and quantum yields of triazines using polychromatic irradiation and UV-spectroscopy as analytical tool. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **65**, 313-329 (1996).

W-U Palm, M Millet und C Zetzsch. Photochemical reactions of metamitron. *Chemosphere*, **35**, 1117-1130 (1997).

W-U Palm, W Behnke und C Zetzsch. Light induced reactions of nitrophenols – a possible sink in the atmosphere? In: KH Becker und G Angeletti (Hrsg.), *Chemical mechanisms of atmospheric processes – Air pollution research report 67*, S. 377-382. EU DGXII, Brussels 1999.

AAM Roof. Aquatic photochemistry. In: O. Hutzinger (Hrsg.), The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 2, Part B (Reactions and Processes, S. 43. Springer, Berlin 1982.

PCI Saborit. Estudi de la fotodescomposicio de l'acid 4-chloro-2-metifenoxyiacetic (MCPA). *Bull. Soc. Cat. Cien.*, **7**, 147-165 (1986).

RP Schwarzenbach, PM Gschwend und DM Imboden, Environmental Organic Chemstry. Wiley, New York, 1993.

NC Singh, TP Dassgupta, EV Roberts und A Masingh. Dynamics of pesticides in tropical conditions. 1. Kinetic studies of volatilization, hydrolysis, and photolysis of dieldrin and α- and β-endosulfan. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 575 (1991).

J Soley, M Vincente, P Clapes und S Esplugas. Kinetic study of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid photodegradation. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25** 645 (1986).

E Tace, J de Laat und M Dore. Photodégradation de l'atrazine en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. *J. Fr. Hydrol.*, **23**, 233-249 (1992).

NJ Turro. Modern Molecular Photochemistry. Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978.

RG Zepp, NL Wolfe, JA Gordon und GL Baughman. Dynamics of 2,4-D esters in surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, **9** 1144 (1975).

RG Zepp, NL Wolfe, LV Azarraga, RH Cox und CW Pape. Photochemical transformation of DDT and metoxychlor degradation products, DDE and DMDE, by sunlight. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **6**, 305 (1977).

RG Zepp. Experimental approaches to environmental photochemistry. In: The handbook of Environmental Chemistry. Springer-Verlag, Berlin 1982.

RG Zepp. Photochemical fate of agrochemicals in natural waters. In: H Frehse (Hrsg.), *Proc. 7th Int. Congr. Pestic. Chem.*, S. 329. VCH, Weinheim 1991.

Diskussion

Die Diskussion zielte zunächst auf Fotoprozesse in Gewässern, die einerseits durch Reflexion und Trübung, andererseits durch Photosensibilisierung und Radikalbildung gegenüber den Laborbedingungen beeinflusst werden. Ebenso spielen möglicherweise Verunreinigungen des Wassers unter Laborbedingungen eine Rolle, da die POPs nur in geringem Maße wasserlöslich sind. Dagegen tritt im Labor kein mikrobieller Abbau auf, der evtl. auch durch Einwirkung von Fotonen begrenzt wird. Ebenso wurde darauf hingewiesen, dass umfangreiches experimentelles Material sowie Daten aus dem Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln im UBA vorliegen, die einer geeigneten Aufarbeitung und Aktualisierung bedürfen. Produktspezifische Quantenausbeuten sowie wellenlängenabhängige Experimente unter Berücksichtigung des Vergleiches gelöster und adsorbierter Stoffe scheinen wünschenswerte Daten zum quantitativen Verständnis des Fotoabbaus von POPs in Lösung zu sein.

Ralph Kühne und Gerrit Schüürmann
UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle
Sektion Chemische Ökotoxikologie, Leipzig
Die Auswahl von Stoffen zur Analyse des Abbauverhaltens mit Hilfe chemometrischer Methoden

Email: rk@uoe.ufz.de ; gs@uoe.ufz.de

Diese Analyse wurde auf dem ersten Fachgespräch (16. Februar 2000) vorgeschlagen, um Stoffe mit möglichst unterschiedlichen Eigenschaften für die experimentelle Untersuchung zum Abbauverhalten in der Luft auszuwählen. Die Ausgangsmenge umfasste 66 Pflanzenschutzmitteln mit Stoffdaten aus dem Zulassungsverfahren des UBA und 180 Industriechemikalien (sog. Wania-Daten) mit Stoffdaten aus den Handbüchern von Mackay et al. Nach der Konsistenzprüfung der Daten, Vergleich mit Daten aus anderen Datenbanken und mit Rechenverfahren verblieben 236 Stoffe.

Zu der Gesamtzahl von 236 Stoffen lagen je 7 Parameter vor. Drei „Löslichkeiten“

- Löslichkeit in Oktanol log O (berechnet aus Kow und Sw)
- Löslichkeit in Wasser log W (entspricht Sw)
- „Löslichkeit“ in Luft log A (berechnet aus Kaw und Sw)

- und die nach der Junge-Formel aus dem Dampfdruck berechnete Verteilung zwischen Gasphase und Partikel bei 25 °C;

und drei Abbaudaten

- Halbwertszeiten des Abbaus im Wasser (experimentell)
- Halbwertszeiten des Abbaus im Boden (experimentell)
- Halbwertszeiten des Abbaus in der Luft (AOP-Berechnungen).

Ein Stoff (Fluvalinate) lag mit seiner extrem niedrigen Henrykonstante weit außerhalb des Datenbereiches; er wurde daher aus der Analyse entfernt. Mit den restlichen 235 Stoffen wurde eine Faktoren- und eine Clusteranalyse durchgeführt. Die Clusterung in 2, 3, 6 oder 7 Cluster ist sinnvoll. Das Dreier-Cluster wird wie folgt beschrieben. Für die Abbauversuche

werden 9 Stoffe vorgeschlagen, in Klammern sind jeweils gleichwertige Alternativen genannt. Dabei wurde mit Hilfe der Ergebnisse der Faktoranalyse jeder Cluster noch einmal in drei Untergruppen geteilt.

Ergebnisse der Stoffauswahl mittels chemometrischer Methode

Cluster 1 (i.a. vorwiegend in Luft/Wasser, größere Persistenz, Abbau in allen Kompartimenten, mittlere Wasserlöslichkeit):

(a) 2,7-DiCDD (2,3-DiCDD),
(b) PCB-128 (PCB-77),
(c) 2,3,5,6-Tetrachlorphenol (2,3,4,5-Tetrachlorophenol);

Cluster 2 (i.a. Anreicherung in Partikeln und Boden, kleinere Wasserlöslichkeit):

(d) Benomyl (Pyrazophos),
(e) Benzo[a]pyren (Benzo[ghi]perylen),
(f) PCB-206 (PCB-209);

Cluster 3 (i.a. vorwiegend in Wasser/Luft, geringere Persistenz, Abbau hauptsächlich in Luft, größere Wasserlöslichkeit):

(g) Simazin (Linuron),
(h) m-Xylen (o-Xylen),
(i) Phosphamidon (Dicofol).

Zusätzlich vorgeschlagen wird Biphenyl (oder 4-Chlorphenyl-phenyl-ether).

