

Umwelt- chemikalien

Physikalisch-chemische Daten,
Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte,
Umweltverhalten

Dritte Auflage

von Rainer Koch



Weinheim · New York
Basel · Cambridge · Tokyo

This Page Intentionally Left Blank

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995

Vertrieb:

VCH, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)

Schweiz: VCH, Postfach, CH-4020 Basel (Schweiz)

Großbritannien und Irland: VCH (UK) Ltd., 8 Wellington Court,
Cambridge CB1 1HZ (England)

USA und Canada: VCH, 220 East 23rd Street, New York, NY 10010-4606 (USA)

Japan: VCH, Eikow Building, 10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

ISBN 3-527-30061-9

Umwelt- chemikalien

Physikalisch-chemische Daten,
Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte,
Umweltverhalten

Dritte Auflage

von Rainer Koch



Weinheim · New York
Basel · Cambridge · Tokyo

Dr. Rainer Koch
Bayer AG
WV Umweltschutz
Produktsicherheit
D-51368 Leverkusen

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Lektorat: Dr. Hans-Joachim Kraus
Herstellerische Betreuung: Dipl.-Wirt.-Ing. (FH) Hans-Jochen Schmitt

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Koch, Rainer:

Umweltchemikalien : physikalisch-chemische Daten,
Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten / von
Rainer Koch. – 3. Aufl. – Weinheim ; New York ; Basel ;
Cambridge ; Tokyo : VCH, 1995

2. Aufl. u.d.T.: Umweltchemikalien

ISBN 3-527-30061-9

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satz: K+V Fotosatz, D-64743 Beerfelden

Druck: betz-druck, D-64291 Darmstadt

Bindung: Großbuchbinderei J. Schäffer, D-67269 Grünstadt

Printed in the Federal Republic of Germany

Vorwort zur 3. Auflage

Mit dem Erscheinen des „European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances (EINECS)“ und den darin aufgeführten 100 106 Altstoffen wird deutlich, daß die Kontrolle der chemischen Stoffe eine gemeinsame Aufgabe von Industrie, Wissenschaft und Behörden ist. 82 000 der gelisteten Stoffe gelten als gut definiert; ca. 18 000 als unzureichend definiert. Bei letzteren handelt es sich um Stoffe nicht genau bekannter oder variabler Zusammensetzung, komplexe Reaktionsprodukte und biologische Materialien.

Nach Angaben des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) werden in der Bundesrepublik Deutschland etwa 4 600 Stoffe in Mengen größer 10 t/a und davon etwa 1 080 Stoffe in Mengen größer 1 000 t/a produziert.

Grundlegend für jede Kontrolle sind Daten und Informationen, auf die aufbauend Stoffe im Hinblick auf die Schutzziele

- Arbeitsschutz,
- Gesundheitsschutz,
- Verbraucherschutz,
- Umweltschutz

beurteilt werden können.

Solche Beurteilungen sind dann wiederum die Grundlage für Maßnahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt im Sinne einer Minderung oder Minimierung stoffbedingter Risiken.

Die internationale Staatengemeinschaft hat mit dem 5. Umweltaktionsprogramm der Europäischen Union, dem Chemikalienprogramm der OECD, dem International Programme on Chemical Safety (IPCS), dem International Register for Potentially Toxic Chemicals (IRPTC) und dem 1994 gegründeten Intergovernmental Forum on Chemical Safety der UN-Mitgliedsstaaten Grundlagen geschaffen, um die anstehenden Aufgaben im Gesundheits- und Umweltschutz arbeitsteilig und zum gegenseitigen Nutzen zu lösen.

Mit dem vorliegenden Buch sollen der interessierten Öffentlichkeit einerseits Informationen in die Hand gegeben werden, die für eine Gefahrenidentifikation und -beschreibung einer Reihe von Industriechemikalien und Pflanzenschutzmitteln maßgeblich sind. Die formatisierte Darstellung von Daten in einem Datenprofil erleichtert stoffvergleichende Betrachtungen und läßt die bestehenden Datenlücken deutlich werden. Andererseits sollen Grundlagen und Vorgehensweise der Beurteilung der Gefährlichkeit von Chemikalien transparent gemacht und einige wesentliche rechtliche Regelungen angesprochen werden.

Gegenüber dem Gesundheitsschutz hat der Umweltschutz immer noch einen erheblichen Nachholbedarf, sowohl was die Ermittlung der Daten als auch ihre Interpretation im Sinne von Umweltgefährlichkeit betrifft. Dieses Defizit wird be-

sonders deutlich, wenn von der Ökotoxikologie die Rede ist, also der Wissenschaftslehre, welche die Wirkungen chemischer Stoffe auf die Vielzahl der Lebewesen, Lebensgemeinschaften und Ökosysteme untersucht.

Daneben hat sich mit der Ökologischen Chemie die Beschreibung des „Umweltverhaltens von Chemikalien“ als ein Teilgebiet der Chemie etabliert.

Für das Schutzziel „Umwelt“ ist in den vergangenen 15 Jahren ein Rechtssystem entstanden, das den Eintritt eines chemischen Stoffes aus den drei Lebenszyklusphasen in die Umwelt nahezu lückenlos erfaßt:

- bei der Herstellung und Weiterverarbeitung durch das Bundesimmissionschutzgesetz und das Wasserhaushaltsgesetz,
- bei der Verwendung durch das Pflanzenschutzgesetz und die Novelle zum Chemikaliengesetz,
- bei der Entsorgung durch das Abfallgesetz.

Die nächsten Jahre werden im Zeichen der chemischen Stoffe stehen, deren Bewertung die Hauptaufgabe von Wissenschaft, Behörden und Industrie ist. Im Sinne der Produktverantwortung hat die chemische Industrie als Hersteller einen erheblichen Beitrag zur Lösung dieser Aufgaben zu leisten, der nicht nur darin besteht, die zur Beurteilung der Stoffe erforderlichen Daten zu erheben.

Daran anschließen wird sich eine Diskussion über das annehmbare, akzeptable Risiko, die sich dann möglicherweise in regulierenden Maßnahmen wie in Grenzwerten, Geboten, Beschränkungen und Verboten niederschlagen kann, wenn Risiken als nicht akzeptabel beurteilt werden. Dies setzt insbesondere im Umweltschutz eine exakte Definition der Schutzziele und wissenschaftlich plausible, nachvollziehbare Bewertungskriterien und -konzepte voraus.

Die Vielzahl der hier *in Rede stehenden* chemischen Stoffe und die Breite der für die Bewertung benötigten Daten und Informationen macht eine Arbeitsteilung bei der Erfassung von Literaturdaten und bei der experimentellen Ermittlung fehlender Daten notwendig. International und national sind die chemische Industrie, die Wissenschaft, die Behörden, andere gesellschaftliche Organisationen wie Gewerkschaften und Umweltverbände zur Zusammenarbeit aufgerufen.

In der Bundesrepublik Deutschland werden diese Aufgaben insbesondere vom Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker koordiniert und bearbeitet. In der Berufsgenossenschaft Chemie besteht seit 1977 ein dem BUA vergleichbares Gremium, das sich mit der Verhütung von Gesundheitsschäden durch Arbeitsstoffe befaßt.

Zunehmend werden auch auf internationaler Ebene wie der OECD, der EU und von UN-Organisationen (IPCS, IRPTC) Aktivitäten zur Lösung der Altstoffproblematik auf der Basis wissenschaftlicher, ökonomischer und umweltpolitischer Kooperation zwischen Behörden, Industrie und Wissenschaft entwickelt.

Die UN-Konferenz für Umwelt und Entwicklung (UNCED) 1992 in Rio de Janeiro hat mit der Agenda 21 ein weltweites entwicklungs- und umweltpolitisches Rahmenprogramm verabschiedet. Im Kapitel 19 der Agenda 21 (Environmentally Sound Management of Toxic Chemicals) werden u. a. die Schwerpunktaufgaben

und Lösungskonzepte zur Erhöhung der Chemikaliensicherheit formuliert. Der Austausch von Daten und Informationen zu Chemikalien sowie die Harmonisierung von Risikobewertung und Risikomanagement stehen dabei im Vordergrund einer internationalen arbeitsteiligen Kooperation.

