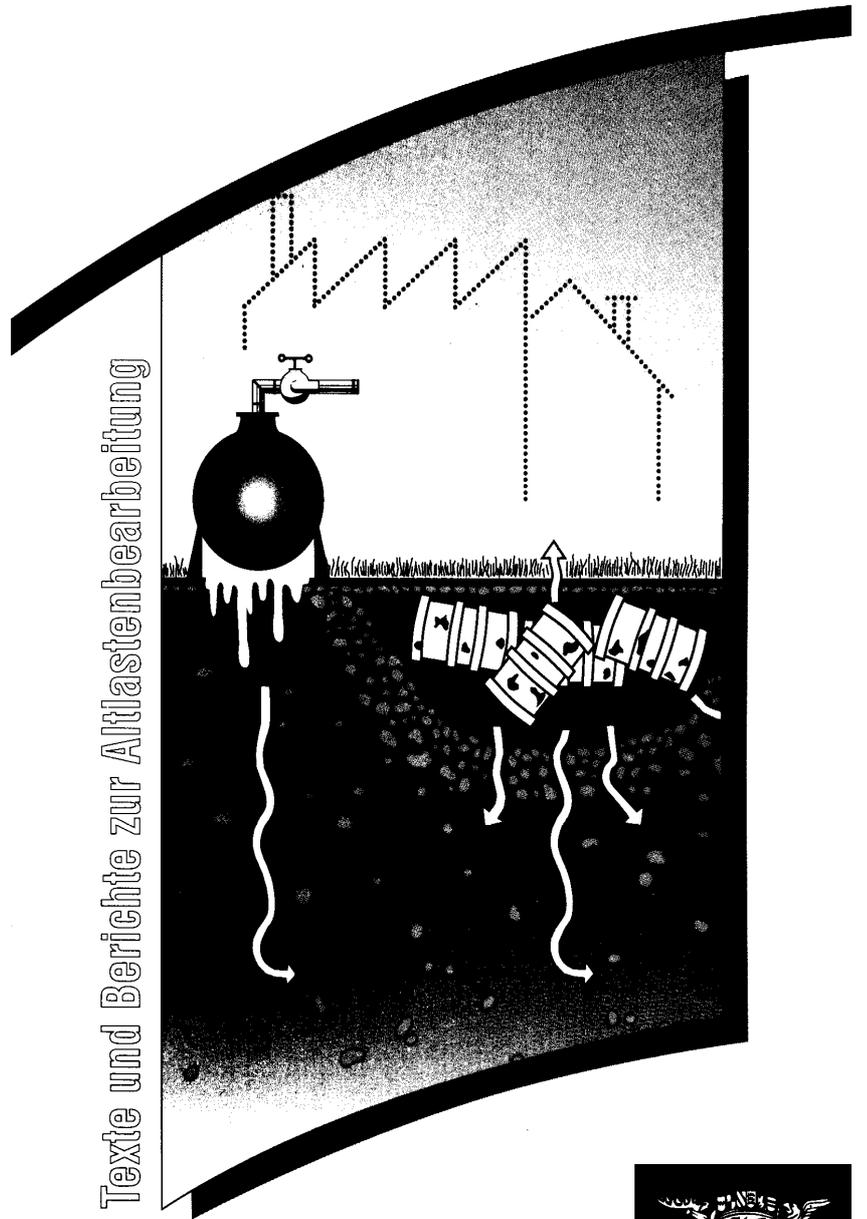


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei  
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten  
und Grundwasserschadensfälle**

**Stoffbericht  
Hexachlorbenzol (HCB)**

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

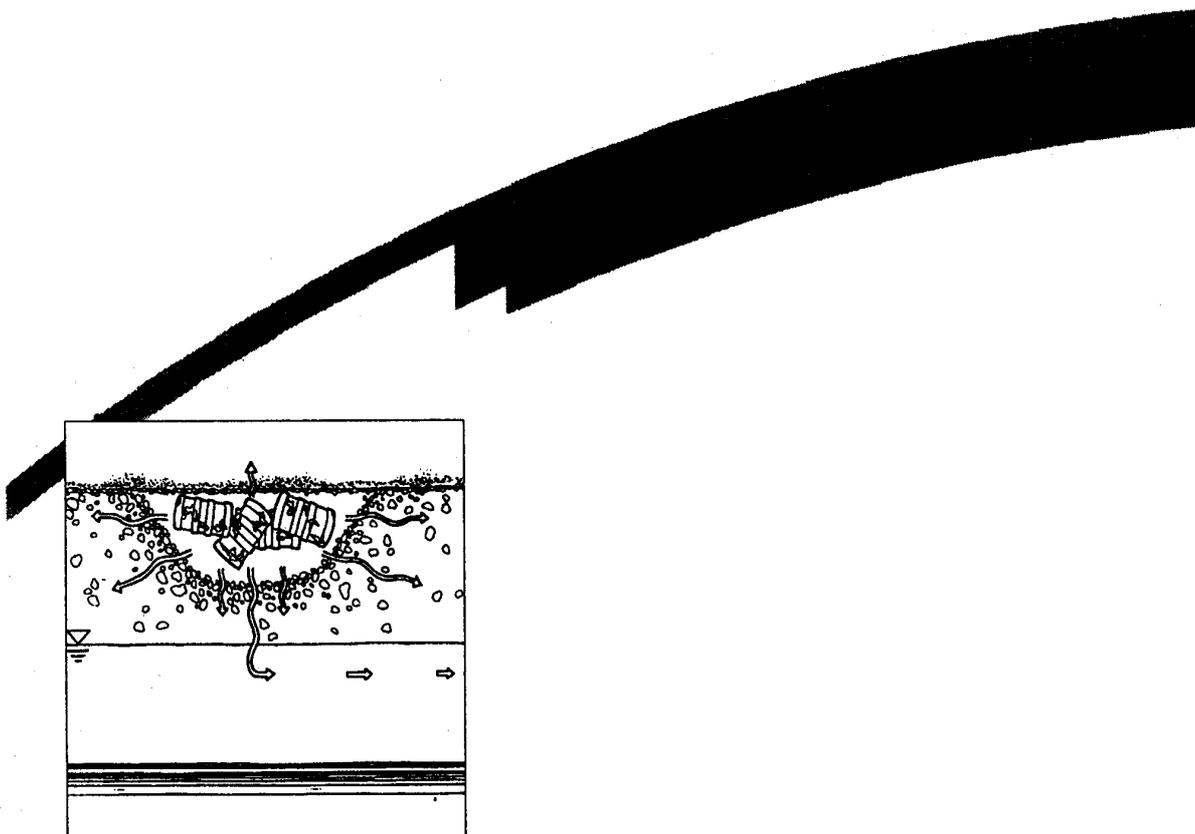


**BODEN  
ABFALL  
ALLASTEN**



**MINISTERIUM  
FÜR UMWELT  
UND VERKEHR**

# Stoffbericht Hexachlorbenzol (HCB)



Herausgegeben von der  
Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
1. Auflage

Karlsruhe 1995



Altlastenfachinformation im WWW

## **Impressum**

**Herausgeber:** Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
Griesbachstr. 1  
76185 Karlsruhe

**Redaktion:** Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten  
Referat 53 – Altlastenbewertung  
Dr. K.T. v. d. Trenck

**Verfasser:** Dr. Heide Lore Fiedler  
Michael Hub  
Susanne Willner  
Prof. Dr. Otto Hutzinger  
Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie  
Universität Bayreuth  
95440 Bayreuth

Karlsruhe, November 1995

**Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.**

# Inhaltsverzeichnis

<b>ABKÜRZUNGEN</b> .....	<b>1</b>
<b>VORWORT</b> .....	<b>3</b>
<b>1. STOFFIDENTIFIKATION</b> .....	<b>4</b>
1.1 CHEMISCHE IDENTITÄT.....	4
1.2 PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN .....	4
1.3 VERUNREINIGUNGEN IN TECHNISCHEM HCB.....	7
<b>2. PRODUKTION UND VERWENDUNG</b> .....	<b>8</b>
2.1 HERSTELLER UND PRODUKTIONSMENGEN.....	8
2.2 PRODUKTIONSPROZESSE.....	9
2.3 ANWENDUNGSGEBIETE.....	10
2.4 VERBRAUCHSMENGEN.....	11
2.5 ANWENDUNGSFORMEN.....	12
<b>3. UMWELTKONTAMINATION</b> .....	<b>13</b>
3.1 NATÜRLICHE QUELLEN.....	13
3.2 METABOLISIERUNG.....	13
3.3 CHEMISCHE INDUSTRIE.....	13
3.4 ANWENDUNG.....	22
3.5 ABWASSERBEHANDLUNG UND ABFALLBESEITIGUNG.....	24
<b>4. VORKOMMEN IN DER UMWELT</b> .....	<b>26</b>
<b>5. WIRKUNGEN AUF VERSCHIEDENE ORGANISMEN</b> .....	<b>33</b>
5.1 AUFNAHME, WIRKUNGSMECHANISMEN UND METABOLISMEN .....	33
5.2 BIOLOGISCHE ANREICHERUNG .....	39
5.3 TOXIZITÄT .....	42
5.3.1 Akute Toxizität .....	42
5.3.2 Chronische Toxizität .....	46
5.3.3 Mutagenität.....	47
5.3.4 Kanzerogenität.....	47
5.3.5 Teratogenität und Reproduktionstoxizität.....	47
5.3.6 Wirkungen auf das Immunsystem.....	47
<b>6. ANALYTIK</b> .....	<b>49</b>
6.1 PROBENVORBEREITUNG.....	49
6.2 NACHWEIS .....	50
<b>7. ABIOTISCHER ABBAU</b> .....	<b>51</b>
7.1 HYDROLYSE .....	51
7.2 OXIDATION .....	51
7.3 PHOTOABBAU .....	52
7.4 THERMISCHE ZERSETZUNG.....	58
<b>8. BIOLOGISCHER ABBAU</b> .....	<b>60</b>
8.1 ALLGEMEINER MIKROBIELLER ABBAU.....	60
8.2 ABBAU IN BODEN UND PFLANZE.....	61
8.3 ÜBERSICHT .....	62

<b>9. VERHALTEN IN DER UNGESÄTTIGTEN ZONE.....</b>	<b>63</b>
9.1 VORKOMMEN IM BODEN .....	63
9.2 MOBILITÄT .....	66
9.2.1 Volatilität .....	66
9.2.2 Sorption.....	68
9.2.3 Auswaschverhalten.....	77
9.2.4 Diffusion in der Gas- und wässrigen Phase.....	81
9.2.5 Gebundene Rückstände.....	86
9.3 PERSISTENZ .....	86
<b>10. VERHALTEN IN DER GESÄTTIGTEN ZONE .....</b>	<b>88</b>
10.1 VORKOMMEN IM GRUNDWASSER .....	88
10.2 MOBILITÄT .....	89
<b>11. VERHALTEN IN MÜLLDEPONIEEN.....</b>	<b>91</b>
11.1 VORKOMMEN IN MÜLLDEPONIEEN .....	91
11.2 ABFALLZUSAMMENSETZUNG, BEGLEITSUBSTANZEN, ABFALLMENGEN.....	93
11.3 MOBILITÄT .....	96
11.3.1 Verflüchtigung.....	96
11.3.2 Auswaschverhalten.....	96
11.3.3 Sorption an Materialien zur Deponieabdichtung und Abfallverfestigung .....	99
<b>12. REINIGUNGS- UND SANIERUNGSMETHODEN .....</b>	<b>108</b>
12.1 BODENDEKONTAMINATION.....	108
12.1.1 Biologische Verfahren.....	108
12.1.2 Nichtbiologische Verfahren .....	108
12.2 BEHANDLUNG VON ABWÄSSERN UND SICKERFLÜSSIGKEITEN .....	108
12.3 ABFALLBEHANDLUNG.....	111
12.3.1 Deponierung .....	112
12.3.2 Verbrennung .....	118
12.3.3 Wiederverwertung.....	120
<b>13. GRENZWERTE, GESETZE, REGELUNGEN UND EMPFEHLUNGEN.....</b>	<b>122</b>
13.1 REGELUNGEN IN DER BUNDESREPUBLIK.....	122
13.2 REGELUNGEN IM AUSLAND.....	127
13.3 SCHUTZ- UND BEKÄMPFUNGSMAßNAHMEN, ERSTE HILFE (ECDIN, 1989).....	127
13.4 EMPFEHLUNGEN .....	129
<b>14. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>130</b>
<b>15. LITERATUR .....</b>	<b>131</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>146</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>147</b>
<b>INDEXVERZEICHNIS.....</b>	<b>149</b>

## Abkürzungen

ADI:	acceptable daily intake
2,4-D:	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
DCPA:	2,3,5,6-Tetrachlorterephthalsäuredimethylester
DOC:	dissolved organic carbon
EC:	effektive Konzentration
ECD:	Elektroneneinfangdetektor
ECDIN:	European Communities Databank for Environmental Chemicals
ED:	effektive Dosis
$\epsilon$ :	Extinktion
FG:	Frischgewicht
FID:	Flammenionisationsdetektor
$f_{oc}$ :	organischer Kohlenstoffgehalt
GC:	Gaschromatograph
HCB:	Hexachlorbenzol
HCH:	Hexachlorcyclohexan
HPLC:	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
k.A.:	keine Angaben
$K_{(f)}$ :	Freundlich-Adsorptionskoeffizient
KMK:	Kritische Micellenkonzentration
$K_{OA}$ :	Verteilungskoeffizient Oktanol/Luft
$K_{OW}$ :	Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser
$K_{OC}$ :	Verteilungskoeffizient bezüglich organischem Kohlenstoffgehalt
$K_P$ :	Verteilungskoeffizient Sorbent/Lösung
L:	Lehm
LC:	letale Konzentration
LD:	letale Dosis
$\lambda$ :	Wellenlänge
MAK:	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MS:	Massenspektrometer
N:	Freundlich-Konstante
n.b.:	nicht bestimmt
n.d.:	nicht detektierbar
n.n.:	nicht nachweisbar
OC:	organic carbon
PAK:	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCB:	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F:	Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine/Furane
PCNBZ:	Pentachlornitrobenzol
PCPH:	Pentachlorphenol
PCPH-Na:	Pentachlorphenol-Natrium
PE:	Polyethylen
PVC:	Polyvinylchlorid
$R_d$ :	Retardationsfaktor
$R_f$ :	Retentionsfaktor

S:	Sand
T:	Ton
2,4,5-T:	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure
t <sub>1/2</sub> :	Halbwertszeit
TBS:	Tetrapropylbenzolsulfonat
TCAB:	N,N,N,Trimethyl-Na-cetylammoniumbromid
TG:	Trockengewicht
TOC:	total organic carbon
U:	Schluff

# **Verhalten von Hexachlorbenzol (HCB) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik**

## **Vorwort**

Hexachlorbenzol (HCB), ein Schadstoff, der nur noch in geringem Ausmaß industriell hergestellt und verwendet wird, tritt bei vielen chlororganischen Synthesen als Neben- oder Abfallprodukt auf.

HCB ist in der Umwelt v.a. aufgrund seines relativ hohen Dampfdrucks mobil und findet sich ubiquitär.

Die ökotoxikologische Bedeutung des HCB kommt darin zum Ausdruck, daß es sehr reaktionsträge und damit in biotischen und abiotischen Medien persistent ist. Seine hohe Persistenz und seine gute Lipidlöslichkeit machen HCB zu einem Stoff, der sich in biologischen Ketten anreichert.

Ziel der vorliegenden Studie ist es, das Umweltverhalten von HCB in seiner gesamten Bandbreite aufzuzeigen. Angefangen von den Quellen, über die Eintragspfade und das Vorkommen in der Umwelt bis hin zum Abbau und Transport soll dem Leser ein ganzheitliches Bild vom Verhalten des HCB in der belebten und unbelebten Umwelt vermittelt werden.

Im Bereich der Altlastenproblematik steht dabei insbesondere die Mobilität des HCB in Böden, Grundwasser und Deponien im Mittelpunkt. Durch die integrative Betrachtungsweise zahlreicher Parameter soll die Studie dem Leser Rüstzeug für eine standortgerechte Beurteilung sein.

*Michael Hub*

# 1. Stoffidentifikation

## 1.1 Chemische Identität

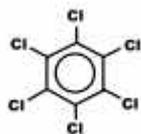
**Tabelle 1: Chemische Identität des Hexachlorbenzol (HCB)**

Bezeichnung:	Hexachlorbenzol
Synonyme <sup>a,b</sup> :	HCB, Perchlorbenzol; Hexachlorobenzene, Perchlorobenzene (Englisch)
Handelsnamen <sup>b,c,d</sup> :	Amatin, Anticarie, Bunt-Cure, Bunt-No-More, Ceku C.B., Co-op Hexa, Granox NM, Hexa C.B., Julin's Carbon Chloride, No Bunt, No Bunt 40, No Bunt 80, No Bunt Liquid, Pentachlorophenyl Chloride, Perchlorobenzol, Phenyl Perchloryl, Sanocide, Smut-Go, Snieciotox
Registriernummern <sup>1</sup> :	
CAS-Nr.:	118-74-1
UN-Nr.:	2729
RTECS-Nr.:	DA 2975000
ecomed-Nr.:	H-016-1200
ECDIN-Nr.:	0003127
Summenformel:	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>
Molekulargewicht <sup>e</sup> :	284,79 g/mol

**Quellen:**

a) EPA, 1979; b) EPA, 1985; c) Anonymus, 1987; d) Witte et al., 1988; e) Weast, 1977

<sup>1</sup>Die Erläuterungen zu diesen Nummern können Hub et al. (1990a), Tabelle 1, entnommen werden.



Strukturformel

## 1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften von HCB sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften des HCB

Eigenschaft	Wert	Zitat
Molekulargewicht (g/mol)	284,79	a
Aggregatzustand (25°C)	fest (kristallin)	b
Farbe	farblos (techn.: gelblich)	b
Geruch	apothekenartig	b
Schmelztemperatur (°C)	229; 226; 230 techn.: 220	c,d,a n,o
Siedetemperatur (°C)	322; 332	a,b
Flammpunkt (°C)	242	b
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )		
20°C	2,075	b
23°C	2,044	e,l
Dampfdruckkurve	A = 5272	b
$\log_{10}p = -0,91460 \cdot A/[T[K]] + B$	B = 13,5494	
Dampfdruck (hPa)		
20°C; Mittelwert aus 10 Werten	$1,1 \cdot 10^{-5}$	b
25°C; Mittelwert aus 2 Werten	$2,5 \cdot 10^{-5}$	b
114°C	0,145	f
Spezifische Dampfdichte (Luft = 1)	9,84	e
Dampfdichte über Reinstoff ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )(25°C)	345	s
Henry Konstante ( $\text{atm m}^3/\text{mol}$ )	$0,12 \cdot 10^{-3}$	p
Wasserdampflichkeit ( $\mu\text{g}/100\text{g}$ Wasserdampf)	0,1	f
Volatilität aus wäßriger Lösung		b
$t_{1/2}$ (1 m, 25°C)(berechnet)	11,5h	
$t_{1/2}$ (0,85 m, Modellökosystem)	1,3d	
$t_{1/2}$ (1 m, 20°C)	1,7d	
Ostwaldsche Löslichkeit		b
$\alpha = c(\text{H}_2\text{O})/c(\text{Luft}) = 1/H$		
20°C (berechnet)	62	
23°C; dest. Wasser	19	
23°C; Meerwasser	14	
25°C (berechnet)	29	
Löslichkeit in Benzol (g/l)	32	b
Löslichkeit in Wasser ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )		
15-25°C; Mittelwert aus 25 Werten	7,9 (1,13-23,1)	b,q
20°C	6; 7	f, m
25°C	5	i,k
ohne Temperaturangabe (Langzeittest 1 Jahr)	1,89	t
Fettlöslichkeit (g/kg)(37°C)		
Mittelwert aus 10 Werten	11,5 (9,8-13,3)	b,r
OECD	9,8	c
Verteilungskoeffizient (log)		
Oktanol/Wasser ( $K_{OW}$ )	5,2-6,53	b,c,e,f,g
n-Oktanol Film/Wasser	7,3-7,7	h
Benzol/Wasser (geschätzt)	6	b

n-Pentan/Wasser	3,5	b
Lipid/Wasser	5,13	b
Verteilung Partikel/Gasphase	vollständig in Gasphase	u
UV-Absorption		
$\lambda_{\max}$ (nm)	291	p
$\epsilon$ (300 nm)in Dichlormethan (l/mol/cm)	230	b
$\epsilon$ (320 nm)in Dichlormethan (l/mol/cm)	23	
Photolyserate ( $10^{-6}$ /s)		b
in Wasser (40°N, Mittag, Herbst), $t_{1/2}=45$ d)	0,18	
in Teichwasser	Erhöhung der Protolyserate durch Proteine	
in kristalliner Form mit Sonnenlicht	keine Photolyse nach 5 Monaten	
Hydrolyse		
unter Umweltbedingungen	stabil	v
$t_{1/2}$ unter Umweltbedingungen	<1 Jahr (?)	w
25°C; pH 3,7 und 9 (gemessen in zwei La- bors)	keine Hydrolyse	x
Ionisierungsenergie (eV)	9,19	b
Elektronenaffinität (eV) (Schätzung)	1,5	b

## Quellen:

a) Weast, 1977; b) Rippen, 1994 ;c) Korte und Greim, 1981; d) Leoni und D'Arca, 1976; e) Verschuieren, 1977/83; f) Fränzle et al., 1982; g) Yalkowsky et al., 1983; h) Platford et al., 1982; i) Weil et al., 1974; k) Platford, 1983; l) Römpf, 1983; m) Pearson, 1982; n) Heinisch, 1978; o) De Bruin, 1979; p) EPA, 1985a; q) Pavel, 1983; r) Kördel, 1983; s) BUA, 1986; t) Griffin und Chou, 1981a; u) Kaupp und Umlauf, 1992; v) EPA, 1982; w) EPA, 1985b; x) GSF, 1982

Die physikalischen Eigenschaften chlorierter Benzole hängen vom Grad der Chlorierung ab. Im allgemeinen sind sie nur gering wasserlöslich (abnehmend mit steigender Chlorierung), kaum entflammbar, besitzen mittlere bis hohe Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (steigend mit steigendem Chlorierungsgrad) und geringe bis mittlere Dampfdrücke (fallend mit steigender Chlorierung). Mit steigendem Grad der Chlorierung sinkt ihre chemische Reaktivität (EPA, 1985a).

HCB ist eine farblose Verbindung, die in langen dünnen Prismen (monoklin) kristallisiert (Fränzle et al., 1982; EPA, 1985a) und bei Normaldruck ab 90°C leicht sublimiert werden kann (Heinisch, 1978). Die Kristalle sind praktisch unlöslich in Wasser, kaum löslich in kalten Alkoholen, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und gut löslich in heißem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Diethylether (Heinisch, 1978; De Bruin, 1979; Anonymus, 1987).

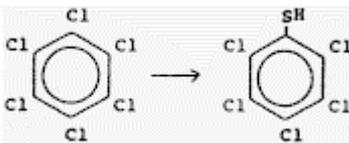
Daraus ergibt sich der hohe Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient von 339 000 (Fränzle et al., 1982).

HCB besitzt einen relativ geringen Dampfdruck, ist aber in Gegenwart von Wasserdampf selbst bei niedrigen Temperaturen außerordentlich flüchtig. So verflüchtigt sich HCB schnell aus klaren, wäßrigen Lösungen. In Gegenwart suspendierter Teilchen wird dieser Prozeß durch die starke Adsorption von HCB an die Partikel spürbar unterbunden (Heinisch, 1978; Portmann, 1986).

HCB ist unpolar und dissoziiert nicht (Leoni und D'Arca, 1976). Die Bindungsenergie für aromatische C-Cl-Bindungen liegt bei ca. 95 kcal/mol (1 kcal entspricht 4,184 kJ). Solche

Systeme sind gegenüber Hydrolyse bei Temperaturen unter 150-200°C sehr stabil (Mill und Haag, 1986). Bei Raumtemperatur ist HCB chemisch nahezu inert; nur bei hohen Temperaturen (130-200°C) und hohen Drücken kann ein Chloratom durch eine andere Gruppe substituiert werden. Diese Möglichkeit nützt die chemische Industrie bei der Herstellung verschiedener Substanzen. Die Produktion von Pentachlorphenol über eine solche Reaktion wurde in Hub et al. (1990a), Kapitel 2.2., bereits dargelegt:

Findet diese Reaktion unter alkalischen Bedingungen statt, bildet sich das entsprechende Pentachlorphenolat. Eine weitere Verbindung, die im großen Maßstab aus HCB hergestellt wird, ist das Pentachlorthiophenol. Hier wird das Chloratom gegen eine Sulfhydryl-Gruppe ersetzt:



Der entstehende Stoff findet in der Gummiindustrie Verwendung (Leoni und D'Arca, 1976; Heinisch, 1978; De Bruin, 1979).

HCB ist ein mittelstarker Elektronenakzeptor (EDA-Komplexe) und nicht bzw. geringfügig korrosiv gegenüber einigen Metallen (Rippen, 1994).

Auf die thermische Zersetzung von HCB sowie auf seinen photolytischen, oxidativen und hydrolytischen Abbau wird in Kapitel 7. eingegangen.

### 1.3 Verunreinigungen in technischem HCB

Technisches HCB ist ein relativ reines Produkt. Es besteht im Durchschnitt aus (De Bruin, 1979):

98 %	HCB
1,8 %	Pentachlorbenzol
0,2 %	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol

Aber auch polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine (PCDDs) und -furane (PCDFs) können im technischen Produkt enthalten sein. So berichten Villeneuve et al. (1974) von folgenden Gehalten:

Cl <sub>8</sub> DD:	0,05 - 212	mg/kg
Cl <sub>8</sub> DF:	0,05 - 58,3	mg/kg

Untersuchungen des Lehrstuhls für Ökologische Chemie und Geochemie (Universität Bayreuth) ergaben folgende PCDD- und PCDF-Konzentrationen im technischen HCB (97% rein) (NATO, 1988a):

Cl <sub>8</sub> DD:	6,7	mg/kg
Cl <sub>8</sub> DF:	2,83	mg/kg
Cl <sub>7</sub> DD:	0,47	mg/kg
Cl <sub>7</sub> DF:	0,455	mg/kg

## 2. Produktion und Verwendung

### 2.1 Hersteller und Produktionsmengen

HCB wird bzw. wurde kommerziell hergestellt, entsteht aber auch als unbeabsichtigtes Nebenprodukt bei einer Vielzahl von Synthesen (z.B. von Pestiziden oder chlorierten organischen Lösungsmitteln, vgl. Kapitel 3). Tabelle 3 gibt einen Überblick über beabsichtigte und als Nebenprodukt produzierte HCB-Mengen.

EG-weit wurde HCB nach dem Stand von 1979 nur in der Bundesrepublik Deutschland produziert (De Bruin, 1979). Hier gibt bzw. gab es zwei Produktionsstätten. Die eine ist in Leverkusen (Bayer AG) gelegen und produziert HCB vorwiegend als Ausgangsprodukt für die Synthese von Pentachlorthiophenol, in kleinen Mengen aber auch für spezielle, z.B. militärische Zwecke (De Bruin, 1979; ECDIN, 1989). Die andere hat ihren Standort in Rheinfelden (Dynamit Nobel). Das hier produzierte HCB fand ausschließlich in der PCP-Na-Produktion Verwendung (De Bruin, 1979). Ab Juli 1984 wurde die PCP-Na-Produktion auf PCP als Ausgangsprodukt umgestellt (BUA, 1986). Die Produktionsmenge der Bayer AG in Leverkusen lag einige Jahre vor 1979 bei ca. 2 000 t HCB/a und wird für 1979 auf 1 500 t HCB/a geschätzt. Dynamit Nobel produzierte in Rheinfelden ca. 2 000 t HCB/a (De Bruin, 1979).

In den USA gab es 1983 keinen HCB-Produzenten mehr (EPA, 1985a).

Ausländische Hersteller sind die Firmen Hightex, Compania Quimica und Cequisa (Anonymus, 1987).

Als **Bezugsquellen** (d.h. Hersteller- und/oder Lieferfirmen) für HCB werden in Römpf (1983) folgende Firmen angegeben:

- Bayer
- BDH
- Eastman
- Ega
- Fluka
- Merck
- Rhône-Poulenc
- Serva
- Ventron

Tabelle 3: Produktion von HCB (beabsichtigt und Nebenprodukt)

Land	Jahr	HCB-Menge (t/a)	Bemerkung	Zitat
weltweit	1978-81	10 000	HCB-Produktion	a,b
	1993	5.000 (geschätzt)	HCB-Produktion	a
BRD	1974	4 000	HCB-Produktion	a,c
	1976	2 600	HCB-Produktion	a
		4 000	Nebenprodukt	c
	1979	3 000-4 000	HCB-Produktion	c
	1980	4 000	HCB-Produktion	d
		5 000	Nebenprodukt von Tetrachlorethylen	e
	1985	>1 000	HCB-Produktion	a
	1990	ca. 1 500	HCB-Produktion	a
EG	1972	590	HCB-Produktion	f
	1978	8 000	HCB-Produktion	a
	1979	3 500	HCB-Produktion	c
		8 000	HCB-Produktion	f
		>10 000	Nebenprodukt	c
	1984	<1 000	HCB-Produktion	f
	1989	>1 000	HCB-Produktion und/oder Import	a
USA	1972	590	HCB-Produktion	f
	1972	1 100-1 200	HCB-Produktion	a
		900-2 250	Nebenprodukt	g
		3 000	Gesamtanfall	h
	seit 1976		keine kommerzielle HCB-Produktion mehr	e
	1985	4 130	Nebenprodukt	i
Japan		300	Nebenprodukt von Tetrachlorethylen	j

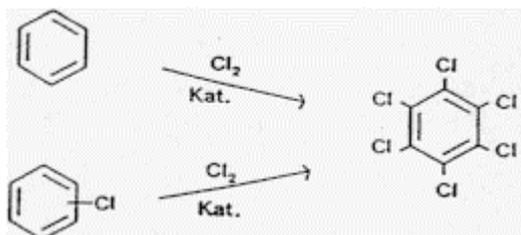
Quellen:

a) Rippen, 1994; b) Pearson, 1982; c) De Bruin, 1979; d) Roßkamp, 1987; e) Rippen und Frank, 1986; f) ECDIN, 1989; g) EPA, 1985; h) Müller, 1982; i) Jacoff et al., 1986; j) IARC, 1979

## 2.2 Produktionsprozesse

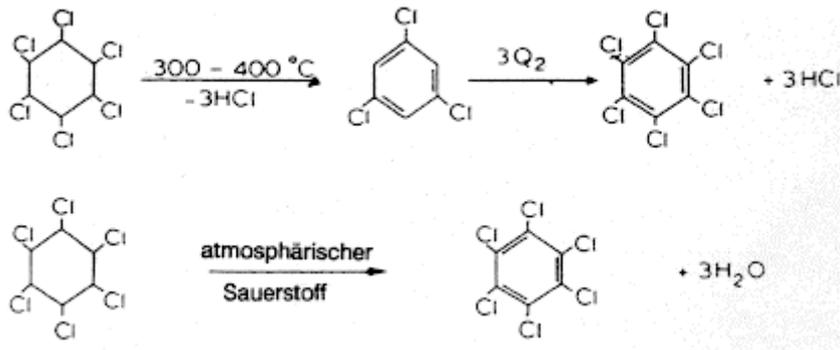
HCB wurde erstmalig 1824 von Faraday synthetisiert (Heinisch, 1978).

HCB ist das Endprodukt der Chlorierung von Benzol oder anderen Chlorbenzolen (De Bruin, 1979; Fränzle et al., 1982; Pearson, 1982; Römpf, 1983).

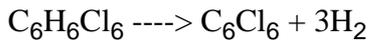


Daher wird HCB auch durch katalytische Chlorierung von Benzol bei 150-200°C in Anwesenheit von Eisenchloriden hergestellt (EPA, 1985a).

Industriell wird HCB aus Hexachlorcyclohexan (HCH) über folgende Prozesse dargestellt (Leoni und D'Arca, 1976):



HCH kann auch dehydrogeniert werden (ECDIN, 1989):



Desweiteren kann HCB durch Erhitzen von Tetrachlorhydrochinon in Gegenwart von Phosphortrichlorid und -pentachlorid produziert werden (ECDIN, 1989).

HCB kann ebenso durch Destillation aus den Rückständen der Tetrachlorethylenproduktion gewonnen werden (EPA, 1985a).

## 2.3 Anwendungsgebiete

HCB findet vielseitige direkte und indirekte Verwendung.

Unmittelbar wird es überwiegend als Pestizid und Fungizid, meist als Saatgutbeizmittel oder Bodenbehandlungsmittel eingesetzt (Kahn, 1980; Smelt, 1981; Häfner, 1981a; Braun und Goßling, 1983; Portmann, 1986; ECDIN, 1989).

Die fungizide Wirkung des HCB entdeckten Yersin et al. im Jahre 1945 (Freitag et al., 1974; Leoni und D'Arca, 1976). HCB wirkt hochspezifisch auf Weizenbrand ohne dabei die Keimfähigkeit zu beeinträchtigen (Leoni und D'Arca, 1976; Anonymus, 1987). Als fungizides Saatgutbeizmittel ist HCB seit 1977 (Rippen, 1994), als Pflanzenschutzmittel seit 1982 durch Verordnung (Römpp, 1983) in der Bundesrepublik Deutschland verboten. Vorher wurde HCB als Saatgutbeizmittel zur Verhütung des Stink- und Steinbrandes sowie als Bodenbehandlungsmittel gegen Zwergbrand eingesetzt (Fränzle et al., 1982). Behandelt wurde vor allem Getreide (Weizen, Hafer, Roggen, Gerste) (Heinisch, 1978; Müller, 1982; Römpp, 1983; Carey et al., 1986; ECDIN, 1989). Anwendung fand HCB auch gegen Auflaufkrankheiten im Rübenbau (Betarüben) (Heinisch, 1978; Witte et al., 1988).

In der EG ist seit 1981 die Verwendung von HCB als Pflanzenschutzmittel verboten (De Bruin, 1979).

Aufgrund seiner fungiziden Wirkung wird HCB auch Holzschutzmitteln zugesetzt (Rippen und Frank, 1986; Rippen, 1994; ECDIN, 1989) und als Desinfektionsmittel bei der Getreidelagerung eingesetzt (Portmann, 1986).

In Europa wurde HCB bis in die 50er Jahre als Flammenschutzmittel für Nutzholz und Kamin- auskleidungen verwendet (De Bruin, 1979).

In neuerer Zeit wird HCB sowohl in der Bundesrepublik als auch EG-weit vornehmlich als Ausgangsprodukt für die Herstellung anderer organischer Verbindungen eingesetzt (De Bruin, 1979; ECDIN, 1989). Synthetisiert werden hauptsächlich PCP und Pentachlorthiophenol (De Bruin, 1979; Fränze et al., 1982). Pentachlorthiophenol wird in der Gummiindustrie verarbeitet. Daneben wird HCB noch in der pyrotechnischen Industrie verwendet. Allerdings gibt es keine Angaben über die dort umgesetzten Mengen, da der Großteil der Produktion für militärische Zwecke eingesetzt wird und damit unter das Militärgeheimnis fällt (De Bruin, 1979; Menzie, 1986).

In pyrotechnischen Materialien und Geschossen findet HCB folgende Verwendungen (De Bruin, 1979):

- in Rauchsignalen, Rauchabschirmungen und Geräten mit laseraktivierter Rauchabsonderung hilft das sich verflüchtigende HCB einen weißen Rauch zu bilden;
- in Leuchtsignalen, -patronen und -spurpatronen werden bei hohen Temperaturen Chloridionen vom sich zersetzenden HCB emittiert und damit das Licht intensiviert

Weitere Anwendungen für HCB sind im folgenden aufgezählt (Freitag et al., 1974; Leoni und D'Arca, 1976; De Bruin, 1979; Griffin und Chou, 1981a; Häfner, 1981a; Römpf, 1983; Thomas et al., 1984; Menzie, 1986; Rippen und Frank, 1986; Hutzinger et al., 1988; Rippen, 1994):

- Weichmacher für PVC
- Flammenschutzmittel für Kunststoffe
- Elektrische Isolierungen
- Peptisator bei der Reifenherstellung
- Imprägnierung von Papier
- Stabilisator in der Farben- und Kunststoffindustrie
- Mittel zur Kontrolle der Porosität bei der Herstellung von Elektroden
- Fließmittel bei der Aluminiumschmelze

## 2.4 Verbrauchsmengen

1990 wurde die in der Bundesrepublik hergestellte Menge HCB fast vollständig für die Synthese von PCP und Pentachlorthiophenol verbraucht (Drotleff et al., 1992).

In Tabelle 4 sind einige Daten über den Verbrauch an HCB zusammengestellt.

**Tabelle 4: Einige Daten zum HCB-Verbrauch**

Land	Jahr	HCB-Menge (t/a)		Zitat
BRD	vor 1977	<100	Saatbeizmittel	Fränze et al., 1982
EG	1979	3 500	gesamt	De Bruin, 1979
		3 400	zur Synthese z.B. von PCP	De Bruin, 1979
	1984	<1 000		ECDIN, 1989
Italien	1966-72	60	Saatbeizmittel	Leoni und D'Arca, 1976
USA	1975	45		ECDIN, 1979

In den USA wurde die Verwendung von HCB in den späten 70er Jahren eingestellt (ECDIN, 1989).

In der Schweiz wurde HCB nach dem zweiten Weltkrieg bis zu Beginn der 70er Jahre als Fungizid gegen Zwergsteinbrand beim Winterweizen mit 12,5 kg Aktivsubstanz pro ha flächenmäßig eingesetzt (Müller, 1982). Gemäß der Verordnung über umweltgefährdende Stoffe ist das Herstellen, Abgeben, Einführen und Verwenden von HCB in der Schweiz inzwischen verboten Ebenfalls in vielen Ländern der EG wurde im Laufe der 70er Jahre die Verwendung von HCB als Pflanzenschutzmittel verboten (De Bruin, 1979).

## 2.5 Anwendungsformen

Als Saatbeizmittel wird bzw. wurde HCB in Form von Puder eingesetzt. Der HCB-Gehalt beträgt hier in den meisten Formulierungen ca. 12,5%. Desweiteren kommen bei der Saatgutbehandlung auch Suspensionen zum Einsatz. HCB wird häufig mit folgenden Verbindungen kombiniert (Leoni und D'Arca, 1976; EPA, 1985a; Anonymus, 1987; Witte et al., 1988):

Aldrin  
Lindan  
Fuberidazol  
Methoxyethylquecksilber-Silikat  
Mancozeb  
Maneb

### 3. Umweltkontamination

In die Umwelt gelangt HCB im wesentlichen über zwei Quellen (vgl. Kapitel 2.3) (Müller, 1982):

- Die Verwendung als Fungizid in der Landwirtschaft
- Abgabe von HCB im Zusammenhang mit einer Vielzahl industrieller und anderer Prozesse

Im folgenden soll auf die verschiedenen Quellen detaillierter eingegangen werden.

#### 3.1 Natürliche Quellen

Nach Rippen (1994) gibt es keine nicht-anthropogenen Quellen für HCB.

De Bruin (1979) hält es hingegen für vorstellbar, daß Spuren von HCB bei vulkanischen Prozessen gebildet werden, da vulkanische Gase Kohlenmonoxid und Chlor beinhalten.

#### 3.2 Metabolisierung

HCB kann durch Metabolisierung des Lindan, das in der Bundesrepublik großflächig zum Einsatz gekommen ist (Hub et al., 1990a), gebildet werden. Dieser Prozeß konnte in Bodenmikroorganismen, Pflanzen und Ratten beobachtet werden (Engst et al., 1977a,b; Klein und Scheunert, 1978; Heinisch, 1978; Gopaldaswamy und Aiyar, 1986).

Dieselbe Reaktion kann auch unter Einwirkung von Sonnenlicht ablaufen (Fränze et al., 1982).

#### 3.3 Chemische Industrie

Der Anteil, der von der durch die chemische Industrie produzierten HCB-Menge in die Umwelt gelangt, wird auf 20-100 % geschätzt (Pearson, 1982; Rippen, 1994).

HCB kann einerseits beabsichtigt hergestellt werden, andererseits aber auch bei zahlreichen industriellen Prozessen als Nebenprodukt oder Verunreinigung auftreten. Vor allem entsteht es als Nebenprodukt bei der Synthese verschiedener organischer Verbindungen. In erster Linie bei der Herstellung chlorierter Lösungsmittel und Pestizide. In der Bundesrepublik wurden 1979 ungefähr dieselben HCB-Mengen als Nebenprodukt und als beabsichtigtes Produkt hergestellt (De Bruin, 1979).

In der Bundesrepublik gibt es zwei HCB-Produzenten (vgl. Kapitel 2.1.). Die Fabrik der Bayer AG ist am Rhein gelegen und entläßt im Abwasser bis zu 0,3 kg HCB pro 1000 kg produzierten HCBs. Bei einer jährlichen Produktion von 155 t HCB sind das ca. 450 kg HCB pro Jahr. Im Werk der Firma Dynamit Nobel fallen pro 1000 kg produzierten HCBs 30 m<sup>3</sup> Prozeßwasser an. Dieses enthält 0,8 mg HCB/l oder ca. 24 g HCB pro 1000 kg Endprodukt. Der Verdünnungsfaktor beträgt 400. Somit besitzen die endgültigen Abwässer eine HCB-

Konzentration von etwa 0,002 mg/l. Der Ausstoß über das Abwasser beträgt damit bei einer Produktion von 2000 t HCB/a ca. 48 kg HCB pro Jahr (De Bruin, 1979).

Bei der Herstellung von PCP und PCP-Na in Rheinfelden (Dynamit Nobel) gelangten die in Tabelle 5 aufgeführten Mengen an HCB in die Umwelt (BUA, 1986).

**Tabelle 5: Eintrag von HCB bzw. Chlorbenzolen in die Umwelt bei der Produktion von PCP und PCP-Na (BUA, 1986)**

	Menge	Verbindung
Abluftemissionen (PCP)	max. 1 kg/a	Chlorbenzole
Abfälle (PCP)	max. 0,7 kg/a	Chlorbenzole
Abluftemissionen (PCP-Na)	max. 105 kg/a	HCB
	max. 700 kg/a	andere Chlorbenzole
Filterschlamm (PCP-Na)	6000 kg/a	HCB

HCB tritt bei der Herstellung folgender Verbindungen auf (De Bruin, 1979; Griffin und Chou, 1981a; EPA, 1985a; Portmann, 1986; Menzie, 1986; Roßkamp, 1987):

- Perchlorethylen (Tetrachlorethylen)
- Di- und Trichlorethylen
- Tetrachlorkohlenstoff
- Trichlorpropan
- Chlor bei Verwendung von Graphitanoden
- Vinylchlorid
- Hexachlorcyclopentadien
- Mono-, Di-, Trichlorbenzol
- Daconil
- Dacthal
- Quintozen
- Tecnazen
- Picloram
- Atrazin
- Propazin
- Simazin
- Endrin
- Mirex
- 2,3,6-Trichlorbenzoesäure
- 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure

Von besonderer Bedeutung sind hierbei nach De Bruin (1979):

Substanz	HCB gebildet pro 1000 kg Substanz
Tetrachlorethylen	2,5-5 kg
Trichlorethylen	0,5-1 kg
Tetrachlorkohlenstoff	0,2-0,4 kg

Vinylchlorid 0-0,006 kg

Das HCB kann aus diesen Produkten durch Destillation abgetrennt werden. Für die Bundesrepublik wurde die bei diesen Prozessen gebildete HCB-Menge auf 4000 t/a (1976) geschätzt. Davon soll jedoch nichts in die Abwässer gelangt sein, sondern alles wiederverwertet, in Salzminen abgelagert oder durch Verbrennung und Chlorolyse beseitigt worden sein (De Bruin, 1979).

Portmann (1986) berichtet dagegen, daß trotz der geringen HCB-Gehalte in den Endprodukten, eine Kontamination der Prozeßwässer mit HCB unvermeidbar sei. Er schätzt die bei der Produktion von Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorethylen entstehende HCB-Menge auf bis zu 2 % des beabsichtigten Endprodukts. Die Abwässer können zwischen einem und mehreren hundert µg HCB pro Liter enthalten.

Auch Roßkamp (1987) schreibt, daß ein Teil des anfallenden HCB weiterverarbeitet und ein weiterer Teil durch Verbrennung zerstört oder in Deponien beseitigt wird. Eine gewisse Menge gelangt jedoch über Emission in die Luft bzw. die Abwässer. Für die Bundesrepublik wird bei einer für 1980 angegebenen Produktion von 118 106 t Tetrachlorethylen ein HCB-Eintrag in die Gewässer von etwa 2 t geschätzt (5000 t HCB fielen hier insgesamt als Nebenprodukt an).

Mumma und Lawless (1975) bearbeiteten Daten über die industrielle Produktion und konnten 9 Produkte ausweisen bei deren Synthese HCB gebildet wird. Die Bildung von HCB als Nebenprodukt in den USA (1972) ist in Tabelle 6 wiedergegeben (IARC, 1979; EPA, 1985a).

**Tabelle 6: Bildung von HCB bei der Produktion chlorierter Lösungsmittel und Pestizide in den USA, 1972 (IARC, 1979; EPA, 1985a).**

Hauptprodukt	gebildetes HCB in t/a	HCB in kg/t Produkt
Tetrachlorethylen	800-1600	2,2-4,3
Trichlorethylen	104-203	0,5-1
Tetrachlorkohlenstoff	90-181	0,2-0,4
Chlor	90-176	0,01-0,02
2,3,5,6-Tetrachlorterephthalsäuredimethylester (Dacthal)	36-45	
Vinylchlorid	0-12	
Atrazin, Propazin, Simazin	2-4	
Pentachlornitrobenzol	1-3	
Mirex	0,5-0,9	

Demnach wurden in den USA ca. 1090-2220 t HCB pro Jahr als Nebenprodukt gebildet (1972). 95 % davon entfallen allein auf die ersten vier Verbindungen (EPA, 1985a).

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über wichtige Produzenten von Tetrachlorethylen in der EG (De Bruin, 1979).

**Tabelle 7: Wichtige Produzenten für Tetrachlorethylen in der EG, 1977 (De Bruin, 1979)**

Belgien	Solvay & Cie, Brüssel
BRD	Dow Chemicals, Stade Dynamit Nobel, Troisdorf Chemische Werke Hüls AG, Marl E. Merck, Darmstadt
Frankreich	Rhone-Poulenc, Courbevoie
Italien	Dolmar & C. SrL, Mailand Montedison, Mailand Rumianca, Mailand
Niederlande	Akzo-Chemie, Arnhem
U.K.	Imperial Chemical Industries, London

Bemerkung: Hier sind die Standorte der Hauptverwaltungen angegeben, die Produktionsstätten können sich anderswo befinden.

In der EG wurden 1979 schätzungsweise 8,75 Mio. t Chlor produziert. Unter der Annahme, daß ca. 50 % davon mit Graphitelektroden hergestellt wurden, betrug der HCB-Ausstoß über das Abwasser ca. 1,5 kg/a (De Bruin, 1979). Die Chlorproduzenten in der Bundesrepublik sind in Tabelle 8 aufgelistet.

**Tabelle 8: Chlorproduzenten in der Bundesrepublik, 1977 (De Bruin, 1979)**

Air Produkts GmbH, Hattingen
Bayer AG, Leverkusen
BASF AG, Ludwigshafen
Dow Chemical, Stade
Dynamit Nobel, Troisdorf
Elektro-Chemie Ibbenbüren GmbH, Ibbenbüren
Hoechst AG, Frankfurt/Main
Chemische Werke Hüls AG, Marl
Deutsche Solvay-Werke AG, Solingen

Bemerkung: Hier sind die Standorte der Hauptverwaltungen angegeben, die Produktionsstätten können sich anderswo befinden.

Tobin (1986) gibt einen Überblick über Pestizide, die bekanntermaßen oder möglicherweise HCB als Verunreinigung enthalten. Tabelle 9 teilt diese 140 Pestizide in 8 Kategorien ein.

