

Teil I Einführung

COPYRIGHTED MATERIAL

*Science is the pursuit of truth,
not consensus [42]*

*„Sound science“ tends to become a catch-phrase
to justify postponement of action [27]*

1

Einführung

1.1

Definition und Abgrenzung des Themas

Unter „Verhalten und Abbau“ soll hier etwa das verstanden werden, was das englische Wort „fate“ ausdrückt und das man wohl schwerlich mit Schicksal übersetzen kann. Es drückt alles aus, was mit den Chemikalien passiert, wenn sie der Kontrolle des Menschen entweichen und daher aus der Technosphäre in die Umwelt übertreten. Die am Battelle-Institut e.V.¹⁾ in Frankfurt am Main entwickelte „funktionale Umweltdefinition“ [31, 32, 49–51, 55] wird in diesem Buch den theoretischen Rahmen bilden, wenn es um Abgrenzungsprobleme zwischen Technosphäre und Umwelt geht. Wenn aber von physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen in den Umweltmedien die Rede ist, wird die Umwelt als realer, wenn auch meistens schematisierter Teil der Welt behandelt. Im Einzelnen sollen unter „Verteilung und Abbau“ hier solche Prozesse verstanden werden, deren Vorhersage, Beschreibung, Messung oder Berechnung mit den Mitteln der physikalischen Chemie zu einem besseren Verständnis des Umweltverhaltens von Chemikalien führen. Dies sind vor allem:

- 1) die Verteilung von Chemikalien zwischen den „Umweltmedien“ oder „Kompartimenten“ Wasser, Luft, Boden und Sediment und ihren Subkompartimenten,
- 2) Abbau- und Transformationsprozesse von Chemikalien in den Kompartimenten und Subkompartimenten.

Die vorwiegend physikalischen, d.h. ohne chemische Reaktionen ablaufenden Prozesse (1) bilden den Inhalt von Teil II. Die chemischen Abbau- und Transformationsprozesse werden in Teil III behandelt. In Teil IV werden die besprochenen Verteilungs- und Abbauprozesse durch Modelle verknüpft, die zur Berechnung angenäherter Konzentrationen, Verweil- und Lebensdauern sowie Reichweiten der Chemikalien in den Kompartimenten bzw. in realen Ausschnitten der Umwelt entwickelt wurden. Die Aussagekraft dieser Modelle hängt nicht nur von den

1) ein Tochterunternehmen des Battelle Memorial Institute in Columbus, Ohio

Modellannahmen, der Struktur und Rechenleistung, sondern auch von den physikalisch-chemischen und biochemischen Eingabedaten ab sowie von Daten zur Produktion und zum Gebrauch der Stoffe. Diese Daten sind, obwohl das Problem seit Jahrzehnten bekannt ist, nur für wenige Stoffe in genügender Qualität vorhanden. Die europäische Chemikaliengesetzgebung REACH wird zwar die Ermittlung solcher Daten erfordern, es ist aber zu bezweifeln, ob sie auch zu Forschungszwecken zur Verfügung stehen werden.

Unter den „Chemikalien“ sollen vorwiegend solche behandelt werden, auf die der Molekülbegriff anwendbar ist, deren kleinste Teilchen also beim Übergang zwischen den Kompartimenten ihre Identität bewahren. Dies trifft für die meisten organischen Substanzen zu, gleichgültig ob sie anthropogenen oder natürlichen Ursprungs sind. Bei vielen anorganischen Chemikalien, besonders wenn sie aus Ionen aufgebaut sind, hängt die Verteilung in der Umwelt weitgehend von der Bindungsart („Speziation“) in den verschiedenen Kompartimenten der Umwelt ab. Organische Säuren und Basen nehmen eine Zwischenstellung ein und werden mit Beispielen mehrfach vertreten sein. Chemikalien werden meist synthetisch erzeugt, können aber auch durch Abtrennung und Reinigung aus natürlichen Substraten gewonnen werden. Von ihrer Anwendung her wird oft zwischen Industriechemikalien, Pflanzenschutzmitteln, Bioziden und Arzneistoffen unterschieden, was aber im Zusammenhang mit dem Inhalt dieses Buches von sekundärer Bedeutung ist. Solche Unterscheidungen sind nur im regulatorischen Kontext, also bei der Formulierung von Gesetzen und Verordnungen zum richtigen Umgang mit diesen Stoffen²⁾ akzeptabel. Sie können allerdings eine nicht zu unterschätzende Hilfe bei der Ermittlung von Eintragswegen und -mengen geben. So werden z.B. Pestizide meist auf Agrarböden aufgebracht und die Arzneistoffe und deren Metabolite werden in der Regel durch die Abwässer in die Klärwerke eingeleitet, wo sie entweder abgebaut werden oder in den Vorfluter gelangen (ein Teil kann adsorbiert an den Klärschlamm in die Umwelt gelangen).

Eine weitere, nicht immer einfache Abgrenzung ergibt sich zwischen den Chemikalien bzw. Stoffen und den sog. Nanomaterialien³⁾. Seit einigen Jahren wird zur Gewissheit, dass auch diese zu Umweltproblemen führen können oder dies bereits jetzt tun [62]. Wie eng die Verknüpfung mit den Chemikalien bzw. Stoffen ist, zeigt das kugelförmige Molekül C₆₀ (Buckminsterfulleren), neben Diamant und Graphit eine weitere Form des elementaren Kohlenstoffs, das ebenso wie röhrenförmige Modifikationen des Kohlenstoffs zu den Nanomaterialien gezählt wird. Bei den flüchtigen Nanopartikeln ist eine Analogie zu den Aerosolteilchen nicht zu übersehen.

Neben den gezielt hergestellten Stoffen gibt es auch viele, die *unbeabsichtigt* als Nebenprodukte von Synthesen oder unvollständig verlaufenden Verbrennungspro-

- 2) Stoffe sind definiert als Elemente und ihre Verbindungen sowie Mischungen derselben; der Begriff „Chemikalie“ ist also enger als der Stoffbegriff; auch der chemische Fachbegriff „Verbindung“ ist breiter, weil nicht jede in einem Labor – meist nur in sehr geringen Mengen – hergestellte Substanz auch als Chemikalie bezeichnet wird.
- 3) Nicht wenige dieser als besonders innovativ geltenden Materialien sind unter der Bezeichnung Kolloide alte Bekannte.

zessen gebildet werden. Diese können oftmals, auch wenn sie nur in geringer Menge anfallen, ein beträchtliches Schadwirkungspotential⁴⁾ für Mensch und Umwelt darstellen. So wurden z.B. die polychlorierten Dibeno-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) in die Liste der Persistent Organic Pollutants im Rahmen der POPs-Konvention⁵⁾ aufgenommen, obwohl sie nie in nennenswerten Mengen produziert wurden. Eine weitere wichtige Gruppe dieser Stoffe sind die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die nicht nur für technische Zwecke aus Teer isoliert werden, sondern vor allem durch die unvollständige Verbrennung fossiler Energieträger in die Umwelt gelangen.

Um die Verteilungsprozesse zu studieren werden in Teil II zunächst vorwiegend nicht oder nur sehr langsam abbauende (persistente) Substanzen betrachtet. Solche sind oft unter den stark halogenierten Kohlenwasserstoffen zu finden, z.B.:

- Trichlorfluormethan (FCKW 11)
- Dichlordifluormethan (FCKW 12)
- Tetrachlorkohlenstoff
- Hexachlorbenzol (HCB)
- Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- Polyfluorierte Verbindungen
- Polybromierte Diphenylether
- Perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren

und ähnliche Verbindungen wie DDT und die oben genannten PCDD und PCDF.

Es gibt aber auch nichthalogenierte persistente Chemikalien, z.B. Phthalsäureester, Silikone und verzweigtkettige Tenside. Die persistenten Substanzen können sich, wenn sie in die „mobilen Medien“ Luft und Wasser gelangen, weltweit (ubiquitär) verteilen. Schon aus diesem Grund ist die Persistenz einer Chemikalie ein wichtiges negatives Kriterium bei der Bewertung der Umweltgefährlichkeit [32, 49, 52, 55, 101–103].

In Teil III werden die Senken eingeführt, die hier als Prozesse definiert werden, die zu irreversiblen chemischen Veränderungen des Moleküls führen. In der Literatur wird das Wort „Senke“ gelegentlich auch für ein nur zeitweises Festhalten in einem Kompartiment (z.B. im Sediment)⁶⁾ oder für den Übergang in ein anderes Kompartiment gebraucht. Außerdem wird mit „Senke“ oft auch das betreffende Medium bezeichnet, in dem eine Substanz festgehalten oder chemisch verändert wird. Die wichtigsten Senken für Moleküle in der Umwelt sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. [59]

Eine Liste der Senken wie in Tabelle 1.1 kann nicht völlig frei von Willkür aufgestellt werden, da immer mehrere Abbaureaktionen zu einer Senke zusammengefasst werden müssen. Ferner muss beachtet werden, dass die Umwelt-

4) engl.: hazard

5) POPs-Konvention (Stockholmer Übereinkommen) in Kraft seit Mai 2004, <http://www.bmu.de/chemikalien/pop-konvention/doc/2176.php>

6) In diesem Fall sollte man besser von einer „Falle“ sprechen.

Tabelle 1.1 Liste der wichtigsten Senken**Vorwiegend in der Atmosphäre**

- 1 indirekter photochemisch-oxidativer Abbau in der Gasphase, vorwiegend durch OH-Radikale, Ozon und NO₃
- 2 direkter photochemischer Abbau in der Atmosphäre
(auch „Photolyse“ genannt)

Vorwiegend in Wasser

- 3 biologischer – überwiegend mikrobieller – Abbau in Oberflächengewässern
- 4 Hydrolyse
- 5 photochemischer Abbau in wässriger Lösung (direkt und indirekt)
- 6 biologischer Abbau/Modifikation durch Wasserpflanzen (z.B. Algen)

Vorwiegend in Boden und Sediment

- 7 biologischer – überwiegend mikrobieller – Abbau im Boden
- 8 photochemisch-oxidativer Abbau an der Oberfläche
- 9 Abbau/Modifikation durch Landpflanzen
- 10 anaerob-biotischer und reduktiv-abiotischer Abbau
(z.B. in anoxischen Sedimenten)

medien oder -kompartimente niemals reine Phasen sind, sondern Teilchen und Einschlüsse aus den anderen Medien enthalten, z.B.:

- feste oder feuchte Aerosolpartikel und Wassertröpfchen in der Luft;
- Schwebstoffe, Huminsäuren und andere Kolloide im Wasser;
- Bodenwasser, Grundwasser und Bodenluft im Boden;
- Wasser im Sediment.

Die physikalisch-chemischen Gesetze beziehen sich jedoch meistens auf homogene Phasen, es sei denn, sie beschreiben explizit Grenzflächenprobleme (Adsorption, heterogene Katalyse usw.). Die Umweltkompartimente werden daher oft näherungsweise wie einheitliche Phasen behandelt, was besonders im Fall des Bodens offenbar eine (zu) starke Vereinfachung darstellt. Sogar in der vergleichsweise homogenen Atmosphäre gewinnen die heterogenen Prozesse zunehmend an Bedeutung.

Der Begriff Phase wird im Folgenden im Sinne von „wässriger Phase“ oder „Gasphase“ gebraucht, Übergänge zwischen den Phasen bedeuten hier nicht Phasenübergänge im Sinne der chemischen Thermodynamik, sondern Transferprozesse von Molekülen von einer Phase in die andere.

1.2

Relevanz des physikalisch-chemischen Verhaltens von Chemikalien in der Umwelt für die Chemikalienbewertung (Hazard und Risiko)

Die wichtigste Anwendung der hier behandelten Konzepte ist die Expositionsberechnung. Diese ist ein Teil der Abschätzung des Gefährdungspotentials (Ha-

zard Assessment) einer Chemikalie. Die Grundgleichung 1.1 für das Gefährdungspotential in ihrer allgemeinsten Form lautet [50, 53, 79]:

$$\text{GEFAHRDUNGSPOTENTIAL} = f(\text{EXPOSITION}, \text{WIRKUNG}) \quad (1.1)$$

Dabei ist der Begriff „Wirkung“ keineswegs auf die direkte Schadwirkung oder Toxizität gegenüber Lebewesen beschränkt, man denke an den Abbau der stratosphärischen Ozonschicht, den Treibhauseffekt und die Schädigung von Bauten und Kunstwerken.