Alternative Vorgehensweise der Stoffauswahl: Verteilung zwischen Wasser, Oktanol (=Boden) und Luft

Die hier vorgestellte multivariate Datenanalyse behandelt Verteilungsprozesse und Abbauprozesse simultan. Im Gegensatz dazu wird von Gouin *et al* [1] vorgeschlagen, zunächst anhand der physiko-chemischen Verteilungskoeffizienten zu beurteilen, ob der jeweilige Stoff (im Gleichgewicht) hauptsächlich im Wasser, im Oktanol-Kompartiment (= Boden und Sediment) oder in der Luft anzutreffen sein wird. Es sollen dann nur die für das entsprechende Kompartiment relevanten Abbauprozesse berücksichtigt werden.

Zu diesem Zweck werden die logarithmischen Verteilungskoeffizienten Luft/Wasser gegen die logarithmischen Verteilungskoeffizienten Oktanol/Wasser aufgetragen. Die damit ebenfalls eindeutig bestimmten logarithmischen Verteilungskoeffizienten Oktanol/Luft sind Diagonalen in einer solchen Auftragung. Mit Hilfe eines einfachen Fugazitätsmodells werden die Eigenschaftsbereiche ermittelt, in denen Substanzen zu mehr als 90% in nur einem Kompartiment anzutreffen sind.

Abb. 1 zeigt eine modifizierte Form einer solchen Darstellung in Form eines Dreiecks-Diagramms. Die Achsen der drei logarithmischen Verteilungskoeffizienten sind in Winkeln von 60° angeordnet. Das ist möglich, weil die drei Koeffizienten nicht voneinander unabhängig sind, sondern über $\log K_{AW} = - \log K_{OA} - \log K_{OW}$ (A = Luft, O = Oktanol, W = Wasser) zusammenhängen. Zum besseren Verständnis der Graphik sind Hilfslinien für bestimmte Variablenwerte eingezeichnet.

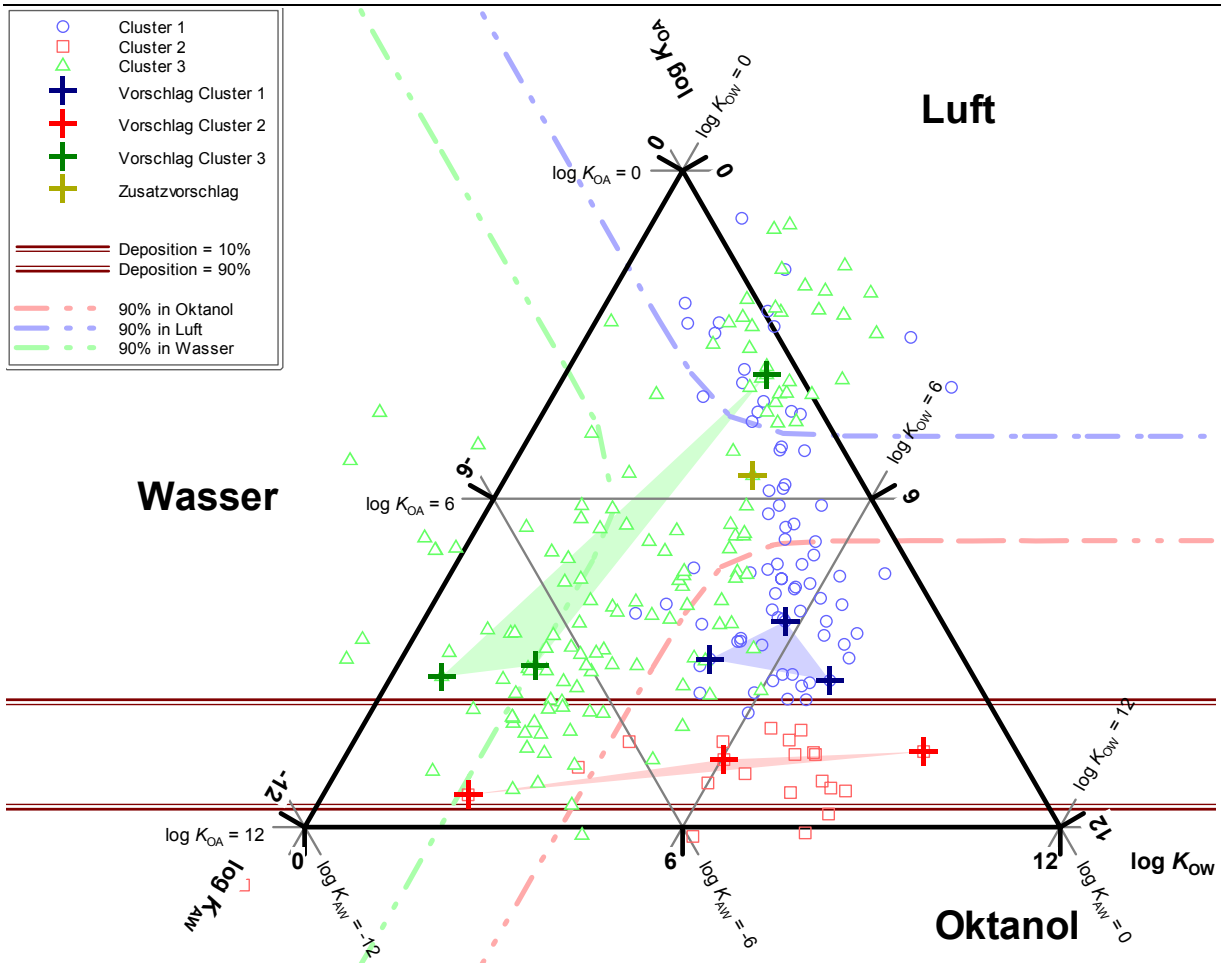


Abb. 1: Dreiecksdiagramm der logarithmischen Verteilungskoeffizienten Wasser/Oktanol, Oktanol/Luft und Luft/Wasser mit Kennzeichnung der vorgeschlagenen Stoffe. Bereiche außerhalb der gekrümmten Linien bedeuten Anreicherung im jeweiligen Kompartiment > 90%. Die roten Doppellinien zeigen den Bereich für 10%-90% Anreicherung auf Partikeln innerhalb des Luft-Kompartimentes.

Die 90%-Kurven für die Verteilung in den drei Kompartimenten wurden entsprechend des einfachen Gleichgewichts-Fugazitätsmodells in [1] errechnet.

Diese Methode berücksichtigt allerdings weder die Verteilung Luft/Partikel noch die Advektion und ist somit auch nicht für die Beurteilung des Potentials für die Deposition in entfernten Gebieten geeignet. Deshalb wurden noch weitere Größen bestimmt:

Die Verteilung zwischen Luft und Partikeln wurde aus dem Verteilungskoeffizienten Oktanol/Luft errechnet. Die dazu benötigte Korrelation zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem Dampfdruck wurde aus den vorliegenden Datensätzen abgeschätzt. Die Kurven für 90% in Luft (Φ = 0.1) und 90% auf den Partikeln (Φ = 0.9) wurden zusätzlich in Abb. 1 eingetragen.

Das Potential für die Deposition in entfernten Gebieten wurde entsprechend einem Vorschlag von *Di Toro [2]* aus den Verteilungskoeffizienten Luft/Wasser und Oktanol/Wasser abgeschätzt. Abb. 2 enthält entsprechende Kurven für 10% Deposition und 90% Deposition.