<u>Pesticides (CAS registry number) known to contain HCB</u>	
1. Pentachloronitrobenzene (82-68-8)	<0.05%
2. Pentachlorophenol (87-86-5)	0.01 % average
3. Dimethyltetrachloro terephthalate dacthal (1861-32-1)	<0.3 %
4. M-Tetrachlorophthalonitrile (chlorothalonil) (1897-45-6)	<0.05%
5. Dicloram (1918-02-1)	<0.02%
<u>Pesticides with potential for containing HCB</u>	
II. <u>Pesticides derived from 1,2,4,5-tetrachlorobenzene</u>	
A. <u>2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) derivatives</u>	
1. 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid (93-76-5)	
2. 2,4,5-T, isopropyl ester (93-78-7)	
3. 2,4,5-T, butyl ester (93-79-8)	
4. 2,4,5-T, pentyl ester (120-39-8)	
5. 2,4,5-T, ethylhexyl ester (1928-47-8)	
6. 2,4,5-T, butoxypropyl ester (1928-48-9)	
7. 2,4,5-T, butoxyethoxypropyl ester (1928-58-1)	
8. 2,4,5-T, triethylamine salt (2008-46-0)	
9. 2,4,5-T, butoxyethyl ester (2545-59-7)	
10. 2,4,5-T, triethanolamine salt (3813-14-7)	
11. 2,4,5-T, isobutyl ester (4938-72-1)	
12. 2,4,5-T, dimethylamine salt (6369-97-7)	
13. 2,4,5-T, sodium salt (13560-99-1)	
14. 2,4,5-T, dodecanamine salt (53404-84-5)	
15. 2,4,5-T, tridecanamine salt (53404-85-6)	
16. 2,4,5-T, N,N-diethylethanolamine salt (53404-86-7)	
17. 2,4,5-T, N-oleyl-1,3-propylenediamine salt (53404-87-8)	
18. 2,4,5-T, N,N-dimethylinoleylamine salt (53404-88-9)	
19. 2,4,5-T, N,N-dimethylethylamine salt (53404-89-0)	
20. 2,4,5-T, isobutoxyisopropanol ester (53466-86-7)	
21. 2,4,5-T, isobutoxydiethylene glycol ester (53535-31-2)	
22. 2,4,5-T, isobutoxytriethylene glycol ester (53535-32-3)	
23. 2,4,5-T, tetradecanamine salt (53535-37-8)	
24. 2,4,5-T, N,N-dimethylethyl and N,N-dimethylinoleyl amine salt (55256-33-2)	
25. 2,4,5-T, 2-ethyl-4-methylpentyl ester (69462-12-0)	
B. <u>2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)propanoic acid (Silvex) derivatives</u>	
1. Silvex (93-72-1)	
2. Silvex, potassium salt (2816-16-8)	
3. Silvex, ethanolamine salt (7374-47-2)	
4. Silvex, triethanolamine salt (17369-89-0)	
5. Silvex, butoxyethyl ester (19938-13-1)	
6. Silvex, butoxypropyl ester (25537-26-2)	
7. Silvex, butoxyisopropyl ester (28903-26-6)	
8. Silvex, sodium salt (37913-89-6)	
9. Silvex, diethanolamine salt (51170-59-3)	
10. Silvex, butoxypropoxypropyl ester (53404-07-2)	
11. Silvex, diisopropanolamine salt (53404-09-4)	
12. Silvex, 2-ethyl-4-methylpentyl ester (53404-10-7)	
13. Silvex, isopropanolamine salt (53404-13-0)	
14. Silvex, 1-methylheptyl ester (53404-14-1)	
15. Silvex, oleylamine salt (53404-73-2)	
16. Silvex, triethylamine salt (53404-74-3)	
17. Silvex, trisopropanolamine salt (53404-75-4)	
18. Silvex, 2-ethylhexyl ester (53404-76-5)	
19. Silvex, isobutoxydiisopropylene glycol ester (53466-84-5)	
20. Silvex, isobutoxydiethylene glycol ester (53535-26-5)	
21. Silvex, isobutoxytriethylene glycol ester (53535-30-1)	
22. Silvex, dimethylamine salt (55617-85-1)	
23. Silvex, monohydroxyaluminum salt (69622-82-8)	
C. <u>Other 1,2,4,5-tetrachlorobenzene-derived pesticides</u>	
1. Hexachlorophene (70-30-4)	
2. 1,2,4,5-Tetrachloro-3-nitrobenzene (117-18-0)	
3. 4-(2,4,5-Trichlorophenoxy)butanoic acid (93-80-1)	
4. 2,4,5-Trichlorophenol (95-95-4)	
5. 2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)ethyl-2,2-dichloro-propanoate (136-25-4)	
6. 2,4,5-Trichlorophenol, sodium salt (136-32-3)	
7. O,O-Dimethyl-o-(2,4,5-trichlorophenyl)phosphorothioate (299-84-3)	
8. O-Ethyl-O-(2,4,5-trichlorophenyl)phosphonothioate (327-98-0)	
9. 3,5,6-Trichloro-o-anisic acid (2307-49-5)	
10. Hexachlorophene, disodium salt (3247-34-5)	
11. 2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)ethanol-1-hydrogen sulfate sodium salt (3570-61-4)	
12. Hexachlorophene, monosodium salt (5736-15-2)	
13. 2,4,5-Trichlorophenol, potassium salt (35471-43-3)	
14. 2,6-Bis[(dimethylamino)methyl]cyclohexanone, compound with 2,4,5-Trichlorophenol (53404-83-4)	
15. 1-Chloro-N-[(4,5-dichloro-2-(2,4,5-trichlorophenoxy))phenyl]methanesulfonamide, sodium salt (69462-14-2)	
16. 2-(2,4,5-Trichlorophenoxy)-ethanol-1-hydrogen sulfate (69633-04-1)	
III. <u>Trichlorobenzene and derivatives</u>	
1. p-Chlorophenyl-2,4,5-trichlorophenyl sulfone (116-29-0)	
2. 1,2,4-Trichlorobenzene (120-82-1)	
3. 2-Chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl) vinyl dimethyl phosphate (961-11-5)	
IV. <u>Trichlorotoluene derivatives</u>	
1. 2,3,6-Trichlorobenzoic acid (50-31-7)	
2. 2,3,6-Trichlorobenzene acetic acid (85-34-7)	
3. 2,3,6-Trichlorobenzoic acid, sodium salt (2078-42-4)	
4. 2,3,6-Trichlorobenzeneacetic acid, sodium salt (2439-00-1)	
5. 2,4,5-Trichlorobenzene acetic acid (2903-64-2)	
6. 2,3,6-Trichlorobenzoic acid, dimethylamine salt (3426-62-8)	
7. 2,3,6-Trichlorobenzeneacetic acid, ammonium salt (53404-90-3)	
8. 2,4,5-Trichlorobenzeneacetic acid, sodium salt (53404-91-4)	
9. 2,3,6-Trichlorobenzeneacetic acid, dimethylamine salt (69462-13-1)	
V. <u>Chlorophenol derivatives</u>	
1. 2,4,6-Trichlorophenol (88-06-2)	
2. Pentachlorophenol, sodium salt (131-52-2)	
3. 1,3,5-Trichloro-2-(4-nitrophenoxy)benzene (1836-77-7)	
4. 2,4,6-Trichlorophenol potassium salt (2591-21-1)	
5. Pentachlorophenol, zinc salt (2917-32-0)	
6. 2,2,2-Trichloro-N-(pentachlorophenyl)acetimidoyl chloride (3583-63-9)	
7. 2,4,5-Trichlorophenol, sodium salt (3784-03-0)	
8. Pentachlorophenol, potassium salt (7778-73-6)	
9. Pentachlorophenol, ethylmercury salt (22232-28-6)	
10. Pentachlorophenol dehydroabietylamine salt (35109-57-0)	

Tabelle 9: Liste der 140 Pestizide, die HCB bekanntermaßen oder möglicherweise als Verunreinigung enthalten (Tobin, 1986)

VI. <i>S-Triazine derivatives</i>	
1. S-Triazine-2-methanethiol, 4,6-diamino-, S-ester with O,O-dimethyl phosphorodithioate (78-57-9)	28. S-Triazine, 2-(sec-butylamino)-4-ethylamino-6-methoxy- (26259-45-0)
2. S-Triazine, 2,4-dichloro-6-(o-chloroanilino)- (101-05-3)	29. S-Triazine, 2-chloro-4-hydroxymethylamino-6-isopropylamino- (29450-57-5)
3. S-Triazine, 2,4-bis(ethylamino)-6-chloro- (122-34-9)	30. propionitrile, 2-(4-chloro-6-cyclopropylamino-S-triazin-2-yl)amino-2-methyl- (32889-48-8)
4. S-Triazine, 2,4-bis(isopropylamino)-6-chloro- (139-40-2)	31. S-Triazine, 2-tert-butylamino-4-ethylamino-6-methoxy- (33693-04-8)
5. S-Triazine, 2-chloro-4-6-bis(diethylamino)- (580-48-3)	32. S-Triazine-2,4-diamine, N-(1,2-dimethylpropyl)-N-ethyl-6-methylthio- (69632-96-8)
6. S-Triazine, 2,4-bis(ethylamino)-6-methoxy- (673-04-1)	
7. S-Triazine, 2-ethylamino-4-isopropylamino-6-methylthio- (834-12-8)	VII. <i>Chlorinated-cyclopentadiene derivatives</i>
8. S-Triazine, 2-isopropylamino-4-(3-methoxypropyl)amino-6-methylthio- (841-06-5)	1. Octachlorohexahydromethanoindene (chlordane) (57-74-9)
9. S-Triazine, 2,4-bis(3-methoxypropyl)amino-6-methylthio- (845-52-3)	2. Hexachloroepoxyoctahydro-endo, endo-dimethanonaphthalene (endrin) (72-20-8)
10. S-Triazine, 2-tert-butylamino-4-ethylamino-6-methylthio- (886-50-0)	3. 3,4,5,6,7,8,8a-Heptachlorodicyclopentadiene (heptachlor) (76-44-8)
11. S-Triazine, 2-isopropylamino-4-methylamino-6-methylthio- (1014-69-3)	4. Hexachlorohexahydromethanobenzodioxathiepin 3-oxide (endosulfan) (115-29-7)
12. S-Triazine, 2,4-bis(ethylamino)-6-methylthio- (1014-70-6)	5. Bis(pentachloro-2,4-cyclopentadien-1-yl) (dienochlor) (2227-17-0)
13. S-Triazine, 4-ethylamino-6-isopropylamino-2-methoxy- (1610-17-9)	6. Hexachlorocyclopentadiene dimer (mirex) (2385-85-5)
14. S-Triazine, 2,4-bis(isopropylamino)-6-methoxy- (1610-18-0)	
15. S-Triazine, 2-methoxy-4-6-bis(3-methoxypropyl)amino- (1771-07-9)	VIII. <i>Miscellaneous</i>
16. S-Triazine, 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino- (1912-24-9)	1. 2,3,5,6-Tetrachloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione (chloranil) (118-75-2)
17. S-Triazine, 2-chloro-4-diethylamino-6-isopropylamino- (1912-25-0)	2. Maleic hydrazide (123-33-1)
18. S-Triazine, 2-chloro-4-diethylamino-6-ethylamino (1912-26-1)	3. 1-[(2,3,6-Trichlorophenyl)methoxy]-2-propanol (1861-44-5)
19. S-Triazine, 2-diethylamino-4-isopropylamino-6-methoxy- (3004-70-4)	4. Tetrasul (2227-13-6)
20. S-Triazine, 2,4-bis(isopropylamino)-6-ethylthio- (4147-51-7)	5. p-Chlorophenyl-2,4,5-trichlorophenylazo sulfide (2274-74-0)
21. S-Triazine, 2-azido-4-isopropylamino-6-methylthio- (4658-28-0)	6. 5,6,7,8-Tetrachloroquinoxaline (lucel) (3495-42-9)
22. S-Triazine, 2-(tert-butylamino)-4-chloro-6-ethylamino- (5915-41-3)	7. 1,3,5-Trichloro-2-[(2-chloroethoxy)ethoxy]benzene (5324-22-1)
23. S-Triazine, 2-(sec-butylamino)-4-chloro-6-ethylamino- (7286-69-3)	8. 2,3,5,6-Tetrachlorobenzoic acid, dimethylamine salt (7122-64-7)
24. S-Triazine, 4,6-bis(isopropylamino)-2-methylmercapto- (7287-19-6)	9. 2,3,5,6-Tetrachloro-N-methoxy-N-methyl-terephthamic acid, methyl ester (14419-01-3)
25. S-Triazine, 2,4,6-tris(chloroimino)hexahydro-(chloromelamine) (7673-09-8)	10. N-(2,4,6-Trichlorophenyl)benzenecarbohydrazonyl chloride (25939-05-3)
26. S-Triazine, 2-chloro-4-ethylamino-6-(1-cyano-1-methyl)ethylamino- (21725-46-2)	11. 1,3,4-Trichloro-2,5-dimethoxybenzene (69653-71-0)
27. S-Triazine, 2-chloro-4-cyclopropylamino-6-isopropylamino- (22936-86-3)	

Tabelle 9: Fortsetzung

Die fünf in der ersten Kategorie aufgeführten Pestizide enthalten bekanntermaßen HCB als Verunreinigung. Die 135 weiteren Pestizide enthalten vermutlich HCB als Verunreinigung.

Die Tetrachlorbenzol-Klasse besteht aus 64 Pestizidbestandteilen, die alle aus einem Ausgangsprodukt synthetisiert werden, dem Tetrachlorbenzol. HCB ist als Verunreinigung des Pentachlorbenzols bekannt und möglicherweise auch im Tetrachlorbenzol enthalten. Deshalb wird HCB als potentielle Verunreinigung dieser Pestizidklasse angesehen.

Die drei aus Trichlorbenzol hergestellten Pestizide könnten HCB aufgrund ihres gemeinsamen Ausgangsproduktes enthalten.

Die neun vom Trichlortoluol abstammenden Inhaltsstoffe werden entweder aus 2,3,6- oder aus 2,4,5-Trichlortoluol gebildet, die ihrerseits durch Chlorierung von Toluol synthetisiert werden können. HCB kann als Verunreinigung in diesen Pestiziden dann auftreten, wenn die Ring-Methylgruppe abgespalten wird. Dieses ist bei Toluol-Chlorierungs-Reaktionen nicht ohne Beispiel; z.B. entstehen HCB und Tetrachlorkohlenstoff bei der Chlorierung von Toluol bei 350-450°C in Anwesenheit eines Katalysators wie Aluminiumoxid.

Die 10 Pestizide der Chlorphenolgruppe können entweder aus PCP oder aus 2,4,6-Trichlorphenol dargestellt werden. Da PCP selbst schon HCB enthält, liegt die Vermutung nahe, daß auch diese Pestizide mit HCB verunreinigt sind.

In den drei S-Triazin Pestiziden, Atrazin, Propazin und Simazin ist HCB bereits im Bereich von 0,025-0,25 mg/kg gefunden worden. Diese Pestizidklasse kann aus dem Cyanurchlorid

(2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin) gewonnen werden, welches selbst durch Trimerisierung aus Chlor-Cyan (Cl-CN) in der Dampfphase bei 250-480°C in Gegenwart eines Katalysators wie Calciumchlorid hergestellt wird. Vermutlich stellt das Cyanurchlorid eine Quelle für HCB dar.

Ein Pestizid aus der Hexachlorcyclopentadien-Gruppe, das Mirex, ist schon als HCB-haltig (0,1-0,2 % HCB) identifiziert worden. Auch die Produktion von Hexachlorcyclopentadien selbst führt zur Bildung von HCB.

In die letzte gemischte Gruppe wurden Pestizide aufgrund von Strukturuntersuchungen aufgenommen, die eine Entstehung von HCB wahrscheinlich machen.

Die bekannten und potentiellen HCB-Quellen in der Industrie sind in Tabelle 10 aufgelistet.

HCB wurde als Nebenprodukt bei der Synthese folgender fünf Industriechemikalien nachgewiesen:

- Chlor
- Tetrachlorkohlenstoff
- Perchlorethylen
- Trichlorethylen
- Pentachlorbenzol.

Tabelle 10 zeigt darüberhinaus weitere 21 mögliche industrielle Quellen für HCB.

Die aliphatischen Chlorverbindungen können alle durch radikalische Chlorierung aus aliphatischen Ausgangsstoffen gebildet werden.

Chlorierte Naphthaline und Biphenyle enthalten HCB; möglicherweise entsteht das HCB durch die Chlorierung von Benzol, welches als Verunreinigung enthalten ist.

Chemical	Synthesis
<i>I. Industrial chemicals (CAS Number) with known HCB by product</i>	
1. Chlorine (7782-50-5)	$\text{NaCl} + e^-$
2. Carbon tetrachloride (56-23-5)	$\text{C}_1-\text{C}_3 + \text{Cl}_2/450^\circ\text{C}$
3. Perchloroethylene (127-18-4)	$\text{C}_1-\text{C}_3 + \text{Cl}_2/450^\circ\text{C}$
4. Trichloroethylene (79-01-6)	$\text{C}_1-\text{C}_3 + \text{Cl}_2/450^\circ\text{C}$
5. Pentachlorobenzene (608-93-5)	$\text{Benzene} + \text{Cl}_2/>200^\circ\text{C}$
<i>II. Industrial chemicals with potential for hexachlorobenzene as a by-product</i>	
<i>(a) Chlorinated solvents</i>	
1. Hexachloroethane (67-72-1)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2/140^\circ\text{C}$
2. 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane (76-13-1)	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2 + \text{HF}/400^\circ\text{C}$
3. 1,1,2-Trichloroethane (79-00-5)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2/120^\circ\text{C}$
4. Ethylene dichloride (107-06-2)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HCl}/300^\circ\text{C}$
5. Chlorinated biphenyls (1336-36-3)	$\text{Biphenyl} + \text{Cl}_2/150^\circ\text{C}$
6. Chlorinated naphthalene	$\text{Naphthalene} + \text{Cl}_2$
7. Chlorobenzenes	$\text{Benzene} + \text{Cl}_2/190^\circ\text{C}$
8. Dichloropropenes	$\text{Propylene} + \text{Cl}_2/500^\circ\text{C}$
<i>(b) Chlorinated monomers</i>	
1. Vinyl chloride monomer (75-01-4)	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{heat}$
2. 2-Chlorobutadiene (126-99-8)	$\text{Butadiene} + \text{Cl}_2/335^\circ\text{C}$
<i>(c) Chlorinated intermediates</i>	
1. Phosgene (75-44-5)	$\text{CO} + \text{Cl}_2/200^\circ\text{C}$
2. Hexachlorocyclopentadiene (77-47-4)	$\text{Cyclopentene} + \text{Cl}_2(335^\circ\text{C})$
3. Allyl chloride (107-05-1)	$\text{Propylene} + \text{Cl}_2/510^\circ\text{C}$
4. Cyanuric chloride (108-77-0)	$\text{Cl-CN}/250-480^\circ\text{C}$
5. Tetrachlorophthalic anhydride (117-08-8)	$\text{Phthalic anhydride} + \text{Cl}_2$
<i>(d) Electrolysis chemicals</i>	
1. Sodium metal (7440-23-5)	$\text{NaCl} + e^-$
2. Sodium chlorate (7601-89-0)	$\text{NaCl} + e^-$
<i>(e) Other chemical production</i>	
1. Titanium dioxide (13463-67-7)	$\text{TiO}_2 + \text{Cl}_2/1000^\circ\text{C}$
2. Toluene diisocyanate (26471-62-5)	$\text{TDA} + \text{ClCOCl}/160^\circ\text{C}$ (in dichlorobenzene)
3. Reactive azo dyes from cyanuric chloride	$\text{Cyanuric chloride} + \text{RNH}_2$
4. Phthalocyanine dyes and pigments	$\text{Dye} + \text{Cl}_2/200^\circ\text{C}$

Tabelle 10: Liste von 26 industriell hergestellten Verbindungen, bei deren Produktion bekanntermaßen oder möglicherweise HCB als Nebenprodukt entsteht (Tobin, 1986)

Die Chlorierung von Phthalsäureanhydrid zu Tetrachlorphthalsäureanhydrid bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von Metallkatalysatoren könnte zur Bildung von HCB führen. Da das chlorierte Phthalsäureanhydrid in weiten Bereichen als Flammenschutzmittel Einsatz findet, unter anderem in Kunststoffen, könnte das enthaltene HCB in Müllverbrennungsanlagen bzw. Deponien gelangen und von dort aus in die Umwelt.

Hexachlorcyclopentadien und Cyanurchlorid sind nicht nur Ausgangsstoffe für die Pestizidherstellung. Sie werden auch zur Herstellung von Flammenschutzmitteln und Reaktivfarbstoffen herangezogen.

Die Kontamination eines Phthalocyaninfarbstoffs mit HCB könnte durch die Verwendung von Trichlorbenzol als Lösungsmittel bei der Chlorierung des Phthalocyanins erklärt werden.

Titandioxid wurde deshalb in die Liste aufgenommen, weil es aus Rutil ( $\text{TiO}_2$ -Erz) in einer Reaktion des  $\text{TiO}_2$  mit Kohlenstoff und Chlor bei  $925\text{-}1010^\circ\text{C}$  in Form von Titan-tetrachlorid isoliert wird. Das Titan-tetrachlorid wird gereinigt und anschließend ins Titandioxid rücküberführt.

Die möglichen Quellen für HCB in der organisch-chemischen Industrie haben auch Jacoff et al. (1986) abgeschätzt. Sie stützen sich in ihrem Bericht auf Daten von 20 Fabrikationsanlagen (12 Gesellschaften) in den USA, die die unten angeführten Verbindungen herstellen. Auf diesen Informationen basierend, schätzen die Autoren die jährliche Bildung von HCB als Nebenprodukt in der chemischen Industrie der USA auf ca. 4130 t; ungefähr 77 % davon entstehen bei der Produktion dreier chlorierter Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen und Tetrachlorethylen). Obwohl das HCB leicht durch Destillation von den Endprodukten abgetrennt werden kann, tritt es in geringen Konzentrationen im Abwasser, in verbrauchten Katalysatoren und Laugen sowie im Klärschlamm auf. Die verbleibenden 23 % werden bei der Synthese chlorierter Pestizide gebildet. Die entstehenden Abfälle und Abwässer beider Industriezweige werden größtenteils verbrannt bzw. gereinigt und der Klärschlamm verbrannt. In den 70er Jahren wurde der Großteil noch deponiert (40 %), wogegen in neuerer Zeit (1983) über 80 % verbrannt wurden. Die Abwässer enthalten bis zu 100 mg HCB/l.

Spigarelli et al. (1986) untersuchten Umweltproben in der Umgebung chemischer Fabriken. Sie fanden am stärksten erhöhte Konzentrationen in der Nähe von Fabriken, die Perchlor- und Trichlorethylen produzierten. Die Chlorproduktion schien keine signifikante Quelle für HCB zu sein. Auch die Untersuchung einer Tetrachlorkohlenstofffabrik erbrachte keine sehr erhöhten Werte, allerdings war diese Fabrik auch die neueste der untersuchten. Relativ hohe HCB-Konzentrationen konnten in der Umgebung einer Produktionsanlage für Pentachlornitrobenzol gefunden werden, niedrige Werte dagegen bei Triazinfabriken, die auch nur geringe Herbizidmengen produzierten.

Die Luft in der Umgebung einer PCP-Fabrik in den USA wies HCB-Konzentrationen von  $<0,0001$  bis  $0,63 \text{ mg/m}^3$  auf (Marlow, 1986).

Als Quelle für die Kontamination von Rindfleisch mit HCB wurde in den USA in den Jahren 1972/73 eine chemische Fabrik ermittelt, die Tetrachlorkohlenstoff und Trichlorethylen produzierte, wobei ein teerartiger Abfall mit einem HCB-Gehalt von 10-15 % anfiel. Dieses, auf offenen Lastkraftwagen in eine 30 km entfernte Deponie verbrachte Material führte entlang des Transportweges zu hohen HCB-Kontaminationen von Boden und Luft (Heinisch, 1978).

Die Belastung der Umwelt durch HCB aus punktförmigen und flächigen Quellen und deren Ausstoßmengen sind für die EG in Tabelle 11 dargestellt (De Bruin, 1979).

Tabelle 11: Quellen für HCB in der EG (De Bruin, 1979)

Quelle	Anzahl	Bezugsmenge (kg/a)	Ausstoßmenge (kg/a)
Punktförmig:			
HCB-Produktion	2	3 500 000	<500
Herstellung von PCNB <sup>1</sup>	2	1 500	0
Herstellung chlorierter Lösungsmittel	11	10 000 000	0 <sup>6</sup>
Verbrennung	15 <sup>5</sup>	unbekannt	unbekannt
Chlorproduktion	32	100 000	<2
Formulierung von PCNB <sup>1</sup>	20	1 500	2
Holzbehandlung <sup>2</sup>	unbek.	300	3
Gummiherstellung <sup>3</sup>	unbek.	1 200	12
Pyrotechnische Werke <sup>4</sup>	unbek.	100 000 <sup>5</sup>	30
Militäreinrichtungen	unbek.	unbekannt	unbekannt
Flächig:			
Saatbeize			unbekannt
PCNB <sup>1</sup>			2 500
Dacthal			2 500
behandeltes Holz			300
Gummi (Reifen etc.)			1 200
Leuchtsignale			5 000 <sup>5</sup>
Rauchbomben etc.			unbekannt

<sup>1</sup> PCNB = Quintozen und Tecnazen (angenommener HCB-Gehalt 0,3 %)

<sup>2</sup> Nur solche Anlagen, die HCB-bürtiges Pentachlorphenol einsetzen (HCB-Gehalt des PCP auf 0,1 % geschätzt)

<sup>3</sup> Nur solche Anlagen, die Pentachlorthiophenol als Peptisier verwenden (angenommener HCB-Gehalt im Pentachlorthiophenol 0,1 %)

<sup>4</sup> Nur Anlagen, die HCB herstellen

<sup>5</sup> geschätzt

<sup>6</sup> behauptet, zahlreiche andere Untersuchungen (siehe Text) sprechen dagegen

Damit liegen die abgegebenen HCB-Mengen aus punktförmigen Quellen bei ca. 553 kg/a, aus diffusen Quellen bei ca. 11 500 kg/a (EG-weit). Hierbei sind Verbrennungsprozesse sowie unbekannte Quellen nicht berücksichtigt worden (De Bruin, 1979).

### 3.4 Anwendung

HCB findet viele umweltoffene Anwendungen und gelangt auf diesem Wege in die Umwelt. Bis 1981 war HCB als Pflanzenschutzmittel in der Bundesrepublik zugelassen (Römpp, 1983). Besonders die Verwendung als Saatbeizmittel führte zu Bodenkontaminationen (Müller, 1982).

In den Jahren 1966-1972 gelangten in Italien allein über die Verwendung als Saatsbeizmittel ca. 60 000 kg HCB pro Jahr in die Umwelt (Leoni und D'Arca, 1976).

Aufgrund einer Lebensmittelknappheit wurde in der Osttürkei in den Jahren 1954 bis 1959 HCB-behandeltes Getreidesaatgut verzehrt. Dies führte zu einer Vielzahl von Erkrankungen (Peters et al., 1986).

HCB tritt als Verunreinigung bei der Produktion verschiedener Pestizide auf (vgl. Kapitel 3.3.). In Tabelle 12 sind HCB-haltige Pestizide zusammengestellt.

**Tabelle 12: HCB-haltige Pestizide**

<b>Pestizid</b>	<b>HCB-Gehalt</b>	<b>Zitat</b>
Dacthal (2,3,5,6-Tetrachlorterephthalsäuredimethylester, DCPA)	bis zu 10-14 %	a,b
Quintozen (Pentachlornitrobenzol, PCNB)	1-6 %	a,b,c
Tecnazen (1,2,4,5-Tetrachlor-3-nitrobenzol)	0,1 %	d
Mirex	keine Angaben	c,e
Simazin	keine Angaben	c,e
Atrazin	keine Angaben	c,e
Propazin	keine Angaben	c,e
Grannox NM	keine Angaben	f
Endrin	keine Angaben	g
Daconil	keine Angaben	g

Quellen:

a) Leoni und D'Arca, 1976; b) Müller, 1982; c) Farmer et al., 1976a; d) De Bruin, 1979; e) Griffin und Chou, 1981a; f) EPA, 1985a; g) Menzie, 1986

Werden diese Mittel appliziert kommt es zu einer Kontamination der Umwelt mit HCB.

Mit der Verwendung von HCB im pyrotechnischen Bereich (vgl. Kapitel 2.3.), z.B. beim Militär, kann eine ernsthafte Kontamination der Umwelt einhergehen. EG-weit werden jährlich schätzungsweise 10 t HCB (das entspricht in etwa 5 % der Produktionsmenge) über diese Quelle in die Umwelt eingetragen (De Bruin, 1979).

Da HCB eine Verunreinigung von PCP ist (vgl. Hub et al., 1990a, Kapitel 1.3.) führt die Verwendung von PCP in offenen Systemen zwangsläufig zu einer Kontamination der Umwelt mit HCB.

Pentachlorthiophenol, eine Verbindung, die in der Gummiindustrie Verwendung findet, enthält im Endprodukt weniger als 100 mg HCB/kg (De Bruin, 1979).

Die Verwendung von HCB als Weichmacher und feuerhemmender Zusatz für Kunststoffe, insbesondere für PVC, ist als Quelle für eine Umweltkontamination nur schwer quantifizierbar.

In Japan wurde HCB nicht als Fungizid sondern lediglich als Weichmacher angewandt. Die Kontamination von verschiedenen Lebensmitteln und Humanfett wird dort daher auf den industriellen Einsatz von HCB als Weichmacher zurückgeführt (Heinisch, 1978).

### 3.5 Abwasserbehandlung und Abfallbeseitigung

Bei der Chlorbehandlung von Abwässern kann HCB gebildet werden (Klein und Scheunert, 1978; Jensen, 1983; Höfler et al., 1983; Scheunert et al., 1983). So ist beispielsweise bei der Chlorung ligninhaltiger Laugen mit der Entstehung chlorierter Phenylderivate (u.a. HCB) zu rechnen (Engst et al., 1977b).

HCB tritt in Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen auf. Hagenmaier (1988) fand bei seiner Untersuchung bundesdeutscher Klärschlämme HCB-Werte von 5-42 µg/kg (Mittelwert 20,7 µg/kg). Die HCB-Konzentrationen im Klärschlamm aus 9 Schweizer Kläranlagen sind in Tabelle 13 dargestellt (Müller, 1982).

**Tabelle 13: HCB-Rückstände in Klärschlämmen aus 9 Schweizer Kläranlagen (Konzentrationen in µg/kg Trockengewicht) (Müller, 1982)**

Anlage	Trockengehalt (%)	HCB
Baden	6,4	125
Meilen	3,4	75
Uster	2,3	44
Zürich-Glatt	4,2	48
Zürich-Werdhölzi	5,8	78
Genf-Aire	3,5	46
Biel-Mura	3,7	14
Gossau-St. Gallen	3,4	11
Fällanden	12,8	6

In einem Langzeitversuch, in dem zwischen 1942 und 1961 Ackerboden 25mal mit HCB-haltigen Klärschlämmen behandelt wurde, konnte eine Erhöhung des HCB-Gehaltes von zunächst im Mittel 0,13 µg/kg (1942) bis zu 0,58 µg/kg (1960) festgestellt werden (Wang et al., 1995). Insgesamt wurde eine Menge von 1420 t/ha Klärschlamm appliziert. Die HCB-Konzentrationen im Klärschlamm bewegten sich zwischen 0,75 und 5,50 µg/kg (Mittelwert 2,51 µg/kg). Bis 1991 wurde die HCB-Bodenkonzentration weiter beobachtet. Es wurde festgestellt, daß HCB von allen untersuchten Chlorbenzolen im Boden am persistentesten ist. Die Abnahme der HCB-Konzentration zog sich über eine Dekade länger hin als bei den übrigen Chlorbenzolen. Als Grund für dieses Verhalten nennen die Autoren die geringe Tendenz von HCB zu verdampfen, seine starke Bindung im Boden und seine Persistenz gegenüber einem Abbau. Wang und Jones (1994) weisen darauf hin, daß Klärschlamm-Applikationen die Sorptionskapazität eines Bodens gegenüber organischen Chemikalien herhöht.

Auch Müller (1982) berichten von einer Kontamination des Bodens durch die Ausbringung HCB-haltiger Klärschlämme.

Hagenmaier et al. (1990) untersuchten in neun bundesdeutschen Kompostieranlagen Komposte aus Pflanzenabfall, Bioabfall bzw. Hausmüll auf ihre HCB-Gehalte. Sie fanden HCB-Gehalte zwischen 1 und 29 µg/kg (Mittelwert 6 µg/kg).

Für die Emission von HCB aus Verbrennungsanlagen kommen zwei Quellen in Betracht. Zum einen kann das Ausgangsmaterial schon HCB enthalten. Ist die Verbrennungstemperatur

nicht hoch genug, kann unzerstörtes HCB entweichen (Ahling und Lindskog, 1978; De Bruin, 1979). Zum anderen kann HCB als thermodynamisch stabile Verbindung bei Verbrennungsprozessen gebildet werden, wenn im Ausgangssubstrat chlorhaltige Verbindungen enthalten sind (De Bruin, 1979; Rippen, 1994). Verbrennt man Holz, das mit PCP-haltigen Holzschutzmitteln behandelt wurde, entstehen neben Dioxinen auch große Mengen an HCB (Engst et al., 1977b; Fränze et al., 1982). HCB kann auch bei der Verbrennung polychlorierter Biphenyle entstehen (30-35 mg HCB/kg PCB bei 1000°C) (Ahling und Lindskog, 1978).

Lahaniatis et al. (1981) verbrannten Polyethylen in Gegenwart von Natriumchlorid und konnten die Bildung von HCB nachweisen. Aus Untersuchungen von Kondensaten und Elektrofilteraschen kommunaler Müllverbrennungsanlagen in der Schweiz wurde auf die HCB-Emissionen dieser Anlagen zurückgeschlossen. Für die Schweiz schätzt Müller (1982) die Gesamtemission von HCB bei der Verfeuerung von  $1,6 \cdot 10^6$  t kommunaler Abfälle auf mehrere Tonnen pro Jahr. Rippen und Frank (1986) geben die bei der Hausmüllverbrennung emittierte HCB-Menge für die Bundesrepublik mit 0,8-4,4 t/a an (ca. 30 % des Hausmülls werden verbrannt).

Bei unsachgemäßer Lagerung kann HCB aus Deponien austreten (vgl. Kapitel 11.) (Rippen, 1994). So wird die Emission von HCB aus deponierten Hexachlorcyclopentadien-Abfälle für die USA auf 40-100 kg/a geschätzt. Die in Deponien abgelagerten HCB-haltigen Nebenprodukte und Abfälle aus der Produktion von Daconil, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, 2,3,6-Trichlorbenzoesäure, Endrin, Trichlorpropan und 3-Chlorpropan emittieren in den USA schätzungsweise 1125 kg HCB/a (Menzie, 1986).

## 4. Vorkommen in der Umwelt

Die hohe Persistenz von HCB verbunden mit seinem lipophilen Charakter hat weltweit zu einer starken Anreicherung von HCB geführt. Zurückzuführen ist das Vorkommen von HCB im wesentlichen auf die in Kap. 3 genannten Quellen. Tabelle 14 gibt stichprobenartig das Auftreten von HCB in Umweltproben der Medien Luft, Regen, Süßwasser, Meerwasser, Sediment, Klärschlamm, Fauna, Lebensmittel und Mensch mit und ohne Bezug zu speziellen Belastungssituationen wieder. Das Vorkommen von HCB in Boden, Grundwasser und Deponien wird in den Kapiteln 9.1., 10.1. und 11.1. behandelt.

Die aktuelle Konzentration von HCB in der Atmosphäre ist als dynamisches Gleichgewicht zwischen HCB-Quellen und -Senken zu verstehen. HCB wird durch photochemische Prozesse nur langsam abgebaut (vgl. Kap. 7.3.) und aufgrund seiner ausgeprägten lipophilen Eigenschaften durch Niederschlagsprozesse nicht bevorzugt ausgewaschen. In welchem Umfang HCB aus der Atmosphäre deponiert wird, hängt wesentlich davon ab, ob es gasförmig oder partikelgebunden vorliegt. Meßergebnisse der Hessischen Landesanstalt für Umwelt deuten an, daß HCB vorwiegend gasförmig vorliegt und somit relativ länger in der Atmosphäre verbleibt als partikelgebundene Stoffe (Büchen et al., 1993).

Als einen geeigneten Parameter zur Beschreibung der Verteilung von HCB und anderen persistenten chlor-organischen Verbindungen zwischen der Atmosphäre, dem Boden, der Vegetation und möglicherweise auch Aerosolen nennen Harner und Mackay (1994) den Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizienten ( $K_{OA}$ ).  $K_{OA}$  beschreibt das Verhältnis zwischen den Konzentrationen im organischen Medium und der Luftkonzentration ( $C_O/C_A$ ). Für 25°C wurde ein  $\log K_{OA}$ -Wert von 6,78 berechnet. Messungen ergaben einen  $\log K_{OA}$ -Wert von 6,90 (25°C). Mit fallender Temperatur steigt der  $\log K_{OA}$ -Wert linear an (Harner und Mackay, 1994).

Im Wasser wird HCB zum großen Teil an suspendierten Teilchen adsorbiert und ist daher in erhöhter Konzentration im Sediment zu finden. Aufgrund seiner hohen Lipophilie wird HCB in Organismen akkumuliert. Insbesondere in stark fetthaltigen Geweben und Gewebeflüssigkeiten. Es reichert sich im Verlauf der Nahrungskette an und kann somit zu einer Gefährdung des Menschen führen. Die höchste trophische Ebene stellt beim Menschen die Muttermilch dar. Höchste Bioakkumulationsraten führen dort somit zu vergleichsweise hohen HCB-Konzentrationen.

Deutliche Konzentrationsabnahmen innerhalb der letzten Jahre können insbesondere in Fließgewässern, für die umfangreiches, regelmäßig erhobenes Datenmaterial vorliegt, beobachtet werden. Ursache hierfür sind wahrscheinlich die gesetzlich vorgeschriebenen Anwendungseinschränkungen bzw. -verbote seit Mitte der siebziger Jahre (vgl. Kap. 13).

Tabelle 14: Vorkommen von HCB in Umweltproben

Medium Ort	HCB- Konzen- tration	Einheit	Zitat
<b>Luft</b>			
Deutschland:			
Kiel, 1986	0,15-0,4	ng/m <sup>3</sup>	a
Kiel, 1987	0,050-1,0	ng/m <sup>3</sup>	a
Hamburg, 1986/87, Jahresmittel	0,3-2,5	ng/m <sup>3</sup>	a
Ulm, ca. 1986	0,12	ng/m <sup>3</sup>	a
Rötha, 1990	0,27	ng/m <sup>3</sup>	a
Bayreuth, 1990	0,31	ng/m <sup>3</sup>	a
versch. Standorte in Hessen, 1990, Jahresmittel	0,205-0,345	ng/m <sup>3</sup>	r
Nordsee (Deutsche Bucht), 1986	0,050-0,30	ng/m <sup>3</sup>	a
Umgebung verschiedener Werke (Perchlorethylen- Te- trachlorkohlenstoff-und Chlor-Herstellung), übriges Europa:	0,53-24	µg/m <sup>3</sup>	c
Delft (NL), 1979-81	max.0,48	ng/m <sup>3</sup>	a
Rheinfelden (CH), 1982, an Schwebstaub	0,014-0,029	ng/m <sup>3</sup>	d
Tänikon (CH), 1982, an Schwebstaub	0,003	ng/m <sup>3</sup>	a
Nordamerika:			
Golfküste Texas, ca. 1984, Mittelwert	0,126	ng/m <sup>3</sup>	a
Portland (OR), 1984	0,05-0,11	ng/m <sup>3</sup>	a
Große Seen, ca. 1979	0,1-0,3	ng/m <sup>3</sup>	a
Umgebung PCP-Fabrik, USA	<100-630 000	ng/m <sup>3</sup>	b
wenig belastete oder Reinluftgebiete:			
Arktis, Bäreninsel, Sommer, ca. 1981	0,029-0,045	ng/m <sup>3</sup>	a
Arktis, Bäreninsel, Winter, ca. 1981	0,059-0,188	ng/m <sup>3</sup>	a
Spitzbergen, Sommer, ca. 1981	0,050-0,085	ng/m <sup>3</sup>	a
Spitzbergen, Winter, ca. 1981	0,071-0,095	ng/m <sup>3</sup>	a
Norwegen, 1984	0,030-0,21	ng/m <sup>3</sup>	a
Nordpazifik, ca. 1980	0,095-0,13	ng/m <sup>3</sup>	a
Nordatlantik, ca. 1980	0,15	ng/m <sup>3</sup>	a
Indischer Ozean (Réuniun), 1986	0,004-0,058	ng/m <sup>3</sup>	a
<b>Deponie:</b>			
Nähe Deponie mit HCB-Lagerung, ca. 1976	170 000	ng/m <sup>3</sup>	a
<b>Niederschlag:</b>			
Hessen, 1988/89, Niederschlagswasser	<0,5-2	ng/l	a
Bayr. Wald, 1980, Gesamtniederschlag	3,0	ng/l	a
Bayern, 1979/80, Gesamtniederschlag	0,8-1,6	ng/l	a
Nordpazifik, ca. 1980	<0,03	ng/l	a
Große Seen, USA, ca. 1979	1-4	ng/l	a
Niederlande, 1972-75 (incl.Part.)	10	ng/l	e
Kanada, 1983-86	0,010-0,090	ng/l	a
<b>Süßwasser</b>			

Rhein (Seltz, km 335,7, F):			
1978-1987	<10-13	ng/l	a
1988	<5	ng/l	a
1989	<10	ng/l	a
Rhein (Village-Neuf, km 174,0, F):			
1980, Mittelwert	22	ng/l	a
1981-1986, Mittelwerte	3-5	ng/l	a
1987/1988, Mittelwerte	2	ng/l	a
1989	<1-2	ng/l	a
Rhein (Hessen, D), vor 1983	0,3-23	ng/l	a
Rhein (Koblenz, D):			
1980, Mittelwert	5	ng/l	a
1981, Mittelwert	16	ng/l	a
1982, Mittelwert	11	ng/l	a
1983, 2-Wochenmischproben, n=13	<10	ng/l	a
1984-1987	<10	ng/l	a
1988, Mittelwert	2	ng/l	a
1989	<10-10	ng/l	a
Rhein (Bad Honnef, D):			
1974, n=12 Tagesmischproben	Median 560	ng/l	a
1975, n=12 Tagesmischproben	Median 70	ng/l	a
1976, n=12 Tagesmischproben	Median 20	ng/l	a
1977/1978, n=12 Tagesmischproben	Median 10	ng/l	a
1978	90-Perzentil 30	ng/l	a
1980/1982/1985	90-Perzentil 10	ng/l	a
1986	max. 10	ng/l	a
1986	90-Perzentil 10	ng/l	a
1987/1988	90-Perz. <10	ng/l	a
Rhein (Düsseldorf, D), 1986	max. 10	ng/l	a
Niederrhein (D), vor 1977	<10-2000	ng/l	a
Rhein (Bimmen/Lobith):			
1980, Mittelwert	25	ng/l	a
1981, Mittelwert	16	ng/l	a
1982, Mittelwert	9	ng/l	a
1982, Mittelwert, n=13	13 (<7-54)	ng/l	a
1984, Jahresmittelwert, n=2	8 (<6 u. 9)	ng/l	a
1985, Jahresmittelwert, n=2	<6 (<7 u. <9)	ng/l	a
1986	<10	ng/l	a
1987, Mittelwert	9	ng/l	a
1988, Mittelwert	5	ng/l	a
1989	<10	ng/l	a
Rhein (Kleve/Bimmen, D)			
1980, Jahresmittelwert	10	ng/l	a
1981, Jahresmittelwert	20	ng/l	a
1982, Jahresmittelwert	<10	ng/l	a
1983, Mittelw., 2-Wo.-Mischproben, n=9 von 13	20	ng/l	a
1984, Jahresmittewert	15, max. 50	ng/l	a
1985	<10-10	ng/l	a
1986	<10	ng/l	a
1988/1989, 14-Tagesmittelwerte, n~26	<10	ng/l	a
Rhein (Lobith, Grenze D/NL)			
1976, Mittelwert	130, max. 390	ng/l	a
1977, Mittelwert	80, max. 1200	ng/l	a
1978, Mittelwert	50, max. 400	ng/l	a
1979, Mittelwert	90, max. 210	ng/l	a

1980, Mittelwert	50, max. 110	ng/l	a
1981, Mittelwert	20, max. 60	ng/l	a
1982	5	ng/l	a
1985, Mittelwert	7, max. 35	ng/l	a
Rhein (NL), Jahresmittelwerte (incl.suspend.Teilchen)			
1976	120	ng/l	e
1978	50	ng/l	e
1979	90	ng/l	e
1980	50	ng/l	e
1982	10	ng/l	e
1984	<10	ng/l	e
Weser, Fuldamündung, 1980, n=1	20	ng/l	a
Weser, Werramündung, 1980	<10	ng/l	a
Weser, Oberlauf bis Werramündung			
1980	<10-10	ng/l	a
1983	<1-1	ng/l	a
Weser, Mittellauf bis Bremen			
1980	<10-50	ng/l	a
1983	<1-3	ng/l	a
Weser, Unterlauf bis Bremerhafen			
1980, n=2	<10 u. 10	ng/l	a
1983, n=3	<1	ng/l	a
Unterweser, km 361, D	<0,1-1,1	ng/l	a
Leine			
1981	<2-20	ng/l	a
1982	<2-10	ng/l	a
Elbe (Schnackenburg, km 474,5, D)			
1988, Mittelwert	6	ng/l	a
1989, Mittelwert	9 (5-16)	ng/l	a
1991, Wochenmischprobe	1-10	ng/l	a
Fracht, 1985-1990	110-190	kg/a	a
Fracht, 1991	0,036-0,29	kg/d	a
Fracht, 1991	40	kg/a	a
Elbe, (Grauerort, km 660,5, D), 1991	<1-3	ng/l	a
Elbe, (Teufelsbrück, km 630,1, D), 1991	1-2	ng/l	a
Untereibe, D, 1981/1982	2-50	ng/l	a
Tiber, Mittelwert, vor 1983	2,5	ng/l	a
Mississippi (baton Rouge, LA, USA), vor 1976	2000	ng/l	a
Große Seen, Grand Riv., Niagara Riv., Kanada, 1980	0,02-17	ng/l	a
Japan, div. Gewässer			
1974	<100	ng/l	a
1975	<10	ng/l	a
1978	1,6-4,5	ng/l	a
Abwässer			
Grundwasser, D, 1986	<10-70	ng/l	a
kontam. Grundw., Berlin (Lindan- u. DDT-Prod. 2-39 m Tiefe), 1983-1988	10-800	ng/l	a
Rhein-Uferfiltrat (Nordrhein-Westfalen), ca. 1976	<100-100	ng/l	a
Uferfiltrat (Nordrhein-Westfalen), vor 1987	1	ng/l	a
kontam. Grundw., New Jersey, USA, ca. 1984	<10 000	ng/l	a
Trinkwasser, D, 1986	<10	ng/l	a
<b>Meerwasser</b>			
Meerwasser	0,1-10	ng/l	f
Mittelmeer, 1981	0,7-3,2	ng/l	a

Nordsee, Wattenmeer	<20	ng/l	a
<b>Sediment</b>			
Seen, Fluß, Berlin, ca. 1981	0,02-14,5	µg/kg	a
See, Alpenrand, ca. 1981	0,01-0,24	µg/kg	a
See, Finnland, 1981	max. 11,6	µg/kg	a
See, Libyen, ca. 1981	0,04	µg/kg	a
Große Seen, Canada, 1980	0,02-320	µg/kg	a
Rhein (Nordrhein-Westfalen), ca. 1976	50-400	µg/kg	a
<b>Sediment</b>			
Elbe (Schnackenburg, km 474,5), 1987-1991	20-1050	µg/kg TG	a
Untere Elbe (Cuxhaven, D), 1991	0,4-18	µg/kg TG	a
Hafen Rotterdam, NL, ca. 1986	27-53	µg/kg TG	a
Helgoländer Bucht	0,04-4,12	µg/kg FG	a
Wattenmeer	0,01-0,35	µg/kg FG	a
Mittelmeer, 1981	<0,01-0,21	µg/kg	a
<b>Klärschlamm</b>			
Klärschlämme, D, ca. 1987, Mittelwert	60 (<10-1150)	µg/kg TS	a
Klärschlamm, BRD, 1988	5-42	µg/kg	g
Primärschlämme, D, ca. 1988, Mittelwert	21 (8-51)	µg/kg TS	a
Sekundärschlämme, D, ca. 1988, Mittelwert	30 (6-120)	µg/kg TS	a
Faulschlämme, D, ca. 1988, Mittelwert	44 (6-150)	µg/kg TS	a
kommun. Klärschl., CH, 1989	max. 118	µg/kg TS	a
industr. Klärschl., CH, 1989	max. 300	µg/kg TS	a
kommun. Klärschl., NL, 6 Anlag., ca. 1984, Mittelw.	<50-650	µg/kg TS	a
Klärschlämme, GB, ca. 1986/1987, Mittelwert	70 (<10-420)	µg/kg TS	a
<b>Flora</b>			
Plankton, vor 1982	0,1-0,3	µg/kg	a
Plankton, See, SF, 1981	0,3-1,3	µg/kg	a
Pflanze ("repräsentativer Wert"), ca. 1986	3	µg/kg	a
Flechten, Moose, Mango, n=300, 26 Gebiete (weltweit), 1985-1988	<0,1-1,47	µg/kg TS	a
Fichtennadeln, BRD, 1987	1,5-2,9	µg/kg	j
Fichtennadeln (Bereich Halle-Leipzig, D), 1990	1,14-2,8	µg/kg TS	a
Fichtennadeln (Nürnberg, D), 1990, Mittelwert	3,2	µg/kg TS	a
Fichtennadeln (Hof), 1990, Mittelwert	1,1-1,2	µg/kg TS	a
Getreidehalme, USA, 1979	190-4 140	µg/kg	i
Gras (Rheinfelden, CH), 1982	0,56-1,04	µg/kg	d
Gras (Schöftland, CH), 1982	0,84	µg/kg	d
Gras (Nordrhein-Westfalen, D), 1991	0,2-1,9	µg/kg	a
<b>Fauna</b>			
Meeresfische (Nordatlantik, Nordsee, Ostsee, Küstengeb. und Flußmündungen), D, 1987/1988	0,08-71	µg/kg	a
Süßwasserfische, D ohne Elbe, 1984-1987	<0,1-37	µg/kg	a
Rheinfische			
1976	ca. 1200	µg/kg FS	a
1981	240	µg/kg FS	a
Rheinaale			
1976-1981, Mittelwert	1160	µg/kg FS	a

1987, Mittelwert	187	µg/kg FS	a
1988, Mittelwert	93	µg/kg FS	a
1989, Mittelwert	184	µg/kg FS	a
Aal (Elbe, Este, Schwinge, D), 1983/1984, Mittelwert	1000 (80-4000)	µg/kg FS	a
Elbfisch, Brasse, Muskel, 1980-1982	30-1 140	µg/kg	a
Elbfisch, Brasse, Fett, 1980-1982	3 600-37 000	µg/kg	a
Forellen, Große Seen	8-127	µg/kg	a
Rotaugen, Bayer. Gewässer, 1977-1982	n.n.-98	µg/kg FG	k
Muscheln, ca. 1979	<0,1-0,6	µg/kg	a
div. Shrimps (Pudget Sound, WA, USA), ca. 1982	2000-80 000	µg/kg	a
Greifvögel, D, 1974/1975			
Fettgewebe	2,2-880	mg/kg	a
Frischmasse	0,034-52	mg/kg	a
Weißstorch, D, 1974/1975			
Fettgewebe, Mittelwert	5,3	mg/kg	a
Frischmasse, Mittelwert	0,31	mg/kg	a
Vogeleier, USA	<0,05-790	µg/kg	a
Hase, 1985	4	µg/kg	i
Schwein, Fettgewebe, ca. 1976	10-3 000	µg/kg	a
Schwein, Fettgewebe, Niederlande	0,05-0,72	µg/kg	e
Kuhmilch (Nähe Chemikalienprodukt., u.a. Lindan, Raum Darmstadt, D, ca. 1978	50	µg/l	a
Kuhmilch (Norddt.), 1981/1982, Mittelwert	23 (<1-270)	µg/kg Fett	a
Kuhmilch (Rheinfelden, CH), PCP-Produkt., ca. 1986	138	µg/kg Fett	a
<b>Lebensmittel</b>			
Milchprod. (Hessen, D), 1978-1982, Mittelw.	20-34, max.180	µg/kg Fett	a
Trinkmilch, D, vor 1986, Mittelwerte	15,6	µg/kg Fett	a
Butter, BRD, 1981-1984	15-21	µg/kg Fett	m
Butter, D, vor 1986, Mittelwert	12,3	µg/kg Fett	a
Fischfilet, D, vor 1986, Mittelwert	147	µg/kg Fett	a
Rindfleisch, D, vor 1986, Mittelwert	8,4	µg/kg Fett	a
Rindertalg, D, vor 1986, Mittelwert	23	µg/kg Fett	a
Eier, D, vor 1986, Mittelwert	0,5	µg/kg Fett	a
Schweinefleisch, D, vor 1986, Mittelwert	12,3	µg/kg Fett	a
Schweineschmalz, D, vor 1986, Mittelwert	18,9	µg/kg Fett	a
Weizen, BRD	10-279	µg/kg	a
Tierfutter, Schweiz, Mittelwert	0,5	µg/kg	a
Käse, Griechenland, 1982	5	µg/kg	i
Käse, BRD, 1982	8	µg/kg	i
Endivie, Griechenland, 1982	15	µg/kg	i
Gurken, Griechenland, 1982	20	µg/kg	i
Gemüse, Niederlande, 1978	<50	µg/kg	e
Blattgemüse, Niederlande, 1978	max. 100	µg/kg	e
Brot, Italien, 1971-1972, Mittelwert	1,1	µg/kg	l
<b>Mensch</b>			
Knochenmark, ca. 1981	1300-3900	µg/kg	a
Fettgewebe, SF, ca. 1983, Mittelwert	20	µg/kg	a
Fettgewebe, Niederlande, 1973-1983	490-1200	µg/kg	e
Fettgewebe, Spanien, Mittelwert	5550	µg/kg	o
Fettgewebe, London, 1988	89	µg/kg	q

Humanmilch, 1979/1980, n~2000	<10-5400	µg/kg Fett	a
Humanmilch, 1980/1981	max. 6500	µg/kg Fett	a
Humanmilch (Münster, D), 1989, Mittelwert	360	µg/kg Fett	a
Humanmilch (Merseburg, D), 1990/1991, Mittelwert	200	µg/kg Fett	a
Humanmilch (Nähe Chemikalienprod., u.a. Lindan u. DDT Bitterfeld/Wolfen, D), 1990/1991, Mittelw.	400 (90-1390)	µg/kg Fett	a
Humanmilch (Madrid, E), 1990/1991, n=52, Mittel	1040	µg/kg Fett	a
Humanmilch (Industriegeb., E), 90/91, n=52, Mittel	1740	µg/kg Fett	a
Humanmilch (ländl., E), 1990/91, n=84, Mittelw.	870	µg/kg Fett	a
Sperma, D, ca. 1982	0,2-44	µg/ml	a
Blut, BRD,			p
nicht exponiert, 1977, Mittelwert	3,89	µg/l	
nicht exponiert, 1982, Mittelwert	4,06	µg/l	
Weinbauern, 1982, Mittelwert	7,34	µg/l	

## Quellen:

a) Rippen, 1994; b) Marlow, 1986; c) EPA, 1985; d) BfU, 1983; e) Greve, 1986; f) Pearson, 1982; g) Hagenmaier, 1988; h) ECDIN, 1989; i) Menzie, 1986; j) Reischl et al., 1987; k) Braun und Goßling, 1983; l) Leoni und D'Arca, 1976; m) Nijhuis und Heeschen, 1986; o) To-Figueras et al., 1986; p) Bertram et al., 1986; q) Williams et al., 1988; r) Büchen et al., 1993

## 5. Wirkungen auf verschiedene Organismen

### 5.1 Aufnahme, Wirkungsmechanismen und Metabolismen

HCB wird über die Haut, die Lunge oder den Verdauungstrakt aufgenommen. Da HCB relativ unflüchtig ist und das meiste auf die Haut gelangte HCB vor seiner Resorption entfernt wird, erfolgt die Hauptaufnahme beim Menschen über die Nahrung und den Magen-Darm-Apparat. Die hohe Lipidlöslichkeit des HCB erlaubt seine passive Diffusion vom Darminhalt in das Darmgewebe und von hier aus ins Blut. Im Blut werden halogenierte Kohlenwasserstoffe an Proteine adsorbiert und im gesamten Organismus verteilt. Unmittelbar nach einer Exposition können größere HCB-Mengen in der Leber, die stark durchblutet ist, und in den Muskeln, die das größte Gewebevolumen ausmachen, gefunden werden. Mit der Zeit reichert sich das HCB in fettreichen Geweben an. Allerdings wird HCB in diesen Geweben nicht isoliert, da ein dynamisches Gleichgewicht zwischen allen Geweben besteht. Mit anderen Worten, die HCB-Konzentration in jeder Gewebeprobe ist der Gesamtkörperbelastung proportional (Matthews, 1986).