Die vorliegende überarbeitete Auflage basiert vorwiegend auf der 2. Auflage von 1991. Datenprofile der Stoffe wurden um weitere Informationen wie z. B. zur Ökotoxikologie, Exposition, zum Umweltverhalten und zur Beurteilung der Umweltgefährlichkeit ergänzt.

Die in diesem Buch wiedergegebenen Interpretationen und Beurteilungen von Daten und Informationen sind die des Autors. Sie müssen nicht mit denen anderer Fachkollegen bzw. von Organisationen und Fachverbänden übereinstimmen. Die Datenzusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Köln, im September 1995

Rainer Koch

This Page Intentionally Left Blank

Inhalt

1	Allgemeiner Teil	1
1.1	Einführung	1
1.2	Erläuterungen zu den Bewertungskriterien	8
1.2.1	Allgemeine Informationen	8
1.2.2	Ausgewählte Eigenschaften	9
1.2.3	Toxizität	13
1.2.4	Ökotoxizität	15
1.2.5	Exposition	17
1.2.6	Umweltverhalten	19
1.2.7	Grenz- bzw. Richtwerte	29
1.2.8	Abfallbeseitigung	30
1.2.9	Verwendung	32
1.2.10	Umweltgefährlichkeit	32
1.3	Chemikaliengesetzgebung, Gefahrstoffrecht	36
1.3.1	Chemikaliengesetz	36
1.3.2	Gefahrstoffverordnung	39
1.3.3	Chemikalienverbotsverordnung (ChemverbotsV)	40
1.3.4	Technische Regeln für Gefahrstoffe	41
1.3.5	Dioxinverbotsverordnung	41
1.4	EU-Regelungen für Stoffe und Zubereitungen	42
1.4.1	EG-Richtlinien für gefährliche Stoffe und gewisse Zubereitungen	42
1.4.2	EG-Altstoffverordnung	49
2	Spezieller Teil – Stoffdatensammlung	53
	Acetonitril [75-05-8]	53
	Acrolein [107-02-8]	57
	Acrylnitril [107-13-1]	61
	Acrylsäure [79-10-7]	65
	Aldrin [309-00-2]	69
	Allylalkohol [107-18-6]	74
	Ametryn [834-12-8]	77
	Anilin [62-53-3]	80
	Arsen [7440-38-2] und Arsenverbindungen	85
	Arsen [7440-38-2]	89
	Arsentrioxid [1327-53-3]	90
	Calciumarsenat [7778-44-1]	92
	Arsin [7784-42-1]	94
	Asbest [1332-21-4]	97

Atrazin [1912-24-9]	102
Benzol [71-43-2]	105
Benzotrichlorid [98-07-7]	110
Benzoylchlorid [98-88-4]	113
Benzylchlorid [100-44-7]	116
Beryllium [7440-41-7] und ein Berylliumverbindungen	119
Beryllium [7440-41-7]	119
Blausäure [74-90-8]	123
Blei [7439-92-1] und Bleiverbindungen	127
Blei(II)acetat [301-04-2]	133
Bleitetraethyl [78-00-2]	135
Bleitetramethyl [75-74-1]	137
Bromoform [75-25-2]	140
Butylbenzylphthalat [85-68-7]	143
Cadmium [7470-43-9] und Cadmiumverbindungen	146
Cadmium [7470-43-9]	150
Cadmiumoxid [1306-19-0]	153
Carbaryl [63-25-2]	155
Chloraniline	159
o-Chloranilin [95-51-2]	159
m-Chloranilin [108-42-9]	159
Chloralhydrat [302-17-0]	164
Chlorbenzole [108-90-7]	167
Chlorbenzol [108-90-7]	169
Chlorierte Naphthaline [70776-03-3]	173
Chlorierte Phenole (Chlorphenole)	179
Mono-, Di-, Tri-Tetrachlorphenol	179
o-Chlornitrobenzol [88-73-3]	186
m-Chlornitrobenzol [121-73-3]	186
p-Chlornitrobenzol [100-00-5]	186
Chloroform [67-66-3]	190
Chloropren [126-99-8]	196
Chrom [7440-47-3] und Chromverbindungen	199
Natriumdichromat [10588-01-9]	200
Dibromethan [106-93-4]	204
Dichlorbenzole [25321-22-6]	207
1,2-Dichlorethan [107-06-2]	212
1,1-Dichlorethen [75-35-4]	217
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure [94-75-7]	221
1,3-Dichlorpropen [542-75-6]	225
Di-(ethylhexyl)-phthalat [117-82-7]	228

Dichlorvos [62-73-7]	233
Dimethoat [60-51-5]	237
4,6-Dinitro-o-Kresol [534-52-1]	241
Epichlorhydrin [106-89-8]	244
Ethylbenzol [100-41-4]	247
Ethylenoxid [75-21-8]	251
Fenitrothion [122-14-5]	254
Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)	258
Formaldehyd [50-00-0]	261
Halogenmethane	266
Hexachlorbutadien [87-68-3]	272
Hexachlorcyclopentadien [77-47-4]	276
Hexachlorethan [67-72-1]	280
Kresole [1319-77-3]	284
Nickel [7440-02-0] und Nickelverbindungen	288
Nickel [7440-02-0] und Nickelcarbonyl [13463-39-3]	289
Nitrobenzol [98-95-3]	293
2-Nitrophenol [88-75-5]	298
4-Nitrophenol [100-02-7]	298
N-Nitrosamine	302
Phenole	310
Phenol [108-95-2]	311
Phthalsäureester	315
Polychlorierte Biphenyle (PCB) [1336-36-3]	319
Propachlor [1918-16-7]	324
Quecksilber [7439-97-6] und Quecksilberverbindungen	327
Quecksilber [7439-97-6]	332
Methylquecksilberion [22967-92-6]	336
Methylquecksilberchlorid [115-09-3]	337
Schwefelkohlenstoff [75-15-0]	340
Selen [7782-49-2] und Selenverbindungen	344
Styrol [100-42-5]	349
Tetrachlorbenzole [12408-10-5]	353
Tetrachlorethan [79-34-5]	357
Tetrachlorethylen [127-18-4]	361

Tetrachlormethan [56-23-5]	366
Toluol [108-88-3]	371
Tributylphosphat [126-73-8]	375
Trichlorbenzole [12082-48-1]	378
Trichlorethan [71-55-6]	382
Trichlorethen [79-01-6]	387
Trikresylphosphat [1330-78-5]	391
Vinylchlorid [75-01-4]	394
Xylol [1330-20-7]	398
Zinn [7440-31-5] und Zinnverbindungen	402
Tributylzinnoxid [56-35-9]	403
3 Glossar	406
4 Quellenverzeichnis	414
5 Register	418

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einführung

Der Mensch hat zu allen Zeiten bewußt oder unbewußt, direkt oder indirekt die stoffliche Qualität seiner Umwelt verändert. Bis etwa zur Mitte des 19. Jahrhunderts waren diese Veränderungen in Raum und Zeit, quantitativ und qualitativ begrenzt und führten kaum zu sichtbaren Destabilisierungen ökologischer Gleichgewichte. Erst mit Beginn der industriellen Revolution und in noch weit größerem Maße mit der wissenschaftlich-technischen Revolution ändert sich die stoffliche Zusammensetzung und Qualität insbesondere nichtbiologischer Strukturen der natürlichen Umwelt (Wasser, Luft, Boden) infolge anthropogener Aktivitäten in solchem Ausmaße, daß der Mensch als Teil des Natursystems gezwungen ist, dieses durch Maßnahmen der gegenseitigen Adaption in einer Flexibilität und Mobilität zu halten, die seinen Lebensnotwendigkeiten entspricht. Umweltveränderungen können lokale und regionale Ausmaße haben, teilweise aber auch globalen Charakter annehmen (Treibhauseffekt → Klimaveränderungen, Zerstörung der Ozonschicht). Neben Faktoren wie der zunehmenden Weltbevölkerung und der fortschreitenden Urbanisierung, verbunden mit einer Reduzierung des effektiv nutzbaren Lebensraumes der Menschen, werden die ständig wachsende Anzahl, die Produktions- und Einsatzmengen sowie Anwendungsbereiche synthetischer chemischer Stoffe und die verstärkte Nutzung aller natürlichen Ressourcen als wesentliche Ursachen dieser Entwicklung diskutiert.

