



Kenntnisstand und Forschungsbedarf im Kontext der globalen POP-Konvention

Gerhard Lammel, Hamburg; lammel@dkrz.de

Dieses Jahr ist die globale Konvention zum Schutz des Menschen und der Umwelt vor Dauergiften, sog. POPs, in Kraft getreten, die zunächst mit 12 Stoffen bzw. Stoffgruppen gestartet ist. Weitere wurden schon auf der ersten Vertragsstaatenkonferenz in den Blick genommen.

Die eventuellen Risiken von toxischen, persistenten und weiträumig verfrachteten Stoffen sind gekennzeichnet durch ein räumlich und zeitlich nicht eingrenzbare Schadenspotenzial, sowie einer langen Latenzzeit bis zur Exprimierung des Schadens. Solche Merkmale charakterisieren einen Typus nicht tolerierbarer Risiken [1, 2]. Die Konvention ist dem Vorsorgegedanken verpflichtet ist und sieht bereits die Gefährdung (*hazard*) von bioakkumulativen und akut ökotoxischen oder toxischen Stoffen als hinreichendes Kriterium zur Regulierung an. Ganz explizit soll unvollständiges Wissen kein ‚Weiter-so-bis-alle-Unklarheiten-beseitigt‘ begründen, vielmehr müssen.

Relevant für den Schutz von Mensch und Umwelt ist die Umweltexposition, d.h. das Verständnis der Multikompartimentchemie auf großen räumlichen Skalen, der Anreicherung in Nahrungsketten und der Wirkungen auf Organismen und Ökosysteme. Für die menschliche Gesundheit im Raum Europa wurden diese Risiken kürzlich bewertet [3]. Der Abschlussbericht desjenigen Projektes, mit dem das UNEP den Konventionsrelevanten Kenntnisstand noch vor In-Kraft-Treten erheben ließ [4] ‚betont an prominenter Stelle „There is need to gain a quantitative understanding and predictive capability of the transport and accumulation behavior of various persistent toxic substances (PTS) under a variety of geographic and climatic circumstances, that reflect the diversity of the entire global environment. To achieve (...) derive quantitative information suitable for inclusion into regional and global fate and transport models for PTS, (...) support the development, improvement, evaluation and use of regional and global PTS transport models of various complexity.“ In der Tat sind die Eingabedaten für die Modelle noch sehr lückenhaft und unsicher und die Modelle selbst noch nicht hinreichend validiert. Erforderlich wären genauere und vollständigere Stoff- und Stoffgebrauchsdaten, Abbauraten und ein verbessertes Prozessverständnis.

Wie weit ein Stoff transportiert wird, wo er sich niederschlägt und in welchen Umweltmedien er verbleibt, wird vom Zusammenwirken von Stoffeigenschaften einerseits und den Gegebenheiten in den stoffexponierten Umwelt-

kompartimenten andererseits bestimmt. Welche Bedeutung haben Stoffeigenschaften und geosphärische Transportmuster für die großskalige Stoffverteilung im allgemeinen und die Anreicherung in hohen Breiten und in Hochgebirgslagen im besonderen? Die bedeutendste Hypothese hierzu besagt, dass die Stoffeigenschaften, insbesondere der Sättigungsdampfdruck, in Verbindung mit dem Grashüpfer-Effekt eine Anreicherung persistenter, mittelflüchtiger Stoffe in den Polargebieten erzwingen sollte [5]. Die Befunde erhöhter Konzentrationen von POPs und anderen Problemstoffen in den besonders vulnerablen Ökosystemen der Arktis und der Hochgebirge alarmieren [6, 7]. Eine Anreicherung von POPs in Hochgebirgslagen und in den Polargebieten ist unter bestimmten Bedingungen jedoch auch ohne dem Grashüpfer-Effekt zu erwarten [8, 9]. Welche Auswirkungen hat ein sich veränderndes Klima auf diese Vorgänge?

Physikalisch-chemische Stoffdaten

Hier existieren Lücken, sogar bezüglich seit langem als POP erkannter Stoffe. Zum Teil werden Wissenslücken durch widersprüchliche Befunde oder sogar durch akzeptierte, aber letztlich wissenschaftlich unbegründete Schätzwerte verschleiert. Im Fall einiger DDT-Daten konnte durch eine bemerkenswerte bibliographische Arbeit sogar nachgewiesen werden, dass unsaubere Trennung zwischen Mess- und Schätzwerten sowie unsaubere Zitationsweisen (nämlich der Sekundärliteratur ohne diese als solche zu identifizieren) über Jahrzehnte die Datenlage verschlechterte [10].

