

Umweltchemie 2007

In der Atmosphäre, in Oberflächen- und Meerwasser, auch in Regionen fernab der Zivilisation finden Umweltforscher immer wieder bisher nicht nachgewiesene Chemikalien, aktuell unter anderem Flammschutzmittel, Textilhilfsmittel und Pestizide. Gegenstand bodenchemischer Forschungsaktivitäten sind vermehrt bioaktive Substanzen, insbesondere Veterinärpharmaka.

Atmosphärenchemie

Kohlenwasserstoffe und Oxidationskapazität

◆ Schwerpunkte der Forschung zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen außer Methan (Non-Methan Volatile Compounds, NMVOC) sind noch immer aromatische Kohlenwasserstoffe, biogene Verbindungen und partiell oxidierte Kohlenwasserstoffe. Letztere dienen vermehrt als alternative Lösemittel.

Nach neuen Ergebnissen zum Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe¹⁾ ist die ipso-Addition von Hydroxylradikalen (OH) für methylierte Benzole von Bedeutung. Untersuchungen am Europäischen Photoreaktor EUPHORE in Valencia quantifizierten erstmals die Bildung von 1,4-Dicarbonylverbindungen, die als Ringöffnungsprodukte beim atmosphärischen Abbau aromatischer Verbindungen entstehen. Trotz aller Fortschritte ist der atmosphärische Abbau dieser Verbindungen nach wie vor unzureichend verstanden und daher auch noch nicht ausreichend in atmosphärenchemische Modelle integriert.

Bejan et al.²⁾ haben gezeigt, dass die Photolyse von o-Nitrophenol und methylierter o-Nitrophenole zur Bildung von salpetriger Säure

(HONO) führt (Abbildung 1). Inwieweit diese Ergebnisse für die Bildung von HONO in der Atmosphäre und damit – wegen dessen rascher Photolyse zu OH – für die Oxidationskapazität der Atmosphäre wichtig sind, ist zwar noch unklar. Mit Sicherheit aber wird die OH-Quelle HONO bislang unterschätzt.

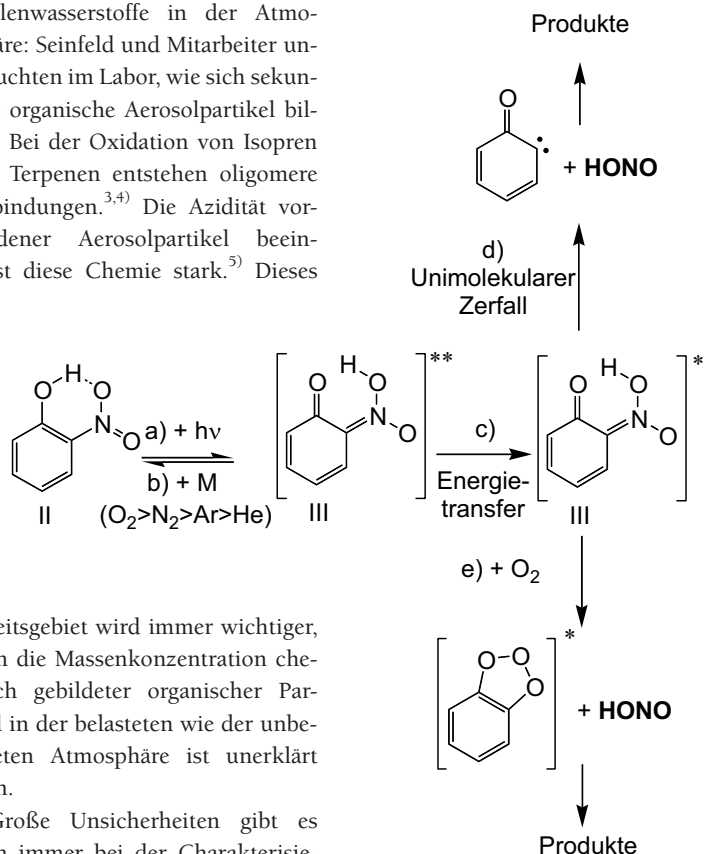
Weitere Fortschritte gibt es im Verständnis des Verhaltens biogener Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre: Seinfeld und Mitarbeiter untersuchten im Labor, wie sich sekundäre organische Aerosolpartikel bilden. Bei der Oxidation von Isopren und Terpenen entstehen oligomere Verbindungen.^{3,4)} Die Azidität vorhandener Aerosolpartikel beeinflusst diese Chemie stark.⁵⁾ Dieses

Arbeitsgebiet wird immer wichtiger, denn die Massenkonzentration chemisch gebildeter organischer Partikel in der belasteten wie der unbelasteten Atmosphäre ist unerklärt hoch.

Große Unsicherheiten gibt es noch immer bei der Charakterisie-

rung der NMVOC-Quellen in der Atmosphäre. Während das Emissionskataster des Umweltbundesamtes Lösemittel als Hauptquelle für anthropogene NMVOC angibt, zeigen neuere Untersuchungen in Wuppertal zusammen mit experimentellen Daten aus Berlin und Augsburg, dass der KFZ-Verkehr noch immer den mit Abstand größ-

Abb. 1.
Bildung salpetriger Säure bei der Photolyse von o-Nitrophenol.²⁾

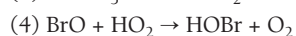
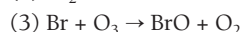
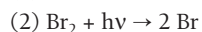
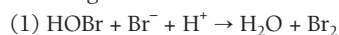


ten Beitrag zur anthropogenen VOC-Emission in Deutschland leistet.⁶⁾

Bodennahes Ozon in Polargebieten

◆ Bodennahes Ozon war erstmals in den 1980er Jahren in der Arktis zu beobachten.⁷⁾ In den vergangenen Jahren wurde seine Wirkung aufgeklärt.