Der Chemical Abstract Service (CAS) der American Chemical Society registrierte 1993 die 12millionste chemische Verbindung. Damit hat sich die Gesamtzahl der in diesem Register erfaßten chemischen Stoffe von 1970 (etwa 2 Mio.) bis 1993 versechsfacht.

Allerdings hat nur ein Bruchteil dieser Chemikalien kommerzielle Bedeutung und wird in solchen Mengen hergestellt und angewendet bzw. in Produkten vermarktet, daß meßbare Verunreinigungen der Umwelt überhaupt zu erwarten sind.

In siebenjähriger Arbeit hat die EG-Kommission mit den Mitgliedsländern der Gemeinschaft an dem European Inventory of Existing Commercial Chemicals (EINECS) gearbeitet, in dem 100106 chemische Stoffe verzeichnet sind, die vor dem Stichtag, dem 18. September 1979, auf dem Markt der Europäischen Gemeinschaft waren. Für Deutschland gelten die folgenden Zahlen:

etwa 73000 Industriechemikalien waren auf dem Markt, davon wurden nach Angaben des Verbandes der Chemischen Industrie im Jahre 1985

etwa 2200	in Mengen von 10–100 t/a
etwa 1300	in Mengen von 100–1000 t/a
737	in Mengen von 1000–10000 t/a und
312	in Mengen >10000 t/a hergestellt.

Schätzungen der jährlichen globalen Produktionsmengen wichtiger Chemikalien und die Steigerungsraten von etwa 7 Mio. Jahrestonnen 1953 auf etwa 300 Mio. Jahrestonnen 1986 verdeutlichen die Entwicklung. Daß dabei die Produktionsmengen einzelner Stoffe beachtliche Größenordnungen erreichen, zeigt die Tabelle 1.

Etwa 90% der jährlich weltweit produzierten Gesamtmenge an Chemikalien verteilt sich allerdings schätzungsweise nur auf 3000 Einzelstoffe. Aber nicht nur die produktions- und verwendungsbedingten Emissionen chemisch definierter Stoffe führen zu Kontaminationen der Umwelt, nicht minder wichtig sind die als flüssige, gasförmige und feste Abfälle im Produktionsprozeß bzw. bei der Verwendung entstehenden Stoffe. Die mengenmäßige Bedeutung dieser Stoffgemische ist oftmals ebenso unbekannt wie ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung.

Die nicht beabsichtigte Bildung von definierten Chemikalien außerhalb der chemischen Industrie kann ebenfalls zu Umweltbelastungen führen. Beispielsweise wird die jährliche globale Emission an Kohlenwasserstoffen durch die Verbren-

Substanz	Weltproduktion (1 000 t)
Ethylen	37 000
Methylalkohol	37 000
Ethylenchlorid	12 800
Formaldehyd	5 650
Ethylenoxid	3 900
Ethylenglycol	3 500
Vinylchlorid	3 500
Acetaldehyd	2 400
Phthalsäureanhydrid	2 300
Dipropylenglycol	2 100
Isopropanol	2 000
Essigsäureanhydrid	1 750
Vinylacetat	1 650
n-Paraffine	1 300
Acetylen	1 224
Fluorchlorkohlenwasserstoffe	750
Schwefelkohlenstoff	616
Ethylacetat	500
Monochlorbenzol	480
Trichlorethan	480
Diethylenglycol	450
Blausäure	400
Tetrachlorethylen	286
Chlorparaffine	270
Trichlorethylen	224
Acrylsäure	200
Triazin-Herbizide	90

Tabelle 1
Geschätzte jährliche Weltproduktion ausgewählter kommerzieller Chemikalien

Tabelle 2

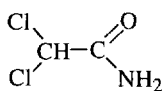
Natürliche und anthropogene Quellen des Eintrages von Aerosolen in die Atmosphäre
(nach Keppler 1988)

Quelle	Ursache	Eintragsmenge (t/a)	(%)
<i>Natürlich:</i>			
Meersalz	Gischt	$5 \cdot 10^8$	46
Sulfate	Zersetzung Biomasse	$3,35 \cdot 10^8$	31
Staub	Erosion	$1,2 \cdot 10^8$	11
Kohlenwasserstoffe	Exhalation	$7,5 \cdot 10^7$	7
	Zerfall v. Biomasse	$6 \cdot 10^7$	5
Aerosole/Staub	Waldbrände durch Blitzschlag	$3 \cdot 10^6$	
Meteoritenstaub		$4 \cdot 10^4$	
Summe		$1,1 \cdot 10^9$	
<i>Vulkane:</i>			
Sulfate		$0,42 - 2,455 \cdot 10^8$	63
Aerosole/Staub		$0,25 - 1,5^8$	37
Chlor		$3,6 \cdot 10^7$	
Summe		$0,67 - 4,05 \cdot 10^8$	
<i>Anthropogen:</i>			
Aerosole/Staub		$5,4 \cdot 10^7$	8
Staub	Landwirtschaft	$1,8 \cdot 10^8$	26
Aerosole/Staub	Waldbrände, Feuer	$6,8 \cdot 10^7$	10

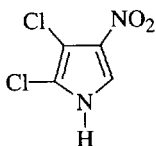
nung fossiler Energieträger und von Treibstoffen (Kraftfahrzeugverkehr) auf etwa 88 Mio. t geschätzt. Für Benzol, Toluol und Xylol sowie andere Stoffe ergeben sich daraus etwa jährlich zusätzlich 10 Mio. t zu den produktions- und verwendungsbedingten Emissionen.

Auch natürliche Prozesse wie Vulkanismus, Gesteinserosion, Waldbrände u. a. tragen teilweise in erheblichem Ausmaß zum Eintrag anorganischer und organischer chemischer Stoffe in die Umwelt und zu ihrer globalen Verteilung bei (Tabelle 2).

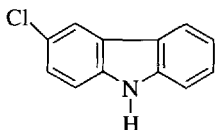
Darüber hinaus ist die Biosynthese organischer Verbindungen eine weitere Eintragsquelle, deren Bedeutung für Umweltkontaminationen nur langsam erkannt und akzeptiert wird. So erreicht beispielsweise der Eintrag von Bromoform durch Stoffwechselaktivitäten von marinen Braunalgen und terrestrischen Flechtenarten Größenordnungen von 10^4 t/a. Ähnliche Eintragsmengen sind für Methyljodid und Methylbromid bekannt. Aber auch halogenierte Alkane und Alkene oder Verbindungen komplizierterer Molekülstruktur können infolge biologischer Synthesen durch Pilze, Algen, Flechten u. a. Organismen gebildet und in Luft, Boden und Wasser eingetragen werden (Abb. 1, Tabelle 3).



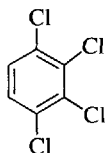
Dichloroacetamid



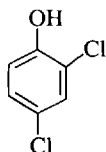
Pyrrolomycin



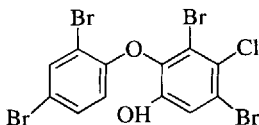
Chlorcarbazol



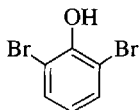
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol



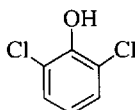
2,4-Dichlorphenol



Bromchlordiphenylether



2,6-Dibromphenol



2,6-Dichlorphenol

Abbildung 1

Selbst die enzymatische Bildung von Chlor-p-dioxinen mittels Peroxidasen aus Chlorphenolen, die wiederum auch natürlichen Ursprungs sein können, wird heute diskutiert (Gribble 1992).