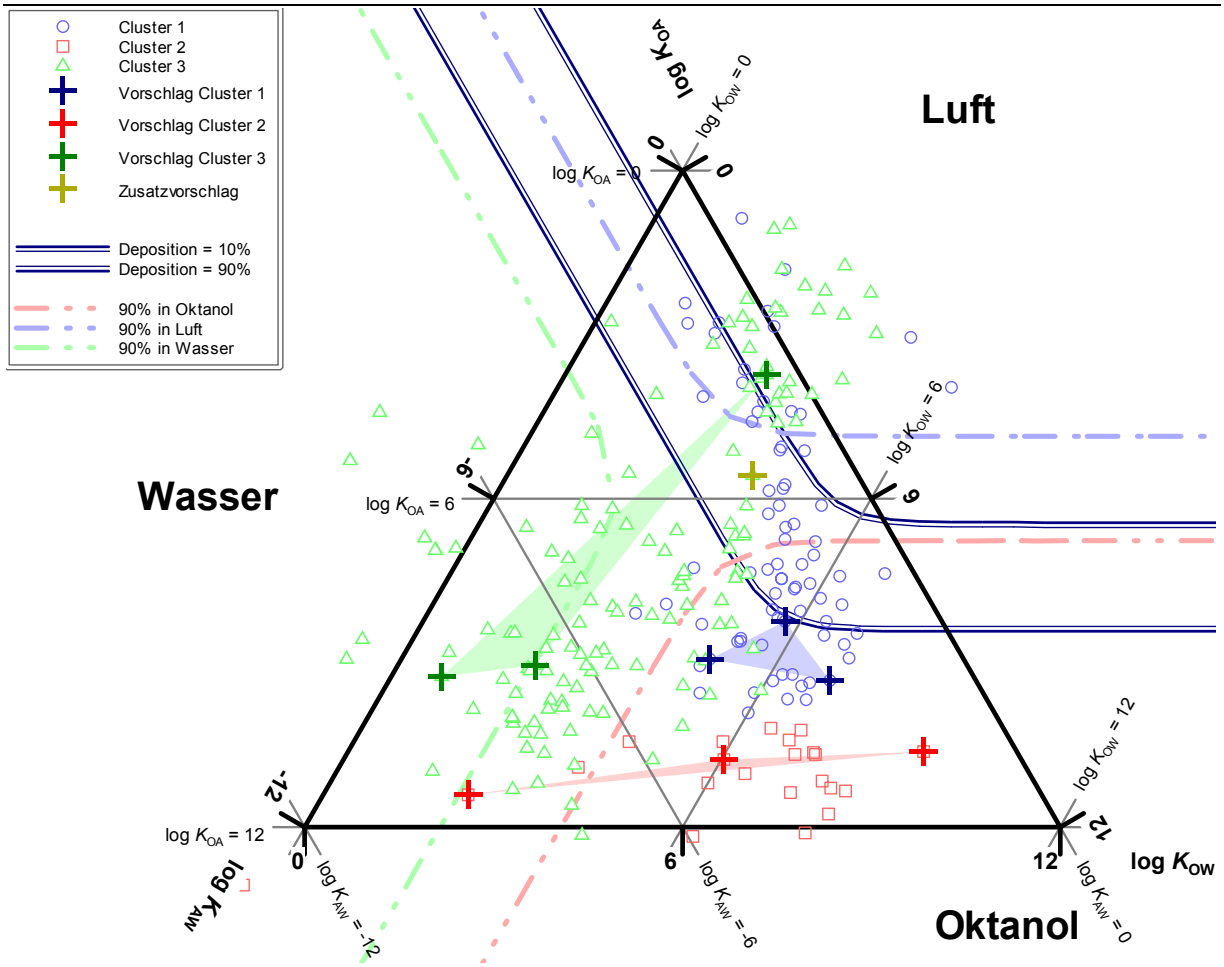


Abb. 2: Dreiecksdiagramm der logarithmischen Verteilungskoeffizienten Wasser/Oktanol, Oktanol/Luft und Luft/Wasser mit Kennzeichnung der vorgeschlagenen Stoffe. Bereiche außerhalb der gekrümmten Linien bedeuten Anreicherung im jeweiligen Kompartiment > 90%. Die blauen Doppellinien zeigen den Bereich für 10%-90% Deposition in entfernten Regionen nach [2].

Insgesamt zeigen die beiden Abbildungen, dass der Bereich der Verteilungskoeffizienten von den vorgeschlagenen Stoffen gut erfasst wird. Allerdings fällt auf, dass keiner dieser Stoffe den kleinen Stoffdatenbereich vertritt, in dem gleichmäßige Verteilung zwischen allen Kompartimenten und partielle Deposition in entfernten Regionen zu erwarten ist. In diesem Bereich verläuft auch die Grenze zwischen Cluster 1 und Cluster 3. Aus diesen Überlegungen folgt der oben genannte Zusatzvorschlag.

Literatur

[1] Gouin T, Mackay D, Webster E, Wania F (2000) Screening Chemicals for Persistence in the Environment. *Environ. Sci. Technol.*, **34,** 881-884.

[2] Di Toro DM, Hellweger FL (1999) Long-range transport and deposition: the role of Henry's law constant. Report, sponsored by a Sector Group of the European Chemical Industry Council (CEFIC) for use by International Council of Chemical Associations (ICCA), May 27, 1999.

Diskussion

Die Diskussion begann bei Rückfragen zu den Modellen und den verwendeten Eingangsdaten. Ebenso deckte die Diskussion den Bereich ab, der eine Klassifizierung der Substanzen auf Grundlage der chemischen Intuition (‚common sense') ermöglicht. Die Vorzüge des Ansatzes im Hinblick einer Objektivierung der Auswahlkriterien wurden in diesem Zusammenhang dargestellt und belegt. Damit lassen sich u. a. gezielt Referenzsubstanzen finden, die den zu untersuchenden Parameterraum abdecken.

V. Perspektiven

Henrik Tyle, Henrik S. Larsen, Eva B. Wedebye und Jay Niemelä
Dänische Umweltbehörde, Kopenhagen
Identification of potential PBTs and vPvBs by use of QSARs
(Entwurf, Kopenhagen 4. Oktober 2001)
Email: hty@mst.dk

Tyle berichtet über einen Ansatz, der abweichend von dem traditionellen PEC/PNEC-Ansatz in den nordischen Staaten zur Bewertung der PBT-und vPvB-Eigenschaften von Stoffen ausgearbeitet worden ist (PBT = persitent, bioakkumuierend, toxisch; vPvB = very persistent, very bioaccumulative).

Die gegenwärtig in der Diskussion stehenden Kriterien für die marine Bewertung von Stoffen sind in der Tabelle wiedergegeben.

	PBT-Kriterien	vPvB-Kriterien
P	Halbwertszeit im Meerwaser: >60 d oder Halbwertszeit in Meersedimenten: >180 d	Halbwertszeit in Meer- oder Frischwasser: >60 d oder Halbwertszeit im Meer- oder Frischwassersediment: > 180 d
B	BCF > 2000	BCF > 5000
T	Chronischer NOEC < 0,01 mg/L oder CMR oder endokrine Wirkung	nicht anwendbar

Im Allgemeinen werden Stoffe ausgewählt, wenn sie alle drei Kriterien erfüllen. Jedoch wird man eine gewisse Flexibilität walten lassen, wenn ein Kriterium nicht voll erfüllt ist, aber andere weit überschritten sind, z.B. bei einem Stoff, der nicht das Persistenz, aber das Bioakkumulationskriterium erfüllt. Diese Bewertung lehnt sich an das Bewertungsschema der OSPAR-Kommission und beim UN ECE POPs-Protokoll an.

