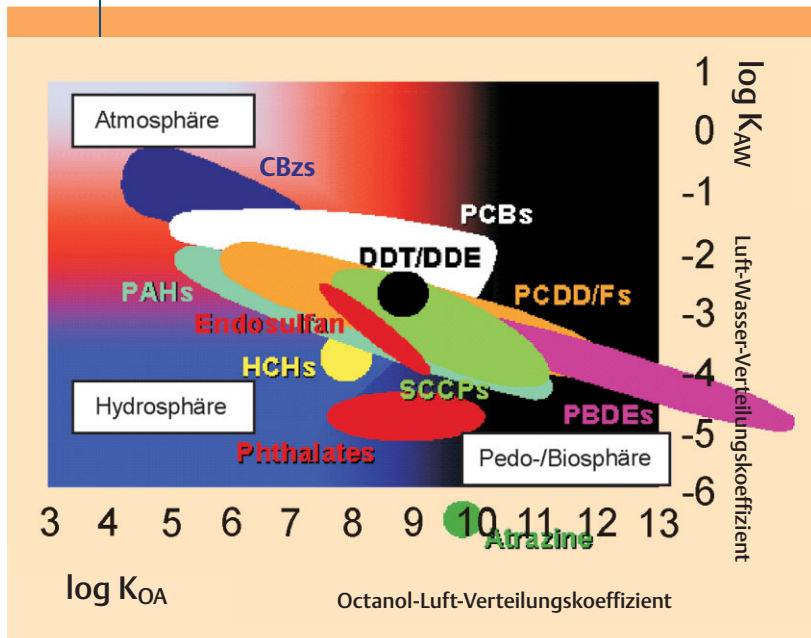


# POPs – schwer abbaubare Chemikalien

GERHARD LAMMEL | CORNELIUS ZETZSCH

ABB. 1 | VERTEILUNGSVERHALTEN



Gemäß thermodynamischen Überlegungen zu erwartendes Verteilungsverhalten wichtiger Umweltchemikalien (CBz = chlorierte Benzole, PAH = polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, PCB = polychlorierte Biphenyle, PCDD/F = polychlorierte Dibenzodioxine und -furane, HCH = Hexachlorcyclohexan, SCCP = kurzketzige chlorierte Paraffine, PBDE = polybromierte Diphenylether [1]) in die Gasphase der Atmosphäre, die Hydrosphäre und die Pedo/Biosphäre.

Chemikalien, die in der Umwelt schwer abbaubar sind, häufen sich an und stellen eine Gefährdung für Wildtiere und – über die Nahrungskette – für den Menschen dar. Auch wenn die großräumige Verfrachtung vorwiegend in der Atmosphäre geschieht, sind die meisten dieser Stoffe vor allem in den Böden oder im Ozean gespeichert. Weil es sich zumeist um mittelflüchtige Stoffe handelt, können sie wiederholt atmosphärisch zirkuliert werden und breiten sich dadurch weit-räumiger aus.

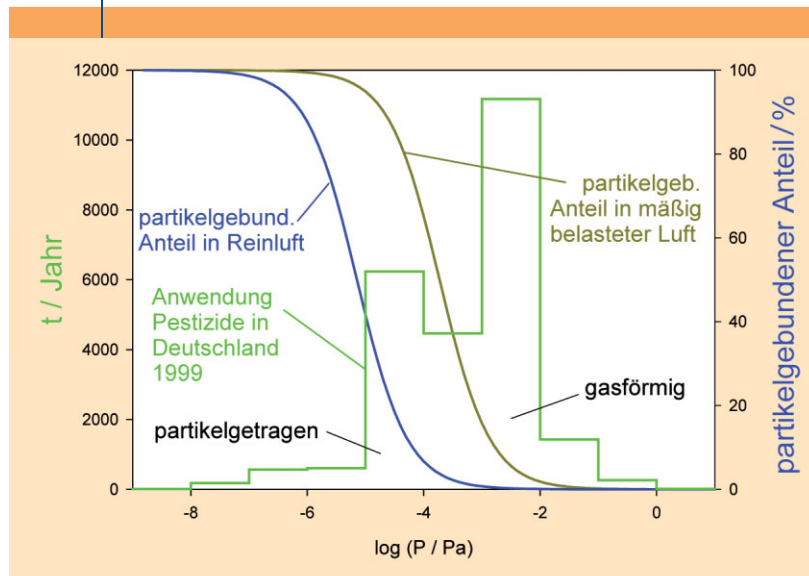
## Charakteristische Stoffeigenschaften Mittelflüchtigkeit und Verteilung

POPs, persistent organic pollutants, sind in der Umwelt schwer abbaubare, gleichzeitig bioakkumulative und toxische Stoffe. Die allermeisten POPs, insbesondere auch die bereits durch eine globale Konvention geregelten (siehe Kasten rechts) sind nicht nur in einem, sondern in mehreren Umweltmedien zu finden und somit Multikompartimentstoffe. Es sind die Stoffeigenschaften, die diese Multikompartimentverteilung verursachen: So bewirkt Mittelflüchtigkeit, d.h. Sättigungsdampfdrücke zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-2}$  Pa bei Raumtemperatur, dass ein nennenswerter Anteil gasförmig und damit in der Atmosphäre zu erwarten ist, während ein ebenfalls großer Anteil auf Vegetationsoberflächen kondensiert, im Inneren von Blättern und Nadeln, den Böden oder im Meer oder Oberflächenwasser einschließlich deren Sedimenten gespeichert sein mag. Hohe Werte für die Wasserlöslichkeit bzw. niedrige Werte für den Verteilungskoeffizienten zwischen Luft und Wasser,  $K_{AW}$ , lassen eine starke Verteilung in die Hydrosphäre erwarten. Bezüglich der Anreicherung von Umweltchemikalien in pflanzlichen und tierischen aquatischen Organismen wurde gefunden, dass der Verteilungskoeffizient zwischen Octanol und Wasser,  $K_{OW}$ , häufig ein guter Prediktor ist. Wichtige Umweltchemikalien sind in Abbildung 1 gemäß ihren Verteilungskoeffizienten  $K_{AW}$  und  $K_{OA} = K_{OW}/K_{AW}$  aufgetragen, womit die Verteilung zwischen Atmo-, Hydro- und Pedo-/Biosphäre im thermodynamischen Gleichgewicht vorausgesagt wäre.

Alle Umweltkompartimente sind Multiphasensysteme. In den Böden ist die Stoffverteilung das Ergebnis der Sorptionsprozesse an anorganische und organische Partikel, der Löslichkeit in Bodenwasser und der Verflüchtigung in die Luft der Bodenporen. Im Ozean existieren organische Phasen in Form von Phytoplankton nahe der Oberfläche und kolloidalen und sedimentierenden Partikeln auch in tieferen Schichten. In der Atmosphäre ist mit Wolken eine Flüssigphase gegeben, aber auch die allgegenwärtigen Aerosolpartikel enthalten flüssiges Wasser neben einer mehr oder minder festen Phase (siehe Beitrag auf S. 232 ff. in diesem Heft).



