

Chemikalienpersistenz – ein komplexer Begriff

Andreas Schäffer, RWTH Aachen

Die Persistenz von Umweltchemikalien ist ein wichtiges Zulassungskriterium (PBT- und vPvB-Stoffe) und wird auf allen Umweltkonferenzen seit jeher aus verschiedenen Blickwinkeln beleuchtet. So auch bei der diesjährigen International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2015) vom 20.-24.9.2015 in Leipzig, die mit fast 500 Teilnehmern sehr erfolgreich ein ausgesprochen buntes und interessantes Bild gegenwärtiger Umweltforschung bot.

In der Session „Böden und nicht-extrahierbare Rückstände (NER)“ war die Persistenz von Umweltchemikalien ein wichtiges Thema. Nachdem sich Untersuchungen von NER lange Zeit auf deren Quantifizierung durch Verwendung radioaktiv markierter Chemikalien beschränkte, weiß man heute, dass es drei Arten der Festlegung gibt: die Festlegung der Ausgangsverbindung und deren Primärmetaboliten in den Hohlräumen der anorganischen und organischen Bodenmatrix ohne kovalente Bindungen (Typ I NER) bzw. die chemische Bindung an Humusbestandteile (Typ II NER), wenn entsprechende funktionelle Gruppen der Fremdstoffe bzw. deren Metaboliten vorliegen (z.B. Amino-, Hydroxy- und Carboxygruppen). Eine dritte Art von NER sind vollständig metabolisierte, in sogenannte biogene Rückstände umgewandelte Fremdstoffanteile, ein Prozess, bei dem also z.B. Aminosäuren, Phospholipide, Nukleinsäuren gebildet werden (Typ III NER)¹. Typ I NER sind als umweltrelevant zu bewerten, da sie bei Humusabbau oder bei Anwesenheit lösungsvermittelnder Chemikalien langsam freigesetzt werden können, während man bei Typ II NER von einer stabilen Festlegung der Fremdstoffe bzw. Metaboliten ausgeht. Typ III NER sind ohne Umwelrelevanz, da die biogenen Rückstände sich nicht von natürlichen Bestandteilen unterscheiden.

Die NER Bildung betrifft auch die Unterscheidung der Abbaugeschwindigkeit von Chemikalien (oft angegeben durch die Degradation Half Life, DegT50), die durch Abbaueversuche in Böden oder Wasser-Sediment-Systemen nicht unmittelbar gemessen werden kann: aus solchen Versuchen ist nur die „Dissipation Half Life (DisT50)“ direkt experimentell abzuleiten, weil neben Transportprozessen auch die Festlegung der Ausgangsverbindung als Typ I NER nicht als Abbau gewertet werden kann, wenn nachgewiesen wurde, dass es sich um den (physikalischen) Einschluss der Ausgangsverbindung handelt. Allerdings gibt es inzwischen Modellrechnungen, wie man aus der DisT50 die (inhärent immer längere) DegT50 abschätzen kann^{2,3}. In der letzten der beiden genannten Veröffentlichungen³, auch bei der ICCE 2015 vorgestellt, wurde gezeigt, dass die DisT50 bzw. DegT50 von Chemikalien in Wasser-Sediment-Systemen durch Wahl der experimentellen Bedingungen (Verhältnis und Masse der in Laborversuchen verwendeten Wasser- und Sedimentsäulen) beeinflusst wird, d.h. die Ableitung der Persistenzbewertung einer Chemikalie hängt u.a. auch von den Untersuchungsmethoden ab und kann damit „eingestellt“ werden.

Durch die Stabilisierung von Chemikalien in Böden üben diese nicht nur eine Senkenfunktion aus, sondern sind gleichzeitig auch eine Quelle für deren Langzeitemission. Choi und Wania⁴ haben mit Modellen die Re-Volatilisierung von Chemikalien aus Böden beschrieben, u.a. aufbauend auf die schon vier Jahrzehnte zurückliegende Veröffentlichung von Goldberg, der dies für DDT und andere Organohalogenverbindungen formulierte⁵. Ebenso wiesen Hungerbühler und Scheringer in verschiedenen Arbeiten nach, dass Böden eine Lang-

zeitquelle für die Emission von bodengebundenen Chemikalien in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften für Atmosphäre und Gewässer darstellen^{6,7}.