In die Expositionsabschätzung gehen die Übergänge zwischen den Phasen (Teil II) und die Abbauprozesse (Senken) ein (Teil III). Da man die „Wirkung“ (in Gleichung 1.1) wegen der komplizierten Wirkungszusammenhänge in Organismen und besonders in Biotopen und Ökosystemen niemals mit genügender Genauigkeit ermitteln kann, kommt der Bestimmung der Persistenz als Ausdruck des Vorsorgeprinzips besondere Bedeutung zu (siehe Abschnitt 1.4.3). Die Quantifizierung der Gleichung 1.1 würde den Rahmen dieses Buches übersteigen und gehört in die regulatorische Chemikalienbewertung, für die hier ein Fundament errichtet werden soll, zumindest ein Teil davon.

Um Missverständnissen vorzubeugen, soll nicht unerwähnt bleiben, dass nach Erscheinen des OECD-Berichts von 1982 [79] das von Chemikalien in der Umwelt ausgehende Gefährdungspotential („hazard“) in eine Art von Stoffeigenschaft (also ohne Expositionsabschätzung) umdefiniert wurde⁷⁾. Gleichung 1.1 wurde in der Folge zum Ausgangspunkt einer quantitativen Umwelt-Risikoabschätzung gewählt, die durch den sprichwörtlich gewordenen Quotienten „PEC/PNEC“ ausgedrückt wird⁸⁾ (1.2).

$$\text{RCR} = \text{PEC}/\text{PNEC} < \text{oder} > 1 \quad (1.2)$$

RCR: Risk Characterization Ratio

PEC: Predicted Environmental Concentration

PNEC: Predicted No-Effect Concentration

Nach Gleichung 1.2 geht von der Chemikalie dann ein Risiko aus, wenn RCR > 1, also die vorhergesagte Konzentration in einem Umweltmedium (meist Wasser) die rechnerisch, ggf. mit Hilfe von (Un)sicherheitsfaktoren bestimmte, Wirkschwelle signifikant überschreitet. Während die Bestimmung des PNEC Aufgabe der Ökotoxikologen ist, wird PEC mit vorwiegend physikalisch-chemischen Methoden (Teil II und III) und Expositionsmodellen (Teil IV) bestimmt. Unsicherheitsfaktoren, die in der Regel in die Berechnung des PNEC eingehen, sind gesellschaftlicher bzw. normativer Natur und entziehen sich einer (natur-) wissenschaftlichen

7) [90, 91]; zur Entwicklung der ökologischen Umweltbewertung in den USA siehe [118]; [119]; zur Neueinschätzung des Hazards in der Regulierung von Pestiziden siehe [4]

8) [1, 21, 120, 121], TGD 2nd edition 2002: <http://ecb.jrc.it/tgdoc>; [125, 128]

Analyse. Ähnliche Probleme treten auch in anderen Umweltanalysenverfahren auf, z.B. in der Ökobilanz (LCA) [63].

Die in Gleichung 1.2 dargestellte Art von Risiko wurde speziell für die Chemikalienbewertung definiert und unterscheidet sich grundlegend von der üblichen Risikobewertung nach der sog. „Versicherungsformel“ (1.3):

$$\text{Risiko} = \text{Schadenshöhe} \times \text{Eintrittswahrscheinlichkeit}^9 \quad (1.3)$$

Der Grund für diese Neudefinition ist zweifellos in der Tatsache zu suchen, dass bei der Exposition durch Umweltchemikalien – ggf. mit Ausnahme von Unfällen – weder die Schadenshöhe (was kostet eine ausgestorbene Spezies?) noch die Eintrittswahrscheinlichkeit einigermaßen genau zu ermitteln sind.

1.3

Die wichtigsten Transferprozesse

Die wichtigsten Transferprozesse sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst. Sie sind auch in Abbildung 1.1 in Form eines stark vereinfachten Umweltschemas veranschaulicht.

Weitere Transferprozesse von und zu Lebewesen sind z.B. die Aufnahme/Abgabe von Chemikalien durch Wassertiere und das Einatmen/Trinken durch Landtiere. Diese Wege sind zwar für die ökotoxikologische Bewertung von Chemikalien sehr wichtig (Aufnahme von Schadstoffen, Anreicherung in Nahrungsketten), dürften jedoch mengenmäßig für die Massenbilanzen nicht sehr ins Gewicht fallen.

Die nasse Deposition (Nr. 7) setzt sich zusammen aus Niederschlägen (Regen, Schnee, Hagel) und okkulten Niederschlägen (Tau, Interzeption von Tröpfchen durch die Vegetation, besonders bei Wäldern in Hanglagen). Auch diese Prozesse tragen meist nicht signifikant zur Massenbilanz der Umweltchemikalien bei, bringen jedoch die gelösten Schadstoffe – wenn es sich um solche handelt – in direkten Kontakt mit empfindlichen Zielobjekten¹⁰⁾. Ein derartiger Prozess könnte zu den nicht völlig aufgeklärten „neuartigen Waldschäden“ beitragen [96].

Einige der in Tabelle 1.1 aufgeführten Transferprozesse sind durch Naturprozesse bestimmt, wobei die spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften der transportierten Chemikalien nicht direkt eingehen. Beispiele sind die Prozesse Nr. 1, 4, 6, 7, 8, 9, 13, 15 und 19. Wichtig sind die physikalisch-chemischen Daten auch in diesen Fällen, denn sie bestimmen, ob eine Substanz überhaupt in den Einflussbereich des betreffenden Naturprozesses gelangt, z.B. an der Oberfläche von Aerosolpartikeln adsorbiert oder in Nebeltröpfchen gelöst wird, die dann allerdings nach Gesetzen weitertransportiert wird, die von den Eigenschaften des

9) [33] definiert Risiko als $\text{RISK} = (\text{Probability}) \times (\text{Damage}) = P \times D$.

10) engl.: targets

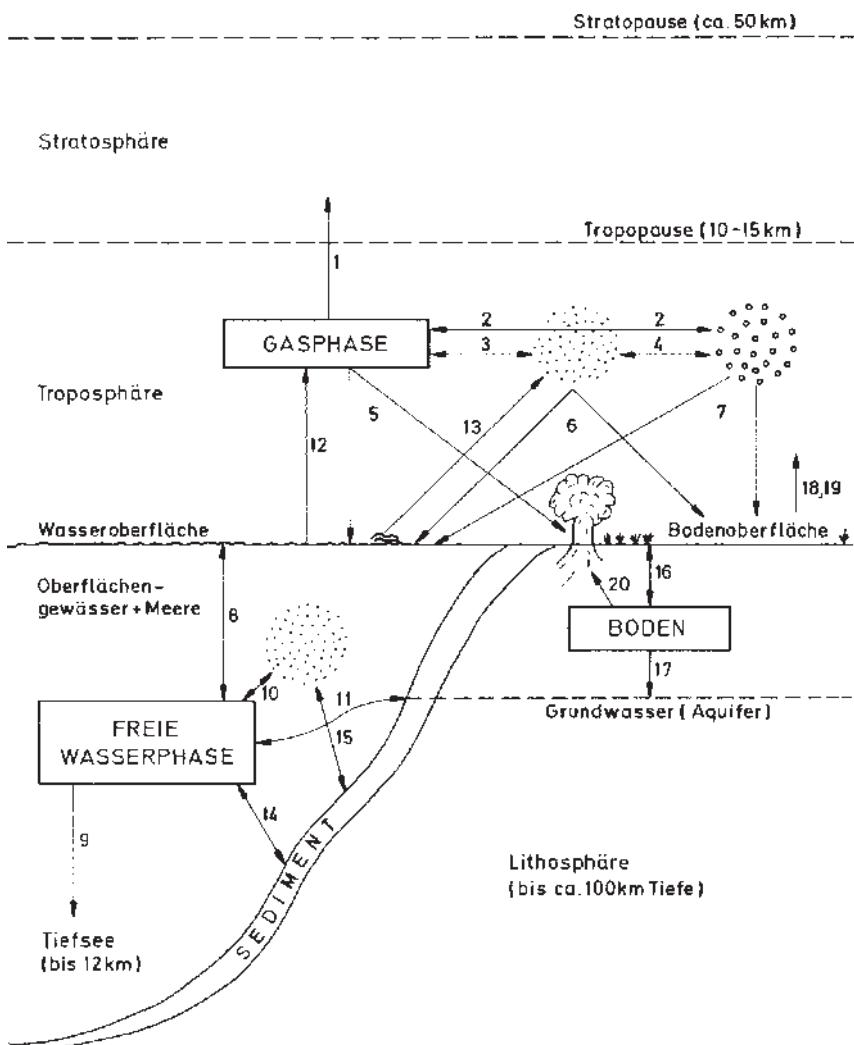


Abb. 1.1 Wichtigste Transferprozesse für Chemikalien (vgl. Tabelle 1.2)

Spurenstoffen unabhängig sind. Ausnahmen können stark oberflächenaktive, stark saure oder basische sowie katalytisch wirkende Substanzen sein, die bereits in kleinsten Spuren ihre Umgebung beeinflussen.

Von den in Tabelle 1.2 aufgezählten und in Abbildung 1.1 schematisch dargestellten Transferprozessen sind die weiträumigen Transportprozesse (Winde, Meeresströmungen etc.) zu unterscheiden, die zur ubiquitären Verteilung von langlebigen chemischen Stoffen führen können [5]. Dazu kommen Transporte innerhalb der Technosphäre durch den internationalen Handel und durch den

Tabelle 1.2 Übersicht über die wichtigsten Transferprozesse zwischen den Umweltkompartimenten und -sub-kompartimenten

Nr.	Kompartiment 1	Kompartiment 2	Mechanismus
1	Gasphase der Troposphäre	Stratosphäre	turbulente Diffusion engl.: eddy diffusion
2	Gasphase der Troposphäre	Wassertropfen	Gasaustausch an der Oberfläche; Verdunstung
3	Gasphase der Troposphäre	Aerosolpartikel (trocken)	Adsorption/Desorption
4	Aerosolpartikel	Wassertröpfchen	Kondensation von H ₂ O/Verdunstung
5	Gasphase der Troposphäre	Wasser- und Bodenoberfläche ^a	trockene Deposition
6	Aerosolpartikel	Wasser- und Bodenoberfläche ^a	trockene Deposition
7	Wassertröpfchen	Wasser- und Bodenoberfläche ^a	nasse Deposition
8	freie Wasserphase	Wasseroberfläche	turbulente Diffusion
9	freie Wasserphase	Tiefsee	turbulente Diffusion, Strömung
10	freie Wasserphase	Schwebstoffe	Adsorption/Desorption
11	freie Wasserphase	Grundwasser	Strömung; Adsorption/Desorption
12	Wasseroberfläche	Gasphase der Troposphäre	Volatilisierung
13	Wasseroberfläche	Aerosolpartikel	Versprühen ^b
14	freie Wasserphase	Sediment	Adsorption/Desorption
15	Schwebstoffe	Sediment	Sedimentation
16	Boden	Bodenoberfläche	Verdunstung und Leaching
17	Boden	Grundwasser	Leaching
18	Bodenoberfläche	Gasphase der Troposphäre	Volatilisierung
19	Bodenoberfläche	Aerosolpartikel	Aufwirbeln
20	Boden	Vegetation	Osmose, Adsorption

a inklusive Vegetation

b engl.: „white capping“

Tourismus. In diesem Fall kann jedoch argumentiert werden, dass der eigentliche Übertritt in die Umwelt erst am Ort der Freisetzung erfolgt, >etwa nach dem Gebrauch als Pestizide, Pharmazeutika etc. Von größter Bedeutung ist der Transport in der Technosphäre jedoch für die Ausbreitung der Neobiota, die unter ungünstigen (d.h. für die betreffenden Spezies günstigen) Bedingungen zu invasiven Arten bis hin zur „Landplage“ werden können. Es liegt hier eine gewisse Analogie zu den persistenten Chemikalien mit großer Reichweite vor, nur mit dem Unterschied, dass sich die Organismen auch noch vermehren [55, 106, 113].

Die chemischen Stoffe, die ausschließlich durch menschliche Aktivitäten hergestellt werden und in die Umwelt gelangen werden nach Korte [64] auch Xenobiotika (der Biosphäre fremde Stoffe) genannt. Ihr Nachweis in weit von den Quellen entfernten Bereichen, z.B. in der Antarktis, Stratosphäre oder Tiefsee macht sie auch als Tracersubstanzen zum Studium der Transportprozesse geeignet [29, 68, 84, 112]. Die Abschätzung des Ferntransports durch Modellrechnungen hat in der Chemikalienbewertung besonders durch Identifizierung der „Persistent Organic Pollutants (POPs)“ an Bedeutung gewonnen (siehe Kapitel 10).