Stoffgebrauchs- und Emissionsdaten

Welche Stoffe in welchen Mengen wo und wann in die Umwelt gelangte ist selbst für die Pflanzenschutzmittel unter den POPs nur sehr lückenhaft bekannt. Etwa endet die Berichterstattung der FAO für chlororganische Pestizide mit dem Jahr 1989 und wird seither lediglich in aggregierter Form (Stoffgruppen, etwa ‚Insektizide‘) fortgeschrieben. Weil die Hersteller und Exporteure ihr Wissen über Umfang und geografische Gliederung des weltweiten Pflanzenschutzmittelmarktes hüten und staatliches Interesse an Transparenz mit Rücksichtnahme auf die Interessen der eigenen Wirtschaft konfligiert, sind die Informationsmöglichkeiten über Verbrauchsmengen von Pflanzenschutzmitteln in den Staaten der Erde recht unterschiedlich: von jährlicher Veröffentlichung auf Länderebene auf der Basis staatlicher Informationspflicht

(Bundesstaaten der USA), über kostenlose Zurverfügungstellung auf Anfrage, dann aber nur für offenbar als unbedenklich eingestufte Stoffe (EU-15, durch EUROSTAT), kostenpflichtiger Zurverfügungstellung (Großbritannien), wissenschaftlich motivierten, mehr oder minder detaillierten aber inoffiziellen Schätzungen (z.B. Dänemark, Deutschland; [11]), bis hin zu staatlicherseits erklärter Unkenntnis (China). Bezüglich Industriechemikalien sind z.T. krasse Unvereinbarkeiten zwischen den berichteten und den tatsächlich in der Umwelt vorhandenen Mengen offensichtlich geworden. Dies betrifft etwa PCB in China, wo aufgrund von Umweltbefunden ein Inventar von ca. 20 kt Ende der 1990er Jahre abgeschätzt wurde, obwohl insgesamt nur vermeintliche 8–10 kt im Land verbraucht worden waren (in den Jahren 1965–74 [12, 13]). Die Emissionen von PCBs und PAHs sind mit einer Unsicherheit von mehr als einer Größenordnung verbunden [14]. Bei den nicht-intendierten Begleitstoffen von Verbrennungen kontrastiert eine recht gute Kenntnislage in den Industriestaaten mit geringen Kenntnissen bei in anderen Teilen der Welt potenziell bedeutsamen Quellen [4, 15]. Last but not least sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die ungesetzliche Verwendung von Stoffen eine weitere, schwer zu bemessende Quelle darstellen kann. Etwa ist bekannt, dass DDT zu Zwecken des Fischfangs (!) in manche afrikanische Länder geschmuggelt wird. Selbst für Europa kann die Datenlage nicht als zufrieden stellend bezeichnet werden. Folglich ist die Validierung der Modellentwicklung derzeit noch stark behindert.

Abbauraten unter Umweltbedingungen

Hierfür gilt Ähnliches. Abbauraten in Böden sind lückenhaft (insbesondere bezüglich unterschiedlicher Bodentypen), z.T. widersprüchlich, was wohl bedeutet, dass die tatsächlichen Einflussgrößen noch unerkannt sind. Der biotische Abbau ist dabei sehr bedeutsam. Abbauraten in Ozeanwasser fehlen fast vollständig. Sie werden gelegentlich mit einem ‚Verdünnungsfaktor‘ aus in Süßwasser gemessenen Raten abgeleitet. Der Abbau in der Atmosphäre ist am besten beschrieben. Vorhersageprogramme für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit dem Hydroxylradikal (QSAR [16]) müssten jedoch für mehr Stoffklassen ‚geeicht‘ werden. Der Abbau von Partikel getragenen Molekülen ist nur sporadisch untersucht [17]. Ein Großteil der SOCs wird aber an Partikeln adsorbiert oder in Partikeln absorbiert transportiert. Inwiefern andere photochemische Reaktionspartner relevant sein könnten (Nitratradikal, Halogenradikale), ist gleichfalls kaum bekannt.