Mittelflüchtige Stoffe werden zu einem großen Teil partikelgetragen transportiert. Dies beeinflusst stark ihre Verweildauer in der Atmosphäre. Weil die Partikel nicht nur eine Oberfläche zur Kondensation bereitstellen, sondern auch spezifische Wechselwirkungen mit organischen Molekülen entsprechend ihrer chemischen Beschaffenheit eingehen, ist die Gas-Partikel-Phasenverteilung keineswegs einfach vorhersagbar, sondern Gegenstand aktueller Forschung. Der partikelgebundene Anteil nach einem vereinfachten Modell von Junge [2], das noch keine spezifischen Wechselwirkungen der Stoffe mit der Oberfläche berücksichtigt, ist zur Illustration in Abbildung 2 in Abhängigkeit vom Dampfdruck der Stoffe dargestellt. Zum Vergleich enthält die Abbildung die Masse der in Deutschland angewendeten Pestizide. Der überwiegende Anteil kann den mittelflüchtigen Stoffen zugerechnet werden. In mäßig belasteter Luft liegt etwa die Hälfte der Pestizide (Dampfdruck  $> 10^{-4}$  Pa) gasförmig und die andere Hälfte partikelgetragen vor. In einer Reingluftatmosphäre verschiebt sich diese Grenze zu einem niedrigeren Dampfdruck (ca.  $10^{-5}$  Pa), wobei dann ca.  $3/4$  der Pestizide gasförmig vorliegen. Auch die Temperatur hat einen starken Einfluss. Verfeinerungen des Junge-Modells wurden inzwischen im Hinblick

**ABB. 2 | PESTIZIDE IN DEUTSCHLAND**

**In Deutschland 1999 ausgebrachte Pestizide (insgesamt 197 Stoffe) in unterschiedlichen Dampfdruckklassen (bei 17-23 °C) und partikelgebundener Anteil gemäß einem einfachen Modell [2]. Bei den Pestiziden handelt es sich vorwiegend um mittelflüchtige und damit Multikompartimentstoffe.**

### DIRTY DOZEN

Das ‚dreckige Dutzend‘ sind die als am schädlichsten eingestuft zyklischen Chlororganika mit denen das internationale Übereinkommen, dessen Ziel es ist, den Gebrauch der giftigsten Chemikalien zu stoppen, die globale POP-Konvention des Umweltprogramms der Vereinten Nationen (UNEP) startete. Dabei handelt es sich um die vorwiegend als Pestizide eingesetzten Stoffe Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorbenzol, Mirex, Toxaphen und ferner die als Industriechemikalien verwendeten bzw. bei Verbrennungsprozessen freigesetzten polychlorierten Biphenyle, Hexachlorbenzol und Dibenzodioxine und -furane. Bei Wirbeltieren schädigen sie das Immunsystem, stören die Reproduktion und anderes mehr. Nach Aufnahme über die Nahrungskette (auch Muttermilch), aber auch nach Inhalation stellen sie – trotz winziger Dosen – eine Gefährdung für die menschliche Gesundheit dar [24]. Aufgrund ihrer Eigenschaften und des nicht geschlossenen Gebrauchs sind diese Stoffe in der Umwelt heute praktisch ubiquitär und stellen eine Gefährdung für die marinen und terrestrischen Ökosysteme und auch für die menschliche Nahrungskette dar. Die POP-Konvention (auch Konvention von Stockholm genannt; [www.pops.int](http://www.pops.int)) richtet ein weltweites Programm zur Kontrolle persistenter organischer Schadstoffe ein. Sie ist am 17.5.2004 in Kraft getreten. Der Sachstand bezüglich Verbreitung und Wirkungen dieser und 16 weiterer persistenter und toxischer Stoffe vor Inkrafttreten der Kommission wurde in 12 Regionalberichten zu-

sammengefasst [1]. 151 Staaten und damit fast die ganze Erde mit Ausnahme einiger innerasiatischer und afrikanischer Staaten haben die Konvention bereits gezeichnet, 134 bereits ratifiziert (Deutschland und Österreich als eine der ersten, 2002) und etwa 35 nationale Implementierungspläne wurden bislang vorgelegt (Stand Dezember 2006). Die Vertragsstaaten verpflichten sich dabei zu Erhebungs-, Vermeidungs- und Entsorgungsmaßnahmen. Für diejenigen Vertragsstaaten, die diese Stoffe national bereits aus dem Verkehr gezogen haben, das sind insbesondere die Industriestaaten, aber auch viele Schwellen- und Entwicklungsländer, bleibt als Aufgaben die Freisetzung dieser Stoffe aus Altlasten, Altbeständen und Abfällen und die Bildung und Freisetzung von PCB, Dioxinen und Furanen durch z.B. Prozessumstellungen, Substitution von Ausgangsverbindungen und end-of-the-pipe-Technologie zu reduzieren, sowie zu einem Interessen- und Lastenausgleich zwischen Norden und Süden beizutragen. Die Konvention soll aber Schritt halten mit den Kenntnisfortschritten bezüglich persistenter Umweltchemikalien und bereits auf der ersten Vertragsstaatenkonferenz, in Uruguay 2005, wurden Vorschläge zur Verlängerung der Stoffliste gemacht, darunter Hexachlorocyclohexane. Solche Vorschläge werden von einem wissenschaftlichen Komitee (POPs Research Committee) geprüft. Als Kriterien für die Aufnahme von Stoffen (festgelegt in Anhang D der Konvention) müssen nach-

- Persistenz (nachgewiesen durch Halbwertszeit in Wasser  $> 2$  Monate oder in Böden oder Sedimenten  $> 6$  Monate, oder anderer Nachweis),
- Ferntransportpotenzial (durch Monitoring-Daten oder Modellvorhersagen oder Halbwertszeit in der Atmosphäre  $> 2$  Tage),
- Bioakkumulation (Bioakkumulationsfaktor aquatischer Spezies  $> 5000$ , bzw.  $K_{ow} > 10^5$ ) oder anderer Nachweis, beispielsweise entsprechende Monitoring-Daten) und
- nachteilige Wirkungen auf die menschliche Gesundheit oder die Umwelt oder Toxizitäts- bzw. Ökotoxizitäts-Daten, die solche nahelegen.



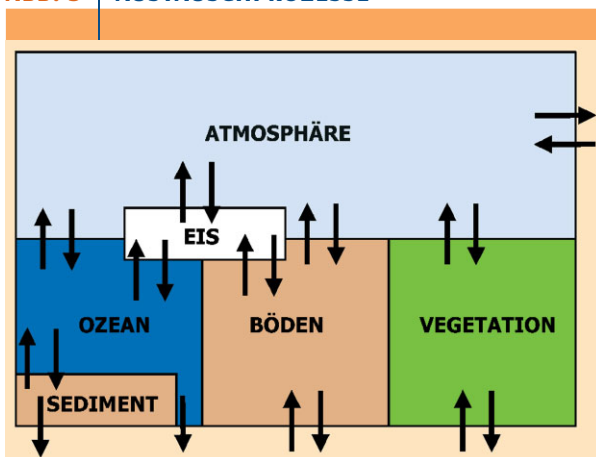
Die Staaten Europas einschließlich der Russischen Föderation, den USA und Kanadas haben zudem das POP-Protokoll der Genfer Luftreinhaltungskonvention (unter der Ägide der UN-Wirtschaftskommission für Europa, UN-ECE) ratifiziert, dessen Stoffliste einige Stoffe (bzw. Stoffgruppen) mehr umfasst, darunter Hexachlorocyclohexane und polyzyklische Kohlenwasserstoffe. Es ist seit 2003 in Kraft.

Die Entscheidungsprozesse der POP-Konvention haben bisher nur sehr alte Chemikalien erfasst, deren Problematik schon lange bekannt war und deren industrielle Produktion bereits nahezu erloschen war.



**Blockschema eines Multimedia-Modells (auch Multikompartiment-Modell genannt) mit sechs Kompartimenten. Die Pfeile geben Massenaustauschprozesse von Umweltchemikalien zwischen den Kompartimenten, sowie Quellen (Emission) und Senken (Abbau) dieser Stoffe in der Modellwelt wieder.**

**ABB. 3 | AUSTAUSCHPROZESSE**



darauf vorgenommen, dass bei unpolaren Feststoffen der etwas höhere Dampfdruck der unterkühlten Schmelze besser mit dem Adsorptions-Desorptions-Verhalten korreliert als der Dampfdruck des Feststoffs. Ferner sind neben der van-der-Waals-Wechselwirkung auch Wasserstoffbrückenbindungen, kationische und anionische Wechselwirkungen zu berücksichtigen, und die Gegenwart von Feuchtigkeit beeinflusst das Verhalten ebenfalls. Schließlich können flüssige Aerosolpartikel die Stoffe auch in die wässrige oder lipophile Phase aufnehmen [3].

Bei Kenntnis des Eintragspfades von Chemikalien kann ihre Verteilung über die Kompartimente mit Multimedia-Modellen (auch Multikompartiment-Modelle) nachvollzogen und vorhergesagt werden. Diese beschreiben neben den wichtigsten Kompartimenten und den Verteilungskoeffizienten insbesondere die Massenaustauschprozesse zwischen den Kompartimenten (Abbildung 3). Diese Prozesse verzögern die Gleichgewichtseinstellung zum Teil erheblich, so dass unter veränderlichen Emissionen, was praktisch für alle Chemikalien zutrifft, das Gleichgewicht nie erreicht wird. Ferner bewirken sie, dass selbst bei konstanten Emissionen eine stark vom Eintragspfad abhängige Verteilung zu erwarten ist: Wie gedrosselte Ventile verhindern die Austauschprozesse zwischen den Kompartimenten die Gleichgewichtseinstellung und erzwingen ein davon abweichendes Fließgleichgewicht (steady state). Der größte Teil der POPs wird in den Böden und in der Hydrosphäre erwartet, während in der Atmosphäre nur ein geringer Massenanteil zirkuliert [4].