1.4

Allgemeines über Abbau, Senken und Persistenz

1.4.1

Abbau von Chemikalien in der Umwelt

Abbau¹¹⁾ ist der Überbegriff für alle chemischen Veränderungen, die eine Chemikalie in der Umwelt erleidet. Der Abbau kann – meist über mehrere Stufen – bis zu den einfachen anorganischen Verbindungen (H_2O , CO_2 , HCl , ...) führen. Diesen „Totalabbau“ nennt man Mineralisierung [64]. Der „Abbau“ kann aber auch in einigen biochemischen Prozessen (Konjugatbildung) bzw. durch „Polymerisation“ in der Atmosphäre zu einer Vergrößerung des ursprünglichen Moleküls führen. Gemeinsam ist allen Abbauprozessen, dass das ursprüngliche Molekül – in der Regel irreversibel – verändert wird und damit aus der Umwelt verschwindet.

In Abbildung 1.2 ist der Abbau einer Substanz A schematisch dargestellt. Bei einer Substanz mit komplizierter chemischer Struktur können sich zahlreiche Zwischenprodukte ($B_1–B_n$, $C_1–C_n$...) bilden, bis die Mineralisierung vollständig ist. Dabei nimmt in den ersten Stufen des Abbaus die Anzahl der möglichen Transformationsprodukte zu, was nicht bedeutet, dass unter realen Bedingungen auch alle Möglichkeiten realisiert werden. In den letzten Stufen vor der endgültigen Mineralisierung nimmt die Anzahl der möglichen Zwischenprodukte des Abbaus wieder ab, woraus die charakteristische Fischform des Schemas resultiert.

Wenn der Abbau zu einer relativ stabilen, isolierbaren Verbindung führt (B_2 in Abb. 1.2), spricht man von *Transformation*. Wie bereits angedeutet ist der „Abbau“

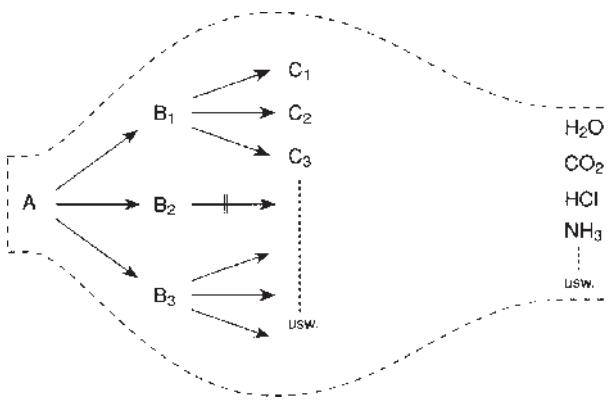
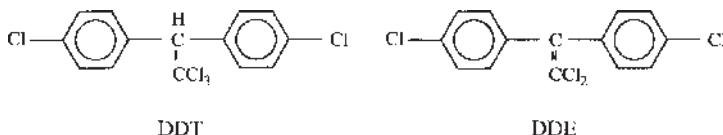


Abb. 1.2 Abbau einer organischen Substanz (A) in der Umwelt über Zwischenstufen (schematisch)

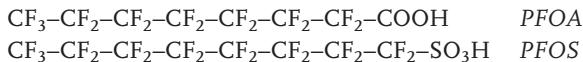
11) engl.: degradation

in den ersten Stufen nicht unbedingt mit Massenverlust gleichzusetzen. In den Transformationsprodukten (TP) sind die „Muttermoleküle“ oft noch zu erkennen, z.B.:



DDE ist in der Umwelt persistenter als das „Muttermolekül“ DDT; das Konzentrationsverhältnis [DDE]/[DDT] kann sogar zur ungefähren Altersbestimmung einer entsprechenden Umweltkontamination benutzt werden. Transformationsprodukte von der Art des DDE werden in Anlehnung an den analogen biochemischen Begriff häufig auch „Metabolite“ genannt; bei abiotischen Umwandlungsprozessen ist dies aber irreführend und daher abzulehnen.

Ein weiteres Beispiel extrem persistenter Transformationsprodukte von bereits beträchtlich reaktionsträgen Vorläufern stellen *Perfluoroctansäure* (PFOA)¹²⁾ und *Perfluoroctansulfinsäure* (PFOS)¹³⁾ dar, die sich auf noch nicht restlos geklärte Weise aus perfluorierten Tensiden und/oder aus deren chemischen Vorläufern bilden [16, 17, 30, 41, 111, 114] (allerdings auch als Verbindungen in die Umwelt gelangen):



Die chemischen und biochemischen Reaktionen, die zum Abbau von Substanzen in der Umwelt führen, nennt man Senken [59]. In der Literatur wird der Begriff gelegentlich breiter gebraucht und bezeichnet dann auch das zeitweise Festhalten einer Substanz (z.B. im Boden oder Sediment) ohne chemischen Abbau. Diese „physikalischen“ Senken führen jedoch nicht zur Beseitigung eines Stoffes in der Umwelt und eignen sich daher *nicht* zur Bestimmung der Persistenz.

1.4.2

Quantifizierung der Senken

Eine Liste der Senken kann weder vollständig noch völlig frei von Überlappungen sein. Die Liste mit zehn Senken (Tab. 1.1) stellt insofern einen Kompromiss dar. In diesem Buch sollen vorwiegend diejenigen Senken besprochen werden, die mittels physikalisch-chemischen Methoden zumindest näherungsweise quantifizierbar sind. Es handelt sich dabei vorwiegend um „abiotische“ Reaktionen und Senken.

12) perfluoro octanoic acid

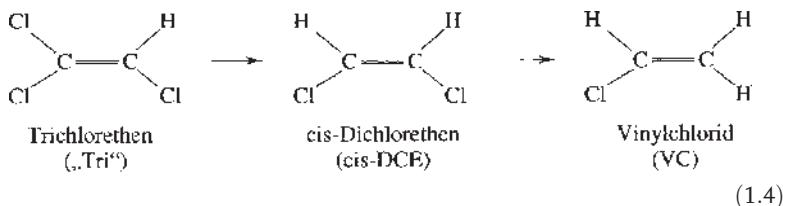
13) perfluoro octane sulfonate

Die biochemischen Reaktionen sind zwar auch kinetisch zu behandeln, der beobachtete Abbau hängt jedoch oft von anderen Faktoren ab, die nicht mit chemischer Kinetik zu behandeln sind, z.B. von der Adaptierung von Mikroorganismen durch Mutationen an eine spezielle Substanz. In diesen Fällen wird die Senke erst durch die Verunreinigung geschaffen! Die Experten der OECD haben daher auch von einer numerischen Auswertung der mikrobiellen Abbaubarkeit abgeraten. Es wurde vielmehr eine Dreiteilung der Substanzen in

- leicht abbaubar (readily degradable),
- bedingt abbaubar (inherently degradable),
- nicht abbaubar (non-degradable)

vorgeschlagen. Die mittlere Kategorie entspricht denjenigen Chemikalien, die erst nach Adaptierung abgebaut werden können. Um von einer solchen, noch etwas verfeinerten Einteilung zu den bei der Modellierung dringend benötigten Geschwindigkeitskonstanten zu gelangen, sind im „Technical Guidance Document (TGD)“ der EU [120, 122] den Kategorien Halbwertszeiten und damit unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung auch Geschwindigkeitskonstanten zugeordnet worden (siehe Abschnitt 5.2.3). Diese Zuordnung ist im Rahmen der Europäischen Gesetzgebung normativ, wurde aber noch nicht wissenschaftlich evaluiert [61].

Die meisten Senken sind – direkt oder über Zwischenstufen – Oxidationsreaktionen. Es gibt allerdings auch reduktive „Nischen“ in der vorwiegend oxidativen Umwelt, quasi Überreste des sauerstofffreien Erdaltertums. Ein sicheres Zeichen für solche Zonen ist das Auftreten von CH₄ (Methanogenese). In solchen Nischen (Senke Nr. 10 in Tabelle 1.1) werden oft oxidativ stabile Moleküle abgebaut; so werden einige Chlorkohlenwasserstoffe (CKW), die in Wasser und Boden unter Sauerstoff beständig sind, durch anaeroben mikrobiellen Abbau umgewandelt. *Trichlorethen* wird so über *cis-Dichlorethen* in *Vinylchlorid* umgewandelt [83]. Da *cis-Dichlorethen* nicht industriell hergestellt wird, ist der Nachweis dieser Substanz ein sicherer Indikator für die folgende anaerobe Dehalogenierung (1.4):



So erklärt sich auch mit hoher Wahrscheinlichkeit das Auftreten von VC im Deponiegas, denn die frühere Verwendung dieser nun als karzinogen erkannten Chemikalie [19] als Treibmittel in Sprühdosen (!) allein kann die beobachteten Konzentrationen nicht erklären¹⁴⁾. Auch der Abbau des Kunststoffes *Polyvinyl-*

14) Rippen, G.; Kohl, G.; Arendt, G., Battelle Institut e.V. unpublizierte Untersuchungen

chlorid (PVC), der wahrscheinlich in großen Mengen in die Deponien gelangte, führt nicht zum Monomer zurück.

Andere Beispiele für reduktive, oftmals auch abiotisch ablaufende Umwandlungen in der Umwelt, sind die Reduktionen von Nitroaromaten und Azoverbindungen [105, 107]. Umgekehrt werden oxidationsempfindliche Substanzen (z.B. PAH) oder aerob-biologische abbaubare (z.B. DEHP) in den oftmals anaeroben Sedimenten über lange Zeiträume gespeichert und können später wieder freigesetzt werden.

Wann immer möglich werden die Senken durch *Geschwindigkeitskonstanten* charakterisiert, die sich bei Kenntnis der Umweltrahmenbedingungen in charakteristische Zeiten („chemische Lebensdauer“, „Halbwertszeit“) umrechnen lassen:

Geschwindigkeitskonstante (gemessen) → Charakteristische Zeit

Das Ergebnis dieser Umrechnung ist abhängig von den Umweltrahmenbedingungen, z.B.:

- Temperatur und Druck
- pH/Salinität
- Konzentration des Reaktionspartners
- Intensität und spektrale Verteilung der Sonnenstrahlung (besonders im ultravioletten Bereich des Spektrums)
- Schwebstoff-, Huminsäure- und Aerosolpartikel-Gehalt des jeweiligen Kompartiments.

Bei Unkenntnis dieser Faktoren können auch modellhafte Annahmen (Szenarien) getroffen oder Durchschnittswerte angenommen werden. Bei relativ einfachen Multimedia-Modellen (Teil IV) ist dies sogar die einzige praktikable Möglichkeit. Umgekehrt können bei guter Kenntnis der Umweltrahmenbedingungen auch lokale/regionale Verteilungs- und Reaktionsparameter berechnet werden, wenn dies für spezielle Expositionsanalysen wünschenswert oder gesetzlich gefordert ist. Die wichtigste Umweltrahmenbedingung ist zweifellos die mittlere oder jahreszeitlich aufgeschlüsselte Temperatur, da viele Substanz-eigenschaften und Reaktionen exponentiell von der Temperatur abhängen. Sehr wichtig unter dem Gesichtspunkt der Regionalisierung ist auch die Niederschlagsmenge (nasse Deposition, Wasserdargebot für Boden/Grundwasser). Die Salinität beeinflusst die Wasserlöslichkeit, aber nicht sehr ausgeprägt.

Zur Erläuterung sei eine nicht näher spezifizierte bimolekulare Reaktion der Substanzen A und B betrachtet (Gleichung 1.5):



A ist die zu untersuchende Substanz, B sei ein im betrachteten Kompartiment vorhandenes reaktives Teilchen (z.B. das OH-Radikal in der Atmosphäre). Hier

interessiert das Verschwinden der Substanz A durch Reaktion (= Senke) (Gleichung 1.5), das durch die Differentialgleichung 1.6 beschrieben wird:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^{II} [A] [B] \quad (1.6)$$

k^{II} : Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung

[A]: C_A , Konzentration der Substanz A im betrachteten Medium¹⁵⁾

[B]: C_B , Konzentration der Substanz B im betrachteten Medium

Es wird in der Regel angenommen, dass die nur in Spuren anwesende Substanz A die Konzentration von B nicht nennenswert ändert. Mit dieser Annahme kommt man mit der Definition (1.7) zu einer Reaktion 1. Ordnung (1.8):

$$k^I = k^{II} [B] \text{ (wenn } [B] \approx \text{const)} \quad (1.7)$$

k^I : Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung [s^{-1}].

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^I [A] \quad (1.8)$$

Mit dem bekannten exponentiellen Abklinggesetz für $[A](t)$ erhält man die charakteristischen Zeiten τ und $t_{1/2}$ (Abb. 1.3).