Laut Burton und Bennett (1987) nimmt der Mensch über die Nahrung ca. 0,2 µg HCB/Tag auf. Die Aufnahme über Inhalation schätzen sie um einen Faktor 2 geringer.

Pflanzen können HCB sowohl aus dem Boden als auch aus der Luft aufnehmen (Greve, 1986; Rippen, 1994). Wallnöfer et al. (1975) konnten zeigen, daß Wurzelgemüse und Zuckerrüben HCB aus künstlich kontaminierten Böden aufnehmen. Bei Möhren befanden sich nahezu 100 % des wiedergefundenen HCB in der äußersten Rübenschale, während sich die Wirkstoffrückstände bei Radieschen gleichmäßig im ganzen Rübenkörper verteilten. In Tomatenfrüchten konnte kein HCB nachgewiesen werden, dagegen aber in jungen Tomaten- und Getreidepflanzen (Wallnöfer und Königer, 1974). Häfner (1981a) untersuchte die Aufnahme von HCB durch verschiedene Pflanzen. Er stellte fest, daß Spinat, Rettich, Meerrettich und Kopfsalat zum Teil erhebliche HCB-Mengen in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften aufnehmen. Auch Karotten sind in der Lage, HCB in bedenklichem Maße aus kontaminiertem Boden aufzunehmen. Ergebnisse der Versuche von Greve (1986) sind in Tabelle 15 dargestellt.

**Tabelle 15: HCB in Pflanzen, die auf HCB-kontaminierter Erde kultiviert wurden (Greve, 1986)**

Pflanze <sup>a</sup>	HCB im Boden (mg/kg Ts)	HCB in der Pflanze (mg/kg Produkt)
Kartoffel	0,02-1,2	<0,01
Karotte	0,01-0,54	<0,01-0,14
Zwiebel	0,21-0,37	<0,01
Rosenkohl	0,52-0,56	0,2-0,03

<sup>a</sup> maximale erlaubte Konzentration in Gemüse 0,05 mg/kg; in Kartoffeln 0,02 mg/kg (Residubeschikking, 1984)

Bei der Untersuchung der HCB-Verteilung in Pflanzen eines Modellökosystems wurde HCB zu 60 % in den Wurzeln, zu 0,8-35 % in der Streu und zu 0,4-6 % in grünen Organen gefunden (Ellenberg, 1988).

Die Verteilung von HCB im Weizen nach Aufnahme aus dem Boden haben Scheunert et al.(1983) untersucht. Folgende Ergebnisse konnten festgestellt werden (s. Tab. 16).

**Tabelle 16: Relative  $^{14}\text{C}$ -HCB- und Abbauprodukt-Gehalte in Sommerweizen im Vergleich zu Bodengehalten (ausgedrückt als Quotient der  $^{14}\text{C}$ -Konzentration in den Pflanzen und der  $^{14}\text{C}$ -Konzentration im Boden in 0 - 20 cm Tiefe) (Scheunert et al., 1983)**

Probe	erste Anbausaison (Saatbehandlung)	zweite Anbausaison (Aufnahme aus dem Boden)
Wurzel	70,28	2,59
unterer Halmabschnitt	1,851	0,390
Halm	0,399	0,083
Hülse	0,098	0,009
Korn	0,027	0,003
gesamt	7,931	0,214

HCB wirkt beim Menschen schleimhautreizend und narkotisch. Höhere Dosen können zu Kollaps führen (Römpp, 1983). HCB stört möglicherweise über Leber-Enzym-Induktion die Häm-synthese, die eine zentrale Rolle im Metabolismus aller eukaryontischen Zellen einnimmt (Bro-Rasmussen, 1986). Röntgenstrukturanalysen lassen eine ebene Struktur des HCB-Moleküls wahrscheinlich erscheinen. Die Folgerung hieraus ist, daß HCB, dessen Größe dann in etwa mit einem der zahlreichen Porphyrine in der Leber zu vergleichen wäre, diese inaktivieren kann (Heinisch, 1978; ECDIN, 1989).

HCB wird im Organismus nur schwer umgebaut. Es konnten einige schwefelhaltige chloraromatische Metaboliten in Mikroorganismen und Säugetieren nachgewiesen werden. Die mikrosomalen Enzymsysteme der Säugetiere scheinen am effektivsten zu sein. Aber die umgesetzten HCB-Mengen sind im allgemeinen gering verglichen mit den Rückständen, die selbst nach langer Zeit im Organismus verbleiben (Bro-Rasmussen, 1986).

HCB selbst wird weder bzw. nur in geringen Mengen über die Nieren im Urin abgeschieden noch ist es in der Gallenflüssigkeit zu finden. Das liegt daran, daß HCB aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit nicht in der wäßrigen Phase des Blutplasmas vorkommt, welches ja in den Nierenkörperchen (Glomerulus) gereinigt wird, sondern vielmehr an die Blutproteine adsorbiert ist. Das meiste HCB, das in das glomeruläre Filtrat (Primärharn) bzw. die Gallenflüssigkeit gelangt, besitzt eine höhere Affinität zu den jeweils umgebenden Geweben und wird deshalb vor einer Exkretion passiv resorbiert. HCB wird über diese wäßrigen Medien nur dann ausgeschieden, wenn es vorher zu einem polaren, wasserlöslichen Molekül metabolisiert wurde (Matthews, 1986).

Frühere Studien deuten darauf hin, daß chlorierte Benzole hauptsächlich über ein NADPH-abhängiges Multi-Funktions-Oxidase-System in der Leber metabolisiert werden. Allgemein nimmt die Abbaurate mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab, da die relativ großen und elektronegativen Chlorsubstituenten die Bildung von Arenoxiden (Epoxiden) sowohl sterisch als auch elektronisch behindern. Andere Mechanismen zum Abbau chlorierter Benzole, wie beispielsweise die direkte Einführung einer Hydroxygruppe oder die reduktive Dehalogenierung, gehen wesentlich langsamer vonstatten als die oben erwähnte Bildung von Arenoxiden. Aus diesen Gründen ist HCB ein den Metabolismus sehr desaktivierendes Molekül, das in allen Spezies nur langsam metabolisiert werden kann.

Untersuchungen des Metabolismus von HCB wurden sowohl *in vitro* als auch *in vivo* durchgeführt. *In vivo* wurden Pentachlorphenol, 2,4,5-Trichlorphenol und Pentachlorbenzol als Metaboliten nachgewiesen. *In vitro*-Studien zeigen, daß HCB durch Leber-, Lungen-, Nieren- und Dünndarm-Enzyme dechloriert wird und Pentachlorphenol von den Multi-Funktions-Oxidase der Leber bei Zugabe von NADPH gebildet werden kann. Neuere Untersuchungen konnten schwefelhaltige Metaboliten identifizieren, wie z.B. N-acetyl-S-(pentachlorphenyl)-cysteine und Pentachlormethylthiobenzol. Die Metaboliten entstehen möglicherweise über reduktive Dechlorierung durch eine Reaktion mit Glutathion. Das Endprodukt dieser komplexen Reaktion ist das Pentachlorbenzol, welches im wesentlichen in Form dechlorierter Verbindungen über die ausgeatmete Luft ausgeschieden wird (Matthews, 1986).

Ausgeschieden wird HCB hauptsächlich mit den Kot und zwar in Form polarer Metaboliten oder als HCB selbst. Nur zu ca. 5 % wird HCB über den Urin abgegeben, hier meist als polarer Metabolit. Die Exkretion von radioaktiv markiertem HCB über den Kot verlief bei Ratten relativ langsam (34 % der Dosis innerhalb von 2 Wochen). 80 % der im Kot gefundenen Radioaktivität konnte als freies HCB identifiziert werden. Ein weiteres Medium, um HCB aus dem Körper auszuschleusen, ist die Milch. Bei Mäusen wurde HCB auf die Nachkommenschaft sowohl über die Placenta als auch über die Milch übertragen, wobei die Säugung der wichtigere Weg ist. Das Phänomen der HCB-Übertragung über die Muttermilch wurde auch beim Menschen nachgewiesen (Ando et al., 1985). Die o.g. Mäuse-Studie zeigte, daß die HCB-Gesamtkörperbelastung durch die Milchabgabe innerhalb von 20 Tagen um 95 % reduziert wurde. Kühe erzeugen viel Milch über eine lange Zeitspanne hinweg und Mäuse produzieren relativ viel Milch mit einem hohen Fettgehalt. Beide Spezies können somit die HCB-Belastung des Körpers deutlich verringern. Für den Menschen scheint das Stillen dagegen kein vergleichbar effektiver Weg der Eliminierung des HCB zu sein (Matthews, 1986).

Der Metabolismus von HCB im Warmblüterorganismus ist in Abbildung 1 dargestellt.

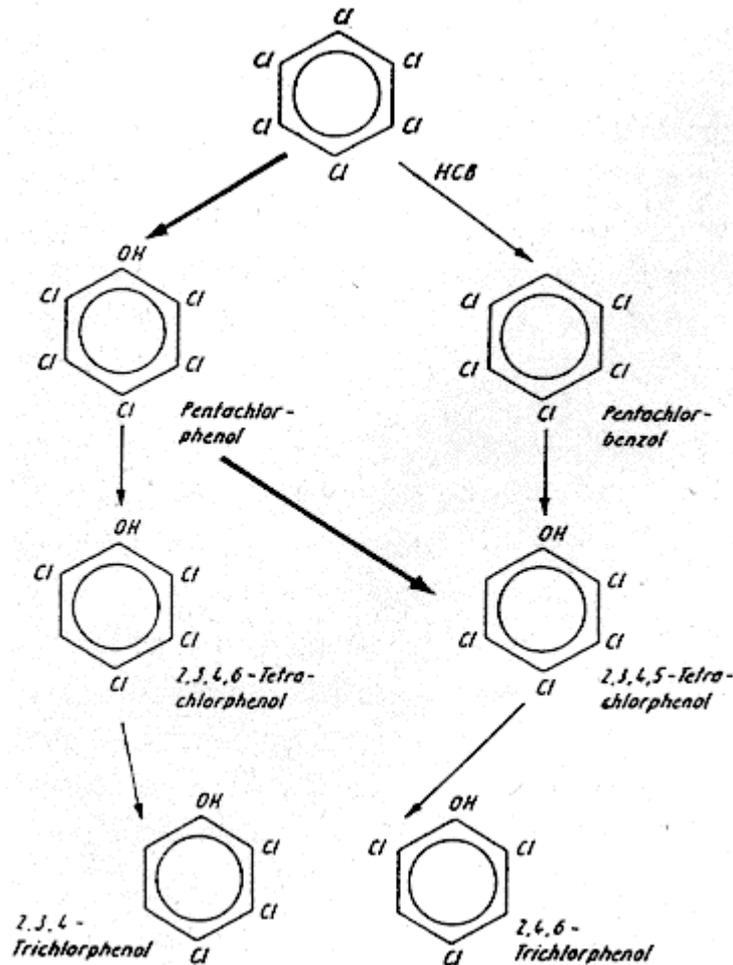


Abbildung 1: Metabolismus von HCB im Warmblüterorganismus (Heinisch, 1978)

Der Hauptabbauweg dürfte über das Pentachlorphenol und 2,3,4,5-Tetrachlorphenol zu erwarten sein, während die Route über das Pentachlorbenzol mengenmäßig nur von geringer Bedeutung ist (Heinisch, 1978).

Die wichtigsten Metaboliten in Säugetieren sind Pentachlorphenol, Tetrachlorhydrochinon und Pentachlorthiophenol. In geringen Mengen treten auch Tetrachlorbenzol, Pentachlorbenzol, 2,4,5- und 2,4,6-Trichlorphenol sowie 2,3,4,6- und 2,3,5,6-Tetrachlorphenol auf (Renner und Mücke, 1986; Anonymus, 1987).

Eine Übersicht über die im Urin von Ratten gefundenen HCB-Metaboliten gibt Tabelle 17.

**Tabelle 17: HCB-Metaboliten im Urin von Ratten (Koss et al., 1986)****Metabolite**

Pentachlorbenzol  
2,3,4,6 Tetrachlorphenol  
2,3,5-Trichlor-1,4-hydrochinon  
2,3,4,5-Tetrachlorphenol  
Pentachlorphenol  
Tetrachlorpyrocatechol  
Tetrachlor-1,4-hydrochinon  
2,3,4,5-Tetrachlorthioanisol  
Tetrachlormethoxythioanisol \*  
Pentachlorthioanisol  
1,4-Methoxy-3-methylmercapto-2,5,6-trichlorbenzol  
Tetrachlor-1,4-dithioanisol  
1-Methyl-(4-methylmercapto-trichlorphenyl)sulfoxid \*  
3,5,6-Trichlor-1,2,4-trithioanisol  
1-Methyl-(methoxy-tetrachlorphenyl)sulfoxid \*  
1-Methyl-(4-methylmercapto-trichlorphenyl)sulfon  
1-Methyl-(methoxy-tetrachlorphenyl)sulfon  
1-Methyl-(4-methylmercapto-2,3,5,6-tetrachlorphenyl)sulfoxid  
1-Methyl-(4-methylmercapto-2,3,5,6-tetrachlorphenyl)sulfon  
1-Methyl-(bis(methylmercapto)-(trichlorphenyl))sulfoxid \*  
Dimehtyl-((methylmercapto)-(trichlorphenyl))disulfoxid \*

\* Stellung der Chlorsubstituenten und methylierten Gruppen unbekannt

Die biologische Umwandlung von HCB stellt Abbildung 2 dar.

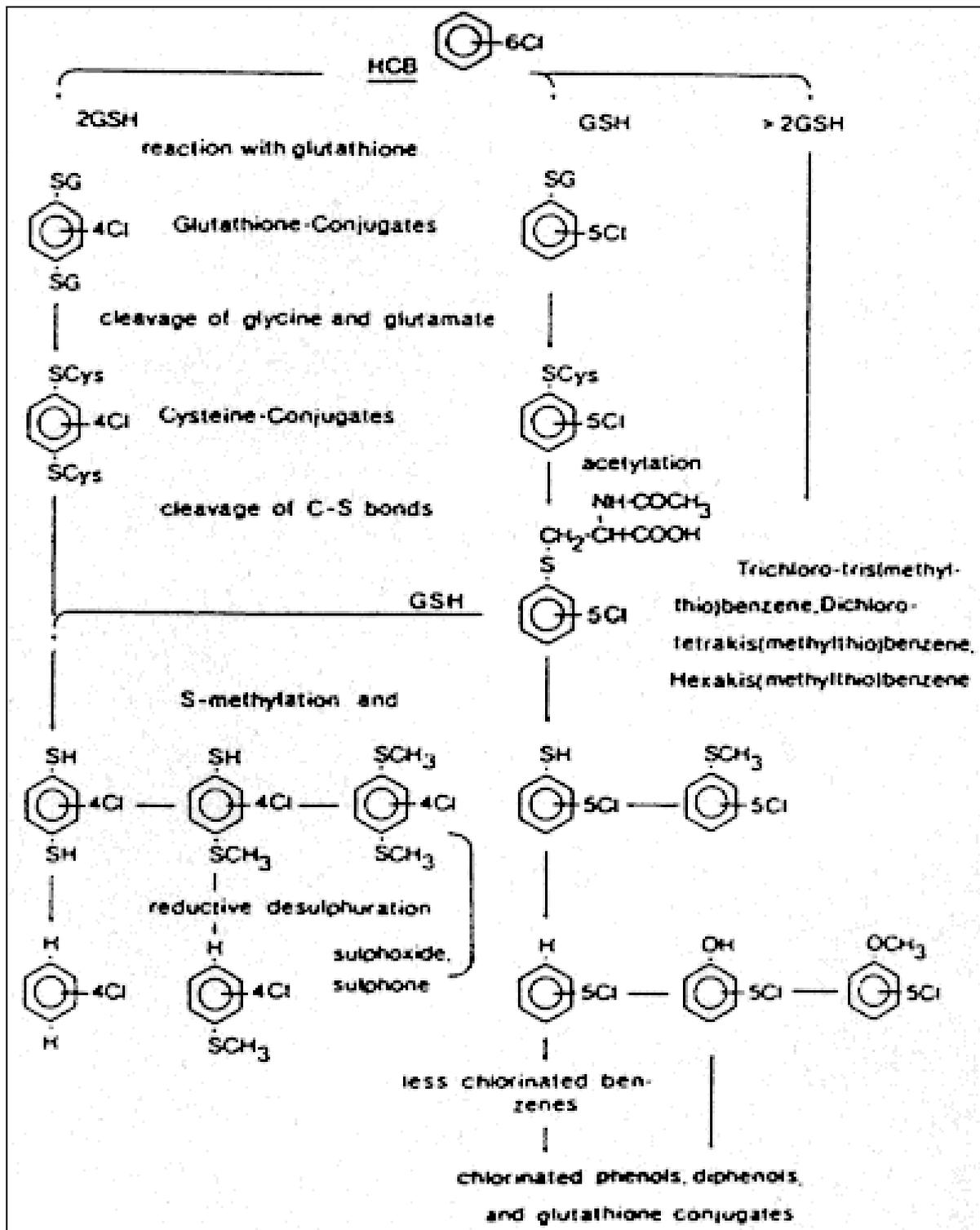


Abbildung 2: Wege der biologischen Umwandlung von HCB (Renner, 1988)

HCB reagiert zunächst mit Glutathion. Dadurch werden ein, zwei oder mehrere schwefelhaltige Reste eingeführt. Die Glutathionkonjugate werden weiter unter Abspaltung von Glycin und Glutaminsäure zu den entsprechenden Cysteinkonjugaten metabolisiert. Pentachlorphenylcystein wird im Säugetierorganismus acetyliert und ergibt die Mercaptursäure N-Acetyl-S-(pentachlorphenyl)cystein. Bei der Biotransformation dieses Acetylcysteinderivates und des

Dicysteins S,S'-(Tetrachlor-p-phenylen)dicystein spielen folgende Reaktionen im Säugetierorganismus eine Rolle (Renner et al., 1985; Renner, 1988):

- Konjugationsreaktionen, die zur Einführung weiterer schwefelhaltiger Gruppen führen
- Reduktive Spaltung von C-S-Bindungen in Cysteinderivaten und dadurch Bildung von Thiophenolen
- Methylierung von Thiophenolen zu Thioanisolen
- Demethylierung von Thioanisolen zu Thiophenolen
- Reduktive Desulfurierung von Thiophenolen und dadurch Bildung von Benzolen (Ersatz der SH-Gruppe durch H)

Muscheln (*Mytilus edulis*, *Corbicula manilensis*) metabolisieren HCB nicht (Bro-Rasmussen, 1986; Dobson und Howe, 1986), scheiden es aber relativ schnell in unkontaminiertem Wasser wieder aus. So können nach 10 Tagen 90 % der aufgenommenen HCB-Menge eliminiert werden, möglicherweise über die Ausscheidung lipidhaltiger Verbindungen (Bro-Rasmussen, 1986).

Die Halbwertszeit für die Elimination in Ratten beträgt ca. 60 Tage. Schnellere Eliminationen werden von Vögeln bei der Eiablage und von Säugetieren in der lactierenden Phase berichtet. Für Bakterien wird die Halbwertszeit auf 1,0-5,3 Jahre geschätzt (Bro-Rasmussen, 1986). Müller et al. (1986) schätzen die Halbwertszeiten von HCB in Ratten auf 3-4 Monate, in Rhesusaffen auf 2,5-3 Jahre.

In Fischen beträgt die Halbwertszeit mindestens 7 Monate (Greve, 1986).

## 5.2 Biologische Anreicherung

Unter **biologischer Anreicherung** (auch **Bioakkumulation**) versteht man die Fähigkeit von Organismen, Substanzen im eigenen Organismus über die Konzentration hinaus, in der diese Substanz in der Umgebung vorliegt, anzureichern, bzw. den Anreicherungsprozess und den damit verbundenen Effekt selbst. Die Bioakkumulation umfasst die *Biokonzentration*, bei der die Substanzen über Haut, Kieme oder Lunge von einzelnen Organismen direkt aus dem umgebenden Medium aufgenommen werden. Die *Biomagnifikation* bezeichnet die Anreicherung einer Substanz in einem Organismus über die Nahrung und die Nahrungskette auf höhere trophische Ebenen. Als *Biosorption* bezeichnet man alle Mechanismen, die zu einer passiven Anreicherung an äußeren Zellstrukturen führen, wie verschiedene Arten der chemischen Bindung, Präzipitation oder Kristallisation. Der Quotient aus der Konzentration bzw. dem Massenanteil eines angereicherten Stoffes im Organismus oder einem seiner Teile (Organe, Gewebe) und der Konzentration bzw. dem Massenanteil in der Umgebung wird als Bioakkumulationsfaktor oder Biokonzentrationsfaktor (BCF) bezeichnet. Für die Höhe der Bioakkumulation ist entscheidend, mit welchen Raten die Substanz aufgenommen bzw. abgebaut und/oder ausgeschieden wird. Der Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen Wasser und 1-Oktanol ( $K_{ow}$ ) kann außer zur Ermittlung des Lipophilie-Grades auch zur Abschätzung der erwartenden Bioakkumulation der Verbindung dienen (Römpp, 1993).

HCB ist eine unpolare Verbindung, die zum einen aufgrund ihrer Molekülstruktur und der damit verbundenen Eigenschaften (geringe Wasserlöslichkeit, hoher Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  von 339 000) und zum anderen durch die hohe chemische Persi-

stanz im Fettgewebe gespeichert und in der Nahrungskette angereichert wird (Fränkle et al., 1982; Bro-Rasmussen, 1986).

Der Konzentrationsfaktor von Blut zu Fett (HCB-Konzentration im Fett/HCB-Konzentration im Blut) wurde im Menschen mit 320 berechnet, was die Lipophilie der Verbindung bestätigt (Greve, 1986).

HCB ist im menschlichen Fettgewebe zu ca. 1 mg/kg gespeichert. Wegen seiner geringen Abbaurate erscheint die im Ernährungsbericht von 1980 angegebene tägliche Zufuhr von 3-4 µg HCB mit der Nahrung ausreichend, um die beobachteten Konzentrationen als ein nach wenigen Jahren erreichtes Gleichgewicht zwischen Zufuhr und Metabolisierung zu erklären (Fischer, 1987).

Untersuchungen an Tieren und Menschen bestätigen die Akkumulation von HCB in der Nahrungskette. HCB wurde in Pflanzen, Tieren, Milch und Milchprodukten, im Fettgewebe, im Blut und in der Muttermilch des Menschen nachgewiesen (vgl. Tabelle 14).

Folgende Biokonzentrationsfaktoren, in Norwegen gefunden, verdeutlichen das hohe Bioakkumulationspotential von HCB (Bro-Rasmussen, 1986):

Algen	250	-	1000
Muscheln	4000	-	10000
Krebse	12000	-	47000
Anneliden (Ringelwürmer)	15000	-	90000
Seemöveneier	4000	-	140000

Daten zur Biokonzentration von HCB in verschiedenen Spezies sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18: Biokonzentration von HCB (Dobson und Howe, 1986)

Organismus	Geschl.	Organ a	Fließ- gleichge- wicht/ statisch	Temp. (°C)	Dauer (Tage)	Exposition (µg/l)	Kon- zentra- tions- faktor (BCF) b
Algen (Oedogonium car- diacum)		GK	Fließ- gleichge- wicht		31	1,7	900
Wasserfloh (Daphnia magna)		GK	statisch	30	3	0,85	236
Moskitolarve (Culex quinquifascia- tus)		GK	statisch	30	3	0,85	16
Moskitofisch (Gambusia affinis)		GK	statisch	30	3	0,85	93
Flußkrebis (Procambarus clarki)	männl.	GK			10	74,9 d	1200
	weibl.	GK			10	29,08 e	1729
Schnecke (Hellsoma sp.)		GK			30	0,03	1360
Channel catfish (Wels) (Ictalurus punctatus)		GK			8	0,03	6160
Regenbogenforelle (Salmo gairdneri)		GK	Fließ- gleichge- wicht	15	57	780	635 (445- 910)
Broiler chicken (Huhn) (Gallus gallus)	weibl.	GK		20-30	42	0,005- 0,083 (Nahrung)	11
Weizen (Graminae sp.)		Embryo			126	40 f	0,241

<sup>a</sup> GK: gesamter Körper

<sup>b</sup> BCF: Konzentration im Organismus/Konzentration im Medium

<sup>c</sup> <sup>14</sup>C-markiertes HCB

<sup>d</sup> Wasser

<sup>e</sup> Schlamm

<sup>f</sup> Wert in µg/kg Boden

Terrestrische Pflanzen können HCB aus dem Boden aufnehmen (vgl. Kapitel 5.1.). Kłoskowski et al. (1981) stellten für Gerstenpflanzen eine HCB-Akkumulation mit Faktor 1,9 (Radioaktivität in Pflanzen (Frischgew.)/Radioaktivität im Boden (Trockengew.)) fest. Scheunert et al. (1983) fanden für ganze Weizenpflanzen keine Akkumulation von HCB aus dem Boden. Betrachteten sie hingegen nur die Wurzeln, so konnten sie einen Bioakkumulationsfaktor von 2,6 beobachten.

Aquatische Pflanzen verhalten sich variabel. Je nach Vorkommen (auf dem Grund oder im freien Wasser schwimmend) wurden Biokonzentrationsfaktoren von 66 - 13 093 gemessen (Dobson und Howe, 1986).

Regenwürmer nehmen HCB aus Boden und Wasser auf. Die asiatische Venusmuschel zeigt eine schnelle Akkumulation von HCB mit einem Faktor von 30 000 (Dobson und Howe, 1986).

Folgende Angaben sind ein Auszug aus Rippen (1994) zur Biokonzentration und -magnifikation (erweitert um BCF-Werte aus Isensee et al., 1976 und Greve, 1986):

**Biokonzentrationsfaktor (BCF):**

Forelle	7880 ± 350; 12 000 (bis 119 d; 0,1 ng/l); 20 000 (bis 105 d; 8,0 ng/l)
Forelle (Muskel)	7760
Forelle (Fett)	144 000
Fisch	8600 (Fließwassertest)
Elritze	18500 (Fließwassertest)
Daphnia	200-1130
Killifish	375
Wels	6000-16000
Guppies (Fett)	290 000
Regenwurm (Fett)	370-620 (116 h, stationärer Test)

**Angaben zur Biomagnifikation:**

Fisch (Gambusia)	247 fach
Fisch (Goldorfe)	1200 fach (3 Tage, stationärer Test)
Schnecke (Physe)	1250 fach
Ratte	9-14 fach
Futter _ Kuhmilch (Fett)	10,8 fach

**Aufnahme durch Pflanzen:**

Alge (Oedogonium)	520 fach im Modellökosystem
Alge (Chlorella fusca)	120 000 fach, 24 800 fach (24 h, stationärer Test)
Möhren	14 µg/kg (120 d, bei 44 µg/kg Erde)
Kresse	15 fach (10 d), 5,5 (31 d), 2,6 (77 d)

## 5.3 Toxizität

### 5.3.1 Akute Toxizität

HCB besitzt eine relativ niedrige akute Toxizität (Fränzle et al., 1982). HCB ist gering hautreizend und nicht augenreizend (Strik, 1986).

Eine Zusammenfassung von Daten zur akuten Toxizität des HCB zeigt Tabelle 19. Die in der Tabelle angegebenen Werten werden im folgenden erleutert.

**Aquatische Organismen:**

Die geringe Wasserlöslichkeit von HCB erschwert die Bestimmung seiner Toxizität für aquatische Organismen. Mortalitätskonzentrationen für Fische liegen (sofern sie überhaupt bestimmbar sind) weit über der Löslichkeit von HCB (Dobson und Howe, 1986).

Angegeben werden die Mortalitätskonzentrationen für Fische als LC-Werte ("Lethal Concentration fifty"). Die Konzentration, bei der 50 % der Tiere innerhalb einer bestimmten Zeit (meißt 48, 72 oder 96 Stunden) sterben, wird mit LC<sub>50</sub> bezeichnet. Die LC<sub>0</sub> ist die höchste getestete Konzentration, bei der alle Fische überleben und die LC<sub>100</sub> ist die niedrigste Konzentration, bei der alle Fische sterben (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1994).

Die akute Toxizität an Wasserflöhen (Daphnia) wird durch die Untersuchung der Schwimmfähigkeit festgestellt. Die Konzentration, bei der nach 24 Stunden Exposition abgeschätzt 50 % der Daphnien immobilisiert werden, wird als EC<sub>50</sub> bezeichnet. Entsprechend ist die EC<sub>0</sub> die höchste getestete Konzentration, bei der noch keine Einschränkung der Schwimmfähigkeit erfolgte. Die EC<sub>100</sub> ist die niedrigste getestete Konzentration, bei der alle eingesetzten Wasserflöhe schwimmunfähig sind (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1994).

**Tabelle 19: Daten zur akuten Toxizität von HCB**

Organismus	Wert	HCB-Konzentration	Zitat
Daphnia	EC <sub>100</sub> (Schwimmfähigkeit, 24 h)	>0,008, >0,025 mg/l	b
	EC <sub>50</sub> (Beweglichkeit)	>0,03 mg/l	a
	EC <sub>50</sub> (Fruchtbarkeit, 14 d)	0,016 mg/l	a
	EC <sub>50</sub> (Schwimmfähigkeit, 24 h)	>0,008, >0,025 mg/l	b
	EC <sub>0</sub> (Schwimmfähigkeit, 24 h)	>0,008-0,025 mg/l	b
Süßwasserfische	LC <sub>50</sub>	0,05-0,2 mg/l/96 h	c,d
Zebrabärbling	LC <sub>0</sub> (24 h)	>0,007 mg/l	b
	LC <sub>50</sub> (48 h, stat.)	>0,006-¼1500 mg/l	b
Ringfasan (10 d alt)	LC <sub>50</sub>	617 mg/kg Futter	a
Stockentenküken	LD <sub>30</sub>	5000 mg/kg Futter	a
Japanische Wachteln	LD <sub>100</sub> (70 d)	100 mg/kg Futter	a
Regenwurm	LC <sub>50</sub> (48 h)	>1000 mg/kg T <sub>S</sub>	b
Wühlmäuse	LC <sub>50</sub>	1050-3550 mg/kg Futter	
Maus	LD <sub>50</sub> (oral)	4000 mg/kg	f
Ratte	LD <sub>50</sub> (oral)	>10 000 mg/kg	b,e
		3500 mg/kg	c,f,g
	LD <sub>50</sub> (dermal)	>2000 bis >6810 mg/kg	e
		>6800 mg/kg	b
Kaninchen	LD <sub>50</sub> (subcutan)	>2500 mg/kg	h
	LD <sub>50</sub> (oral)	2600 mg/kg	f
	LD <sub>50</sub> (dermal)	>2000 mg/kg	h
Katze	LD <sub>50</sub> (oral)	1700 mg/kg	f
Mikroorganismen	EC <sub>0</sub>	>0,2 mg/l	b
Serratia liquefaciens	EC <sub>0</sub> (1 h)	300 mg/l	b
Pseudomonas aeruginosa	EC <sub>0</sub> (1 h)	500 mg/l	b
Mensch	LD <sub>Lo</sub> (oral)	500 mg/kg	c

Quellen:

a) Dobson und Howe, 1986; b) Rippen, 1994; c) Witte et al., 1988; d) Anonymus, 1987; e) Oldiges, 1983; f) Leoni und D'Arca, 1976; g) Fränzele et al., 1982; h) Strik, 1986

### Terrestrische Organismen:

Bei Tieren äußern sich HCB-Intoxikationen in Koordinationsstörungen, Zittern, Krämpfen, Lähmung, Schwäche und pathologischen Veränderungen von Organen (Krewski et al., 1986; Strik, 1986).

Bei Versuchstieren werden tödliche Dosen als LD-Werte angegeben. Die LD<sub>50</sub> ("Lethal Dose fifty") ist nach Definition im Chemikaliengesetz die "mittlere tödliche Menge eines Stoffes oder einer Zubereitung, die nach Verbringen in den Magen oder auf die Haut von Versuchstieren derselben Art von deren Körper aufgenommen wird und die Hälfte der Versuchstiere tötet; sie wird ausgedrückt in Milligramm pro Kilogramm Körpergewicht" (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1994).

Die akute orale LD<sub>50</sub> bewegt sich für verschiedene Spezies zwischen >1000 und >10 000 mg/kg Körpergewicht (Strik, 1986).

Die Wirkung von HCB, welches mit dem Futter aufgenommen wird, ist für Ratten und Wachteln in Abbildung 3 dargestellt (Bro-Rasmussen, 1986).

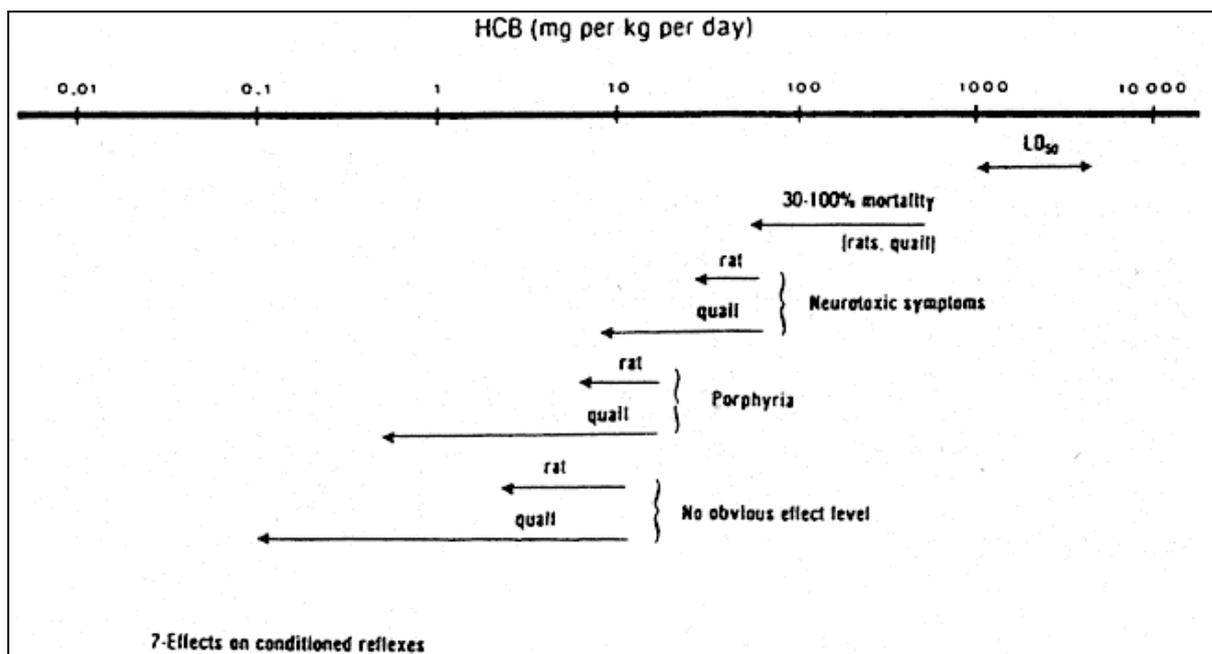


Abbildung 3: HCB-Wirkungen auf Ratten und Wachteln in Abhängigkeit von der Dosis im Futter (LD<sub>50</sub>, Medianwerte) (Bro-Rasmussen, 1986)

### Pflanzen:

Sowohl über aquatische als auch über terrestrische Pflanzen liegen keine Toxizitätsdaten vor (Dobson und Howe, 1986).

### Mikroorganismen:

Bei Algen können die Sauerstoffentwicklung und das Zellwachstum gehemmt werden (Rippen, 1994).

HCB schränkt das Wachstum von Hefen (aber nicht deren Zellteilung) bei Konzentrationen von 400 mg/l ein. Die CO<sub>2</sub>-Produktion von Forstböden wurde durch HCB-Behandlung signifikant erniedrigt (Dobson und Howe, 1986; Bro-Rasmussen, 1986).

### **Mensch:**

Zahlenangaben können nur einen ungefähren Anhalt bieten, da es sich häufig um Einzelfälle wie z.B. Unfälle handelt.

Die Vergiftung von 3000-4000 Menschen im Osten der Türkei durch den Verzehr HCB-behandelten Saatgutes führte zu HCB-induzierter Porphyrie (Hämsynthesestörung). Folgende Befunde wurden registriert:

- erhöhte Lichtempfindlichkeit
- Hirsutismus
- Hyperpigmentierung
- Porphyrinurie
- Koliken
- starke Schwächung
- Blasen- und Pustelbildung auf der Haut, besonders an sonnenexponierten Stellen
- Vergrößerung der Leber in ca. 35 % der Fälle
- Gewichtsverlust
- in einigen Fällen Knochenschwund
- Schilddrüsenvergrößerung in etwa 30 % der Fälle, ohne Anzeichen einer Hyperfunktion
- Vergrößerung der Lymphknoten

Die HCB-Aufnahme lag bei bis zu 200 mg/Tag und Person. Die Mortalität betrug ca. 10 %. Kinder, deren Mütter HCB auf diese Weise aufgenommen hatten, wurden über Placenta und Muttermilch mit HCB vergiftet und starben meist innerhalb von 2 Jahren (Heinisch, 1978; Peters et al., 1986).

Witte et al. (1988) geben als niedrigste bisher bekanntgewordene Dosis, die einen Menschen tötete (LD<sub>Lo</sub>), 500 mg/kg an.

### 5.3.2 Chronische Toxizität

Eine Zusammenfassung von Studien über chronische und subchronische Effekte des HCB ist in Tabelle 20 dargestellt.

**Tabelle 20: Studien über subchronische und chronische Effekte von HCB an Tieren (Kociba, 1986)**

Spezies	Art der Untersuchung	Dosis	Reaktion
Chales River Ratten (männl. u. weibl.)	HCB-Einnahme mit der Nahrung, 15 Wochen, 33 Wochen Nachbehandlung	32,8,2 mg/kg/d	Dosenabhängige Veränderung (Leber) (Elektronenmikroskop)
Wistar Ratten (weibl.)	HCB-Zufuhr über Magensonde, 203 Tage, 2 x wöchentlich	0,5 mg/kg/d	keine Effekte
		32,8,2 mg/kg	Dosenabhängige ultrastrukturelle Veränderungen in den Hepatozyten (Elektronenmikroskop)
Sprague-Dawley Ratten (männl. u. weibl.)	HCB-Einnahme mit der Nahrung ,bis zu 1 Jahr	0,5 mg/kg	Keine ultrastrukturellen Veränderungen
		25, 10, 5 ppm (Nahrung)	Dosisabhängige ultrastrukturelle Veränderungen in den Hepatozyten
Schwein	13 Wochen HCB-Einnahme mit der Nahrung	1 ppm( Nahrung)	Keine ultrastrukturellen Veränderungen
		50, 5,0 mg/kg/d	Dosenabhängige Veränderung (Leber)
Schwein	13 Wochen HCB-Einnahme mit der Nahrung	0,5 mg/kg/d	zweifelhafte Veränderungen
		0,05 mg/kg/d	keine Veränderungen
		100ppm (Nahrg.)	leichte Effekte (Leber)
Hund (Beagle) (männl. u. weibl.)	HCB-Einnahme in Gelatinekapseln, 1 Jahr	10 ppm (Nahrg.)	zweifelhafte Veränderungen
		1 ppm (Nahrung)	keine Effekte
		1000mg/Hund/d = 100 mg/kg/d	Dosenabhängige Toxizität
Rhesusaffe (männl. u. weibl.)	HCB-Einnahme mit der Nahrung, 18 Monate	100 mg/Hund/d = 10 mg/kg/d	Dosenabhängige Toxizität
		10 mg/Hund/d = 1 mg/kg/d	Keine schädlichen systemischen Effekte
Rhesus Affe (weibl.)	HCB-Zufuhr über Magensonde, 60 Tage	1 ppm (Nahrung) = 0,033 mg/kg/d	Keine schädlichen systemischen Effekte
		128, 64, 32 mg/kg/d	Dosenabhängige Toxizität an mehreren Organsysteme

Arnold et al. (1986) fanden in ihren Untersuchungen Herz- und Lebervergrößerungen bei Ratten. Sie konnten keine Auswirkungen auf die Fruchtbarkeit beobachten, dagegen aber eine signifikante Reduktion der Lebensfähigkeit der Nachkommen.

Rippen (1994) gibt Leberschädigung und neurotische Symptome bei der Ratte und Hautkrankheit (Porphyrie) und neurotoxische Symptome bei Langzeitwirkung auf den Menschen (50-200 mg oral täglich) an.

### **5.3.3 Mutagenität**

HCB ist vermutlich nicht mutagen (Brusick, 1986; Gorski et al., 1986; Rippen, 1994). Allerdings wird in einem Tabellenwerk (Umweltbundesamt, 1993) von zwei positiven Studien zur Gentoxizität mit Salmonella und Hefe und von möglichen mutagenen Aktivitäten von HCB-Metaboliten berichtet.

### **5.3.4 Kanzerogenität**

HCB ist kanzerogen bei Maus, Hamster und Ratten (Cabral und Shubik, 1986; Fischer, 1987; Witte et al., 1988; Rippen, 1994). Die orale Verabreichung von HCB führte bei allen Spezies zu Lebertumoren. Bei den Hamstern traten zusätzlich Schilddrüsentumore und bei den Ratten Dickdarntumore auf.

Onkogene Wirkung wurde bei Maus, Hamster und Ratte beobachtet (Kociba, 1986; Ertürk et al., 1986).

Obwohl keine epidemiologischen Beweise für die Humankanzerogenität von HCB vorliegen, muß bei vorsichtiger Deutung der Tierversuche davon ausgegangen werden (Fischer, 1987). In den USA wurde HCB wegen karzinogener Wirkungen am Menschen in die "List of Hazardous Substances under the Clean Water Act" aufgenommen (Rippen, 1994). Die EPA stuft das krebserzeugende Potential von HCB mit "ausreichende Hinweise auf Krebserzeugung bei Versuchstieren mit inadäquaten Hinweisen hinsichtlich der Krebserzeugung beim Menschen" ein (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1994).

HCB ist ein Tumor-Promotor (Rippen, 1994).

### **5.3.5 Teratogenität und Reproduktionstoxizität**

Über die Teratogenität von HCB gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen. In einigen Studien an Ratten und Kaninchen hat sich HCB als nicht teratogen erwiesen (Kociba, 1986). Dagegen wird an anderer Stelle über teratogene Wirkung bei Ratte und Maus berichtet (Witte et al., 1988; Rippen, 1994). Hier wird auf Fetotoxizität, höhere Sterblichkeit der Nachkommen und Schäden während der Kindesentwicklung nach der Geburt hingewiesen.

Vergrößerte und fehlentwickelte Nieren konnten bei Mäusen von HCB-exponierten Muttertieren sowohl prä- als auch postnatal nachgewiesen werden (Andrews und Courtney, 1986).

### **5.3.6 Wirkungen auf das Immunsystem**

Bei Rhesusaffen wurde eine HCB-Anreicherung in den Lymphknoten festgestellt. Immunologische Studien zeigen eine Korrelation zwischen der Anwesenheit von HCB in den lymphoretikulären Organen und einer Beeinträchtigung des Immunsystems. In Mäusen, die mit HCB-

haltigem Futter gefüttert wurden, konnte eine signifikant erniedrigte Antikörperproduktion und ein geringerer Immunglobulin A-Gehalt im Serum gefunden werden. Auch bei Rhesusaffen, Ratten und Hunden konnten immunotoxische Wirkungen des HCB nachgewiesen werden (Müller et al., 1986; Vos, 1986).

## 6. Analytik

### 6.1 Probenvorbereitung

Neben verschiedenen Extraktionsverfahren ist unter Umständen eine zusätzliche Reinigung der Extrakte an Florisil, Celite,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Kieselgel bzw. durch Gelpermeationschromatographie erforderlich (Solomon, 1979; Kampe, 1987; Rippen, 1994).

Die Extraktionsverfahren sind zum Teil zeitsparend vereinfacht oder automatisiert worden (Solomon, 1979; Head und Burse, 1987; Rippen, 1988).

Verluste bei der Aufbereitung von Umweltproben können durch die relativ hohe Volatilität des HCB entstehen (Solomon, 1979).

Desweiteren zeigten van der Valk und Dao (1988), daß HCB durch alkalische Verseifung während der Probenvorbereitung verloren gehen kann.

#### **Luft:**

Sind Proben aus der Luft zu untersuchen, so ist eine Anreicherung an Adsorbiermaterialien mit anschließender thermischer Desorption zu empfehlen (EPA, 1985a; Rippen, 1994).

#### **Wasser:**

Aus Wasser kann man den DOC (dissolved organic carbon) nach anfänglicher Filtration über Adsorption an Adsorbiermaterialien (Polyurethan, XAD-2) anreichern. Aus den Harzen können die nachzuweisenden Stoffe durch Extraktion gewonnen werden. Diese Methode ermöglicht es, die Nachweisgrenze durch Anreicherung aus großen Probevolumina stark herabzusetzen (in der Studie auf  $<0,5 \text{ pg/l}$ ) (Grimalt et al., 1988).

Neben diesen aufwendigeren Methoden kann HCB auch einfach aus Wasser extrahiert werden, beispielsweise mit n-Hexan. Eine Reinigung über Kieselgel ist unter Umständen zweckmäßig (Breitung, 1988; Packebusch, 1988; Hutzinger et al., 1988).

#### **Boden, Sediment:**

Waliszewski und Szymczynski (1985) beschreiben eine kostengünstige und genaue Methode um HCB aus Bodenproben nachzuweisen. Sie extrahierten luftgetrockneten Boden mit einem Acetonitril-Essigsäure-Wasser-Gemisch (3:1:1), schüttelten die vereinigten Extrakte nach Wasserzugabe mit Petrolether aus, engten ein und reinigten den Extrakt in weiteren Schritten.

Dagegen benutzte Kampe (1987) nicht getrockneten Boden und ein Aceton-Hexan-Gemisch (1:1) zur Extraktion. Er reinigte den Extrakt nach einigen Zwischenschritten über eine Kieselgelsäule.

Onuska und Terry (1985) verglichen die Wiederfindungen chlorierter Benzole aus Sediment nach verschiedenen Extraktionsmethoden. Für HCB fanden sie die höchste Wiederfindungs-

rate (90 %) bei Dampfdestillation. Ihr folgten die Soxhlet-Extraktion mit 82 % und die Ultraschall-Extraktion mit 60 %.

Eine HPLC-Methode zur Isolierung von HCB aus Sediment- und Gewebeproben beschreiben Krahn et al. (1988). Das Sediment wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die Flüssigkeit abzentrifugiert, dekantiert und eingeeengt. Um störende Partikel abzutrennen, wurde der Extrakt durch Sand gefiltert. Nach weiterer Einengung wurden einzelne Stoffgruppen mittels HPLC abgetrennt und am GC identifiziert.

Auf eine Extraktion aus luftgetrocknetem Boden sollte verzichtet werden, da HCB einen hohen Dampfdruck besitzt und schon die Trocknung des Bodens zu hohen Verlusten führt (Breitung, 1988; Packebusch, 1988; Hutzinger et al., 1988).

## 6.2 Nachweis

Für die Bestimmung von HCB ist die Gaschromatographie die bevorzugte Methode, vor allem, wenn die Detektion über einen Elektroneneinfangdetektor erfolgt (EPA, 1985; Waliszewski und Szymczynski, 1985; Onuska und Terry, 1985; Eder et al., 1987; Grimalt et al., 1988; Krahn et al., 1988). Bei geeigneter Probenvorbereitung liegt die Nachweisgrenze weit unter dem ppb-Bereich (Rippen, 1994). Auch die Verwendung von GC-MS (Massenspektrometer) wird berichtet (Schulte und Acker, 1980; Hutzinger et al., 1988).