Troposphärisches Ozon hat eine Verweildauer von mehreren Monaten. Ähnlich wie in der stratosphärischen Ozonchemie ermöglichen heterogene Reaktionen und Halogenradikale als Katalysatoren den raschen Abbau. Anders als in der Stratosphäre ist hier Brom wichtiger als Chlor. Ozonabbau und eine exponentielle Zunahme von BrO-Radikalen, eine Bromexplosion, sind das Ergebnis der Reaktionssequenz (1)–(4), die mit Feldbefunden im Einklang ist:



Erhöhte BrO-Konzentrationen messen Satelliten regelmäßig im Winter über Monate in beiden Polargebieten. Bromid entstammt ausschließlich dem Seesalz ($67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), diese Chemie ist also nicht oder kaum vom Menschen beeinflusst. Unter welchen Bedingungen Seesalz flüchtige Bromverbindungen freisetzt und welche Rolle dabei das Meer eis spielt, ist nicht vollständig geklärt.

Der Einfluss des Klimas

◆ Strahlungswirksame Spurengase und Aerosolpartikel, die durch chemische Reaktionen in der Luft entstehen, wirken sich auf das Klima aus. Weil aber auch geologische, biologische, chemische und physikalische Prozesse an der Erdoberfläche, die ihrerseits vom Klima beeinflusst werden, die Konzentration atmosphärischer Spurenstoffe steuern, wirkt das Klima auf die Zusammensetzung der Atmosphäre zurück.

Der Einfluss der Witterung auf die Zusammensetzung der Atmosphäre

war insbesondere in Jahren mit extremen Temperaturen oder Niederschlägen zu beobachten. Beispiele sind die starke CO_2 -Zunahme im Jahr 1998 und die hohen Ozonwerte über Europa im Hitzesommer 2003. Im Jahr 1998, dem wärmsten vor 2005 je beobachteten, sind aufgrund der durch die höheren Temperaturen beschleunigten Pflanzenatmung und bakteriellen Zersetzungsprozesse im Erdboden die CO_2 -Konzentrationen erheblich stärker als in anderen Jahren gestiegen. Darüber hinaus gab es 1998 mehr Waldbrände, die durch hohe CO -Emissionen zur vermehrten Ozon-Produktion beigetragen haben.⁸⁾ Für hohe Ozonwerte in Bodennähe⁹⁾ sind die Vorläuferstoffe NO_x und NMVOC sowie eine intensive Sonnenstrahlung über mehrere Tage Voraussetzung. Möglicherweise haben auch Bäume unter Hitzestress mehr Terpene emittiert¹⁰⁾ und damit die Ozonwerte weiter nach oben getrieben.

Brasseur et al.¹¹⁾ berechneten die Änderungen der Zusammensetzung der Atmosphäre für das Jahr 2100 und vergleichen diese mit einer Simulation für das Jahr 2000. Demnach nimmt die Ozonkonzentration außerhalb der Tropen im Sommer um 5 bis 10% ab, wenn man nur die Änderungen des Klimas berücksichtigt. Grund dafür ist die im wärmeren Klima höhere Wasserdampfkonzentration und damit verbunden eine Zunahme des Hydroxylradikals. In den Tropen hingegen nimmt Ozon um 5 bis 8% zu, da im wärmeren Kli-

ma mehr Blitze auftreten und sich damit mehr NO_x bildet (Abbildung 2).

Die Beladung der Atmosphäre mit Aerosolpartikeln aus fossiler Verbrennung hat dazu geführt, dass die Sonneneinstrahlung und damit die Verdunstung und die Landniederschläge abgenommen haben (Solar Dimming).¹²⁾ In den industrialisierten Regionen Europas und Nordamerikas sowie in Teilen Asiens ist die Partikelkonzentration inzwischen wieder gesunken und wir beobachten in vielen Regionen seit Ende der 1980er Jahre wieder mehr Einstrahlung.¹³⁾

Monitoring

◆ Mehrere Programme überwachen die Zusammensetzung der freien Atmosphäre und der unteren Stratosphäre von Verkehrsflugzeugen aus.^{14,15)} Neben anorganischen Parametern, darunter Quecksilber, werden NMVOC und Aerosole gemessen. Diese Datensätze, wenn auch nicht weltumspannend, sind sehr wertvoll, weil sie globalen Modellen zur Validierung und besserer Vorhersagekraft verhelfen (Datenassimilation). Satellitendaten werden für diesen Zweck ebenso eingesetzt, allerdings ist ihre vertikale Auflösung geringer.

Gerhard Lammel, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz und Masaryk-Universität Brunn/Tschechien
Johann Feichter, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg
Ralf Kurtenbach, Peter Wiesen, Universität Wuppertal

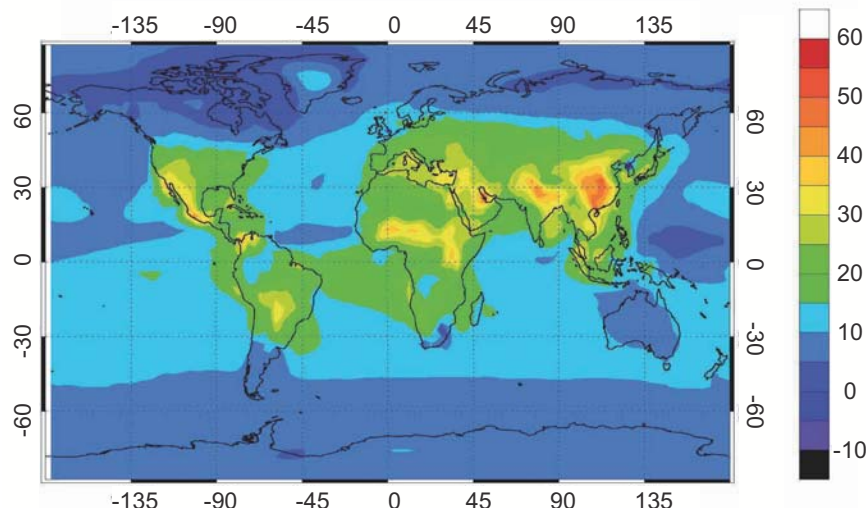


Abb. 2. Prozentuale Änderung der bodennahen Ozon-Konzentrationen von 2000 bis 2100.¹¹⁾