Angesichts der vielen organischen Stoffe, die auf PBT-Eigenschaften überprüft werden müssen, bietet sich eine Teststrategie an:

- zuerst Screening auf Persistenz
- dann Bestätigungsteste auf Persistenz.

Offene Fragen sind dabei, wie vorhandenen Halbwertszeiten in Bereichen und von Mikrokosmosstudien interpretiert werden sollen. Ähnliches gilt für Bioakkumulationsstudien mit verschiedenen Organismen.

Angesichts der etwa 30 000 Chemikalien, die in der EU über 1 t/a produziert werden ist eine entscheidende Frage, wie die Daten zur Bewertung dieser Stoffe beschafft werden können, denn fehlende Daten schließen ja nicht eine Gefahr aus. Das bedeutet, dass die PB-Bewertung bei fehlenden Daten mit QSAR-Methoden durchgeführt wird und die dänische Umweltbehörde war bereit, ein Diskussionspapier für das Europäische Chemikalienbüro zu schreiben.

Dieses Diskussionspapier schlägt die folgenden QSAR-Methoden zur Bestimmung der PB-Kriterien vor:

- Persistenz
  BIOWIN2-Modell und BIOWIN3-Modell [Howard et al. 1992]
  MITIDEG-Modell von Helene Loonen und Phil Howard [Tunkel et al. 2000]

- Bioakkumulation
  BCF (Syracus): Dieses Modell ist als EPIWIN-Model [Meyland et al. 1999] verfügbar.
- BCF (Cornell): Dieses Modell wird leicht verändert im Technical Guidance Document (TGD) der EU, Teil III empfohlen.

Die dänische Umweltbehörde hat die Stofflisten mit den QSAR-Daten zu verschiedenen P- und B-QSAR-Kombinationen erstellt und ist dabei, ihre Daten mit den vorhandenen experimentellen Daten aus IUCLID zu vergleichen. Dabei ist zu beachten, dass Stoffe, die sich nicht durch SMILES-Codes darstellen lassen, mit den QSAR-Methoden nicht erfasst werden können.

Das Arbeitspapier enthält Anhänge mit den oben beschriebenen QSAR-Methoden ausgewählten 66 PB-Stoffen.

Literatur

Howard PH, Boethling RS; Stiteler WM, Meylnad WM, Hueber AE, Beauman JA, Larosche ME; Predictive model for aerobic biodegradability developed from a file of evaluated biodegradation data, *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 593-603 (1992).

Meylan WM, Howard PH, Boethling RS, Aronson D, Printup H, Gouchie S; Improved method for estimating bioconcentration/bioaccumulation factor from octanol/water partition coefficient, *Environ. Toxicol. Chem.,* **18(4)**, 664-672 (1999).

Tunkel J, Howard PH, Boethling RS, Stiteler W, Loonen H; Predicting ready biodegradability in the Japanese Ministry of International Trade and Industry test, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19(10)**, 2478-2485 (2000).

Thomas Schmiegelt
BUA-Büro, Essen
Forschungsbedarf zu persistenten organischen Stoffen
Email: schmiegelt@phchem.uni-essen.de

Schmiegelt trug den Forschungsbedarf vor, den die *ad-hoc*-Arbeitsgruppe POPs des Beratergremiums für Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) ausgearbeitet hat.

Die *ad-hoc*-Arbeitsgruppe formulierte die folgenden

Forschungsziele

- Globale Raum-/Zeit-Exposition von POPs und PBT-Stoffe
- Massenbilanzierung in Multimedia-Kompartimenten
- Dynamische Transportmodellierung
- Modellvalidierung und Monitoring

und den folgenden Forschungsbedarf

- Verbesserte Bestimmung umweltrelevanter Stoffeigenschaften
- weitere Entwicklung und Validierung von Verteilungs- und Transportmodellen
- Verbesserte Analytik / verbessertes Monitoring
- Expositionsbezogene Prüfstrategien (bewertungsspezifisch)

Die wesentlichsten Schwerpunkte lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Stoffeigenschaften:

Hierbei geht es vorzugsweise um die Entwicklung neuerer oder verbesserter Methoden zur Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, die den Transport, die Persistenz und die Bioakkumulation von Stoffen bestimmen.

Als erforderlich erachtet werden möglichst gemessene und weniger abgeschätzte Daten zu Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Henry-Konstante, K_{OW}, Adsorption, Dissoziation als Funktion der Temperatur im umweltrelevanten Bereich. Solche Messungen sind bei niedrigen Werten der genannten Parameter sehr schwierig und erfordern Labors, die mit der jeweiligen Methode wie auch mit der Spurengasanalytik vertraut sind.

Erkenntnisbedarf besteht auch hinsichtlich Abbau in Luft und an Aerosolen sowie photochemischer und fotolytischer Prozesse in verschiedenen Umweltphasen. Dies betrifft insbesondere die direkte und indirekte Photolyse semivolatiler Verbindungen.

Benötigt werden ferner Geschwindigkeitskonstanten für den Bereich der limnischen und marinen Oberflächengewässer sowie für Sedimente. Hierzu zählen auch Hydrolysegeschwindigkeiten als Funktion von pH-Wert und Temperatur. Zu den vernachlässigten Bereichen gehören ferner die Vorgänge zu Aufnahme, Verteilung und Abbau in Pflanzen sowie generell die Prozesse des biologischen Abbaus und Metabolismus in verschiedenen Umweltphasen (Wasser, Böden, Sedimente). Hinsichtlich der Beurteilung der Ausgangsstoffe wurden bisher in diesem Zusammenhang Umwandlungsprodukte der POPs unvollständig betrachtet.

Expositionsmodellierung:

Einen erheblichen Einfluss auf Verhalten und Stoffverteilung von POPs haben die verschiedenen Umweltkompartimente. Weitere wesentliche Faktoren sind Aerosole und die Temperatur, deren Einfluss auf Abbau, Deposition und Transport noch nicht in vollem Umfang aufgeklärt ist.

Eine weitere Rolle spielt die räumliche Verteilung: Auf globaler Ebene interessiert, welcher Anteil einer Substanz in welcher Zeit die Emissionsregion verlässt und welcher Anteil dem Ferntransport unterliegt. Auf regionaler Ebene interessiert, welche Quellen sich wie stark auf die lokale Exposition auswirken, damit Ursachen der Exposition identifiziert und Ansätze für Maßnahmen zugeordnet werden können.

Die POPs-Konvention geht für die Spezifizierung von POP-Eigenschaften von der Möglichkeit des Einsatzes von Modellen aus, wobei sich jedoch folgende Fragen erheben:

- Wie ist der Einfluss der Temperatur und anderer variabler Umweltbedingungen auf Halbwertszeiten? Gibt es Standardbedingungen?