Räumlich ist trotz langer Verweildauern keine homogene Gleichverteilung zu erwarten, weil Quellen und Senken örtlich unterschiedlich effektiv sind und selbst in der rasch durchmischten Atmosphäre mehrere Wochen für die Verteilung längs eines Breitenbandes, wenige Monate innerhalb einer Hemisphäre und 1-2 Jahre für interhemisphärischen Austausch benötigt werden. Zwar ist der Austausch zwischen Atmosphäre und Ozean rasch. Dies betrifft jedoch nur die ozeanische Deckschicht, während für den Transfer in die Tiefsee Zeiten von mehreren 100 (Atlantik)

bis 1000 Jahren (Pazifik) anzusetzen sind. Zum Transport in die Tiefsee trägt allerdings die wesentlich raschere Sedimentation bei, sofern die Stoffe an ozeanischen Schwebstoff gebunden sind.

### Persistenz

Synthetische Chemikalien unterliegen den gleichen Abbauebenen wie natürliche Stoffe. In der Atmosphäre wird der Abbau meist durch OH-Radikale eingeleitet, und nur wenige Chemikalien reagieren überhaupt nicht mit OH-Radikalen. Dazu gehören vollständig halogenierte (insbesondere fluorierte und chlorierte) Stoffe, wie  $\text{CF}_4$  und  $\text{C}_2\text{F}_6$  (die bei der Aluminiumproduktion freigesetzt werden),  $\text{SF}_6$  (das zur Isolation in Hochspannungsanlagen verwendet wird) und die durch das Montreal-Protokoll verbotenen Halone und Chlorfluorkohlenwasserstoffe (FCKW; siehe Beitrag auf S. 152 ff. in diesem Heft). Die OH-Radikale abstrahieren entweder unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  ein Wasserstoffatom, oder sie lagern sich an Mehrfachbindungen an. Die so gebildeten Radikale reagieren irreversibel mit Sauerstoff oder Stickoxiden weiter (siehe Beitrag auf S. 200 ff. von Barnes et al. in diesem Heft), und oft – nicht immer – werden Zwischenprodukte gebildet, die reaktiver sind als die von OH angegriffene Chemikalie und demnach nur in entsprechend geringeren Mengen auftreten. Die Lebensdauer,  $\tau$ , der Chemikalie ergibt sich dann aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Einleitungsreaktion mit dem OH-Radikal,  $k_{\text{OH}}$ , und der Konzentration der OH-Radikale,  $[\text{OH}]$ , nach der Gleichung

$$\tau = (k_{\text{OH}} [\text{OH}])^{-1}.$$

Für eine Abschätzung der Lebensdauer wird als globaler Mittelwert  $[\text{OH}] = 0,5 \cdot 10^6$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  angenommen, vorsorglich um gut die Hälfte niedriger als der globale Mittelwert der Troposphäre. Die aus Messungen und Schätzmethode (Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, s.u.) verfügbaren Werte von  $k_{\text{OH}}$  lassen für die persistenten Chemikalien atmosphärische Verweildauern zwischen einigen Stunden und mehreren Monaten erwarten [5]. Sorption der Stoffe an Aerosolpartikel vermag die Reaktionen mit gasförmigen Radikalen durch den Einfluss der Matrix weitgehend zu verhindern. Die Aerosolpartikel verursachen dann den atmosphärischen Ferntransport für eine Dauer bis zu einigen Wochen.

Bei den mittelflüchtigen Chemikalien ist die Bestimmung der physikalisch-chemischen Daten der gasförmigen Verbindung messtechnisch schwierig, die Datenverfügbarkeit deswegen häufig ungenügend. Gelegentlich ist nur deren Größenordnung abgesichert. Die Reinheit und thermische Stabilität der Stoffe kann hier eine besondere Rolle spielen. Bei den direkten Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des OH-Radikals muss ein hinreichender Bereich reziproker Lebensdauern abgedeckt werden, um die Zunahme in Anwesenheit der mittelflüchtigen Chemikalie genügend präzise messen zu können. Bevor sie mit OH-Radikalen in der Gasphase reagieren können, müssen flüssige oder feste Chemikalien erst verdampfen.



Der Dampfdruck reicht für eine messbare Verkürzung der Lebensdauer der OH-Radikale jedoch häufig nicht aus, weil entsprechend dem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion pseudo-1. Ordnung,  $-d[X]/dt = k_{OH} \cdot [X]$ , bei einer zu messenden Geschwindigkeitskonstante  $k_{OH}$  von z.B.  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ein Dampfdruck von z.B.  $4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  ( $[X] = 10^{13} \text{ Moleküle/cm}^3$ ) einer Chemikalie, X, die reziproke Lebensdauer,  $\tau^{-1}$ , von OH nur um  $10 \text{ s}^{-1}$  zu erhöhen vermag. Unter solchen Umständen ist für ein brauchbares Messergebnis –  $k_{OH}$  wird aus der geringen Zunahme von  $\tau^{-1}$  in Anwesenheit der Chemikalie bestimmt – eine extreme Sauberkeit und Dichtigkeit der Apparatur, Reinheit des Inertgases und Langzeitstabilität der Gasdosierung eine notwendige Voraussetzung. In diesem Dampfdruckbereich arbeitet auch die Smogkammermethode nicht mehr zuverlässig, weil Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an den Wänden und Temperaturschwankungen der Kammer das zeitliche Verhalten stärker beeinflussen können als der zu untersuchende Abbau durch die Reaktion mit OH-Radikalen. Messungen der Geschwindigkeitskonstanten mittelflüchtiger Chemikalien werden deshalb allenfalls bei erhöhten Temperaturen um  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt und unterliegen dann der Unsicherheit der Extrapolation. Mit Ausnahme von  $\gamma$ -HCH (Lindan),  $\alpha$ -HCH und einigen gering chlorierten PCBs, Dioxinen und Furanen liegen Meßergebnisse für  $k_{OH}$  von POPs in der Gasphase nicht vor [5].

Für die Verwendung in Modellrechnungen werden OH-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten daher mit Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aus flüchtigeren Molekülen abgeleitet, deren Struktur aber viel einfacher ist und z.B. sterische Hinderung, Ringspannung, intramolekulare Wasserstoffbrücken und Konjugation mit freien Elektronenpaaren nicht berücksichtigen kann [5]. Die konkrete, experimentelle Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit mittelflüchti-

ger Stoffe durch OH-Radikale in Laborversuchen bleibt daher bei POPs ein ungelöstes Problem. Messungen der OH-Reaktivität im aerosolgebundenen Zustand wurden an feinsten Quarzglaspartikel-Agglomeraten in Smogkammern für einen Weichmacher und einige, wenige Pestizide durchgeführt und inzwischen auch an Aldrin, DDT und  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH [6]. Die in der Gasphase bei erhöhten Temperaturen oberhalb  $74^\circ\text{C}$  gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH mit OH [7] sind nach Extrapolation auf die mittlere Temperatur der Troposphäre (ca.  $4^\circ\text{C}$ ) um einen Faktor 30 niedriger als die Geschwindigkeitskonstanten im aerosolgebundenen Zustand bei  $6,5^\circ\text{C}$  und ergeben für  $\gamma$ -HCH in der Gasphase eine Lebensdauer von 230 Tagen [7] bzw. nur 8 Tage im aerosolgebundenen Zustand [6]. Die Übertragbarkeit solcher Einzelergebnisse auf die Atmosphäre ist aber weiterhin unklar, weil systematische Untersuchungen an POPs und anderen mittelflüchtigen Chemikalien fehlen. Die Porosität dieser Modellpartikel kann einen Einfluss auf das Meßergebnis haben, und die für atmosphärische Aerosolpartikel typische Beschichtung mit sekundären Aerosolbestandteilen (Salze und organische, zum Teil polymere Stoffe) fehlt. Beim Eindringen von OH-Radikalen aus der Gasphase in poröse Partikel und in die Beschichtung von Partikeln mit sekundären Aerosolbestandteilen sind hohe Verluste zu erwarten, so dass nur ein geringer Anteil der Radikale für die Reaktion mit der mittelflüchtigen Substanz zur Verfügung stehen sollte.