Wasser

◆ Aquatische Ökosysteme werden seit den letzten Jahren vermehrt auf polare (hydrophile) Mikroverunreinigungen hin untersucht, das betrifft in erster Linie Pharmaka, Detergenzien, Hormone und andere hormonwirksame Substanzen, persistente Verbindungen und deren Metabolite. Insbesondere deutsche Arbeitsgruppen haben diese Untersuchungen forciert; fast gleichzeitig sind vier Bücher über diese Stoffgruppen erschienen.^{16–19)} Diese Forschung ist bisher weitgehend durch entsprechende Substanzfunde und weniger durch ihre human- oder ökotoxikologische Wirkung getrieben. Zumindest für Pharmaka gilt, dass sie im Zulassungsverfahren bereits ausgiebig untersucht wurden, so dass selten Auffälligkeiten bei Zelltoxizität, Mutagenität etc. zu erwarten sind. Anders sieht es für Interaktionen mit entsprechenden Zielrezeptoren von Orga-

nismen des aquatischen Ökosystems aus, die generell unerwünscht sind. Zurzeit wird massiv an entsprechenden Toxizitätstests für Risikoabschätzungen gearbeitet.

Arzneimittelrückstände im Wasser

◆ Kläranlagen können die meisten Arzneimittelwirkstoffe, in der Regel hochpolare Substanzen, kaum eliminieren,¹⁶⁾ sie gelangen daher in die Oberflächengewässer. Die EU-Wasserrahmenrichtlinie fordert die Herstellung des „guten chemischen und ökologischen Zustands“. Deswegen spielt die Identifizierung von klaren No Observable Effect Concentrations und die Entwicklung von Testsystemen eine große Rolle.

Dort, wo Verdünnungen gering sind und Trinkwasser aus Oberflächengewässern gewonnen wird, ist die Belastung mit Xenobiotika, insbesondere mit Pharmaka¹⁶⁾ und Flammschutzmittel¹⁸⁾ ein Thema. Dies gilt vor allem für die Ballungsräume Berlin und Ruhrgebiet.

Zielkonzentrationen von unter $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ für Trinkwasser oder Oberflächenwasser erfordern weitere Behandlungsschritte des Roh- oder des Abwassers mit energieintensiven Oxidationsreaktionen (z. B. Ozonierung) und Aktivkohle mit hohen Austauschraten.¹⁶⁾ Trotz allem werden sich vermutlich nicht alle polaren Wirkstoffe aus dem Wasser entfernen lassen, so dass auf eine Veränderung der eingeleiteten Mengen über die Verbräuche (Verschreibungspraxis) und die Entsorgungswege hinzuwirken sein wird.¹⁹⁾ Hierzu ist in den nächsten Jahren das Verhalten der Substanzen zu klären, und die Prozesse zur Trinkwassergewinnung müssen sich verbessern.

Akkumulierende Substanzen

◆ Bioakkumulierende Verbindungen in Gewässern stammen meist aus dem täglichen Gebrauch (Personal Care Compounds, PCC) wie Duftstoffe aus Weichspülern, Waschmitteln, Shampoos etc., UV-Blocker aus Sonnencremes oder Bakterizide, z. B.

4-Chlor-1-(2,4-dichlorphenoxy)-2-phenol (Triclosan, Abbildung 3a).¹⁸⁾ So sind die UV-Blocker 4-Methylbenzyliden-Campher (4-MBC, Abbildung 3b), 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Benzophenon-3), Ethylhexylmethoxycinnamat (Abbildung 3c) und 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester (Octocrylen, Abbildung 3d) inzwischen in den meisten aquatischen Ökosystemen der Schweiz ebenso wie in den Fischen dort nachweisbar.²⁰⁾ Die höchsten Konzentrationen findet man im Sommer, dies ist aufgrund der Verwendung in Sonnenschutzcremes verständlich. Im Winter sind die Konzentrationen etwa halb so hoch; diese stammen möglicherweise aus Gebäudematerialien: Anstriche und Dachbahnen werden gelegentlich mit UV-Blockern ausgerüstet. Einige der UV-Blocker haben sich als hormonell wirksam erwiesen.²¹⁾

In den europäischen Randmeeren (insbesondere in Nord- und Ostsee) finden sich bei etwas niedrigeren Konzentrationen ähnliche Substanzen wie in Flüssen, so die Moschusduftstoffe 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin (AHTN, Handelsname z. B. Tonalid) und 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-[γ]-2-benzopyran (HHCB, Handelsname z. B. Galaxolid, Abbildung 3e).²²⁾ Allerdings wurden erst relativ wenige Pharmaka gefunden. Dies liegt vermutlich auch an der aufwendigeren Analytik.²³⁾

Unter den Substanzen, die bisher in Meeren nicht zu finden waren, sind besonders phosphororganische Flammschutzmittel aufgefallen, etwa Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP, Abbildung 3f).²²⁾ Die Konzentrationen dieser Stoffe und der PCC waren in der Elbmündung ähnlich.²⁴⁾ Während die Konzentrationen der relativ hydrophilen chlorierten Organophosphate in der Nordsee mit zunehmendem Abstand lediglich entsprechend der Verdünnung abnehmen, nehmen die Konzentrationen der lipophileren Stoffe (AHTN und HHCB) schneller ab. Dies ist vermutlich auf Sorption an sedimen-