- Wie lassen sich medienspezifische Halbwertszeiten durch die Gesamtpersistenz als Kriterium ergänzen?
- Welche Methoden lassen sich verwenden und welche Werte in Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften sind typisch für POPs, um die räumliche Reichweite als Kriterium für den Ferntransport heranzuziehen?

Analytik / Monitoring:

Fragestellungen hierzu befassen sich mit folgenden Untersuchungsaspekten:

- lokale und regionale Aspekte, wie z.B. Feststellung des Vorkommens in Quellbereichen im Unterschied zu eintragsfernen Bereichen oder die Auswahl von Beobachtungsräumen in geographischer Abfolge (Transsekte).
- mediale Aspekte: Hier sind verschiedene Umweltmedien als Quellen und Senken zu berücksichtigen. Lipidphasen der Grenzschicht sind ebenso zu beachten wie die Anreicherung am Ende aquatischer oder terrestrischer Nahrungsketten. Zu den medialen Aspekten zählen ferner Fragen des Transports in Wasser und Luft.
- Stoffbezogene Aspekte des Vorkommens bzw. Eintrags spielen ebenfalls eine bedeutende Rolle. Hierunter fallen technische Produkte und Gemische, Wirkstoffe und ihre Nebenprodukte sowie abiotische Abbauprodukte, des weiteren sekundäre POPs als Produkte der Biotransformation.
- Als Anforderung sind zu nennen: ein systematisches Monitoring, zur Auswahl repräsentativer Beobachtungsräume die Einbeziehung der UBA-Messstationen, die Analytik im Nano- bis Picogrammbereich unter Ausschluss jedweder Kontamination bei den einzelnen Analyseschritten, in methodischer / gerätetechnischer Hinsicht zur Auftrennung der komplexen POPs die Anwendung hochauflösender Verfahren (HPLC, HRGC) bzw. zur Identifizierung ECD / MS sowie eine sinnvolle und effektive Qualitätskontrolle.

Die Forschungsvorhaben sind so aufeinander abzustimmen, dass die Daten, Modelle und Methoden zu einem validen Bewertungsinstrumentarium zusammengeführt werden können.

Diskussion zum Forschungsbedarf

Die Teilnehmer des Fachgespräches unterstützten in der darauffolgenden Diskussion die folgenden Forschungsschwerpunkte:

1. Allgemeines
    a. Schaffung von Kompetenzzentren in den Universitäten und Großforschungseinrichtungen zur Bearbeitung von Persistenz, Ferntransport und Bioakkumulation
    b. Umsetzung der Stockholm POP Konvention: sozioökonomische Faktoren

2. Emissionsmengen und -raten
    a. Bestandserfassung der Emissionsquellen
    b. Abschätzung der Emissionsraten und Emissionsmengen

   c. Freisetzung von Stoffen durch Produkte: Identifizierung von Stoffen in Produkten (Produktregister), Identifizierung der Freisetzung in Produkten der Handelskette (down-stream-uses)

3. Modellentwicklung
   a. Anwendung von generischen Multimediamodelle zur Identifizierung von PB- und POP-Stoffen
   b. Entwicklung von komplexen Multimediamodelle mit Klima- und GIS-Anbindung (GIS = geografische Informationssysteme)
   c. Absichern entscheidender Umweltparameter in Multimediamodellen, z.B. Windgeschwindigkeit, Kompartimentgrößen, Regenmengen.
   d. Vergleich und Zweckbestimmung von Modellen, Hierarchisierung von Modellen für die Screening- und der Bestätigungsphase der Risikobewertung
   e. Rolle der Pflanzen und von Waldgebieten in Multimediamodellen
   f. Stoffflussanalyse, Massenflussanalyse auf globaler Ebene

4. Verteilung zwischen Phasen
   a. besseres Verständnis der Verteilungsmechanismen, insbesondere zwischen terrestrischen Pflanzen und Atmosphäre, zwischen Gas und Aerosolpartikeln, zwischen Meerwasser und Schwebstoff (Sedimentation), zwischen Meerwasser und Luft
   b. Verteilung zwischen Gas-, Wolkentröpfchen- und Eisphase in der Atmosphäre
   c. Verflüchtigung von Pflanzenschutzmitteln von Böden und Pflanzen
   d. Rolle von Senken: Stratosphäre, Ozeane, Ozeansediment, Pflanzen

5. Verbreiterung der Datenlage, Verbesserung der Datenqualität
   a. Verbesserung der Daten zum Dampfdruck von semivolatilen Stoffen durch die Messung bis 10^{-10} Pa [Gückel et a. 1973; Kröhl et al. 1998].
   b. Erarbeitung einer Methode zur Bestimmung des foto-oxidativen Abbaus von mittelflüchtigen Stoffen, die adsorbiert ans Aerosol vorliegen [Atkinson et al., 1999, Franklin et al., 2000; OECD 2001].
   c. Erarbeitung einer Methode zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit sowie des Abbaus auf und in Pflanzen
   d. Dokumentation und Valdierung der Literaturdaten zum foto-oxidativen Abbau
   e. Dokumentation und Valdierung der Literatur- und Zulassungsdaten zur direkten Photolyse von Pflanzenschutzmitteln
   f. Rolle der Winderosion vom Boden

6. Gezieltes Monitoring
   a. Globales Monitoring von persistenten und bioakkumulierenden Risikostoffen (Auswahl und Festlegung von Messstandorten)
   b. Priorisierung von Stoffen im Monitoring, Nutzung dieser Monitoringdaten in der Modellvalidierung und zur Bestimmung von Transportreichweiten
   c. Verstärkter Dialog zwischen Modellierern, Risikobewertern und Gruppen, die Monitoringprogramme durchführen. Siehe dazu [OECD 2000].

Literatur

Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R.A., Palm, W.-U., Seiber, J.N., de Voogt, P., Transformation of pesticides in the atmosphere. A state of the art. *Water Air Soil Pollut*, **115,** 219-243 (1999).

Franklin J., R. Atkinson, P.H.Howard, J.J. Orlando, C. Seigneur, T.J. Wallington und C. Zetzsch, Quantitative determination of persistence in air. In: *Criteria for Persistence and Long-Range Transport of Chemicals in the Environment (ed. G. Klecka et al.)*, Workshop-Proceedings, SETAC Press, Pensacola, FL (USA), 2000.

Gückel W; Synnatschke G, Rittig FR, A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection, *Pestic. Sci.*, **4**, 137-147 (1973).

Kröhl T, Kästel R, König W, Köhle H, Parg A, Method for determining the vapour pressure of active ingredients used in crop protection. Part V: Thermogravimetry combined with solid phase micro extraction (SPME), *Pestic. Sci.*; **53**, 300-310 (1998).

OECD 2000
Report of the OECD Workshop on improving the Use of Monitoring Data in the Exposure Assessment of Industrial Chemicals, OECD Monograph No 18, Paris 2000: http://www.oecd.org/ehs siehe unter Publikationen, Testing and Assessment.

OECD 2001
Draft report on the OECD/UNEP Workshop on the use of multimedia models for estimating overall environmental persistence and long-range transport in the context of PBTs/POPs assessment, Ottawa/Kanada, 29. - 31. Oktober 2001, Working group 3 "Data needs".