Die auf dem Gebiet der Biosynthese organischer Verbindungen sich ständig erweiternden Erkenntnisse dürften zukünftig bei einer Reihe von Stoffen zur Relativierung der Beurteilung von anthropogenen Eintragsquellen und -pfaden beitragen. Hierzu ist allerdings erforderlich, daß weitere Erkenntnisse zu den biogeochemischen Kreisläufen von chemischen Stoffen und den natürlichen Eintragsmengen gewonnen werden. Es ist notwendig, die meßbaren Stoffströme, die der Mensch infolge seiner industriellen Tätigkeit in die Umwelt einbringt, zu quantifizieren und ins Verhältnis zu den nichtanthropogenen Stoffströmen zu setzen. Nur so können

Tabelle 3
 Natürliche Quellen einiger Halogenmethane und -ethane (nach Gribble 1992)

Substanz	Eintragsquelle
CH ₃ Cl	marine Algen, Pilze, Phytoplankton
CH ₃ Br	marine Algen
CH ₃ J	marine Algen
CHBr ₃	marine Algen
CCl ₄	marine Algen, Vulkaneruptionen
CH ₂ Cl ₂	Vulkaneruptionen
CH ₂ ClBr	marine Algen
CHBrCl ₂	marine Algen
CH ₂ Br ₂	marine Algen
C ₂ HCl ₃	Ozeane, Vulkaneruptionen
C ₂ Cl ₄	Ozeane, Vulkaneruptionen
C ₂ H ₃ Cl ₃	Ozeane, Vulkaneruptionen
CHFCl ₂	Vulkaneruptionen
CFCl ₃	Vulkaneruptionen
CHFCl ₂	Vulkaneruptionen
CHF ₂ Cl	Vulkaneruptionen
C ₂ F ₃ Cl ₃	Vulkaneruptionen

letztlich aus den absoluten und den relativen Größen sowie Veränderungsdaten dieser Stoffströme auch Art und Ausmaß von Stoffwirkungen auf Strukturen und Funktionen des Natursystems ursächlich zugeordnet und objektiv beurteilt werden.

Obwohl mit der Herstellung, Verwendung und Entsorgung chemischer Stoffe Umwelt- und Gesundheitsrisiken unterschiedlicher Art und Ausprägung verbunden sein können, ist es nicht gerechtfertigt, Chemie und Umwelt oder Chemie und Natur als gegensätzliche Positionen zu charakterisieren. Vielmehr ist die Chemie im weitesten Sinne die Basis jeglichen Fortschritts und schafft letztlich auch die Voraussetzungen für einen optimalen Schutz der Umwelt.

Ausgangspunkte für stoffbedingte Umweltveränderungen sind zumeist komplexe und komplizierte Wechselwirkungsprozesse zwischen Chemikalien und biologischen bzw. abiotischen Strukturen bzw. Komponenten von Hydro-, Pödo- und Atmosphäre. Physikalische, chemische und biologische, reversible oder irreversible Veränderungen der Strukturen und Funktionen von Ökosystemen bis hin zur Destabilisierung ökologischer Gleichgewichte können Ergebnisse dieser Prozesse sein. Um mögliche anthropogen bedingte Veränderungen der Umwelt überhaupt erfassen und als solche ursächlich zuordnen zu können, sind Kenntnisse zu Strukturen und Funktionen von Ökosystemen sowie zu ihrer Dynamik notwendig.

Nur dann können Art und Ausmaß anthropogen bedingter Veränderungen sowie daraus resultierende mögliche Gefahren und Risiken für Mensch und Umwelt erkannt werden. Die Frage nach dem für die Bevölkerung, das Einzelindividuum und die Umwelt akzeptablen Risiko kann nicht von der Wissenschaft allein son-

dern nur auf Grundlage eines gesellschaftlichen Konsens beantwortet werden, da sie ökonomische, soziale und politische Komponenten einschließt.

Die Beurteilung stoffbedingter Risiken muß dabei auf der Grundlage der Kenntnis der Exposition sowie der Stoffeigenschaften und -wirkungen erfolgen. Darüber hinaus müssen aber auch die Eigenschaften des Natursystems in die Betrachtungen einfließen. Das erfordert Kenntnisse zu den strukturellen und funktionellen Zusammenhängen von Ökosystemen, zu ihrer Ausdehnung, Diversität, Stabilität und Flexibilität. Ungeklärt ist die Frage, wie die Funktionsfähigkeit eines Ökosystems beschrieben und vor allen Dingen, wie sie kontrolliert werden kann. Dieses Erkenntnisdefizit wird heute bei der Beurteilung der Wirkungen von Chemikalien auf die Umwelt kaum berücksichtigt.

Die Beurteilung von Chemikalien hinsichtlich ihrer Gefährlichkeit und möglicher Risiken für Mensch und Umwelt erfolgt heute vorzugsweise auf Basis eines vom Gesetzgeber vorgegebenen Spektrums unterschiedlicher Prüfungen von physikalisch-chemischen Daten und der als wesentlich definierten und den derzeitigen Kenntnisstand reflektierenden toxikologischen und ökotoxikologischen Wirkungsendpunkte. Trotz der damit vorzugsweise auf die Ermittlung experimenteller toxikologischer und ökotoxikologischer Daten orientierten Konzepte im Umwelt- und Gesundheitsschutz ist festzustellen, daß für eine Reihe von Chemikalien oftmals keine ausreichenden Informationen bzw. valide Daten vorliegen, um eventuelle Risiken für Mensch und Umwelt auf der Grundlage von Stoffexposition und -wirkung beurteilen zu können. Das betrifft insbesondere die raumzeitlich, periodische oder kontinuierliche Exposition von Mensch und Umwelt gegenüber chemischen Stoffen, aber auch den Bereich ökotoxischer Wirkungen.

Im Expositionsbereich besteht heute nach wie vor ein erheblicher Informationsbedarf. Lokale Stoffeinträge in die Umwelt über Abluft und Abwasser bei Herstellung und Verarbeitung sind für eine Reihe von Stoffen recht gut bekannt oder können zumindest annähernd geschätzt werden (Expositionsszenarien). Weit schwieriger ist die Erfassung und Quantifizierung der Einträge im Verwendungsbereich der Stoffe oder Produkte, da es sich dabei zumeist um diffuse regionale Emissionen handelt.

Repräsentative Zeitreihen-Untersuchungen von Gewässern und Boden sind bislang unzureichend, um auf der Grundlage von Meßresultaten Grad und Ausmaß von Belastungen feststellen zu können.

Das hat nicht zuletzt zur Entwicklung von Expositionsmodellen und -szenarien geführt, die jedoch lediglich Aussagen zum sog. „worst-case“ gestatten und nicht die realen Umweltbedingungen reflektieren.

Im Hinblick auf die in der Praxis des Umwelt- und Gesundheitsschutzes für zahlreiche Chemikalien stehende Frage der Beurteilung ihres möglichen Einflusses auf Mensch und Umwelt besteht zwischen Wissenschaft, Behörden und Industrie dahingehend Konsens, daß Kenntnisse der Stoffeigenschaften, des Stoffverhaltens in der Umwelt, der Toxizität und Ökotoxizität und der Exposition die maßgebliche Grundlage sind. Dabei ist die Frage nach der Umweltgefährlichkeit einer Chemikalie noch vergleichsweise einfach zu beantworten, wenn die hierfür vom Gesetzgeber

(Chemikaliengesetz/EG-AltstoffVO) notwendigen Wirkungsdaten bzw. die relevanten physikalisch-chemischen Daten vorliegen. Demgegenüber bestehen noch teilweise erhebliche Probleme und Diskrepanzen bei der Beschreibung und letztlich der Beurteilung von Umwelt- und Gesundheitsrisiken auf der Grundlage von Expositions- und Wirkungsdaten, was nicht zuletzt auch auf methodische Unzulänglichkeiten zurückzuführen ist.