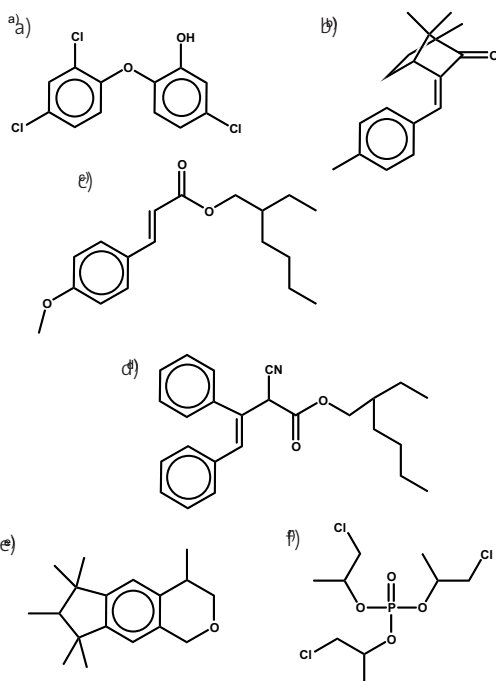


Abb. 3. Strukturformeln von aktuellen Chemikalien in Wasser:

- a) 4-Chlor-1-(2,4-dichlorphenoxy)-2-phenol (Triclosan);
 b) 4-Methylbenzyliden-Campher (4-MBC);
 c) Ethylhexylmethoxycinnamat;
 d) 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester (Octocrylen);
 e) 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-[γ]-2-benzopyran (HHCB); f) Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat (TCPP).

tierenden Partikeln zurückzuführen. Ähnlich sind die Ergebnisse für den Lake Ontario. Dort findet man auch nitroaromatische Moschusduftstoffe, die höchstwahrscheinlich aus Emissionen aus den USA stammen.

Deutschland und andere europäische Staaten verzichten mittlerweile auf den Einsatz dieser Substanzgruppe.²⁴⁾

Kai Bester

Universität Duisburg-Essen, Essen

Boden und Sedimente

Tierarzneimittel

◆ Bodenchemische Forschung konzentriert sich nicht mehr nur auf Schwermetalle, Explosivstoffe und persistente organische Chemikalien in Böden, sondern auch verstärkt auf bioaktive Substanzen. Neben Pflanzenschutzmitteln und endokrin wirksamen Chemikalien rücken Tierarzneimittel in den Mittelpunkt des Interesses.²⁵⁾ Um das Rückstandsverhalten von Antibiotika²⁶⁾ und Antiparasitika²⁷⁾ in Böden zu bewerten, richten die Forscher besondere Aufmerksamkeit auf die direkten Eintragspfade durch Gülle und Weidetiere. Für Tierarzneimittel ist die Entwicklung von Standard-Labortests zum Abbau in Gülle und güllegedüngtem Böden²⁸⁾ sowie von Wirkungstests mit Dungkäfern²⁹⁾ weit fortgeschritten.

Neben dem ursprünglichen Wirkstoff können die zum Teil in großen Mengen von Nutztieren ausgeschiedenen Metaboliten biologisch aktiv sein und sind bei der Risikoabschätzung zu berücksichtigen.³⁰⁾ Trotz zahlreicher Forschungsaktivitäten – und dies gilt für alle bioaktiven Stoffe – ist ungeklärt, wie nicht-extrahierbare Rückstände in Böden zu bewerten sind: Sind die Substanzen irreversibel gebunden und damit effektiv eliminiert? Oder sind sie nur reversibel

fixiert und eine Veränderung der Milieubedingungen remobilisiert sie?

Sedimente als Senke

◆ Viele Monitoringprogramme untersuchen die Rolle der Sedimente in aquatischen Ökosystemen als Senke für Umweltchemikalien. Neben Schwermetallen liegt hier das Augenmerk auf persistenten organischen Chemikalien (Organochlorinsektizide, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK, polybromierte Biphenyle PCB, polychlorierte Dibenzo[1,4]dioxine und Dibenzofurane PCDD/F u.a.), bioaktiven Substanzen (Nonylphe-nole, Xenoestrogene) und ihrer Wirkung auf Organismen am Meeresboden. Zumindest für marine Sedimente ist unklar, ob sie eine finale Senke für die Stoffe sind und unter welchen Bedingungen sie remobilisiert werden. Dies hängt maßgeblich von der Ozeanographie der Gewässer ab: Während in den flachen Regionen der europäischen Randmeere Winterstürme die Stoffe wieder vollständig freisetzen, sind die Ablagerungen in tieferen Meeresgebieten über lange Zeiträume ungestört.

Grenzflächeneigenschaften und Reaktivität von Aggregaten sowie Primärpartikeln werden von der Porenwasserzusammensetzung beeinflusst: Von besonderer Bedeutung sind dabei das Speicherverhalten und die präferentielle Bindung von Metallionenspezies und organischen Stoffgruppen in den Tonsubfraktionen unterschiedlicher Tonminerale.^{31,32)} Diese Prozesse beeinflussen wiederum die Mineralisierung von C, N, P und S aus organischer Substanz sowie die Verfügbarkeit von Nährstoffen und Schadelementen.³²⁾

Um diese Ansätze zu verfolgen, sind die Analysenmethoden ständig weiterzuentwickeln; aus diesem Prozess sind moderne Methoden, wie die Isotopenanalytik (hochauflösende Massenspektrometrie; Accelerator Mass Spectrometry) sowie die Verfahren der hochauflösenden Ele-

mentanalytik und Mikroskopie hervorgegangen.³³⁾ Wirkungstests, etwa Single-Species-Tests zur Bestimmung der (Gen-)Toxizität von kontaminierten Sedimenten³⁴⁾ und chronische Wirkungstests³⁵⁾ ergänzen diese analytisch-methodischen Ansätze. Dazu kommt der Einfluss von Versuchsbedingungen wie die Verdünnung kontaminierter Sedimente³⁶⁾ und Sedimentalterung³⁷⁾ auf die Toxizitätsmessungen unter Labor- und Freilandbedingungen. Schließlich werden Wirkungstests für die Bestimmung der Toxizität und deren Ursache in Sedimenten (Toxicity Identification Evaluation)³⁸⁾ weiterentwickelt.