Massentransfer-Prozessverständnis

Zum Verständnis des molekularen Stofftransfers an Grenzflächen zwischen Umweltmedien und innerhalb der Medien Luft (Aerosoloberflächen), Wasser (Schwebstoffe) und

Boden wurden erhebliche Fortschritte gemacht. Für die Berücksichtigung der Prozesse in den Modellen fehlen jedoch häufig die spezifischen Parameter für die organischen Stoffe. Stattdessen wurden gelegentlich die kleiner anorganischer Moleküle eingesetzt. Ferner stützt man sich zumeist und entgegen besseren Wissens auf defiziente QSARs und Korrelationen (Ein-Parameter-Freie-Enthalpie-Beziehungen, op-LFERs), obwohl Mehr-Parameter-Beziehungen adäquat wären (pp-LFERs) und am ehesten eine Erweiterung auf polare Moleküle verheißen [18, 19]. Eine Herausforderung besteht darin, die Temperatur-Abhängigkeit von Gleichgewichtsprozessen in pp-LFERs abzubilden. Generell muss gesagt werden, dass QSARs [20, 21] noch nicht die zufrieden stellende Genauigkeit erreicht haben. Der Austausch zwischen Vegetation und Atmosphäre wird für verschiedene Stoffe von unterschiedlichen Teilprozessen bestimmt [22, 23] und ist komplexer als ehemals angenommen. Der Einfluss oberflächenaktiver Substanzen auf den Gasaustausch an Wasseroberflächen ist noch nicht untersucht. Inwiefern die Schadstoffgehalte von sog. Indikatorpflanzen (oder gar in Pflanzen fressenden Tierorganismen) als Surrogat für Luftverunreinigungen taugen, bedarf noch systematischer Untersuchungen.

Persistenz, Ferntransportpotenzial und die Aufnahme weiterer Stoffe

Die Verteilung und das Verhalten von Stoffen in der Umwelt vorherzusagen zu können, ist eine notwendige Voraussetzung für die Risikobewertung und auch für das Design von Ersatzstoffen. Die Gesamtverweildauer von Stoffen in der Umwelt (sog. Persistenz, P_{overall}) sofern sie zumindest teilweise in mobilen Umweltmedien (Luft, Wasser) auftreten, ist keiner direkten Messung zugänglich. Die POP-Konvention sieht mediale Persistenzen als Kriterium vor (Und-Verknüpfung, Anhang D), was aus wissenschaftlicher Sicht aber defizient, weil potenziell irreführend ist. Ebenso wenig kann im Regelfall das Ferntransportpotenzial (long-range transport potential, LRTP) quantifiziert werden, weil sich neue und frühere Emissionen in der Umwelt überlagern und Messnetze zu teuer sind, um eine Alternative darstellen zu können. Prinzipiell können geeignete Indikatoren für P_{overall} und LRTP jedoch aus Modellrechnungen abgeleitet werden [24–26]. Für alle Modelle gilt, dass das Prozessverständnis defizient ist, insbesondere angesichts disperser Umweltmedien (atmosphärische Aerosole und Schwebstoffe in Wasser) und mit Bezug auf polare und wasserlösliche Stoffe.

Aufgrund der o.g. Defizite entfalten die Multi-kompartimentmodelle noch nicht Vorhersagekraft bezüglich Umweltkonzentrationen, verortet in Raum und Zeit. Erst vor wenigen Jahren wurde begonnen, die vormals getrennten Entwicklungen der Multikompartimentchemie und der

