

## Umweltchemie 2003

*Neben der Beobachtung von Chemikalien in den Umweltkompartimenten, insbesondere fern der Emissionen, sind Fortschritte bei Probennahme, Analytik und physikalischer Messtechnik die wichtigsten Impulsgeber umweltchemischer Forschung. In der Atmosphärenchemie gewinnen Satelliten als messtechnische Plattformen an Bedeutung. Aerosole und Wolken werden verstärkt untersucht. Sensationell ist, dass Polymerisationsreaktionen in den Partikeln des atmosphärischen Aerosols Teil der natürlichen Luftchemie sind.*

### Atmosphärenchemie

#### Globale Atmosphärenchemie und überregionale Verfrachtung

◆ Mit gutem Grund wird in stärkerem Maße die Chemie der Atmosphäre in den Tropen und Subtropen untersucht. Sowohl die unbelastete als auch die belastete Atmosphäre haben dort noch viele unverstandene Spezifika. In gewissem Umfang erlauben Passivsammlergeräte am Boden auch

Untersuchungen in abgelegenen Gebieten.<sup>1)</sup> Spurengas- und Aerosolmessungen können seit einigen Jahren, quasi im Monitoring-Betrieb, auch von regulären transkontinental verkehrenden Passagierflugzeugen aus durchgeführt werden.<sup>2)</sup> Dadurch stehen nun mehr Messungen aus der freien Troposphäre und der unteren Stratosphäre zur Verfügung. Dies sind auch die Atmosphärenschichten, für die von den Satelliten-getragenen Messungen am meisten Informationsgewinn zu erwarten ist.<sup>3)</sup> Das

auf dem europäischen Forschungs-satelliten ENVISAT (gestartet 2002) zur Beobachtung atmosphärischer Spurenstoffe installierte und besonders leistungsstarken Spektrometer SCIAMACHY, hat erste Messergebnisse geliefert<sup>4)</sup> (Abbildung 1).

Besonders in den Schwellenländern steigen die Emissionen in die Atmosphäre stark an. Als anthropogener Belastungsfaktor treten in den Tropen und Subtropen neben die Emissionen aus Industrie und Verkehr insbesondere die Biomasseverbrennungen (zur Bodenamelioreation, Waldrodung und anderen Zwecken). Eine wichtige Rolle für den Spurenstoffmix, der in den Megacities und in anderen dicht besiedelten Gegenden von Lateinamerika und Asien vorherrscht, spielen regional bedeutsame Brennstoffe wie Kohle, Holz und Dung. Dunst über stark besiedelten Regionen kann tatsächlich kontinentale Ausmaße annehmen. Auch deswegen wird die Untersuchung weitreichender Transporte von Luftverschmutzungen zunehmend wichtig. So treffen über dem Mittelmeer im Sommer Abluftfahnen europäischer und südasiatischer Herkunft zusammen.<sup>5)</sup> Tragen amerikanische Kohlenwasserstoff- und  $\text{NO}_x$ -Emissionen zum Photo-smog in Europa bei? Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein, wenn man die gesamte Troposphäre be-

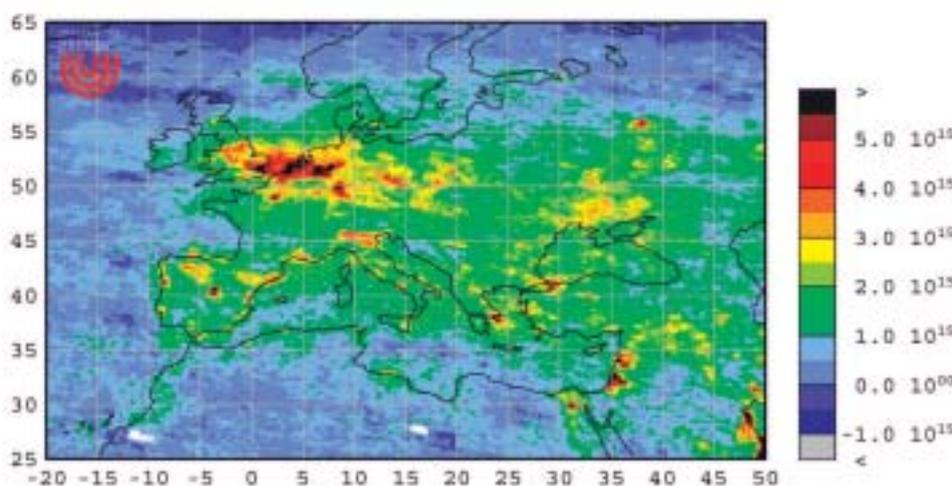


Abb. 1. Troposphärische  $\text{NO}_2$ -Säulendichten (rechte Spalte, Angaben in Molekülen pro  $\text{cm}^2$ ) über Europa im August 2002 gemessen mit SCIAMACHY auf ENVISAT. Auf der x-Achse sind die Längen-, auf der y-Achse die Breitengrade abgetragen. Die Verteilungen zeigen vor allem Gebiete mit hohen  $\text{NO}_x$ -Emissionen durch Verkehr, Kraftwerke und Industrie, aber auch Hinweise auf Transport von  $\text{NO}_x$ , so etwa über dem Ärmelkanal. Da der Einfluss von Wolken noch nicht vollständig korrigiert ist, handelt es sich um eine untere Grenze der tatsächlichen  $\text{NO}_2$ -Menge.