## 7. Abiotischer Abbau

### 7.1 Hydrolyse

Der hydrolytische Abbau von HCB unter Umweltbedingungen wird als vernachlässigbar klein angesehen (EPA, 1979).

Obwohl die Halogensubstituenten des HCB den Benzolring aktivieren und ihn für nucleophile Angriffe (z.B. mit Hydroxidionen) zugänglicher machen, zeigt HCB doch extreme Stabilität gegenüber solchen Reaktionen (EPA, 1979).

Die Molekülstruktur des HCB kann chemisch nur schwer verändert werden. Die Bindungsenergien für aromatische C-Cl-Bindungen liegen bei ca. 95 kcal/mol; daher sind solche Bindungen nicht sehr anfällig gegenüber Hydrolyse bei Temperaturen unter 150-200°C (Mill und Haag, 1986).

Leoni und D'Arca (1976) beschreiben HCB als bei Raumtemperatur chemisch inert; erst ab 130-200°C reagiert HCB mit Laugen unter Bildung des entsprechenden Pentachlorphenolats.

Auch bei pH 3, pH 7 und pH 9 (25°C) ist HCB stabil gegenüber Hydrolyse (Schmitt-Bleek et al., 1982; Lahaniatis, 1983).

Bei alkalischer Verseifung des HCB in alkoholischer Lösung (90°C) konnten van der Valk und Dao (1988) Pentachlorbenzol und Pentachlorethoxybenzol als Abbauprodukte des HCB nachweisen. In Gegenwart von Klärschlamm fanden sie in Spuren als weiteres Produkt das Tetrachlordiethoxybenzol. Die Autoren rechnen daher mit einer die Substitution katalysierenden Wirkung der Klärschlammartikel.

### 7.2 Oxidation

HCB ist sehr stabil gegenüber Oxidationsreaktionen (EPA, 1979; Mill und Haag, 1986). Es zeigt keine bzw. eine vernachlässigbare Reaktion mit O<sub>3</sub> (Luft) und OOH-Radikalen (Wasser) (Rippen, 1994). Unter Umweltbedingungen ist daher nicht mit einer Oxidation des HCB zu rechnen.

Sugimoto et al. (1987) berichten von raschen Oxygenierungen des HCB mit Peroxidionen (O<sub>2</sub><sup>\*-</sup>) in Dimethylformamid, Acetonitril oder Dimethylsulfoxid. Die offensichtlich erste Reaktion ist die nucleophile Addition des O<sub>2</sub><sup>\*-</sup> (Abbildung 4).

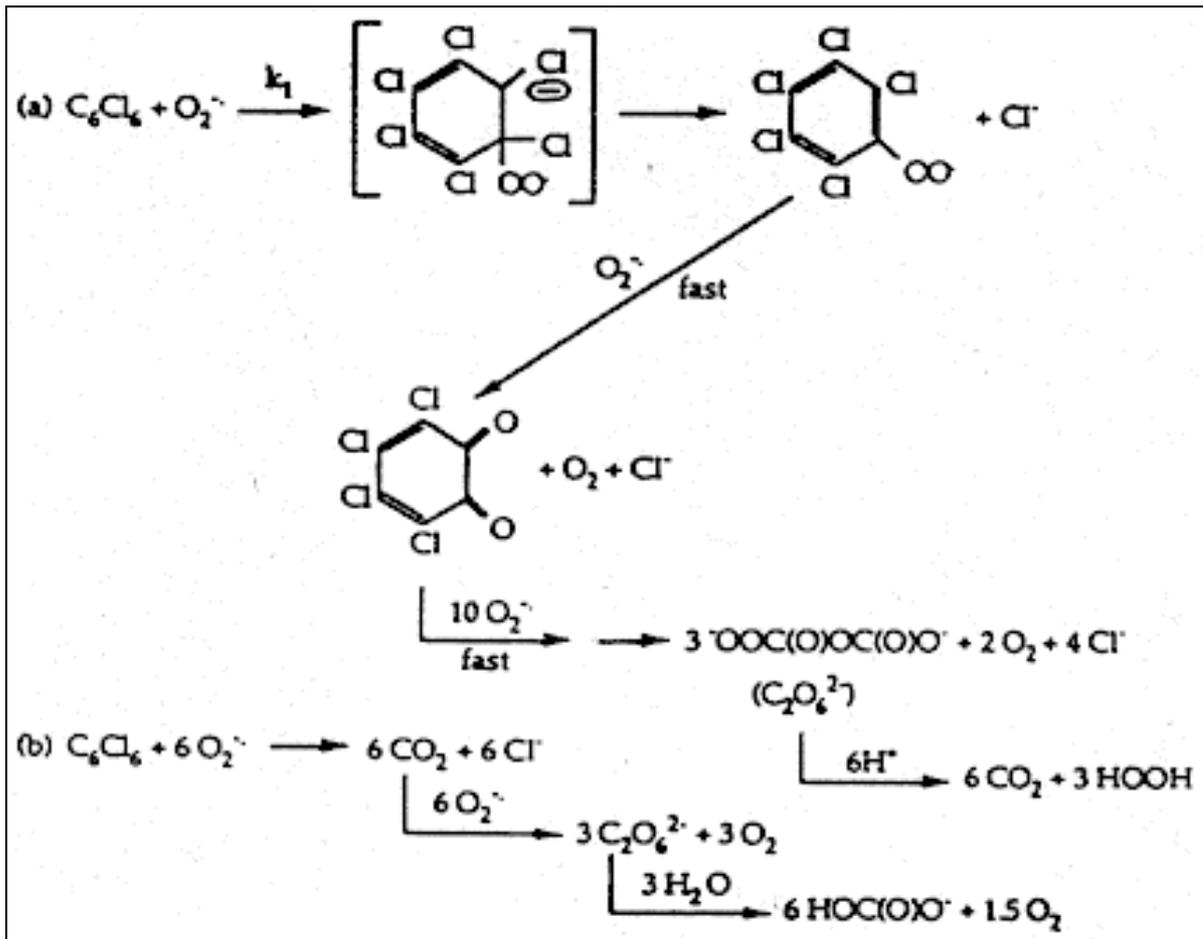


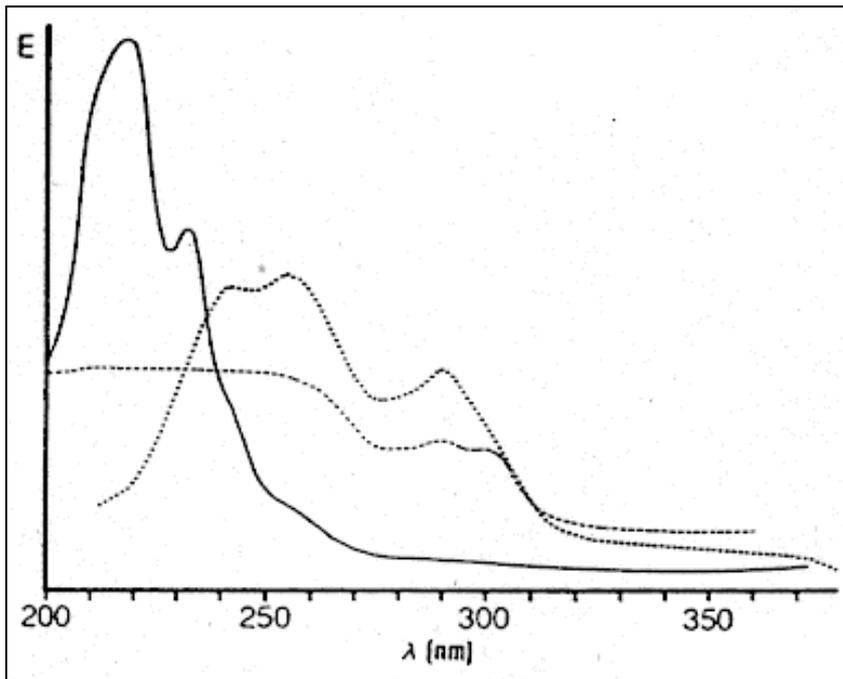
Abbildung 4: Oxygenierung des HCB (Sugimoto et al., 1987)

Eine anschließende Chloridabspaltung führt zu einem Benzoperoxy-Radikal, welches durch ein zweites  $\text{O}_2^{\bullet -}$  zu einem Peroxo-Nucleophil reduziert wird; letzteres kann wiederum das benachbarte Kohlenstoffatom angreifen und unter Abspaltung eines weiteren Chlorids wird das Ortho-Chinon gebildet. Dieses reagiert mit weiteren  $\text{O}_2^{\bullet -}$  zu Peroxydicarbonat- ( $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ ) und Chloridionen. Die  $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ -Ionen werden durch Wasser zu  $\text{HOC(O)O}^-$  und Sauerstoff hydrolysiert. Abbildung 4 zeigt lediglich einen möglichen Reaktionsmechanismus, da die Zwischenschritte spekulativ sind und nicht durch den Nachweis der Zwischenprodukte belegt sind.

## 7.3 Photoabbau

Der direkte Photoabbau chlorierter Aromaten ist abhängig von der Wellenlänge. In Lösungsmitteln, die als Protonendonatoren fungieren ist die reduktive Dechlorierung die überwiegende Reaktion (Plimmer und Klingebiel, 1976; Koshioka et al., 1987).

Die UV-Spektren von HCB in n-Hexanlösung, als Feststoff auf Glas sowie adsorbiert auf Silikagel sind in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5: UV-Spektren von HCB in n-Hexanlösung (durchgezogene Linie), als Feststoff auf Glas (gestrichelt) sowie adsorbiert auf Silikagel (gepunktet) (Mansour et al., 1986)**

Die Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max}$ ) von HCB im UV-Bereich liegen bei 291 und 301 nm (keine Angaben über Lösungsmittel oder Aggregatzustand) (EPA, 1985).

Die molaren Extinktionen ( $\epsilon$ ) von HCB in Dichlormethan sind (Rippen, 1994):

$$\epsilon (300 \text{ nm}) = 230 \text{ l}/(\text{mol} * \text{cm})$$

$$\epsilon (320 \text{ nm}) = 23 \text{ l}/(\text{mol} * \text{cm})$$

In destilliertem Wasser wurden folgende Werte gemessen (Hutzinger et al., 1988):

$$\epsilon (300 \text{ nm}) = 63,38 \text{ l}/(\text{mol} * \text{cm})$$

$$\text{Quantenausbeute } \varnothing = 3,14 * 10^{-4} \text{ Moleküle/Photon}$$

Hutzinger et al. (1988) setzten den photochemischen Abbau von HCB aufgrund eines Absorptionsspektrums in Ethanol mit einer Quantenausbeute  $\varnothing = 5,15 * 10^{-4}$  Moleküle/Photon fest, was für den Monat Mai in einer Geschwindigkeitskonstanten von  $1 * 10^{-6}$  pro Stunde resultierte. Zum Vergleich erhielten Mill und Haag (1986) eine durchschnittliche Quantenausbeute für die Photolyse von HCB in Hexan und in Acetonil-Wasser (1:4) von  $67 * 10^{-4} \pm 13 * 10^{-4}$  Moleküle/Photon.

Plimmer und Klingebiel (1976) bestrahlten kristallines HCB, an Silikagel adsorbiertes, in Methanol suspendiertes sowie in Hexan gelöstes HCB mit UV- und Sonnenlicht. Der Abbau des kristallinen als auch des adsorbierten Materials unter Sonnenlicht verlief extrem langsam; es konnten keine Abbauprodukte nachgewiesen werden. Diese Reaktionen waren durch Zugabe von Diphenylamin sensibilisierbar, wogegen Benzophenon keinen signifikanten Effekt hatte. Schnelle Photolyse erfolgte in Methanol bzw. Hexan bei Wellenlängen oberhalb 260

bzw. 220 nm; die aus der reduktiven Dechlorierung zu erwartenden Abbauprodukte (Pentachlorbenzol und Tetrachlorbenzol) traten auf. Allerdings konnten noch zwei weitere Photolyseprodukte identifiziert werden, die nicht auf reduktive Dechlorierung zurückzuführen waren. In Methanol waren geringe Mengen an Pentachlorbenzylalkohol und Spuren eines weiteren Produkts, wahrscheinlich Tetrachlordi(hydroxymethyl)benzol, nachzuweisen. Der Photoabau von HCB in Methanol ist in Abbildung 6 dargestellt.

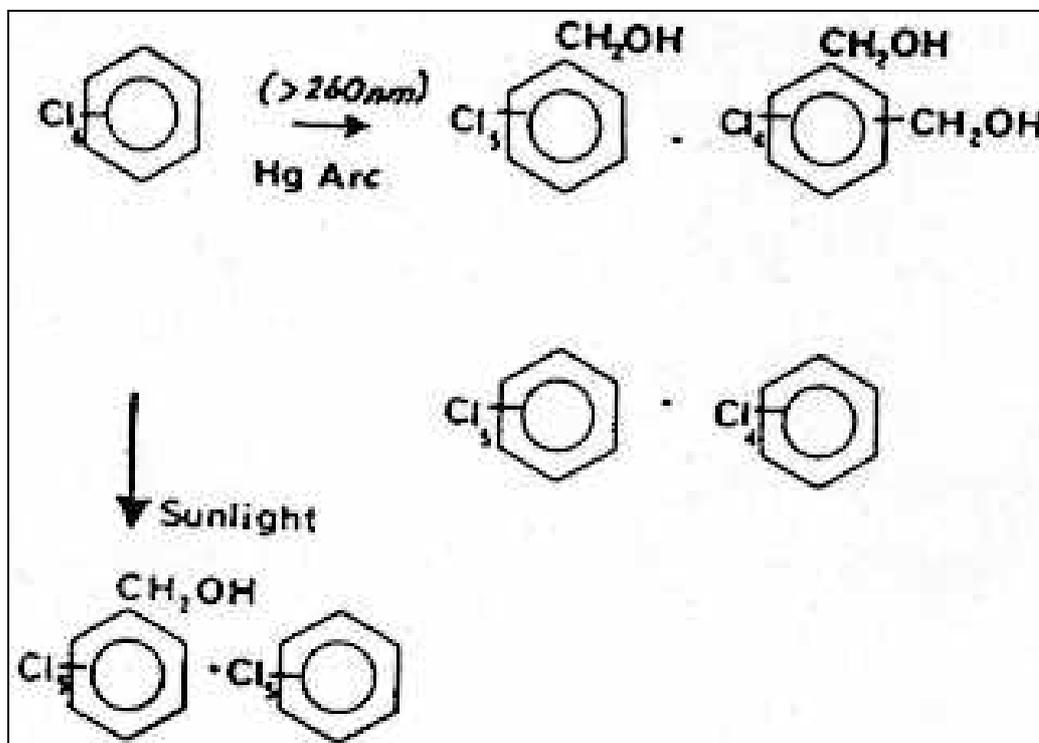


Abbildung 6: Photolyse von HCB in Methanol (Plimmer und Klingebiel, 1976)

Die Halbwertszeit des HCB in Methanollösung betrug unter Sonnenlicht ca. 9 Tage (andere Autoren berichten von Halbwertszeiten um 90 Tagen in Wasser oder Hexan (siehe unten)). Die Untersuchung von Plimmer und Klingebiel (1976) hat gezeigt, daß der Photoabbau von HCB als Festsubstanz in der Umwelt nur von geringer Bedeutung sein wird. Andererseits bestünde die Möglichkeit, daß durch die komplexe Zusammensetzung natürlicher Wässer Photosensitizer (beispielsweise Huminsäuren) die Photolyse von HCB beschleunigen (EPA, 1979).

Lotz et al. (1979) untersuchten die Photomineralisierung adsorbierter organischer Substanzen im Mikromaßstab. Nach zweistündiger Bestrahlung mit pyrexgefiltertem UV-Licht erhielten sie von den eingesetzten 11,05 mg HCB/22 g Kieselgel 0,097 mg  $\text{CO}_2$ , was einer Mineralisierung von 0,9 % entspricht. Bei ähnlichem Versuchsaufbau (GSF-Test) erhielt Parlar (1983) eine Photomineralisationsrate für HCB von 1,05 nach 3 h (wobei hier nicht ersichtlich ist, ob es sich um eine %-Angabe handelt).

Mansour et al. (1986) berichten von der UV-Bestrahlung wäßriger HCB-Lösungen nach Zugabe von Metalloxiden oder Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ihre Beobachtungen sind in Tabelle 21 dargestellt.

**Tabelle 21: Abbau von HCB in Wasser durch Bestrahlung (290 nm) nach Zugabe von Metalloxiden oder Wasserstoffperoxid (Mansour et al., 1986)**

HCB-Konzentration	zugegebene Oxide (mg/l)	Bestrahlungsdauer (h)	HCB-Abbau (%)
1,5	ZnO 10 mg/l + MgO 20 mg/l	8	< 1
0,3	ZnO 10 mg/l + MgO 20 mg/l	8	70
$3 \times 10^{-7}$	ZnO 10 mg/l + MgO 20 mg/l	8	100
$3 \times 10^{-7}$	ZnO 10 mg/l + MgO 20 mg/l	4	65
0,0016	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 200 mg/l	0,75	100
0,0016	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 500 mg/l + MgO 500 mg/l + Luft + O <sub>2</sub>	4	10 (Spuren von Pentachlorphenol)

Die zugegebenen Substanzen förderten den Photoabbau von HCB. In destilliertem Wasser wurden nach Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geringe Mengen an Photoabbauprodukten gefunden, hauptsächlich 2,4,6-Trichlorphenol, dessen Konzentration mit der Zeit anstieg (Mansour et al., 1986).

In Benzol gelöstes HCB wurde durch UV-Bestrahlung (273,5 nm) innerhalb von 60 min zu 90 % abgebaut (De Bruin, 1979).

Den photolytischen Abbau von HCB in Hexan- bzw. wäßriger Acetonitrillösung (20 % Acetonitril) unter Sonneneinstrahlung untersuchten Mill und Haag (1986). Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

**Tabelle 22: Photolyse von HCB unter Sonnenlicht<sup>a</sup> (Mill und Haag, 1986)**

Solvent	(HCB) <sub>0</sub> (M)	10 <sup>7</sup> k <sub>p</sub> /s <sup>b</sup>	t <sub>1/2</sub> (Tage)
Hexan	$1 \times 10^{-5}$	0,7	110
4:1 Wasser:AN <sup>c</sup>	$1 \times 10^{-7}$	1,1	70

<sup>a</sup> 17. Mai bis 13. Juni, Menlo Park, CA (37,5°L)

<sup>b</sup> basierend auf wiederholten Analysen zu Beginn und weiteren vier Zeitpunkten

<sup>c</sup> AN, Acetonitril

Die Photolyse in Wasser verlief etwas schneller als in Hexan, was allerdings auf die Verflüchtigung des HCB zurückzuführen sein könnte. Voruntersuchungen zeigten, daß Huminsäuren keinen Einfluß auf die Photolyserate hatten. Der Abbau war in beiden Lösungsmitteln langsam mit Halbwertszeiten um 90 Tagen. Die Autoren folgern, daß die Ergebnisse von Plimmer und Klingebiel (1976), die wesentlich kürzere Halbwertszeiten beobachteten (allerdings in Methanol), falsch sein könnten.

Das UV-Spektrum von HCB in Acetonitril-Wasser-Lösung (1:1) zeigt ein schwaches Tailing bis ca. 305 nm (Tabelle 23). Aufgrund des Solarspektrums wird daher die Photolysehalbwertszeit im Winter um den Faktor 5 ansteigen (Mill und Haag, 1986).

**Tabelle 23: UV-Absorptionsdaten für HCB in Acetonitril-Wasser-Lösung (1:1) (Mill und Haag, 1986)**

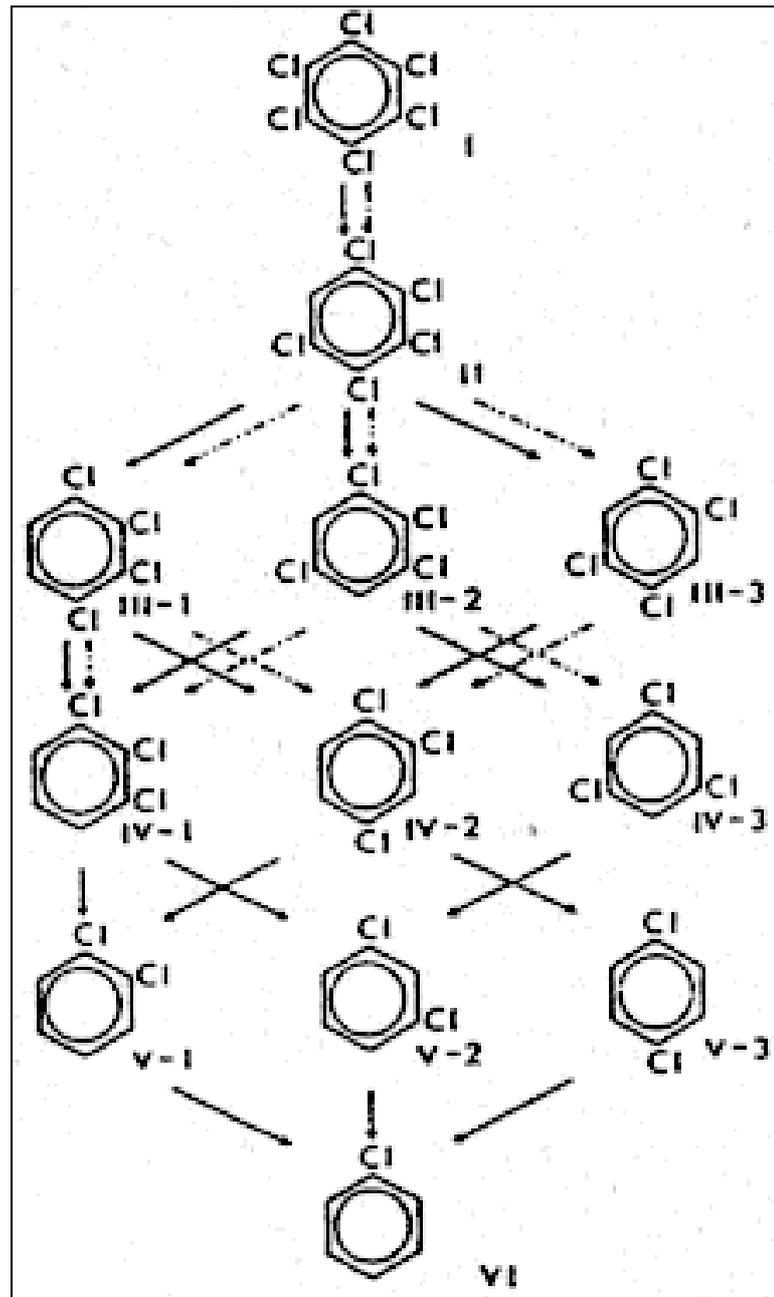
$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ /M pro cm	$\epsilon$ L $\lambda$ /Tag
299	240	0,080
304	180	0,50
309	74	0,73
314	20	0,43
		1,74/Tag

<sup>a</sup>  $2,0 \times 10^{-5}$  M HCB

Koshioka et al. (1987) studierten den Photoabbau von HCB in Hexanlösung (hauptsächlich bei Wellenlängen zwischen 212,8 und 292,1 nm). Maximale Photolyse wurde bei 250,0 nm beobachtet. Nach einer Bestrahlungszeit von 33,3 min (252,6 nm) waren die 1 ppm- und 10 ppm-Lösungen vollständig, eine 100 ppm-Lösung dagegen erst zu 62,4 % abgebaut. Die Autoren konnten nur Pentachlor-, Tetrachlor-, Trichlor-, Dichlor- und Monochlorbenzole als Abbauprodukte des HCB identifizieren, d.h. es hat ausschließlich reduktive Dechlorierung stattgefunden. Aufgrund der HCB-Wiederfindungsraten nach UV-Bestrahlung oberhalb 286,1 nm folgern Koshioka et al. (1987), daß HCB in der Umwelt photolytisch abgebaut wird, wenn auch nur langsam. Den Photoabbau von HCB in Hexanlösung stellt Abbildung 7 dar.

Die sensibilisierende Wirkung von Aceton, die für die photolytische Umwandlung zahlreicher Chlorbenzole in Acetonitril-Wasser-Lösung festgestellt wurde, konnten Choudry et al. (1986) für HCB nicht bestätigen. Die direkte Photolyse in einem Acetonitril-Wassergemisch (9:1, v/v) erbrachte nach 8 h UV-Bestrahlung (290-310 nm) einen Verlust der HCB-Ausgangsmenge von 33,5 %. Dagegen konnte bei gleicher HCB-Konzentration und Zugabe von Aceton (0,55 M) nach 16 stündiger Bestrahlung nur ein Abbau von 29,1 % gefunden werden.

Auch die Frage nach photoinduziertem Einbau des HCB in natürliche Makromoleküle konnte bisher nicht beantwortet werden. Versuche mit Benzaldehyd und Benzoesäure, die als Modellmonomere herangezogen wurden, zeigten keine Wechselwirkungen zwischen diesen Stoffen und HCB unter UV-Bestrahlung (300 nm) (Choudry et al., 1986).



**Abbildung 7: Mögliche Photoabbauewege für HCB in Hexanlösung (durchgezogene Pfeile = 10 ppm; gestrichelt = 100 ppm) (Koshioka et al., 1987)**

Bro-Rasmussen (1986) berichtet vom HCB-Photoabbau nach einem OECD-Ringtest. In der Gasphase wurde HCB nach 24 h zu 0-7 % UV-photolytisch abgebaut, wogegen in wässriger Lösung Halbwertszeiten von 41 Tagen und mehr gemessen wurden.

Hustert et al. (1981) studierten den Photoabbau wässriger HCB-Lösungen unter Sonnenlicht. Sie konnten keine Abnahme der Konzentration durch Bestrahlung feststellen.

## 7.4 Thermische Zersetzung

Die Eliminierung von HCB unter verschiedenen Pyrolysebedingungen wurde von Ahonkhai et al. (1988) studiert. Die thermische Hydrogenolyse von HCB in der Gasphase bei 745-906°C (Verweilzeit ca. 5 sec,  $H_2/Cl_2$  5) ergab eine HCl-Ausbeute (Dechlorierungsrate) von 57-99 %. Bei Temperaturen über 900°C war eine über 99 %ige Umwandlung zu HCl zu beobachten. Sogar bei 975°C verläuft die Reaktion bemerkenswert "sauber", d.h. es wurden über 90 % Benzol, ca. 4 % Biphenyl, ca. 1 % Chlorbenzol sowie eine Vielzahl an polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) gebildet. Wurde die Pyrolyse unter Stickstoff (statt unter Wasserstoff) durchgeführt so reagierte HCB bei 930°C praktisch nicht (<1 % Dekachlorbiphenyl). In Methanatmosphäre erhielten Ahonkhai et al. (1988) dagegen völlig andere Ergebnisse. Die Reaktion verlief unter starker Rußbildung, bis der Reaktor nach 15 min verstopft war. Die Dechlorierung (HCl-Bildung) betrug nur 65 % bei 912°C und die erhaltene teerige Flüssigkeit enthielt das gesamte Spektrum an chlorierten Benzolen, PAKs und viele chlorierte und/oder methylierte Analoge. Die Autoren halten aus diesen Gründen die thermische Hydrogenolyse von HCB gegenüber der Pyrolyse in Methan für weitaus effektiver und sauberer.

Carnes et al. (1977) fanden bei ihren Pyrolyseversuchen in Abhängigkeit von der Temperatur folgende HCB-Mengen wieder (1 s Verweilzeit, Luftatmosphäre) (Tabelle 24):

**Tabelle 24: Wiederfindung von HCB bei Pyrolyseversuchen**

Temperatur [°C]	wiedergefundene HCB-Menge [Gew. %]
562	100
590	100
629	94,4
679	77,8
694	55,6
708	33,3
722	13,9
742	4,2
801	<0,1

Das Ergebnis der Verbrennungsversuche von Ahling und Lindskog (1978) zeigt Abbildung 8.

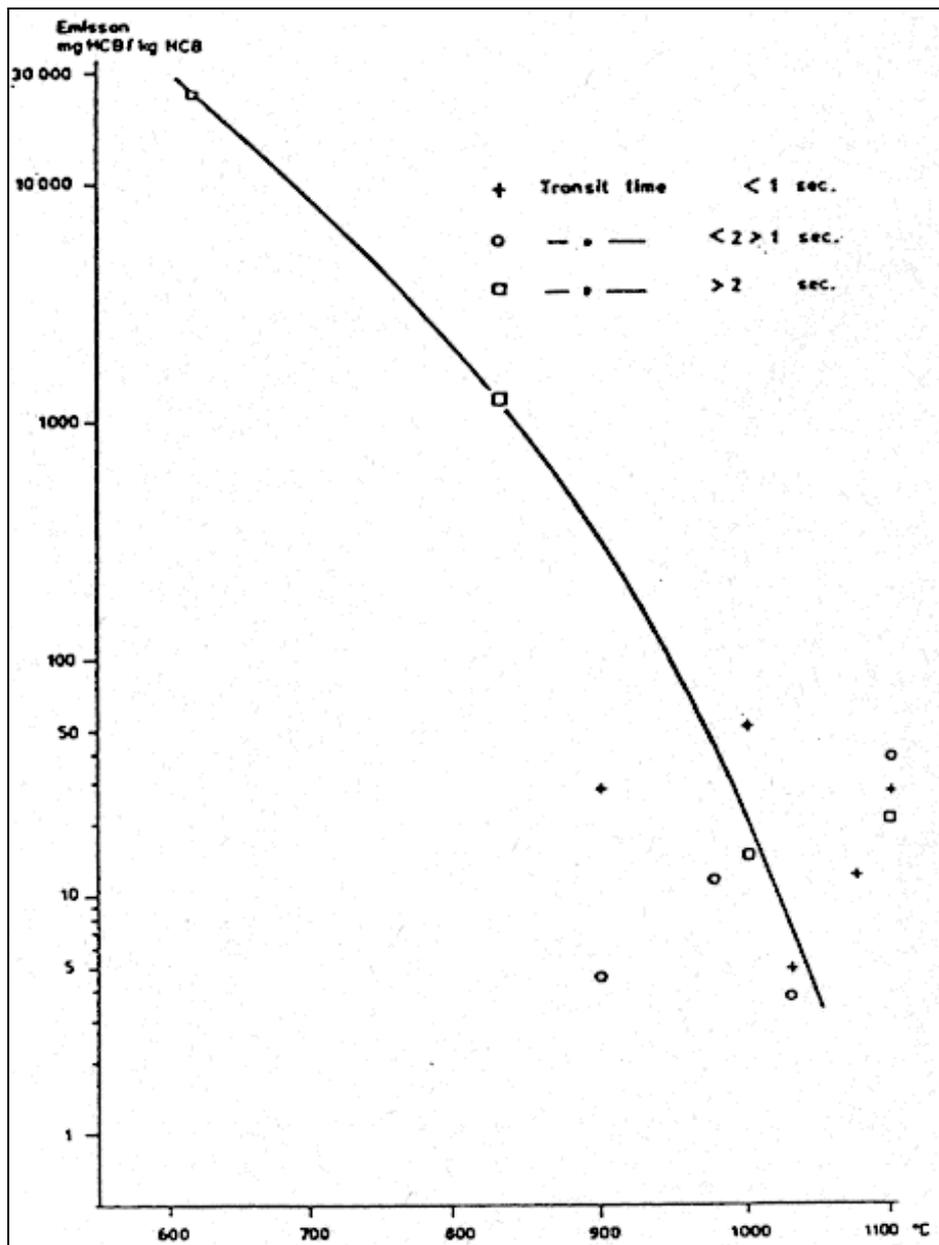
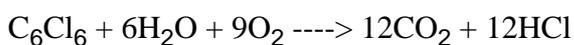


Abbildung 8: Beziehung zwischen Temperatur und HCB-Rückständen (Ahling und Lindskog, 1978)

Demnach ist HCB bei Temperaturen um 800°C selbst bei langen Verweilzeiten nur schwer zerstörbar (2 s Verweilzeit, Emission 1200 mg HCB/kg HCB). Lagen die Temperaturen über 950°C, so wurden unabhängig von der Verweilzeit weniger als 100 mg HCB/kg HCB emittiert (Ahling und Lindskog, 1978).

Die vollständige Verbrennung von HCB verläuft über folgende Reaktion:



Da HCB selbst keine Wasserstoffatome enthält, muß Wasser in genügender Menge vorhanden sein; ansonsten kann freies Chlor entstehen (De Bruin, 1979).

## 8. Biologischer Abbau

### 8.1 Allgemeiner mikrobieller Abbau

Reduktive Dehalogenierungsreaktionen in biologischen Systemen können durch cometabolische Vorgänge und/oder erhöhten Wasserstoffdruck (erniedrigtes Redoxpotential) verursacht werden. Über Dehalogenierungen können aerobe Bakterien bereits bei einem verminderten  $O_2$ -Partialdruck durch Einsatz von Oxygenasen die Aromatenspaltung bewirken. Zu den ubiquitären Bakterien, welche an das Milieu zwischen aerob und anaerob gut angepaßt sind, gehören vor allem die Pseudomonaten (Benckiser und Ottow, 1979).

Benckiser und Ottow (1979) untersuchten das denitrifizierende Bakterium *Pseudomonas aeruginosa* B8a, welches aus Abwasser durch Anreicherung mit HCB als einzigem Wasserstoffdonator und Nitrat als einzigem Wasserstoffakzeptor isoliert wurde. Trotz langer Bebrütung (5 Monate, 30°C) bei vermindertem Sauerstoffpartialdruck in Anwesenheit von Nitrat konnte keine Umwandlung des HCB durch das Bakterium nachgewiesen werden.

Auch Verschueren (1977/83) berichtet von ähnlichen Untersuchungen. Das Experiment HCB in Abwässern (200 mg/l) bei 30°C über 120 h sowohl durch *Pseudomonas* als auch durch mutierte Pseudomonaten abzubauen, resultierte in 0 % Ringspaltung.

Der Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* ist in der Lage zahlreiche Xenobiotika wie Lindan, DDT, Biphenyl, Pentachlorphenol u.a. zu mineralisieren. Bumpus und Aust (1987) stellten für HCB keine Mineralisation durch diesen Pilz fest. Sie führten dieses Ergebnis auf die Stabilität der aromatischen C-Cl-Bindungen und auf die Inaktivierung des aromatischen Rings gegenüber Oxidation durch die hohe Elektronegativität der Chlorsubstituenten in Verbindung mit der Molekülsymmetrie zurück. Pentachlorphenol wurde dagegen sehr gut abgebaut. Die Tatsache, daß polychlorierte Biphenyle von *Phanerochaete chrysosporium* mineralisiert werden, zeigt, daß Wasserstoffsubstituenten genügen, um die initiale Oxidation des Moleküls zu erlauben. Diese fehlen jedoch dem HCB.

Haltrich (1983) berichtet von allesamt negativen Ergebnissen für die Bioabbaubarkeit von HCB in verschiedenen Tests.

HCB wurde weder durch Wasser- noch durch Sedimentmikroben abgebaut (EPA, 1985a).

Die Halbwertszeit von HCB in bakteriellen Systemen wird auf 1,0-5,3 Jahre geschätzt (Bro-Rasmussen, 1986).

## 8.2 Abbau in Boden und Pflanze

HCB wird im Boden kaum oder nicht metabolisiert (Klein und Scheunert, 1982; Rochkind et al., 1986, 1987; Scheunert et al., 1987).

Beall (1976) applizierte HCB auf grasbewachsenen Boden, der nach dieser Behandlung in den obersten 2 cm 5,6 mg HCB/kg enthielt. Der Hauptanteil ging durch Verflüchtigung verloren; noch 24 % des anfänglich enthaltenen HCB konnten nach 19 Monaten gefunden werden. Da während des gesamten Versuchs nur HCB selbst, nie aber etwaige Abbauprodukte nachgewiesen wurden, zieht der Autor den Schluß, daß HCB weder in den Pflanzen, noch im Boden abgebaut wird. Die in 2-4 cm Bodentiefe nach einem Tag erreichte HCB-Konzentration von 0,11 mg/kg zeigte während der 19 Monate keine signifikante Veränderung.

HCB wurde in Laborexperimenten bei Applikation von 10 kg/ha auf sandigen Boden, wenn überhaupt, nur sehr verzögert abgebaut. Die extrapolierten Halbwertszeiten lagen bei 969 und 2089 Tagen (600 Tage Versuchsdauer) (Beck und Hansen, 1974; ECDIN, 1989).

Auch Isensee et al. (1976) konnten nach einem Jahr sowohl unter aeroben (sterilen und unsterilen) als auch unter anaeroben, unsterilen Verhältnissen keinerlei Abbau von HCB im Boden feststellen.

Griffin und Chou (1981a) kommen aufgrund von Bodeninkubations- und Mischkulturversuchen (mit Kulturen die PCBs abzubauen vermögen) ebenfalls zu dem Schluß, daß HCB nicht abgebaut wird.

Beim Vergleich der Labor- und Freilanddaten von Boden-Pflanzen-Systemen durch Kloskowski et al. (1981) wurden sowohl für das Labor als auch für das Freiland vernachlässigbar geringe Mineralisierungsraten für HCB gefunden.

Scheunert et al. (1983) untersuchten das Verhalten von HCB in einem Weizen-Boden-System unter Freilandbedingungen. Nach Saatgutbehandlung mit  $^{14}\text{C}$ -HCB waren aus den verschiedenen Pflanzenteilen nur noch 30-92 % (90 % bei gesamter Weizenpflanze) der enthaltenen Radioaktivität extrahierbar. Die Autoren führen dieses Phänomen auf einen Abbau des HCB und anschließenden Einbau in das pflanzliche Material zurück. Im Gegensatz zu den Pflanzen lag die Extrahierbarkeit im Boden bei über 96 %, was auf einen sehr langsamen Metabolismus im Boden schließen läßt. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Scheunert et al. (1985) bei der Untersuchung von Gerstenpflanzen. Scheunert und Korte (1986) berichten über Spuren von Pentachlorthiophenolkonjugaten, die bei der Umwandlung von HCB im Boden entstehen.

Über die Hemmung von Bodenmikroorganismen durch HCB gibt es unterschiedliche Aussagen. Nach Brümmer (1988) zeigen selbst HCB-Konzentrationen  $>8000$  mg/kg Boden keinen Effekt auf die Mikroorganismen-Aktivität (gemessen unter wassergesättigten Verhältnissen an der Reduktion von Fe(III)-Oxiden zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen oder durch die Erniedrigung des Redoxpotentials). Maas (1988) berichtet dagegen von starken Hemmungen der Dehydrogenase-Aktivität im Boden durch HCB (keine Konzentrationsangaben).

Als Halbwertszeit von HCB im Boden gibt Rippen (1994) 2 Jahre an.

## 8.3 Übersicht

Mansour et al. (1986) konnten in ihrer Zusammenschau über das Verhalten von HCB in der Umwelt zeigen, daß die Biomineralisation von HCB zu CO<sub>2</sub> vernachlässigbar klein ist (Tabelle 25).

**Tabelle 25: Bioabbau von <sup>14</sup>C-HCB zu <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> (Mansour et al., 1986)**

Medium	Konzentration (ppb)	Zeit (Tage)	% <sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	Referenz
Oberflächenwasser	50	5	< 0,1	D. Freitag et al. <sup>c</sup>
Schlamm (aktiviert)	50	5	< 0,1	Freitag et al. (1982)
Bodensuspension, aerob	50	5	< 0,1	Korte et al. (1983)
Bodensuspension, anaerob	50	5	< 0,1	Korte et al. (1983)
Boden-Pflanze-System (Labor)	1,9 <sup>a</sup>	7	0,1	Kloskowski et al. (1981)
Lysimeter (Boden)	1 <sup>a</sup>	1,5 <sup>b</sup>	< 5	I. Scheunert et al. <sup>c</sup>

<sup>a</sup> gemessen in ppm

<sup>b</sup> Zeit in Jahren

<sup>c</sup> unveröffentlichte Daten

HCB ist insgesamt als sehr persistent und als sehr schwer - wenn überhaupt - biologisch abbaubar einzustufen.

## 9. Verhalten in der ungesättigten Zone

Dieses Kapitel behandelt vornehmlich das Vorkommen und das Transportverhalten von HCB in der ungesättigten Bodenzone. Abbaumechanismen und -raten sind den Kapiteln 7. und 8. zu entnehmen.

### 9.1 Vorkommen im Boden

Eine Bodenkontamination mit HCB erfolgt in erster Linie durch seine Verwendung als Fungizid bzw. infolge seines Auftretens als Begleitstoff anderer Pestizide (vgl. Kapitel 3.4.) bei deren Anwendung (Müller, 1982; Carey et al., 1986).

Auch Böden mit geringer Umweltbelastung können HCB-Kontaminationen von bis zu 2 µg/kg enthalten (Burton und Bennett, 1987). Hohe HCB-Bodengehalte können im Bereich von Mülldeponien, chemischen Fabrikationsanlagen und entlang entsprechender Transportwege gemessen werden (BfU, 1983; Spigarelli et al., 1986).

Als branchentypische Bodenkontamination kann HCB im Bereich folgender Industriezweige auftreten (Spigarelli et al., 1986; Altlastenhandbuch, 1988):

- Herstellung von
  - Perchlorethylen
  - Tetrachlorkohlenstoff
  - Chlor
  - Trichlorethylen
  - Dichlormethan
  - Chloroform
  - Vinylchlorid
- Herstellung von Saaten- und Pflanzenschutzmitteln sowie Schädlingsbekämpfungsmitteln wie
  - Quintozen
  - Atrazin
  - Propazin
  - Simazin

Auch die Ausbringung HCB-haltiger Klärschlämme (mittlere HCB-Konzentration bundesdeutscher Klärschlämme 20,7 µg/kg; Hagenmaier, 1988) führt zur Kontamination des Bodens mit HCB (Wang et al., 1995; Müller, 1982).

Ebenso können Komposte mit HCB belastet sein (Hagenmaier et al., 1990). Deren Applikation kann somit ebenfalls zu einer Kontamination des Bodens führen.

Bei einer Untersuchung von Ackerböden in Rheinland-Pfalz und im Saarland im Jahre 1986 wurde HCB mit einer Ausnahme in allen Proben (n=72) gefunden. Die Mittelwerte erreichten 8, der Maximalwert 29 µg HCB/kg T<sub>S</sub> Boden (Kampe, 1987).

Im Rahmen einer Inventur organischer Schadstoffe in Böden Bayerns konnte HCB in organischen Auflagen und Oberböden der Untersuchungsstandorte (ländlicher Raum, Verdichtungsräume und Verdachtsstandorte; n=355) nicht bzw. nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 1 µg/kg T<sub>S</sub>). Die maximale HCB-Konzentration von 96 µg/kg T<sub>S</sub> wurde in einem Verdichtungsraum in ackerbaulich genutztem Boden gefunden (Joneck und Prinz, 1991).

HCB-Konzentrationen in 12 Hobbygartenböden Bayerns zeigten ein insgesamt geringes Niveau. Der Mittelwert lag bei 5 µg HCB/kg (Feige und Schugt, 1991).

In zwei Standorten des Fichtelgebirges wurden folgende HCB-Konzentrationen in den Horizonten L, O<sub>f</sub> und O<sub>h</sub> der organischen Auflage gemessen (Reischl et al., 1990):

Fichtenstandort: 6,5 (L), 11,6 (O<sub>f</sub>), 6,9 (O<sub>h</sub>) (ng/g T<sub>S</sub>)

Buchenstandort: 2,3 (L), 2,9 (O<sub>f</sub>), 1,8 (O<sub>h</sub>) (ng/g T<sub>S</sub>)

Messungen an 99 Grünlandstandorten (0-10 cm Tiefe) in Nordrhein-Westfalen ergaben HCB-Konzentrationen zwischen 0,20 und 9,00 µg/kg T<sub>S</sub> mit einem Mittelwert von 1,13 µg/kg T<sub>S</sub>. Die HCB-Konzentrationen in Böden von Verdichtungsräumen waren dabei gegenüber den Konzentrationen in Böden ländlicher Räume erhöht. Die 90 %-Perzentile in Verdichtungsgebieten lag bei 7,1 µg/kg T<sub>S</sub>, diejenige in ländlichen Gebieten bei 2,6 µg/kg T<sub>S</sub>. Sehr hohe HCB-Gehalte wurden auf einer Weide im Rheinüberschwemmungsgebiet festgestellt. Dort lagen die HCB-Konzentrationen bei >80 µg/kg T<sub>S</sub> in 0-10 cm Tiefe, bzw. bei >65 µg/kg T<sub>S</sub> in 0-2 cm Tiefe (MURL, 1991) .

Tabelle 26 gibt eine Übersicht über das Vorkommen von HCB in weiteren verschiedenen Bodenproben.

Tabelle 26: HCB-Vorkommen in Bodenproben

Ort	Jahr	HCB-Gehalt ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Bemerkung	Zitat	
Deutschland	1975	55-810	Quintozen-behandelte Gewächshauserdern	k	
		100-810	Quintozen-behandelte Freilandböden	k	
Rheinland-Pfalz und Saarland	1986		Ackerböden (industrieller Emittenteneinfluß aus Hauptwindrichtung)	j	
		6	Mittelwert		
		22	Maximalwert		
		6	-Intensivnutzung Mittelwert		
		29	Maximalwert		
	1987/88	3	-Extensivnutzung Mittelwert		
		13	Maximalwert		
		4,5-20	Mittelwerte; Böden nach Klärschlammaufbringung (5-500 t/ha)	h	
		1989	1,6 (TG)	Ackerböden; keine Klärschlammaufbringung in den letzten 20 bis 30 Jahren	h
		1989	1,6 (TG)	Ackerböden; regelmäßige Klärschlammaufbringung in den letzten 10 Jahren	h
Maulach (Ba-Wü)	1989	83-340	Ackerböden; regelmäßige Klärschlammaufbringung in den letzten 30 Jahren	h	
		8,2-<0,3	Einflußbereich Kupferschmelze; zwischen 0 und 10 cm Tiefe (zunehmend mit der Tiefe) > 10 cm Tiefe(abnehmend mit der Tiefe)	h	
	ca.1991	0,35 (TG)	Grundbelastung der Böden Deutschlands	h	
	1991	1,1	Wiesenboden; regelmäßige Klärschlammaufbringung in den letzten 10 Jahren	h	
	1991	65 (TG)	Gartenboden; Nähe Sportanlage mit "Kieselrot"-schlacke	h	
Nodr.-Westf.	1991	0,2-9 (TG)	Grünland, 0-10 cm Tiefe	m	
		1,1	Mittelwert		
Kompost (D)	1991	1-30 (TG)	Biotonne	h	
Alpen (CH)	1982	0,15-0,20 (TG)	Hintergrundwerte	b,c	
Mittelland (CH)	1982	0,15-0,50 (TG)	Hintergrundwerte	b,c	
Rheinfeldern (CH)	1982	50 (TG)	ca. 0,3 km vom Hersteller	b,c	
			0,3-3 km vom Hersteller	b	
	1983	1,1-3,2 (TG)	- 0-10 cm Tiefe		
Schöftland (CH)	1983	1,5-2,5 (TG)	- 20-30 cm Tiefe		
			35 km vom Hersteller	b	
		0,8 (TG)	- 0-10 cm Tiefe		

		0,7 (TG)	- 20-30 cm Tiefe	
Schweiz	1982	0,8-3,0 (TG)	Immissionsgebiete von Müllverbrennungsanlagen	b
Schweiz	1982	0,7	Wiesenboden; 30 a Klärschlammdüngung	c
		0,2	Stalldüngung	c
		0,15	ohne Düngung	c
		600-1 600	HCB als Fungizid eingesetzt	c
Schweden	1985	5,1	Heidegebiet, ländlich	d
Italien	1971-72	40	Ackerboden	i
Holland	1974	165 (FG)	Mittelwert, Quintozen-behandelte Gewächshauserden	k
Belgien	1974	30-1 620	Quintozen-behandelte Gewächshauserden	k
USA	1972	10-440	Ackerböden	g
	1973	10	Ackerböden	g
	1976	10-20	Ackerböden	g
USA	1973	bis 5 000 000	entlang Transportweg für "Hex Waste"	e
USA	1986	bis >3 000	Transportweg chemische Fabrik	f
	1986	bis >1 000	Gelände chemischer Fabriken	f
USA	1986	20 000-62 000	Deponiebereich	l
USA		bis 5 000 000	Deponiebereich	h

Quellen:

a) Burton und Bennett, 1987; b) BfU, 1983; c) Müller, 1982; d) Thomas et al., 1985; e) Heinisch, 1978; f) Spigarelli et al., 1986; g) Carey et al., 1986; h) Rippen, 1994; i) Leoni und D'Arca, 1976; j) Kampe, 1987; k) Ebing, 1985; l) Davis und Morgan, 1986; m) MURL, 1991

## 9.2 Mobilität

### 9.2.1 Volatilität

Tabelle 27 zeigt die Sättigungsdampfdichten und Dampfdrücke von HCB in Abhängigkeit von der Temperatur.

**Tabelle 27: Sättigungsdampfdichten und Dampfdrücke von HCB in Abhängigkeit von der Temperatur (Farmer et al., 1980)**

Temperatur °C	Dampfdichte µg/l	Dampfdruck experimentell <sup>1</sup> (mm Hg * 10 <sup>-5</sup> )	Dampfdruck berechnet <sup>2</sup> (mm Hg * 10 <sup>-5</sup> )	Dampfdruck Literaturwerte <sup>3</sup> (mm Hg * 10 <sup>-5</sup> )
15	0.0630 (6) <sup>4</sup>	0.396 ± 0.02 <sup>5</sup>	0.420	0.581
25	0.294 (6)	1.91 ± 0.02	1.73	2.10
35	0.95 (10)	6.40 ± 0.32	6.48	6.97
45	3.007 (2)	20.9 ± 8.89	22.4	21.5

<sup>1</sup> Berechnet aus der Dampfdichte (wt/vol) mit der Gleichung  $p = (\text{wt/vol}) (RT/M)$

<sup>2</sup> Berechnet aus der Regressionsgleichung  $\log_{10} p = 12.94 - (5279/T)$

<sup>3</sup> Aus den Daten von Sears und Hopke (1949) extrapolierte Werte

<sup>4</sup> Die Zahl in Klammern gibt die Anzahl der Erhebungen wieder

<sup>5</sup> 95 % Konfidenzintervall. Aufgrund von lediglich zwei Messungen bei 45 °C ist der Konfidenzintervall bei dieser Temperatur sehr groß

(Bemerkung: 1 mm Hg= 1,33 hPa)

Ein Temperaturanstieg um 10°C erhöht die Dampfdichte um etwa das 3,5 fache. Die Verflüchtigung von HCB steigt also exponentiell mit der Temperatur (Farmer et al., 1976a).

Durch Adsorption an Bodenkolloide und Lösung in Wasser wird der effektive Dampfdruck und damit die Verflüchtigung von HCB aus dem Boden beeinflusst. Aus dem Boden verflüchtigt sich HCB wesentlich langsamer als von der Bodenoberfläche, so daß die verflüchtigte Menge stark von der Verweildauer an der Bodenoberfläche abhängt. Die Verflüchtigung von HCB von der Bodenoberfläche ist auch von der Windgeschwindigkeit abhängig (Blume, 1990).