Unter Annahme eines homogenen Mediums, konstanter Rahmenbedingungen und Abwesenheit anderer Abbauprozesse bedeuten die Zahlen Folgendes:

Wird durch einmaliges Einbringen der Substanz A in das betrachtete Kompartiment die Konzentration $[A]_0$ hergestellt, ist diese Konzentration durch die betrachtete Senke nach $t_{1/2}$ (Halbwertszeit) auf 50 % ($[A]_0/2$) und nach τ (chemische Lebensdauer) auf ca. 37 % ($[A]_0/e$) abgefallen. Die chemische Lebensdauer τ ist auch – daher der Name – die mittlere Lebensdauer eines individuellen Moleküls, das in das betrachtete Kompartiment gelangt, unabhängig von der Eintragungsart (kontinuierlich oder einmalige Eintragung).

Man muss immer im Auge behalten, dass es sich bei diesen Zeiten um sog. „partielle“ Lebensdauern und Halbwertszeiten handelt, die jeweils auf *eine* Reaktion bezogen sind, die auch immer genannt werden sollte.

Sind mehrere Reaktionen vom Typ (1.5) und praktisch konstante Konzentrationen der Reaktionspartner B, C, ... im Spiel, ist die chemische Lebensdauer durch (1.9) gegeben:

$$\tau = 1/\sum k^I = 1/\{k^{II} A [A] + k^{II} B [B] + \dots\} \quad (1.9)$$

15) Die Konzentration muss in einer Einheit angegeben werden, die der Anzahl der reagierenden Moleküle proportional ist; in der umweltorientierten Kinetik werden meist mol L^{-1} für das Medium Wasser und Moleküle cm^{-3} für das Medium Luft gebraucht. Verhältniszahlen wie „ppm“, „ppb“ usw. sind in der Kinetik umbrauchbar; auch massenbezogene Einheiten (Boden, Sediment) sollen vermieden werden.

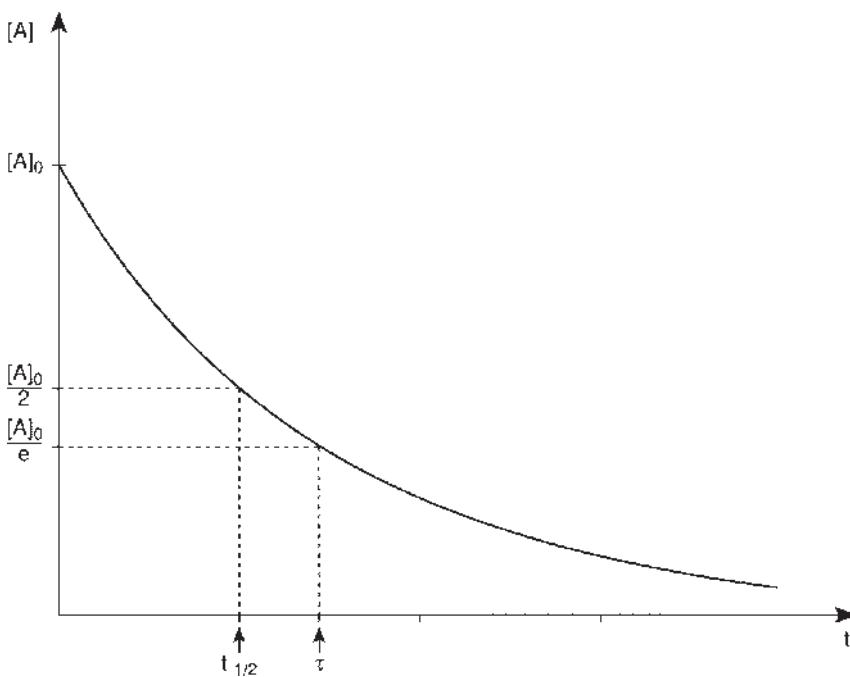


Abb. 1.3 Charakteristische Zeiten bei Kinetik 1. Ordnung

Weiterhin muss beachtet werden, dass die mittlere Aufenthaltszeit¹⁶⁾ in einem Kompartiment auch durch einen der in Teil II besprochenen Übergänge in andere Kompartimente verkürzt werden kann. Unter Einbeziehung dieser Transferprozesse kann der Konzentrationsverlauf von A im Kompartiment X wie folgt beschrieben werden [59] (1.10):

$$\frac{d[A]_x}{dt} = I_x + \sum_i k_i [A]_i - [A]_x \sum_j k_j^I - [A]_x \sum_s k_s^I \quad (1.10)$$

In Gleichung 1.10 bedeuten:

- I_x : direkter Eintrag aus der Technosphäre (pro Zeit und Volumen) in das Kompartiment x
- k_i : Geschwindigkeitskonstante (1. Ordnung) des Übergangs der Substanz A in das Kompartiment X (aus einem der anderen Kompartimente i)
- $[A]_i$: Konzentration von A im Kompartiment i
- k_j : wie k_i , jedoch von X nach j (aus dem Kompartiment X heraus)
- s: Senken in X; k^I nach (1.7) und (1.8)

16) engl.: residence time

1.4.3

Persistenz und Reichweite

Wenn es für eine Substanz keine effektive Senke in der Umwelt gibt, nennt man sie persistent¹⁷⁾. Die völlige Abwesenheit von Senken in allen Kompartimenten ist für organische Verbindungen äußerst selten¹⁸⁾. Häufiger kommt es vor, dass entweder alle Abbaureaktionen sehr langsam ablaufen oder dass in der Umwelt vorhandene Senken nur sehr langsam oder gar nicht erreicht werden (z.B. wenn die einzige Senke wie im Falle der FCKW – Photolyse durch kurzwellige UV-Strahlung – in der Stratosphäre liegt); in diesem Fall wird der Übergang zwischen den relevanten Umweltkompartimenten zum die Geschwindigkeit des Abbaus bestimmenden Schritt. Ähnliche Verhältnisse liegen vor, wenn eine Chemikalie zwar in der Troposphäre eine effektive Senke hat (fast alle Stoffe reagieren mit OH-Radikalen), aber durch den Gebrauch in ein Oberflächengewässer eingeleitet wird und dort auf keine Senke trifft. In einem solchen Fall kann die Volatilität aus dem Wasserkörper (siehe Abschnitt 2.6) zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Abbaus werden. Analog dazu wird das bleifreie Antiklopfmittel *Methyl-tertiär-Butylether* (MTBE), das durch die Reaktion mit OH-Radikalen in der Troposphäre eine Senke besitzt, im Boden und Grundwasser nicht abgebaut. Wenn also MTBE z.B. durch Leckagen in den Boden gelangt, verhält es sich dort wie eine persistente Substanz, kann ins Trinkwasser gelangen etc. MTBE wurde von der European Environment Agency als eines von 14 Beispielen ausgewählt, um die Bedeutung des Vorsorgeprinzips zu demonstrieren [22] (auch unter den weiteren Beispielen der EEA befinden sich einige Chemikalien, wie z.B. Benzol, die PCBs, DDT, TBT).

Die Definition der Persistenz einer Substanz (A) als Abwesenheit, Ineffektivität oder Nichterreichbarkeit von Senken ist so lange ausreichend, als man

- nur die Muttersubstanz (A) betrachtet, oder
- alle Folgeschritte, die zu B, C, ... führen (siehe Abb. 1.2), viel schneller verlaufen als der erste Schritt, der das Molekül (A) „anknackt“¹⁹⁾.

Der letztgenannte Fall ist zwar häufig, es gibt jedoch wichtige Ausnahmen. Die Reaktion des schwer abbaubaren DDT zum noch beständigeren und chemisch sehr ähnlichen DDE wurde erwähnt; ebenso die Bildung von PFOA oder PFOS aus *perfluorierten Tensiden*. In solchen Fällen muss die Persistenz der Folgeprodukte

17) Persistente Verbindungen in Wasser werden auch als „refraktär“ bezeichnet [116, 117], engl. „refractory“ [70].

18) Molekulare anorganische Substanzen sind wie organische zu behandeln. Anorganische Substanzen, die vorwiegend als Ionen, in Kristallgitter eingebunden oder als freie Atome (Edelgase, Hg-Dampf) in der Umwelt vorkommen, sind mit dem Begriff Persistenz schwer zu fassen, weil alle nicht radioaktiven Elemente definitionsgemäß persistent sind.

19) Dieser Fall ergibt sich z.B. wenn die primäre Attacke zu einem reaktionsfähigen Radikal führt, das in der Folge durch eine der Autoxidation ähnliche Reaktionskette bis hin zur Mineralisierung abgebaut wird.

mit in die Bewertung einbezogen werden, um eine falsche Sicherheit bezüglich der Umweltgefährdung durch eine Chemikalie zu vermeiden [31, 64]. Diese Unterschätzung kann besonders dann entstehen, wenn sich eine nicht genuin persistente Muttersubstanz in der Umwelt relativ schnell in ein hochpersistentes Transformationsprodukt umwandelt. Ester wandeln sich oft durch Hydrolyse leicht in die entsprechende Säure und den Alkohol um. Daher wird die Hydrolyse (Abschnitt 6.1) von den Bewertungsbehörden oft nicht zu den „echten“ Senken gerechnet. Im Idealfall sollte also immer die Mineralisierung, und nicht nur das Verschwinden der Muttersubstanz ermittelt werden.

Die Bedeutung der Persistenz als *zentrales Kriterium* zur Bewertung des Umweltverhaltens von Chemikalien wurde seit etwa 1980 mehrfach hervorgehoben und begründet [31, 32, 34, 49, 52, 55, 60, 61, 73, 101–103]. Diese Aussage ist im Zusammenhang mit der funktionalen Umweltdefinition zu sehen, die geschützte und streng kontrollierte Bereiche wie z.B. Fabriken nicht zur Umwelt zählt. Diese sind vielmehr wegen der Kontrolle durch den Menschen sogar die Kernbereiche der Technosphäre. Hier ist zweifellos die Humantoxizität das zentrale Kriterium der Chemikalienbewertung. In der Umwelt sind die Chemikalien der Kontrolle des Menschen entzogen und treffen auf eine Vielzahl von Ökosystemen, Biotopen, Arten (Schutzgut: Biodiversität) und auf den Menschen und die von ihm geschaffenen Objekte. Diese Vielzahl von Schutzgütern lässt sich nicht oder nur sehr eingeschränkt testen, bewerten und im Sinne des Verursacherprinzips schützen. Dieses Prinzip setzt eindeutige, oder zumindest sehr wahrscheinliche und nachvollziehbare Kausalketten zwischen Emission und Wirkung voraus. Im Sinne des Vorsorgeprinzips [22, 37, 67] kann jedoch die Persistenz als „proxy“ für die mit letzter Sicherheit niemals zu ermittelnde ökotoxische Wirkung einer Chemikalie angesehen werden.

Die grundlegende Bedeutung der Persistenz für die Bewertung sowohl für lokal/regionale Probleme (Erreichung und Überschreitung von Wirkungsschwellen, ggf. verstärkt durch Bioakkumulierbarkeit) als auch für globale Effekte (Nichtrückholbarkeit global verteilter Substanzen, FCKW/Ozon- und Treibhausproblem) ist heute wohlbekannt. Nur persistente Verbindungen können sich, da der Abbau fehlt, zu hohen Konzentrationen aufbauen und nur persistente Verbindungen können sich global verteilen (s.u.). So können auch Substanzen, die sich nur in *Spuren* bilden und niemals im industriellen Maßstab hergestellt wurden, zu Umweltproblemen werden (z.B. die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane, PCDD/F)!

Die Persistenz steht aber auch, wie oben angedeutet, stellvertretend für alle diejenigen (potentiellen) Wirkungen auf Ökosysteme und Organismen, die auch bei der umfangreichsten Prüfung von Chemikalien nicht ermittelt werden oder beim gegenwärtigen Kenntnisstand überhaupt nicht abgefragt werden (können). Nur abbaubare, also nicht persistente Chemikalien garantieren, dass sie nach Erkennung einer wichtigen Schadwirkung auch wieder aus der Umwelt entfernt werden können. Daher ist die Persistenz der einzige Erfolg versprechende Ansatz, das Vorsorgeprinzip in der Chemikalien-Politik zu verankern. Es ist ermutigend, dass die Persistenz nicht nur zur Grundlage des Stockholmer Übereinkommens

(POPs Konvention)²⁰⁾ wurde, sondern auch in das Europäische Chemikalien-Regelwerk REACH Eingang gefunden hat [2, 6, 60, 61, 89]. Damit wurde die Persistenz zu einem eigenständigen „Endpunkt“ der Chemikalienbewertung [61].

In kurzer, prägnanter Formulierung ist das Problem der persistenten Chemikalien bereits 1977 von Stephenson [115] dargestellt worden. Es steht aber außer Frage, dass die Forderung nach Abbaubarkeit in der Umwelt auch Konflikte mit sich bringen kann im Hinblick auf eine für den Gebrauch bzw. die technische Anwendung von Chemikalien oft unabdingbare Stabilität in der Technosphäre (z.B. Lichtechnik von Farbstoffen, Unbrennbarkeit, Explosionsschutz).