Ivan Holoubek
RECETOX-TOCOEN & Associates, Brünn, Tschechien
UNEP GEF[17] Project: Regionally based assessment of persistent toxic substances
Email: holoubeck@chemi.muni.cz
http://recetox.chemi.muni.cz und http://www.chem.unep.ch/pts

Holoubek stellt das UNEP GEF Projekt vor. Es hat eine Laufzeit von zwei Jahren: September 2000 bis August 2002. Das Projekt wird in 12 Regionen bearbeitet. Holoubek ist der Koordinator für die europäische Region, die Mitteleuropa vom Kaspischen Meer bis Irland abdeckt, aber nicht die Mittelmeerländer und die nördlichen Teile von Skandinavien (Arktische Region) umfasst.

Ziele

Es ist das Ziel des Projekts, die Gefahren der zwölf POP-Stoffe der Stockholm Konvention in den zwölf Regionen darzustellen. Im wesentlichen wird diese Bewertung in vier Bereichen vorgegeben: Emissionsquellen, Umweltkonzentrationen, grenzüberschreitender Transport und Wirkungen auf Lebewesen. Die entsprechenden Daten sollen mit Fragebögen zusammengetragen werden. Die Regionalberichte sollen sich auf die wirklich wichtigen Probleme konzentrieren und Wege aufzeigen, wie diese Probleme gelöst werden können. Die regionalen Berichte werden dann eine Darstellung der globalen Probleme ermöglichen.

Organisation

Jede Region hat einen Koordinator, der von einem Projektteam von 4 bis 5 Experten unterstützt wird. Daneben unterstützen ihn sog. Länderexperten oder arbeiten aktiv mit. Für Deutschland sind dies:

[17] GEF = Global Environment Facility. Das ist die multilaterale UN-Organisation, über die weltweit UN-Projekte zur Unterstützung der Entwicklungsländer finanziert werden.

- Ulrich Schlottmann, BMU, Bonn
- Ingrid Hoven, BMZ, Bonn
- Klaus Steinhäuser, UBA, Berlin
- Burkhard Wagner, UBA, Berlin
- Heinz Behret, GDCh-BUA, Frankfurt
- Matthias Kern, GTZ, Bonn
- Emmanuel Heinisch, GSF, Neuherberg
- Michael Matthies, Universität Osnabrück
- Gerhard Lammel, Max Planck-Institut für Meteorologie und Universität Hamburg, Meteorologisches Institut.

Gesteuert wird dieses Projekt durch Paul Whylie von UNEP Chemicals, Genf. Er wird von einer Steuerungsgruppe unterstützt, deren Mitglieder aus anderen UN-Organisationen, der Industrie (Rainer Koch) und NGOs kommen.

Finanzierung

Das Projekt wird über die multilaterale Global Environment Facility (GEF) finanziert.

Technische Workshops für die europäische Region

- Emissionsquellen und Umweltkonzentrationen: 4. – 9. Dez. 2001 in Brüssel
- Grenzüberschreitender Transport und Wirkungen: 19. – 24. Febr. 2001 in Göteborg
- Prioritätensetzung und Besprechung des Entwurfes des Endberichtes: 27. – 31. Mai 2002 in Pruhonice bei Prag

Inhalt des Endberichtes (Entwurf)

1 Einführung
- 1.1 Umfang der europäischen Bewertung
- 1.2 Methodologie
- 1.3 Definition der Chemikalien
  - 1.3.1 Pflanzenschutzmittel
  - 1.3.2 Industriechemikalien
  - 1.3.3 Unerwünschte Nebenprodukte
  - 1.3.4 Regionale Besonderheiten
- 1.4 Definition der europäischen Region
- 1.5 Physikalische Daten
  - 1.5.1 Physikalisch/geographische Beschreibung der europäischen Region
  - 1.5.2 Klima und Meteorologie
  - 1.5.3 Europäisches Oberflächenwasser
  - 1.5.4 Europäische marine Umwelt
  - 1.5.5 Ökologische Charakteristika der europäischen Region
- 1.6 Daten zur Besiedelung
  - 1.6.1 Einwohnerstatistik
  - 1.6.2 Statistik der Beschäftigung
  - 1.6.3 Diskussion und Schlussfolgerungen

2 Identifizierung der Quellen

2.1 Hintergrundinformationen über die Quellen der PTS-Stoffe[18]
2.2 Datensammlung und Qualitätskontrolle
2.3 Pflanzenschutzmittel
2.3.1 Aldrin
2.3.1.1 Quellen in Luft
2.3.1.2 Quellen in Wasser
2.3.1.3 Quellen in Boden
2.3.1.4 Zusammenfassung
2.3.2 Chlordan
2.3.3 DDT und Metabolite
2.3.4 Dieldrin
2.3.5 Endrin
2.3.6 Heptachlor
2.3.7 Hexachlorbenzol
2.3.8 Mirex
2.3.9 Toxaphen
2.4 Industriechemikalien
2.4.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB)
2.5 Unerwünschte Nebenprodukte
2.5.1 Dioxine und Furane (PCDD/Fs)
2.6 Andere PTS-Stoffe, die in Europa Gefahren bedeuten
2.6.1 Atrazin
2.6.2 Bromierte Flammschutzmittel
2.6.3 Lindan
2.6.4 Organische Quecksilber-Verbindungen
2.6.5 Organozinn-Verbindungen
2.6.6 Pentachlorphenol
2.6.7 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs)
2.6.8 Kurzkettige chlorierte Paraffine
2.7 „Hot spots“
2.8 Datenlücken
2.9 Zusammenfassung der bedeutesten regionalen Quellen
2.10 Schlussfolgerungen
2.11 Bibliographie
2.12 Anhang der Datenblätter für die einzelnen Länder
3 Umweltkonzentrationen, toxikologische und ökotoxikologische Bedeutung
3.1 Konzentrationen und Trendaussagen
3.1.1 Einführung
3.1.2 Luft
3.1.3 Deposition
3.1.4 Schnee und Eis
3.1.5 Oberflächenwasser
3.1.5.1 Meere
3.1.5.1.1 Nordsee
3.1.5.1.2 Ostsee
3.1.5.1.3 Schwarzes Meer
3.1.5.1.4 Kaspisches Meer
3.1.5.2 Frischwasser
3.1.5.2.1 Flüsse