(Grafik: A. Richter und J. P. Burrows, Universität Bremen, 2003)

trachtet, kaum aber, wenn man sich auf die für die Luftreinhaltung relevante bodennahe Luft bezieht. Die atmosphärischen Ferntransporte haben in den letzten Jahren vermehrte Einträge in das empfindliche Ökosystem der Arktis bewirkt, darunter von biologisch hochwirksamen Spurenstoffen.<sup>6)</sup> Es ist seit längerem bekannt, dass vor allem im Frühjahr Luft aus den mittleren Breiten die Arktis erreicht. Weil diese Transportmuster Teil der interannuellen Klimavariabilität der Nordhemisphäre sind,<sup>7)</sup> besteht nun Anlass zur Sorge, dass dies ein durch das veränderte Klima bewirkter Trend sein könnte.

### NO<sub>x</sub>-Chemie

◆ Die Aufklärung der Chemie der Salpetrigen Säure HONO – ein echter Dauerbrenner seit mehr als 20 Jahren – zeigt, dass noch nicht einmal die anorganische Chemie der Troposphäre hinreichend verstanden ist: Die Bildung von HONO aus Stickoxiden geschieht in der Atmosphäre in Oberflächenreaktionen am Boden und an den Aerosolpartikeln. Sie steht im Zentrum atmosphärischen-chemischen Interesses, vor allem, weil sie eine wichtige Radikalquelle in Stickoxid-belasteter Luft, vielleicht aber sogar in Reinfluft werden kann. 2003 wurde eine bislang noch unbekannte und am Tage wirksame Bildungsreaktion postuliert,<sup>8)</sup> weitere Puzzleteile zur Rolle von an den Oberflächen adsorbiertem Wasser (Abbildung 2)<sup>9)</sup> und Rechnungen zur Bedeutung von HONO unter verschiedenen Bedingungen<sup>10)</sup> zu diesem Thema beigetragen. Unter atmosphärischen Bedingungen sind nahezu alle Oberflächen mit Wassermolekülschichten unterschiedlicher und zeitlich variierender Dicke bedeckt. Die größten Effekte von HONO auf die Luftchemie sind dann zu erwarten, wenn andere Radikalquellen, z. B. die Photolyse von Ozon, eine geringere Rolle spielen, d. h. morgens, nach nächtlicher Anreicherung von HONO in stagnierender, NO<sub>x</sub>-belasteter Luft und dies besonders im Winter.

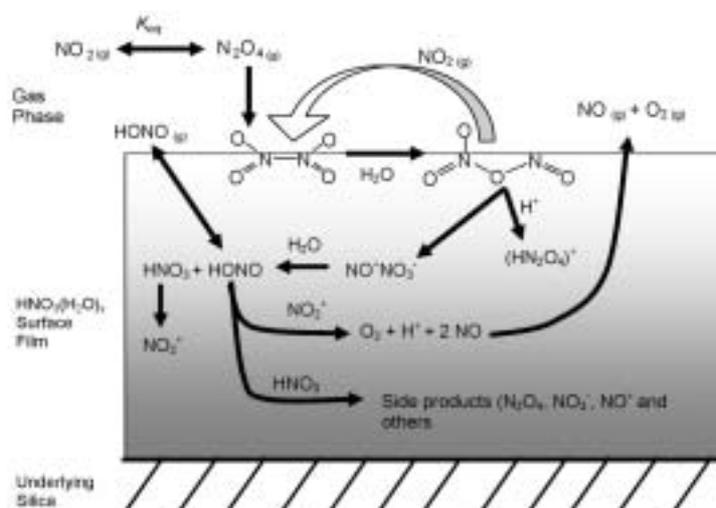


Abb. 2.  
Reaktionsschema für die heterogene Bildung von HONO aus NO<sub>x</sub>, wie von Finlayson-Pitts et al. vorgeschlagen.<sup>9)</sup>

### Aerosolchemie

◆ Das atmosphärische Aerosol, in belasteter Luft in Bodennähe typischerweise  $10^3$ – $10^5$  Partikel·cm<sup>-3</sup> mit einem Volumenmischungsverhältnis von  $10^{-12}$ – $10^{-10}$ , ist als Oberfläche und Volumen für die Luftchemie bedeutsam, ferner klima- und gesundheitsrelevant. Echte Fortschritte verspricht nur das Zusammenwirken von aerosol-mikrophysikalischen und chemisch-analytischen Ansätzen (einschließlich Einzelpartikel- und oberflächen aufgelöste Verfahren) in Feld- und Laborexperimenten (letztere in sehr großen Kammern, d. h. > 10 m<sup>3</sup>) mit der numerischen Modellierung. Die Partikeln, sofern sie nicht direkt von der Meeresoberfläche oder Böden durch den Wind oder in Verbrennungs- oder anderen technischen Prozessen emittiert werden, bilden sich wohl unter den meisten atmosphärischen Bedingungen aus einem ternären Cluster, der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O enthält (homogene Nukleation). Weil diese Prozesse stark nichtlinearer Natur sind und extrem niedrige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und NH<sub>3</sub>-Konzentrationen ausreichen können, ist die Nukleation noch immer nicht gut verstanden.<sup>11)</sup> Die organische Fraktion, sie macht typischerweise 0,5–5 µg·m<sup>-3</sup> und 10–20 % der Masse aus, ist in ihrer chemischen Zusammensetzung bei weitem noch nicht vollständig aufgeklärt. Sie wird vornehmlich durch Kondensation pho-