Ein mit der Persistenz eng verwandtes, aber nicht identisches Kriterium der Chemikalienbewertung ist die „Reichweite“ bzw. das Ferntransportpotential (siehe Kapitel 10), also der weiträumige Transport durch die „mobilen Medien“ Luft und Oberflächengewässer (Flüsse, Meeresströmungen). Dieser Aspekt wurde in der am Battelle-Institut Frankfurt entwickelten Kriterienliste [31, 55] unter „Mobilität“ eingordnet [31, 32]. Diese Liste zählt die folgenden Kriterien auf:

- Menge, die in die Umwelt gelangt
- Mobilität (Ausbreitungs- und Verteilungstendenz)
- Akkumulierbarkeit
- Persistenz
- Schadwirkungen (humantoxisch, ökotoxisch, schädlich für unbelebte Systeme, direkte und indirekte Wirkungen)

Das erste Kriterium lässt sich bei Kenntnis der jährlichen Produktionsmenge und des „use-pattern“ näherungsweise abschätzen (TGD loc. cit.). Die Akkumulierbarkeit lässt sich mit physikalisch-chemischen und biologischen Messungen gut abschätzen (Abschnitt 2.3). Das Kriterium Schadwirkungen enthält neben der Humantoxizität und der Ökotoxizität auch erkannte Schadwirkungen auf die Technosphäre, z.B. die Korrosion von Kulturgütern und die Beeinträchtigung landwirtschaftlicher Böden. Diese Kriterien und die Persistenz wurden im Rahmen eines Scorings eindeutig negativ bewertet. Die „Mobilität“ wurde hingegen nach intensiver Diskussion als „janusköpfig“ eingestuft und weder negativ, noch positiv bewertet. Der Grund dafür war, dass die Mobilität einer Chemikalie zwar – besonders in Verbindung mit der Persistenz – zu weiträumiger, im Extremfall ubiquitärer Verteilung führen kann, dass sie aber auch zur Verringerung lokaler Belastungen beiträgt. Darin war zweifellos ein Rest des damals noch anerkannten Verdünnungsparadigmas („hohe Schornsteine“ etc.) enthalten, das heute noch vielfach praktiziert wird, aber (vielleicht abgesehen von leicht abbaubaren toxischen Gasen wie Phosphin) prinzipiell als falsch erkannt ist²¹⁾.

Die Reichweite als ergänzendes Kriterium zur Persistenz wurde vor allem durch Scheringer eindrücklich und ausführlich begründet [102, 103]. In einem SETAC-Workshop Bericht [47] zum selben Thema werden auch Möglichkeiten zur Mes-

20) <http://www.bmu.de/chemikalien/pop-konvention/doc/2176.php>

21) „dilution is no solution for pollution“

sung oder Berechnung aus Sicht der Wissenschaft präsentiert. Darüber hinaus hat sich auch die politische Diskussion des Themas angenommen, als z.B. die hohe Belastung der im äußersten Norden und fernab von den Verursachern lebenden Inuit mit toxischen, persistenten Chemikalien bekannt wurde [7, 20]. Die Ursache dieser Belastung liegt in erster Linie an den als Nahrung dienenden Meerestieren, in denen sich durch Bioakkumulation und Biomagnifikation (Abschnitt 2.3) die lipophilen Schadstoffe anreichern²²⁾. Um aber überhaupt in diese entlegenen Regionen zu gelangen, ist ein Ferntransport der persistenten Chemikalien erforderlich. Diese Fakten haben gewiss zur Entstehung und zur Ratifizierung der POPs-Konvention²³⁾ beigetragen, die seit Mai 2004 in Kraft ist. Die in dieser Konvention von Anfang an verbotenen 12 Stoffe bildeten schon seit geraumer Zeit das scherhaft so genannte „dirty dozen“; sie waren in den wichtigsten Industriestaaten schon verboten, so dass man sich auf deren endgültige und globale Ächtung ohne allzu großen Widerstand einigen konnte:

- Aldrin
- Chlordan
- DDT
- Dieldrin
- Endrin
- Heptachlor
- Hexachlorbenzol (HCB)
- Mirex
- Toxaphen
- Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD)
- Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF).

Schwieriger wird nun die in der Konvention vorgesehene Aktualisierung (d.h. Erweiterung der Liste), da von dieser auch noch im Verkehr befindliche Chemikalien betroffen sind.

Bei Betrachtung der Liste fällt auf, dass einige Stoffe nicht für den Gebrauch produziert werden, sondern als spurenweise Nebenprodukte anfallen (PCDD/PCDF) und zumindest eine Substanz (*Aldrin*) eine Muttersubstanz darstellt, die relativ schnell in persistente Transformationsprodukte umgewandelt wird (siehe Abschnitt 1.4.1). Eine Ausnahmeregelung gilt für den typischen persistenten Stoff DDT, für den es bei gewissen Anwendungen als Anti-Malaria Biozid noch kein preiswertes Substitutionsprodukt gibt.

Es fällt weiterhin auf, dass alle aufgelisteten Stoffe dem Typus „persistent, mobil, bioakkumulierend und toxisch“ angehören. Dadurch werden im globalen Maßstab äußerst schädliche Chemikalien wie die FCKW²⁴⁾ (weder bioakkumulierend noch

22) siehe z.B. [15]

23) Text: www.bmu.de/chemikalien/pop-konvention/doc/2176.php; [92, 93]

24) „Frigene“

toxisch, aber extrem persistent und mobil) von dieser Konvention *nicht* erfasst. Man mag einwenden, dass diese Stoffe durch die Wiener Konvention und das Protokoll von Montreal mit seinen Ergänzungsprotokollen (sehr erfolgreich) geregelt sind, aber diese Argumentation greift zu kurz: Die Substitutionsprodukte sind zwar chlor- (und brom-)frei, können also die stratosphärische Ozonschicht nicht zerstören, sie wirken aber vielfach als persistente Treibhausgase [60]. Es wäre besser gewesen, die Kombination aus Persistenz und Ferntransportpotential generell zu banen – ohne die zusätzlichen Bedingungen der Bioakkumulierbarkeit und Toxizität. Dadurch erfolgte de facto eine Einengung des Begriffs Persistenz auf eine Untergruppe persistenter Verbindungen, die abzulehnen ist²⁵⁾. Dennoch war die POPs-Konvention ein großer Durchbruch auf dem langen Weg zu einem auf mehr Vorsorge bedachten Chemikalienmanagement.

Ähnlich wie die POPs-Konvention, zielen auch die Meeresschutz-Konventionen OSPAR²⁶⁾ (Nordsee und Nordost-Atlantik) und HELCOM²⁷⁾ (Ostsee) auf ein Verbot der Einleitung von persistenten Chemikalien. Um dem Vorsorgeprinzip Rechnung zu tragen wurde hier die „PEC/PNEC“-Bewertung außer Kraft gesetzt und durch die Persistenz ersetzt. Grund dafür ist, dass durch die große Verdünnung in der marinen Umwelt ein niedriger PEC-Wert resultiert. Auch eine niedrige (gemessene oder berechnete) Konzentration kann durch Bioakkumulation und -magnifikation in toxisch bzw. ökotoxisch relevante Größenordnungen kommen. Außerdem sorgen die Meeresströmungen für eine weiträumige Verteilung (LRT).

Die Reichweite von Umweltchemikalien kann direkt durch chemische Spurenanalyse in weit abseits der Zivilisation liegenden Gebieten („remote areas“) bestimmt [6] oder durch Modellrechnungen abgeschätzt werden (Teil IV). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Substanz haben einen entscheidenden Einfluss auf die Reichweite. Sie bestimmen zunächst die abiotische Abbaubarkeit (in der Atmosphäre die einzige Art von Abbau). Für den Ferntransport entscheidend ist, ob ein Stoff die Transportmedien Luft und Wasser (molekular verteilt oder mit Hilfe von kleinen Trägerteilchen) erreichen kann. Wasserlöslichkeit und Dampfdruck sind hier die wichtigsten Eigenschaften. Hoher Dampfdruck und geringe Wasserlöslichkeit führen zur Verteilung in der Troposphäre, die bei hochpersistennten Verbindungen bis in die Stratosphäre führen kann. Große Wasserlöslichkeit und niedriger Dampfdruck können zur weitreichenden Verteilung über den Wasserpfad führen. Diese einfachen Grenzfälle erscheinen trivial, die Wirklichkeit ist aber viel komplexer. So hat sich herausgestellt, dass die Gruppe der mittelflüchtigen organischen Verbindungen („SOCs“)²⁸⁾ durch ihre Fähigkeit, mehreren Kompartimenten anzugehören besonders interessante Eigenschaften aufweist, die viele persistente Mitglieder zu gefährlichen Umweltchemikalien macht.

25) „this conveys the idea that for a chemical to be labeled as persistent it must also be demonstrably toxic and bioaccumulative and undergo LRT. Although this is clearly not the intended meaning of the term persistence, it remains a popular misconception“, zitiert nach [34]

26) <http://www.ospar.org>

27) <http://www.helcom.fi/convention>

28) Semivolatile Organic Compounds

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Kombination Persistenz + Ferntransportpotential den typischen Umweltschadstoff ausmacht. Eine Einschränkung durch zusätzliche Kriterien (Toxizität und Akkumulierbarkeit) ist überflüssig und im Sinne des vorsorgenden Umweltschutzes sogar kontraproduktiv.

1.5

Wissenschaftstheoretische Grenzen

Die diesem Kapitel vorangestellten Zitate zeigen die Spannbreite der Problematik auf, inwiefern die hier vorgestellte Forschungsrichtung und vor allem die Anwendung ihrer Resultate zur Bewertung des Umweltverhaltens von Chemikalien (z.B. im Rahmen der Umweltgesetzgebung und -administration) den anerkannten Kriterien wissenschaftlicher Forschung entspricht. Das erste Zitat weist auf die leider nicht selbstverständliche Tatsache hin, dass es Aufgabe der Wissenschaft ist, die Wahrheit zu suchen oder – nach Karl Popper [86, 87] – sich ihr schrittweise anzunähern, und nicht den Konsens oder den kleinsten gemeinsamen Nenner in strittigen Fragen. Letzteres ist Aufgabe der Politik, nicht der Wissenschaft. Das zweite Zitat setzt sich kritisch mit dem Begriff „sound science“ auseinander. Dieser Begriff ist in der Definition der SETAC [109] nicht weit von der üblichen Interpretation naturwissenschaftlicher Forschung entfernt:

„Sound science can be described as organized investigations and observations conducted by qualified personnel using documented methods and leading to verifiable results and conclusions.“

Nach Popper müsste nur „verifiable“ durch „falsifiable“ ersetzt werden, was ebenfalls gut dokumentierte Resultate voraussetzt. Auch die weiterführende Erklärung aus derselben Quelle lässt nichts zu wünschen übrig:

„Sound science should not be confused with facts or information that are generally accepted or readily believable. Major breakthrough discoveries in science over the centuries have at times conflicted with prevailing wisdom and beliefs.“

Wer möchte dem widersprechen? Dennoch wurde die Bezeichnung „sound science“ zu einem Reizwort im Spannungsfeld von Wissenschaft, Wirtschaft und Politik, da sie oft dazu missbraucht wird, Handlungen im Sinne des Vorsorgeprinzips zu *verhindern*. Solche Maßnahmen müssen jedoch oft ergriffen werden, bevor alle Bedenken dagegen auf streng wissenschaftlicher Basis ausgeräumt sind. Oder, anders ausgedrückt, bevor die abzuwendende Gefährdung völlig geklärt (und eingetreten) ist. Das beste und die menschliche Existenz bedrohende Beispiel ist die globale Klimapolitik in den letzten 20 Jahren. Diese Jahre gingen für entschiedene Maßnahmen verloren, weil man wieder einmal die ersten eindeutig messbaren Beweise abgewartet hat. Diese sind nun erbracht und die allgemeine Aufregung ist groß. Die Theorie war jedoch am Ende der 1980er Jahre bereits

ausgearbeitet und z.B. in einem damals viel beachteten Zwischenbericht der Enquête-Kommission des Deutschen Bundestags [18] in leicht verständlicher Form zusammengefasst. Die wissenschaftliche Leitung dieser Enquête-Kommission lag beim späteren Nobelpreisträger Paul Crutzen (MPI für Chemie Mainz). Bald darauf erschien der erste Bericht des IPCC²⁹⁾, der die wesentlichen Theorien und Fakten zur anthropogenen Erderwärmung, nun aus der Perspektive der internationalen Organisationen WHO und UNEP präsentierte. Beide Berichte enthielten noch einige Fragezeichen, die seriöse Wissenschaftler immer anbringen, wenn Teilespekte einer Theorie noch nicht restlos geklärt sind. Diese Fragezeichen wurden erst im bisher letzten Bericht [39] entfernt und jetzt scheinen endlich zumindest die führenden Industriestaaten und vor allem die Europäische Union eine solide Klimapolitik beginnen zu wollen. Dabei besteht die Gefahr, dass diese nicht als Teil einer umfassenden Umweltpolitik begriffen wird. Es wird bereits von Klimaschutz *und* Umweltschutz gesprochen, als ob Ersterer nicht ein Teilespekt des Letzteren wäre!