Alle heute im Hinblick auf die Umwelt durchgeführten Betrachtungen zu Risiken sind strenggenommen keine Risikobewertungen, da sie im Ergebnis keine statistische Wahrscheinlichkeitsaussage liefern zu den nach einem Ereignis, z. B. einem Stoffeintrag in die Umwelt, zu erwartenden Grad und Ausmaß der Schädigung von Ökosystemen (vgl. die Punkte Exposition/Umweltverhalten/Umweltgefährlichkeit). Vielmehr handelt es sich um eine Aussage zu möglichen Schädigungen von Organismen unter Freilandbedingungen.

Mit der vorliegenden Zusammenstellung von Daten, Untersuchungsergebnissen und Informationen für eine Auswahl kommerzieller Chemikalien und Elemente werden für eine erste annähernde Beurteilung der Gefährlichkeit notwendige Angaben in Form eines einheitlichen Datenprofils zusammengefaßt.

Die Stoffauswahl erfolgte vorzugsweise auf der Grundlage von Mengenparametern wie Produktions- und Anwendungsmengen, den Einsatzbereichen der Stoffe, ihren Nachweishäufigkeiten und Konzentrationen in Umweltmedien sowie Wirkungsdaten, wie dem Verteilungs- und Reaktionsverhalten, der Toxizität und Ökotoxizität. Dabei kann es sich in jedem Fall nur um eine Datenauswahl ohne Anspruch auf Vollständigkeit handeln.

Die Stoffbeurteilung erfolgt auf der Basis folgender Hauptkriterien:

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| 1. Allgemeine Informationen | 5. Exposition |
| 2. Ausgewählte Eigenschaften | 6. Umweltverhalten |
| 3. Toxizität | 7. Grenz- bzw. Richtwerte |
| 4. Ökotoxizität | |

Da die Datenprofile nicht nur zur öko- und humantoxikologischen Beurteilung, sondern auch zur Beantwortung von Detailfragen geeignet sein sollen, wurden zur spezifischen Charakterisierung der Stoffe die Hauptkriterien „Ausgewählte Eigenschaften“, „Toxizität“ und „Ökotoxizität“ weiter differenziert. Berücksichtigt sind u. a. solche Daten, die Rückschlüsse auf umweltrelevante Prozesse und Reaktionen bzw. eine differenzierte Beurteilung von Stoffwirkungen ermöglichen.

Die Zuordnung organischer bzw. anorganischer Verbindungen zu bestimmten Stoffgruppen bzw. den entsprechenden Elementen gestattet eine stoffvergleichende Betrachtung wie bei Chlorbenzolen, Chlorphenolen, N-Nitrosaminen, Blei und Bleiverbindungen, Arsen und Arsenverbindungen. Soweit eine allgemeine Interpretation von Meßwerten bzw. Daten auf der Grundlage des gegenwärtigen wissenschaftlichen Kenntnisstandes inhaltlich möglich und sinnvoll ist, wird auf die Angabe numerischer Kenngrößen zugunsten einer verbalen Kurzcharakteristik von Stoffeigenschaften und -wirkungen verzichtet.

In den Kapiteln „Exposition“ und „Umweltverhalten“ werden anhand ausgewählter Daten und Informationen, soweit möglich, Eintragspfade und -mengen in die Umwelt sowie das Transport-, Verteilungs- und Umwandlungsverhalten der Stoffe in Wasser, Boden und Luft beschrieben. In wenigen Fällen sind Aussagen zu Expositionen von Mensch und Umwelt möglich.

In einer zusammenfassenden Betrachtung der stoffbezogenen Daten wird abschließend im Kapitel „Umweltgefährlichkeit“ der Versuch unternommen, eine Beurteilung des jeweiligen Stoffes in Hinblick auf eine mögliche Schädigung von Freilandorganismen, zumeist aquatischer Systeme, zu geben. Das ist keinesfalls gleichzusetzen mit der Quantifizierung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Effektes oder einer Schädigung eines Ökosystems im Sinne des Risikobegriffes.

Informationen zur Analytik der Stoffe werden nicht gegeben, da die im Rahmen der Dokumentation möglichen Hinweise zur analytischen Erfassung zwangsläufig unvollständig sein müssen. Die Komplexität und Kompliziertheit der Analyse organischer und anorganischer Umweltchemikalien in ihrer Einheit von Isolierung, Anreicherung, Trennung, Nachweis und Identifizierung erfordert in jedem Fall die Angabe reproduzierbarer und matrixspezifischer Analysenvorschriften oder -verfahren. Aus diesem Grunde muß in bezug auf solcherart Informationen auf Spezialliteratur verwiesen werden.

1.2 Erläuterungen zu den Bewertungskriterien

1.2.1 Allgemeine Informationen

Die zuerst wichtigste Frage ist es, die chemische *Identität eines Stoffes* zu erkennen. Dazu gehören der Stoffname, die Summen- und Strukturformel. Die hier verwendeten *Gebrauchsnamen* (common name) sind jedem Chemiker geläufig und haben sich insbesondere für Pflanzenschutzmittel international durchgesetzt.

Daneben wird der Stoffname nach den Richtlinien der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) in der Form wiedergegeben, wie sie vom *Chemical Abstract Service* (CAS) der Vereinigten Staaten von Amerika benutzt wird. Diese invertierte Form erlaubt es, daß bei alphabetischer Sortierung Stoffe mit gemeinsamer Stammverbindung zusammengefaßt werden.

Daneben wird für die eindeutige Identifizierung die sog. *CAS-Nummer* wiedergegeben, die sich international durchgesetzt hat (CAS-Nummern-Register). CAS-Nummern werden in Zukunft sicherlich ähnlich gebräuchlich sein wie heute die Postleitzahlen. Angaben zu den Herstellungsverfahren der Stoffe, Informationen zu den Ausgangs- und Zwischenprodukten sowie zu Produktions- und Anwendungsmengen sind für die Beurteilung der Umweltrelevanz eines Stoffes sowie für das Erkennen produktions- und anwendungsbedingter Emissionen auch von Nebenprodukten und Verunreinigungen bedeutsam. Einer allgemeinen Annahme folgend wird auf der Grundlage der Mengenparameter eine Chemikalie dann als um-

weltrelevant betrachtet, wenn die globale Produktionsmenge mehr als 1000 Tonnen pro Jahr beträgt. In diesen Fällen sowie unter Berücksichtigung umweltrelevanter Eigenschaften ist mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit mit dem überregionalen Vorkommen des Stoffes in der Umwelt zu rechnen.

Aus Informationen zu wesentlichen Verunreinigungen der technischen Produkte können Schlüsse auf mögliche indirekte Umweltkontaminationen gezogen werden, wie die Beispiele der polychlorierten Dibenzofurane und Dioxine zeigen.

1.2.2 Ausgewählte Eigenschaften

Daten und Informationen zur Charakterisierung *physikalisch-chemischer Eigenschaften* und der *Reaktivität* eines Stoffes werden unter diesem Bewertungskriterium zusammengefaßt. Von besonderer Bedeutung für eine ökochemische und -toxikologische Bewertung sind Angaben zu Löslichkeit, Flüchtigkeit (Dampfdruck) und den verschiedenen Verteilungskoeffizienten des Stoffes zwischen flüssigen Phasen, flüssiger-gasförmiger sowie flüssiger-fester Phase. Daraus ergeben sich Aussagen zur Stoffmobilität in Hydro-, Pedo- und Atmosphäre sowie zur Verteilungstendenz zwischen biologischen und nichtbiologischen Umweltstrukturen. Das ist besonders wichtig, da Stoffe immer über abiotische Strukturen auf Biosysteme wirken und damit die Kenntnis des Zielkompartimentes von Stoffeinträgen für die bezüglich einer Wirkung in Frage stehenden Organismen von Bedeutung ist.