tochemisch oxidierter Kohlenwasserstoffe aus biogenen und anthropogenen Quellen gebildet. Global gesehen ist die natürliche Vegetation die wichtigste Quelle. Die wiederum wichtigsten Vorläufer, die Terpene, bewirken etwa eine mittlere Konzentration von 0,5 µg·m<sup>-3</sup> in bodennaher Luft.<sup>12)</sup> Die Ausbeuten für unterschiedliche Vorläufer werden in Kammerversuchen bestimmt und wurden auf Sesquiterpene ausgedehnt.<sup>13)</sup> Sensationell ist die Entdeckung, dass es auch eine hochmolekulare Fraktion in der Feinpartikelfraktion gibt, mit einer Konzentration von 1–2 µg·m<sup>-3</sup> in der Hintergrundsluft Europas, die zu einem erheblichen Teil huminstoffähnlich und wasserlöslich ist, mit typischen Molmassen von 200–400 Da.<sup>14)</sup> Laboruntersuchungen<sup>15)</sup> legen nahe, dass diese in säurekatalysierten Polymerisationsreaktionen aus oxygenierten Vorläufern in der Partikelphase selbst gebildet wird. So scheint es nun, als gäbe es in der Chemie der Atmosphäre neben der Vielzahl bereits beschriebener Abbaureaktionen auch eine Vielzahl von natürlichen Aufbaureaktionen.

Wolkenchemie findet in extrem kleinen „Reaktionsgefäßen“ statt, in Tröpfchen von einigen µm Durchmesser (50–500 fL). Im weiteren Sinne versteht man darunter das Reaktionsgeschehen in einem Mehrphasensystem aus Tröpfchen, interstitiellen Partikeln und Gasphase. Die Tröpfchen- und Partikelkolllek-

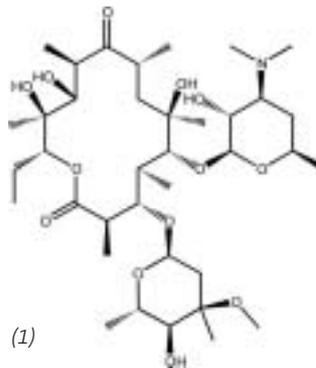
tive sind jeweils chemisch verschieden zusammengesetzt und dabei in ständig in Wachstum und Schrumpfung begriffen. Selbst in scheinbar bewegungslosen Strahlungsnebeln finden Vertikalbewegungen statt. Die wesentlichen Reaktionsträger sind z.T. gelöste Radikale im Konzentrationsbereich fM–nM. Wohl kaum ein abiotisches chemisches System ist so komplex. Der Beweis, dass das Massenwirkungsgesetz selbst bei nur wenigen Reaktanden pro Tröpfchen eine geeignete Näherung der exakten, probabilistischen Lösung ist, wurde nun erbracht.<sup>16)</sup>

## Wasser

◆ Für die Umweltchemie findet im Kompartiment Wasser derzeit eine Verschiebung des bearbeiteten Substanzspektrums statt: Das Hauptaugenmerk richtet sich weniger auf die „klassischen“ Industriechemikalien und Pestizide, sondern nun vermehrt auf Pharmazeutika und „personal care compounds“ wie Duftstoffe und Haushaltsbakterizide. An diese Substanzgruppen haben wir uns gewöhnt, ohne zu bedenken, dass Medikamente ausgeschieden und dass Waschmittelduftstoffe auch mit der Waschlauge ausgetragen werden.

### Pharmazeutika

◆ In bezug auf die Pharmazeutika haben in Europa deutlich vor den amerikanischen Kollegen die Gruppen um Ternes und Buser<sup>17)</sup> in den 1990er Jahren begonnen, das Verhalten dieser Substanzen, z.B. Erythromycin (1), in Klärwerken, Oberflächengewässern und auch der Nordsee zu studieren. Waren es früher eher einzelne Befunde, bietet sich nach Kümmerer<sup>18)</sup> mittlerweile ein konkretes Bild: Pharmazeutika werden mit 1000 Tonnen pro Jahr je Substanz in Deutschland aus den Haushalten abgegeben, die Mengen aus der Landwirtschaft sind ähnlich. Die Kläranlagen sind nicht dafür gerüstet, um die meisten Pharmazeutika abzubauen. Produkte wie Anti-