Die wirkungsorientierte Untersuchung von Sedimenten der Nord- und Ostsee erbrachte ökotoxikologisch relevante Konzentrationen von Schadstoffen sogar im offenen Meer, weitab von Häfen, wenn auch teilweise biologischen Ursprungs.³⁹⁾

Robert Kreuzig, Susanne Müller,

Dieter Zachmann

Technische Universität Braunschweig

Thomas Knacker

ECT-Ökotoxikologie GmbH, Flörsheim,

Marc Lamshöft, Universität Dortmund,

Andreas Schäffer, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen



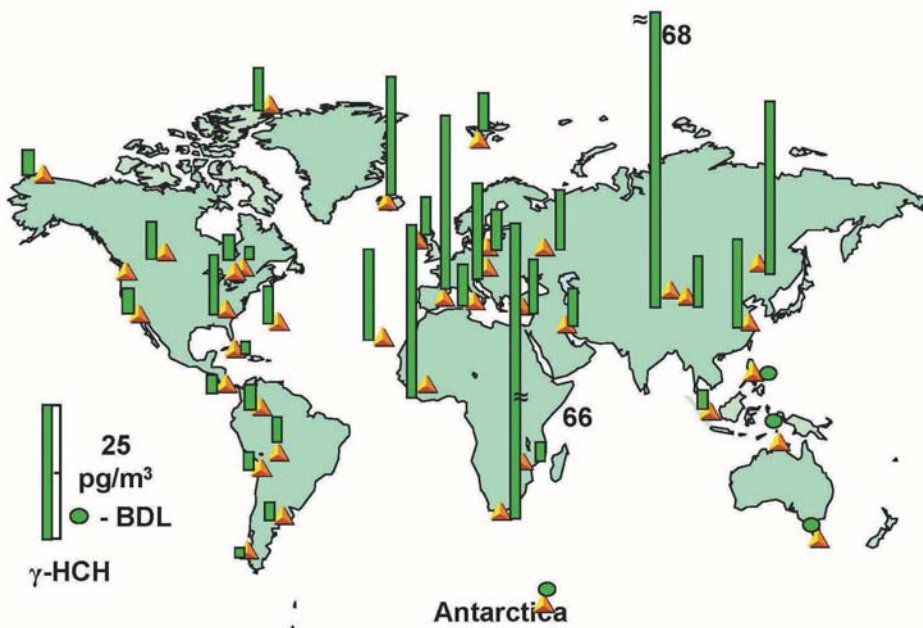


Abb. 4.
Mit Passivsammlern bestimmte
mittlere Konzentrationen von α -HCH
und γ -HCH ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)
für den Zeitraum
Dezember 2004 bis
März 2005.⁴¹⁾

Multikompartiment-chemie

Vorkommen in der Umwelt, Monitoring

◆ Neuartige Passivsammler erlauben ein globales und dabei kostengünstiges Atmosphären-Monitoring. Sie könnten sich auch im Wasser-Monitoring durchsetzen. Dies ist umso bedeutsamer, als die Erfassung persistenter Chemikalien mit bestehenden Messnetzen eher rückläufig ist. Dass die bereits in der globalen POP (Persistent Organic Pollutants)-Konvention erfassten Stoffe tatsächlich ubiquitär sind, lässt sich nun durch Messungen nachweisen. Globale (geometrische) Mittelwerte für die Jahre 2004 bis 2005 sind demnach: $17 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ polychlorierte Biphenyle (PCB), $8,5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ α - und γ -Hexachlorcyclohexan (Abbildung 4), $4 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ polybromierte Diphenylether (PBDE), $2,6 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ Chlordan, $0,8 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ p,p'-DDE.⁴⁰⁾

In quellenfernen Regionen, insbesondere in der Arktis, werden immer wieder neuartige Chemikalien gefunden (auch emerging POPs genannt). Diese sind allerdings zumeist gar nicht neuartig, sondern sammeln sich bereits seit Jahrzehnten in der Umwelt an, wenn auch unbemerkt.

Untersuchungen zu den als Flammschutzmittel verwendeten PBDE haben in den letzten Jahren sprunghaft zugenommen. Bedeutsam sind die pentabromierten (Penta-BDE) und octabromierten PBDE (Octa-BDE) sowie der Decabromdiphenylether (Deca-BDE). Von letzterem wurden 2001 weltweit 56 kt hergestellt. In manchen Regionen sind PBDE verboten, so in der EU Penta- und Octa-BDE.