[18] PTS = persistent toxic substances

3.1.5.2.2 Seen, Talsperren
3.1.6 Grundwasser
3.1.7 Boden
3.1.7.1 Ackerboden
3.1.7.2 Wälder
3.1.7.3 Andere Böden (Marschland, Grasland, ..)
3.1.8 Aquatische Lebewesen
3.1.8.1 Marine Lebewesen
3.1.8.2 Frischwasser-Lebewesen
3.1.9 Terrestrische Lebewesen
3.1.10 Nahrung
3.1.11 „Hot spots“
3.1.12 Fehlende Daten
3.1.13 Schlussfolgerungen
3.1.14 Bibliographie
3.2 Toxikologie der PTS-Stoffe, die von regionaler Bedeutung sind
3.2.1 Überblick der gefährlichen Wirkungen
3.2.1.1 Genotoxische Wirkungen
3.2.1.2 Endokrine Wirkungen
3.2.1.3 Andere mögliche gefährliche Eigenschaften
3.2.2 Nationale und regionale Berichte zu Gesundheitswirkungen
3.2.3 Studien zur Risikobewertung
3.2.4 Datenlücken
3.2.5 Schlussfolgerungen
3.2.6 Bibliographie
3.3 Ökotoxikologie der PTS-Stoffe, die von regionaler Bedeutung sind
3.3.1 Überblick über gefährliche Wirkungen
3.3.2 Ökotoxikologische Datenbanken, Labortests und Feldstudien
3.3.3 Studien zur ökologischen Risikobewertung
3.3.4 Datenlücken
3.3.5 Schlussfolgerungen
3.3.6 Bibliographie
4 Bewertung der wichtigsten Pfade zum Transport der Schadstoffe
4.1 Einführung
4.1.1 Allgemeine Fakten
4.1.2 Regional spezifische Fakten
4.1.3 Bibliographie
4.2 Überblick über vorhandene Modelle und Projekte
4.3 Atmosphäre
4.3.1 Einführung
4.3.2 Pfade des einfachen oder multiplen „Hüpfers“
4.3.3 Atmosphärischer Transport
4.3.4 Austausch zwischen Atmosphäre und Landoberfläche
4.3.5 Schlussfolgerungen
4.3.6 Bibliographie
4.4 Boden/Wasser
4.4.1 Einführung
4.4.2 Atmosphärische Deposition
4.4.3 Lokale Abwassereinleitungen
4.4.4 Regionale Abwasserquellen
4.4.5 Schnee und Schmelzwasser

4.4.6 Hydrologie
4.4.7 Eis
4.4.8 Schlussfolgerungen
4.4.9 Bibliographie
4.5 Ozeane
4.5.1 Einführung
4.5.2 Flusseinträge
4.5.3 Atmosphärische Deposition
4.5.4 Eis
4.5.5 Transportwege und hydrographische Bedingungen
4.5.6 Schlussfolgerungen
4.5.7 Bibliographie
4.6 Vergleich zwischen Vor- und Nachteilen von Messungen und Modellvorhersagen
5 Vorläufige Bewertung der regionalen Kapazitäten und Notwendigkeit, die PTS-Stoffe zu kontrollieren
5.1 Einführung
5.2 Kapazität zum Monitoring
5.2.1 Regional
5.2.2 Lokal
5.2.3 Menschliche Gesundheit
5.3 Vorhandenen Regelungen und Kontrollstrukturen
5.4 Status der Kontrollaufgaben
5.5 Alternative Maßnahmen der Reduktion
5.6 Technologietransfer
5.7 Bedarfsanalyse
5.8 Schlussfolgerungen
6 Schlussfolgerungen
6.1 Identifikation von Hindernissen
6.2 Identifikation von Prioritäten
6.3 Empfehlungen für zukünftige Aktivitäten

Es ist vorgesehen, ein Scoring für die einzelnen Stoffe durchzuführen.

Stoff	Quellen	Konzentration	Wirkungen auf die Umwelt	Wirkungen auf Menschen	Total
Aldrin					

Scores:
0 keine Bedenken
1 leichte Bedenken
2 mittelmäßige Bedenken
3 hohe Bedenken

Es wurden bereits Leitlinien zur Anwendung dieser Scores ausgearbeitet. Daneben gibt es 32 Punkte, die sozio-ökonomischen Wirkungen zu beschreiben.

Zum Schluss berichtete Holoubek von einem Expertentreffen in Genf (2. – 5. Mai 2001), welches die Frage eines weltweiten Monitoringprogramms diskutierte.

Literatur

Persistent, bioaccumulative and toxic chemicals in Central and Eastern European countries – State-of-the-art report, TOCOEN Report No. 150a, Brno/Tschechien, Mai 2000.
http://recetox.chemi.muni.cz/PBTs/content.htm

Teilnehmer des Fachgesprächs

Nummer	Nachname	Vorname	Titel	Institut	Strasse/PF
1	Ballschmiter	Karlheinz	Prof. Dr.	Analytische Chemie; Universität Ulm	Albert-Einstein-Str. 11
2	Beyer	Andreas		Uni. Osnabrück, Inst. f. Umweltsystemforschung	Artilleriestr. 34
3	Bürkle	Leo	Dr.	Aventis CropScience GmbH, Env. Chemistry	Industriepark Höchst, G864
4	Gottschild	Dietmar	Dr.	BBA Fachgruppe Chemische Mittelprüfung	Messeweg 11/12
5	Heinisch	Emanuel	Prof. Dr.		Bayreuther Str. 9
6	Hellpointner	Eduard	Dr.	Bayer AG, Landwirtschaftszentrum Monheim	Alfred-Nobel-Str. 60
7	Holoubek	Ivan	Prof. Dr.	RECETOX-TOCOEN & Associates	Veslarska 230b
8	Jaeschke	Wolfgang	Prof. Dr.	Uni. Frankfurt, Zentrum für Umweltforschung	Georg-Voigt-Str. 14
9	Klöpffer	Walter	Prof. Dr.	C.A.U. GmbH	Daimlerstr. 23
10	Kühne	Ralph	Dr.	UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle	Permoserstr. 15
11	Lammel	Gerhard	PD Dr.	Max Planck Inst. für Meteorologie	Bundesstr. 55
12	Matthies	Michael	Prof. Dr.	Uni. Osnabrück, Inst. f. Umweltsystemforschung	Artilleriestr. 34
13	McLachlan	Michael	Prof. Dr.	Institut für Ostseeforschung Warnemünde	Seestr. 15
14	Mikosch	Wolfgang	Dr.	Uni. Osnabrück, Fachbereich Physik	Barbarastr. 7
15	Palm	Wolf-Ulrich	Dr.	Uni. Lüneburg, Inst. Ökologie Umweltchemie	Scharnhorststr. 1
16	Rühl	Eckart	Prof. Dr.	Uni Osnabrück, FB Physik	Barbarastr. 7
17	Schmiegelt	Thomas		Uni. Essen, Inst. Physikal. Theoret. Chemie	Universitätsstr. 5
18	Tyle	Henrik	Dr.	Danish EPA (Dänische Umweltbehörde)	Strandgade 29
19	van de Meent	Dick	Dr.	RIVM (niederl. Gesundheits- und Umweltinstitut)	PO Box 1
20	von Götz	Natalie	Dr.	BASF, Agarzentrum Limburgerhof	Carl-Bosch-Str. 64
21	Wagner	Burkhard	Dr.	UBA IV 2.2 Umweltexposition durch Stoffe	PF 33 00 22
22	Wegmann	Fabio		ETH, Lab. f. Sicherheit & Umweltschutz	ETH-Zentrum
23	Zetzsch	Cornelius	Prof. Dr.	FhG, Inst. Toxikologie u. Aerosolforschung	Nikolai-Fuchs-Str. 1