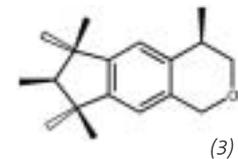
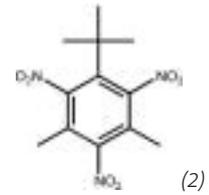


biotika, Antidepressiva, Rheumamittel und Schmerzmittel gelangen in die Oberflächengewässer und von da aus ins Meer.<sup>19)</sup>

Ob diese Substanzen in der Umwelt umgewandelt werden, ob sie in Kompartimenten des Ökosystems angereichert werden, zwischen Kompartimenten und Sub-Kompartimenten wechseln und ob sie Auswirkungen auf aquatische Ökosysteme haben – diese Fragen werden Schwerpunkte der Umweltforschung in den nächsten Jahren bilden. Dabei sollten alle Untersuchungen berücksichtigen, dass diese Substanzen als bioaktive Verbindungen produziert werden. Eine herausragende Bedeutung wird auch der Weiterentwicklung der Klärwerkstechnologie zukommen. Inzwischen liegen neben europäischen auch Daten aus den USA<sup>20)</sup> vor, und es wird deutlich, dass es sich um ein Problem aller entwickelten Länder handelt.

### Personal care compounds

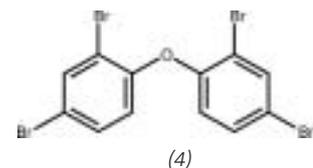
◆ Ein zunehmend wichtiger Fokus der Umweltchemie der Gewässer werden personal care compounds, wie Duftstoffe (z.B. Moschusxylool (2) und HHCB (3)) und Haushaltsbakterizide. Nachdem 1994 erstmals synthetische Moschusduftstoffe in Kläranlagen nachgewiesen wurden,<sup>21)</sup> konnten die Gruppen von Rimkus und Hühnerfuss<sup>22)</sup> zeigen, dass diese Substanzen stark von Fischen akkumuliert werden. Inzwischen sind einige Metabolite bekannt, so dass ihr Verbleib in allen Umweltkompartimenten vertieft studiert werden kann. Auch für den



Abbau dieser Verbindungen reicht die Leistung der Kläranlagen nicht aus, so dass die Metabolite und die Muttersubstanzen in großem Maße von den Flüssen z.B. in die Nordsee transportiert werden.<sup>23)</sup>

### Flammschutzmittel

◆ Ein weiterer großer Themenbereich sind Flammschutzmittel: Gebäude, Textilien und Geräte werden mit Organobrom- und Organophosphorverbindungen mit dem Ziel behandelt, das Ausbreiten von Bränden zu verlangsamen. Als Organobromverbindungen werden überwiegend polybromierte Biphenylether (PBDE) eingesetzt. Das am weitesten verbreitete Kongenere ist PBDE-47 (4). Diese Stoffe sind ex-



trem lipophil und damit bioakkumulierend, zudem sehr persistent und vermutlich toxisch – also POPs (persistent organic pollutants). In den Gewässern kommt es zu einer erheblichen Belastung in den Sedimenten und den Organismen. Dies hat den europäischen Gesetzgeber in Einklang mit der Industrie dazu bewegen, einige Kongenere vom Markt zu nehmen. Dies trifft auf Länder wie die USA nicht zu, so dass PBDE als Forschungsgegenstand noch lange erhalten bleiben werden. Neben vielen anderen Substanzen wurden PBDEs in den Anhang X der Wasserrahmen-Richtlinie aufgenommen.

Bei der Erforschung des Umweltverhaltens, insbesondere der Bioakkumulation und Persistenz von PBDEs haben die Gruppen von Bergmann<sup>24)</sup> und de Boer<sup>25)</sup> Meilensteine gesetzt.

Die EU konnte PBDEs deshalb so einfach verbieten, weil in Europa Organophosphor-Flammschutzmittel sehr verbreitet sind. Diese haben bei einem ähnlichen Anwendungsspektrum wie die PBDEs ein ganz anderes Umweltverhalten: Sie sind gut wasserlöslich und damit hoch mobil. Kläranlagen können diesen Substanzen kaum Widerstand entgegensetzen, so dass sie wahrscheinlich vollständig ausgetragen werden. Die ersten Meldungen über diese Stoffgruppe kamen aus Japan und Europa. Inzwischen liegen auch Daten aus den USA vor.<sup>20)</sup> Auch hier scheint es sich um weltweite Probleme zumindest der Industrieländer zu handeln. Wie diese Flammschutzmittel überhaupt in den Abwasserstrom gelangen, ist jedoch noch ungeklärt.