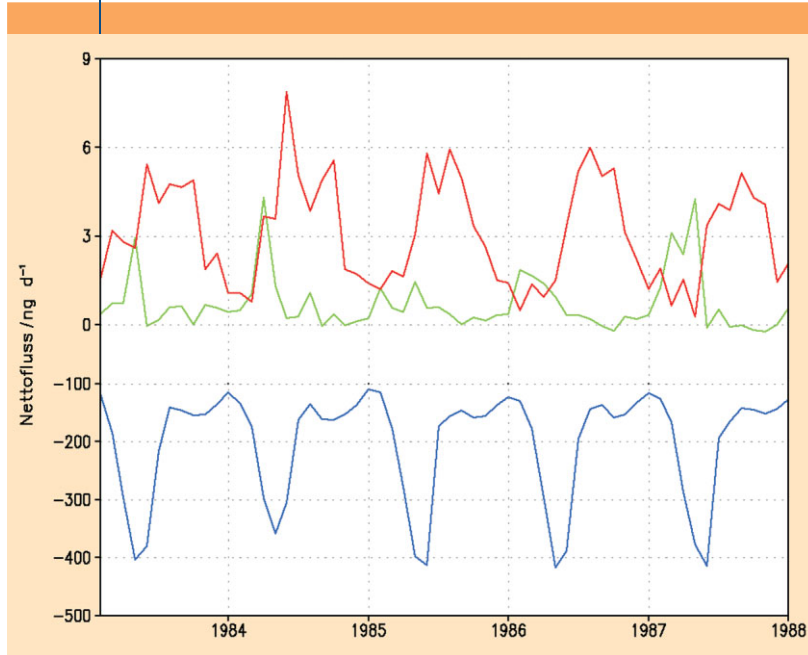
Die lange Verweildauer der POPs in der Umwelt ist aber das Ergebnis des Abbaus in allen Kompartimenten, in denen sie zirkulieren. Dieser ist in der Atmosphäre deutlich rascher als in Boden und Wasser, in denen man erst bei Verweildauern von mehreren Monaten und mehr von Persistenz spricht (s. auch Kasten).

**TAB. 1 IN DER UMWELT SCHWER ABBAUBARE STOFFE: STOFFKLASSEN UND VERWENDUNGEN**

Stoffklassen	Beispiele	Verwendungen/Vorkommen
Perfluorierte Alkane, Sulfon- und Carbonsäuren	$\text{C}_6\text{F}_{14}$ , n- $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$	Oberflächenbehandlung, Flammenschutzmittel
Chlorierte Paraffine (kurzkettig, mittelkettig und langkettig, Chlorgehalt zwischen 10 und 72 Gewichtsprozent)	$\text{C}_x\text{H}_{2x+2-y}\text{Cl}_y$ , $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ und $\text{C}_{14}\text{-C}_{17}$ , $> \text{C}_{17}$ flüssig und $> \text{C}_{17}$ fest	PVC-Weichmacher, Kühlschmierstoffe, Flammenschutzmittel
Polychlorierte und polybromierte Methane, Ethane, Propane, Butadiene, Cycloalkane, Cycloolefine	DDT, DDE, Methoxychlor, Aldrin, Dieldrin, Endosulfan	Lösemittel, Pestizide
Halogenierte Triazine	Atrazin	Pestizide
Polychlorierte und polybromierte Benzole, Toluole, Aniline, Phenole, Chlornitrobenzole, Naphthaline, Biphenyle	Hexachlorbenzol, Pentachlorbiphenyl, Chlortoluron	Pestizide, Hydraulik- und Transformatorenöle, Verbrennungsbegleitstoffe
Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane	2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF	Verbrennungsbegleitstoffe
Polybromierte Diphenylether	PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE	Flammenschutzmittel
Polyhalogenierte Cycloalkane	Hexachlorcyclohexan (Lindan), Hexabromcyclododekan	Pestizide, Flammenschutzmittel
Chlorierte und fluorierte Essigsäuren	$\text{CCl}_3\text{COOH}$ , $\text{CF}_3\text{COOH}$	Pestizide, Biozide
Monoaromaten mit elektronenziehenden Substituenten (Halogene, Pseudohalogene wie Cyano- und Nitrogruppen)	Chlorpyrifos, Fenitrothion, Metolachlor, Chlorthalonil, Trifluralin	Medikamente, Pestizide
Nitrierte polyzyklische Aromaten	Nitropyren, Nitrofluoranthren, Nitrobenzanthron	Verbrennungsbegleitstoffe
Hydrolysestabile Ester	Phthalate	Weichmacher



**ABB. 4 DEPOSITION VON DDT**



**Saisonalität des Netto-Depositionsflusses von DDT, also atmosphärische Deposition abzüglich Volatilisierung (d.h. Emission einschließlich Reemission) in der Quellregion Südasiens (ganzjährige Ausbringung in der Landwirtschaft, blaue Linie) und in den gleich großen Rezeptorregionen (jeweils einschließlich benachbarter Meeresgebiete) indonesischer Archipel (grün) und Ostsibirien mit Alaska (rot). Monatsmittel in den Jahren 6-10 des Eintrags in die Umwelt in ng/Tag [11].**

Weil Toxizität Reaktivität im Organismus voraussetzt, sollten vollkommen inerte Stoffe, also solche extremer Persistenz kaum toxisch oder ökotoxisch wirken können. Dennoch wirkt z.B.  $\text{CCl}_4$ , das mit OH-Radikalen nicht reagiert, toxisch. Schwer abbaubare Schadstoffe gibt es in vielen che-

mischen Stoffklassen. Typischerweise handelt es sich um teilhalogenierte Stoffe (Tabelle 1).

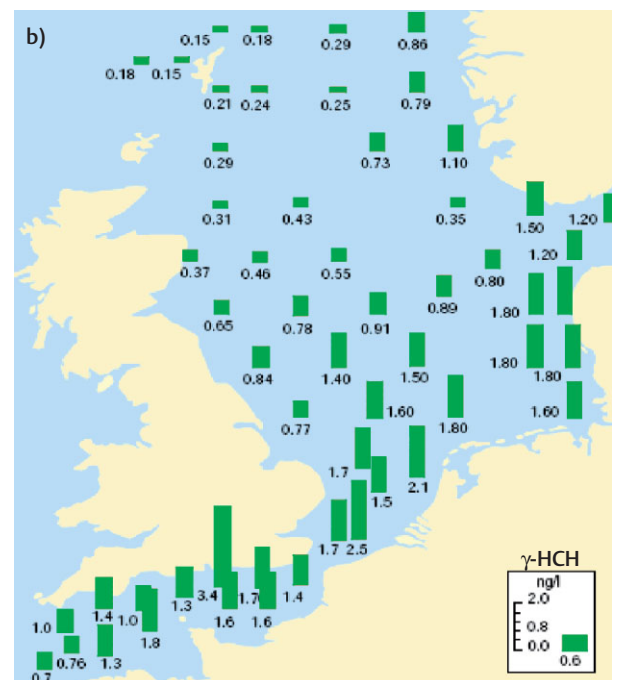
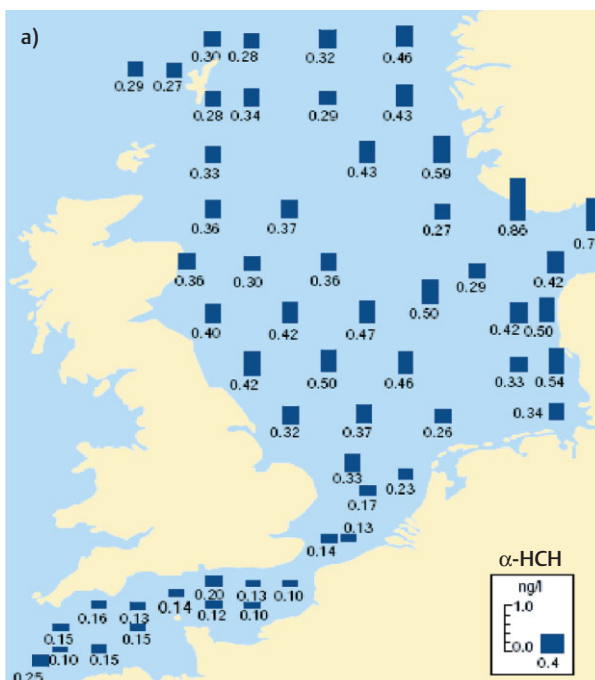
Bei den Pestiziden wurden die besonders persistenten zwar längst verboten (siehe Kasten), und der Nachweis der Abbaubarkeit solcher Stoffe in der Umwelt wird heute zur Zulassung verlangt. Dennoch beweisen Beobachtungen fernab der Ausbringungsregionen, dass auch die zugelassenen Pestizide, wie zum Beispiel Atrazin, Endosulfan und Diazinon eine hohe Persistenz aufweisen können. Eine Analyse eines Eisbohrkernes des Ostferner (Austfonna)-Gletschers in Nord-Spitzbergen bei  $80^\circ\text{N}$  [8] zurück bis 1955 zeigte, dass Chlorpyrifos, Terbufos, Diazinon, Fenitrothion, Methoxychlor und Metolachlor besonders stark in den beiden letzten Jahrzehnten eingetragen wurden.