An diesem Beispiel erkennt man, dass das IPCC zweifellos „sound science“ liefert (bzw. ausgewertet) hat und dass ein früheres und energisches Handeln angebracht gewesen wäre. Die Nichtbeachtung der zitierten Berichte, vor allem durch die führende Wirtschaftsmacht der Welt, hat die Menschheit an den Rand des Abgrunds gebracht.

Nicht alle Beispiele zu Gunsten des Vorsorgeprinzips sind so eindeutig wie dieses und die anderen von der European Environment Agency [22] beschriebenen. Es gibt auch Beispiele für so manchen „Fehlalarm“, man denke etwa an den in den 1980er Jahren postulierten Zusammenhang zwischen erhöhter Aufnahme von Aluminium und der Alzheimer Krankheit [65]. Auch der postulierte Zusammenhang von langwelliger elektromagnetischer Strahlung (niedriger Intensität) mit allen möglichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt scheint in diese Kategorie zu gehören³⁰⁾. Was also fehlt, sind Kriterien für einen verantwortungsvollen Umgang mit dem Vorsorgeprinzip. Als Minimum ist wohl eine wissenschaftlich gestützte Hypothese anzusehen. Als positives Beispiel ist die internationale Lösung des Problems der stratosphärischen Ozon-Ausdünnung zu betrachten, die unmittelbar nach der Publikation der Hypothese durch Rowland und Molina [72, 98] einsetzte. Damals war das jährliche Auftreten des sog. „Ozonlochs“ über der Antarktis, das auf einem ähnlichen – aber nicht identischen – Mechanismus beruht, noch *nicht* bekannt. Die Entdeckung dieses heute noch beobachteten Phänomens hat sicherlich die Verabschiedung des Protokolls von Montreal beschleunigt.

Die grundlegenden Probleme der wissenschaftlichen Analyse und Bewertung von chemischen Umweltproblemen wurden ausführlich von Martin Scheringer in seinem Buch „Persistenz und Reichweite von Umweltchemikalien“ [102] behan-

29) World Meteorological Organization (WMO)/United Nations Environment Programme (UNEP) – Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): [38]

30) Strahlungen aller Art, auch nicht existierende („Erdstrahlen“ und ähnlicher Unsinn), scheinen besonders geeignet, um Befürchtungen in der Bevölkerung auszulösen.

delt. Kapitel 3 ist mit „Überkomplexität und normative Unbestimmtheit von Umweltsystemen“ überschrieben. Darin wird der Schadensbegriff diskutiert, Bewertungsprobleme werden angesprochen und vor allem die „Überkomplexität“ als Ursache der Schwierigkeiten identifiziert, die bei der Bewertung von Ökosystemen auftreten:

„Ökosysteme können weder zureichend beschrieben noch eindeutig definiert werden.“ (loc. cit. S. 29)

„Die zeitliche Entwicklung von Ökosystemen ist unvorhersehbar und irregulär.“ (dito)

Da der Schutz des Ökosystems Erde (in Lovelocks berührender Metapher Gaia genannt [69]), von dessen „Funktionieren“ die Menschheit völlig abhängig ist, höchste Priorität haben muss, sind die obigen Aussagen erschreckend. Auch andere Autoren bestätigen, dass es keine Theorie der Ökosysteme gibt, die zu Vorhersagen über deren Entwicklung fähig ist [66, 104]. Daher kann auch der Einfluss von „ökotoxischen“ Chemikalien nicht theoretisch vorhergesagt werden und – was schlimmer ist – auch nicht in den existierenden Rahmen einer allgemein akzeptierten Theorie eingebunden und mit ihrer Hilfe falsifiziert oder bestätigt werden. Es bleiben also die nackten Beobachtungen in Feld- und Laborversuchen, die (möglichst quantitative) Bestimmung einiger Effekte (sog. „Endpunkte“) an ausgewählten Testorganismen über verschiedene Zeiträume. Fortschrittliche Methoden versuchen, den Mechanismus von Schadwirkungen zumindest auf der Ebene der Testorganismen zu erforschen. Künstliche Biotope (Mesokosmen) sind der logische nächste Schritt.

Nicht alle Wissenschaftler sehen die Lage der Ökosystemtheorie so negativ, wie hier beschrieben. Scheffer [99, 100] wendete erfolgreich die Bifurcationstheorie auf limnische Systeme an. Dieser Theorie zufolge kann ein Ökosystem unter Stress (hier: Eutrophierung) in zwei vom Ursprungssystem völlig unterschiedliche zerfallen. Da es sich hier um ein „Entweder-oder“ handelt, dürfte auch diese Theorie nicht wirklich „predictive“ sein. Es wäre aber auch naiv anzunehmen, dass sich Ökosysteme jemals in einer Newtonschen klassisch-physikalischen Theorie beschreiben lassen werden. Chaostheorie, Nichtgleichgewichts-Thermodynamik [88], Bifurcationstheorie, ggf. sogar die Quantentheorie sind sicherlich bessere Ausgangspunkte für eine allgemeine Theorie der Ökosysteme.

An dieser Stelle ergibt sich die Frage, ob die Ökosysteme überhaupt geeignete „Endpunkte“ für eine Bewertung der Umweltchemikalien darstellen können. Sie sind theoretisch nicht verstanden, schwer beschreibbar und schon dem Begriff haftet eine gewisse Unbestimmtheit an. Und ist nicht ihre Anpassungsfähigkeit (bis knapp vor einem „catastrophic shift“) gerade diejenige Eigenschaft, die uns Hoffnung gibt, dass die Menschheit auch größere Änderungen wie den Klimawandel überstehen könnte? Wilson [129] stellt in einem großen Essay, der in nicht polemischer Weise gegen den Kreativismus (eine vor allem in den USA populäre „junk science“) und für die Darwinsche Evolutionstheorie argumentiert, die Art

(species) in den Mittelpunkt. Die Artenvielfalt³¹⁾, die von biologischen (invasive Arten) und physikalischen Einflüssen (Temperaturerhöhung, Zerstörung des Lebensraums) mindestens ebenso gefährdet ist wie von den chemischen³²⁾, ist bereits ein anerkanntes Schutzgut und kann mit den gängigen Methoden der Ökotoxizität prinzipiell besser erfasst werden als die ökosystemare Ebene.

Im Graubereich von exakter Forschung, angewandter Forschung/Testung, Definition von Schutzz Zielen, Bewertung, Gesetzgebung/Administration und wirtschaftlichen Interessen ist es dringend geboten, die oben nur skizzierten wissenschaftstheoretischen Grenzen zu beachten und so gut wie möglich zu berücksichtigen³³⁾. Der Ruf nach „sound science“ darf jedoch nicht die Anwendung des Vorsorgeprinzips behindern, dort wo es angebracht ist. Anhänger von Pseudowissenschaften müssen ebenso in die Schranken gewiesen werden wie rücksichtslose Vertreter kommerzieller Interessen. Insgesamt ist ein verantwortungsvoller *Umgang mit der Wissenschaft*, die keineswegs nur mit technischem Fortschritt verwechselt werden darf, von allen Beteiligten in der Forschung, bei den Behörden, NGOs und vor allem auch in der Industrie einzufordern. Dass dies nicht einfach ist, zeigte Böschen [8] anhand der unterschiedlichen Kulturen der Ergebnisfindung sogar in verwandten Wissenschaftsbereichen. Am Beispiel der GMO-Debatte wurde erläutert, wie diese unterschiedlichen Kulturen die Quantifizierung von Risiken und den Umgang mit dem Nichtwissen erschweren³⁴⁾.

1.6

Ziele dieses Buches und Abgrenzung zu ähnlichen Werken

Im vorliegenden Buch wird versucht, die wesentlichen Verteilungs- und Abbauprozesse der Chemikalien in der natürlichen Umwelt zu beschreiben und mit den Methoden der physikalischen Chemie zu quantifizieren. Es ergänzt damit die mehr auf die organische Chemie abhebende große Monographie von Schwarzenbach, Imboden und Gschwendt [107, 108], setzt aber durch die größere Betonung des Umweltrmediums Luft und der darin ablaufenden Prozesse eigene Akzente. Ähnliches gilt für das Buch von Neilson und Allard [77], in dem auch biochemische Reaktionen, die Bildung von Metaboliten etc. behandelt werden. Der Stand des Wissens Anfang der 1990er Jahre ist in den Beiträgen zu Calamari [11] und in der ersten Auflage dieses Buches [54] zusammengefasst; dieses Wissen fußte aber bereits auf wichtigen Vorarbeiten ab ca. 1980, in denen die wesentlichen Konzepte entwickelt wurden, die auch heute noch das Forschungsgebiet prägen [14, 35, 74–76, 123]. Mathematische Aspekte der Bewertung und Risikoanalyse von Umwelt-

31) Die Biodiversität („biodiversity“) stellt vermutlich einen breiteren Begriff dar, der aber weitgehend synonym mit „Artenvielfalt“ gebraucht wird.

32) [57, 129]: *Around the world, invasive species are the second-ranking cause of extinction of native species, after the destruction of habitats by human activity.*

33) [28]; s.a., aus der Sicht soziologischer RA-Forschung: [8]

34) „Opening up an epistemic conflict between different forms of expertise, a kind of epistemic no man's land arises.“, [8] [epistemic means „relating to knowledge or to the degree of its validation“]

chemikalien werden von Brüggemann und Drescher-Kaden sowie von Ganoulis in Monographien dargestellt [10, 33]. Stuart Harrat publizierte ein Buch über persistente organische Schadstoffe [36] aus Einzelbeiträgen. Neben den genannten Spezialwerken gibt es auch kurzgefasste Einführungen in die Umweltchemie, in denen auch die physikalisch-chemischen Aspekte nicht zu kurz kommen [3, 40].

Die meisten hier beschriebenen Methoden sind relativ einfach (weder „nano“ noch „femto“) und wurden – vielleicht gerade deshalb – nach einer kurzen Blütezeit in den 1980er Jahren kaum noch gefördert. Dies gilt insbesondere für die Methodenentwicklung, teilweise aber auch für öffentlich zugängliche Messungen³⁵⁾. Umso wichtiger ist der kritische Umgang mit den publizierten Daten (Sammelwerke siehe [60, 71, 94, 95, 110, 126, 127]). Die genaue Ermittlung der erforderlichen physikalisch-chemischen Daten ist keineswegs trivial [56, 58] und Literaturrecherchen fördern oft Werte zu Tage, die um Zehnerpotenzen voneinander abweichen [23, 85, 94]. Die 1978 im Rahmen der OECD Chemicals Group begonnene Erstellung von Prüfrichtlinien [48, 78, 80–82] wird jedoch fortgesetzt. Das GDCh-Beratergremium für Altstoffe (BUA) wurde aufgelöst; es publizierte ca. 25 Jahre lang Stoffberichte³⁶⁾ mit relevanten Daten, unter anderem auch physikalisch-chemische Daten.

Das hier behandelte Forschungsgebiet wurde durch gesetzliche Regelungen sehr gefördert, vor allem durch die Chemikaliengesetze und verwandte, auf Chemikalien bezogene Gesetze und Verordnungen, die die Ermittlung physikalisch-chemischer Größen vorschreiben [2, 9, 24–26, 48, 89]. Der Inhalt dieser Abhandlung soll dazu beitragen, das Verständnis der Prozesse und der Testverfahren zu fördern und nicht zuletzt auch deren Grenzen in Bezug auf ihre Aussagefähigkeit aufzuzeigen.

Die in Teil II und III entwickelten Vorstellungen finden ihren Niederschlag in den Rechenmodellen (Teil IV). Dabei unterscheidet man die Modellierung künstlicher „Welten“ unterschiedlicher Komplexität und die von Ausschnitten aus der natürlichen Welt. Je kleiner der Ausschnitt aus der natürlichen Welt gewählt wird, desto genauer kann man mit den Modellgrenzen und den entsprechend (realistisch) angepassten Daten modellieren.