## Sediment- und Bodenchemie

### Verteilungsprozesse zwischen Feststoffen und Wasser

◆ Das Wissen über die Verteilung einer Verbindung zwischen einer festen und wässrigen Phase ist von besonderer Bedeutung, weil so der Transport, der Verbleib und die Wirkung auf Organismen abgeleitet werden soll. Zur Interpretation und Vorhersage der Verteilung und Reaktion eines Stoffes in Sedimenten und Böden sind eine Reihe von praxistauglichen Modellen entwickelt worden. Eine Quantifizierung des Abbaus oder der toxischen Wirkung ist bisher nur in Ansätzen möglich und die biologisch verfügbare Substanzkonzentration wird meist vereinfachend mit dem Anteil in der wässrigen Phase gleich gesetzt. Die Grenzen unserer Kenntnis über die Verteilungsprozesse werden aufgezeigt, wenn chemisch als „nicht verfügbar“ definierte Stoffanteile dennoch durch Organismen aufgenom-

men werden.<sup>26)</sup> Charakterisiert wird die Ausgangslage dadurch, dass z. B. in 11 von 18 Fällen der Abbau von Atrazin mit Modelldaten zur Verteilung übereinstimmt, aber in den übrigen deutlich mehr als durch Desorption erklärbar mineralisiert wird.<sup>27)</sup> Daher werden die verteilungsbestimmenden Faktoren gesucht.

Die Variabilität der physikochemischen Eigenschaften von Sedimenten und Böden ist eine Herausforderung für das Verständnis von Sorptions- und Desorptionsprozessen. Zunehmendes Interesse gilt Interaktionen von anorganischen und organischen Komponenten. Grundsätzlich ist dabei das Sorptionsverhalten von kolloidalen Partikeln für Schwermetalle nicht einfach die Summe der einzelnen Bestandteile.<sup>28)</sup> Die Rolle der Manganoxide in terrestrischen Böden ist nicht nur passiv als Sorptionsoberfläche zu sehen. Durch Kopplungsreaktionen mit organischem Material können aktiv Polymere gebildet werden, die in der Lage sind, eine Sorption von aromatischen Substanzen zu dominieren.<sup>29)</sup>

Eine empirische Studie zeigt den Einfluss von Pflanzenaschen nach deren Verbrennung auf die Sorption von Pflanzenschutzmitteln in Böden.<sup>30)</sup> Die Bindung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) an natürliche Sedimente und Böden kann besser mit einem Modell erklärt werden, das zwischen Adsorption an organischem Material und Adsorption an organischen Verbrennungsrückständen unterscheidet.<sup>31)</sup>

Als entscheidender Faktor für die Immobilisierung von organischen Kontaminationen in Böden gilt Alterung. Experimente mit Phenantren ergaben, dass die Immobilisierung abhängig von der Versuchszeit ist und der Gehalt an organischen Kohlenstoff ein entscheidender sein kann.<sup>32)</sup> Ein Boden wich von dieser Regel ab: Trotz eines hohen organischen Gehaltes war die Immobilisierung geringer als erwartet. Ausnahmen gibt es nicht nur für Bodenarten, sondern auch für Chemikalien. Die Alterung von Pflanzenschutzmitteln entsprach dem gene-

rellen Verhalten mit einer Abnahme der Abbaurate. Im Falle von Mecoprop blieben Effekte aus.<sup>33)</sup> Ten Hulscher et al.<sup>34)</sup> beschreiben eine Methode zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten, um experimentell eine Alterung abzuschätzen, die eine gute Übereinstimmung mit entsprechenden Freilandproben ergab. Desorptionsstudien an feldgealterten Sedimenten mit 12 PAHs lassen vermuten, dass Diffusion in Makro- und Mesoporen einen Massentransport von weniger hydrophoben PAHs kontrollieren.<sup>35)</sup>

Die Desorption organischer Substanzen von Böden und Sedimenten wird allgemein als dreiphasig beschrieben, wobei nach einer schnellen Desorption zwei kinetisch unterschiedliche Phasen folgen, die langsam und sehr langsam verlaufen. Es könnte eine besondere Affinität der langsam desorbierenden Bindungsstellen zu den adsorbierten Chemikalien bestehen, da PAHs nicht durch Phenantren zu verdrängen waren.<sup>36)</sup> Die schnelle Desorption von planaren Substanzen war in einer Studie korreliert mit „jüngeren“ organischen Inhaltsstoffen der Sedimente wie Pflanzenpigmenten.<sup>37)</sup> Nicht polare organische Verbindungen desorbieren umso langsamer, je planarer ihre Molekülstruktur ist.<sup>38)</sup> Die Autoren schlagen vor, dass über eine einfache Modellierung der molekularen Schichtdicke von nicht polaren organischen Stoffen eine Voraussage über die Affinität zu schnell desorbierenden Adsorptionsstellen möglich ist.

Zur Berechnung von Adsorptionskoeffizienten in Böden und Sedimenten gibt es eine Reihe von Modellen, wobei der QSAR-Ansatz einen besonderen Stellenwert einnimmt. Eine Alternative bietet eine Arbeit, die einen Adsorptionskoeffizienten allein aus einfach zu kalkulierenden Struktureigenschaften der Chemikalien ableitet.<sup>39)</sup> Für eine erste Einschätzung des Verhaltens von Stoffen in Böden kann diese Vorgehensweise ausreichen, aber für eine relevante Voraussage der Verteilung eines Stoffes in der Umwelt erscheinen hochauflösende Multikompartimentmodelle Erfolg versprechender. →

Abb. 3.  
In den kanadischen  
Rocky Mountains  
installiertes Passiv-  
sammelgerät für  
gasförmige, organi-  
sche Spuren-  
stoffe.<sup>49)</sup>