Perfluorierte Verbindungen werden zur Oberflächenbehandlung, Brandbekämpfung und anderen Zwecken seit mehreren Jahrzehnten hergestellt. Allein an Perfluorcarbonsäuren gelangten bisher 3000-7000 t in die Umwelt [9]. Bromierte Flammschutzmittel werden in Textilien, Kunst- und Baustoffen verarbeitet. Im Jahr 2001 betrug der weltweite Verbrauch an Hexabromcyclododekan (HBCD) ca. 17000 t und an polybromierten Diphenylethern (PBDE) ca. 67000 t [10]. Diese Stoffe werden in allen Umweltkompartimenten und insbesondere auch in fernen Regionen wie der Arktis gefunden.

### Fertransport von Multikompartimentverbindungen Exposition der globalen Umwelt

POPs sind typischerweise ubiquitär, geografisch und bezüglich der Umweltmedien (Multikompartimentverbindungen). Meteorologie, Landnutzung, Wasseroberflächen, Bodenbeschaffenheit und anderes mehr bestimmen die Exposition der Umwelt einer Region gegenüber ferntrans-

**Verteilung von Hexachlorcyclohexanen in der Nordsee (1995; a) und b); c) global (Dezember 2003-Januar 2004, Januar 2004-Februar 2004, März 2005 und Mai-Juni 2005) [13].**





portierten Chemikalien: Abbildung 4 zeigt beispielhaft Massenaustausch-Flüsse für das Pestizid DDT in einer Quell- und zwei Rezeptorregionen gemäß einer Simulation mit einem Multikompartimentmodell [11]. Die quellfernere Region um Alaska und Ostsibirien ist stärker betroffen als der quellnähere indonesische Archipel. Zwar halten die Böden, die Vegetationsoberflächen und die Mischungsschicht des Ozeans in dieser tropischen Region DDT im Mittel länger zurück als in der borealen Vergleichsregion. Die Transporte in die Region geschehen aber vor allem aus dem tropischen Pazifik, also einer Reinluftregion, während Ostsibirien und Alaska stark von Luftmassen beeinflusst werden, die auf ihrem Weg Quellregionen Ostasiens passieren. In beiden Rezeptorregionen wird DDT über die Jahre angereichert, weil die Depositionsraten die Reemissionsraten übersteigen. Dies geschieht in Ostsibirien und Alaska rascher als im indonesischen Archipel. Tatsächlich gibt es sogar Jahreszeiten, in denen dieser Teil Südasiens aufgrund verzögerter Reemissionen aus Böden und der ozeanischen Deckschicht zur Quellregion für DDT wird. Diese Stoffflüsse schwanken stärker von Jahr zu Jahr [11] als die wichtigen Klimavariablen, etwa die Niederschläge.

### Grashüpfer-Effekt

Weil sie mittelflüchtig sind und nach Ablagerung an Pflanze, Boden und Wasser nicht rasch abgebaut werden, können POPs durch Volatilisierung erneut in die Atmosphäre gelangen und so mehrere Emissions-Transport-Depositions-Zyklen durchlaufen. Die Transport- und Verteilungsmuster sind damit potenziell ganz anders als bei herkömmlichen Luftschadstoffen, deren Transport nach Ablagerung aus der Atmosphäre endet. So wurde für den Insektizidbestandteil  $\alpha$ -HCH (ein unerwünschtes Nebenpro-



dukt der Lindan-Synthese) gefunden, dass nach Jahrzehnten des Eintrags aus der Atmosphäre in die Nordsee und den Atlantik Teile davon zu Netto-Emissionsregionen geworden sind: Sogar von den kalten Wassermassen in hohen Breiten gast  $\alpha$ -HCH aus, weil es sich dort aus Niederschlägen angereichert hat [12].

Abbildung 5 zeigt Messungen [13] von  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH in der Nordsee und von drei HCH-Isomeren in verschiedenen Ozeanen. In der Nordsee weisen die Werte von  $\alpha$ -HCH durch ihre gleichmäßige Verteilung auf einen Eintrag durch Ferntransport aus der Atmosphäre hin, während bei  $\gamma$ -HCH offenbar ein Eintrag aus dem Nahbereich des Kontinents, insbesondere den Flüssen und der Ostsee vorliegt, der sich in Richtung Norden aus dem Meer verflüchtigt (der Eintrag der HCHs ist von 1995 bis 2001 auf < 20% zurückgegangen und nimmt derzeit weiterhin ab). Die globale Verteilung weist erheblich niedrigere Werte auf der Südhalbkugel auf, und sowohl auf der Südhalbkugel als auch der Nordhalbkugel ist ein Anstieg von den Tropen zu höheren Breitengraden zu beobachten.

Dass weite Strecken durch mehrere, jeweils kürzere Wege überwunden werden können, wird als Grashüpfer-Effekt bezeichnet. Eine wichtige Hypothese der Umweltchemie besagt, dass die beobachtete Anreicherung von vielen persistenten und bioakkumulativen Schadstoffen in den Polarregionen, fernab der Anwendungsgebiete eine Konsequenz des Grashüpfer-Effekts sei in Verbindung mit stärkerer Kondensation in kalten Gebieten (Abbildung 6). Damit wird verständlich, warum sich die Verteilungen verschiedener Stoffe in der Umwelt unterscheiden, obwohl doch ihre geografischen Nutzungsmuster wegen der Bevölkerungs- und Wirtschaftsverteilungen häufig recht ähnlich sind [14, 15]. Die weniger flüchtigen Verbindungen würden während des Transportes zu den kalten Regionen in den Böden und