Kilzer et al. (1979) haben die Volatilität von HCB aus Böden und Wasser im Labor gemessen. Die Eigenschaften der drei verwendeten Böden stellt Tabelle 28 dar. Für den Versuch wurden die Böden durch ein 2 mm Sieb gesiebt und auf 40 % ihrer Feldkapazität angefeuchtet. Tabelle 29 zeigt die Ergebnisse des Versuches.

**Tabelle 28: Eigenschaften der verwendeten Böden (Kilzer et al., 1979)**

Boden	Korngrößenverteilung				Orga- nisch- C (%)	pH	Katio- nenaus- tauschka pazität (mval)	Was- serge- halt (luftgetrocknet, gesiebt)	Wasser- Kapazität (%)
	<0,002 (mm)	0,002- 0,02 (mm)	0,02- 0,2 (mm)	>0,2 (mm)					
Sandiger Boden	4,0	3,5	35,4	57,1	0,51	6,8	3,7	0,29	19,0
Lehmi- ger Bo- den	9,2	12,4	37,6	40,8	1,00	6,1	5,0	0,59	23,3
humoser Boden	6,8	9,6	30,1	53,5	2,89	6,9	12,5	1,40	31,6

**Tabelle 29: Verflüchtigungsraten von HCB (Konzentration 50 ppb) aus Wasser, Sand, Lehm und Humus in den ersten beiden Stunden nach der Applikation (Kilzer et al., 1979)**

	Verflüchtigungsrate (%/ml H <sub>2</sub> O)*	Verflüchtigungsrate (%/ml H <sub>2</sub> O)*
	1 h	2h
Wasser	52,00	1,48
Sand	3,70	1,03
Lehm	1,01	0,39
Humus	0,23	0,10

\* Prozent der applizierten Menge (Radioaktivität) pro ml verdunsteten Wassers

Die Konzentration des HCB in den Experimenten betrug jeweils 50 ppb, d.h. entweder 50 µg/l Wasser oder 50 µg/kg Boden. Es ist zu bemerken, daß die für das Wasser verwendete Konzentration weit über den in der Literatur (vgl. Tabelle 2) gefundenen Löslichkeiten liegt. Die Verflüchtigung von den Böden ist wesentlich geringer als aus Wasser und nimmt in der Reihe Sand, Lehm, Humus ab. Die vergleichende Untersuchung von anderen Stoffen ergab eine negative Korrelation zwischen der Wasserlöslichkeit und der Verflüchtigung aus Wasser. Für die Böden war eine solche Korrelation nicht festzustellen (Kilzer et al., 1979).

Der Verlust von HCB infolge Verflüchtigung aus ungestörten Bodenproben eines Nadelwalds betrug nach 21 Tagen 0,002-0,027 % der aufgetragenen Dosis (0,085-7,423 mg/cm<sup>2</sup>) (Ausmus et al., 1979).

Von folgenden **Volatilitätshalbwertszeiten** ( $t_{1/2}$ ) für HCB aus Wasser wird berichtet:

Wasser (1 m) wässrige Lösung	41 h	(Mill und Haag, 1986)
0,85 m, Modellökosystem	1,3 d	(Rippen, 1994)
1 m, 20°C	1,7 d	(Rippen, 1994)
See oder Teich	48 h	(Smith et al., 1981)
Fluß	12 h	(Smith et al., 1981)

## 9.2.2 Sorption

HCB dissoziiert nicht und liegt somit im Boden weder als Kation noch als Anion vor. Eine Bindung von HCB durch Austauschbindung an geladenen organischen oder mineralischen Oberflächen kommt für HCB also nicht in Frage.

Wasserstoffbrückenbindungen von HCB an die Bodenfestphase sind grundsätzlich möglich. Sie nehmen mit sinkendem pH zu. Es ist allerdings anzunehmen, daß diese Art der Bindung nur eine untergeordnete Rolle spielt, da der pH-Wert auf die Gesamtsorption von HCB keinen Einfluß hat. Auch Bindungen durch Van-der-Waals-Kräfte sowie Dipolbindungen dürften eine Rolle spielen. Diese aber sind für Pestizide noch wenig untersucht (Blume, 1990).

Apolare organische Verbindungen wie HCB können eine sehr feste Bindung, die durch kovalente Kräfte erklärt wird, eingehen. Da sie unter Verdrängung von Wasser bzw. an hydropho-

ben Huminstoffbereichen erfolgt, wird sie auch als hydrophobe Bindung bezeichnet (Blume, 1990).

Die Sorption von HCB im Boden wird in erster Linie durch den Gehalt an organischer Substanz kontrolliert. Die bevorzugte Adsorption von Wasser durch mineralische Oberflächen deaktiviert diese als mögliche Sorbenten. Durch Ionenaustausch können allerdings auch die an die negativ geladene Tonmineraloberfläche sorbierten Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Na}^+$  durch verschiedenen organische Kationen verdrängt werden. Die so gebildeten mineralorganischen Komplexe können eine starke Sorptionskapazität darstellen (Boyd et al., 1991).

Im folgenden werden Ergebnisse verschiedener Studien zum Sorptionsverhalten von HCB vorgestellt.

Die Sorption von HCB an verschiedenen Böden studierte Müller-Wegener (1981). Da HCB sehr schlecht wasserlöslich ist, wurde eine von den OECD-Guidelines abweichende Methode entwickelt (diese fordern Boden-zu-Lösung-Verhältnis von 1:5). Zu je 1 l der wäßrigen HCB-Lösung ( $4 \mu\text{g/l}$ ) wurden steigende Mengen der Bodenproben gegeben (max. 2 g). Nach Mischung (24 h) und Sedimentation (90 h) wurde die verbleibende HCB-Konzentration im Überstand bestimmt. Müller-Wegener (1981) geht davon aus, daß bei sehr kleinen Gleichgewichtskonzentrationen C, dieser Wert im Nenner der Langmuir'schen Adsorptionsisothermen (1) vernachlässigt werden kann. Gleichung (1) geht dann in die Henry'sche Adsorptionsisotherme (2) über.

$$(1) \quad x/m = (k_1 * C)/(k_2 + C)$$

$$(2) \quad x/m = (k_1/k_2) * C$$

x: adsorbierte Menge der Chemikalie

m: Menge des eingesetzten Bodens

$k_1, k_2$ : Konstanten

C: Gleichgewichtskonzentration

Das Ersetzen der adsorbierten Menge x durch die Differenz aus der Gesamtmenge der eingesetzten Chemikalie  $M_G$  und der Menge in der überstehenden Gleichgewichtslösung  $M_C$  ergibt Gleichung (3) oder (4):

$$(3) \quad (M_G - M_C)/m = (k_1/k_2) * C$$

$M_G$ : Menge der eingesetzten Chemikalie

$M_C$ : Menge in der überstehenden Gleichgewichtslösung

$$(4) \quad (M_G - M_C)/m = K_d * C$$

$K_d$ : Verteilungskoeffizient

Setzt man nun für die Gleichgewichtskonzentration C den Quotienten aus  $M_C$  und dem Volumen V der Lösung ein und formt um, so erhält man die Geradengleichung (5).

$$(5) \quad M_G/M_C = K_d * (m/V) + 1$$

V: Volumen der Lösung

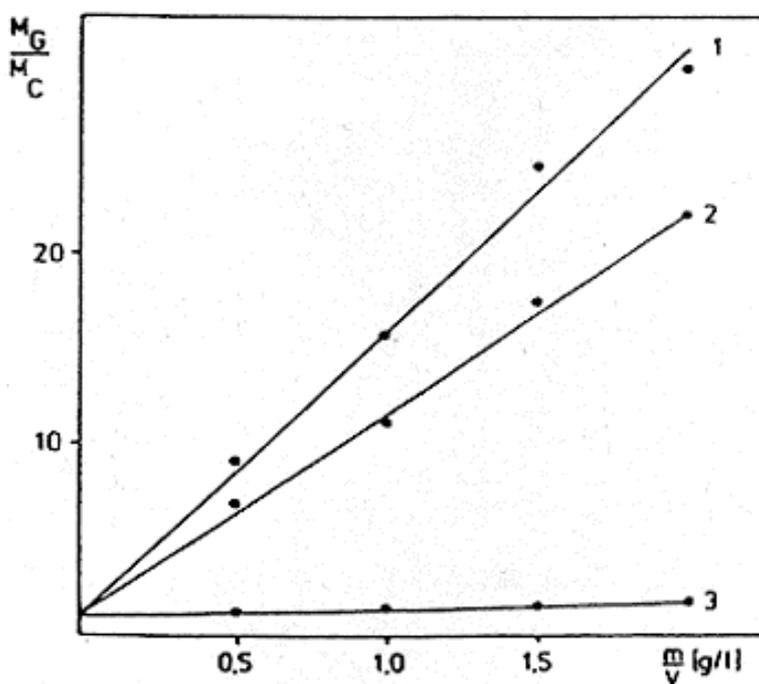
Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  stellt somit die Steigung der erhaltenen Geraden dar.

Die von Müller-Wegener (1981) untersuchten Böden, sowie die erzielten Ergebnisse für die Sorption von HCB sind in Tabelle 30 aufgelistet.

**Tabelle 30: Sorption von HCB an verschiedenen Böden (Müller-Wegener, 1981)**

Boden	Horizont	Entnahmetiefe (cm)	Gehalt org. C (%)	$K_d(\text{HCB})$
Tschernitza	A <sub>h</sub> Ca	0-20	4,1	836
	G <sub>o</sub> Ca	40-60	0,8	567
	G <sub>o</sub>	65-90	0,3	111
Parabraunerde	A <sub>p</sub>	0-20	1,5	860
Anmoorgley	T	0-20	26,3	14 200
	A <sub>a</sub>	20-30	9,5	10 600
	G <sub>r</sub>	80-100	0,5	349

Für HCB ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen Adsorption und organischem Kohlenstoffgehalt wie Abbildung 9 verdeutlicht.



**Abbildung 9: Adsorption von HCB an Anmoorgley-Proben: 0 - 20 cm (1), 20 - 30 cm (2) und 80 - 100 cm (3) (Müller-Wegener, 1981)**

Müller-Wegener (1981) gibt allerdings zu bedenken, daß die hier ermittelten Verteilungskoeffizienten nicht mit denen zu vergleichen sind, die standardmäßig über die Freundlich-Gleichung, bei einer Gleichgewichtskonzentration von 1 mg/l (Boden:Lösung=1:5) bestimmt werden. Zum einen traten in den hier durchgeführten Analysen Verhältnisse vom Boden zur Lösung zwischen 1:500 und 1:2000 auf. Zum anderen müssen aufgrund geringer Löslichkeiten sehr kleine Gleichgewichtskonzentrationen eingesetzt werden. Diese lassen eine Extrapolation auf den Wert von 1 mg/l nicht zu, da in diesem um den Faktor 1000 höheren Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit zur adsorbierten Menge nicht mehr gegeben ist.

Bei einer Untersuchung der Adsorption an Huminstoffe wurde HCB derart stark adsorbiert, daß Gleichgewichtskonzentrationen nicht exakt bestimmt werden konnten (Ziechmann und Müller-Wegener, 1988).

Griffin und Chou (1981a,b) untersuchten das Adsorptionsverhalten von HCB an verschiedenen Böden, deren Eigenschaften in Tabelle 31 aufgelistet sind.

**Tabelle 31: Eigenschaften der verwendeten Böden (Griffin und Chou, 1981a) (6 "N)**

Boden	pH	KAK (meq/100g)	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Sand	Schluff	Ton	organische Substanz (%)
Catlin Schluff Lehm	7,1	18,1	130	6,1	61,4	32,5	4,73
Ava schluffig toniger Lehm	4,5	13,1	125	1,1	64,3	34,6	1,18
Houghton Dung	7,2	72,4	425	15,7	50,8	33,5	16,81
Flanagar, schluffig toniger Lehm	6,6	23,3	93	5,4	65,2	29,4	2,52
Bloomfield lehmiger Sand	5,7	0,8	2	82,0	10,0	8,0	0,21
Ottawa Sand	5,2	0,0	<1	100,0	0,0	0,0	<0,01

Die Adsorptionsisothermen an 3 Böden nach der Freundlich-Gleichung (6) stellt Abbildung 10 für <sup>14</sup>C-HCB aus deionisiertem Wasser bei 22°C dar.

$$(6) \quad \log (x/m) = \log K + (1/n) \log C_f$$

x: Menge der adsorbierten Substanz (µg)

m: Menge des Sorbenten (g)

C<sub>f</sub>: Gleichgewichtskonzentration in der Lösung (µg/l)

K: Freundlich-Adsorptionskonstante

1/n: Konstante (Geradensteigung)

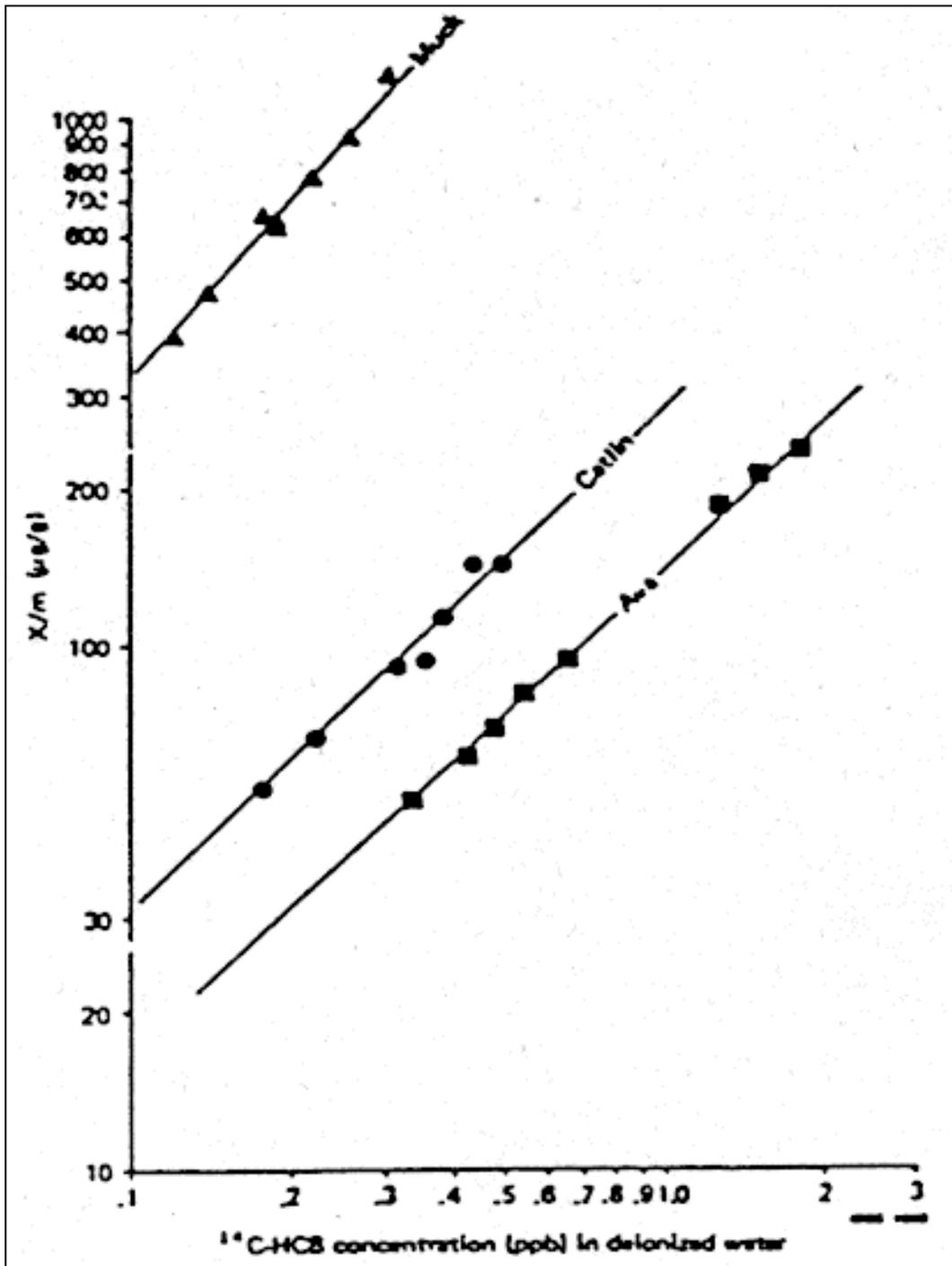


Abbildung 10: Freundlich-Adsorptionsisothermen für  $^{14}\text{C}$ -HCB aus deionisiertem Wasser bei  $22^\circ\text{C}$  (Griffin und Chou, 1981a)

Die Adsorption von HCB erfolgte an diesen drei Böden in der Reihenfolge: Muck > Catlin > Ava. In dieser Reihenfolge steigt ebenfalls der Gehalt an organischer Substanz. Die Korrelation zwischen dem OC-Gehalt des Bodens und der HCB-Adsorption liegt bei  $r^2=0,999$  (Abbildung 11). Da allerdings nur 3 Böden zur Aufstellung dieser Korrelation verwendet wurden und weiterhin die hohen Werte für 0 % TOC (vgl. Abbildung 11) auf eine Adsorption von HCB auch durch die Mineralfraktion deuten, könnte diese enge Beziehung für Böden mit geringem OC-Gehalt falsch sein (Griffin und Chou, 1981a).

Eine Zusammenfassung über die Arbeiten von Griffin und Chou (1981a) ist bei Lewis (1981) zu finden.

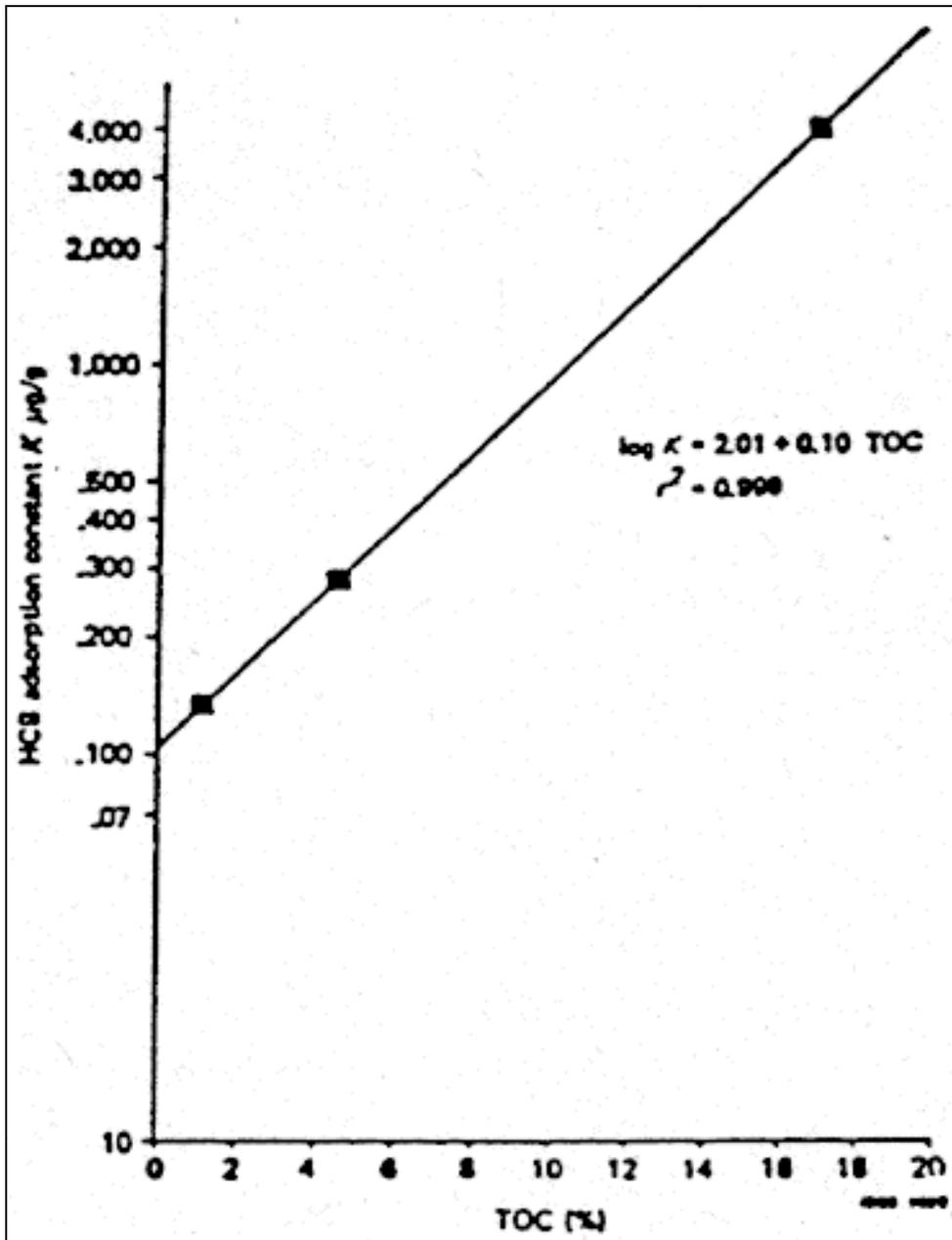


Abbildung 11: Freundlich-Adsorptionskonstante für HCB als Funktion des OC-Gehaltes des Bodens (Griffin und Chou, 1981a)

Auch Förstner et al. (1988) geben mit Verweis auf Wienberg et al. (1986) zu bedenken, daß eine Verallgemeinerung der Sorption von HCB dahingehend, daß HCB nur von der organischen Substanz adsorbiert würde, zu Fehleinschätzungen bei der Beurteilung OC-armer Böden führen kann. So adsorbierte gemahlener Schiefer HCB in der gleichen Größenordnung wie Flugasche, deren Gehalt an organischer Substanz (2,8 %) 10mal so groß war wie der des Schiefers.

Die Verteilungskoeffizienten von HCB zwischen suspendiertem Sediment und Wasser hat Oliver (1987) in 25 Flußwasserproben (St. Clair, Detroit, Niagara) gemessen. Die  $\log K_{OC}$ -

Werte ( $K_{OC}$  = Adsorptionskoeffizient bezogen auf Gehalt an organischer Substanz, siehe unten) betragen zwischen 5,2 und 6,7 (Mittelwert  $6,1 \pm 0,3$ ).

Kenaga (1980) berichtet von einem experimentell ermittelten  $K_{OC}$  für HCB von ca. 3900 ( $\log K_{OC}=3,59$ ). Der aus der Wasserlöslichkeit abgeschätzte  $K_{OC}$  lag mit 28 000 wesentlich höher. Bahnick und Doucette (1988) berechneten den  $\log K_{OC}$  von HCB aus molekularen Konnektivitäts-Indices mit 3,53 ( $K_{OC}=3400$ ).

Die Beeinflussung der Adsorption von HCB an Böden durch gelöste Huminsäuren studierte Packebusch (1988). Sie fand, daß erhöhte Konzentrationen gelöster organischer Substanz (DOC), eingestellt durch Huminsäurezugabe, den Verteilungskoeffizienten  $K_{OC}$  erniedrigten. Ein niedrigerer  $K_{OC}$  bedeutet geringere Adsorption, d.h. eine Erhöhung der DOC-Konzentration verringert die Adsorption. Organisch belastete Sickerwässer könnten demnach zu einer Desorption des HCB und einer schnelleren Verlagerung im Boden führen.

Wilken und Wirth (1986) untersuchten die Adsorption von HCB aus Wasser an verschiedenen natürlichen Sorbenten (Tabelle 32).

**Tabelle 32: Eigenschaften der verwendeten Sorbenten (Wilken und Wirth, 1986)**

Adsorbent	Quartz	Feldspat	Kaolinit	Chlorit	Illit	Smectit	Calcit	$C_{org}$
Quarz	100	-	-	-	-	-	-	ND
Kaolinit		-	95	-	5	-	-	0,18
Illit	30	19	11	-	40	-	-	1,13
Bentonit (aktiv)	5	5	-	-	-	90	-	ND
Na-Bentonit	7	Spuren	1	-	-	80	6	0,30
Torf	-	-	-	-	-	-	-	42,98
suspendiertes partikuläres Material, 10/12/83				nicht bestimmt				16,80
suspendiertes partikuläres Material, 10/4/85	30	10	3	4	15	2	-	17,62
aktivierter Abwasserschlamm	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	32,08

nd: nicht detektiert

Für die meisten Materialien war bereits nach wenigen Minuten 80 % der endgültigen Verteilung erreicht. Die Gleichgewichtswerte nach 48 h Schütteln sind in Tabelle 33 aufgelistet. Dabei gelten folgende Beziehungen:

$$C_S = K_p / C_{eq}$$

$C_S$ : HCB-Konzentration am Sorbenten ( $\mu\text{g/g}$ )

$C_{eq}$ : HCB-Gleichgewichtskonzentration in der Lösung ( $\mu\text{g/ml}$ )

$K_p$ : Verteilungskoeffizient

$$K_{OC} = K_p * 100 / f_{OC}$$

$K_{OC}$ : Verteilungskoeffizient bezogen auf organischen Kohlenstoffgehalt

$f_{OC}$ : organischer Kohlenstoffgehalt (%)

Die geringsten Adsorptionswerte wurden erwartungsgemäß bei den rein mineralischen Adsorbenten beobachtet. Wie die HCB-Adsorptionsraten, waren auch die Verteilungskoeffizienten  $K_p$  kleiner bei höheren Sorbentenkonzentrationen. Die  $K_{OC}$ -Werte zeigen die Adsorptionskraft des enthaltenen organischen Kohlenstoffs. Aus Tabelle 33 wird ersichtlich, daß eine Verdopplung der Sorbentenkonzentration keinesfalls zu einer Verdoppelung der adsorbierten HCB-Menge führt. Dies wird mit Oberflächeneffekten erklärt, die zu einer Abnahme der spezifischen Adsorption bei steigender Konzentration des Sorbenten führen. Da die  $K_{OC}$ -Werte aus den  $K_p$ -Werten berechnet werden, ergeben sich für die mineralischen Sorbenten überhöhte  $K_{OC}$ -Werte, denn auch die mineralischen Bestandteile sind in der Lage HCB zu adsorbieren.

In Abbildung 12 sind die Ergebnisse von Desorptionsexperimenten in destilliertem Wasser dargestellt. Zur Desorption wurden die Sorbenten zweimal 48 h im Ultraschallbad behandelt. Größte Remobilisierung konnte bei den mineralischen Sorbenten gefunden werden, wobei Quarz und aktivierter Bentonit das HCB vollständig entließen. Die geringsten Desorptionswerte zeigten die organischen Substrate. Die Desorptionsversuche haben gezeigt, daß relativ mehr HCB von Sorbenten mit geringen Adsorptionswerten remobilisiert werden kann. Trägt man nun die Adsorptionsraten gegen die Desorptionsraten auf (Abbildung 13), so wird die Stärke der Adsorption durch organische Anteile deutlich.

**Tabelle 33: Adsorption von HCB an verschiedenen Sorbenten (Gleichgewichtswerte nach 48 h Schütteln) (Wilken und Wirth, 1986)**

Adsorbent	Adsorbentkonzentration	% adsorbiert	$K_p$ <sup>a</sup>	$K_{OC}$ <sup>b</sup>
Quarz (2-6,3 µm)	0.5	11	250	
	1.0	18	220	
Kaolinit	0.5	13	290	160 000
	1.0	16	190	110 000
Illit	0.5	57	2 600	230 000
	1.0	68	2 200	190 000
Bentonit (aktiv)	0.5	8	170	
	1.0	12	140	
Na-Bentonit	0,5	27	750	250 000
	1,0	23	310	100 000
Torf	0,1	69	22 000	51 000
	0,5	90	18 000	42 000
	1,0	94	17 000	39 000
suspendiertes partikuläres Material	0,25 <sup>a</sup>	75	12 000	70 000
		81	10 000	57 000
	0,42 <sup>b</sup>	86 <sup>c</sup> 73 <sup>d</sup>		
aktivierter Abwassertschlamm	0,94	96	28 000	87 000

<sup>a</sup> 10/12/83

<sup>b</sup> 10/4/85

<sup>c</sup> mit zusätzlich 3 % NaCl

<sup>d</sup> mit zusätzlich 0,02 µg/l NaN<sub>3</sub>

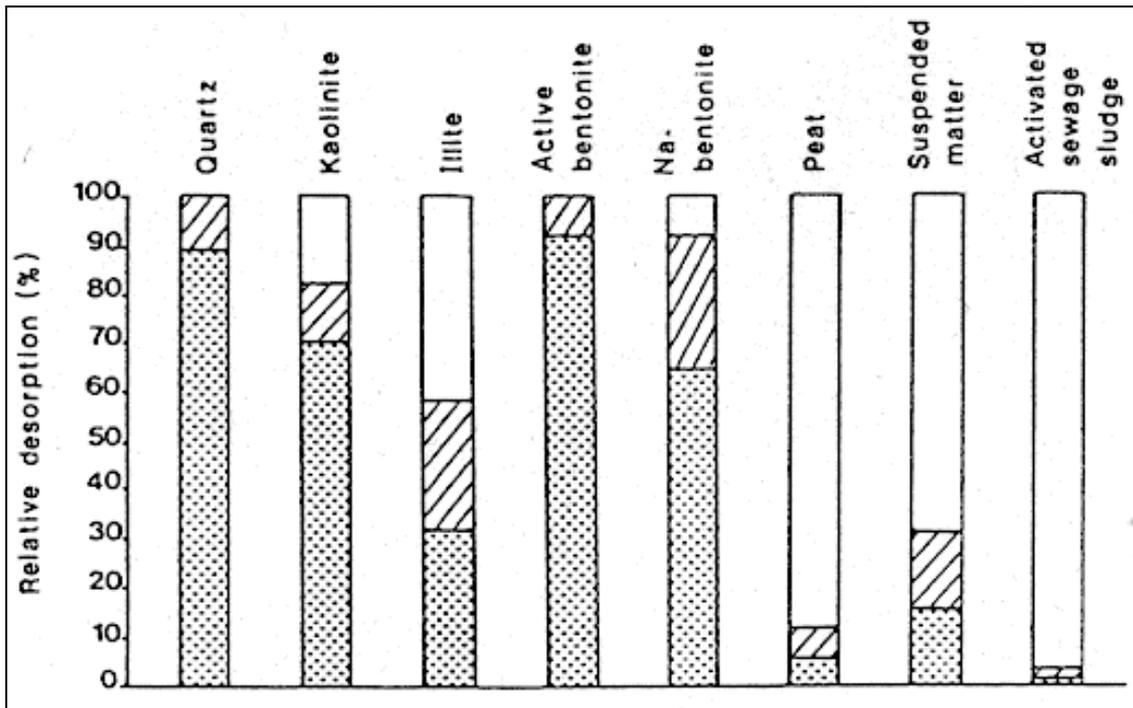


Abbildung 12: Relative HCB-Desorption von verschiedenen Sorbenten (gepunktet: erster Schritt; gestreift: zweiter Schritt) (Wilken und Wirth, 1986)

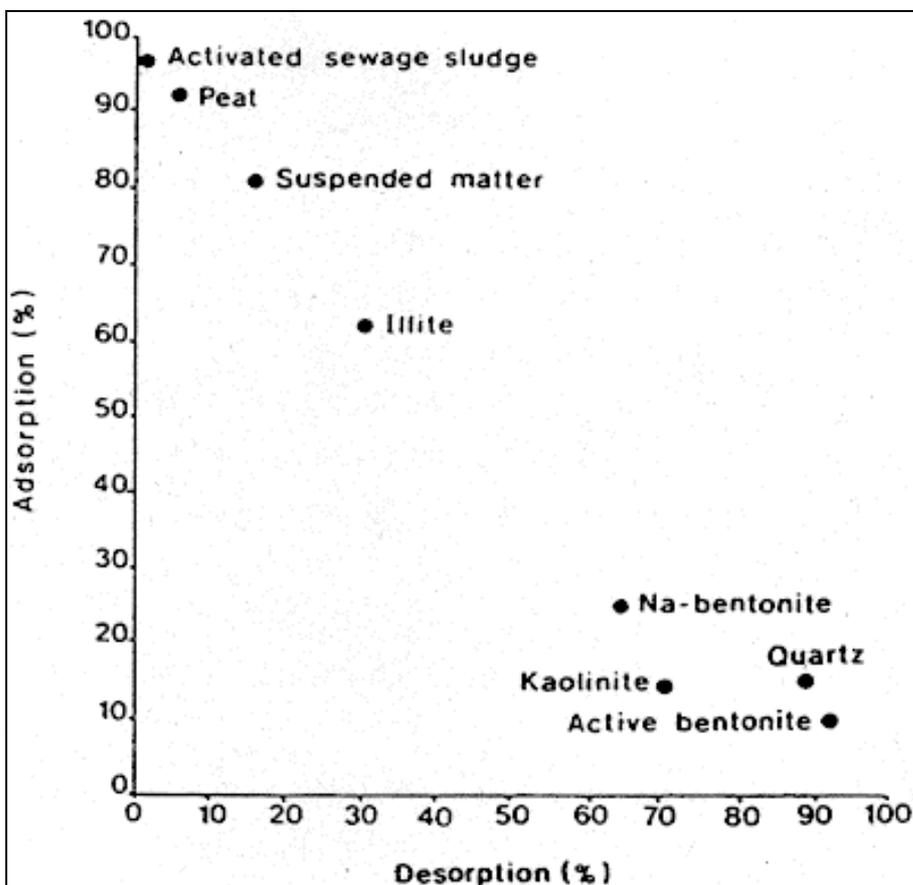


Abbildung 13: HCB-Adsorption versus HCB-Desorption an verschiedenen Sorbenten (Wilken und Wirth, 1986)

### 9.2.3 Auswaschverhalten

Aufgrund seiner schlechten Wasserlöslichkeit und seiner hohen Affinität zum Boden ist die Mobilität von HCB äußerst gering. Im Gleichgewichtszustand wird die Konzentration von HCB an der Bodenaggregatoberfläche weit höher sein, als die Konzentration in der Bodenwasserlösung (Fränze et al., 1982). Die Persistenz von HCB in 2-4 cm Tiefe (Beall, 1976) läßt den Schluß zu, daß HCB im Boden kaum in tiefere Horizonte verlagert wird.

Im Rahmen einer Inventur organischer Schadstoffe in Böden Bayerns wurden an vier Untersuchungsstandorten Bodenproben bis zu einer maximalen Tiefe von 7 m entnommen. Die Standorte wiesen folgende Bodenformen und Nutzungsarten auf:

- Pseudogley, tiefreichend humos, aus Lößlehm über quartärem Terrassenmaterial über steinigem, grusigem, tonigem Sand bis grusig tonigem Schluff des Gipskeuper; Wiese, ungedüngt
- Braunerde aus schluffig, lehmiger Deckschicht über ordovizischem Schiefer- und Gneiszersatz; Fichten-, Kiefern-, Lärchenmischwald
- podsolierte Braunerde aus sandiger Deckschicht über sehr stark kiesigem Terrassensand der Haidenaab; Kiefernwald
- Übergangsmoor über Niedermoortorf über Grundmoräne; Streuwiese in Naturschutzgebiet

Die registrierten Konzentrationen im Oberboden bzw. in der organischen Auflage lagen nur wenig über der Nachweisgrenze von 1 µg/kg T<sub>s</sub>. In größeren Bodentiefen war HCB in keinem der Böden nachweisbar (Joneck und Prinz, 1993).

Untersuchungen zur Penetration von HCB in tiefere Bodenbereiche nach Häfner (1981b) sind in Tabelle 34 dargestellt.

**Tabelle 34 : Rückstände von HCB in Gewächshauserden aus verschiedenen Bodentiefen (Häfner, 1981b entnommen aus Heinisch, 1978)**

Bodentiefe (cm)	Rückstände (ppm)		
	Betrieb I Folienhaus 3	Betrieb II Gewächshaus2	Betrieb III Gewächshaus2
0-30	0,250	0,550	0,270
30-60	0,014	0,330	0,055
60-80	0,007	0,007	0,017
80-100	n.n.	n.n.	n.n.

Eine Erklärung für den Transport wird vom Autor nicht gegeben, Heinisch (1978) deutet die Befunde Häfners mit möglicher Verlagerung des HCB über die Gas- und Wasserdampfphase in den Poren.

Griffin und Chou (1981a) untersuchten die Mobilität von HCB in verschiedenen Böden (vgl. Tabelle 31) mittels Dünnschichtchromatographie. Mit Wasser als Lösungsmittel fanden sie für alle drei Böden (Catlin, Ava, Ottawa) R<sub>f</sub>-Werte von Null (vgl. Tabelle 47), d.h. HCB wurde in diesen Böden nicht verlagert.

Das Verhalten von HCB in einem Boden-Pflanzen-System studierten Scheunert et al. (1983). Der untersuchte Boden (pH 5,7) hatte folgende Zusammensetzung:

Grobsand	38,9 %
Feinsand	36,9 %
Schluff	13,9 %
Ton	10,3 %
Humus	1,8 %

Der Boden wurde in einem an der Unterseite perforierten Container im Freiland eingelassen. Das System wurde in der ersten Vegetationsperiode über  $^{14}\text{C}$ -HCB-behandeltes Saatgut kontaminiert. Die Verteilung des extrahierbaren HCB im Boden nach einer und nach zwei Vegetationsperioden war wie folgt (Tabelle 35):

**Tabelle 35: Verteilung extrahierbaren HCB's nach einer und nach zwei Vegetations-perioden (Scheunert et al., 1983)**

Bodentiefe (cm)	HCB-Gehalt ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Bodentrockengewicht) nach 1. Vegetationsperiode	HCB-Gehalt ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Bodentrockengewicht) nach 2. Vegetationsperiode
0-10	0,670	0,540
10-20	0,072	0,131
20-30	0,046	0,078
30-40	0,006	0,011
Sickerwasser (>40 cm)	n.n.	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

HCB war also im Boden bis zu einer Tiefe von 40 cm nachweisbar, im Sickerwasser dagegen nicht. Ob möglicherweise Bodentiere einen Einfluß auf den Transport des HCB in tiefere Bodenschichten hatten, ist dem Artikel nicht zu entnehmen.

Eine Laborstudie über das Verhalten von HCB in ungestörten Bodenproben ( $\varnothing = 5$  cm, Stärke 5 cm) eines Kiefernwaldes führte zu dem Ergebnis, daß HCB in geringen Mengen sowohl partikulär als auch gelöst ausgewaschen wird (Ausmus et al., 1979). Die gefundenen HCB-Mengen im Sickerwasser in Abhängigkeit von der Zeit und der aufgetragenen Dosis stellt Tabelle 36 dar.

**Tabelle 36: Summenwerte der  $^{14}\text{C}$ -HCB-Verluste aus ungestörten Bodenproben eines Kiefernwaldes während 21 Tagen (Ausmus et al., 1979)**

Behandlung (mg/cm <sup>2</sup> )	kummulative Leachingverluste (ng) <sup>a</sup>				
	Tag 1	Tag 8	Tag 17	Tag 21	ng Verlust pro Tag (Mittelwert)
0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
0,085	n.n.	n.n.	104	104	21,8
0,730	893	1653	1919	2194	351,0
7,423	554	2801	3694	4511	180,0

<sup>a</sup> berechnet aus <sup>14</sup>C-Daten unter der Annahme, daß alles <sup>14</sup>C als H<sup>14</sup>CB vorliegt  
n.n.: nicht nachweisbar (<50 ng HCB)

Leachingverluste traten in allen Bodensäulen auf, die mit 0,730 und 7,432 mg HCB/cm<sup>2</sup> kontaminiert worden waren. In den mit 0,085 mg HCB/cm<sup>2</sup> behandelten Säulen war HCB erst am 17. Tag im Sickerwasser nachweisbar. Die Auswaschung erfolgte überwiegend in partikulärer Form, aber auch der gelöste Teil (gefiltriert durch 0,45 µm) konnte mit 0,0007 bis 0,0120 mg/l bestimmt werden. Insgesamt wurden innerhalb von 21 Tagen 0,003-0,016 % der aufgetragenen Dosen ausgewaschen.

Freilandversuche über das Auswaschverhalten von HCB führte Milde (1988) durch. Dabei zeigte sich eine starke Abhängigkeit von der Art der Ausbringung der Chemikalie. Wurde HCB in Form kontaminierten Sandes aufgebracht (Parabraunerde, Rostbraunerde), so konnte nach 6 Wochen keine Verlagerung festgestellt werden. Geringe Mobilität trat bei Applikation wäßriger HCB-Suspensionen (Kalkgley, Braunerde, Moorgley) auf.

Um die Wanderungsgeschwindigkeit von HCB im Boden unter Wasserfluß zu überprüfen, applizierte Breitung (1988) HCB auf eine Bodensäule und eluierte mit Wasser (Angaben über den verwendeten Boden fehlen; es handelte sich um einen der beiden in Hub et al. (1990a), Kapitel 9.2.4., Tabelle 39, dargestellten Böden; der Gehalt an organischem Kohlenstoff betrug demnach 1,34 oder 1,95 %). Nach einer Elutionsmenge von 1,3 l Wasser war kein HCB im Eluat nachweisbar. Eine Untersuchung ergab das in Abbildung 14 aufgezeigte Profil in der Bodensäule. HCB adsorbiert an organische Bodenbestandteile und wurde erwartungsgemäß schon in den oberen Bodenschichten verstärkt fixiert. Wasser als Elutionsmittel bewirkte keine ausreichende Desorption. Eine schnelle Verlagerung von HCB in tiefere Bodenbereiche über schnelle Sickerbahnen ist daher alleine durch den Transport mit Wasser nicht zu erwarten. Allerdings bestünde die Möglichkeit, daß HCB kolloidal an organische Partikel gebunden durch den Boden transportiert wird. Deshalb eluierte Breitung (1988) das Bodenprofil auch mit DOC-haltigem Wasser (Abbildung 15).

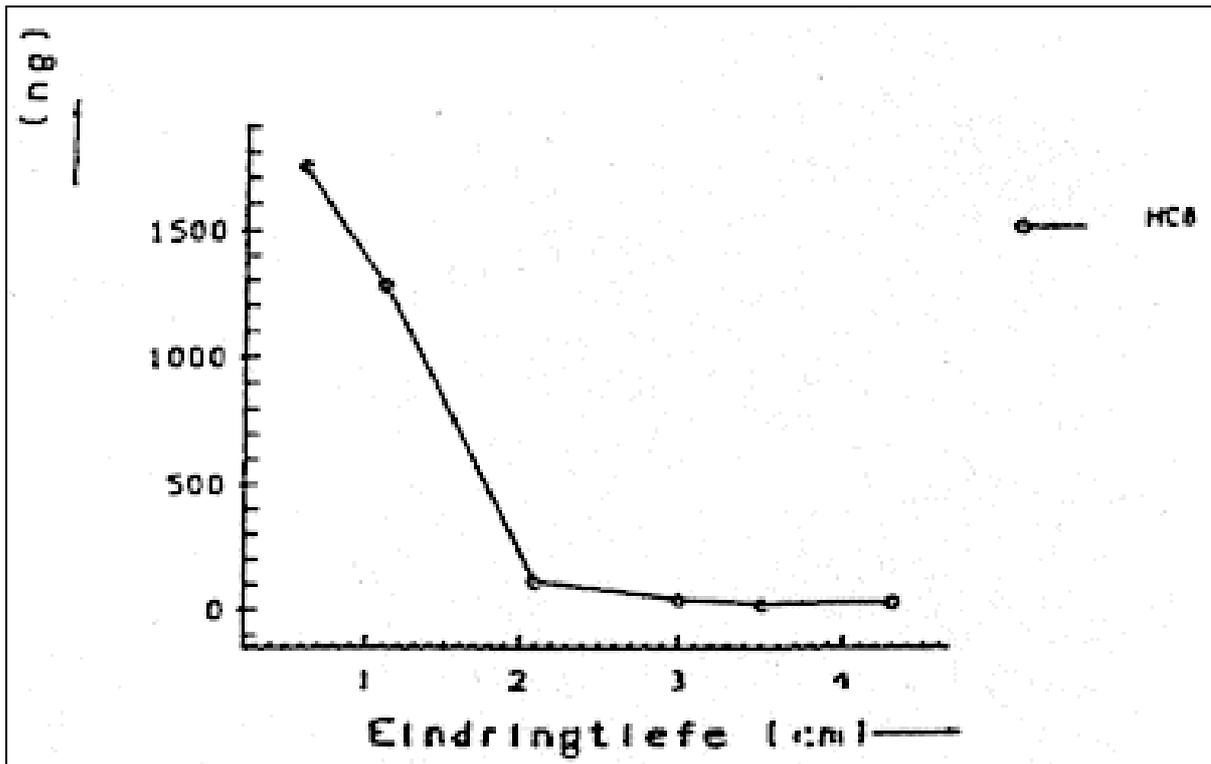


Abbildung 14: HCB-Konzentrationsprofil in der Säule (Breitung, 1988)

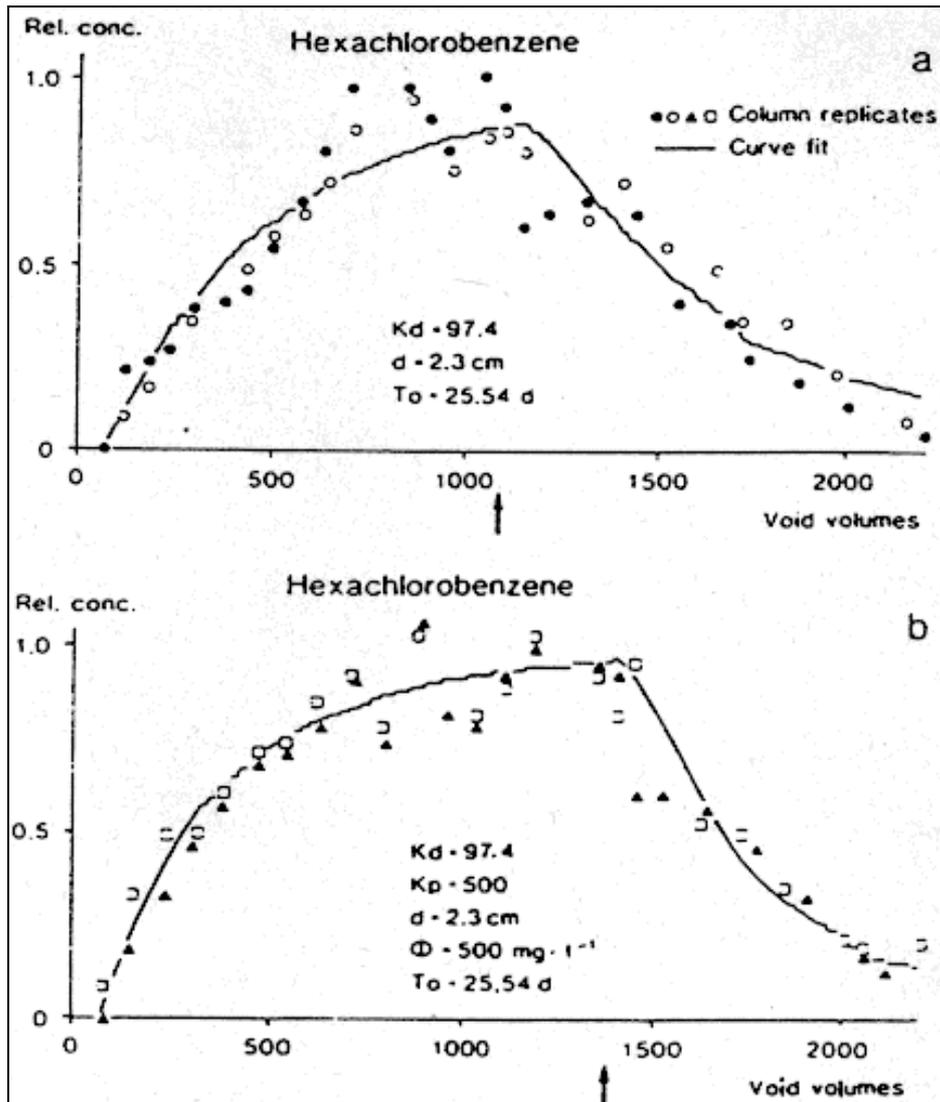
(Anmerkung des Bearbeiters: Die Abbildung 15 ist im Papierdokument nicht enthalten.)

Abbildung 15: HCB-Konzentrationsprofil in der Säule, Elution mit DOC-haltigem Wasser (Breitung, 1988)

Wie Abbildung 15 zeigt, scheint eine Verlagerung von HCB in tiefere Bodenschichten und eine Kontamination des Grundwassers bei genügend langer Dauer der Wasserführung durch den Transport mit organischem Material als "Carrier" möglich zu sein. Diese Vermutung wird durch die hohe chemische und biologische Persistenz des HCB im Boden noch wahrscheinlicher.

Auch der Einfluß organischer Makromoleküle auf den Transport von HCB im Boden wurde durch Bengtsson et al. (1987) untersucht. Dextran, ein Polysaccharid, diente als Modellmolekül. Bodensäulen (sandiger Boden, 0,2 % organisch C) wurden mit einer Wasser-Dextran-Lösung eluiert. Das Dextran wanderte 1,13 mal so schnell durch die Säule wie tritiiertes Wasser. 500 mg Dextran/l (= 210 mg DOC/l) erhöhten die Mobilität von HCB um etwa 25 %, wie Abbildung 16 verdeutlicht.

Die Autoren gehen aufgrund von Modellrechnungen davon aus, daß stärker hydrophobe Makromoleküle, wie Huminsäuren, die Verlagerung von HCB im Boden noch mehr begünstigen.



**Abbildung 16: Durchbruchkurven für HCB in gesättigten Bodensäulen ohne (a) und mit (b) 500 mg Dextran/l; Pfeile zeigen, wann die Zugabe von HCB unterbrochen wurde (Versuchszeit 25,54 Tage) (Bengtsson et al., 1987)**

#### 9.2.4 Diffusion in der Gas- und wässrigen Phase

Die ungleichmäßige Konzentrationsverteilung bzw. Partialdruck- und Konzentrationsgradienten von Bodenluft- und Bodenwasserinhaltsstoffen sind treibende Kräfte für Ausgleichsbewegungen innerhalb dieser Medien. Hierbei spielt im allgemeinen die Diffusion innerhalb der Bodenluft die für den gesamten Konzentrationsausgleich größere Rolle. Die Diffusion innerhalb des Bodenwassers ist um etwa das 10 000fache geringer als die in der Bodenluft (Scheffer und Schachtschabel, 1989).

Aufgrund seines Dampfdrucks, seiner geringen Wasserlöslichkeit und der geringen biologischen Abbaubarkeit wird HCB daher im Boden hauptsächlich über Dampfdiffusion verlagert (Farmer et al., 1980; Lewis, 1981).