Die Forschung konzentriert sich auf Vorkommen in unterschiedlichen Kompartimenten^{41,42)} und Regionen der Erde,^{43,44)} Abbau^{45,46)} und biologische Wirkung. Beim homogenen^{47,48)} und heterogenen⁴⁹⁾ photochemischen Abbau bilden sich gering bromierte PBDE. Erstmals wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die homogene Reaktion mit OH in der Atmosphäre bestimmt.⁵⁰⁾ In der Zukunft werden verstärkt auch Metabolite der PBDE sowie bromierte Furane und Dioxine gemessen.⁵¹⁾

Poly- und perfluorierte Umweltchemikalien lassen sich weltweit in fast allen biotischen und abiotischen Umweltbereichen nachweisen. Leit-substanzen sind Perfluorooctansäure (PFOA) und -octansulfonsäure (PFOS). PFOS und deren Vorläufer (vor allem Perfluorooctansulfonamid-Derivate) werden weltweit kaum noch eingesetzt und dürfen in

Europa mit wenigen Ausnahmen nicht mehr angewendet werden. In der zurzeit einzigen Anwendung dient PFOA bei der Herstellung von Fluorpolymeren (z.B. Teflon) als Emulgator.

In großen europäischen Flüssen lagen 2005/06 3 bis $23 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ PFOA vor.⁵²⁾ Als Ursache für PFOA in der Arktis, in Schnee, aber auch im Blut von Eisbären gilt neben dem marinen Transport von PFOA^{53,54)} der atmosphärische Transport und Abbau^{55,56)} von Vorläufersubstanzen, insbesondere des mittelflüchtigen 8:2-Telomeralkohols (8:2-TOH) ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$). 8:2-TOH ist ein Zwischenprodukt in der Textilindustrie und findet sich in daraus hergestellten Substanzen als Verunreinigung. Auch in Haushaltsabwässern und Kläranlagen entsteht PFOA. Ferner findet sich PFOA im Körper von Säugern; Blut von Menschen aus Industrieländern enthält 5 bis $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PFOA.

Multikompartiment-Modelle und großräumige Massenbilanzen

◆ Die Umweltchemie verwendet Multikompartiment-Modelle, um das Verteilungsverhalten von Chemikalien in der Umwelt abzuschätzen. Diese Modelle erfordern zwei Typen von Daten: Stoffeigenschaften und Umweltparameter. Die Stoffeigenschaften umfassen Verteilungskoeffizienten und Halbwertszeiten des chemischen und biologischen Abbaus; Umweltparameter sind beispielsweise Temperatur, Oxidantienkonzentration, Luft- und Wasserfeuchte, Boden- und Vegetationstyp oder Niederschlagsintensität.

Zur Zeit gibt es zwei wichtige Bestrebungen, die Qualität dieser Modelle zu erhöhen: einerseits über verbesserte Stoff- und Umweltdaten und andererseits über Verbindung von Modellierung und Feldmessungen. Umweltparameter lassen sich in jüngerer Zeit zunehmend mit hoher Auflösung und Genauigkeit aus Satellitendaten gewinnen. Zudem werden konventionelle geowissenschaftliche Datensätze, etwa Boden- und Vegetationskarten sowie mit

Modellen vervollständigte, dreidimensionale atmosphärische Beobachtungsdaten herangezogen. Für Verteilungskoeffizienten werden verstärkt polyparametrische lineare Freie-Energie-Beziehungen verwendet, zudem werden die Daten vermehrt auf thermodynamische Konsistenz geprüft.

Immer mehr Projekte planen Modellierung und Umweltanalytik von Beginn an als einander ergänzende Komponenten, dabei gewinnen beide Seiten: Modelle werden besser und Interpretationen von Felddaten erhalten mehr Aussagekraft. So beschreibt beispielsweise ein neues Modell für den Stoffaustausch zwischen planetarischer Grenzschicht und Boden die Tag-Nacht-Schwankung der Konzentration von PCB sehr exakt.⁵⁷⁾ Diese Analyse zeigt zum ersten Mal, wie Temperatur, Wind, Höhe der planetarischen Grenzschicht und Konzentration von Hydroxylradikalen zusammenspielen und die Konzentration von Spurenstoffen in der bodennahen Atmosphäre bestimmen.

Die Verteilung einer organischen Chemikalie zwischen Umweltkompartimenten beeinflusst Transport sowie Transformation und Bioverfügbarkeit der Substanz. Traditionell charakterisieren zwei physikalisch-chemische Kenngrößen das Verteilungsverhalten: die Henrykonstante und der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}). K_{ow} -Werte dienen dazu, Verteilungskoeffizienten für or-

ganische Umweltphasen abzuleiten. Als Alternative bieten sich polyparametrische lineare Freie-Energie-Beziehungen an. Mit diesen lassen sich Gleichgewichtsverteilungen für unpolare und polare Substanzen vorhersagen, da sie verschiedene Wechselwirkungen (van der Waals, H-Brücken etc.) explizit berücksichtigen. Jedes Verteilungsproblem erfordert allerdings eine sorgfältige Kalibration für die beteiligten Phasen. Zur Zeit etablieren sich solche Gleichungen zunehmend für Verteilungen in und zwischen heterogenen Umweltkompartimenten, etwa für die Verteilung zwischen Luft und Aerosolpartikeln, Mineraloberflächen, Huminstoffen und Schnee.^{58,59)} Zuverlässige Vorhersagen etwa zu Huminstoffen oder Aerosolpartikeln sind nun auch für polare organische Substanzen zu erwarten, dies war zuvor nur für unpolare Chemikalien möglich.