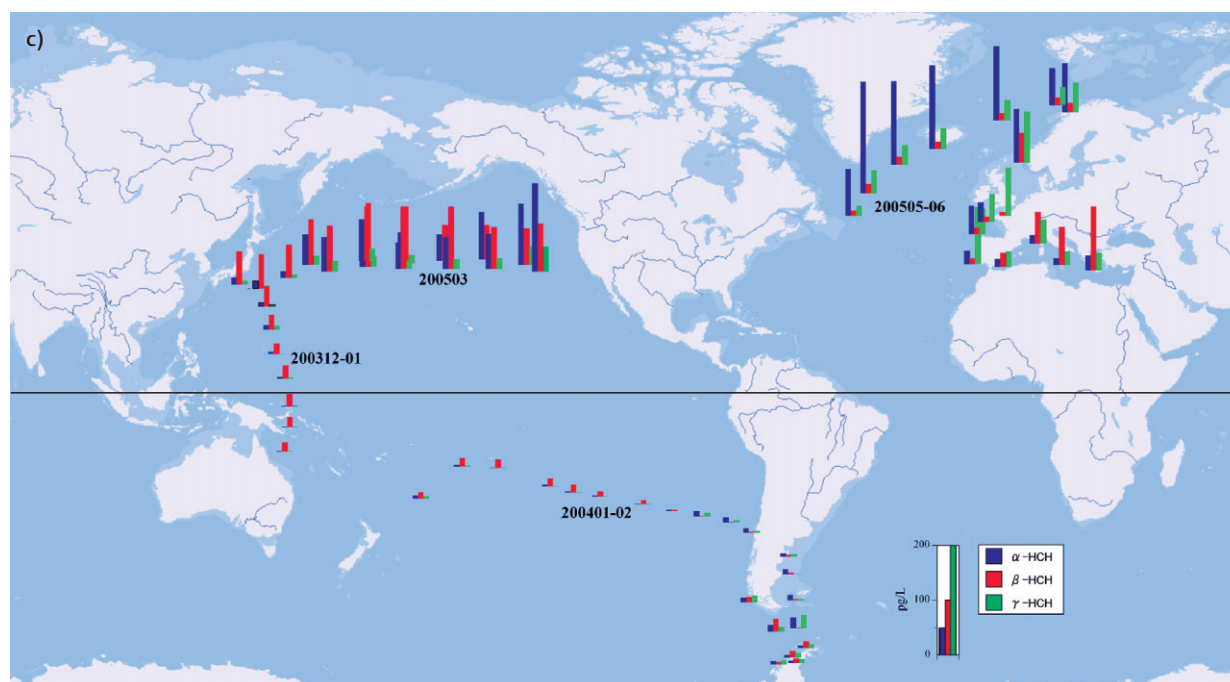
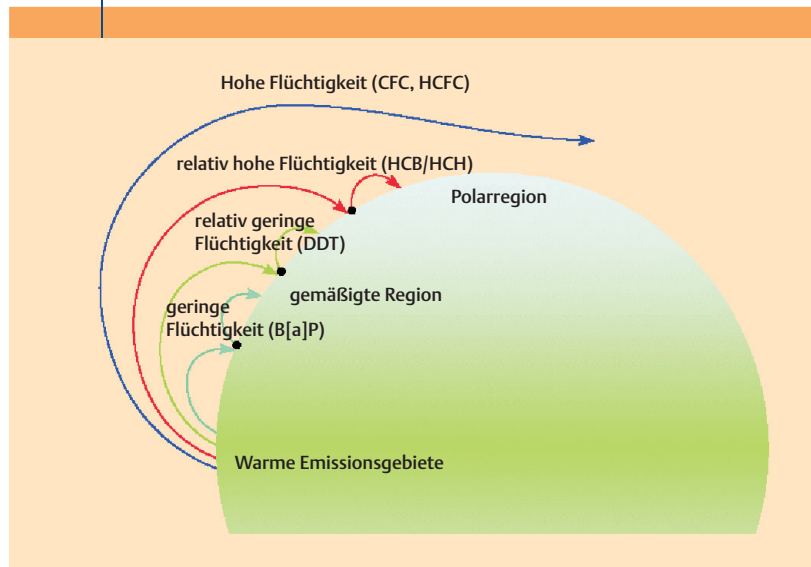




ABB. 6 | FLÜCHTIGKEIT UND TRANSPORT



**Gemäß thermodynamischer Überlegungen zu erwartende Transporte [17].**

Oberflächengewässern gegenüber den flüchtigeren angereichert und zugleich in der Atmosphäre entsprechend abgereichert werden (Globale Fraktionierung). Dies wurde tatsächlich gefunden für PCB-Kongenere entlang eines Nord-Süd-Gradienten von England über Norwegen bis nach Spitzbergen: Der Anteil der niedrig chlorierten PCBs nimmt polwärts in der Vegetation (nach Analysen von Flechten) zu und in Luft ab [16].

Pflanzen nehmen POPs sehr unterschiedlich auf. Die Anreicherung in Blättern, Nadeln oder Flechten der selben Art kann jedoch herangezogen werden, um geografische Stoffverteilungen zu untersuchen, wenn auch beschränkt auf die jeweiligen Verbreitungszonen der Art. Eine andere

TAB. 2

Stoff	DDT		$\gamma$ -HCH	
	Multi-hop	Single-hop	Multi-hop	Single-hop
Gesamtinventar	95	520	240	1000
Inventar in der Arktis/ Antarktis <sup>a</sup>	7 / 2	22 / 9,9	32 / 4	53 / 14
Inventar in der Grenzschicht/ Stratosphäre <sup>b</sup>	39 / 12	172 / 78	112 / 26	420 / 110
Gesamtdeposition	2112	6540	6170	16010
Deposition in den Ozean	43	37	39	33
Deposition in die Arktis/ Antarktis <sup>a</sup>	353 / 46	347 / 7.2	2040 / 85	2720 / 11
Verhältnis der anteiligen Depositionen in Arktis und Antarktis zu deren Flächenanteil <sup>a, c</sup>	2,1	0,7	4,1	2,1

<sup>a</sup> Arktis: 66,5°N-90°N, Antarktis: 66,5°S-90°S  
<sup>b</sup> Planetarische Grenzschicht: 750-1000 hPa, Stratosphäre: 10-100 hPa.  
<sup>c</sup> 8% der Erdoberfläche befindet sich jenseits von 66,5°N oder 66,5°S

**Atmosphärisches Inventar (t) und Depositionsflüsse ( $t a^{-1}$ ) von DDT und  $\gamma$ -HCH aufgeteilt nach den Transportmodi Grashüpfer-Effekt (multi-hop) und einmaliger Transport (unterbundene Re-emission, single-hop). Als Gesamtinventar ist das Jahresmittel des zehnten Jahres nach Einbringung in die Umwelt angegeben.**

Methode ist die Sammlung mittels Sorbentien (Passivsammler). Es ist jetzt gelungen, gut charakterisierte Passivsammler für Luftproben zu entwickeln, die einen kostengünstigen Einsatz zumal an abgelegenen Orten erlauben und deswegen einen Durchbruch bei der Erhebung von atmosphärischen Beobachtungsdaten versprechen. So gesammelte Stoffmengen können tatsächlich in atmosphärische Konzentrationen umgerechnet werden [16, 18].

Die Bedeutung des Grashüpfer-Effekts (multi-hop) auf das Ferntransport-Potenzial von organischen Stoffen, DDT und Hexachlorcyclohexan (HCH), im Gegensatz zu einmaligem Transport (single-hop), wurde durch Separation der beiden Transportmodi im Modellexperiment erstmals untersucht [19]. Die Simulation sagt voraus, dass der Grashüpfer-Effekt die Verteilung über die verschiedenen Umweltmedien verändert und die Persistenz von DDT und HCH erhöht. Lindan ist, wenn auf Landoberflächen deponiert, flüchtiger, wird aber wegen seiner höheren Wasserlöslichkeit durch Niederschlag auch rascher aus der Atmosphäre entfernt als DDT.

Entsprechend der geografischen Verteilung der in der Landwirtschaft verbrauchten Mengen der beiden Insektizide resultieren unterschiedliche Ausbringungsverteilungen.

Die Modellergebnisse zeigen, dass sowohl der Grashüpfer-Effekt als auch die Verteilung nach Erstemission für den Ferntransport bedeutsam sind. Der Grashüpfer-Effekt bewirkt eine Anreicherung in den Polargebieten. Darüber hinaus sagt das Modellexperiment eine Anreicherung von  $\gamma$ -HCH, nicht aber von DDT, in der Arktis und Antarktis sogar ohne den Grashüpfer-Effekt voraus, allein aufgrund des Transports in der Atmosphäre, der einer Erstemission folgt (Tabelle 2). Innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht und nahe den Ausbringungsregionen überwiegt der Grashüpfer-Transportmodus (Abbildungen 7, 8). Die Wahrscheinlichkeit, in der freien Troposphäre und in noch höheren Luftschichten bereits reemittierte  $\gamma$ -HCH-Moleküle anzutreffen, ist höher als für DDT-Moleküle, was mit rascherer Auswaschung und Reemission von  $\gamma$ -HCH an den Oberflächen zusammenhängt.