Die Dampfdiffusion einer Chemikalie durch eine Bodenschicht kann unter Gleichgewichtsbedingungen durch das Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

$$(1) \quad J = -D_S (C_2 - C_S)/L$$

wobei

- J: Massenfluß durch den Boden in der Gasphase ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ )  
D<sub>S</sub>: Gleichgewichts-Diffusionskoeffizient ( $\text{cm}^2/\text{d}$ )  
C<sub>2</sub>: Dampfdichte der Chemikalie in der Luft an der Bodenoberfläche ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )  
C<sub>S</sub>: Dampfdichte der Chemikalie in der Luft am Grund der Bodenschicht ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )  
L: Schichtdicke

Der Einfluß der Porosität wird in Gleichung (2) beschrieben:

$$(2) \quad D_S = D_O (P_a^{10/3}/P_T^2)$$

wobei

- D<sub>O</sub>: Dampfdiffusionskoeffizient in Luft ( $\text{cm}^2/\text{d}$ )  
P<sub>T</sub>: Porosität des Bodens ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )  
P<sub>a</sub>: Anteil der luftgefüllten Poren an P<sub>T</sub> ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )

Setzt man nun Gleichung (2) in Gleichung (1) ein, so erhält man:

$$(3) \quad J = -D_O P_a^{10/3} (C_2 - C_S)/(P_T^2 L)$$

Farmer et al. (1976b, 1980) studierten die Diffusion von HCB durch einen schluffigtonigen Lehm mit folgender Zusammensetzung:

1,4 %	organische Substanz
1,7 %	Sand
17,4 %	Grobschluff
42,1 %	Feinschluff
38,8 %	Ton

Den HCB-Fluß durch eine 1,8 cm starke Schicht dieses Bodens in Abhängigkeit von der Lagerungsdichte zeigt Abbildung 17.

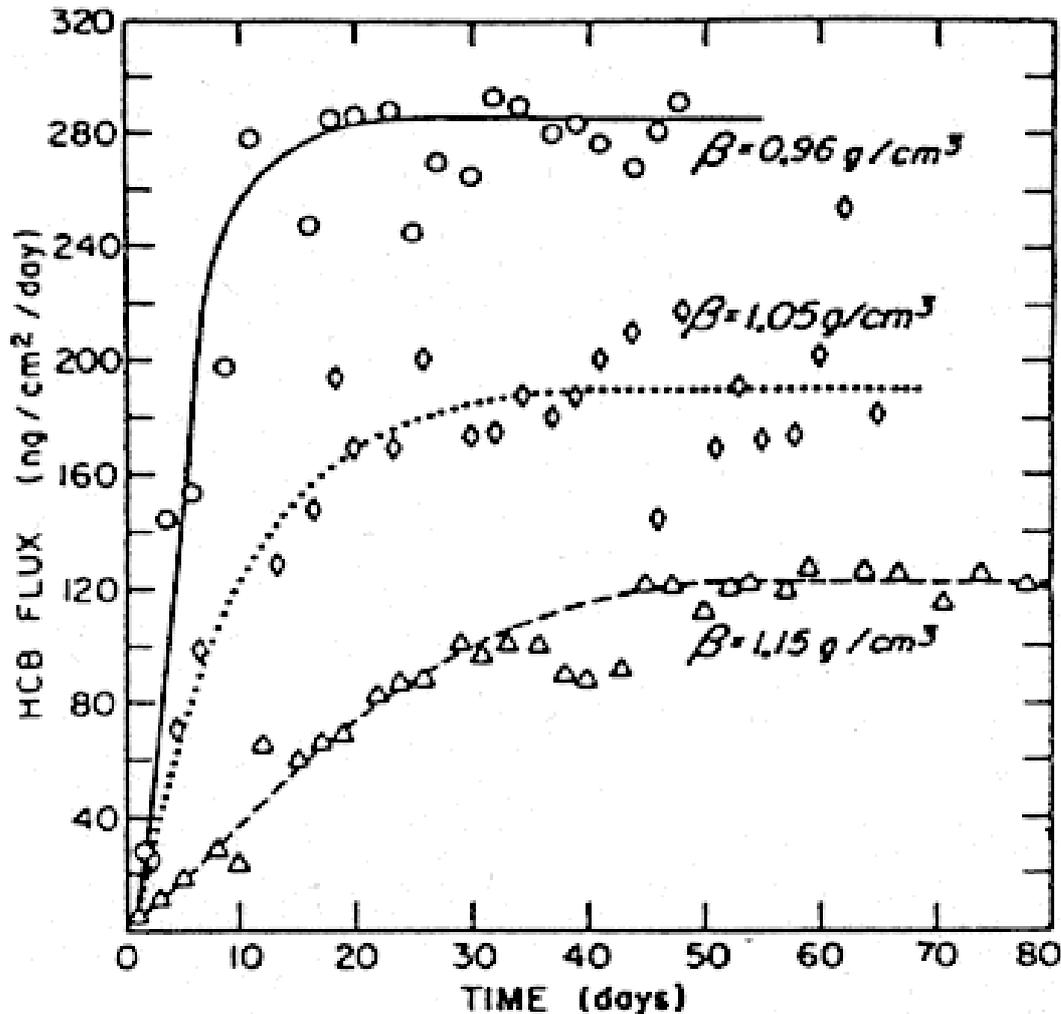


Abbildung 17: HCB-Fluß (ng/(cm²\*d)) durch eine 1,8 cm starke Bodenschicht in Abhängigkeit von der Lagerungsdichte  $\beta$  (Farmer et al., 1980)

Der Bodenwassergehalt wurde dabei mit 19,58-19,75 Gew. % nahezu konstant gehalten, wogegen die Lagerungsdichte des Bodens von 0,96 bis 1,15 g/cm<sup>3</sup> variierte. Anfangs war der HCB-Fluß nahe null; er stieg im Verlauf des Experimentes bis zu einem Gleichgewichtswert. Der größte Fluß konnte erwartungsgemäß bei der geringsten Lagerungsdichte beobachtet werden. Die Wasserlöslichkeit von HCB beträgt 6,2 µg/l, die Dampfdichte 0,224 µg/l (beides bei 23,5°C). Das ergibt einen HCB-Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Luft von 27. Farmer et al. (1980) gehen davon aus, daß Chemikalien, mit Wasser-Luft-Verteilungskoeffizienten, die viel kleiner als 10 000 sind, vorzugsweise in der Gasphase transportiert werden. Nach obigen Erkenntnissen gehört HCB zu diesen Stoffen. Die Diffusion von HCB wird daher wesentlich vom Anteil des luftgefüllten Raumes im Boden abhängen. Der Einfluß des Anteils luftgefüllter Poren auf die Diffusion von HCB durch die 1,8 cm Bodenschicht ist in Abbildung 18 dargestellt. Die zugehörigen Bodenparameter (Lagerungsdichte, Bodenwassergehalt, Anteil luftgefüllter Poren) zeigt Tabelle 37.

Ein Anstieg des Anteils luftgefüllter Poren um 13,4 % erhöht den HCB-Diffusionskoeffizienten um 45 %, d.h. die HCB-Diffusion hängt exponentiell vom luftgefüllten Porenraum ab. Letzterer wird wiederum hauptsächlich von der Lagerungsdichte und vom Bodenwassergehalt beeinflusst. Aus Abbildung 18 wird ersichtlich, daß der Diffusionskoeffi-

zient sowohl bei nahezu konstanter Lagerungsdichte mit abnehmender Bodenfeuchte (Experimente 3,4,2,1) als auch bei fast gleicher Bodenfeuchte mit abnehmender Lagerungsdichte (Experimente 3,4,5,6) exponentiell ansteigt. Aus Gleichung (3) (siehe oben) lassen sich Massenflüsse für die Diffusion von HCB durch den Boden errechnen. Der Diffusionsfluß von HCB durch eine 1 m dicke Bodenschicht ist in Abbildung 19 dargestellt.

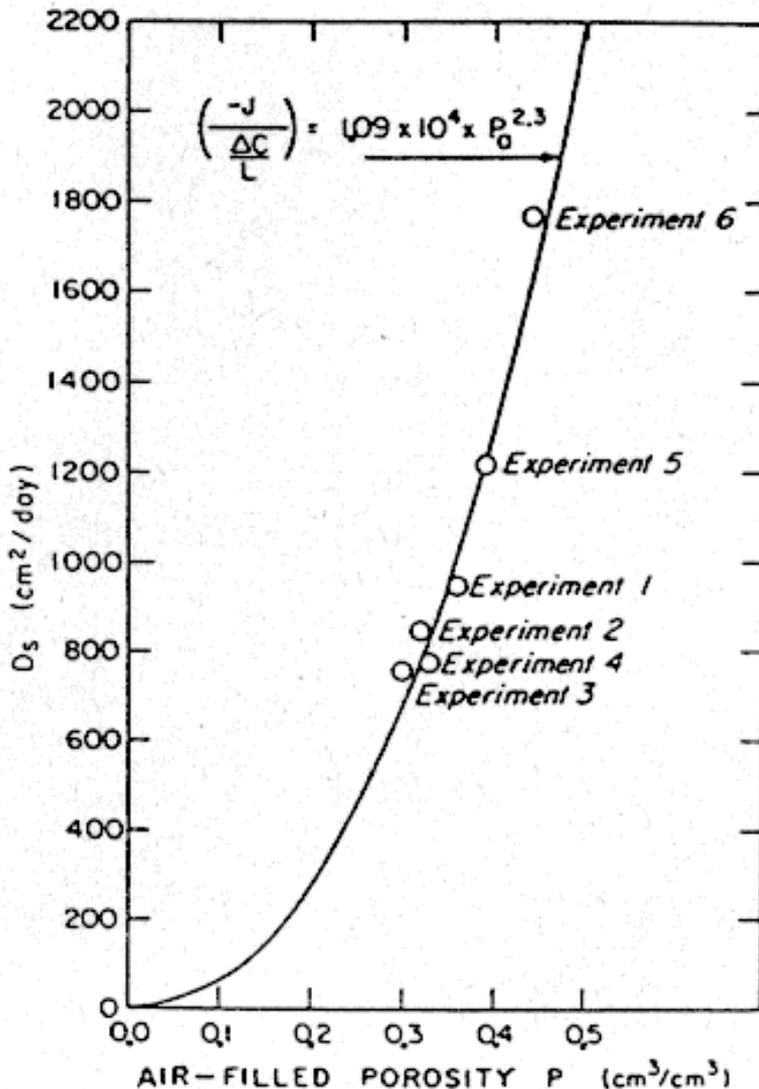
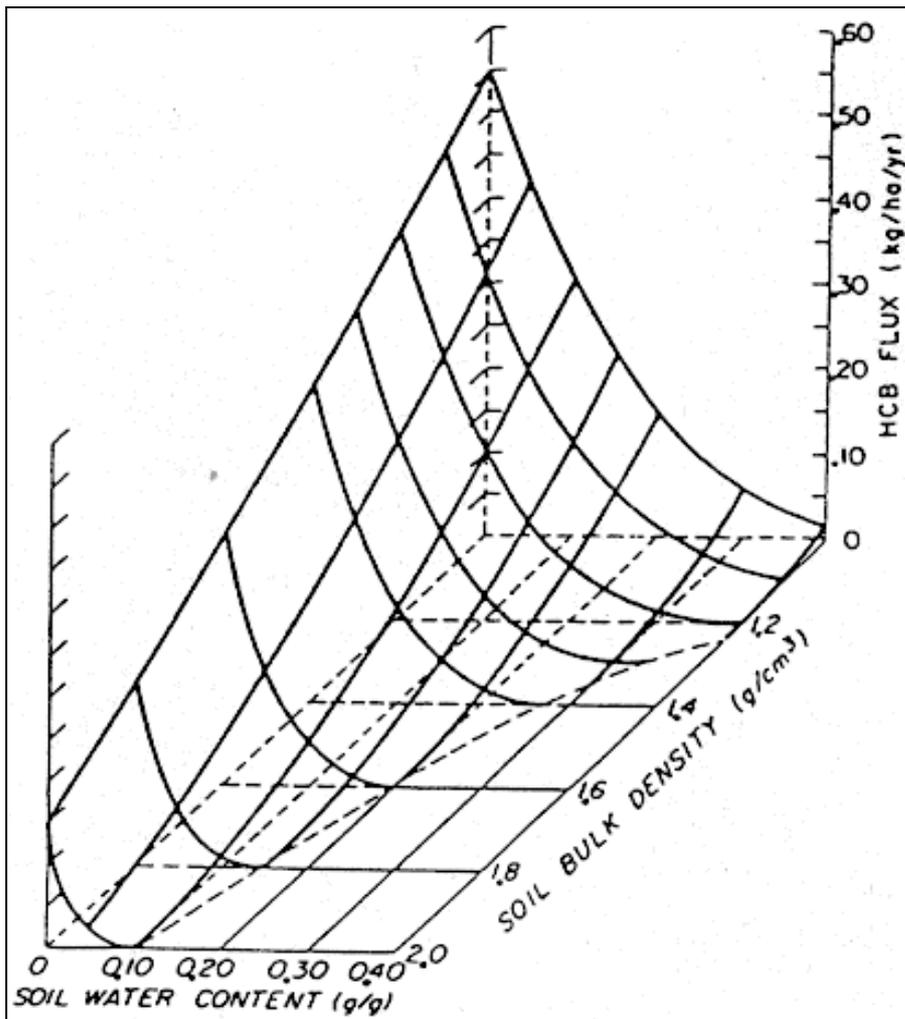


Abbildung 18: Einfluß des Anteils luftgefüllter Poren auf die Diffusion von HCB durch eine 1,8 cm mächtige Bodenschicht (Farmer et al., 1980)

Tabelle 37: Bodenparameter der 1,8 cm mächtigen Bodenschicht für die Diffusionsexperimente (Farmer et al., 1980)

Experiment-Nr.	Lagerungsdichte (g/cm <sup>3</sup> )	Wassergehalt (g/g)	Porenvolumen (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
1	1.15	0.172	0.368
2	1.19	0.184	0.332
3	1.19	0.200	0.312
4	1.15	0.196	0.341
5	1.05	0.197	0.397
6	0.96	0.198	0.448



**Abbildung 19:** Berechneter Diffusionsfluß von HCB durch eine 1 m dicke Bodenschicht als Funktion des Bodenwassergehaltes und der Lagerungsdichte (Farmer et al., 1980)

Die Diffusionsrate in der Dampfphase hängt vom Dampfdichtegradienten und vom Diffusionskoeffizienten ab. Beide steigen bei Temperaturerhöhung (vgl. Kapitel 9.2.1.). Die Temperatur besitzt einen wesentlich größeren Einfluß auf die Dampfdichte als auf den Diffusionskoeffizienten. Da HCB über Dampfdiffusion durch den Boden wandert, ist zu erwarten, daß die Temperatur auf den HCB-Fluß genauso oder etwas stärker als auf die Dampfdichte wirkt. Der Massenfluß von HCB durch den Boden wird bei einer Temperaturerhöhung um 10°C mindestens 3,5fach, also exponentiell steigen (Farmer et al., 1976a).

Breitung (1988) untersuchte die Diffusion von HCB in der wäßrigen Phase. Der experimentell ermittelte Diffusionskoeffizient (vgl. Hub et al., 1990a, Kapitel 9.2.4.) für HCB in Wasser mit Bindlacher Boden (OC-Gehalt 1,34 %) liegt mit  $1,123 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$  im Vergleich zu berechneten Werten von  $8,89 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (Hutzinger et al., 1988) um den Faktor 100 höher. HCB wandert also schneller aus dem Wasser in den Boden, als vorausgesagt. Das zeigt, welchen großen Einfluß die Adsorption auf derartige Transportprozesse besitzt. Für die Diffusionsdauer von 30 d erhält man nach obigen experimentellen Koeffizienten eine Eindringtiefe von 0,091 mm. Die Diffusion in wäßriger Phase ist demnach für HCB kein entscheidender Transportmechanismus im Boden.

## 9.2.5 Gebundene Rückstände

Scheunert et al. (1983) untersuchten die in Boden-Pflanzen-Systemen (vgl. Kapitel 9.2.3.) aufgetretenen "gebundenen Rückstände" des HCB. Nach zwei Vegetationsperioden waren in 0-30 cm Bodentiefe 90,3-96,3 % der gesamten Radioaktivität mit Methanol extrahierbar. Der Rest, die sogenannten gebundenen Rückstände, konnte nur zu 7 % mit verdünnter Natronlauge bei Raumtemperatur gelöst werden und nur 2,4 % konnten aus dieser wäßrigen Lösung mit Diethylether extrahiert werden. Dünnschichtchromatogramme dieser Fraktion zeigen, daß sie polarer als HCB ist. Möglicherweise sind unextrahierbare Rückstände des HCB polarer Natur und werden im Boden durch starke Bindungen fixiert.

Von ähnlich geringen Anteilen gebundener Rückstände (bis ca. 1 %) wird von anderen Autoren sowohl unter Labor- als auch unter Freilandbedingungen berichtet (Kloskowski et al., 1981; Klein und Scheunert, 1982; Scheunert et al., 1985).

## 9.3 Persistenz

In Laborexperimenten wurde eine Halbwertszeit für HCB im Boden von 969 - 2089 Tagen beobachtet (Beck und Hansen, 1974).

Nach Beall (1976) veränderte sich der Gehalt an HCB in 2-4 cm Bodentiefe innerhalb von 19 Monaten nicht; in den obersten Zonen sank die HCB-Konzentration während eines Monats von 5,6 auf 1,3 mg/kg, vermutlich infolge Verflüchtigung. Auch ein langsamer photochemischer Abbau ist denkbar (vgl. Kapitel 7). Der Bioabbau ist hingegen sehr gering bzw. nicht vorhanden (vgl. Kapitel 8.).

Isensee et al. (1976) kontaminierten Böden mit 0,1 bis 100 mg/kg HCB. Nach einem Jahr konnte sowohl unter aeroben (sterilen und unsterilen) als auch unter anaeroben unsterilen Bedingungen kein HCB-Verlust beobachtet werden.

Bodeninkubationsversuche über 6 Monate erzielten keinen HCB-Abbau (Griffin und Chou, 1981a; Lewis, 1981).

Rippen (1994) berichtet eine Halbwertszeit von HCB im Boden von 2 Jahren.

Gewächshauserden, die mindestens 20 Jahre lang nicht mehr mit HCB-verunreinigten Pentachlornitrobenzol (PCNB)-Präparaten behandelt worden waren, wiesen noch deutliche HCB-Spuren auf (Tabelle 38) (Häfner, 1981b).

**Tabelle 38: HCB und PCNBZ-Rückstände in Gewächshauserden, die nachweisbar mindestens 20 Jahre lang nicht mehr mit HCB-verunreinigten PCNB-Präparaten (Brassicol) behandelt worden waren (Häfner, 1981b)**

Betrieb Nr.	Rückstände (ppm)	Rückstände (ppm)
	HCB	PCNBZ
8	0,004-0,007	n.n.
9	0,002	n.n.
10	0,013	n.n.
11	0,015	n.n.

Wang und Jones (1994) erhöhten die HCB-Konzentration eines Bodens (sandiger Lehm, 9 % Ton) im Mikrokosmosversuchen durch Zugabe von HCB-haltigem Klärschlamm (223 µg HCB/kg) bzw. durch direkte Zugabe von HCB in einer Standardlösung. Die anfängliche HCB-Konzentration in den Böden betrug  $12,8 \pm 0,154$  µg/kg nach Klärschlammzugabe bzw. 2,96 µg/kg nach direkter HCB-Zugabe. Jeweils 259 Tage lang wurden die HCB-Konzentrationen in den beiden Varianten beobachtet. Es wurde eine Halbwertszeit für HCB von 622 Tagen nach Klärschlammzugabe bzw. 181 Tage nach direkter Zugabe festgestellt. Durch Beschreibung des Verhaltens von HCB mithilfe eines Modells, welches die HCB-Konzentrationsabnahme im Boden in zwei Schritten mit jeweils einer Kinetik erster Ordnung beschreibt, erhielten die Autoren Halbwertszeiten von 74,7 Tagen (erster Schritt) und 2230 Tagen (zweiter Schritt) für den mit Klärschlamm behandelten Boden. 66,5 Tage (erster Schritt) und 215 Tage (zweiter Schritt) für den direkt mit HCB behandelten Boden. Die Persistenz von HCB im Boden wird also durch die Applikation im Klärschlamm erhöht.

## 10. Verhalten in der gesättigten Zone

### 10.1 Vorkommen im Grundwasser

Eine Kontamination des Grundwassers mit HCB erfolgt hauptsächlich über Sickerflüssigkeiten (Wasser und Öle) aus Mülldeponien (vgl. Kapitel 11.3.2.) (Klepper et al., 1988). Aber auch die Infiltration HCB-kontaminierter Flußwassers kann zur Verschmutzung eines Grundwasserleiters führen (vgl. Kapitel 10.2). 1986 lag in Deutschland die HCB-Konzentration im Grundwasser im Mittel unter 0,01 µg/l (Rippen, 1994).

Nach Düneninfiltration von Rheinwasser in den Niederlanden wurde HCB in nahezu allen Grundwasserproben im Bereich um 0,01 µg/l gefunden (Piet und Smeenk, 1985). Zoeteman et al. (1980) fanden ähnliche Werte.

Tabelle 39 gibt eine Übersicht über im Grundwasser gefundene HCB-Konzentrationen, z.T. mit Bezug auf mögliche Verschmutzungsquellen.

**Tabelle 39: HCB-Vorkommen in Grund- und Trinkwässern**

Probe Ort	HCB-Gehalt (µg/l)	Bemerkung	Zitat
Grundwasser			
Grundwasser, D, 1986 kontaminiertes GW, Berlin, 1983-1988	<0,01-0,07	Mittelwert <0,01	g
NRW, ca. 1976	0,01-0,8	Lindan- u. DDT-Prod., 2-39 m Tiefe	g
NRW, vor 1987	<0,1-0,1	Rheinwasser nach Uferfiltration	g
BRD, Niederlande	0,001	Uferfiltrat	g
	0,006	Rheinwasser nach Uferfiltration	a
	<0,01	Rheinwasser nach Dünenfiltration	a
kontaminiertes GW, New Jersey, USA, ca. 1984	<10		g
Niederlande	ca. 0,01	Rheinwasser nach Dünenfiltration	b
Schweiz	2	Maximalwert	c
USA	Spuren	im Bereich des Love Canal	d
Trinkwasser			
Deutschland, 1986	<0,01		g
Slowakei, 1971-73	0,05	Mittelwert (n=92), inkl. α- und δ-HCH	e
	0,3	Maximalwert, inkl. α- und δ-HCH	e
Canada	0,1	Mittelwert, Städte um Ontariosee	f

Quellen:

a) Zoeteman et al., 1980; b) Piet und Smeenk, 1985; c) Schwarzenbach et al., 1983a; d) Davis und Morgan, 1986; e) Heinisch, 1978; f) EPA, 1985; g) Rippen, 1994

## 10.2 Mobilität

Zahlreiche Studien über das Verhalten von HCB im wassergesättigten Untergrund beschäftigen sich mit der Uferfiltration. So wird von der Infiltration von Rheinwasser in der Bundesrepublik und in den Niederlanden berichtet (Zoeteman et al., 1980). Die HCB-Konzentration nahm dabei von 0,01 µg/l vor der Infiltration auf 0,006 µg/l (Uferfiltration, 1-12 Monate) bzw. <0,01 µg/l (Dünenfiltration, 2-3 Monate) ab. Aufgrund dieser Daten schätzen Zoeteman et al. (1980) die Halbwertszeit (Reduzierung der Konzentration um 50 %) von HCB im Grundwasser auf 30-300 Tage.

Mühlhausen (1986) hat das Verhalten organischer Wasserinhaltsstoffe bei der Grundwasseranreicherung untersucht. Bei der Uferfiltration sank die HCB-Konzentration um 94 %, wogegen bei der Infiltration über Versickerungsbecken eine Zunahme von 11 % zu verzeichnen war (durch Remobilisierung von im Untergrund bereits adsorbiertem HCB).

Um die Geschwindigkeit einer Substanz relativ zum Wasser in einem Aquiferkompartiment abzuschätzen, benützt man sogenannte Retardationsfaktoren (vgl. Hub et al. (1990a), Kapitel 10.3.). Sontheimer und Cornel (1981) geben für HCB einen Retardationsfaktor von 851 an

Anteil an organischem Kohlenstoff	$f_{OC} = 1 \%$
Porenvolumen	$\varepsilon = 0,2$
Lagerungsdichte	$\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Oktanol/Wasser-Verteilungskoeff.	$K_{OW}(\text{HCB}) = 13\,500$
Adsorptionskonstante	$K_d = 0,085 \text{ m}^3/\text{kg}$ .

Aus Untersuchungen des Schweizer Flusses Glatt (vgl. Hub et al. (1990a), Kapitel 10.3.) errechneten Schwarzenbach et al. (1983a,b) für HCB die in Tabelle 40 dargestellten Retardationsfaktoren.

**Tabelle 40: Abgeschätzte Retardationsfaktoren für HCB in einem Fluß/Grundwasser-Infiltrationssystem (Schwarzenbach et al., 1983a,b)**

Kompartiment (Entfernung zum Fluß)	Anteil Feinfraktion f u < 125 µm	Organischer Kohlenstoffgehalt f <sub>OC</sub>	Berechnete mittlere Retardationsfaktoren (a)
Flußsediment (ca. 0,1 m)	0,4		2950
Aquifer in Flußnähe (<5 m)	<= 0,2		740
Aquifer in weiterer Entfernung vom Fluß (>5 m)	<= 0,2		150

(a) Gleichung zur Berechnung vgl. Hub et al. 1990a, Kapitel 10.3.; für Berechnung von  $K_p$  nur Korngrößenfraktion u < 125 µm berücksichtigt

Im Infiltrationssystem der Glatt wurde HCB zweimal mittels einer hochempfindlichen Methode bestimmt. Sowohl in der Glatt wie auch in allen Grundwasserbeobachtungsstellen wurden etwa die gleichen Spurenkonzentrationen von 0,0002 µg/l gemessen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß selbst stark lipophile Substanzen wie HCB im Grundwasser über weite Di-

stanzen transportiert werden, falls die grundwasserführende Schicht wenig organische Substanz enthält, was vielerorts der Fall ist (Schwarzenbach et al., 1983a,b).

Der diffusive Transport in wäßriger Phase ist für die Verlagerung von HCB kein entscheidender Vorgang (vgl. Kapitel 9.2.4.) (Breitung, 1988).

# 11. Verhalten in Mülldeponien

## 11.1 Vorkommen in Mülldeponien

HCB-haltige Abfälle fallen bei zahlreichen industriellen Prozessen an (vgl. Kapitel 3.3. und 3.5.). Insbesondere die Produktion chlorierter Lösungsmittel (z.B. Tetrachlorethylen, Tetrachlorkohlenstoff) und einiger chlorierter Pestizide führt zur ungewollten Bildung großer Mengen an HCB (Jacoff et al., 1986). Aber auch bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von HCB entstehen HCB-kontaminierte Abfälle.

Im Hausmüll ist HCB durchschnittlich zu ca. 5-24 µg/kg Trockensubstanz enthalten (Bartelds et al., 1985).

Das HCB-Aufkommen in der Industriedeponie Karsau (vgl. Hub et al. (1990a), Kapitel 11.1. und 11.2.) wird auf 100-200 t (weitläufig im Deponiekörper verteilt) geschätzt. Die HCB-Konzentrationen im Sickerwasser schwanken stark zwischen nicht nachweisbar und einem Extremwert von 5,6 mg/l. Der Mittelwert liegt bei 230 µg/l. Die HCB-Ablaufwerte des Sickerwassers nach Aktivkohlebehandlung betragen im allgemeinen <25 µg/l (Thomanetz, 1987; NATO, 1988b).

In die Mülldeponie Malsch bei Heidelberg wurden Abfälle aus der Produktion von Lindan und 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) eingebaut (NATO, 1988b). Folgende HCB-Gehalte waren in verschiedenen Proben aus diesen Produktionen zu finden (ERGO, 1984):

Probe	HCB-Konzentration
Technisches Trichlorbenzol	<=0,1 %
Zersetzerkohle	0,05 %
Verunreinigtes Paraffinöl	<10 mg/kg

Die Produktionsprozesse für diese Stoffe sind in Hub et al. (1990b), Kapitel 2.2., ausführlich beschrieben.

Das Auftreten von HCB in Umweltproben aus ungeordneten Sondermülldeponien in den USA wurde von Davis und Morgan (1986) untersucht. Am Petro Processors Site nahe Baton Rouge (Louisiana), einer Deponie für Abfälle aus der Herstellung von Gummi und chlorierten organischen Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Tetra- und Trichlorethylen), konnten in vielen Matrices stark erhöhte HCB-Werte gemessen werden (vgl. Tabelle 41). Ebenso war HCB in zwei weiteren Deponien in Michigan zu finden, auf denen Abfallöle und -lösungsmittel sowie Farbschlämme abgelagert wurden. Da auch hohe Konzentrationen an Hexachlorcyclopentadien und seinen Nebenprodukten gemessen werden konnten, ist die Produktion dieser Chemikalie als mögliche Quelle für HCB in den Deponien anzusehen. Die HCB-Konzentrationen in den einzelnen Abfällen sind Tabelle 41 zu entnehmen. Daneben wurden hohe HCB-Gehalte in Umweltproben zweier Sondermülldeponien aus Texas und Louisiana gefunden (vgl. Tabelle 41). Auf die texanische Deponie (Crystal City Airport) sind Abfälle aus der Pestizid-Industrie verbracht worden.

HCB konnte auch bei Deponiegasanalysen der Hausmülldeponie Braunschweig nachgewiesen werden (Jager, 1984; NATO, 1988b). Im unbehandelten Deponiegas wurden 56,5 ng/m<sup>3</sup> HCB gefunden, nach dem Abfackeln waren noch 6,7 ng/m<sup>3</sup> nachweisbar.

Ebenso war HCB in Sickerwasser, Grundwasser, Boden und Deponiegas von 8 deutschen Deponien (Außernzell, Braunschweig, Geldern, Kahlenberg, Poppenweiler, Schwäbisch Hall, Senne, Weilbach) nachzuweisen (Jager und Pflug, 1985).

Chlorierte Benzole wurden an verschiedenen Altlastenstandorten im Bereich von Hamburg gefunden (Sievers und Friesel, 1988; Tabarasan, 1988).

Bei der Untersuchung der Sickerwässer von vier US-amerikanischen Sondermülldeponien war HCB allerdings nicht nachweisbar (Cheremisinoff und Gigliello, 1983).

Das Auftreten von HCB im Bereich verschiedener Deponien gibt Tabelle 41 wieder.

**Tabelle 41: Vorkommen von HCB in Deponien**

Ort	Medium	Konzentration	Zitat
Hausmülldeponie Braunschweig	Deponiegas		a
	-vor Fackel	56,6 ng/m <sup>3</sup>	
	-nach Fackel	6,7 ng/m <sup>3</sup>	
Industriedeponie Rheinfelden-Karsau	Sickerwasser	max. 5,6 mg/l (Mittel 0,23 mg/l)	c
	Gemischtmülldeponie Hamburg	Sickerwasser	n.n.-0,11 mg/l
Georgswerder	Sickeröl	3-650 mg/l	e
	Sondermülldeponie Münchehagen (Niedersachsen)	Wasserproben aus versch. Tiefen	<0,0001-0,00055 mg/l
Bohrkernmaterial aus versch. Tiefen		<0,001-0,22 mg/kg TG	f
Ungeordnete Industriedeponie Petro Processor Site, USA	Sickeröl	2 000 mg/l	f
	Sickeröl	9500-17800 mg/l	g
Ungeordnete Industriedeponie Berlin und Farro Site, USA	Boden (7,5-8 m)	400 mg/kg	g
	Boden (12 m)	90 mg/kg	g
	Sediment	610 mg/kg	g
	Farbschlamm	110 mg/kg	g
Ungeordnete Sondermülldeponie Cleve Reber, USA	Abfallöl	30 mg/l	g
	Lösungsmittel in Tanks	26000 mg/l	g
Ungeordnete Sondermülldeponie Crystal City Airport, USA	Boden	62 mg/kg	g
	Sediment	130 mg/kg	g
	Oberflächenwasser	0,008 mg/l	g
	Grundwasser	n.n.	g
Ungeordnete Sondermülldeponie Bundesrepublik	Boden	20 mg/kg	g
	Hausmüll	0,005-0,024 mg/kg	b

n.n.: nicht nachweisbar

Quellen:

a) Jager, 1984; b) Bartelds et al., 1985; c) Thomanetz, 1987; d) Götz, 1984; e) Götz, 1986; f) Reutter, 1987; g) Davis und Morgan, 1986

## 11.2 Abfallzusammensetzung, Begleitsubstanzen, Abfallmengen

Da HCB, wie in Kapitel 3.3. beschrieben, bei einer Vielzahl von Synthesen organischer Verbindungen als Nebenprodukt anfällt (vgl. Tabellen 9 und 10), ist zu erwarten, daß alle diese Stoffe mögliche Begleitsubstanzen des HCB in Abfällen sind (siehe auch Kapitel 3.5.).

Auf die Zusammensetzung HCB-haltiger Abfälle aus der PCP- und PCP-Na-Produktion wurde bereits in Hub et al. (1990a), Kapitel 11.2. und 12.3., eingegangen. Begleitstoffe sind hier PCP, PCP-Na, PCDDs und PCDFs, Phenoxyphenole, chlorierte Phenylether und Dekachlorbiphenyl. HCB ist in großen Mengen im Filterschlamm aus der PCP-Na-Herstellung zu finden (BUA, 1986). Neben vielen HCH-Isomeren und chlorierten Benzolen ist HCB in Abfällen aus der Lindan- und 2,4,5-T-Produktion enthalten. In der Deponie Malsch (Baden-Württemberg) wurden in den Jahren 1972-1976 800 t Abfälle aus dem Werk Hamburg-Moorfleet abgelagert (Tabelle 42) (NATO, 1988b).

**Tabelle 42: Abfälle aus der Lindan- und 2,4,5-T-Produktion (Werk Hamburg-Moorfleet) in der Deponie Malsch (NATO, 1988b)**

Abfallart	Menge [t]
Säurerückstand	37
Zersetzerkohle	107
Delta Paste	350
Gammaölrückstand	140
Destillationsrückstand	>160

Ein teerhaltiges Abfallprodukt (genannt "Hex Waste") aus der Produktion von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorethylen hat einen HCB-Gehalt von 10-15 % (Heinisch, 1978). Farmer et al. (1976b) berichten sogar von 54,9-56,9 % HCB in "Hex Wastes".

In den USA sind Fälle bekannt geworden, in denen Hausmülldeponien zur Fliegenbekämpfung mit "Hex Wastes" abgedeckt worden waren (Farmer et al., 1976b).

Die Analysenergebnisse von Sickerölen aus einer Deponie für Abfälle aus der Produktion chlorierter Lösungsmittel und Gummi sind in Tabelle 43 dargestellt.

**Tabelle 43: Analyse von Sickerölen aus Brooklawn site, Petro Processors, Baton Rouge, Louisiana (Davis und Morgan, 1986)**

Chemikalie	Konzentration ( $\mu\text{g/l}$ )
Hexachlorbenzol	9 500 000
Pentachlorbenzol	9 800 000
Tetrachlorbenzol	4 500 000
1,2,4-Trichlorbenzol	2 600 000
Hexachlorbutadien	92 000 000
Tetrachlorkohlenstoff	14 000 000
Chloroform	1 000 000
1,2-Dichlorethan	110 000 000
1,1,2-Trichlorethan	130 000 000
1,1,2,2-Tetrachlorethan	310 000 000
Tetrachlorethylen	22 000 000
Trichlorethylen	7 800 000
Venylchlorid	180 000

In einer weiteren Sondermülldeponie konnten in den Abfällen (Schlämme, Öle, Lösungsmittel) neben HCB auch Hexachlorbutadien, Hexachlorcyclopentadien, Oktachlorcyclopenten und PCBs nachgewiesen werden (Davis und Morgan, 1986).

Jacoff et al. (1986) studierten die Quellen für HCB in Abfällen aus der organisch chemischen Industrie in den USA. Als Hauptbranchen nennen sie:

- Produktion chlorierter Lösungsmittel
- Produktion chlorhaltiger Pestizide

Allein bei der Herstellung der drei Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlor- und Trichlorethylen werden fast 77 % des insgesamt als Abfallprodukt anfallenden HCB gebildet. Die Destillationsrückstände enthalten schätzungsweise folgende HCB-Konzentrationen:

Tetrachlorethylen	25 % HCB
Tetrachlorkohlenstoff	15 % HCB
Trichlorethylen	5 % HCB

HCB ist auch in geringen Konzentrationen in Abwässern, in verbrauchten Katalysatoren und Laugen, sowie in Klärschlämmen und nicht näher bezeichneten Abfällen zu finden. Die übrigen 23 % fallen bei der Pestizidherstellung an. Eine Zusammenstellung der in den angesprochenen Branchen entstehenden Abfälle und ihrer HCB-Gehalte sowie ihre Beseitigungsmethoden zeigt Tabelle 44.

**Tabelle 44: Zusammenstellung von Abfällen die HCB enthalten: (a) aus der Produktion chlorierter Lösungsmittel; (b) aus der Produktion chlorierter Pestizide (Jacoff et al., 1986)****(a)**

<b>Prozeß</b>	<b>HCB- enthaltender Abfall</b>	<b>HCB</b>	<b>Entsorgung</b>	<b>Gewichtsanteil</b>
	<b>(geschätzte Ge- samtmenge) (t/Jahr)</b>	<b>(geschätzt) (t/Jahr)</b>		<b>(%)</b>
Destillationsrückstände der Tetrachlorkohlenstoff- Trichlorethylen- Tetrachlorethylen- Trichlorpropenproduktion	18 490	3 178	Verbrennung Deponierung	98 2
Destillationsrückstände der Chlorbenzolproduktion	128	0,0065	Verbrennung Deponierung	89 11
Prozeßwasser der Produktion  chlororganischer Kohlenwas- serstoffe	41 980 <sup>a</sup>	2,88	Abwasserreini- gung Deponierung <sup>b</sup>	100
verschiedene feste Abfälle der Produktion chlororgani- scher Kohlenwasserstoffe (Kataly- satoren etc.)	16 670	2,60 Deponierung	Verbrennung <0,5	99,5

<sup>a</sup> Bei der Abwasserbehandlung entstehen etwa 217 t/Jahr HCB-enthaltender biologischer Schlamm<sup>b</sup> Deponierung des Klärschlammes**(B)**

<b>Prozeß</b>	<b>HCB- enthaltender Abfall</b>	<b>HCB</b>	<b>Entsorgung</b>	<b>Gewichtsanteil</b>
	<b>(geschätzte Gesamtmenge) (t/Jahr)</b>	<b>(geschätzt) (t/Jahr)</b>		<b>(%)</b>
Organische Rückstände der Pestizidproduktion  (Destillationsrückstände, Zentrifugenrückstände)	8 050	927	Deponierung	100
Abwasser der Pestizidpro- duktion (Prozeßwasser)	65 000 <sup>a</sup>	20	Abwasserreini- gung/Verbrennung <sup>b</sup> Deponierung <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> Bei der Abwasserbehandlung entstehen etwa 336 t/Jahr HCB-enthaltender biologischer Schlamm<sup>b</sup> Deponierung des Klärschlammes

Bei der Aufstellung der Zahlen für die Abwässer wurde von zwei Voraussetzungen ausgegangen:

- aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit des HCB wird sämtliches im Abwasser enthaltene HCB in den Klärschlamm eingelagert
- das Verhältnis zwischen behandeltem Abwasser und Klärschlamm liegt bei 193,4:1

Die in der EG anfallenden Mengen an HCB als Abfall- und Nebenprodukt können Tabelle 11 entnommen werden. Wie mit HCB kontaminierte Abfälle im Regelfall beseitigt werden, ist Kapitel 12.3. zu entnehmen.

## 11.3 Mobilität

### 11.3.1 Verflüchtigung

Farmer et al. (1976a,b) beobachteten die Verflüchtigung von HCB aus sogenannten "Hex Wastes" im Labor. Der HCB-Gehalt zweier Proben betrug 54,9 und 56,9 %. Daneben wurde noch 98 % reines HCB untersucht. Lagen die "Hex Wastes" luftgetrocknet vor, so waren die Verflüchtigungsraten die gleichen wie von reinem HCB. Der HCB-Fluß von den unbedeckten "Hex Wastes" betrug in der Laboranlage (25°C, Luftfluß 0,769 ml/min) pro Tag 8700 ng/cm<sup>2</sup>, was einer Verflüchtigung von 317 kg/(ha\*Jahr) entspricht. Diese Werte gelten jedoch nur für trockene Abfälle.

Untersuchungen über Möglichkeiten einer Eindämmung der Verflüchtigung von HCB aus Deponien werden in Kapitel 12.3.1. erörtert. Informationen über die Wirksamkeit einer Deponieabdeckung mit einer Bodenschicht sind auch Kapitel 9.2.4. zu entnehmen.

### 11.3.2 Auswaschverhalten

Die Löslichkeit von HCB in verschiedenen Wässern und Sickerwässern (Tabelle 45 a) untersuchten Griffin und Chou (1981a). Ihre Ergebnisse in Abhängigkeit von der Zeit sind in Tabelle 45 b dargestellt. Die Sickerwässer wurden zentrifugiert und filtriert (0,22 µm). Auch das Sugar Creek Wasser wurde filtriert. Damit entspricht der gemessene TOC (total organic carbon) in etwa dem DOC (dissolved organic carbon).

Griffin und Chou (1981a) konnten zeigen, daß HCB insgesamt in wäßrigen Flüssigkeiten sehr schlecht löslich ist und daß keine signifikante Veränderung der Löslichkeit nach 2 Tagen, 7 Tagen, 30 Tagen oder sogar einem Jahr festzustellen war. Das Gleichgewicht stellte sich schon binnen 2 Tagen ein. Die Löslichkeit des HCB korrelierte gut mit dem DOC-Gehalt der Wässer. HCB ist in den untersuchten Deponiesickerwässern über 2½ mal löslicher als in reinem Wasser.

Da im Bereich von Deponien häufig Sickeröle auftreten, ist es wichtig zu wissen, welchen Einfluß organische Lösungsmittel auf die HCB-Sorption an Böden und anderen Sorbenten haben.

**Tabelle 45: Eigenschaften der für die Löslichkeitsuntersuchungen verwendeten Wässer und Sickerwässer (a) und Versuchsergebnisse (b) (Griffin und Chou, 1981a)**

(a)

Wässer	TOC (ppb)	B (mg/l)	Ca (mg/l)	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Zn (mg/l)	Mn (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)
dest. Wasser	335	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
deion. Wasser	336	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Zucker Fluß	1 841	0,083	80,4	0,013	0,014	28,3	0,087	BDL	10,1	1,8
Blackwell-Sickerwasser	63 030	0,915	48,3	0,133	0,135	191,0	0,087	0,045	291,0	232,0
Du Page-Sickerwasser	83 690	2,690	33,6	0,092	0,191	140,0	0,271	BDL	321,0	281,0

BDL: unterhalb des Detektionslimits

(b)

Wässer und Sickerwässer	Konzentration (µg/l)* 2 Tage	Konzentration (µg/l)* 7 Tage	Konzentration (µg/l)* 30 Tage	Konzentration (µg/l)* 1 Jahr
dest. Wasser	1,77	1,71	1,75	n.b.
deion. Wasser	1,83	1,67	1,78	1,89
Zucker Fluß Wasser	2,43	2,35	2,22	n.b.
Du Page Sickerwasser	4,17	4,04	4,14	n.b.
Blackwell Sickerwasser	4,58	4,29	4,47	n.b.

\* Mittelwert aus zwei Wiederholungen

n.b.: nicht bestimmt

Griffin und Chou (1981a) studierten das Sorptionsverhalten von <sup>14</sup>C-HCB in reinen Hexan- und Ethanol-Lösungen. Dazu verwendeten sie Catlin- und Muck-Boden (vgl. Tabelle 32). Sie fanden nur geringe oder keine Adsorption von HCB aus diesen beiden Lösungsmitteln. Die Ergebnisse für den Catlin-Boden sind in Tabelle 46 aufgelistet.

Wie die Resultate zeigen, sollte HCB nach Möglichkeit nicht in organischen Lösungsmitteln gelöst oder zusammen mit letzteren deponiert werden, da ansonsten eine schnelle Verlagerung im Boden und somit eine Kontamination des Grundwassers erfolgen kann.

**Tabelle 46: In Hexanlösung verbliebenes  $^{14}\text{C}$ -HCB nach Gleichgewichtseinstellung mit Catlin Silt Loam bei 22°C (Griffin und Chou, 1981a)**

Bodenmenge (g)	$^{14}\text{C}$ -HCB-Konzentration (mg/l)*
0	0,227
1	0,229
2	0,227
3	0,224
4	0,224
5	0,225
6	0,223
8	0,223
10	0,225

\* Mittelwerte aus zwei Wiederholungen, Ausgangskonzentration 0,228 mg/l

Mobilitätsstudien unterstreichen diese Empfehlung. Griffin und Chou (1981a,b) bestimmten die Verlagerung von HCB in verschiedenen Böden (vgl. Tabelle 32) mit dünnschichtchromatographischen Methoden. Ihre Ergebnisse unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel sind in Tabelle 47 dargestellt. Die Böden sind von links nach rechts mit sinkendem OC-Gehalt geordnet.

**Tabelle 47: Mobilität (ausgedrückt in  $R_f$ -Werten) von HCB in verschiedenen Böden mit unterschiedlichen Fließmitteln (gemessen mit Boden-Dünnschicht-chromatographie) (Griffin und Chou, 1981a)**

Fließmittel	Catlin silt loam	Flanagan silty clay loam	Ava silty clay loam	Bloomfield loamy sand	Ottawa sand
Wasser	0,00	n.b.	0,00	n.b.	0,00
Du Page Sickerwasser	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Aceton/Wasser 1:1	0,00	n.b.	0,01	n.b.	0,02
Methanol	0,40	0,44	0,48	0,72	0,99
Aceton	0,45	n.b.	0,80	n.b.	1,00
Dioxan	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00

n.b.: nicht bestimmt

Ein hoher  $R_f$ -Wert bedeutet große Mobilität ( $R_f = 1$  keine Verzögerung). Wie die Ergebnisse zeigen, bleibt HCB mit Wasser und Du Page Sickerwasser immobil und wird dagegen bei Verwendung organischer Lösungsmittel sehr gut verlagert. Die Verlagerungstendenz des HCB in den Böden ist proportional der Löslichkeit in den verwendeten Fließmitteln und indirekt proportional der OC-Gehalte der Böden. Bei Säulenelution zweier Böden (Catlin, Muck) (vgl. Tabelle 32) mit Ethanol konnten bereits nach einer Elutionsmittelmenge von 4 Porenvolumina 100 % des eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -HCB eluiert werden.

In der Gemischtmülldeponie Georgswerder, Hamburg, konnte an einem Leichtstoffabscheider ein HCB-Verteilungskoeffizient  $K$  (Konzentration im Sickeröl/Konzentration im Sickerwasser) von ca. 200 000 bestimmt werden ( $\log K = 5,3$ ) (Götz, 1985). Das Auftreten von HCB in den verschiedenen Phasen kann Tabelle 41 entnommen werden.

Farmer et al. (1976a,b) fanden, daß eine "Hex Waste"-Probe 76,8 Vol % einer rötlichbraunen Flüssigkeit enthielt. Die Dichte dieser Flüssigkeit betrug ca. 1,67 g/ml. Da sie schwerer als Wasser ist, könnte sie in einer Deponie schnell nach unten verlagert werden und somit das Grundwasser kontaminieren.

### 11.3.3 Sorption an Materialien zur Deponieabdichtung und Abfallverfestigung

Schlitzwände und Sohlabdichtungen sollen kontaminierte Gebiete, wie beispielsweise Sondermülldeponien, von der Umwelt abschirmen. Sie sollten folgende Eigenschaften besitzen:

- geringe Wasserdurchlässigkeit
- beständig gegen hydraulischen Druck und chemischen Angriff

Abdichtmaterialien sollten daneben noch ein Zurückhalten gelöster Substanzen durch Adsorption oder irreversible chemische Fixierung gewährleisten. Dichtwandmassen bestehen aus Bentonit, Zement, Sand und in einigen Fällen aus inerten Füllstoffen, aus Verdünnungs-, Dispersions- und Flockungsmitteln, sowie aus Polyelektrolyten und chemischen Zusätzen. Die Eigenschaften einiger Materialien und gesamter Formulierungen für Dichtwandmassen sind in Tabelle 48 aufgeführt (Wienberg et al., 1986).

**Tabelle 48: pH-Wert und organischer Substanzgehalt (OC) einiger Dichtwandmaterialien und -formulierungen (Wienberg et al., 1986)**

	pH	OC (%)
gemahlener Quarz	6,2	0,00
Zement, HO2 35	12,7	0,00
Flugasche	11,5	2,80
gemahlener Schiefer	7,8	0,31
Na-Bentonit	9,6	
Ca-Bentonit	7,1	0,00
"weißer" Ton	6,1	0,09
"blauer" Ton	6,2	0,86
"grüner" Ton	8,0	0,08
Schlammischung DW 2	9,8	0,07
Schlammischung DW 4	11,9	0,01
Schlammischung DW 11	10,00	0,07
Schlammischung DW 13	10,6	0,48

Die Zusammensetzungen der einzelnen Dichtwandmassen sind Tabelle 49 zu entnehmen. Das Additiv DYNAGROUT T ist ein Alkali-Aluminat, DYNAGROUT SP ein Organo-Silan (freisetzbare organische Anteile ca. 50 %).

**Tabelle 49: Zusammensetzung der Dichtwandmassen (Wienberg et al., 1986)**

	DW 02	DW 04	DW 11	DW 13	DW 22	DW 23	DN 05A
Wasser	40,6	40,8	32,6	37,7	21,4	38,8	19,4
Ca-Bentonit	10,2	10,4	5,2	9,4	4,5	3,9	
Zement, HO2 35	4,6	4,7		8,6		3,9	
"weißer" Ton	4,6	11,1	5,2	4,3	4,5		36,5
Flugasche				17,1			
gemahlener Schiefer	20,0		22,1		19,3		
gemahlener Quarz	20,0	32,0	26,0	22,9	34,1	51,8	43,3
DYNAGROUT T							0,25
DYNAGROUT SP					2,4	1,6	1,0
Na-Aluminat			1,0				
Na-Wasser-Glas			7,9		13,8		

Schüttelversuche zur Bestimmung der HCB-Adsorption an den verschiedenen Dichtmaterialien und -formulierungen wurden durchgeführt (Tabelle 50) (Wienberg et al., 1986).