Bei der Interpretation derartiger Verteilungsparameter ist zu berücksichtigen, daß es sich zumeist um numerische Kenngrößen handelt, die mittels mathematischer Modelle ermittelt wurden und im engeren Sinne Gleichgewichtskonstanten darstellen. Sie sind in seltenen Fällen durch experimentelle Untersuchungen in Ökosystemen oder bei Freilandorganismen unteretzt. Zu beachten ist auch, daß sich Ökosysteme und ihre biologischen und nichtbiologischen Bestandteile nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sondern in ständigem Energie-, Stoff- und Informationsaustausch mit ihrer Umgebung stehen (teilweise offene Systeme; 2. Hauptsatz der Thermodynamik). Demzufolge können die genannten Verteilungsparameter die unter natürlichen Bedingungen ablaufenden Prozesse der Stoffdispersion nur annähernd, d. h. in ihrer Tendenz und stark vereinfachend beschreiben.

Die durch das Nernst-Verteilungsgesetz bzw. das Henry-Gesetz bestimmten stoffspezifischen Gleichgewichtskonstanten, n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient und Henry-Konstante, ermöglichen jedoch zumindest annähernd Aussagen zum Verteilungsverhalten eines Stoffes zwischen wäßriger und organischer (biologischer) Phase (Wasser-Biosystem oder organische Strukturen von Boden/Sediment) bzw. zwischen wäßriger und gasförmiger Phase (Wasser-Atmosphäre).

Erfahrungsgemäß sind Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser von $\log P_{ow} > 3,0$ mit einer Geo- und Bioakkumulationstendenz von Chemikalien verbunden.

Geoakkumulation

Der Begriff *Geoakkumulation* umfaßt die Prozesse Adsorption und Absorption an Festphasen (Boden, Sediment, Sink- und Schwebstoffe in Gewässern). In Abhängigkeit von den zugrundeliegenden Mechanismen unterscheidet man Chemisorption und Physisorption. Infolge der Sorption in oberen Bodenschichten und Sedimenten wird die Stoffmobilität in Wasser und Boden vermindert. Dieses Phänomen kann für das Umweltverhalten bedeutsam sein, da einerseits die Dispersions-tendenz der Substanz vermindert wird. Andererseits ist die Substanz in den mikrobiologisch aktivsten Zonen der Kompartimente verfügbar und damit dem biologischen Abbau leichter zugänglich.

Bei biologisch schwer abbaubaren Chemikalien führt die Adsorption aber auch zur Ausbildung von Stoffdepots. Diese wiederum können infolge von Desorptionsprozessen (Sorptionen-Desorptionen-Gleichgewicht) zu Langzeiteinträgen kleiner Stoffmengen in das umgebende Medium führen (z. B. Sediment → Wasser; Bodenversickerung → Grundwasser).

Die Adsorption kann durch die Isothermengleichung nach Freundlich beschrieben werden:

$$\frac{\chi}{m} = K \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

$\frac{\chi}{m}$ = pro Einheit Adsorbens (Festphase) adsorbierte Masse des betrachteten Stoffes

c = Gleichgewichtskonzentration des Stoffes in Lösung

K = Adsorptionskoeffizient

$\frac{1}{n}$ = Konstante (Intensität der Adsorption)

Bei wenig wasserlöslichen, lipophilen Stoffen erfolgt die Adsorption vorzugsweise an der organischen Substanz (organischer Kohlenstoff) der Festphase. Der entsprechende Verteilungskoeffizient (K_{OC}) kann nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$K_{OC} = 0,411 \cdot P_{ow}$$

Für die Umrechnung von organischer Substanz (OS) in organischen Kohlenstoff (OC) gilt ein mittlerer Umrechnungsfaktor:

$$OC = OS \cdot 0,58; K_{OC} = K_{OS} \cdot 1,72$$

Durch das Bezugssystem organischer Kohlenstoff (org. C) erfolgt eine Quasinormierung der Sorptionskoeffizienten, was von maßgeblicher Bedeutung für ihre vergleichende Betrachtung ist.

Der Verteilungskoeffizient Feststoff/Wasser (K_p) kann aus K_{OC} berechnet werden:

$$K_p = f_{OC} \cdot K_{OC}$$

f_{OC} = Gewichtsanteil organischer Kohlenstoff des Feststoffes (f_{OC} -Boden = 0,02; f_{OC} -Sediment = 0,05; f_{OC} -suspendierte Feststoffe = 0,1)

Bioakkumulation

Die Verteilung einer Substanz zwischen Organismen und dem sie umgebenden Wasser wird – unabhängig von den Eintrittspforten in den Organismus – durch den *Biokonzentrationsfaktor* ausgedrückt.

Der Biokonzentrationsfaktor (BCF) als Gleichgewichtskonstante ist definiert als Quotient der Stoffkonzentrationen im Biosystem (C_{BIO}) und Wasser (C_w)

$$BCF = \frac{C_{BIO}}{C_w}$$

In aquatischen Systemen hat die direkte Aufnahme von Stoffen aus dem Wasser mengenmäßig größere Bedeutung (*Biokonzentration*); bei terrestrischen Organismen überwiegt die Aufnahme über die Nahrung ($\rightarrow$ *Biomagnifikation*). Bei einer Stoffanreicherung infolge Aufnahme über beide Wege spricht man von *Bioakkumulation*.

Der Biokonzentrationsfaktor (BCF) kann annähernd über die folgende Beziehung aus dem für eine Vielzahl von Stoffen bekannten n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (P_{ow}) berechnet werden:

$$BCF = 0,05 \cdot P_{ow}$$

Damit kann zumindest das Bioakkumulationspotential abgeschätzt werden.

Henry-Konstante

Die Stoffverteilungstendenz zwischen Luft und Wasser kann durch die Henry-Konstante beschrieben werden.

Als dimensionslose Gleichgewichtskonstante ist die Henry-Konstante (H') definiert als Quotient der molaren Stoffkonzentrationen in Luft (C_L) und Wasser (C_w) unter Gleichgewichtsbedingungen der Stoffdiffusion.

$$H' = \frac{C_L}{C_w} ; \quad H' = \frac{H}{R \cdot T}$$

Sie kann näherungsweise auch aus Sättigungsdampfdruck (P_s) und Wasserlöslichkeit (s) eines Stoffes berechnet werden, hat dann allerdings die Dimension Druck und Volumen, dividiert durch Masse in Mol.

$$H = \frac{P \cdot MG}{s}$$

Dies gilt strenggenommen allerdings nur für Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit und idealem Verhalten im Sinne der Gasgesetze.

Erfahrungsgemäß gilt, dass Stoffe mit einer Henry-Konstanten von $\log H \geq 2 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ im allgemeinen eine relativ hohe Flüchtigkeit zeigen, verbunden mit einer verminderten Aufenthaltszeit in Oberflächengewässern bzw. einer hohen Mobilität und Dispersionsneigung in der Atmosphäre.

Bei einem $\log H < 0 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ ist eine geringe Flüchtigkeit zu erwarten, und die Verteilung Luft-Wasser hat für das Umweltverhalten des Stoffes zumeist nur geringe Bedeutung.

n-Octanol/Wasser Verteilungskoeffizienten, Sorptionskoeffizienten und Biokonzentrationsfaktoren können für strukturell ähnliche Stoffe (z. B. Stoffe homologer Reihen) sowohl aus physikalisch-chemischen Daten (z. B. Wasserlöslichkeit) als auch strukturellen Parametern annähernd berechnet werden.

Auf der Grundlage der sog. *Quantitative-Structure-Activity-Relationships* (QSAR) erfolgen diese Berechnungen zumeist mittels relativ einfacher linearer bzw. multipler Regressionsgleichungen.

Für die jeweiligen Verteilungsparameter sind in der Literatur eine Vielzahl solcherart Regressionsgleichungen beschrieben.