### Ferntransport-Potenzial und Persistenz

Die Verweildauer in der Umwelt und die Verfügbarkeit für Transporte mit Wind und Wasser sind für unterschiedliche Stoffe aufgrund von Unterschieden in der Reaktivität, Wasserlöslichkeit, Dampfdruck und weiteren Eigenschaften selbstverständlich verschieden. Ferntransport-Potenzial und Persistenz eines Stoffes sind das Ergebnis des Zusammenwirkens dieser Eigenschaften mit den in Raum und Zeit variablen Umweltbedingungen. Sie variieren deswegen in Raum und Zeit.

Der Ausbringungsort etwa wirkt sich gemäß Modellrechnungen stark auf Ferntransport-Potenzial und Persistenz aus: Die Ausbreitungstendenz und die Langlebigkeit von DDT und  $\alpha$ -HCH unter Szenarien der Ausbringung auf den landwirtschaftlichen Flächen in verschiedenen Ländern der Erde variieren erheblich [20]: DDT erwies sich als der ge-



nerell langlebigere Stoff, doch das nicht überall und zudem mit sehr unterschiedlichem Abstand zu  $\alpha$ -HCH. Welche Rolle die Verteilungen in den heterogenen Umweltmedien Luft und Wasser, also zwischen Gas und Partikel, bzw. zwischen Meerwasser und suspendiertem Partikel, für den Ferntransport spielen, ist bislang nur in Ansätzen erkennbar [5, 21] und bedarf noch der Quantifizierung.

Alarmierend waren Befunde einer Anreicherung von POPs in Bergseen der Alpen und Pyrenäen und in den kanadischen Rocky Mountains [22]: Zeigt sich hier eine vom Temperatur-Gradienten gesteuerte Anreicherung ähnlich der in den Polargebieten oder sind es die besonderen meteorologischen Bedingungen, Staulagen, starke Niederschlagstätigkeit, Auskämmen von Wolken durch Bergwälder, die eine besondere Exposition der alpinen Umwelt bewirken? Denn auch herkömmliche Luftschadstoffe werden im Bergland vermehrt aus der Atmosphäre eingetragen. Mit Sicherheit aber spielen Temperaturgradienten für mittelflüchtigere Stoffe eine stärkere Rolle. Noch sind solche Befunde rar, und Modelluntersuchungen mit der gebotenen Auflösung liegen noch nicht vor. Eine Erklärung ist deswegen noch nicht möglich.

Die Ausbreitungsmuster sind auch veränderlich, weil sich die geografische Nutzungsverteilung ändern mag. Beispielsweise wurde die globale Ausbringungsverteilung von DDT und anderen problematischen Pestiziden dadurch nach Süden verschoben, dass dort vermehrt auf diese Stoffe zugegriffen wurde, während in den Industriestaaten zunehmend Restriktionen und Moratorien griffen. Für DDT im Zeitraum 1970-90 nimmt man an [23], dass die global gemittelte Anzahl der Emissions-Transport-Depositions-Zyklen von DDT von 1.8 nach 2.6 zunahm, die mittlere atmosphärische Verweildauer leicht anstieg, von 4,4 auf 5,4 Tage, und das Ferntransport-Potenzial zunächst zu- und dann wieder abnahm.

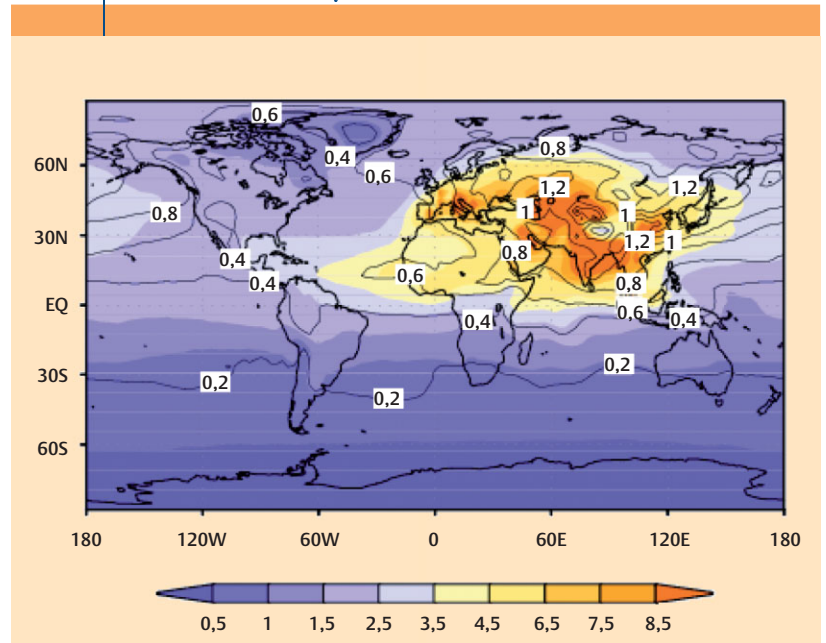
Wegen der Langlebigkeit ist mit einem Moratorium eines problematischen Stoffes noch keineswegs Entwarnung für die Umwelt und die Nahrungsketten gegeben. Wie lange und wo, in welchen Regionen und in welchen Umweltkompartimenten zyklert der Stoff bis zu seiner endgültigen Mineralisierung? Werden bei seinem Abbau möglicherweise Stoffe gebildet, die ihrerseits persistent sind oder anderweitige Gefährdungen beinhalten? Konsistente Ansätze zur großräumigen und langzeitlichen Bilanzierung und damit letztlich zur Bewertung liegen noch kaum vor.

Ein anderer Aspekt des Langzeitverhaltens von POPs wäre die Berücksichtigung eines veränderlichen Klimas, insbesondere dort, wo bereits heute dramatische Klimaveränderungen zu beobachten sind, so in der Arktis [17].

**Zusammenfassung**

POPs, persistent organic pollutants, sind in der Umwelt schwer abbaubare, gleichzeitig bioakkumulative und toxische Stoffe. Die meisten sind mittelflüchtig und lipophil. Sie werden in der Atmosphäre zu einem erheblichen Teil an Aerosolpartikel sorbiert und nach Ablagerung am Boden oder Deposition

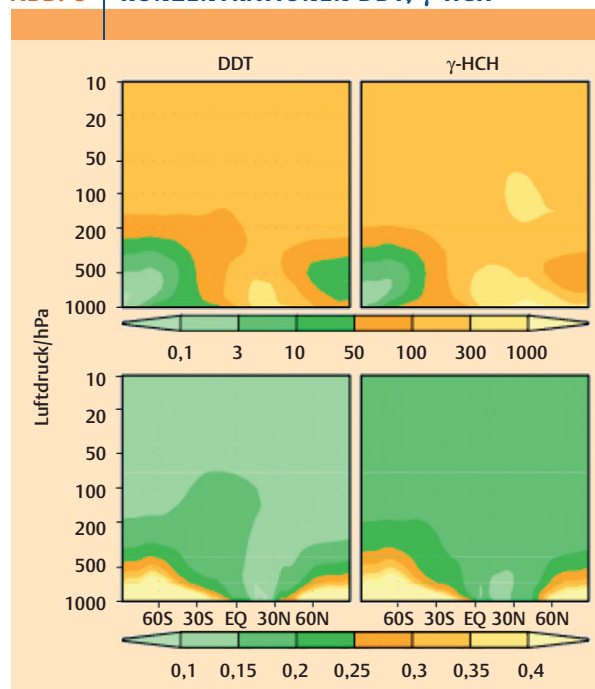
ABB. 7 VERTEILUNG VON  $\gamma$ -HCH



in den Ozean in die Atmosphäre zurück verflüchtigt und können so mehrere Emissions-Transport-Depositions-Zyklen durchlaufen. Die Transport- und Verteilungsmuster und das Ferntransport-Potenzial sind damit ganz anders als bei herkömmlichen Luftschadstoffen, deren Transport nach Ablagerung aus der Atmosphäre endet. Dass weite Strecken durch mehrere, jeweils kürzere Wege überwunden werden können, wird als Grashüpfer-Effekt bezeichnet. Eine wichtige Hypothese der Umweltchemie besagt, dass die beobachtete Anrei-

**Atmosphärische Fracht (Gesamt-säulendichte in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) von  $\gamma$ -HCH (Schattierung) und reemittierter Anteil davon (Iso-linien mit Zahlenangaben). Jahresmittel im zehnten Jahr des Eintrags in die Umwelt.**