Großskalige Modelle lieferten erstmals Massenbilanzen persistenter Stoffe und berücksichtigten dabei realitätsnah atmosphärische^{60,61)} und ozeanische⁶²⁾ Transporte. Die Kombination von Atmosphären- und Ozeanmodellen in der Multi-kompartimentchemie steht jedoch noch aus. Für die Ozeane ist zu erwarten, dass der durch Tiefenwasser- und Sedimentbildung bedingte Vertikaltransport ausschlaggebend für den Ferntransport ist.⁶³⁾

In der Atmosphäre erhöhen aufeinanderfolgende Emissions-Transport-Depositionszyklen (Grashüp-

fer-Effekt oder Multi-hopping) zwar das Ferntransportpotenzial, chlororganische Stoffe reichern sich in der Arktis aber auch ohne diesen Mechanismus an.⁶⁰⁾ Hermanson et al.⁶⁴⁾ fanden überraschend im Gletschereis Nord-Spitzbergens Pestizide, die in Europa und Nordamerika vielfach verwendet werden, darunter Organophosphorverbindungen wie Methylparathion (O,O-Dimethyl-O-4-nitrophenylphosphorthioat) und Diazinon (O,O-Diethyl-O-(2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl)-phosphorthioat), – offenbar als Folge atmosphärischer Ablagerungen zwischen 1980 und 1998. Ob die erhöhten Einträge in diesem Zeitraum dadurch zu erklären sind, dass mehr Pestizide ausgebracht wurden, oder ob Klima- und damit Transportwegsveränderungen eine Rolle spielen und ob Multi-hopping für den Ferntransport von solchen polaren mittelflüchtigen Stoffen verantwortlich ist, sind spannende und offene Fragen.

*Gerhard Lammel,
Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
und Masaryk-Universität
Brünn/Tschechien
Felix Endres, CFCS-Consult GmbH
Tübingen
Kai-Uwe Goss
Umweltforschungszentrum, Leipzig
EAWAG, Dübendorf/Schweiz
Wolf-Ulrich Palm
Universität Lüneburg
Martin Scheringer,
ETH Zürich* →



Gerhard Lammel, Jahrgang 1960, studierte Chemie in Regensburg und Freiburg, promovierte am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz und war Postdoc am Forschungszentrum Karlsruhe und dem Lawrence Berkeley National Laboratory/USA. Im Jahr 2000 habilitierte er sich an der Univ. Hohenheim, Stuttgart. Ab 1993 forschte und lehrte er am MPI für Meteorologie und an der Univ. Hamburg. Seit 2006 ist er Professor in Brünn/Tschechien, seit 2008 forscht er am MPI für Chemie in Mainz. Seine Forschungsschwerpunkte sind Atmosphären- und Multikompartimentchemie.



Robert Kreuzig, Jahrgang 1956, studierte Agrarwissenschaften in Kiel und promovierte am Institut für Ökologische Chemie, GSF München. Von 1986 bis 1989 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung für Ökologische Chemie bei der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA). Ab 1989 leitete die Arbeitsgruppe Rückstandsanalytik am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, TU Braunschweig. 1998 habilitierte er sich in ökologischer Chemie und ist heute apl. Prof. mit Forschungsschwerpunkt bioaktive Substanzen in Böden.



Kai Bester, Jahrgang 1963, studierte Chemie und promovierte an der Universität Hamburg. Er war als Postdoc in Aachen, Hamburg und am Institut für Referenzmaterialien und -Messungen in Geel/Belgien sowie an der Universität Dortmund. Im Jahr 2005 habilitierte er sich an der Universität Duisburg-Essen. Derzeit arbeitet Bester an der Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, an Stoffumwandlungen von Xenobiotika in Kläranlagen, in Böden und in Klärschlamm.