Bei der Interpretation von Verteilungskoeffizienten, Sorptionskoeffizienten, Biokonzentrationsfaktoren und Henry-Konstanten im Hinblick auf das Umweltverhalten von Stoffen muß jedoch folgendes beachtet werden:

- Die näherungsweise Berechnung basiert immer auf der Gleichgewichtsverteilung einer Substanz, was den realen Umweltbedingungen nicht entspricht.
- Die errechneten numerischen Kenngrößen sind nicht nur von den Stoffeigenschaften, sondern auch von den Eigenschaften des Kompartimentes (Feststoffe, Biosystem, Boden, Sediment) sowie von den Umgebungsbedingungen (z. B. Temperatur) abhängig.
- Es ist nur eine näherungsweise Aussage zur Tendenz der Stoffverteilung zwischen den Kompartimenten möglich.

Nicht selten unterscheiden sich u. a. aus diesen Gründen die berechneten von den experimentell ermittelten Verteilungsparametern um Größenordnungen.

Reaktivität

Mit dem Begriff *Reaktivität* werden vor allem chemische Eigenschaften wie das Oxidations-, Reduktions- und Hydrolyseverhalten, photolytische Umsetzungen und damit die Transformationsneigung eines Stoffes charakterisiert. Aus diesen Informationen können in Verbindung mit Verteilungsparametern häufig Vorhersagen getroffen werden zum Verteilungs- und Transformationsverhalten und damit zur Mobilität und Persistenz in der Umwelt, zu den theoretisch möglichen Abbau- und Metabolisierungsreaktionen, aber auch zu möglichen Stoffwandlungen im Rahmen technologischer Prozesse wie der Wasseraufbereitung, der Abwasserreinigung, der Abfallverbrennung und der Deponie. Damit geben physikalisch-chemische Kenngrößen und Informationen zur Reaktivität erste, oftmals bereits wichtige Hinweise zum Stoffverhalten innerhalb biogeochemischer Stoffkreisläufe.

1.2.3 Toxizität

Im allgemeinen nehmen die Informationen zur Toxizität in der Datensammlung den breitesten Raum ein. Die toxikologische Bewertung von Chemikalien erfolgt gegenwärtig auf der Grundlage meßbarer, biochemischer, physiologischer, morphologischer, genetischer Effekte sowie Kenntnissen zur Kanzerogenität, Mutagenität, Teratogenität, Embryotoxizität. Wichtigste Kriterien sind nach wie vor die Ergebnisse akuter, subakuter, subchronischer und chronischer Toxizitätstests. Dabei muß akzeptiert werden, daß Angaben zu Wirkquantitäten wie LD 50, LC 50-Werten, dem „no observed effect level“ (NOEL), „no observed adverse effect level“ (NOAEL), aber auch zu genotoxischen Wirkungen aus Tierexperimenten, Untersuchungen an Mikroorganismen (z. B. Screeningtest zur Ermittlung der Mutagenität: Ames-Test) oder Zellkulturen höherer Organismen stammen, und damit in jedem Fall für den Menschen nur Modellcharakter haben. Die endgültige Entscheidung, ob beispielsweise ein Stoff karzinogen oder mutagen ist, oder ob eine tierexperimentell festgestellte chronisch toxische Wirkung ein Risiko für den Menschen einschließt, kann letztlich nur im Zusammenhang mit der Frage nach der Relevanz der Versuchsergebnisse für den Menschen beantwortet werden. Lediglich in den Fällen, in denen tierexperimentelle Ergebnisse durch Daten aus epidemiologischen Studien oder Wirkungen am Menschen, z. B. bei Expositionen am Arbeitsplatz, untersetzt werden können, ist eine relativ sichere Aussage zu ursächlichen Zusammenhängen zwischen Schadstoffexposition und toxischer Wirkung bzw. spezifischer Erkrankung möglich. Häufig werden allerdings Bewertungen der Kanzerogenität und Mutagenität umweltrelevanter Chemikalien auf der Grundlage der Ergebnisse von Experimenten an einer oder zwei Versuchstierarten vorgenommen. Qualitative Faktoren wie Speziesunterschiede, Art und Ort der Krebserkrankung, Applikationsart des Stoffes, Latenzzeit und Gesamtheit der Untersuchungsbedingungen wurden in früheren Studien oftmals ungenügend dokumentiert, so daß eine eindeutige Interpretation von Testergebnissen häufig nicht möglich ist. Jeder statistisch gesicherte experimentelle Beweis für eine karzinogene, mutagene und teratogene Wirkung einer Chemikalie muß als ein ernstzunehmender Hinweis auf ein potentiell Gesundheitsrisiko gewertet werden.

Liegen gesicherte Untersuchungsergebnisse bei zwei und mehr Versuchstierspezies vor, wie das beispielsweise bei verschiedenen N-Nitrosaminen der Fall ist, und können diese Ergebnisse zuzüglich durch epidemiologische, arbeitsmedizinische Studien untersetzt werden, wie bei Vinylchlorid oder Chlormethylether, so kann mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem karzinogenen Risiko für den Menschen bei vergleichbaren Expositionen ausgegangen werden. Als Besonderheit genotoxischer Wirkungen ist dabei zu berücksichtigen, daß die biologischen Effekte persistieren und mit einer sehr unterschiedlichen zeitlichen Verzögerung auftreten können.

Von besonderer Bedeutung für die Beurteilung des Gefährdungspotentials von Umweltchemikalien sind neben der Quantifizierung der Exposition in Verbindung mit der Umwelt- und Bioverfügbarkeit Kenntnisse zu Applikationsform, Art und

Ort der Stoffaufnahme sowie zu toxikokinetischen Parametern wie Resorbierbarkeit, Distribution im Organismus, Biotransformation (Metabolismus) und Ausscheidung. Erfahrungsgemäß werden die Resorptions-, Distributions- und Akkumulationstendenz unter anderem von den lipophilen Eigenschaften des Stoffes sowie molekularen Parametern wie Molvolumen u. a. bestimmt. Als Maß für die Lipophilie kommt dem Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser Bedeutung bei einer ersten Beurteilung eventueller toxischer Wirkungen zu. Hohe Resorptionsquoten können beispielsweise mit einer ausgeprägten Tendenz zur Bioakkumulation verbunden sein. In Abhängigkeit davon, ob Substanzen über die Haut, den Magen-Darm-Trakt oder die Lunge aufgenommen werden, können Art und Ausmaß von Wirkungen unterschiedlich sein.

Weitere wichtige Indikatoren der Stoffwirkung und damit eines Gefährdungspotentials sind biochemische Parameter wie enzyminduzierende bzw. inhibierende Wirkungen. Stoffe mit aktivierten Doppelbindungen im Molekül werden erfahrungsgemäß sehr schnell durch mikrosomale Monooxygenasen zu den entsprechenden Epoxiden umgewandelt. Infolge ihrer Elektrophilie reagieren Epoxide zu meist sehr schnell mit nukleophilen Zentren biologischer Makromoleküle in Zellen wie DNS-RNS-Molekülen und Proteinen. Da solche Reaktionen zu Veränderungen der Biochemie der Zelle führen, können damit zytotoxische, allergene, mutagene und/oder karzinogene Wirkungen verbunden sein.

Ob eine toxische Wirkung auftritt, hängt vor allem von der Menge des Stoffes (Dosis) und seiner Verweildauer im Organismus ab. Nicht jede biochemische Reaktion führt notwendigerweise zu einem meßbaren Effekt oder einer Schädigung des Organismus*).

Bei der Interpretation von Resultaten entsprechender Mutagenitätstests sollte berücksichtigt werden, daß die Expositions Dosen teilweise erheblich über den umweltaidäquaten Stoffmengen liegen. So werden beispielsweise im Ames-Test üblicherweise Stoffmengen von 100–10000 µg pro Platte eingesetzt. Diese Stoffmengen sind kaum noch vergleichbar mit den Expositions Dosen, denen der Mensch über Trinkwasser, Luft und Nahrung ausgesetzt ist.