ABB. 8 KONZENTRATIONEN DDT,  $\gamma$ -HCH



**Zonal gemittelte globale Verteilungen der atmosphärischen Konzentrationen von DDT und  $\gamma$ -HCH gesamt (oben) und reemittierter Anteil (unten). Jahresmittel im zehnten Jahr des Eintrags in die Umwelt in  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .**





cherung von vielen persistenten und bioakkumulativen Schadstoffen in den Polargebieten, fernab der Anwendungsgebiete eine Konsequenz des Grashüpfer-Effekts sei in Verbindung mit stärkerer Kondensation in kalten Gebieten. Die Lipophilie ist die Voraussetzung für die Bioakkumulation und beeinflusst die Verteilung der Stoffe über mehrere Umweltmedien. Weil es sich bei den POPs im Allgemeinen um teihalogenierte Stoffe handelt, ist der atmosphärische Abbau zumeist langsamer als für andere Luftschadstoffe, aber schneller als in den anderen Umweltkompartimenten, in denen erst bei Verweildauern von Monaten von Persistenz gesprochen wird. Ferntransport-Potenzial und Persistenz eines Stoffes sind wichtig für die Einschätzung der Gefährdung, die von ihm ausgeht. Sie sind das Ergebnis des Zusammenwirkens physikalisch-chemischer Stoffeigenschaften mit den in Raum und Zeit variablen Umweltbedingungen. Sie variieren deswegen in Raum und Zeit.

### Summary

POPs, persistent organic pollutants, are slowly degradable, bio-accumulative and toxic substances. Most of them are semivolatile and lipophilic. In the atmosphere they sorb to aerosol particles, and upon deposition to soil or water surfaces they may return through volatilisation, enabling them to undergo sequential cycles of emission, atmospheric transport and deposition. These patterns of transport and distribution as well as the long-range transport potential differ significantly from those of conventional air pollutants, which undergo only one such cycle. The capability to travel long distances by several hops is called the grasshopper effect. According to a key hypothesis of environmental chemistry the accumulation of persistent and bio-accumulative pollutants in polar regions, far from the areas of usage, is due to the combination of the grasshopper effect and enhanced condensation in cold areas. Lipophilicity is a prerequisite for bio-accumulation and influences the partitioning among environmental media (multicompartment compounds). As POPs are typically halogenated compounds, chemical degradation in the atmosphere is in most cases slower than of other air pollutants, but faster than in the other environmental compartments, where persistence coincides with residence times of months. The long-range transport potential and persistence are crucial for chemical hazard assessment. These characteristics result from the combined action of physico-chemical properties and environmental conditions variable in time and space. Hence, they vary in time and space.

### Schlagworte

Persistenz; Ferntransport; Aerosol; Grashüpfer-Effekt; mittelflüchtige Stoffe

### Literatur

- [1] United Nations Environment Programme: Regionally based assessment of persistent toxic substances, UNEP Chemicals, Chätelaine, Schweiz **2003**.
- [2] C. E. Junge und I. H. Suffet (Hrsg.), *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*, Wiley, New York **1977**.
- [3] T. F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 361; K. U. Goss und R. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2025.
- [4] D. Mackay, W. Y. Shiu und K. C. Ma, *Illustrated handbook of physico-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, Lewis, Boca Raton, USA **1997**; G. Lammel, W. Klöpffer, V. S. Semeena, E. Schmidt und A. Leip, *Environ. Sci. Poll. Res.* **2007**, *14*, doi: 10.1065/espr2006.11.363.
- [5] J. Franklin, R. Atkinson, P. H. Howard, J. J. Orlando, C. Seigneur, T. J. Wallington und C. Zetzsch, *Quantitative determination of persistence in air, Criteria for Persistence and Long-Range Transport of Chemicals in the Environment* (Klecka G. et al., Hrsg.), Pensacola (SETAC Press), USA **2000**.
- [6] W. U. Palm, M. Elend, H.-U. Krüger und C. Zetzsch, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3389; C. Zetzsch, in H. Behret, W. Kördel, B. Stock, R. Zellner (Hrsg.), *Stofftransport und Transformation in der Atmosphäre*, 10. BUA-Kolloquium, GDCh-Monographie **2004**, 28, 95.
- [7] P. N. Anderson und R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 361; W. W. Brubaker und R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 766.
- [8] M. H. Hermanson, E. Isaksson, C. Teixeira, D. C. G. Muir, K. M. Compher, Y. F. Li, M. Igarashi und K. Kamiyama, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8163.

- [9] K. Prevedouros, I. T. Cousins, R. C. Buck und S. H. Korzeniowski, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 32.
- [10] R. J. Law, M. Kohler, N. V. Heeb, A. C. Gerecke, P. Schmid, S. Voorspoels, A. Covaci, G. Becher, K. Janák und C. Thomsen, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 281A.
- [11] V. S. Semeena, J. Feichter und G. Lammel, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 1231.
- [12] T. F. Bidleman, L. M. Jantunen, R. L. Falconer und L. A. Barrie, *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 219; S. Lakaschus, K. Weber, F. Wania, R. Bruhn und O. Schrems, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 138; L. Shen, F. Wania, Y. D. Lei, C. Teixeira, D. C. G. Muir und T. F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 965-975; T. Ilyina, T. Pohlmann, G. Lammel und J. Sündermann, *J. Marine Syst.* **2006**, *63*, 1.
- [13] N. Theobald, H. Gaul, U. Ziebarth, *Dtsch. Hydrogr. Z.* **1996**, *6* (Suppl.), 81., M. Kunugi, K. Fujimori und T. Nakano, *Organohal. Compounds* **2006**, *68*, 2422.
- [14] F. Wania und D. Mackay, *Ambio* **1993**, *22*, 10.
- [15] P. Weiss, G. Lorbeer und S. Scharf, *Chemosphere* **2000**, *40*, 1159.
- [16] W. A. Ockenden, E. Steinnes, C. Parker und K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2721; W. A. Ockenden, A. J. Sweetman, H. F. Prest, E. Steinnes und K. C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2795.
- [17] Arctic Monitoring and Assessment Programme: AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollutants in the Arctic. AMAP, Oslo **2004**.
- [18] F. Wania, L. Shen, Y. D. Lei, C. Teixeira und D. C. G. Muir, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1352.
- [19] V. S. Semeena und G. Lammel, *Geophys. Res. Lett.* **2005**, *32*, L07804, doi: 10.1029/2004GL022229.
- [20] A. Leip und G. Lammel, *Environ. Poll.* **2004**, *128*, 205.
- [21] J. Dachs, S. J. Eisenreich, J. E. Baker, F. C. Ko und J. D. Jeremiason, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3653.
- [22] J. O. Grimalt, P. Fernandez, L. Berdie, R. M. Vilanova, J. Catalan, R. Psenner, R. Hofer, P. G. Appleby, B. O. Rosseland, L. Lien, J. C. Massabuau und R. W. Battarbee, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2690; D. A. Davidson, A. C. Wilkinson, J. M. Blais, L. E. Kimpe, K. M. McDonald und D. W. Schindler, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 209.
- [23] Semeena V. S. und G. Lammel, *Fresenius Environ. Bull.* **2003**, *12*, 925.
- [24] World Health Organization: Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. WHO Regional Office for Europe, Kopenhagen, **2003**.

### Die Autoren



Gerhard Lammel, Jahrgang 1960, studierte Chemie in Regensburg, Freiburg und Mainz (Promotion Max-Planck-Institut für Chemie, 1988), habilitierte sich in Umweltchemie (Universität Hohenheim, Stuttgart 2000) und ist Senior Scientist am Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, und Associate Professor an der Masaryk-Universität, Brno, Tschechien. Seine Forschungsschwerpunkte liegen im Bereich der Multikompartimentmodellierung von Umweltchemikalien und der Untersuchung von chemischer Zusammensetzung und Quellen atmosphärischer Aerosole. Seit 2007 ist er Vorsitzender der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker.



Cornelius Zetzsch ist Ihnen bereits vom Aufsatz über die Aerosole (S. 232 ff.) bekannt.

#### Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Cornelius Zetzsch,  
Forschungsstelle Atmosphärische Chemie,  
Dr. Hans-Frisch-Str. 1-3,  
95440 Bayreuth,  
E-Mail: cornelius.zetzsch@uni-bayreuth.de