Die durch die physikalisch-chemischen Messverfahren ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (Transfer und Abbau) und Gleichgewichtskoeffizienten sind neben den gewählten Umweltbedingungen die wichtigsten Eingangsdaten für die Modelle und somit für eine näherungsweise Quantifizierung der Exposition in Form von Konzentrationen der Chemikalie in den Kompartimenten. Darüber hinaus dienen die Modelle zur Ermittlung von Persistenz und Ferntransportpotential sowie zur Charakterisierung der Wirkungskategorien Toxizität und Ökotoxizität im Rahmen der Wirkungsabschätzung von Ökobilanzen [63, 97]. Nicht nur bei den Ökobilanzen, sondern generell in der Ökotoxizitätsforschung, tritt das Problem neuer, bislang unerkannter Schadwirkungen auf, die mit klassischer (Öko-)Toxikologie nicht das geringste zu tun haben. Ein Beispiel dieser Art

35) Die von der chemischen Industrie bei den Behörden eingereichten Dossiers sind in der Regel geheim.

36) BUA: <http://www.gdch.de/taetigkeiten/bua/berichte.htm>

ist der von Stumm vorhergesagte „Info-chemical effect“, der nicht auf toxischen Wirkungen, sondern auf der Störung der chemischen Informationsübertragung zwischen Organismen beruht [43–46, 116, 117]. Solche Effekte, die nicht auf der Schädigung zellulärer Strukturen beruhen, können auch nicht von sog. „Screening tests“ erkannt werden.

Literatur

- 1 Ahlers, J.; Diderich, R.; Klaschka, U.; Marschner, A.; Schwarz-Schulz, B. 1994: Environmental Risk Assessment of Existing Chemicals. *ESPR-Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1** (2) 117–123
- 2 Ahlers, J.; Stock, F.; Werschkun, B. 2008: Integrated testing and intelligent assessment – new challenges under REACH. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **15** (7) 562–572
- 3 Andrews, J.E.; Brimblecombe, P.; Jickells, T.D.; Liss, P.S. 2003: An Introduction to Environmental Chemistry. Second edition, Wiley 2003
- 4 Baldaracchi, M.; Trevisan, M. 2010: Comments on pesticide risk assessment by revision of Directive EU 91/414. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **17**, 523–528
- 5 Ballschmiter, K. 1981: Ausbreitungswege der Xenobiotika in der Umwelt. *Ökolog. Vögel (Ecolog. Birds)* **3**, Sonderheft 149–160
- 6 Ballschmiter, K.; Hackenberg, R.; Jarmann, W.M.; Looser, R. 2002: Man-made Chemicals Found in Remote Areas of the World: The Experimental Definition for POPs. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* **9** (4), 274–288
- 7 Bjerregard, P.; Dewilly, E.; Ayotte, P.; Pars, T.; Ferron, L.; Mulvad, G. 2001: Exposure of Inuit in Greenland to organochlorines through the marine diet. *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, **62**, 69–81
- 8 Böschen, S. 2009: Hybrid regimes of knowledge? Challenges for constructing scientific evidence in the context of the GMO-debate. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **16** (5), 508–520
- 9 BRD 1980: *Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz – ChemG vom 16. September 1980. Bundesgesetzbl. Tl. I (1980) 1718; Novellierung: 25. Juli 1994. Bundesgesetzbl. Tl. I (1994) 1703 {Bundesrepublik Deutschland}*
- 10 Brüggemann, R.; Descher-Kaden, U. 2003: Einführung in die modellgestützte Bewertung von Umweltchemikalien. – Datenabschätzung, Ausbreitung, Verhalten, Wirkung und Bewertung. ISBN: 3-540-44303-7. Springer-Verlag, Berlin
- 11 Calamari, D. (Ed.) 1993: Chemical Exposure Predictions. Lewis Publ., Boca Raton, Florida, USA
- 12 Carson, R. 1962: Silent Spring. Penguin Books, Harmondsworth, Middlesex (UK) 1982; 1st edition by Houghton Mifflin, USA 1962
- 13 Carson, R. 2007: Der stumme Frühling. 127.–130. Tsd. der Gesamtauflage. Beck, München
- 14 Conway, R.A. (Ed.) 1982: Environmental Risk Analysis for Chemicals. Van Nostrand Reinhold Comp., New York
- 15 Czub, G.; Wania, F.; McLachlan, M.S. 2008: Combining Long-Range Transport and Bioaccumulation Considerations to Identify Potential Arctic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **42** (10), 3704–3709
- 16 D'eon, J.C.; Mabury, S.A. 2007: Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from Biodegradation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPs): Exploring Routes of Human Contamination. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4799–4805
- 17 D'Eon, J.; Crozier, P.W.; Furdui, V.I.; Reiner, E.J.; Libelo, E.L.; Mabury, S.A. 2009: Perfluorinated Phosphonic Acids in Canadian Surface Waters and wastewater Treatment Plant Effluents: Discovery of a new Class of Perfluorinated Acids. *Environ. Tox. Chem.* **28**, 2101–2107
- 18 Deutscher Bundestag, Referat Öffentlichkeitsarbeit (Hrsg.) 1988: Schutz der Erdatmosphäre: Eine internationale Herausforderung; Zwischenbericht der Enquete-Kommission des 11. Deutschen Bundes-

- tages „Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre. Bonn, 1988
- 19 Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.) 2005: MAK- und BAT-Werte-Liste 2005. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. CD-Rom. Wiley-VCH, Weinheim (jährlich aktualisiert)
- 20 Dewailly, E.; Nante, A.; Weber, J.P.; Meyer, F. 1989: High levels of PCBs in breast milk of Inuit women from arctic Quebec. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **43**, 641–646
- 21 European Commission, Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection (DG XI/919/94-EN) 1994: Risk Assessment of Existing Chemicals. Technical Guidance Documents in Support of the Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances in Accordance with Council Regulation (EEC) No. 793/93
- 22 European Environment Agency 2001: Late lessons from early warning: the precautionary principle 1896–2000. ISBN 92-9167-323-4. *Environ. Issue report No 22*, Copenhagen
- 23 Eganhouse, R.P.; Pontolillo, J. 2002: Assessing the Reliability of Physico-Chemical Property Data (Kow, Sw) for Hydrophobic Organic Compounds: DDT and DDE as a Case Study. *SETAC Globe* **3** (4), 34–35
- 24 EG 1979: Richtlinie des Rates vom 18. September 1979 zur sechsten Änderung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe (79/831/EWG). *Amtsbl. Europ. Gemeinschaften Nr. L 259/10-28 15.10.79 {EG}*
- 25 EG 1984: Richtlinie der Kommission vom 25. April 1984 zur 6. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt (84/449/EWG)
- 26 EG 2006: REACH-Verordnung (EG/1907/2006), Berichtigte Fassung (in Kraft seit 1.6.2007). *Amtsblatt der Europäischen Union* Nr. L 136/3 280 vom 29.5.2007; Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe.
- 27 Exner, J.H. 2005: Science and Policy: Who speaks for Science? *Chemical & Engineering News* December 12, 2005, p. 30
- 28 Fenner, K.; Escher, B. 2006: Umweltchemie und Ökotoxikologie im Spannungsfeld von Wissenschaft und Praxis. *GAIA* **15** (2), 121–126
- 29 Fine, R.A.; Warner, M.J.; Weiss, R.F. 1988: Water mass modification at the Agulhas Retroflection: chlorofluoromethane studies. *Deep-Sea Research* **35**, 311–332
- 30 Fricke, M.; Lahl, U. 2005: Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **17** (1) 36–49
- 31 Frische, R.; Klöpfner, W.; Schönborn, W. 1979: Bewertung von organisch-chemischen Stoffen und Produkten in Bezug auf ihr Umweltverhalten – chemische, biologische und wirtschaftliche Aspekte, 1. und 2. Teil. Bericht des Battelle-Instituts e.V., Frankfurt am Main, an das Umweltbundesamt, Berlin, Forschungsbericht 101 04 009/03
- 32 Frische, R.; Esser, G.; Schönborn, W.; Klöpfner, W. 1982: Criteria for Assessing the Environmental Behavior of Chemicals: Selection and Preliminary Quantification. *Ecotox. Environ. Safety* **6**, 283–293
- 33 Ganoulis, J. 2009: Risk Analysis of Water Pollution. Second, revised and expanded edition. Wiley-VCH Weinheim
- 34 Green, N.; Bergman, Å. 2005: Chemical Reactivity as a Tool for Estimating Persistence. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 480A–486A
- 35 Haque, R. (Ed.) 1980: Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals. Ann Arbor Sci, Ann Arbor, Michigan
- 36 Harrad, S. 2009: Persistent Organic Pollutants. Wiley
- 37 Hartkopf, G; Bohne, E. 1983: Umweltpolitik. Bd.1. Grundlagen, Analysen und Perspektiven. Westdeutscher Verlag, Opladen
- 38 IPCC 1990: Houghton, J.T.; Jenkins, G.J.; Ephraums, J.J. (Eds.): Climate Change. The IPCC Scientific Assessment. ISBN 0-

- 521-40720-6 (paperback). Cambridge University Press, Cambridge 1990 (reprinted 1991 and 1993)
- 39** IPCC 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Cambridge University Press, Cambridge UK and New York
- 40** Hites, R.A. 2007: Elements of Environmental Chemistry. Wiley 2007
- 41** Jahnke, A.; Ahrens, L.; Ebinghaus, R.; Temme, C. 2007: Urban versus Remote Air Concentrations of Fluorotelomer Alcohols and Other Polyfluorinated Alkyl Substances in Germany. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 745–752
- 42** Kay, J. 2007: Science ist the pursuit of truth, not consensus. *Financial Times*, October 10, 2007, p. 9
- 43** Klaschka, U. 2008: The infochemical effect – a new chapter in ecotoxicology. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **15** (6) 452–462
- 44** Klaschka, U. 2009: Chemical communication by infochemicals. *Editorial in Environ. Sci. Pollut. Res.* **16** (4) 367–369
- 45** Klaschka, U. 2009a: A new challenge – development of test systems for the infochemical effect. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **16** (4) 370–1388
- 46** Klaschka, U. 2009b: Verständigungsproblem durch anthropogene Einträge? Der Infochemikalien-Effekt. *Umweltwiss. Schadst. Forsch.* **21**, 324–338
- 47** Klečka, G.; Boethling, R.; Franklin, J.; Grady, L.; Graham, D.; Howard, P.H.; Kannan, K.; Larson, R.J.; Mackay, D.; Muir, D.; van de Meent, D. (eds.) 2000: Evaluation of Persistence and Long Range Transport of Organic Chemicals in the Environment. SETAC Press, Pensacola, Florida
- 48** Klein, A.W.; Harnisch, M.; Poremski, H.J.; Schmidt-Bleek, F. 1981: OECD Chemicals Testing Programme. *Physico-Chemical Tests. Chemosphere* **10**, 153–207
- 49** Klöpffer, W. 1989: Persistenz und Abbaubarkeit in der Beurteilung des Umweltverhaltens anthropogener Chemikalien. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **1** (2) 43–51
- 50** Klöpffer, W. 1990: Environmental Hazard Assessment of Anthropogenic Chemicals. In: Zirm, K.L.; Mayer, J. (Eds.): The Management of Hazardous Substances in the Environment. Elsevier Applied Science, London S. 35–49
- 51** Klöpffer, W. 1993: Environmental Hazard Assessment of Chemicals and Products. Part I. General Assessment Principles. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1** (1) 47–53
- 52** Klöpffer, W. 1994: Environmental Hazard Assessment of Chemicals and Products. Part II. Persistence and Degradability. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1** (2) 108–116
- 53** Klöpffer, W. 1994a: Environmental Hazard Assessment of Chemicals and Products. Part III. The Limits to Single Compound Assessment. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1** (3) 179–184
- 54** Klöpffer, W. 1996: Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Grundlagen. Reihe angewandter Umweltschutz. ecomed, Landsberg/Lech
- 55** Klöpffer, W. 2001: Kriterien für eine ökologisch nachhaltige Stoff- und Gentechnikpolitik. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **13** (3) 159–164
- 56** Klöpffer, W. 2002: Bewertung von Literaturdaten. In: Fachgespräche über Persistenz und Ferntransport von POP-Stoffen. ISSN 0722-186X. UBA-Texte 16/02, Berlin, S. 58–61
- 57** Klöpffer, W. 2003: Gedanken zum Jahr der Chemie. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **15** (4) 214
- 58** Klöpffer, W. 2004: Physikalisch-chemische Kenngrößen von Stoffen zur Bewertung ihres atmosphärisch-chemischen Verhaltens: Datenqualität und Datenverfügbarkeit. 10. BUA-Kolloquium: Stofftransport und Transformation in der Atmosphäre am 25. November 2003. ISBN 3-936028-22-2. GDCh Monographie Bd. 28, Frankfurt am Main, S. 133–136
- 59** Klöpffer, W.; Rippen, G.; Frische, R. 1982: Physicochemical Properties as Useful Tools for Predicting the Environmental Fate of Organic Chemicals. *Ecotox. Environ. Safety* **6**, 294–301
- 60** Klöpffer, W.; Wagner, B.O. 2007a: Atmospheric Degradation of Organic Substances – Data for Persistence and Long-range Transport Potential. Wiley-VCH, Weinheim, Hardcover ISBN 978-3-527-31606-9;