Geowissenschaften zusammenzuführen [27–29]. Die einfacheren, sog. Multimodellmodelle [25] haben ihre Stärken in der qualitativen Stoffbewertung. Sie empfehlen sich u.a. zum Stoff-Screening in einer gestuften Risikobewertung. Alle bis dato durchgeführten Modellstudien sollten im Sinne von Sensitivitätsstudien zur Untersuchung der Bedeutung einzelner Prozesse, von Datenunsicherheiten oder Stoffeigenschaften verstanden werden. Wichtig wäre jetzt die Verbesserung (in den oben ausgeführten Aspekten) und die nachfolgende Evaluierung der Modelle an der Wirklichkeit. Die existierende Beobachtungsdatenbasis haben wir regionalen Konventionen und damit verbundenen Programmen zu verdanken (UN-ECE LRTAP, OSPAR, AMAP), während globale Messnetze diese Stoffe noch nicht in ihr Programm aufgenommen haben. Aus Kostengründen wurden in den letzten Jahren sogar einige Messreihen eingestellt und weitere werden vermutlich folgen. Die Datenbasis sollte im Gegenteil aber verbessert werden, insbesondere hinsichtlich der geografischen Verteilung (Messungen außerhalb Mittel- und Nordeuropas, Nordamerikas sowie von oberhalb der atmosphärischen Grenzschicht fehlen vollständig) und einiger Umweltmedien (Boden, Ozeane). Monitoring Programme sollten auch in der Lage sein, potenzielle neue Problemstoffe frühzeitig zu erfassen. Die Konvention sieht für die Bewertung evtl. neu aufzunehmender Stoffe die Halbwertszeiten in einzelnen Medien, den Verteilungskoeffizienten zwischen Octanol und Wasser (als Surrogat für Fettlöslichkeit) und den Biokonzentrationsfaktor als Indikatoren vor. Von Seiten der Wissenschaft müssen fundierte Begriffsdefinitionen, so für Ferntransportpotenzial und Bioverfügbarkeit, jedoch erst noch nachgeliefert werden. Zu Zwecken der Modellvalidierung ist es überfällig, dass die räumliche Repräsentanz von Punktmessungen systematisch untersucht wird, was bei re-emittierenden Stoffen spezifische Aspekte beinhaltet. Hierfür bieten sich eng benachbarte Mehrfachbestimmungen mit Passivsammlern an, die neuerdings zur Verfügung stehen [30].

Schlussfolgerungen aus Sicht der Forschung

- Monitoring Programme müssen gestärkt und in die Lage versetzt werden, potenzielle neue Problemstoffe frühzeitig zu erfassen.
- Die Quellen von POPs und POPs-Kandidaten müssen erforscht und die Daten zugänglich gemacht werden.
- Die Modellwerkzeuge müssen geschärft werden, insbesondere hinsichtlich Realitätsnähe (heterogene Umweltmedien), polarer und wasserlöslicher Stoffe.
- Die in der Konvention vorgesehenen Kriterien für die Bewertung des Stoffverhaltens in der Umwelt müssen auf ihre Eignung zur Charakterisierung von Stoffrisiken geprüft werden

Der Forschung zu organischen Schadstoffen und ihren Wirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Ökosysteme wird seitens der Forschungsförderer bislang bei weitem nicht die Bedeutung der Forschung zu den Schutzziele Wasser- und Lufthygiene und Klima beigemessen. Dabei bedürfen die Begriffe Wasser- und Luftqualität einer durch integrierte Forschung aktualisierten Bestimmung, wobei organische Schadstoffe eine zunehmende Rolle spielen werden. Die Wechselwirkungen zwischen Umweltqualität (einschließlich Klimaparameter und deren Variabilität) und Ökosystemen (Genom-, Organismen-, Habitat-Ebenen), bzw. Umweltqualität und der menschlichen Gesundheit sind dringende Forschungsfelder. Dies kommt z.B. in der Schwerpunktsetzung des britischen NERC zum Ausdruck [31].

Korrespondenzadresse

PD Dr. Gerhard Lammel
Max Planck Institut für Meteorologie
Bundesstr. 55, 20146 Hamburg
Tel.: 040/41173 362 / Fax: 040/41173 391

Literatur

- [1] Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen: Welt im Wandel – Strategien zur Bewältigung globaler Umweltrisiken (Jahresgutachten 1998), Berlin (Springer), 1999
- [2] Steinhäuser K.G. (2001): Environmental risks of chemicals and genetically modified organisms: A comparison, Environ. Sci. Poll. Res. 8, 120–126
- [3] WHO Europe, Joint WHO/Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution: Health risks of persistent organic pollutants from long-range trans-boundary air pollution, Kopenhagen, 2003 <http://www.euro.who.int/Document/e78963.pdf>
- [4] United Nations Environment Programme: Regional based assessment of persistent toxic substances, global report, Geneva, 2003
- [5] Wania F., Mackay D. (1993): Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions, Ambio 22, 10–18
- [6] Arctic Monitoring and Assessment Programme: The influence of global change on contaminant pathways to, within, and from the Arctic, AMAP, Oslo, 2003
- [7] Grimalt J.O., Fernandez P., Berdie L., Vilanova R.M., Catalan J., Psenner R., Hofer R., Appleby P.G., Rosseland B.O., Lien L., Massbua J.C., Battarbee R.W. (2001): Selective trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas, Environ. Sci. Technol. 35, 2690–2697