## Multikompartiment- chemie

### Multikompartimentmodelle

◆ Umweltchemische Vorgänge sind aus der Überlagerung von chemischen Reaktionen, Phasenverteilungen und geosphärischen Transportphänomenen erklärlich. Die Bestimmung der Kompartimentverteilungen und der Stoffeigenschaften Gesamtpersistenz und Ferntransportpotenzial ist die Domäne der Modellierung. Letztere Eigenschaften sind einer experimentellen Bestimmung prinzipiell nicht zugänglich. Multikompartimentmodelle werden weiter verfeinert und für spezifische Fragen und geographische Räume genutzt.<sup>40)</sup> Bislang wurden die räumlichen und zeitlichen Variabilitäten der Transporte sowie die naturräumlichen Gegebenheiten in den Modellen sehr stark vereinfacht abgebildet oder ganz vernachlässigt. Das ist für die Untersuchung der Überlagerung von Verteilungsphänomenen und atmosphärischen Transportprozessen, z. B. von den mittleren Breiten in die Arktis oder vom Flachland ins Gebirge, jedoch nicht hinreichend. Deswegen steht der Beweis für die Hypothese von der globalen Fraktionierung von Stoffen<sup>41)</sup> (in Analogie zur Destillation) in den hohen Breiten (und auch in den Bergregionen) noch aus. Seit

neuem werden jedoch die hochentwickelten Modellwerkzeug der Geowissenschaften, insbesondere der Atmosphärenforschung genutzt, um zu verbesserten Modellwerkzeugen zu kommen.<sup>42)</sup>

### Stoffdaten

◆ Viele organische Stoffe, insbesondere mittelflüchtige, finden sich in mehreren Umweltkompartimenten und wechseln zwischen diesen in Abhängigkeit der Bedingungen. Die persistenten, toxischen und bioakkumulativen unter ihnen (POPs) haben naturgemäß das größte Interesse gefunden. Im Rahmen des globalen Konventionsprozesses zu POPs wurde 2002/03 unter UN-Regie eine regional basierte Bestandsaufnahme zum Kenntnisstand bei Umweltexposition und Effekten vorgelegt.<sup>43)</sup> Von der großen Mehrzahl der in die Umwelt ausgebrachten Stoffe existiert jedoch kein oder nur dürftiges Wissen über die umweltrelevanten Eigenschaften wie Abbau- und Verteilungsverhalten. Dies gilt zum Teil sogar für altbekannte POPs: Etwa für DDT müssen wichtige Eigenschaften, z. B. die für den atmosphärischen Abbau bestimmende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit dem Hydroxylradikal, erst noch bestimmt werden – der Versuchsaufbau ist nicht trivial. Andere Daten zu DDT, wie Wasser- und Fettlöslichkeit, sind unsicher.<sup>44)</sup> Die Reaktion von PCB-Kongeneren mit Hydroxylradikalen konnte in der Atmosphäre direkt verfolgt und dabei die im Labor bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verifiziert werden.<sup>45)</sup>

### Monitoring

◆ Das Monitoring von organischen Spurenstoffen in den verschiedenen Umweltkompartimenten, zumal an abgelegenen Orten, ist für die Erforschung von Stoffausbreitung und Zyklieren unerlässlich. Wegen der großen analytischen Herausforderungen liegen für organische Spurenstoffe längere Zeitreihen kaum vor. Im Gebiet der Großen Seen Nordamerikas, der kanadischen Arktik und in Europa

einschließlich der europäischen Arktik (EMEP-Programm zu den Protokollen der Genfer Luftreinhalte-Konvention) begannen regelmäßige Messungen in den 1990er Jahren. Einzelne Aktivitäten reichen jedoch länger zurück. So wurde über Messungen von  $\gamma$ -HCH in Niederschlägen in den Niederlanden während mehr als 20 Jahren berichtet.<sup>46)</sup> Erstmals dienten nun auch Eisarchive (Alpengletscher) für die Rekonstruktion historischer Belastungsniveaus.<sup>47)</sup>

Beobachtungen, die auf Kampagnen basieren, erlauben zumeist keine Schlussfolgerungen bezüglich der Langzeittrends von Umweltchemikalien. Eine Ausnahme bildet die Untersuchung der globalen Verteilung der HCHs, bei der an frühere Arbeiten angeknüpft werden konnte.<sup>48)</sup> Das früher vorwiegend ausgebrachte, selbst nicht biozide  $\alpha$ -Isomer ist auf beiden Hemisphären ins Gleichgewicht gekommen, während das in vielen Ländern in Nord und Süd noch gebräuchliche  $\gamma$ -Isomer derzeit noch vom Ozean aufgenommen wird. Offen bleibt weiter, welche Rolle Ozeanströmungen für den Ferntransport dieser moderat wasserlöslichen Verbindungen spielen.

Gut charakterisierte Passivsampler für Luftproben ermöglichen nun einen kostengünstigen Einsatz auch an abgelegenen Orten und versprechen deswegen einen Durchbruch bei der Erhebung von atmosphärischen Beobachtungsdaten<sup>49)</sup> (Abbildung 3).