Auch Chemikalien mit relativ kurzen „Halbwertszeiten“, die in klassischen Labor- und Feldabbauversuchen ermittelt wurden, können Persistenz zeigen: das Herbizid Atrazin (DisT50 < 100 Tage) wurde in Deutschland in den 90-er Jahren von der Verwendung ausgeschlossen. Dennoch ist Atrazin mit seinen Primärmetaboliten auch heute, 25 Jahre nach dem Verbot, nach wie vor im Grundwasser-Monitoring in Konzentrationen nachzuweisen, die mit der „DegT50“ nicht zu erklären sind. Offenbar spielt unter anderem der Boden mit seiner Speicher- und Stabilisierungsfunktion zumindest an geologisch und hydrologisch prädestinierten Stellen dabei eine Rolle^{8,9}.

Zusammenfassend wird deutlich, dass der Begriff Persistenz deutlich komplexer zu fassen ist als die einfache Beschreibung der Langlebigkeit einer chemischen Substanz in der Umwelt. Die Persistenz von Chemikalien ist keine inhärente Chemikalieneigenschaft, sondern wird von den Umweltbedingungen entscheidend mitgeprägt. Regulatoren stehen somit vor der Aufgabe, verschiedene Befunde und Daten zum Abbauverhalten einer Substanz "integral" zu erfassen und die Bewertung der Persistenz auf dieses Gesamtbild zu stützen.

1. Kaestner, M., Nowak, K. M., Miltner, A., Trapp, S. & Schaeffer, A. Classification and Modelling of Nonextractable Residue (NER) Formation of Xenobiotics in Soil - A Synthesis. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2107-2171, doi:10.1080/10643389.2013.828270 (2014).
2. Matthies, M., Witt, J. & Klasmeyer, J. Determination of Soil Biodegradation Half-lives from Simulation Testing under Aerobic Laboratory Conditions: A Kinetic Model Approach. *Environmental Pollution* 156, 99-105, doi:10.1016/j.envpol.2007.12.040 (2008).
3. Honti, M. & Fenner, K. Deriving Persistence Indicators from Regulatory Water-Sediment Studies - Opportunities and Limitations in OECD 308 Data. *Environmental Science & Technology* 49, 5879-5886, doi:10.1021/acs.est.5b00788 (2015).
4. Choi, S.-D. & Wania, F. On the Reversibility of Environmental Contamination with Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology* 45, 8834-8841, doi:10.1021/es2017544 (2011).
5. Goldberg, E. D. Synthetic Organohalides in the Sea. *Proceedings of the Royal Society Series B-Biological Sciences* 189, 277-289, doi:10.1098/rspb.1975.0057 (1975).
6. Stroebe, M., Scheringer, M. & Hungerbühler, K. Measures of Overall Persistence and the Temporal Remote State. *Environmental Science & Technology* 38, 5665-5673, doi:10.1021/es035443s (2004).
7. Bogdal, C. et al. Emissions of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, and Polychlorinated Dibenzofurans during 2010 and 2011 in Zurich, Switzerland. *Environmental Science & Technology* 48, 482-490, doi:10.1021/es4044352 (2014).
8. Jablonowski, N. D., Schaeffer, A. & Burauel, P. Still Present after all these Years: Persistence plus Potential Toxicity Raise Questions about the Use of Atrazine. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 328-331, doi:10.1007/s11356-010-0431-y (2011).
9. Vonberg, D. et al. 20 Years of Long-term Atrazine Monitoring in a Shallow Aquifer in Western Germany. *Water Research* 50, 294-306, doi:10.1016/j.watres.2013.10.032 (2014)