Neben der Toxikokinetik sind Kenntnisse zur Toxikodynamik, d. h. zu den Wirkungsmechanismen und dem Wirkort (Target), für die Beurteilung der Toxizität maßgeblich. Letztlich ist es immer die am Wirkort verfügbare und reaktionsfähige

*) Im Enzym Aldolase können beispielsweise 10 Sulfhydrylgruppen durch entsprechende reaktive Stoffe blockiert werden, ohne meßbare Veränderung der Aktivität des Enzyms. Glyceryldehyd-3-phosphatdehydrogenase enthält 5 Sulfhydrylgruppen im Molekül. 3 SH-Gruppen können durch Reaktion mit Jodbenzoat blockiert werden, ohne das sich die Enzymaktivität meßbar verändert.

Auch bei der Beurteilung von Stoffen, die infolge der Reaktion mit Desoxyribonukleinsäuremolekülen (DNS) mutagene Effekte auslösen können, muß berücksichtigt werden, daß bereits bis zu 10² DNS-Veränderungen pro Zelle und Tag auftreten können, die auf die Reaktionen mit reaktiven, physiologisch gebildeten Molekülen (z. B. bei der Atmung gebildete Sauerstoffradikale) zurückzuführen sind.

Stoffmenge, die für Art und Ausmaß eines Effektes oder einer Schädigung von Bedeutung ist.

Bei der inhaltlichen Interpretation und Bewertung toxikologischer Daten ist zu beachten, daß toxikologische Experimente nahezu immer mit nicht umweltadäquaten Stoffmengen und unter Modellbedingungen durchgeführt werden, die das Biosystem „Mensch“ simulieren.

In der Differenziertheit, Variabilität und Variationsbreite von Biosystemen liegen maßgebliche Ursachen für die teilweise erheblichen Streubreiten von Testergebnissen. Dies wiederum sollte Anlaß dafür sein, verfügbare Toxizitätsdaten differenziert und kritisch zu prüfen sowie auf jeden Fall die Gesamtheit der Daten zur Grundlage der Beurteilung des toxikologischen Gefährdungspotentials einer Chemikalie zu machen.

1.2.4 Ökotoxizität

Werden chemische Stoffe als Folge von Herstellung, Verarbeitung, Verwendung oder Entsorgung über den Wasser-, Luft- oder Abfallpfad in die Umwelt eingetragen, dann untersucht die Ökotoxikologie Art und Ausmaß stoffbedingter Wirkungen auf die verschiedenen Organisationsebenen von Biosystemen, wie Zelle, Organismus, Population oder Ökosystem.

Gegenwärtig liegen einerseits nur Teilkenntnisse zu den Strukturen und Funktionen von Ökosystemen vor, andererseits ist die Frage nicht abschließend geklärt, wie die Funktionsfähigkeit von Ökosystemen beschrieben und vor allen Dingen, wie sie kontrolliert werden kann. Demzufolge ist die Ökotoxikologie auf Untersuchungen an Organismen und Populationen begrenzt, die durch Untersuchungen in Mikro- bzw. Meso-Kosmen, Ökosystemausschnitten oder Testökosystemen ergänzt werden.

Ermittelt werden zumeist akut toxische Wirkungen, seltener chronische Toxizitäten bei aquatischen und terrestrischen Organismen. Dabei werden eindeutige, mit den verfügbaren Untersuchungsinstrumentarien meßbare Effekte in bestimmten Zeitspannen untersucht. Die Untersuchungsdauer kann zwischen 24 Stunden und 60 Tagen betragen.

Toxizitätsparameter sind beispielsweise die Letalität, Hemmung der Schwimmfähigkeit, Wachstumshemmung, Hemmung der Lumineszenz bei Leuchtbakterien oder Veränderungen der Reproduktionsraten bei Organismen. Im Hinblick auf Letalität als Wirkungsendpunkt sollte erwähnt werden, daß vom ökologischen Standpunkt der Tod des Organismus keinerlei Signifikanz besitzt für ein Ökosystem, zumal nicht im Bereich der Mikroorganismen und Invertebraten.

Selbst im Hinblick auf eine Verminderung der Reproduktion gibt es unter Freilandbedingungen genügend Beispiele dafür, daß nur wenige Organismen zum Fortbestand einer nächsten Generation beitragen können, was wiederum die Flexibilität von Ökosystemen reflektiert.

Nicht letale Endpunkte toxischer Wirkungen werden zumeist ebenso wenig betrachtet wie Wirkungsmechanismen und Fragen der Toxikokinetik. Damit ist es

kaum möglich, auf Wirkungen bei anderen Spezies oder auf ökosystemare Wirkungen zu extrapolieren.

Aufgrund der strukturellen und funktionellen Komplexität von Ökosystemen hat sich die internationale wissenschaftliche Gemeinschaft erst seit wenigen Jahren auf biologische Modelle der Ökotoxikologie geeinigt.

Die Bemühungen konzentrierten sich vor allem darauf, „Modellorganismen“ (Arten) zu finden, die für Labortests geeignet und möglichst für ein Ökosystem repräsentativ sind, und bei denen Effekte leicht meßbar oder erkennbar sind.

Modellorganismen sind heute: Bakterien, Algen, Wasserflöhe (Daphnien), Fische, Regenwürmer, Bienen, Vögel und Hafer.

Für diese Organismen liegen zumeist Daten zur akuten Toxizität, seltener zur chronischen Toxizität von Chemikalien vor. Für den aquatischen Bereich (Wasser und Sediment) sowie für Boden erfolgt eine ständige Weiter- bzw. Neuentwicklung und Standardisierung von Prüfmethoden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Entwicklung chronischer ökotoxikologischer Tests, um die Langzeiteffekte von Stoffen beurteilen zu können.

Die Tests sind weitestgehend standardisiert und müssen nach den Regeln der guten Laborpraxis (Good Laboratory Practice – GLP) durchgeführt werden, um die Reproduzierbarkeit und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu sichern. Standardisierung der Tests und mathematisch-statistische Auswertungen der Testresultate dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß es sich um Modelluntersuchungen handelt, deren Ergebnisse nur bedingt auf natürliche Bedingungen übertragbar sind. Allein die Variationsbreite der Testresultate kann bis zu $\pm 100\%$ betragen. Des weiteren ist die Differenziertheit, Variabilität und Disposition von Organismen in natürlichen Ökosystemen nur bedingt mit der von Modellorganismen vergleichbar.

Ob eine Stoffwirkung eintritt bzw. meßbar ist, hängt maßgeblich von der am Wirkort verfügbaren Stoffmenge (Bioverfügbarkeit) und der Verweildauer im Organismus ab. Damit wird verständlich, daß Fragen des Umweltverhaltens (Stoffdispersion und Persistenz), der Expositionsdauer und -dosis sowie der Toxikokinetik (Stoffaufnahme, -dispersion, -exkretion) von maßgeblicher Bedeutung dafür sind, ob bei Freilandorganismen überhaupt ein Effekt oder eine Schädigung eintritt. Bioverfügbarkeit charakterisiert den Anteil der externen Exposition, der in den Stoffwechsel eines Organismus gelangt und damit überhaupt einen biologischen Wirkort erreichen kann. Bioverfügbarkeit ist keine Konstante, sondern wird von folgenden Faktoren maßgeblich bestimmt:

- physikalisch-chemische Stoffeigenschaften,
- stoffliche Zusammensetzung und Eigenschaften des Expositionsmediums,
- vorhandene Stoffmenge im Expositionsmedium (externe Exposition),
- Aufnahmeart und -pfad in den Organismus,
- physiologische Eigenschaften des exponierten Organismus.

Trotz dieser Einschränkungen sind die Untersuchungen an Modellorganismen geeignet, um Wirkungsbereiche und Grenzkonzentrationen, Unterschiede in spezies-