**Tabelle 50: Verteilungskoeffizienten  $K_p$  für HCB an verschiedenen Dichtwandmaterialien und -formulierungen (Wienberg et al., 1986)**

Sorbens	Sorbenskonzentration (g/l)	HCB $K_p$ min	HCB $K_p$ max	HCB $K_p \pm s$
Quartz	1000	1,2	4,3	2,8 $\pm$ 0,6
Quartz + 1 % Na-Aluminat	40	2,7	8,5	4,4 $\pm$ 1,8
Quartz + 1 % DYNAGROUT T	40	2,8	6,2	4,2 $\pm$ 1,1
Quartz + 1 % DYNAGROUT SP	40	63	96	73 $\pm$ 10
gemahlener Schiefer	2,5	5200	12500	n.l.
Flugasche	4	6150	15890	n.l.
Zement (HOZ 35)	40	24	35	29,3 $\pm$ 4,1
Na-Bentonit	25	47	350	132 $\pm$ 70
Ca-Bentonit	25	61	79	67,8 $\pm$ 5,3
"weißer" Ton	25	50	114	88,3 $\pm$ 17,9
"grüner" Ton	40	1060	1640	1320 $\pm$ 150
"blauer" Ton	40	860	1130	990 $\pm$ 80
Formulierung DW 2	40	1040	2410	1750 $\pm$ 530
Formulierung DW 4	40	26	64	n.l.
Formulierung DW 11	4	830	2480	n.l.
Formulierung DW 13	40	412	736	n.l.
Formulierung DW 22	4	760	1040	940 $\pm$ 100
Formulierung DW 23	4	904	1574	1248 $\pm$ 241
Formulierung DN 05A	4	47	70	55 $\pm$ 7

n.l.: nicht linear

mit  $K_p = C_s/C_e$

$K_p$ : Verteilungskoeffizient

$C_s$ : Gleichgewichtskonzentration von HCB am Sorbenten [ $\mu\text{g/g}$  Sorbent]

$C_e$ : Gleichgewichtskonzentration von HCB in der Lösung [ $\mu\text{g/g}$  Lösung]

Es wurden wäßrige HCB-Lösungen von 0,1 bis 5 µg/l HCB eingesetzt. In Übereinstimmung zur geringen Wasserlöslichkeit wurde HCB allgemein stark adsorbiert. Das Sorptionsverhalten kann durch lineare Sorptionsisothermen beschrieben werden mit Ausnahme von gemahlener Schiefer, Flugasche und den Dichtwandformulierungen DW 4, DW 11 und DW 13. Generell wurde HCB reversibel adsorbiert, jedoch zeigte es bei Quarz eine merklich irreversible Adsorption (Abbildung 20). Auf der anderen Seite hatte Quarz den geringsten  $K_p$ -Wert (2,8). Ein weiterer schwacher Sorbent war Zement ( $K_p = 29$ ). Die Tone lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- die schwach adsorbierenden Bentonite und den "weißen" Ton ( $K_p$  ca. 100)
- der "grüne"- und "blaue" Ton mit 10fach höheren Verteilungskoeffizienten

Die höchsten  $K_p$ -Werte erreichten gemahlener Schiefer und Flugasche, beide in der Größenordnung von 5 000 bis 15 000. Mit Aluminat behandelter Quarz adsorbierte nicht besser als Quarz selbst. Dagegen erhöhte das Silan die HCB-Adsorption an Quarz um das 20fache. Bei den Formulierungen können ebenfalls zwei Gruppen gebildet werden (Abbildung 21).

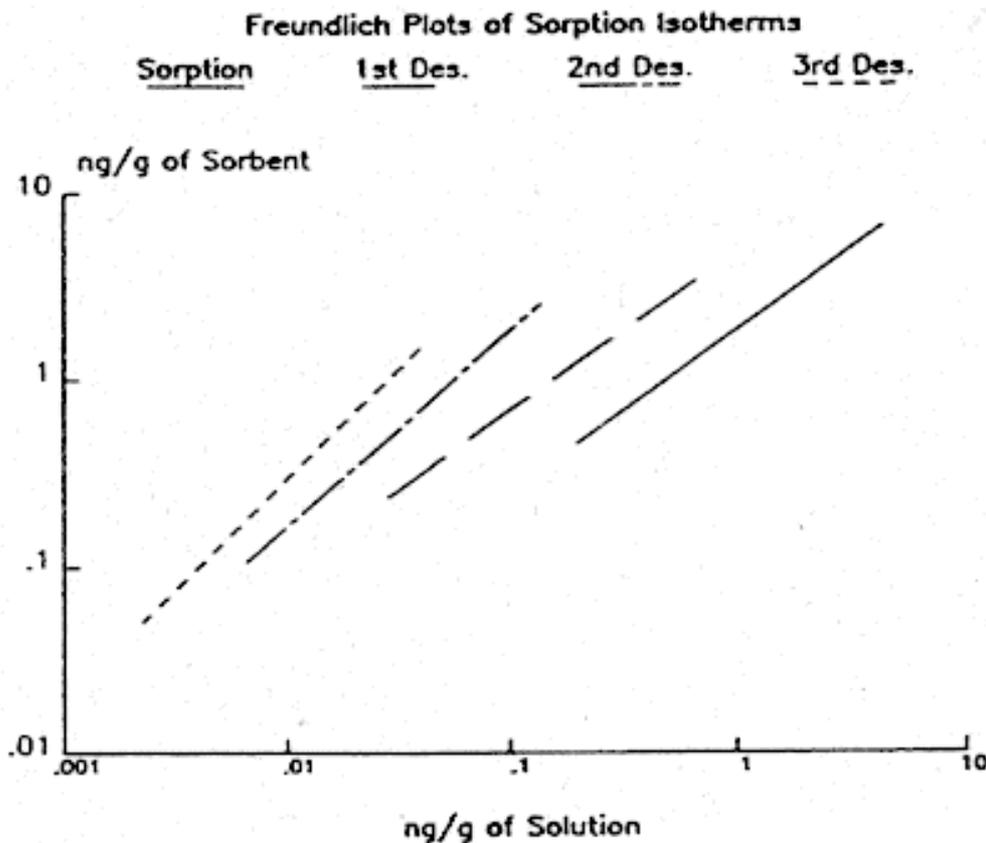


Abbildung 20: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von HCB an Quarz (Wienberg et al., 1986)

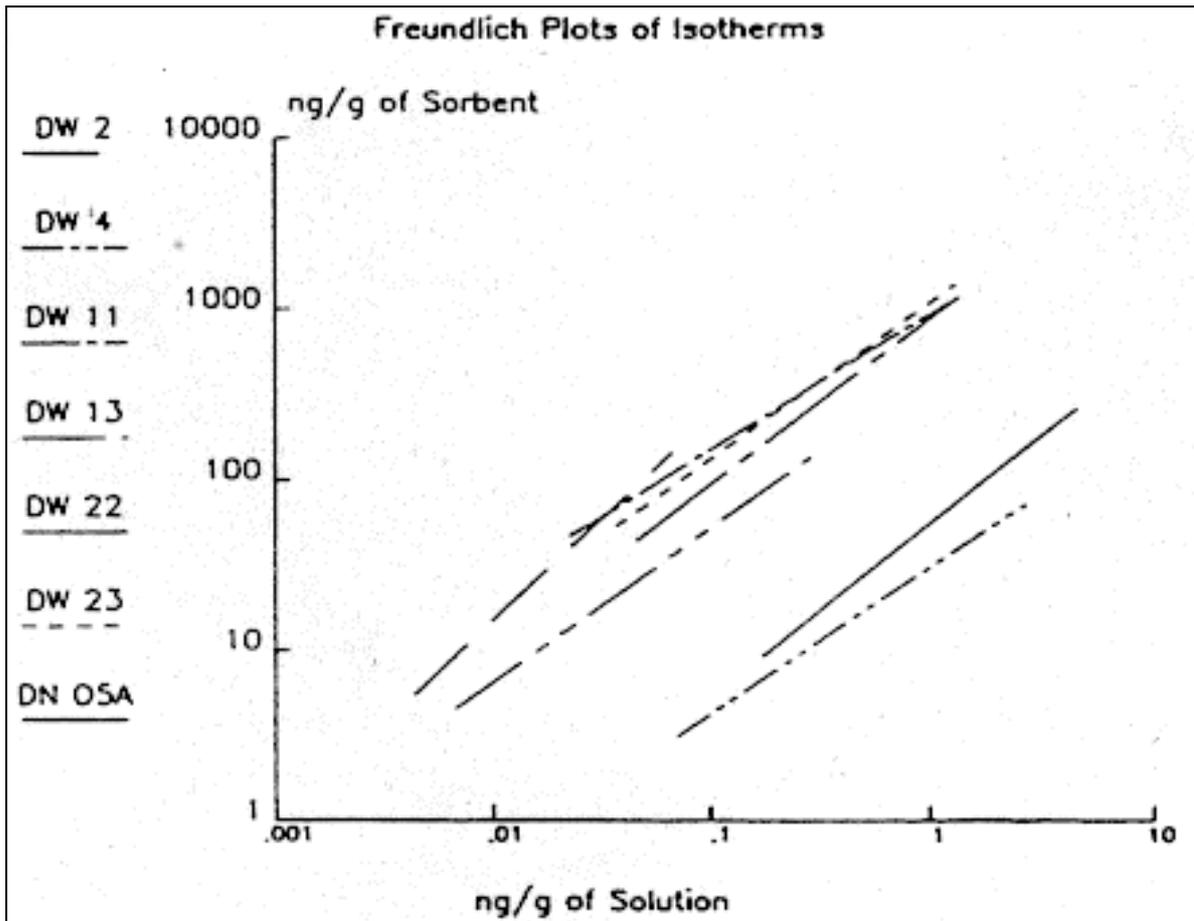


Abbildung 21: Adsorptionsisothermen von HCB an Dichtwandformulierungen (Wienberg et al., 1986)

DW 4 und DN 05A enthalten beide weder Flugasche noch gemahlene Schiefer und adsorbieren HCB nur schwach ( $K_p \approx 50$ ), während alle anderen  $K_p$ -Werte um 1000 lagen.

In dünn-schichtchromatographischen Versuchen, bei denen die Dichtmaterialien bzw. -formulierungen als nichtmobile (flüssige) Phase eingesetzt wurden, zeigte HCB mit DW 13 keine Wanderungstendenz. Die Versuchszeit lag zwischen 30 min und einigen Stunden (entspricht Wanderung der Wasserfront um 10 cm) (Wienberg et al., 1986).

Obige Versuche zeigen, daß die Adsorption von HCB an den untersuchten Materialien nicht allein auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff zurückzuführen ist. HCB wird an gemahlene Schiefer (OC-Gehalt 0,31 %) ungefähr in derselben Größenordnung adsorbiert wie an Flugasche, die einen 10 mal höheren OC-Gehalt (2,8 %) aufweist. Ähnlich sieht der Vergleich zwischen "blauem" und "grünem" Ton aus. Wienberg et al. (1986) geben aufgrund ihrer Untersuchungen (es wurden neben HCB auch Parathion, Toluol, *Gamma*-HCH, pp'-DDT, 2,4-D und 2,4,5-T getestet) der Verwendung von gemahlene Schiefer als inertem Füller gegenüber Quarz den Vorzug. Der Zementanteil sollte minimiert werden, wogegen Flugaschen sehr gute Eigenschaften besitzen. Aluminate verbesserten die Adsorption unpolarer Substanzen nicht, während das Organo-Silan die Adsorption an Quarz erhöhte. Beide Zusätze scheinen die Wanderung organischer Säuren zu hemmen.

In einer weiteren Studie (Khorasani et al., 1988) wurde das Adsorptionsverhalten von HCB an Verfestigungs- und Stabilisierungsmaterialien für ölige Flüssigabfälle getestet. Die erhaltenen Verteilungskoeffizienten für HCB zwischen den anorganischen bzw. organischen Sorbenten und Wasser sind in Tabelle 51 dargestellt. Die  $K_p$ -Werte reichen von 3 für schwach adsorbierenden Quarz, bis 87 000 für fein gemahlene Kohle. Im allgemeinen wurde HCB an den anorganischen Materialien nur schwach adsorbiert, selbst an den voll aufweitbaren Tonmineralien mit großer Oberfläche. Ausnahmen bilden gemahlener Schiefer und Kohlen-Flugasche mit  $K_p$ -Werten um 10 000. Im Gegensatz zu den anorganischen zeigten die organischen Füll- und Bindemittel sehr hohe Verteilungskoeffizienten. Außer bei grob gemahlener Kohle lagen alle  $K_p$ -Werte über 10 000. Auch eine verfestigte Mischung mit dem Testöl wies diese extrem hohe Adsorption auf.

Desorptionsstudien mit Trinidad-Asphalt und roher Braunkohle (Abbildung 22) zeigten eine deutliche Hysterese, d.h. die Adsorptions- und Desorptionskinetiken unterschieden sich stark. Die Adsorption ist nicht vollständig reversibel. Die Verteilungskoeffizienten steigen von der Adsorption bis zur dritten nachfolgenden Desorption um das 5fache. Der gleiche Effekt wurde für die verfestigte ölhaltige Mischung beobachtet: der  $K_p$ -Wert stieg von 73 000 (Adsorption) über 140 000 (1. Desorption), 150 000 (2. Desorption) bis zu 210 000 (3. Desorption). Wie aus den Versuchen zur Immobilisierung des HCB geschlossen werden kann, sind besonders organische Füll- und Bindemittel aufgrund ihrer hohen Sorptionskapazität geeignet, kontaminierte, organische Flüssigkeiten zu verfestigen. Darüber hinaus gibt es Hinweise (Hysterese) dafür, daß chemische Bindungen zwischen HCB und der festen Phase ausgebildet werden.

**Tabelle 51: Verteilungskoeffizienten  $K_p$  für die Adsorption von HCB an verschiedenen Verfestigungs- und Stabilisierungsmaterialien für ölige Flüssigabfälle (Mittelwerte von mindestens drei Messungen) (Khorasani et al., 1988)**

feste Phase		$K_p \pm s$ Verteilungskoeffizienten		
anorganische Füllstoffe				
Quartz		2.8	±	0.6
Infusorial silica	0.015-0.040 mm	113	±	6
	0.040-0.063 mm	25	±	3
	0.063-0.200 mm	23	±	5
gemahlener Schiefer		5 200	bis	12 500*
Mergel		31	±	7
Kreide		33	±	6
Tone				
Kaolinit		88	±	18
Illit		1 320	±	150
Illit und Smectit		990	±	80
Meliotonit		35	±	6
Na-Bentonit		132	±	70
Ca-Bentonit		68	±	5
Binder, anorganisch				
gebrannter Zement (HOZ 35)		29	±	4
Aquafirm (Zement)		36	±	10
gebrannter Abfallstaub		75	±	6
gebrannter Abfallstaub + Kohlenflugasche (50/50)		14 000	±	3 100
Kohlenflugasche		6 100	bis	15 890*
organische Sorbentien				
feiner Koks	< 0.2 mm	87 000	±	22 000
	0.20-0.63 mm	9 100	±	1 300
	0.63-1.0 mm	6 000	±	460
	1.0-1.5 mm	5 100	±	390
rohe Braunkohle		26 000	±	7 100
trockene Brennbraunkohle		37 400	±	4 800
Braunkohlenstaub		80 000	±	15 000
natürlicher Asphalt				
Trinidad 60/40		65 000	±	9500
Trinidad 50/50		22 000	±	3 000
organische Verfestigungsformulierungen				
Trinidad 50/50	80 %			
Braunkohlenstaub	20 %, 75 %			

Maschinenöl	65 %	73 000	±	22 000
Trichlorbenzol	15 %			
Dichlormethan	5 %, 25 %			
Toluol	5 %			
Wasser	10 %			

\* Sorptionsisotherme nicht linear

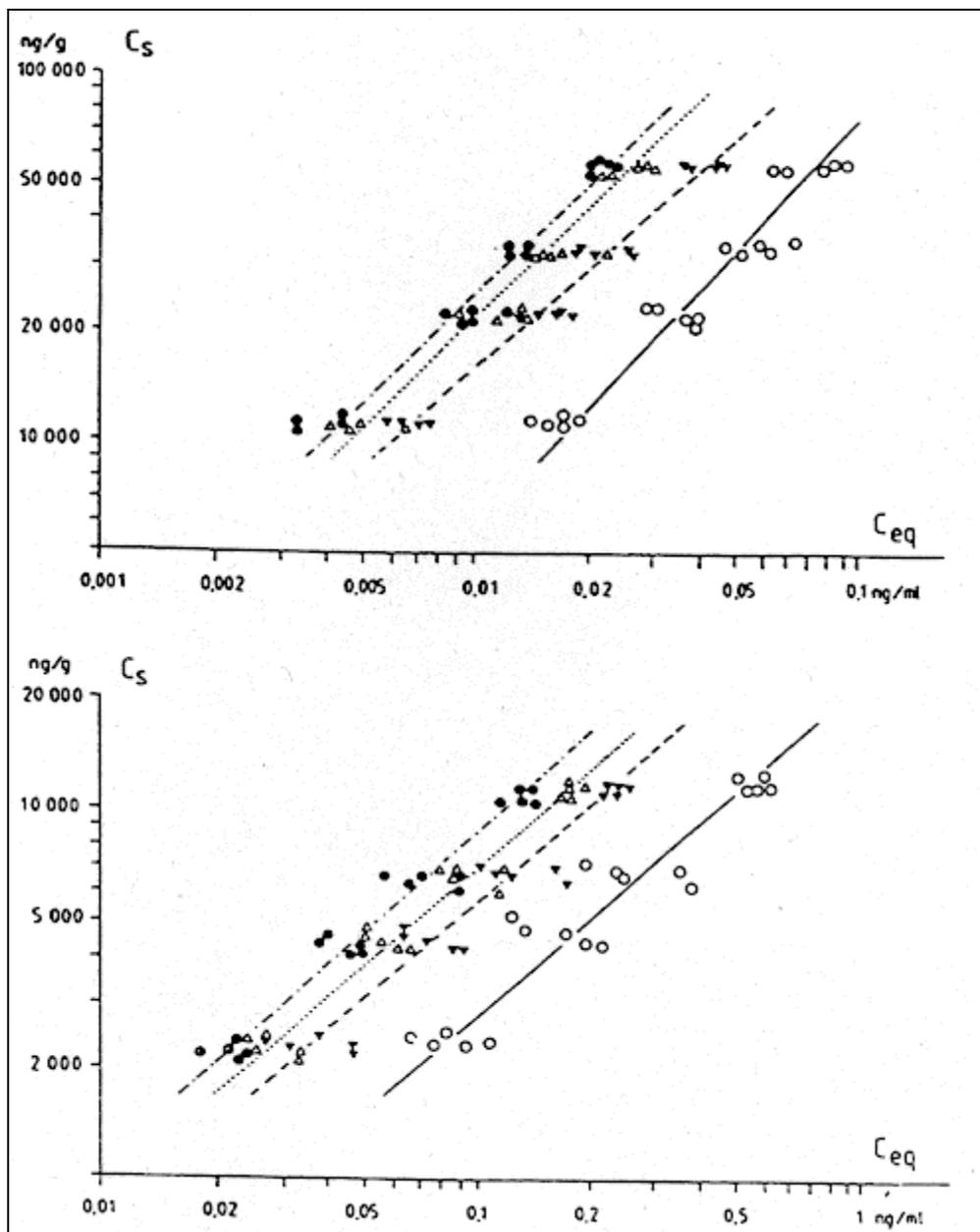
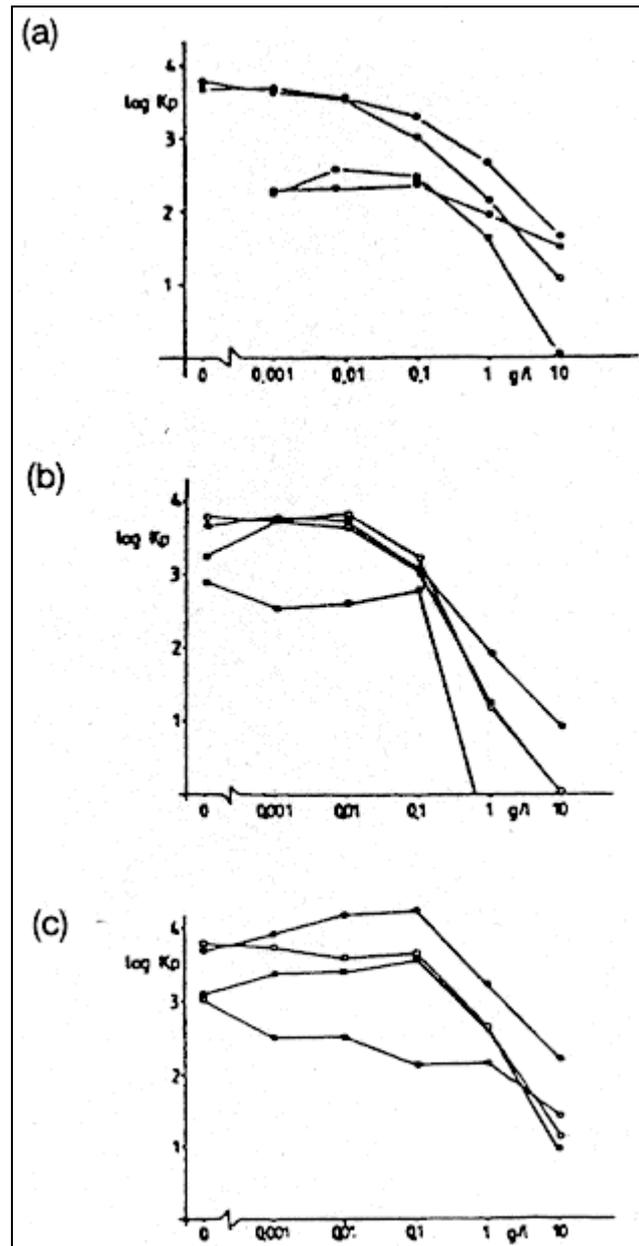


Abbildung 22: Adsorption und Desorption von HCB an Trinidad-Asphalt (oben) und roher Braunkohle (unten); weiße Kreise: Adsorption, schwarze Dreiecke: 1. Desorptionsschritt, weiße Dreiecke: 2. Schritt, schwarze Kreise: 3. Schritt (Khorasani et al., 1988)

Der Einfluß von Ethanol und verschiedenen Detergentien auf die Adsorption von HCB an Deponiedichtmaterialien wurde von Wienberg und Heinz (1986) untersucht. Während Ethanol bei Konzentrationen bis 20 g/l die Adsorption von HCB an keinem der untersuchten Materialien beeinflusste, zeigten die Detergentien die in Abbildung 23 dargestellte Wirkung.



**Abbildung 23: Einfluß verschiedener Detergentien auf die Sorption von HCB**

(a) Tween 20 (Polyethoxysorbitanlaurat), (b) TBS (Tetrapropylenbenzolsulfonat), (c) TCAB (N,N,N-Trimethyl-N-cetylammoniumbromid); Sorbenten: schwarze Kreise: gemahlener Schiefer, weiße Kreise: Flugasche, weiße Quadrate: DW 2, schwarze Quadrate: DW 23 (Wienberg und Heinze, 1986)

Das nichtionische Detergens Tween 20 (Polyethoxysorbitanlaurat) erniedrigte bei einer Konzentration von 1 g/l die HCB-Sorption um etwa Faktor 10 und um einen weiteren Faktor 10 bei einer Konzentration von 10 g/l (Abbildung 23 a). Bei der Dichtwandformulierung DW 23 sank der  $K_p$ -Wert sogar auf 1 ab. Bei dem anionischen Tensid TBS (Tetrapropylenbenzolsulfonat) konnte eine geringe Abnahme der  $K_p$ -Werte für Flugasche, gemahlene Schiefer und DW 2 bei einer Konzentration von 0,1 g/l beobachtet werden. War dieser Schwellenwert überschritten, sank der  $K_p$ -Wert schnell um das 100fache (TBS-Konzentration 1 g/l) (Abbildung 23 b). Der Adsorptionskoeffizient für DW 23 lag in diesem Falle sogar unter 1. Wurde die TBS-Konzentration auf 10 g/l erhöht, so sanken die  $K_p$ -Werte für Flugasche und DW 2 auf 2 und für gemahlene Schiefer auf 10.

Wie Abbildung 23 c zeigt, übt das kationische Tensid TCAB (N,N,N-Trimethyl-N-cetylammoniumbromid) einen ähnlichen Einfluß auf die HCB-Sorption aus, wie das anionische Tensid TBS. In diesem Falle bildet der gemahlene Schiefer jedoch keine Ausnahme. Alle Tenside zeigten also spürbare Effekte bei Konzentrationen oberhalb 0,1-1,0 g/l, die mit den kritischen Micellenkonzentrationen (KMK) übereinstimmen:

<b>Tensid</b>	<b>KMK (25°C)</b>	
Tween 20	0,14	g/l
TBS	0,105	g/l
TCAB	0,34	g/l

Diese Konzentrationen müssen überschritten werden, um Desorption zu bewirken (Wienberg und Heinze, 1986; Förstner et al., 1988).

## 12. Reinigungs- und Sanierungsmethoden

### 12.1 Bodendekontamination

#### 12.1.1 Biologische Verfahren

Wie Kapitel 8. zu entnehmen ist, kann HCB durch Mikroorganismen praktisch nicht abgebaut werden. Daher ist eine Dekontamination von Böden beispielsweise über eine Verbesserung der Abbaubedingungen oder Inokulation mit adaptierten Mikroben nicht möglich.

#### 12.1.2 Nichtbiologische Verfahren

Ein Beispiel für nichtbiologische Verfahren sind die thermischen Verfahren.

Bei den gängigen thermischen Verfahren handelt es sich um sog. direkt bzw. indirekt beheizte Drehrohröfen. Hierbei werden die Schadstoffe bei Arbeitstemperaturen von 400-800 °C aus dem Boden ausgetrieben und in einer sog. Nachverbrennungsstufe oxidiert. Mit diesen Verfahren lassen sich nahezu alle organischen Bodenkontaminationen meist mit einem Wirkungsgrad von über 99 % behandeln. Bei den hohen Schwermetallen ist für Quecksilber aufgrund seines hohen Dampfdruckes eine Anwendung möglich. Thermische Bodenreinigungsverfahren benötigen eine aufwendige Rauchgasreinigung.

In der Praxis hat die Bodenwäsche eine größere Bedeutung als die thermischen Verfahren (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1993).

### 12.2 Behandlung von Abwässern und Sickerflüssigkeiten

HCB ist chemisch inert (vgl. Kapitel 7.). Es kann weder hydrolysiert noch dehydrohalogeniert werden. Selbst mit Ozon geht HCB keine Reaktion ein (De Bruin, 1979; Rippen, 1994).

Allerdings gibt es auch einige Hinweise dafür, daß HCB unter entsprechenden Bedingungen auf chemischem Wege abgebaut werden kann. So fanden Van der Valk und Dao (1988) nach alkalischer Verseifung von Klärschlamm bei 90°C einige Abbauprodukte des HCB (vgl. Kapitel 7.1.). Es wird von einer die Reaktion katalysierenden Wirkung der Klärschlammpartikel ausgegangen. Da es sich hier jedoch um eine sehr aufwendige Aufarbeitung des Klärschlammes handelt und der HCB-Abbau auch unter diesen Bedingungen nur gering ist, ist dies keine Methode um den Klärschlamm zu dekontaminieren.

Sugimoto et al. (1987) konnten zeigen, daß HCB in Dimethylformamid, Acetonitril oder Dimethylsulfoxid mit Peroxidionen ( $O_2^{*-}$ ) abgebaut wird (vgl. Kapitel 7.2.).

Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit ist davon auszugehen, daß HCB bei biologischen Klärverfahren zum Großteil an den Klärschlämmen adsorbiert und so aus dem Wasser ausge-

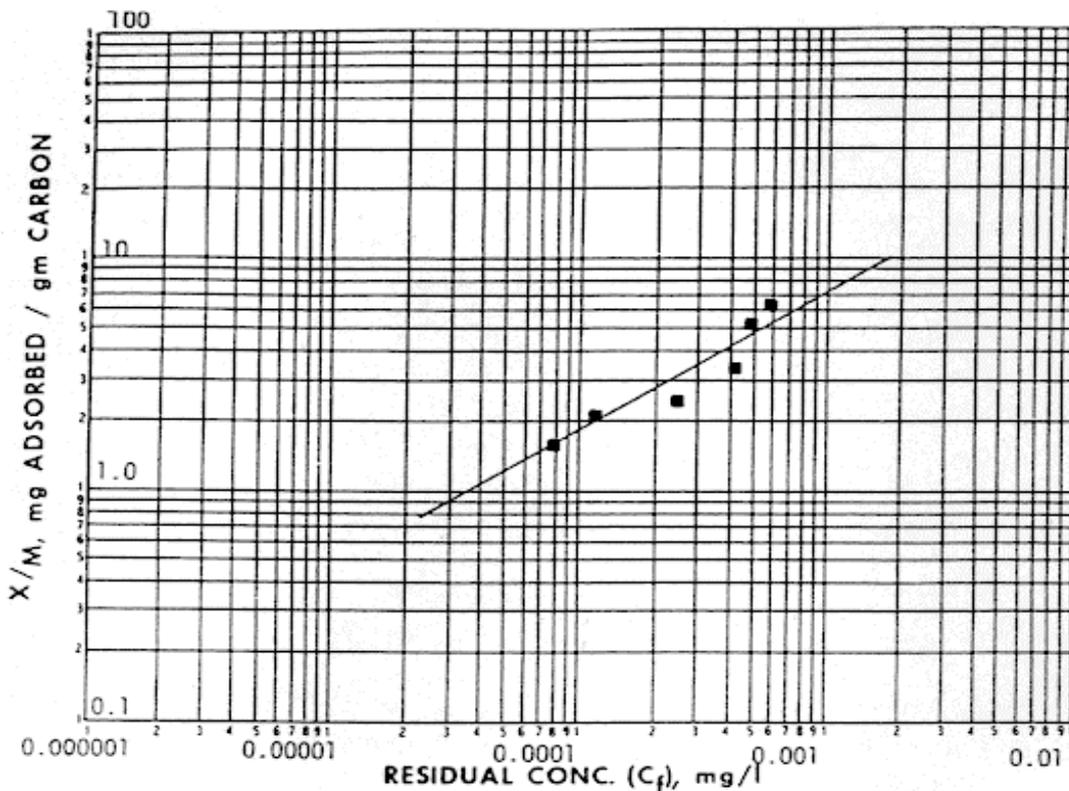
schleust wird. Die hohen  $K_{OW}$ - und  $K_{OC}$ -Werte (vgl. Kapitel 1.2. und 9.2.2.) des HCB bekräftigen diese Vermutung. Angaben über Konzentrationen in Kläranlagenzu- und -abflüssen liegen nicht vor. Biologisch wird HCB auch in Kläranlagen nicht abgebaut. Rippen (1994) zitiert eine Mineralisierung von  $< 0,1\%$  sowie eine Reduktion von  $> 47\%$  (bei  $0,75\text{ mg/l}$ ,  $n = 11$  Kläranlagen).

Dobbs und Cohen (1980) untersuchten das Sorptionsverhalten von HCB an Aktivkohle. Die erhaltene Adsorptionsisotherme ist in Abbildung 24 dargestellt (Tabelle 52 zeigt die Werte tabellarisch). Die Autoren erzielten in Abhängigkeit von der HCB-Ausgangskonzentration Adsorptionskapazitäten von 7 bis  $400\text{ mg HCB/g Aktivkohle}$ .

**Tabelle 52: Adsorption von HCB an Aktivkohle (Dobbs und Cohen, 1980)**

Kohlenstoffdosis (mg/l)	$C_f^*$	pH = 5	X/M
0	0,753		
0,025	0,597	0,156	6,24
0,05	0,492	0,261	5,22
0,1	0,409	0,344	3,44
0,2	0,254	0,499	2,50
0,3	0,120	0,633	2,11
0,4	0,079	0,674	1,69

a \*  $10^3$



**Abbildung 24: Adsorptionsisotherme für die Adsorption von HCB an Aktivkohle (Dobbs und Cohen, 1980), wobei**

$X = c_0 - c_f$  = adsorbierte HCB-Menge in mg HCB/g Sorbent

$M$  = Gewicht der Aktivkohle (Sorbent)

$c_0$  = anfängliche HCB-Konzentration in der Lösung in mg/l

$c_f$  = nach Adsorption in der Lösung verbleibende HCB-Konzentration in mg/l

In organischen Lösungsmitteln gelöstes HCB zeigte eine vernachlässigbar geringe Adsorption an Böden (vgl. Kapitel 11.3.2.). Um herauszufinden, ob Aktivkohle oder ähnliche Materialien HCB aus organischen Lösungsmitteln zu adsorbieren vermögen, unternahm Griffin und Chou (1981a) Adsorptionsversuche an Amborsorb XE-348. Die Eigenschaften dieses kohleartigen Sorbenten sind in Tabelle 53 dargestellt.

**Tabelle 53: Eigenschaften von Amborsorb XE-348 (Griffin und Chou, 1981a)**

<b>Erscheinung</b>	<b>schwarz, spherisch, nicht staubend</b>
Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) (N <sub>2</sub> , BET-Methode)	500
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	0,60
Porenvolumen (cm <sup>3</sup> /g)	0,58
Partikelgröße (U.S. sieve series)	20-50
Belastbarkeit (kg/Partikel)	1,0
Aschegehalt (%)	< 0,5

Im Gegensatz zu den Böden zeigt Amborsorb XE-348 ein Adsorptionsvermögen für HCB aus organischen Lösungsmitteln (Abbildung 25). Die Freundlich-Konstante  $K$ , oft auch Adsorptionskapazität genannt (vgl. Kapitel 9.2.2.), scheint mit dem Schmelzpunkt der Lösungsmittel in Beziehung zu stehen, wie folgende Aufstellung zeigt:

Lösungsmittel	Schmelzpunkt (°C)	$K$ (HCB)
Ethanol	-114	2690
Hexan	-94	625
Essigsäureethylester	-84	804
Dichlorethen	-36	228

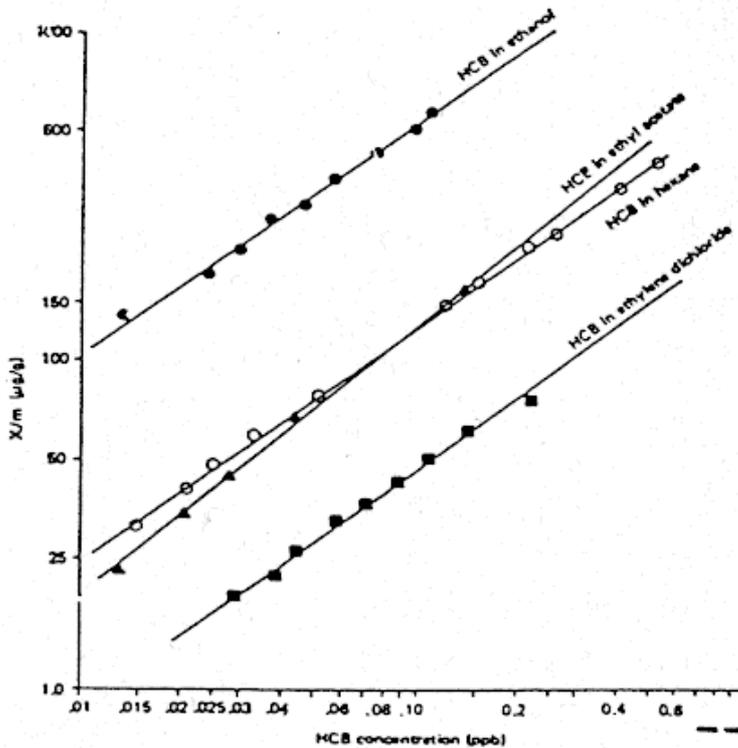
Grob läßt sich sagen, je höher der Schmelzpunkt liegt, umso geringer ist die Adsorption von HCB aus dem Lösungsmittel. Ob eine solche Beziehung auch für organische Sickerflüssigkeiten gilt, ist nicht bekannt, aber zu erwarten.

Durch Aktivkohlebehandlung des Sickerwassers der Industriedeponie Rheinfelden-Karsau konnte die HCB-Konzentration von durchschnittlich 230 µg/l im allgemeinen deutlich auf unter 25 µg/l gesenkt werden (Thomanetz, 1987).

Neben der Aktivkohlebehandlung könnten Abwässer auch über Ultrafiltration oder Reversosmose gereinigt werden (VCI, 1976; De Bruin, 1979). Elektrodialyse und Ionenaustausch sind dagegen keine geeigneten Verfahren, da HCB nicht ionisch ist (De Bruin, 1979).

Zur Reinigung von Wässern mittels Uferfiltration sei auf Kapitel 10.2. verwiesen. Bauer (1972) konnte zeigen, daß Algen (*Cladophora*) in der Lage sind HCB aus wäßriger Lösung zu adsorbieren. Selbst nach mehreren Desorptionsvorgängen blieb HCB noch zu 90-95 % adsorbiert. Der Autor zog daraus den Schluß, daß Algen gut zur Entfernung von Chlorkohlenwas-

serstoffen aus Gewässern geeignet sind und ihnen deshalb bei der Trinkwasseraufbereitung durch Langsandsand- und Uferfiltration eine besondere Bedeutung zukommt.



**Abbildung 25: Freundlich-Adsorptionsisothermen für HCB an Ambersorb XE-348 aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 22°C (Griffin und Chou, 1981a)**

$x$  = adsorbierte HCB-Menge ( $\mu\text{g}$ )

$m$  = Menge des eingesetzten Bodens (g)

## 12.3 Abfallbehandlung

Nach einer Studie von Quinlivan et al. (1975) werden HCB-haltige Abfälle über folgende Methoden entsorgt:

- Beseitigung zu Lande
  - öffentliche Deponien
  - Industriedeponien
  - Verpressung in den Untergrund
  - Verbringung in Teiche
- Verbrennung
  - offene Verbrennung
  - Verbrennung in Verbrennungsanlagen
- Wiederverwertung
- Ablassen in kommunale Kläranlagen
- Emittieren in die Atmosphäre

Die Verpressung in den Untergrund kann zu Brüchen in den betroffenen Gesteinsschichten und somit zur Kontamination des Grundwassers führen (IRPTC, 1985; ECDIN, 1989).

Die Abwasseraufbereitung wurde bereits in Kapitel 12.2. behandelt.

Während in den 70er Jahren die Deponierung noch Mittel der Wahl zur Beseitigung HCB-haltiger Abfälle war (ca. 40 % in den USA), so rückt heute immer mehr die Verbrennung in den Vordergrund (ca. 81 % in den USA). Der Hauptvorteil der Verbrennung ist in der fast vollständigen Zerstörung des HCB zu sehen. Eine Rauchgasreinigung fängt die dabei entstehenden Säuren ab (Jacoff et al., 1986).

Tabelle 54 faßt die Abfallbeseitigungsmethoden der von Jacoff et al. (1986) untersuchten Produzenten zusammen (vgl. Tabelle 44).

**Tabelle 54: Methoden zur Beseitigung HCB-haltiger Abfälle (Jacoff et al., 1986)**

Abfallbehandlung	Menge HCB-enthaltenden Abfalls (t/Jahr)	HCB-enthaltender Abfall (%)
Verbrennung	37 300	81
Deponierung	8 710	19

Im folgenden soll nun auf die Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Beseitigung HCB-kontaminierter Abfälle auf Deponien, durch Verbrennung oder Wiederverwertung eingegangen werden.

### 12.3.1 Deponierung

Ein typischer Verfahrensablauf zur Beseitigung der sogenannten "Hex Wastes" ist folgender:

- Abfall-Produktion
- Deponierung zu Lande
- Wasserzugabe (Kühlung und Niederschlag)
- Ausbringung in Teichen

Die feste Phase, die nach Zugabe von Wasser zurückbleibt, wird entweder direkt zur Deponie transportiert oder vorübergehend in Teichen (d.h. mit Wasser bedeckt) gelagert. In letzterem Falle werden die Abfälle aus der Produktion direkt unter Wasser eingeleitet und somit gekühlt und auskristallisiert. Von Zeit zu Zeit werden die Teiche geleert und die Abfälle auf eine Deponie verbracht (Farmer et al., 1976a,b).

HCB ist in Deponien mitunter sehr mobil. Insbesondere beim Auftreten organischer Phasen in den Sickerflüssigkeiten kann HCB schnell verlagert werden (vgl. Kapitel 9.2.3. und 11.3.2.). Daher ist es sinnvoll einer Grundwasserkontamination mit Abdichtmaßnahmen entgegenzuwirken. Als Schlitzwände und Sohlabdichtungen sowie als Verfestigungsstoffe geeignete Materialien sind Kapitel 11.3.3. zu entnehmen.

Wie aus einer Studie über die Hausmülldeponie Braunschweig hervorgeht, kommt HCB neben weiteren chlorierten Kohlenwasserstoffen im Deponiegas vor. Tabelle 55 zeigt, daß die Verwendung von Fackeln zur Reduzierung gasförmiger Emissionen aus Mülldeponien möglichst beschränkt werden sollte, um die Bildung von PCDDs und PCDFs zu vermeiden. Bei einer Nutzung des Deponiegases sollte eine Gasreinigung vorgeschaltet werden (Jager, 1984).

**Tabelle 55: Konzentration flüchtiger Schadstoffe im Deponiegas und im Abgas nach einer Fackel (890-920°C) (Jager, 1984)**

Substanz	Deponiegas vor Fackel	Abgas der Fackel	Abgas der Fackel
	(ng/m <sup>3</sup> )	absoluter Wert (ng/m <sup>3</sup> )	rel. to 7 % (ng/m <sup>3</sup> )
Summe HCH	175,4	37,2	26,8
HCB	56,6	6,7	4,8
Summe PCB	1600	260	187
Summe T <sub>3</sub> CDD	< 0,01	0,71	0,51
Summe T <sub>3</sub> CDF	< 0,01	5,75	4,14
Summe T <sub>4</sub> CDD	< 0,01	0,99	0,71
Summe T <sub>4</sub> CDF	< 0,01	4,81	3,46
2,3,7,8-TCDD	< 0,005	0,35	0,25
2,3,7,8-TCDF	< 0,005	0,64	0,46

Einen anderen Weg, um das Austreten von gasförmigem HCB aus Deponien zu minimieren, nämlich das Abdecken mit Erde, untersuchten Farmer et al. (1976a,b; 1978; 1980). Eine 1,8 cm starke Bodenschicht reduzierte den gasförmigen Fluß von HCB aus "Hex Wastes" (vgl. Kapitel 11.3.1.) von 363 auf 5 ng/cm<sup>2</sup>/h. Dies zeigt, daß Boden eine sehr effektive Abdeckung ist, was das Zurückhalten von HCB betrifft. Die Schichtdicke des Bodens und der Anteil luftgefüllten Porenraums sind die beiden Hauptparameter, welche den HCB-Fluß steuern (vgl. Kapitel 9.2.4.) (Spencer und Farmer, 1980). Mit Gleichung (3) aus Kapitel 9.2.4. läßt sich der Transport von HCB in der Gasphase in Abhängigkeit dieser Steuergrößen berechnen. Die Abbildungen 26 und 27 sind Ergebnisse solcher Berechnungen, wobei z.T. noch einige Vereinfachungen und Umformungen vorgenommen wurden (Farmer et al., 1978; Spencer und Farmer, 1980).

Abbildung 26 stellt den abgeschätzten HCB-Fluß durch Bodenschichten verschiedener Mächtigkeit in Abhängigkeit von der Lagerungsdichte dar. Der Boden ist hierbei trocken, die Temperatur beträgt 25°C. Die in Abbildung 26 aufgezeigten HCB-Flüsse entsprechen den maximal zu erwartenden, da eine Wasserzugabe den Anteil luftgefüllten Porenraums und damit den Gasfluß durch den Boden reduzieren würde. Abbildung 27 zeigt nun den geschätzten HCB-Fluß durch eine Bodenbedeckung bei unterschiedlichem Bodenwassergehalt und verschiedenen Schichtdicken. Die Lagerungsdichte ist hier konstant gehalten mit 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Aus den Abbildungen wird ersichtlich, daß eine Bodenschicht von 30 cm ausreichen sollte, um den HCB-Fluß von 363 ng/cm<sup>2</sup>/h ("Hex Waste" unbedeckt) unter 1 ng/cm<sup>2</sup>/h (1 kg/ha/Jahr) zu senken (Farmer et al., 1978; Spencer und Farmer, 1980).

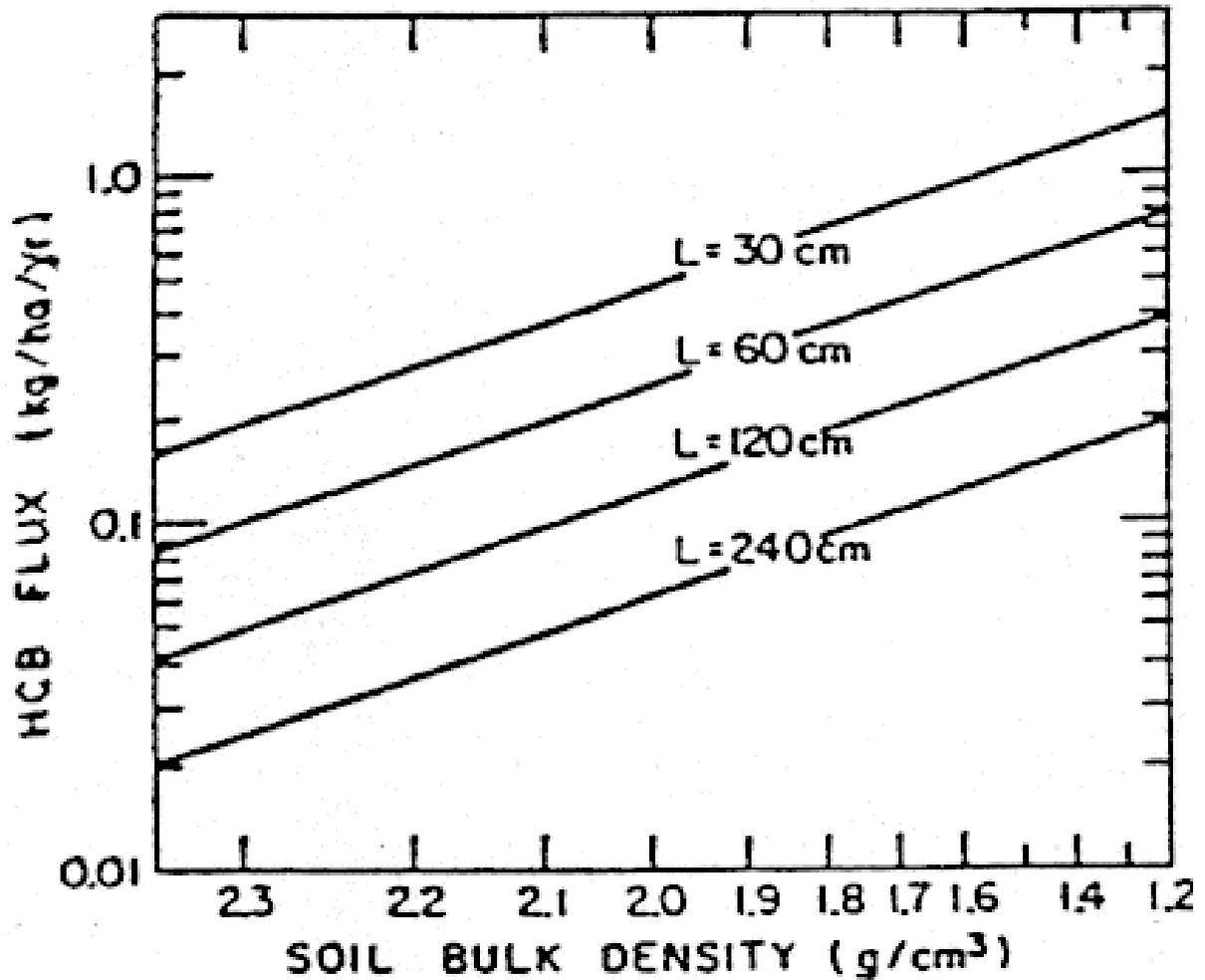


Abbildung 26: Abgeschätzte HCB-Flüsse (kg/ha/Jahr) in der Gasphase durch Bodenbedeckungen verschiedener Lagerungsdichte und Mächtigkeit; der Boden wurde als trocken angenommen, die berechneten Flüsse sind demnach Maximalwerte (Farmer et al., 1978)

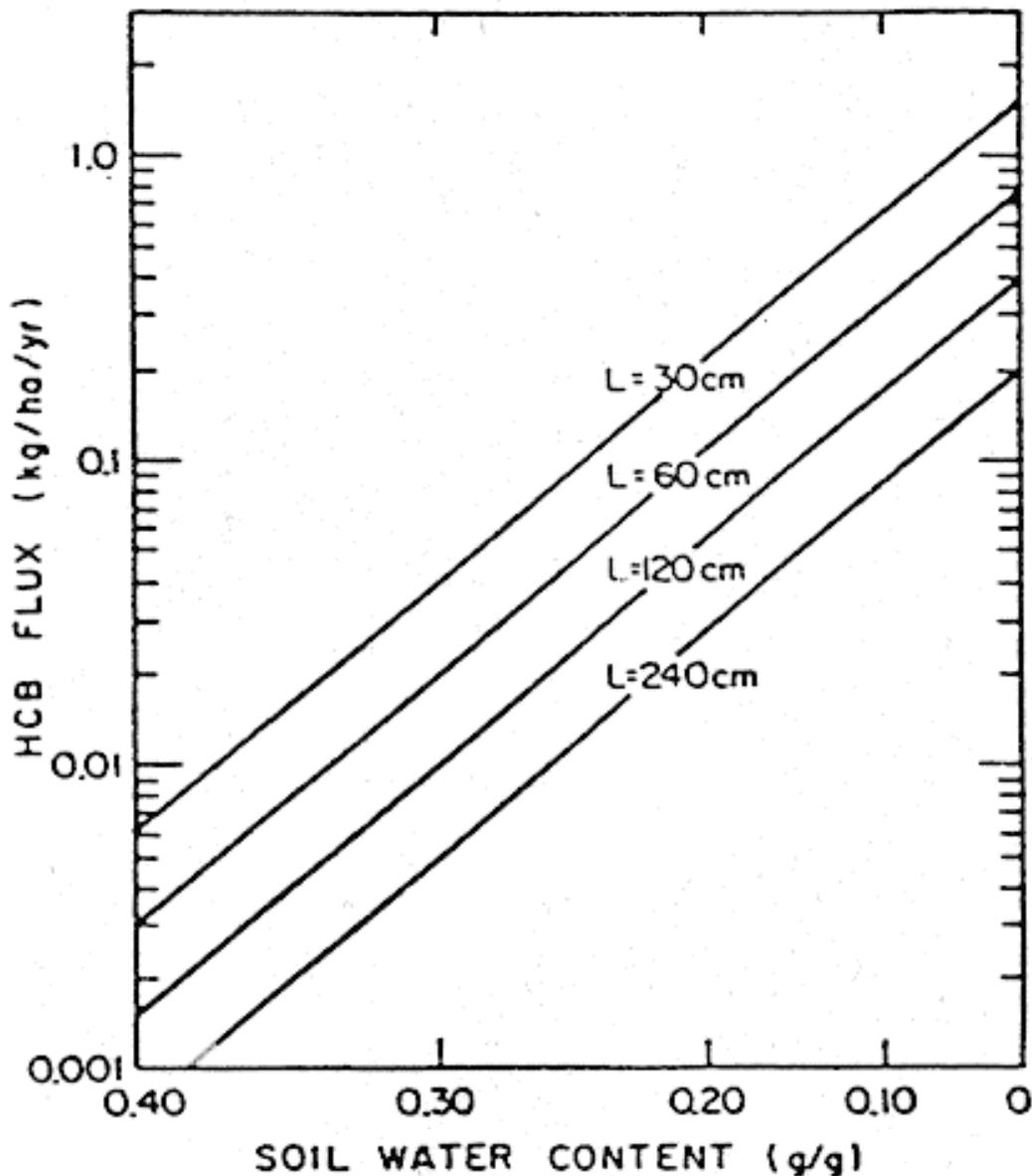


Abbildung 27: Abgeschätzte HCB-Flüsse in der Gasphase durch Bodenbedeckungen mit verschiedenen Wassergehalten und Mächtigkeiten; Lagerungsdichte =  $1,2\text{ g/cm}^3$  (Farmer et al., 1978)

Eine Wasserbedeckung erwies sich als äußerst wirksam zur Eindämmung der HCB-Verflüchtigung. Eine 1,43 cm hohe Wasserschicht erniedrigte den gasförmigen HCB-Massenfluß aus "Hex Wastes" um das 1000fache, verglichen mit unbedeckten Abfällen (Farmer et al., 1976b).