- als onlinebook: www.interscience.wiley.com/onlinebooks/3-527-31606-X)
- 61 Klöpffer, W.; Wagner, B.O. 2007b: Persistence Revisited. *Editorial, ESPR – Environ. Sci. Pollut. Res.* **14** (3) 141–142
- 62 Klöpffer, W. (Writing team coordinator); Curran, M.A.; Frankl, P.; Heijungs, R.; Köhler, A.; Olson, S.I. 2007: Nanotechnology and Life Cycle Assessment. A Systems Approach to Nanotechnology and Environment. In: Proceedings of the Workshop on Nanotechnology and Life Cycle Assessment. Washington, DC. 2–3 October 2006, 38 pp, published 20 March 2007. Download: <http://cordis.europa.eu/nanotechnology>
- 63 Klöpffer, W.; Grahlf, B. 2009: Ökobilanz (LCA) – Ein Leitfaden für Ausbildung und Beruf. Wiley-VCH, Weinheim
- 64 Korte, F.; Bahadir, M.; Klein, W.; Lay, J.P.; Parlar, H. 1992: Lehrbuch der Ökologischen Chemie. 3. Auflage. Thieme, Stuttgart
- 65 Krishnan, S.S.; McLachlan, D.R.; Dalton, A.J.; Krishnan, B.; Fenton, S.S.A.; Harrison, J.E.; Kruck, T. 1988: Aluminum Toxicity in Humans. In: Essential and Toxic Trace Elements in Human Health and Disease, Alan R. Liss, Inc. pp. 645–659
- 66 Löhr, D. 2009: Resilienz vs. Effizienz – ein kritischer Blick auf die Umweltökonomie. *Umweltwiss. Schadst. Forsch.* **21**, 393–406
- 67 Løkke, S. 2006: The Precautionary Principle and Chemicals Regulation. Past Achievements and Future Possibilities. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **13** (5) 342–349
- 68 Lovelock, J.E. 1988: Natural halocarbons in the air and in the sea. *Nature* **256**, 193–194
- 69 Lovelock, J.: The Ages of Gaia – A biography of our living Earth. Oxford University Press, Oxford
- 70 Mabey, W.; Mill, T. 1978: Critical Review of Hydrolysis of Organic Compounds in Water under Environmental Conditions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7**, 383–415
- 71 Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.-C.; Lee, S. C. 2006: Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. 2nd Edition. CRC Press, Boca Raton, Florida
- 72 Molina, M.J.; Rowland, F.S. 1974: Stratospheric Sink for Chlorofluoro-methanes: Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone. *Nature* **249**, 810–814
- 73 Müller-Herold, U. 1996: A Simple General Limiting Law for the Overall Decay of Organic Compounds with Global Pollution Potential. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 586–591
- 74 Neely, W.B. (Ed.) 1980: Chemicals in the Environment. Distribution – Transport – Fate – Analysis. Marcel Dekker, New York
- 75 Neely, W.B.; Blau, G.E. (Eds.) 1984: Environmental Exposure from Chemicals, Vol. I, CRC Press, Boca Raton, Florida
- 76 Neely, W.B.; Blau, G.E. (Eds.) 1985: Environmental Exposure from Chemicals, Vol. II, CRC Press, Boca Raton, Florida
- 77 Neilson, A.; Allard, A.-S. 2008: Environmental Degradation and Transformation of Organic Chemicals. CRC Press, Boca Raton (Florida)
- 78 OECD Guidelines for Testing of Chemicals. OECD (Ed.) 1981, Paris 1981 und Ergänzungen
- 79 Organisation for Economic Co-operation and Development. 1982. OECD Hazard Assessment Project, Step Systems Group: Final Report. Stockholm
- 80 OECD Chemicals Group and Management Committee – Hazard Assessment Panel: Draft Compendium of Environmental Exposure Assessment Methods for Chemicals. 1988. ENV/CHEM/HAP788.1 (1st Revision). Paris, 1st August 1988
- 81 Organisation for Economic Co-operation and Development: OECD guidelines for the testing of chemicals. 2008. Downloadable unter www.oecd.org.
- 82 Organization for Economic Co-operation and Development (ed.) 1992: The Rate of Photochemical Transformation of Gaseous Organic Compounds in Air under Tropospheric Conditions. OECD Environment Monographs No. 61 OCDE/GD (92) 172. Paris 1992
- 83 Parsons, F.; Wood, P.R.; De Marco, J. 1979: Transformations of Tetrachloroethene and Trichloroethene in Microcosms and Groundwater. *J. Am. Water Works Assoc.* **76**, 56–59
- 84 Pellenborg, R.: Silicones as Tracers for Anthropogenic Additions to Sediments. *Marine Poll. Bull.* **10**, 267–269

- 85** Pontolillo, J.; Eganhouse, P. 2001: The Search for Reliable Aqueous Solubility (S_w) and Octanol/Water Partition Coefficients (K_{ow}) Data for Hydrophobic Organic Compounds: DDT and DDE as a case Study. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 01-4201. Reston, Virginia (USA)
- 86** Popper, K.R. 1934: Logik der Forschung. Zur Erkenntnistheorie der modernen Naturwissenschaft. 1. Auflage: Verlag Julius Springer, Wien; 7. Auflage: J.C.B. Mohr (Paul Siebeck), Tübingen 1982
- 87** Popper, K.R. 1982: Logik der Forschung. 7. Auflage. J.C.B. Mohr (Paul Siebeck), Tübingen
- 88** Prigogine, I.; Stengers, I. 1981: Dialog mit der Natur. Neue Wege naturwissenschaftlichen Denkens. R. Piper & Co Verlag, München
- 89** REACH 2006 Regulation No 1907/2006, OJL 396 of 30.12.2006, Article 138(5) p. 232
- 90** Richardson, M.L. (Ed.) 1986: Toxic Hazard Assessment of Chemicals. The Royal Soc. of Chemists, London
- 91** Richardson, M.L. 1988: Risk Assessment of Chemicals in the Environment. The Royal Soc. of Chemists, London
- 92** Richter, S.; Steinhäuser, K.-G.; Fiedler, H. 2001a: Globaler Vertrag zur Regelung von POPs: Die Stockholm-Konvention. Umweltwiss. Schadstoff-Forsch.-UWSF 13 (1) 39–44
- 93** Richter, S.; Kallweit, D.; Wiandt, S. 2001b: POPs – Stand der Entwicklung zur Emissionsinventarisierung. Umweltwiss. Schadstoff-Forsch. (UWSF) 13 (3) 165–170
- 94** Rippen, G. 2003: Handbuch Umweltchemikalien. Edition 5/2003; CDrom; ecomed Publishers, Landshut/Lech
- 95** Rippen, G. 2008: Umweltchemikalien (CD-ROM edition No. 11/08). ecomed, Landsberg/Lech.
- 96** Rippen, G.; Zietz, E.; Frank, R.; Knacker, T.; Klöpfffer, W. 1987: Do Airborne Nitrophenols Contribute to Forest Decline? Environ. Technol. Letters 8, 475–482
- 97** Rosenbaum, R.K., Bachmann, T.M., Gold, L.S., Huijbregts, M.A., Jollivet, O., Juraske, R., Köhler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van der Ment, D., Hau-
- schild, M.Z. 2008: USEtox – The UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in Life Cycle Impact Assessment. Int. J. Life Cycle Assess. 13 (7) 532–546
- 98** Rowland, F.S.; Molina, M.J. 1975: Chlorofluoromethanes in the Environment. Rev. Geophys. Space Phys. 13 (1), 1–35
- 99** Scheffer, M.; Carpenter, S.; Foley, J.; Folke, C.; Walker, B. 2001: Catastrophic shifts in ecosystems. Nature 413, 591–596
- 100** Scheffer, M. 2009: Critical Transitions in Nature and Society. Princeton University Press, Princeton and Oxford, 400 pp.
- 101** Scheringer, M. 1997: Characterization of the Environmental Distribution Behavior of Organic Chemicals by Means of Persistence and Spatial Range. Environ. Sci. Technol. 31, 2891–2897
- 102** Scheringer, M. 1999: Persistenz und Reichweite von Umweltchemikalien. Wiley-VCH, Weinheim
- 103** Scheringer, M. 2002: Persistence and Spatial Range of Environmental Chemicals. New Ethical and Scientific Concepts for Risk Assessment. Wiley-VCH, Weinheim
- 104** Schmid, P.E.; Schmid-Araya, J.M. 2001: Eine kritische Betrachtung zum Stand der Ökologischen Forschung. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 13 (5) 255–257
- 105** Schramm, K.-W.; Lenoir, D.; Pfeifer, S.; Hutzinger, O. 1989: Azo-Verbindungen – Halbstufenpotentiale als Maß für das abiotische Abbaupotential in anaeroben Sedimenten. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 1 (1) 7–9
- 106** Schröder, W.; Schmidt, G. 2008: Implications of GM-crop cultivation – series. Environ. Sci. Pollut. Res. 15 (7) 527–528
- 107** Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. 1993: Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, New York
- 108** Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. 2003: Environmental Organic Chemistry. 2nd edition, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey
- 109** Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) 1999: Sound Science. Technical Issue Paper, Pensacola, Fl. USA (2nd printing 2001)

- 110** Shen, Li; Wania, F. 2005: Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for Organochlorine Pesticides. *J. Chem. Eng. Data* **50**, 742–768
- 111** Skutlarek, D.; Exner, M.; Färber, H. 2006: Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **18** (3) 151–154
- 112** Smethie, W.M.; Chipman, D.W.; Swift, J. H.; Koultermann, K.P. 1988: Chlorofluoromethanes in the Arctic Mediterranean seas: evidence for formation of bottom water in the Eurasian Basin and deep-water exchange through Fram Strait. *Deep-Sea Research* **35**, 347–369
- 113** Steinhäuser, K.G. 2001: Environmental risks of chemicals and genetically modified organisms: A comparison. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **8**, 120–126
- 114** Stemmler, I.; Lammel, G. 2010: Pathways of PFOA to the Arctic: Variabilities and contributions of oceanic currents and atmospheric transport and chemistry sources. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 9965–9980
- 115** Stephenson, M.E. 1977: An Approach to the Identification of Organic Compounds Hazardous to the Environment and Human Health. *Ecotox. Environ. Safety* **1** (1) 39–48
- 116** Stumm, W. 1977: Die Beeinträchtigung aquatischer Ökosysteme durch die Zivilisation. *Naturwiss.* **64**, 157–165
- 117** Stumm, W.; Schwarzenbach, R.; Sigg, L. 1983: Von der Umweltanalytik zur Ökotoxikologie – ein Plädoyer für mehr Konzepte und weniger Routinemessungen. *Ang. Chem.* **95**, 345–355
- 118** Suter II, G.W. 2008: Ecological Risk Assessment in the United States Environmental Protection Agency: A Historical Overview. *Integrated Environ. Assess. Management*. **4** (3), 285–289
- 119** Suter II, G.W.; Cormier, S.M. 2008: Revitalizing Environmental Assessment. *Integrated Environ. Assess. Management* **4** (4), 385
- 120** Technical Guidance Document (TGD) in Support of The Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new Notified Substances and The Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, 1996. ECB, Ispra (Italy) 1996
- 121** European Chemicals Bureau: Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD). Part II, revised edition 2003. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy
- 122** European Chemicals Bureau 2003: Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD). Part II, revised edition 2003. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy. Internet-Adresse: <http://ecb.jrc.it>
- 123** Thibodeaux, L.J. (Ed.) 1979: *Chemodynamics – Environmental Movement of Chemicals in Air, Water and Soil*. Wiley, New York
- 124** Thibodeaux, L.J.; Mackay, D. 2010: *Handbook of Chemical Mass Transport in the Environment*. CRC Press, Boca Raton (Florida)
- 125** Van Leeuwen, K.; Vermeire, T. (Eds.) 2007: *Risk Assessment of Chemicals – an Introduction*. 2nd edition. Springer
- 126** Verschueren, K. 2008: *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Fifth edition. John Wiley & Sons
- 127** Verschueren, K. 2009: *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. 5th edition, four volume Set and CD Set. ISBN-13: 978-0-470-17173-8. John Wiley & Sons
- 128** Verdonck, F.A.M.; Souren, A.; van Asselt, M.B.A.; van Sprang, P.A.; Vanrolleghem, P.A. 2007: Improving Uncertainty Analysis in European Union Risk Assessment of Chemicals. *Integrated Environ. Assess. Management (IEAM)* **3** (3) 333–343
- 129** Wilson, E.O. 2006: *The Creation. An Appeal to Save Life on Earth*. W.W. Norton, New York