Nr.	PLZ	Ort	Telefon	Email	Internet
1	89069	Ulm	0731-5022751	karlheinz.ballschmiter@chemie.uni-ulm.de	
2	49069	Osnabrück	0541-969.2573	ABeyer@usf.uni-osnabrueck.de	http://www.usf.uni-osnabrueck.de/~abeyer
3	65926	Frankfurt/Main	069-305.2084	leo.buerkle@aventis.com	
4	38104	Braunschweig	0531-2993512	D.Gottschild@bba.de	http://www.bba.de
5	91301	Forchheim	09191-729864	auch Fax	
6	40789	Monheim	02173-383778	eduard.hellpointner.eh@bayer-ag.de	
7	CZ 63700	Brno	00420-5-4321.0395	holoubek@chemi.muni.cz	http://recetox.chem.muni.cz
8	60325	Frankfurt	069-7982847	jaeschke@zuf.uni-frankfurt.de	http://www.rz.uni-frankfurt.de/zuf
9	63303	Dreieich	06103-983.28	w.koepffer@cau-online.de	http://www.cau-online.de
10	04318	Leipzig	0341-235.2404	rk@uoe.ufz.de	
11	20146	Hamburg	040-41173.362	lammel@dkrz.de	http://www.mpimet.mpg.de/~lammel.gerhard
12	49069	Osnabrück	0541-969.2576	michael.matthies@usf.uni-osnabrueck.de	http://www.usf.uni-osnabrueck.de
13	18119	Warnemünde	0381-5197300	michael.mclachlan@io-warnemuende.de	http://www.io-warnemuende.de
14	49069	Osnabrück	0541-969 2246	Wolfgang.Mikosch@uos.de	http://www.physik.uni-osnabrueck.de/umwelt
15	21335	Lüneburg	04131-78.2874	palm@uni-luenburg.de	http://www.uni-lueneburg.de/fb4/institut/oekchem/uchemie
16	49069	Osnabrück	0541-969.2699	ruehl@physik.uni-osnabrueck.de	http://www.physik.uni-osnabrueck.de/umwelt
17	45117	Essen		schmiegelt@phchem.uni-essen.de	
18	DK-1401	Kopenhagen K	0045-32.660494	hty@mst.dk	
19	NL-3720	BA Bilthoven	0031-30-274.3130	d.van.de.meent@rivm.nl	http://www.rivm.nl
20	67117	Limburgerhof	062160-27537	natalie.von-goetz@basf-ag.de	
21	14191	Berlin	030-8903.3220	burkhard.wagner@uba.de	
22	CH-8092	Zürich	0041-1-6323062	scheringer@tech.chem.ethz.ch	
23	30625	Hannover	0511-5350463	zetzsch@ita.fhg.de	

Nummer	Nachname	Vorname	Titel	Institut	Strasse/PF
24	Beulshausen	Tessa	Dr.	UBA IV 1.2 Bewertung Alte Stoffe	Postfach 33 00 22
25	Binner	Rainer	Dr.	BBA Fachgruppe Chemische Mittelprüfung	Stahnsdorfer Damm 81
26	Holdt	Gabriele		UBA IV 2.2 Umweltexposition durch Stoffe	Postfach 33 00 22
27	Hufenbach	Carsta		UBA IV 2.3 Biologischer Abbau, Bioakkumulation	Postfach 33 00 22
28	Knoth	Wilhelm	Dr.	UBA, II 1.6 Außenstelle Langen: POPs Labor	Paul-Ehrlich-Str. 29
29	Koch	Wolfgang	Dr.	UBA IV 2.2 Umweltexposition durch Stoffe	Postfach 33 00 22
30	Kreibich	Mirco		BMU IG II 3 Chemikaliensicherheit, Stoffbewertung	Postfach 12 06 29
31	Leuschner	Cornelia		UBA IV 2.1 Datenbanken Chemikaliensicherheit	Postfach 33 00 22
32	Michalski	Britta	Dr.	UBA IV 1.3 Einvernehmensstelle Pflanzenschutz	Postfach 33 00 22
33	Müller	Birgit	Dr.	UBA IV 1.2 Bewertung Alte Stoffe	Postfach 33 00 22
34	Nehls	Angelika		UBA IV 2.2 Umweltexposition durch Stoffe	Postfach 33 00 22
35	Poremski	Jochen		UBA II 3.3 Meeresschutz	Postfach 33 00 22
36	Scharenberg	Bernd		UBA IV 2.2 Umweltexposition durch Stoffe	Postfach 33 00 22
37	Schlottmann	Ulrich	Prof. Dr.	BMU IG II 3 Chemikaliensicherheit, Stoffbewertung	Postfach 12 06 29
38	Schwarzbach	Wiebke	Dr.	UBA II 3.3 Meeresschutz	Postfach 33 00 22
39	Schwarz-Schulz	Beatrice	Dr.	UBA IV 1.2 Bewertung Alte Stoffe	Postfach 33 00 22
40	Steinhäuser	Klaus-G.	Dr.	UBA Fachbereichsleiter IV "Chemikaliensicherheit"	Postfach 33 00 22
41	Stolzenberg	Hans-Christ.	Dr.	UBA IV 1.1 Grundsatzangelegenheiten Chemikalien	Postfach 33 00 22
42	Vormann	Kirsten	Dr.	UBA IV 1.1 Grundsatzangelegenheiten Chemikalien	Postfach 33 00 22
43	Werner	Horst	Dr.	UBA II 6.5 UBA Messnetz	Postfach 33 00 22
44	Wiemann	Astrid		UBA IV 2.2 Biologischer Abbau, Bioakkumulation	Postfach 33 00 22
45	Winkler	Reinhard	Dr.	UBA IV 1.3 Einvernehmensstelle Pflanzenschutz	Postfach 33 00 22

	PLZ	Ort	Telefon	Email	Internet
24	14191	Berlin	030-8903.3123	tessa.beulshausen@uba.de	
25	14532	Kleinmachnow	033203-48345	R.Binner@bba.de	http://www.bba.de
26	14191	Berlin	030-8903.3225	gabriele.holdt@uba.de	
27	14191	Berlin	030-8903.3257	carsta.hufenbach@uba.de	
28	63225	Langen	06103-704110	wilhelm.knoth@uba.de	
29	14191	Berlin	030-8903.3018	wolfgang.koch@uba.de	
30	53048	Bonn	01888-305.2744	kreibich.mirco@bmu.de	
31	14191	Berlin	030-8903.3262	cornelia.leuschner@uba.de	
32	14191	Berlin	030-8903.3114	britta.michalski@uba.de	
33	14191	Berlin	030-8903.3125	birgit.mueller@uba.de	
34	14191	Berlin	030-8903.3863	angelika.nehls@uba.de	
35	14191	Berlin	030-8903.2405	heinz-jochen.poremski@uba.de	
36	14191	Berlin	030-8903.3224	bernd.scharenberg@uba.de	
37	53048	Bonn	0228-305.2740	Schlottmann.ulrich@bmu.de	
38	14191	Berlin	030-8903.2516	wiebke.schwarzbach@uba.de	
39	14191	Berlin	030-8903.3128	beatrice.schwarz-schulz@uba.de	
40	14191	Berlin	030-8903.3200	klaus-g.steinhaeuser@uba.de	
41	14191	Berlin	030-8903.3113	hans-christian.stolzenberg@uba.de	
42	14191	Berlin	030-8903.3111	kirsten.vormann@uba.de	
43	14191	Berlin	030-8903.2096	horst.werner@uba.de	
44	14191	Berlin	030-8903.3137	astrid.wiemann@uba	
45	14191	Berlin	030-8903.3132	reinhard.winkler@uba.de	