Gerhard Lammel  
MPI für Meteorologie, Hamburg  
lammel@dkrz.de  
Wolfgang Ahlf  
TU Hamburg-Harburg  
ahlf@tu-harburg.de  
Kai Bester  
Universität Duisburg-Essen  
kai.bester@uni-essen.de

- 1) G. R. Carmichael, M. Fern, N. Thongbooncho, J. H. Woo, L. Y. Chan, K. Murano, P. Hung Viet, et al, Atmos. Environ. 2003, 37, 1293.
- 2) a) <http://www.caribic-atmospheric.com/>;  
b) <http://www.aero.obs-mip.fr/mozaic/>.
- 3) P. Borrell, J. P. Burrows, U. Platt, A. Richter, T. Wagner, Atmos. Environ. 2003, 37, 2567.
- 4) <http://www-iup.physik.uni-bremen.de/sciamachy/>.

- 5) A. Ladstätter-Weißmayer, J. Heland, R. Kormann, R. von Kuhlmann, M. G. Lawrence, J. Meyer-Arnek, A. Richter, F. Wittrock, H. Ziereis, J. P. Burrows, Atmos. Chem. Phys. 2003, 3, 1887.
- 6) Arctic Monitoring and Assessment Programme, AMAP Assessment 2002: The influence of Global Change on contaminant pathways to, within, and from the Arctic 2003, AMAP, Oslo.
- 7) S. Eckhardt, A. Stohl, S. Beirle, N. Spichtinger, P. James, C. Forster, C. Junker, T. Wagner, U. Platt, S. G. Jennings, Atmos. Chem. Phys. 2003, 3, 1769.
- 8) J. Kleffmann, R. Kurtenbach, J. Lörzer, P. Wiesen, N. Kalthoff, B. Vogel, H. Vogel, Atmos. Environ. 2003, 37, 2949.
- 9) B. J. Finlayson-Pitts, L. M. Wingen, A. L. Sumner, D. Syomin, K. A. Ramazan, Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 5, 223.
- 10) a) B. Aumont, F. Chervier, S. Laval, Atmos. Environ. 2003, 37, 487; b) B. Alicke, A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H. W. Pätz, J. Schäfer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, U. Platt, J. Geophys. Res. 2003, 108, doi:10.1029/2001JD000579.
- 11) a) W. Birmili, H. Berresheim, C. Plass-Dülmer, T. Elste, S. Gilge, A. Wiedensohler, U. Uhrner, Atmos. Chem. Phys. 2003, 3, 361; b) H. Korhonen, K. E. J. Lehtinen, L. Pirjola, I. Napari, H. Vehkamäki, M. Noppel, M. Kulmala, J. Geophys. Res. 2003, 108, doi:10.1029/2002JD003305.
- 12) R. G. Derwent, W. J. Collins, M. E. Jenkin, C. E. Johnson, D. S. Stevenson, J. Atmos. Chem. 2003, 44, 57.
- 13) M. Jaoui, R. M. Kamens, J. Atmos. Chem. 2003, 46, 29.
- 14) G. Kiss, E. Tombácz, B. Varga, T. Alsberg, L. Persson, Atmos. Environ. 2003, 37, 3783.
- 15) a) A. Gelencsér, A. Hoffer, G. Kiss, E. Tombácz, D. Kurdi, L. Bencze, J. Atmos. Chem. 2003, 45, 25; b) M. Jang, N. Czoschke, S. Lee, R. M. Kamens, Science 2002, 298, 814; c) A. Limbeck, M. Kulmala, H. Puxbaum, Geophys. Res. Lett. 2003, 30, doi:10.1029/2003GL017738.
- 16) A. A. Lushnikov, J. S. Bhatt, I. J. Ford, J. Aerosol Sci. 2003, 34, 1117.
- 17) a) T. Ternes, Wat. Res. 1998, 32, 3245; b) H. R. Buser, M. D. Müller, N. Theobald, Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 188.
- 18) K. Kümmerer, Pharmaceuticals in the environment, Springer, Berlin, 2001.
- 19) S. Weigel, J. Kuhlmann, H. Hühnerfuss, Sci. Tot. Environ. 2002, 295, 131.
- 20) D. W. Kolpin, E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber, H. T. Buxton, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 1202.
- 21) H. D. Eschke, J. Traud, H. J. Dibowski, Vom Wasser 1994, 83, 373.
- 22) a) G. R. Rinkus, Toxicol. Lett. 1999, 111, 37; b) R. Gatermann, S. Biselli, H. Hühnerfuss, G. R. Rinkus, M. Hecker, L. Karbe, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2002, 42, 437.
- 23) K. Bester, H. Hühnerfuss, W. Lange, G. G. Rinkus, N. Theobald, Water Research, 1998, 32, 1857.
- 24) M. Olsson, O. Andersson, A. Bergma, G. Blomkvist, A. Frank, C. Rappe, Ambio 1992, 21, 561.
- 25) J. de Boer, Chemosphere 1989, 18, 2131.
- 26) R. Scheiffler, C. Schwartz, G. Echevarria, A. Vaufleury, P. M. Badot, J. L. Morel, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 81.
- 27) J. H. Park, Y. Feng, P. Ji, T. C. Voice, S. A. Boyd, Appl. Environ. Microbiol. 2003, 69, 3288.
- 28) M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M. C. Hermosin, P. Leone, M. Négre, J. Cornejo, Soil Sci. Soc. Am. J. 2003, 67, 1378.
- 29) H. Selig, T. M. Keinath, W. J. Weber, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 4122.
- 30) Y. Yang, G. Sheng, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 3635.
- 31) A. Accardi-Dey, P. M. Gschwend, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 99.
- 32) B. W. Bogan, W. R. Sullivan, Chemosphere 2003, 52, 1717.
- 33) H. Johannesen, J. Aamand, Environ. Toxicol. Chem. 2003, 22, 722.
- 34) T. ten Hulscher, B. Vrind, H. van den Heuvel, P. van Noort, H. Govers, Environ. Toxicol. Chem. 2003, 22, 1208.
- 35) L. M. Shor, K. J. Rockne, G. L. Taghon, L. Y. Young, D. S. Kosson, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 1535.
- 36) H. van den Heuvel, P. C. M. van Noort, Chemosphere 2003, 53, 1097.
- 37) V. K. Kukkonen, P. F. Landrum, S. Mitra, D. C. Gossiaux, J. Gunnarsson, D. Weston, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 4656.
- 38) P. C. M. van Noort, G. Cornelissen, T. E. M. ten Hulscher, A. Belfoid, Environ. Toxicol. Chem. 2002, 21, 2326.
- 39) J. Huuskonen, Environ. Toxicol. Chem. 2003, 22, 816.
- 40) a) K. Breivik, F. Wania, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 1014; b) T. M. Cahill, D. Mackay, Chemosphere 2003, 53, 571; c) M. Scheeringer, F. Wania, Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 30, (Hrsg.: H. Fiedler), Springer, 2003, S. 237–369.
- 41) F. Wania, D. Mackay, Ambio 1993, 22, 10.
- 42) a) E. J. Cooter, W. T. Hutzell, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 4091; b) S. Semeena, G. Lammel, Fresenius Environ. Bull. 2003, 12, 925; c) A. Leip, G. Lammel, Environ. Poll. 2004, 128, 205; d) J. M. Ma, S. Dag-gupaty, T. Harner, Y. F. Li, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 3774.
- 43) <http://www.chem.unep.ch/pts/>.
- 44) R. P. Eganhouse, J. Pontolillo, SETAC Globe 2002, 3, 34.
- 45) M. Mandalakis, H. Berresheim, E. G. Stephanou, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 542.
- 46) E. Buijsman, A. J. van Pul, Water Air Soil Poll. 2003, 150, 59.
- 47) S. Villa, M. Vighi, V. Maggi, A. Finizio, E. Bolzacchini, J. Atmos. Chem. 2003, 46, 295.
- 48) S. Lakaschus, K. Weber, F. Wania, O. Schrems, Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 138–145.
- 49) F. Wania, L. Shen, Y. D. Lei, C. Teixeira, D. C. G. Muir, Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 1352.