- 1) R. Koch, R. Knispel, M. Elend, M. Siese, C. Zetzsch, *Atmos. Chem. Phys.* 2007, 7, 2057.
- 2) I. Bejan, Y. Abd El Aal, I. Barnes et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 2028.
- 3) R. Szmigielski, J. D. Surratt, R. Vermeylen et al., *J. Mass Spectr.* 2007, 42, 101.
- 4) J. D. Surratt, M. Lewandowski, J. H. Offenberg et al., *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 5363.
- 5) D. S. Gross, M. E. Gälli, M. Kalberer et al. *Anal. Chem.* 2006, 78, 2130.
- 6) A. Niedojadlo, K. H. Becker, R. Kurtenbach, P. Wiesen, *Atmos. Environ.* 2007, 41, 7108.
- 7) W. R. Simpson, R. von Glasow, K. Riedel et al., *Atmos. Chem. Phys.* 2007, 7, 4418.
- 8) G. R. van der Werf, J. T. Randerson, G. J. Collatz, L. Giglio. *Global Change Biol.* 2003, 9, 547.
- 9) R. Vautard, C. Honoré, M. Beekmann, L. Rouil, *Atmos. Environ.* 2005, 39, 2957.
- 10) H. Rennenberg, F. Loreto, A. Polle et al., *Plant Biol.* 2006, 8, 556.
- 11) G. P. Brasseur, M. Schultz, C. Granier et al., *J. Clim.* 2006, 19, 3932.
- 12) K. E. Trenberth, A. Dai, *Geophys. Res. Lett.* 2007, 34, L15702.
- 13) M. Wild, H. Gilgen, A. Roesch et al., *Science* 2005, 308, 847.
- 14) C. A. M. Brenninkmeijer, P. Crutzen, F. Boumard et al., *Atmos. Chem. Phys.* 2007, 7, 4953.
- 15) A. Volz-Thomas, M. Berg, T. Heil et al., *Atmos. Chem. Phys.* 2005, 5, 583.
- 16) T. Ternes, A. Joss, *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances – the challenge of micropollutants in urban water management*, Iwa Publishing, London, 2006.
- 17) T. Reemtsma, M. Jekel, *Organic pollutants in the water cycle*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 18) K. Bester, *Personal care compounds in the environment*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- 19) K. Kümmerer, *Pharmaceuticals in the environment – sources, fate, effects and risks*, Springer, Berlin, 2007.
- 20) H.-R. Buser, M. E. Balmer, P. Schmid, M. Kohler, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 1427.
- 21) P. Kunz, K. Fent, *Aqu. Toxicol.* 2006, 79, 305.
- 22) S. Weigel, K. Bester, H. Hühnerfuss, *Mar. Poll. Bull.* 2005, 50, 252.
- 23) H.-R. Buser, M. D. Müller, N. Theobald, *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 188.
- 24) J. A. Andresen, D. Muir, D. Ueno et al., *Environ. Toxicol. Chem.* 2007, 26, 1081.
- 25) R. Röder, K. Weiß, M. Sengle, *Tierarzneimittel in der Umwelt*, Oldenbourg Industrieverlag, München, 2007.
- 26) B. Schmidt, J. Ebert, M. Lamshöft et al., *J. Environ. Sci. Health B*, 2008, 43, 8.
- 27) R. Kreuzig, K. Blümlein, S. Höltge, *Clean* 2007, 35, 488.
- 28) R. Kreuzig, S. Höltge, J. Heise, I. Schman-teck, F. Stein, M. Batarseh, *UBA-Texte, ISSN 0722-186X, Umweltbundesamt, Dessau*, 2007.
- 29) J. Römbke, H. Hempel, A. Scheffczyk, H.-J. Schallnaß, M. Alvinerie, J.-P. Lumaret, *Chemosph.* 2007, 70, 57.
- 30) M. Lamshöft, P. Sukul, S. Zühlke, M. Spiteller, *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 388, 1733.
- 31) K. Esterhues, C. Rumpel, I. Kögel-Knabner, *Eur. J. Soil Sci.* 2005, 56, 753.
- 32) R. Mikutta, C. Mikutta, K. Kalbitz, T. Scheel, K. Kaiser, R. Jahn, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2007, 71, 2569.
- 33) V. G. Alexandratos, E. J. Elzinga, R. J. Reeder, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2007, 71, 4172.
- 34) T. Kosmehl, A. V. Hallare, G. Reiferscheid, W. Manz, *Environ. Toxicol. Chem.* 2006, 25, 2097.
- 35) T. J. Norberg-King, P. K. Sibley, A. Burton et al., *Environ. Toxicol. Chem.* 2006, 25, 2662.
- 36) T. L. ter Laak, P. Mayer, J. C. Klamer, J. L. M. Hermens, *Environ. Toxicol. Chem.* 2007, 26, 2187.
- 37) H. Zhong, W.-X. Wang, *Environ. Toxicol. Chem.* 2006, 25, 2775.
- 38) S. L. Simpson, T. Micevska, M. S. Adams, A. Stone, W. A. Maher, *Environ. Toxicol. Chem.* 2007, 26, 163.
- 39) S. Biselli, N. Reineke, N. Heinzl et al., *J. Soils Sed.* 2005, 5, 171.
- 40) K. Pozo, T. Harner, F. Wania, D. C. G. Muir, K. C. Jones, L. A. Barrie, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 4867.
- 41) F. Stuer-Lauridsen, *Environ. Poll.* 2005, 136, 503.
- 42) T. M. Cahill, D. Groskova, M. J. Charles, J. R. Sanborn, M. S. Denison, L. Baker, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 6370.
- 43) K. E. Mueller, S. R. Mueller-Spitz, H. F. Henry et al., *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 6662.
- 44) C. A. de Wit, M. Alaae, D. C. G. Muir, *Chemosph.* 2006, 64, 209.
- 45) L. Zhu, R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 3711.
- 46) D. C. G. Muir, P. H. Howard, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7157.
- 47) J. W. Chen, D. G. Wang, S. L. Wang, X. L. Qiao, L. P. Huang, *Ecotox. Environ. Safety* 2007, 66, 348.
- 48) G. Söderström, U. Sellström, C. A. de Wit, M. Tysklind, *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 127.
- 49) C. Zetzsch, W.-U. Palm, H.-U. Krüger, *Organohal. Comp.* 2004, 66, 2281.
- 50) J. D. Raff, R. A. Hites, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 10783.
- 51) N. Hanari, K. Kannan, Y. Miyake et al., *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 4400.
- 52) P. de Voogt et al., *Perfluorinated organic compound in the European environment*, Project report, *Universiteit Amsterdam*, 2006, www.science.uva.nl/perforce/FinalreportA.pdf.
- 53) K. Prevedouros, I. T. Cousins, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 32.
- 54) N. Yamashita, S. Taniyasu, G. Petrick et al., *Chemosph.* 2008, 70, 1247.
- 55) N. L. Stock, V. I. Furudui, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 3529.
- 56) T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. Xia et al., *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 924.
- 57) M. MacLeod, M. Scheringer, H. Podye, K. C. Jones, K. Hungerbühler, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 3249.
- 58) C. M. Roth, K.-U. Goss, R. P. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4078.
- 59) K.-U. Goss, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2004, 34, 339.
- 60) V. S. Semeena, G. Lammel, *Geophys. Res. Lett.* 2005, 32, L07804.
- 61) P. Huang, S. L. Gong, T. L. Zhao, L. Neary, L. A. Barrie, *Atmos. Chem. Phys.* 2007, 7, 4015.
- 62) T. Ilyina, T. Pohlmann, G. Lammel, J. Sündermann, *J. Mar. Systems* 2006, 63, 1.
- 63) R. Lohmann, E. Jurado, M. E. Q. Pilson, J. Dachs, *Geophys. Res. Lett.* 2006, 33, L12607.
- 64) M. H. Hermanson, E. Isaksson, C. Teixeira et al., *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 8163.

ISC 2008
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

GDCh
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

27TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHROMATOGRAPHY

SEPTEMBER 21 - 25, 2008
UNIVERSITY OF MÜNSTER, GERMANY

Major Topics

- Fundamentals of Chromatography
- Gas Chromatography
- Liquid Chromatography
- Electrodriven Separation
- Hyphenated Techniques
- Miniaturization
- Applications: Pharmaceutical, Food, Biomedical, Environmental, Industrial

www.isc2008.de