- [8] Weiss P., Lorbeer G., Scharf S. (2000): Regional aspects and statistical characterisation of the load of semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites, *Chemosphere* 40, 1159–1171
- [9] Semeena V.S., Lammel G. (2005): The significance of the grasshopper effect on the atmospheric distribution of persistent organic substances, *Geophys. Res. Lett.* 32, doi:10.1029/2004GL022229
- [10] Pontolillo J., Eganhouse R.P. (2001): The search for reliable aqueous solubility and octanol-water partitioning coefficient data for hydrophobic compounds: DDT and DDE as a case study, Report USGS Water Resources Investigations Report 01-4201
- [11] Huber A., Bach M., Frede H.G. (2000): Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs, *Agric. Ecosystems Env.* 80, 191–204
- [12] Jiang, K., Li, L.J., Chen, Y.D., Jin, J. (1997): Determination of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in Chinese commercial PCBs and emissions from a testing PCB incinerator, *Chemosphere* 34, 941–950
- [13] Zang, W.C., Chongyano, J. (2000): China's pollution control over POPs and countermeasures, in: UNEP-Chemicals, Proceedings of the Subregional Workshop on Identification and Management of Dioxins/Furans and PCBs, Seoul 24.–28.7.2000, pp. 73–76, available as http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/korea/Korea_2000.pdf
- [14] Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. (2002): Towards a global historic emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach, *Sci. Total Environ.* 290, 181–224
- [15] UN Environment Programme, Länderberichte zu Emissionen, 2005 <http://www.chem.unep.ch/pops/newlayout/repdocs.html>
- [16] Kwok E., Atkinson R. (1995): Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-activity relationship, *Atmos. Environ.* 29, 1685–1695
- [17] Franklin J., Atkinson R., Howard P.H., Orlando J.J., Seigneur C., Wallington T.J., Zetzsch C. (2000): Quantitative determination of persistence in air. In: Criteria for Persistence and Long-Range Transport of Chemicals in the Environment (Klecka G. et al., eds.), Pensacola (SETAC Press), USA
- [18] Goss K.U. (2003): Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient: Das Allheilmittel der Umweltchemie?, *Umweltwiss. Schadstoffforschung* 15, 273–279
- [19] Breivik K., Wania F. (2003): Expanding the applicability of multimedia fate models to polar organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 37, 4934–4943
- [20] Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. (eds.) (1990): and book of chemical property estimation methods, American Chemical Society, Washington
- [21] Boethling R.S., Mackay D. (2000): Handbook of property estimation methods for chemicals, Boca Raton, USA (Lewis)
- [22] Böhme F., Welsch-Pausch K., McLachlan M.S. (1999): Uptake of airborne semivolatile organic pollutants in agricultural plants: Field measurements of interspecies variability, *Environ. Sci. Technol.* 33, 1805–1813
- [23] Kylin H., Söderkvist K., Undeman A., Franich R. (2002): Seasonal variation of the terpene content, an overlooked factor in the determination of environmental pollutants in pine needles, *Bull. Env. Contam. Toxicol.* 68, 155–160
- [24] Beyer A., Matthies M. (2001): Criteria for atmospheric transport and persistence of pesticides and industrial chemicals, Institut für Umweltsystemforschung der Universität Osnabrück, Bericht und Software i.A. UBA, Berlin
- [25] Scheringer M., Wania, F. (2003): Multimedia models of global transport and fate of persistent organic pollutants, Handbook of Environmental Chemistry, O3 (Fiedler H., Hrsg.), S. 237–269, Berlin (Springer)
- [26] Leip A., Lammel G. (2004): Indicators for persistence and long-range transport potential as derived from multicompartment chemistry-transport modelling, *Environ. Poll.* 128, 205–221
- [27] Pekar M., Pavlova N., Gusev A., Shatalov V., Vulikh N., Ioannisian D., Dutchak S., Berg T., Hjellbrekke A.-G. (1999): Long-range transport of selected persistent organic pollutants, Report EMEP-MS-C-E 4/99
- [28] 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 Institute for Meteorology No. 324, Hamburg, Germany, 44 S.
- [29] Dachs J., Lohmann R., Ockenden W.A., Méjanelle L., Eisenreich S.J., Jones K.C. (2002): Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 36, 4229–4237
- [30] Jones K.C., Wania F. (eds.) (2005): Passive air sampling, *Environ. Poll.*, special issue, im Druck
- [31] National Environment Research Council: Report of the NERC web consultation on environment and health and the environment and human health workshop, London 2004 <http://www.nerc.ac.uk/aboutus/consult/documents/environmentandhealthreport.pdf>