**Wolfgang Ahlf** studierte Biologie an der Universität Hamburg, wo er 1982 seine Doktorarbeit in der Allgemeinen Botanik abschloss. Seit 1982 leitet er die AG Ökotoxikologie im Arbeitsbereich Umweltschutztechnik der TU-Hamburg-Harburg (TU HH). 1996 habilitierte er sich im Fach Ökotoxikologie und ist seitdem Privatdozent an der TU HH. Zur Zeit ist er Vizepräsident der Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe. Er beschäftigt sich mit Umweltchemikalien in Sedimenten sowie Böden und speziell den Expositionswegen zu den Bewohnern dieser Habitate.



**Kai Bester** (geb. 1963 in Lübeck) studierte von 1984 bis 1991 Chemie in Hamburg. Er promovierte über „Eintrag, Verbleib und Auswirkungen von stickstoff- und phosphorhaltigen Schadstoffen in der Nordsee“ im Jahre 1995. An die Promotion schlossen sich Postdoc-Studien in Aachen, Hamburg und in Geel am Institut für Referenzmaterialien und -messungen sowie der Universität Dortmund an. Derzeit arbeitet er an der Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, an Stoffumwandlungen von Xenobiotika in Kläranlagen.



**Gerhard Lammel** Jahrgang 1960, studierte Chemie in Regensburg und Freiburg (Diplom 1985), promovierte am MPI für Chemie in Mainz (1988) und habilitierte sich an der Universität Hohenheim (2000). Derzeit ist er Gruppenleiter „Aerosolchemie“ am MPI für Meteorologie in Hamburg und nimmt Lehraufträge wahr. Er ist stellv. Vorstandsvorsitzender der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie. Seine Forschungen umfassen die atmosphärische Mehrphasenchemie von Stickstoff und Kohlenstoff sowie Multikompartiment-Stoffe sowohl experimentell (Feld, Labor) als auch im Modell.