Auch Polyethylenfolien (PE-Folie) fanden Verwendung zur Abdeckung von "Hex Waste". Farmer et al. (1976a,b) untersuchten dieses Material auf sein Rückhaltevermögen für gasförmiges HCB. Zunächst studierten sie den Fluß von HCB durch eine 4 mm starke PE-Folie, die zwischen zwei Bodenschichten von je 0,95 cm Stärke eingebettet war. Die Folie reduzierte den HCB-Fluß verglichen mit den Bodenschichten allein um ca. 40 % und erhöhte die Zeitspanne bis maximaler Fluß erreicht war (Abbildung 28).

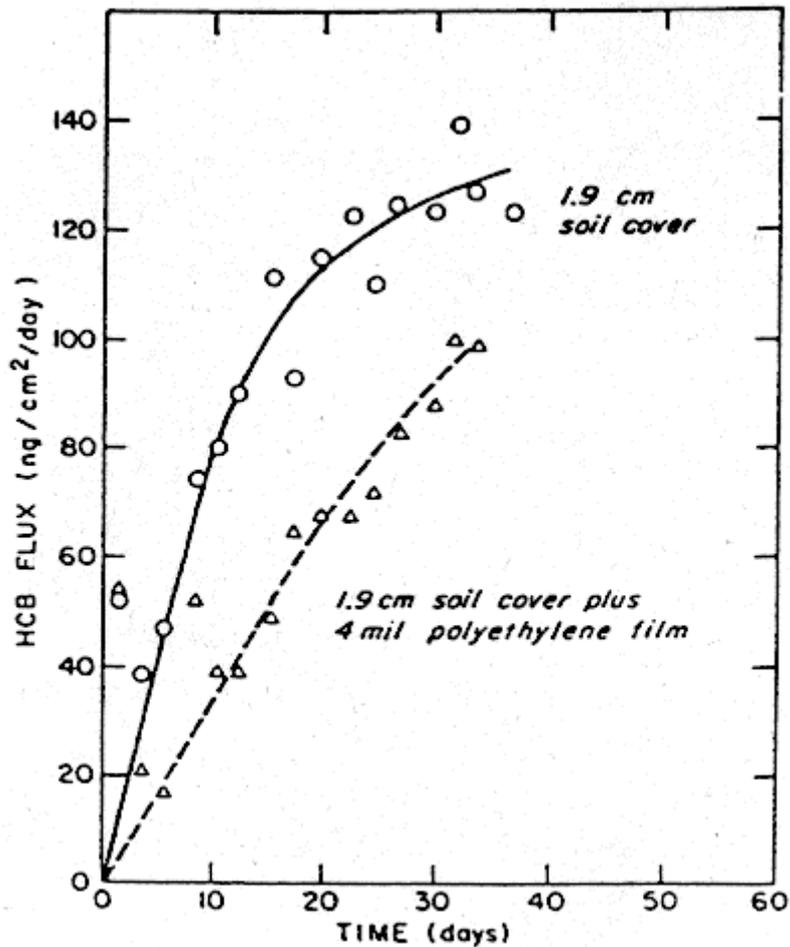


Abbildung 28: Einfluß von Boden und PE-Folie auf die HCB-Verflüchtigung aus "Hex Waste" (Farmer et al., 1976a)

In einem zweiten Versuch wurde die PE-Folie (6 mm) ohne Boden in direktem Kontakt zum "Hex Waste" gebracht. Abbildung 29 zeigt den Fluß von HCB aus unbedecktem "Hex Waste" und aus noch feuchten (solvatisierten) sowie luftgetrockneten "Hex Wastes", die mit der PE-Folie bedeckt wurden.

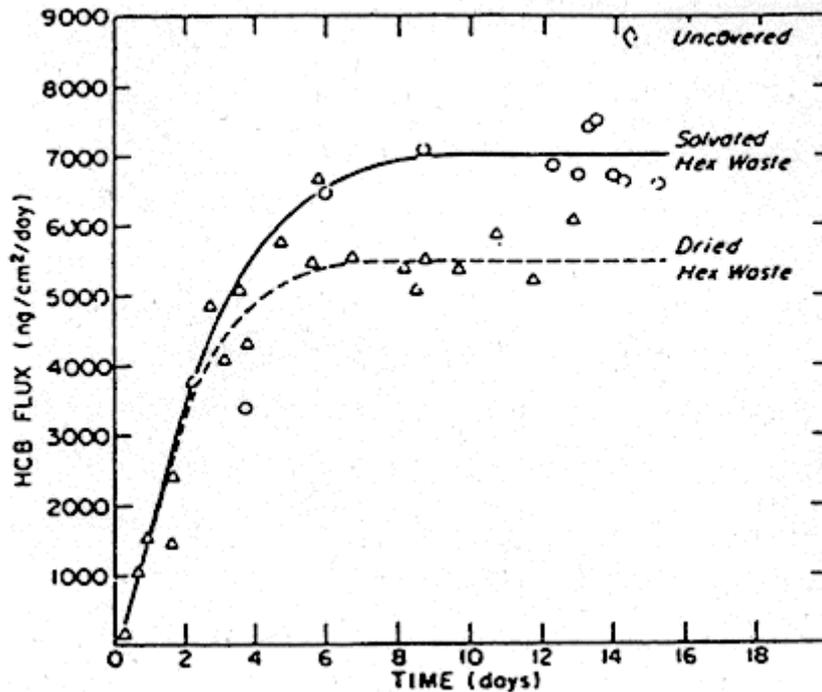


Abbildung 29: Einfluß der flüssigen Phase des "Hex Waste" auf die HCB-Verflüchtigung; Fluß von HCB aus unbedecktem "Hex Waste" und aus noch feuchten (solvatisierten) sowie luftgetrockneten "Hex Wastes", die mit der PE-Folie bedeckt wurden (Farmer et al., 1976a)

Die PE-Folie reduzierte den HCB-Fluß aus dem feuchten "Hex Waste" um 19 %, aus dem luftgetrockneten Abfall dagegen um 37 %. Die in der feuchten Probe enthaltene organische Flüssigkeit schlug sich auf der PE-Folie nieder und hat die Folie vermutlich z.T. aufgelöst und ausgedünnt. Hiermit wäre eine erhöhte Durchlässigkeit der PE-Folie bei feuchtem "Hex Waste" zu erklären. Möglicherweise können auch andere synthetische Membranen, die zur Abdichtung von Deponien Verwendung finden, auf diese Weise in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigt werden (Farmer et al., 1976a,b).

Tabelle 56 faßt die Effizienz der verschiedenen Bedeckungen in Bezug auf ein Eindämmen gasförmiger HCB-Emissionen aus Abfällen zusammen.

Tabelle 56: Überblick über die Effizienz verschiedener Abdeckungen im Hinblick auf ein Eindämmen von HCB-Emissionen aus Abfällen (Farmer et al., 1976b)

Abdeckung	Dicke (cm)	HCB-Emissionsfluß (kg/ha/Jahr)
keine		317
Boden (experimentel) *	1,8	4,56
Wasser	1,43	0,38
Polyethylen	0,015	201
Boden (berechnet) **	120	0,066

\* Dichte  $1,19 \text{ g/cm}^3$  und 17 % Wassergehalt

\*\* Berechnet unter der Annahme der Diffusion in der Gasphase

### 12.3.2 Verbrennung

Die thermische Zersetzung von HCB wurde bereits in Kapitel 7.4. behandelt. Es konnte deutlich gemacht werden, daß HCB-haltige Abfälle möglichst bei Temperaturen über 1000°C verbrannt werden sollten. Ansonsten ist eine vollständige Zerstörung des HCB nicht zu erwarten (Carnes et al., 1977; Ahling und Lindskog, 1978; De Bruin, 1979).

Für eine vollständige Verbrennung sollte Wasser bzw. Wasserstoff in genügender Menge vorhanden sein, damit kein freies Chlor entsteht (De Bruin, 1979).

Unter Wasserstoffüberschuß ( $H_2/Cl \approx 5$ ) wird reines HCB am saubersten bei Temperaturen von 975°C dechloriert (100 % Umwandlung) (Ahonkhai et al., 1988).

Eine Hochtemperaturverbrennung von HCB bei ca. 1300°C führt bei einer Verweilzeit von ungefähr 0,25 sec zu einer über 99 %igen Zerstörung (ECDIN, 1989).

Ferguson und Wilkinson (1984) berichten eine Zerstörungsrate von über 99,99 % für HCB. Dabei wurde festes HCB in einem "Bad" aus Natriumcarbonat bei 900-1000°C verbrannt (Verweilzeit 0,75 sec). In dem Pilotversuch enthielt die Schlacke <1 mg/kg HCB, die HCl-Konzentration des Rauchgases betrug <100 ppm.

Bartelds et al. (1985) untersuchten die Rauchgasemissionen bei der Verbrennung verschiedener Hausmüllfraktionen. Die zwei Abfallkomponenten

- leichte Fraktion, bestehend aus Papier, Kunststoffolie, Glas und Stein (1 %) und Feuchtigkeit
- schwere Fraktion, bestehend aus Holz, Gummi, Textil, Hartplastik, Pappe, Glas und Stein (1 %), Non-Ferrometallen und Feuchtigkeit

wurden in fünf Abfallfraktionen unterteilt:

- leichte Fraktion, fein (<20 cm)
- leichte Fraktion, grob (<50 cm)
- leichte Fraktion, Pellets (Ø 15 mm, Länge 50 mm)
- schwere Fraktion (<20 cm)
- gemischte Fraktion (leichte, grobe Fraktion und schwere Fraktion)

Die durchschnittliche Zusammensetzung dieser Hausmüllfraktionen gibt Tabelle 57 wieder.

**Tabelle 57: Zusammensetzung der Hausmüllfraktionen (Bartelds et al., 1985)**

Fraktion		fein	grob	Pellets	schwer	gemischt
Kohlenstoff	(%)	41,6	45,2	47,1	49,6	52,7
Wasserstoff	(%)	5,4	5,8	6,8	5,2	6,0
Sauerstoff	(%)	24,5	25,6	32,2	19,4	21,3
Stickstoff	(%)	0,9	1,3	0,6	1,6	1,4
Schwefel	(%)	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
Asche	(%)	24,7	25,0	12,8	16,0	14,9
Flüchtige Bestandteile	(%)	---	---	65	70,9	72,3
Chlor	(%)	1,0	0,8	1,2	0,8	0,8
Extrahierbares organisches Chlor	(mg/kg)	25	20	43	45	25
Polychlorbiphenyle	(µg/kg)	497	270	435	925	666
Hexachlorbenzol	(µg/kg)	20	24	8	5	15
Chlorphenole	(µg/kg)	1341	806	4662	1990	1494
Pentachlorphenol	(µg/kg)	1236	732	4115	1856	1354
Feuchtigkeit (bezogen auf Gesamtmasse)	(%)	26,7	21,1	3,8	13,3	11,4

Bemerkung: Mit Ausnahme der Feuchtigkeit ist die Zusammensetzung auf wasserfreie Masse bezogen.

Die Ergebnisse von Verbrennungsversuchen mit diesen Fraktionen sind in Tabelle 58 dargestellt.

Zu erkennen ist, daß die HCB-Konzentration pro Müllmasse fast bei allen Versuchen (Ausnahme: feine Fraktion) zugenommen hat, d.h. HCB wird offensichtlich unter den vorliegenden Bedingungen gebildet. Ebenso treten eine Reihe anderer polychlorierter Verbrennungsprodukte wie PCDDs, PCDFs und PAKs auf.

Nach Jacoff et al. (1986) sind für eine Eliminierung des HCB am besten Drehrohröfen und Rostfeuerungen geeignet.

**Tabelle 58: Prozessparameter und Rauchgasemissionen bei Gleichgewichtsversuchen mit unterschiedlichen Hausmüllfraktionen und Freibordtemperaturen (Bartelds et al., 1985)**

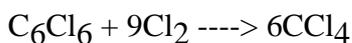
Fraktion	fein	grob	Pel-lets	Pel-lets	Pel-lets	schwer	schwer	ge-mischt	ge-mischt
Abfallzugabe (kg/h)	51	42	45	51	49	38	35	41	40
Schichttemperatur (°C)	798	802	827	853	828	824	840	806	827
Freibordtemperatur (°C)	928	960	999	1150	1294	917	1128	877	1111
Luftüberschuß (%)	95	89	63	36	22	100	91	163	100
Schichthöhe (statisch) (cm)	21	20	33	35	35	25	36	21	17
O <sub>2</sub> (vol %)	10,2	9,9	8,1	5,6	3,8	10,5	10	13	10,5
CO (mg/kg)	684	4151	353	626	784	6590	340	13680	1250
NO <sub>x</sub> (mg/kg)	2171	2512	3355	2905	2867	4453	3307	3990	3061
SO <sub>2</sub> (mg/kg)	700	1300	300	700	300	1700	7500	1200	1400
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (mg/kg)	23	267	28	37	7	900	65	2172	60
PAK (Tab, 1) (µg/kg)	202	319	1	3	4	246	13	13	16
Benzo(a)pyren (ng/kg)	182	56	9	9	7	54	78	< 1	25
PCDD (µg/kg)	8	8	1	1	5	8	36	6	5
TCDD (ng/kg)	282	859	< 9	< 4	213	1254	1183	185	410
2,3,7,8-TCDD (ng/kg)	9	18	< 9	< 4	< 12	7	< 19	< 17	8
PCDF (µg/kg)	32	38	6	4	24	54	152	61	23
TCDF (ng/kg)	1650	6207	250	197	779	41	11014	4283	1809
Chorphenole (µg/kg)	101	859	126	139	279	1349	760	64	236
Pentachlorphenol (µg/kg)	52	510	52	59	136	301	460	34	69
Hexachlorbenzol (µg/kg)	17	155	13	8	25	70	30	77	18
Cl <sup>-</sup> (mg/kg)	10272	6862	12672	n.b.	n.b.	8650	13380	8990	9530
F <sup>-</sup> (mg/kg)	80	50	50	n.b.	n.b.	20	60	30	70

n.b.: nicht bestimmt

Emissionen per kg Abfall

### 12.3.3 Wiederverwertung

Eine Methode um HCB wiederzuverwerten ist die Chlorolyse. Bei diesem auch in der Bundesrepublik praktizierten Verfahren wird HCB durch Behandlung mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff umgewandelt:



Über die Reaktionsbedingungen liegen keine Angaben vor. Neben den hohen Kosten wird die Chlorolyse dadurch begrenzt, daß Spuren von Schwefel (> 0,04 %) die verwendeten Nickelreaktoren beschädigen können (De Bruin, 1979).

HCB kann auch in Pentachlorphenol umgewandelt werden. Diese Methode wurde nur in geringem Umfang eingesetzt (De Bruin, 1979).

## 13. Grenzwerte, Gesetze, Regelungen und Empfehlungen

### 13.1 Regelungen in der Bundesrepublik

Die Anwendung von HCB als Pflanzenschutzmittel ist in der Bundesrepublik laut Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung) vom 19. Dezember 1980 verboten (BGBl., 1980). Auch Quintozen, ein HCB-haltiges Pestizid, ist in der Bundesrepublik seit 1973 verboten (Dejonckheere et al., 1981).

Folgende Grenzwerte für HCB in und auf Lebens- und Genußmitteln legt die Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung (PHmV) fest (BGBl., Neufassung vom 16.10.1989):

**Tabelle 59: HCB-Grenzwerte in und auf Lebens- und Genußmitteln nach der Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung**

HCB-Höchstmenge (mg/kg)	Lebensmittel
0,5 <sup>a</sup>	Fische und andere wechselwarme Tiere, Krusten-, Schalen-, Weichtiere sowie daraus hergestellte Erzeugnisse, tierische Speisefette
0,2 <sup>a</sup>	Fleisch, Fleischerzeugnisse und tierische Speisefette
0,25 <sup>a</sup>	Milch und Milcherzeugnisse
0,3 <sup>b</sup>	Eier (ohne Schale), Eiprodukte
0,1	Gewürze, Tee, teeähnliche Erzeugnisse
0,05	Gemüse, Ölsaaten, Rohkaffee
0,01	andere pflanzliche Lebensmittel
0,3	Tabakerzeugnisse

<sup>a</sup> Die angegebenen Höchstmengen sind auf den Fettgehalt bezogen. Bei Milch und Milcherzeugnissen mit einem Gehalt bis zu 2 Gramm Fett je 100 Gramm Lebensmittel, bei anderen Lebensmitteln mit einem Gehalt bis zu 10 Gramm Fett je 100 Gramm Lebensmittel ist die ermittelte Stoffmenge jedoch nur auf das Gesamtgewicht des Lebensmittels zu beziehen. Als Höchstmenge gilt in diesen Fällen bei Milch und Milcherzeugnissen ein Fünfzigstel, bei anderen Lebensmitteln ein Zehntel des auf den Fettgehalt bezogenen Wertes, mindestens jedoch 0,01 Milligramm pro Kilogramm Lebensmittel. Zu den Lebensmitteln mit einem Gehalt bis zu 10 Gramm pro 100 Gramm Lebensmittel gehören Brathuhn/Brathähnchen, Fleisch von Kalb, Pferd, Kaninchen und Federwild sowie von Haarwild mit Ausnahme von Wildschweinen. In anderen Fällen ist der Fettgehalt jeweils analytisch zu bestimmen.

Bei der Rückstandsbestimmung ganzer Tierkörper von Kalb, Pferd, Kaninchen, Brathuhn/Brathähnchen, Federwild, Haarwild, mit Ausnahme von Wildschweinen, sowie bei Tierkörpern und -vierteln von Kälbern und Pferden ist für die Berechnung ein Fettgehalt von 5 Prozent zu legen.

<sup>b</sup> Bei Eiprodukten bezogen auf das Gewicht der zur Herstellung verwendeten Eier ohne Schale.

Für das Medium Wasser existieren derzeit die in Tabelle 60 angegebenen Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wurden auch die entsprechenden Regelungen für das Ausland, welches im folgenden Kapitel behandelt wird, in die Tabelle aufgenommen. Die Werte wurden entsprechenden Listenwerken bzw. den unten

angegebenen Quellen entnommen. Auf die Erläuterung dieser Werte in den zitierten Quellen wird ausdrücklich verwiesen.:

**Tabelle 60: Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Wasser**

	<b>HCB-Konzentration (µg/l)</b>	<b>Bemerkung</b>	<b>Quelle</b>
<b>Trinkwasser:</b>			
Grenzwert (TrinkwV), D 1990/1991	0,1		a
EG-Grenzwert	0,1	zulässige Höchstkonzentration; Pestizide und ähnliche Produkte	a
Grenzwert, A, 1984	0,01		a
Grenzwertempfehlung der WHO, 1993	1	für ein zusätzliches Krebsrisiko von 10 <sup>-5</sup>	b
EPA-Richtwerte	28	DWEL (Drinking Water Equivalent), chronische Exposition bei 70 kg Körpergew., 2 l/Tag	b
<b>Grundwasser:</b>			
Berlin, D, 1990, Eingreifwerte			a
Kat. I (Wasserschutzgebiete)	0,5	"Chlorbenzole"	
Kat. II (Urstromtal)	2	"Chlorbenzole"	
Kat. III (Hochflächen)	3	"Chlorbenzole"	
Berlin, D, 1990, Einleitwert	0,25	"Chlorbenzole"	a
Brandenburg, D, 1990, Eingreif- werte			a
Kat. I (Wasserschutz.- und Vorbe- haltsgebiete)	0,5	"Chlorbenzole"	
Kat. II (höchstzulässiger Richtwert)	2	"Chlorbenzole"	
höchstzulässiger Richtwert	2	"Chlorbenzole"	
Brandenburg, D, 1990, Einleitwert	0,5	Sanierungszielwert, "Chlorbenzole"	a
Baden-Württemberg, D, 1993, Prüfwert zum Schutz von GW und GW-nutzung	0,1	als Pestizid	c
Toleranzwert	1	als Pestizid	
max. zulässige Emissionsfracht	0,2*	als Pestizid	
Baden-Württemberg, ca. 1993, duldbare Konz. im GW	0,1		a
Bayern, D, 1991			a
Stufe 1 (Prüfwert)	0,1	Einzelstoff; als Pestizid	
Stufe 2 (Eingreifwert)	0,5	Einzelstoff; als Pestizid	
Rheinland-Pfalz, D, 1992 orientierende Sanierungsziel- /Prüfwerte:			a
multifunktionale Nutzung	0,05/0,05	Pestizide einzeln	
"	0,1/0,3	Pestizide gesamt	
Flächen mit sensibler Nutzung	0,1/0,1	Pestizide einzeln	
"	0,5/0,5	Pestizide gesamt	
Flächen mit nicht-sensibler Nut- zung (z.B. Industrie-, Gewerbegebiet)	0,2/0,2	Pestizide einzeln	

"	1/1	Pestizide gesamt	
orientierender Einleitwert	0,1/0,1	Pestizide einzeln und Pestizide gesamt	
Niederlande, Richtwerte für GW, 1988			d
A (Referenzwert)	0,01	Chlorbenzole, einzeln	
B (Prüfwert zwecks (näherer) Untersuchung)	0,5	Chlorbenzole, einzeln	
C (Prüfwert zwecks Entscheidung zur Sanierung)	2	Chlorbenzole, einzeln	
Niederlande, Richtwerte für GW, 1994			b
Target Values (TV)	0,01	vorläufig; TV- und IV-Werte sollen in Zukunft die o.g. A- und	
Intervention Values (IV)	0,5	C-Werte ersetzen; B-Werte sollen zukünftig gestrichen werden	

\* in g/d

nn = nicht nachweisbar

- a) Rippen, 1994
- b) Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1994
- c) Umweltministerium und Sozialministerium Baden-Württemberg, 1993
- d) Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, 1989

Die folgende Tabelle 61 gibt eine Übersicht über derzeit existierende Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Boden. Auch hier wurden entsprechende Werte aus dem Ausland ergänzt und es wird ausdrücklich auf die Erläuterungen zu den angegebenen Werten in den zitierten Quellen verwiesen.

Tabelle 61: Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Boden

	HCB-Konzentration	Einheit	Bemerkung	Quelle
D, 1994, Vorschlag für länder einheitliche nutzungs- u. schutzgutbezogene Bodenprüfwerte:				a
Kinderspielplätze	0,3	mg/kg Ts		
Wohngebiete	0,6	mg/kg Ts		
Park- und Freizeitanlagen	1,5	mg/kg Ts		
Gewerbe- und Industriegeb.	3	mg/kg Ts		
D, 1989, Vorschlag für Bodenrichtwerte:				
Böden von Altlasten zum Schutz des Grundwassers	10	mg/kg		
Böden von Altlasten zum Schutz des Menschen	10	mg/kg		
bei Anbau von Wurzelgemüse	1	mg/kg	zugelassene Höchstmenge 30 µg/kg	
bei inhalativer Aufnahme von Staubpartikeln (Sportplatz)	0,5	mg/kg		
Kinderspielplätze, Gärten	0,05	mg/kg	mit direkter Aufnahme von Boden durch Kinder	
D, 1991, Güteklassen für aufbereitete Böden und Bauteile:				a
Güteklasse 1	0,05	mg/kg Ts	Hintergrundbelastung	
Güteklasse 2	0,1	mg/kg Ts	grundsätzlich geeignet zur Verwendung als Unterboden	
Güteklasse 3	1	mg/kg Ts	grundsätzlich geeignet zur Verfüllung von Gruben und Aufschüttungen mit abgedeckter Oberfläche unter Beachtung der Grundwasserverhältnisse	
Baden-Württemberg, D, 1993				c
Hintergrundwert (H-B)	0,03	mg/kg	als Pestizid ohne PCP und HCH	
Prüfwerte:				
zum Schutz von Boden, Schutzgut Pflanzen (P-P)	0,2	mg/kg	als Pestizid ohne PCP und HCH	
für Kinderspielflächen (P-M1)	*		als Pestizid ohne PCP und HCH	
Siedlungsflächen (P-M3)	*		als Pestizid ohne PCP und HCH	
Gewerbeflächen (P-M3)	*		als Pestizid ohne PCP und HCH	
Berlin, D, 1990, Eingreifwerte				a
Kat. Ia (Wasserschutzgebiete)	1	mg/kg Ts	"Chlorbenzole"	
Kat. Ib (mit sensibler Nutzung)	1	mg/kg Ts	"Chlorbenzole"	
Kat. II (Urstromtal)	3	mg/kg Ts	"Chlorbenzole"	
Kat. III (Hochflächen)	5	mg/kg Ts	"Chlorbenzole"	

Einbauwert	0,5	mg/kg Ts	"Chlorbenzole", Sanierungszielwert	
Brandenburg, D, 1990, Eingreifwerte				a
Kat. Ia (Wasserschutz.- und Vorbehaltsgebiete)	1	mg/kg Ts	"Chlorbenzole"	
Kat. Ib (mit sensibler Nutzg.)	1	mg/kg Ts	"Chlorbenzole"	
Kat. II (höchstzulässiger Richtwert)	3	mg/kg Ts	"Chlorbenzole"	
Einbau/Sanierungszielwert	0,5	mg/kg Ts	"Chlorbenzole"; bei in-situ-Sanierungen wie Eingreifwert	
Bayern, D, 1991				a
Stufe 1 (Prüfwert)	2	mg/kg Ts	Summe Chlorbenzole	
Stufe 2 (Eingreifwert)	20	mg/kg Ts	Summe Chlorbenzole	
Rheinland-Pfalz, D, 1992 orientierende Sanierungsziel-/Prüfwerte:				a
multifunktionale Nutzung	0,1/0,25	mg/kg	Pestizide einzeln	
"	0,5/1	mg/kg	Pestizide gesamt	
sensible Nutzung	0,4/0,5	mg/kg	Pestizide einzeln	
"	2/3	mg/kg	Pestizide gesamt	
nicht-sensible Nutzung (z.B. Industriegeb.)	2/4	mg/kg	Pestizide einzeln	
	10/20	mg/kg	Pestizide gesamt	
Niederlande, Richtwerte für Boden, 1988				d
A (Referenzwert)	0,01	mg/kg Ts	Chlorbenzole, einzeln; bei 10% Corg	
B (Prüfwert zwecks (näherer) Untersuchung)	1	mg/kg Ts	Chlorbenzole, einzeln	
C (Prüfwert zwecks Entscheidung zur Sanierung)	10	mg/kg Ts	Chlorbenzole, einzeln	
C (ernsthafte ökotoxikologische Gefährdung, 1990/1991)	100-1500	mg/kg Ts		a
	500	mg/kg Ts	für Standardboden	a
C (ernsthafte toxikologische/ ökotoxikologische Gefährdung, 1993)	30	mg/kg Ts	Summe der chlorierten Benzole	a
C (ernsthafte toxikologische/ ökotoxikologische Gefährdung, 1990/1991)	25	mg/kg Ts	für Standardboden	a
Niederlande, Richtwerte für Boden, 1994				b
Soil Target Values (STV)	0,025	mg/kg Ts	vorläufiger Wert	
Intervention Values (IV)	30	mg/kg Ts	Summe Chlorbenzole; vorläufiger Wert; STV- und IV-Werte sollen in Zukunft die o.g. A- und C-Werte ersetzen, B-Werte sollen zukünftig gestrichen werden	

\* Einzelfallentscheidung

a) Rippen, 1994

b) Landesanstalt für Umweltschutz, 1994

c) Umweltministerium und Sozialministerium Baden-Württemberg, 1993

d) Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, 1989

Ein MAK-Wert für das Medium Luft ist derzeit in Deutschland noch nicht festgelegt (Rippen, 1994). Weitere Luft-Grenzwerte sind in Tabelle 62 aufgeführt.

**Tabelle 62: Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Luft**

	HCB- Konzentration	Einheit	Quelle
MAK, D, 1993	noch nicht festgelegt		a
Mengenschwelle Störfallverordnung, D, 1991	1000 /10 000	kg	a
toxikologisch tolerierbare Konzentration in der Luft, NL, 1991	0,6	mg/m <sup>3</sup>	a
"Chlorbenzole"			
a) Rippen, 1994			

## 13.2 Regelungen im Ausland

Am 4. Mai 1976 hat die EG die Gewässerschutzrichtlinie erlassen (Richtlinie betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft). Am 3. Dezember desselben Jahres wurde von den Rheinanliegerstaaten und der EG das Rhein-Chemieabkommen unterzeichnet (Übereinkommen zum Schutz des Rheins gegen chemische Verunreinigungen). Beide Gesetzesakte enthalten die Liste I, die sogenannte "schwarze Liste". Hier sind die Stoffe in Klassen zusammengefaßt. HCB wurde von Krisor (1982) in die schwarze Liste wassergefährdender Stoffe aufgenommen, welche obengenannte Liste I definieren soll. HCB wurde schon früher auf EG-Ebene in eine Liste von 21 prioritär ausgewählten Stoffen aufgenommen. HCB steht auch in der sogenannten Rheinliste (Krisor, 1982). In der EG sind im Trinkwasser 0,1 µg/l HCB erlaubt (Braun und Goßling, 1983).

EG-weit ist die Verwendung von HCB als Pflanzenschutzmittel seit 1981 verboten (De Bruin, 1979).

In der Schweiz wurde die Bewilligung zum flächigen Einsatz von HCB als Bodenfungizid 1971 zurückgezogen. HCB war noch bis 1978 als Saatbeizmittel bewilligt und im gleichen Zeitraum wurden die tolerierbaren HCB-Gehalte in den Organochlorfungiziden Tetrachlorterephthalsäuredimethylester (Dacthal) und Pentachlornitrobenzol (PCNB, Quintozen) auf 0,1% limitiert. Seit dem Jahr 1972 darf HCB in der Schweiz nicht mehr in gewerblichen und Publikumsprodukten gebraucht werden (Müller, 1982).

Als toxikologisch tolerierbare Konzentration in der Luft sind 1991 in den Niederlanden 0,6 mg Chlorbenzole/m<sup>3</sup> festgelegt worden (Rippen, 1994).

In den USA wird HCB seit 1975 nicht mehr kommerziell hergestellt (Menzie, 1986).

## 13.3 Schutz- und Bekämpfungsmaßnahmen, Erste Hilfe (ECDIN, 1989)

### Art der Gefahr

- brennbar
- bei Temperaturen über dem Flammpunkt Explosionsgefahr
- sehr giftig
- betäubend/erstickend

- ätzend (korrosiv)
- nicht wasserlöslich
- Stoff zersetzt sich bei Erhitzung
- Gas/Dampf schwerer als Luft
- sinkt in Wasser
- kann durch elektrische Funken entzünden

### **Bekämpfungsmaßnahmen**

- Evakuierung erwägen
- Nebelwasser
- Kohlensäure
- Schaum (alkoholbeständig)
- Trockenlöschpulver
- Halone
- Behälter-Fässer mit Wasser kühlen
- Stoff nicht in Kanalisation
- verschütteten Stoff aufschauflern
- an sicheren Ort abtransportieren
- Restmengen sorgfältig sammeln
- Leck schließen

### **Schutzmaßnahmen**

- Pressluftgerät/Sauerstoffgerät
- gasdichter Anzug
- feuerbeständiger Anzug

### **Eigenschaften und Zusammensetzung**

- Kristalle
- Pulver
- weiß
- Nadeln
- kristallin
- kann unter bestimmten Umständen krebserregend und teratogen sein

**Erste Hilfe - Symptome**

Einatmen	Haut	Augen	Oral
Atemnot	ätzend	Rötung	ätzend
Kopfschmerzen	Brandwunden	Sehstörung	Erbrechen
Hustenreiz	Rötung	ätzend	Durchfall
Kurzatmigkeit	ätzend	brennendes Gefühl	Kopfschmerzen
Übelkeit	brennendes Gefühl	reizend	Übelkeit
ätzend	reizend		Benommenheit
Bewußtlosigkeit			Bauchschmerzen

**Erste Hilfe - Maßnahmen**

Einatmen	Haut	Augen	Oral
frische Luft	Krankenhaus	Arzt	Ruhe
Ruhe	mit Wasser spülen	mit Wasser	Krankenhaus
Krankenhaus	nach entkleiden	spülen	Sauerstoff
halbsitzend	duschen		Mund spülen
Sauerstoff	Seife		Wasser trinken

**Allgemein zu treffende Maßnahmen**

- Motor abstellen
- keine Funken oder Flammen
- Straße-Gefahr markieren/absperren
- Warnung Viehzucht- Wasserwirtschaftsamt
- an der Windseite bleiben
- Experten herbeirufen

## 13.4 Empfehlungen

Für das Trinkwasser empfiehlt die WHO einen Grenzwert von 0,01 µg/l HCB (die EG erlaubt 0,1 µg/l (Braun und Goßling, 1983)) (Guth und Hörmann, 1987; ECDIN, 1989).

Die WHO rät zur Vorsicht bei der Verwendung von HCB als Saatbeizmittel und schlägt Sicherheitsmaßnahmen wie Färbung, Zusatz von Geruchs- oder Geschmacksstoffen und Kennzeichnung behandelten Saatguts vor (ECDIN, 1989).

Die tolerierbare HCB-Aufnahme (ADI) für eine 60 kg schwere Person war durch die WHO mit 36 µg/Tag (entspricht 0,6 µg/kg/Tag) festgesetzt worden. Im Jahre 1978 wurde dieser Wert allerdings zurückgezogen, da in neueren Tierversuchen HCB-Tumore festgestellt wurden. Die effektive tägliche Aufnahme (EDI) liegt bei ca. 4,9 µg (BfU, 1983).

## 14. Zusammenfassung

Hexachlorbenzol (HCB) wird nur noch in geringem Maße kommerziell produziert und verwendet, fällt aber bei zahlreichen organischen Synthesen als Neben- oder Abfallprodukt an.

Aufgrund seines relativ hohen Dampfdrucks ist HCB in der Umwelt mobil und verbreitet sich ubiquitär. In die Umwelt gelangt, scheint der Abbau des HCB fraglich. HCB ist sowohl chemisch sehr stabil als auch metabolisch praktisch nicht abbaubar.

HCB ist sehr lipophil und akkumuliert daher vornehmlich in fettreichen Geweben. Es reichert sich in der Nahrungskette an. Die vorliegenden toxikologischen Daten weisen HCB als einen Stoff von geringer akuter Toxizität aus. Hingegen ist für HCB, das kanzerogene und teratogene Wirkung zeigt, die chronische Toxizität von Bedeutung.

Trotz der starken Adsorption an organischem Material ist HCB im Boden unter Umständen mobil. Insbesondere beim Auftreten organisch belasteter Sickerflüssigkeiten ist eine Kontamination des Grundwassers nicht auszuschließen. Im Grundwasserleiter kann HCB über weite Strecken ohne großen Konzentrationsverlust transportiert werden. Deshalb ist es notwendig im Bereich von Deponien entsprechende Vorkehrungen zu treffen, damit HCB nicht in den Untergrund verlagert wird.

## 15. Literatur

- Ahling, B., A. Lindskog (1978), Thermal Destruction of PCB and Hexachlorobenzene, *Sci. Total Environ.* **10**, 51-59.
- Ahonkhai, S.I., R. Louw, J.G.P. Born (1988), Thermal Hydro-Dechlorination of Hexachlorobenzene, *Chemosphere* **17**, 1693-1696.
- Altlastenhandbuch (1988), Teil I: Altlastenbewertung, Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg, Wasserwirtschaftsverwaltung, Heft 18.
- Ando, M., S. Hirano, Y. Itoh (1985), Transfer of Hexachlorobenzene (HCB) from Mother to newborn Baby through Placenta and Milk, *Arch. Toxicol.* **56**, 195-200.
- Andrews, J.E., K.D. Courtney (1986), Hexachlorobenzene-induced Renal Maldevelopments in CD-1 Mice and CD Rats, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 381-391.
- Anonymus (1987), Hartley D., H. Kidd (Hrsg.): The Agrochemicals Handbook, 2. Edition, The Royal Society of Chemistry, Unwin Brothers Ltd, Surrey.
- Arnold, D.L., C.A. Moodie, B.T. Collins, Z.Z. Zawidzka, D.R. Krewski (1986), Two-generation Toxicity Study with Hexachlorobenzene in the Rat, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 405-410.
- Ausmus, B.S., S. Kimbrough, D.R. Jackson, S. Lindberg (1979), The Behavior of Hexachlorobenzene in Pine Forest Microcosms - Transport and Effects on Soil Processes, *Environ. Pollut.*, 103-111.
- Bahnick, D.A., W.J. Doucette (1988), Use of Molecular Connectivity Indices to estimate Soil Sorption Coefficients for Organic Chemicals, *Chemosphere* **17**, 1703-1715.
- Bartelds, H., J.W.J. Gielen, G. Brem (1985), Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane aus Verbrennungsanlagen - Emissionen und deren Bekämpfung, *VDI-Berichte* **574**, 377-397.
- Bauer, U. (1972), Anreicherung von insektiziden Chlorkohlenwasserstoffen und PCE in Algen, in: Meinck, F. (Hrsg.), Gewässer und Pflanzenschutzmittel, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 37, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 211-219.
- Beall Jr., M. L. (1976), Persistence of aerially applied Hexachlorobenzene on Grass and Soil, *J. Environ. Qual.* **5**, 367-369.
- Beck, J., K.E. Hansen (1974), The Degradation of Quintozene, Pentachlorobenzene, Hexachlorobenzene and Pentachloroaniline in Soil, *Pestic. Sci.* **5**, 41-48.
- Benckiser, G., J.C.G. Ottow (1979), Verhalten und Umwandlung von (U-<sup>14</sup>C)-markiertem Hexachlorbenzol unter Einfluß von *Pseudomonas aeruginosa* bei vermindertem Sauerstoffpartialdruck und Nitrat als Wasserstoffakzeptor, *Landwirtschaftl. Forschung* **36**, 196-208.
- Bengtsson, G., C.G. Enfield, R. Lindqvist (1987), Macromolecules facilitate the Transport of Trace Organics, *Sci. Total Environ.* **67**, 159-164.

- Bertram, H.P., F.H. Kemper, C. Müller (1986), Hexachlorobenzene content in human whole Blood and Adipose Tissue - Experiences in Environmental Specimen Banking, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 173-182.
- BfU (1983), Bundesamt für Umweltschutz (Schweiz) - Mitteilung Nr. 18: Polychlorierte organische Verbindungen in Rheinfeldern (Schweiz), Bern, September 1983.
- BGBl. (1980), Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz- Anwendungsverordnung), Bundesgesetzblatt I, Nr. 79, Bonn, 30. Dezember 1980, 2335-2341.
- BGBl. (1989), Verordnung über Höchstmengen an Pflanzenschutz- und sonstigen Mitteln sowie anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen (Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung - PHmV), Neufassung vom 16.10.1989, Bundesgesetzblatt I, geändert 1990, Bonn; in: Rippen, G. (1994), Handbuch Umweltchemikalien, Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften, ecomed, Landsberg/Lech, Loseblattsammlung, Redaktioneller Stand 1994.
- Blume, H.-P. (Hrsg.) (1990), Handbuch des Bodenschutzes, ecomed, Landsberg/Lech.
- Boyd, S., W.F. Jaynes, B.S. Ross (1991), Immobilization of Organic Contaminants by Organoclays: Application to Soil Restoration and Hazardous Waste Containment, in: Baker, R. A. (ed.), Organic Substances and Sediments in Water, vol. 1, Michigan, USA, , 1991, 181-200
- Braun, F., B. Goßling (1983), Zur PCB- und Pestizidbelastung bayerischer Gewässer (1977-1982), Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, München.
- Breitung, V. (1988), Untersuchungen zur Mobilität ausgewählter Umweltchemikalien in Wasser-Sediment Systemen, Dissertation Universität Bayreuth.
- Bro-Rasmussen, F. (1986), Hexachlorobenzene - an Ecological Profile of an Organochlorine Compound, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 231-242.
- Brümmer, B. (1988), Ermittlung des "Non-Effect-Levels" von Umweltchemikalien für verschiedene Böden mit Hilfe eines Mikroorganismen-Tests, in: Schlosser (Hrsg.), Auswertung ökologischer Forschungen zur Belastung von Ökosystemen durch Chemikalien, Projektleitung Biologie, Ökologie, Energie (PBE) der Kernforschungsanlage Jülich, Jülich, 167-168.
- Brusick, D.J. (1986), Genotoxicity of Hexachlorobenzene and other Chlorinated Benzenes, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 393-397.
- BUA (1986), Pentachlorphenol, BUA-Stoffbericht 3, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Büchen, M., M. Bender, K. Hanewald, K. Liebl (1993), Immissionsbelastung der Atmosphäre durch Polychlorierte Biphenyle (PCB) und andere Chloraromaten -Messergebnisse aus Hessen-, Schr.-Reihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Heft Nr. 151.
- Bumpus, J.A., S.D. Aust (1987), Biodegradation of Chlorinated Organic Compounds by Phanerochaete Chrysosporium, a Wood-rotting Fungus, in: Exner, J.H. (Hrsg.), Solving Hazardous Waste Problems - learning from Dioxins, American Chemical Society, Washington DC, 340-349.

- Burton, M.A.S., B.G. Bennett (1987), Exposure of Man to Environmental Hexachlorobenzene (HCB) - an Exposure Commitment Assessment, *Sci. Total Environ.* **66**, 137-146.
- Cabral, J.R.P., P. Shubik (1986), Carcinogenic Activity of Hexachlorobenzene in Mice and Hamsters, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 411-416.
- Carey, A.E., T.E. Dixon, H.S.C. Yang (1986), Environmental Exposure to Hexachlorobenzene in the USA, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 115-120.
- Carnes, R.A., D.S. Duvall, W.A. Rubey (1977), A Laboratory Approach to Thermal Degradation of Organic Compounds, *Proc. Annu. Meet. - Air Pollut. Contr. Assoc.*, 70th (Vol. 2), Paper No. 33, EPA, Cincinnati.
- Cheremisinoff, P.N., K.A. Gigliello (1983), *Leachate from Hazardous Wastes Sites*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster.
- Choudhry, G.G., G.R.B. Webster, O. Hutzinger (1986), Environmentally Significant Photochemistry of Chlorinated Benzenes and their Derivatives in Aquatic Systems, *Toxicol. Environ. Chem.* **13**, 27-83.
- Davis, B.D., R.C. Morgan (1986), Hexachlorobenzene in Hazardous Waste Sites, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 23-30.
- De Bruin, J. (1979), Reduction of Chlordane, DDT, Heptachlor, Hexachlorobenzene and Hexachlorocyclohexane Isomers contained in Effluents taking into Account the best technical Means available, Final Report prepared for the European Communities Environment and Consumer Protection Service, Contract No. ENV/223/74-E REV.2, Amsterdam.
- Dejonckheere, W., W. Steurbaut, R.H. Kips (1981), Problems caused by Quintozene and Hexachlorobenzene Residues in Lettuce and Chicory Cultivation, in: Overcash, R.M. (Hrsg.), *Decomposition of Toxic and Nontoxic Organic Compounds in Soils*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 15-23.
- Dobbs, R.A., J.M. Cohen (1980), Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics, US-EPA Rpt. EPA-600/8-80-023, Cincinnati.
- Dobson, S., P. Howe (1986), Evaluation of Environmental Impact of Hexachlorobenzene, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 203-209.
- Drotleff, J; A. Fluthwedel; H. Pohle; K. Spilok (1992), *Handbuch Chlorchemie II - Ausgewählte Produktlinien-*. Texte 42/92. Umweltbundesamt (Hrsg.), Berlin.
- Ebing, W. (1985), Dynamik im Boden - das Rückstandsverhalten von Insektiziden und Fungiziden im Boden, in: *Pflanzenschutzmittel und Boden, Berichte über Landwirtschaft*, 198. Sonderheft, Verlag Paul Parey, Hamburg - Berlin, 35-69.
- ECDIN (1989), *Faktendatenbank über europäische Umweltchemikalien; Datacentralen*, Lanklystvej 40, DK-2650 Hvidovre/Dänemark; Datenbankabfrage Hexachlorobenzene.
- Eder, G., R. Sturm, W. Ernst (1987), Chlorinated Hydrocarbons in Sediments of the Elbe River and the Elbe Estuary, *Chemosphere* **16**, 2487-2496.

- Ellenberg, H. (1988), Standardmodelle und Bezugsflächen von Landökosystemen zum Testen chemischer Belastungen an konkurrierenden Pflanzen und Nahrungsketten, in: Schlosser (Hrsg.), Auswertung ökologischer Forschungen zur Belastung von Ökosystemen durch Chemikalien, Projektleitung Biologie, Ökologie, Energie (PBE) der Kernforschungsanlage Jülich, Jülich, 199-201.
- Engst, R., R.M. Macholz, M. Kujawa (1977a), Recent State of Lindane Metabolism, Res. Rev. **68**, 59-90.
- Engst, R., R.M. Macholz, M. Kujawa (1977b), Zur Kontamination der Umwelt mit Hexachlorbenzol, Nahrung **21**, 231-234.
- EPA (1979), Water-related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants, Volume II, US-EPA Rpt. EPA-440/4-79-029b, Washington DC.
- EPA (1982), Aquatic Fate Process Data for Organic Priority Pollutants, Report-No. 440/4-81-014, Menlo Park, CA, USA
- EPA (1985a), Screening of Hydrolytic Reactivity of OSW Chemicals, Report of Environmental Research Laboratory, Athens, GA 30613, for the Office of Solid Waste, U.S.-EPA
- EPA (1985b), Health Assessment Document for Chlorinated Benzenes, US-EPA Rpt. EPA/600/8-84/015F, Washington DC.
- ERGO (1984), Analysenbericht der ERGO-Forschungsgesellschaft, 7. September 1984.
- Ertürk, E., R.W. Lambrecht, H.A. Peters, D.J. Cripps, A. Gocmen, C.R. Morris, G.T. Bryan (1986), Oncogenicity of Hexachlorobenzene, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 417-423.
- Farmer, W.J., M.S. Yang, J. Letey, W.F. Spencer (1976a), Problems associated with the Land Disposal of an Organic Industrial Hazardous Waste containing HCB, US-EPA Rpt. EPA-600/9-76-015, 177-185.
- Farmer, W.J., M.S. Yang, J. Letey, W.F. Spencer (1976b), Land Disposal of Organic Hazardous Wastes containing HCB, in: Proc. of the National Conference on Disposal of Residues on Land (US-EPA), September 13-15, St. Louis, 83-86.
- Farmer, W.J., M.S. Yang, J. Letey, W.F. Spencer, M.H. Roulier (1978), Land Disposal of Hexachlorobenzene wastes - controlling Vapour Movement in Soil, US-EPA Rpt. EPA-600/9-78-016, Land Disposal of Hazardous Wastes, 182-190.
- Farmer, W.J., M.S. Yang, J. Letey, W.F. Spencer (1980), Hexachlorbenzene - its Vapor Pressure and Vapor Phase Diffusion in Soil, Soil Sci. Soc. Am. J. **44**, 676-680.
- Feige, W.; K. Schugh (1991), Stoffbestand von Gartenböden, Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.), Reihe Materialien.
- Ferguson, T.L., R.R. Wilkinson (1984), Incineration of Pesticide Wastes, in: Krueger, R.F., J.N. Seiber (Hrsg.), Treatment and Disposal of Pesticide Wastes, ACS (American Chemical Society) Symposium Series 259, 181-191.
- Fischer, M. (1987), Pentachlorphenol als Modellfall einer Umweltchemikalie, in: Umweltbundesamt (Hrsg.), Umweltchemikalie Pentachlorphenol, Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 106 04 007, UBA-FB 83-009, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 9-26.

- Förstner, U., M. Kersten, R. Wienberg (1988), Geochemical Processes in Landfills, presented at the Swiss Workshop on Land Disposal, March 14-18, 1988, Conference Center Gerzensee, Schweiz.
- Fränze, O. et al. (1982), Modellversuche über die Passage von Umweltchemikalien und ihrer Metabolite durch die ungesättigte Zone natürlicher Bodenprofile sowie durch Bodenschlämme in Laborlysometern und im Freiland. Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Forschungsbericht 106 02 005/02.
- Freitag, D., I. Weisgerber, W. Klein, F. Korte (1974), Beiträge zur Ökologischen Chemie LXXVI, Chemosphere **4**, 139-142.
- Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München, (Hrsg.) (1982), Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des ChemG. Bericht eines Seminars, Neuherberg, GSF-Bericht Nr. Ö-714, ISSN-0721-1694.
- Gopalaswamy, U.V., A.S. Aiyar (1986), Biotransformation and Toxicity of Lindane and its metabolite Hexachlorobenzene in Mammals, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 267-276.
- Gorski, T., E. Gorska, D. Gorecka, M. Sikora (1986), Hexachlorobenzene is Non-genotoxic in Short Term Tests, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 399-401.
- Götz, R. (1984), Untersuchungen an Sickerwässern der Mülldeponie Georgswerder in Hamburg (Auswertung der Analyseergebnisse bis einschließlich 1982), Müll und Abfall **12**, 249-356.
- Götz, R. (1985), Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und andere toxische organische Substanzen in Sickerflüssigkeiten der Mülldeponie Georgswerder/Hamburg, Vom Wasser **65**, 215-228.
- Götz, R. (1986), Chemismus der dioxinhaltigen Sickeröle der Deponie Georgswerder/Hamburg, Müll und Abfall **1**, 2-8.
- Greve, P.A. (1986), Environmental and Human Exposure to Hexachlorobenzene in the Netherlands, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 87-97.
- Griffin, R.A., S.F.J. Chou (1981a), Attenuation of Polybrominated Biphenyls and Hexachlorobenzene by Earth Materials, US-EPA Rpt. EPA-600/2-81-191, Municipal Environmental Research Lab., Cincinnati.
- Griffin, R.A., S.F.J. Chou (1981b), Movement of PCB's and other Persistent Compounds through Soil, Wat. Sci. Tech. **13**, 1153-1163.
- Grimalt, J.O., J.I. Gomez-Belinchon, R. Llop, J. Albaiges (1988), Water-phase Distribution of Hexachlorobenzene in a Deltaic Environment (Ebre delta, western Mediterranean), Chemosphere **17**, 1893-1903.
- Guth, J.A., W.D. Hörmann (1987), Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmittel-Spuren im Grund(Trink-)Wasser, in: Milde, G., P. Friesel (Hrsg.), Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 91-106.

- Häfner, M. (1981a), Hexachlorobenzene Residues in Vegetables as a Result of Hexachlorobenzene Adsorption from the Soil, in: Overcash, R.M. (Hrsg.), Decomposition of Toxic and Nontoxic Organic Compounds in Soils, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 25-38.
- Häfner, M. (1981b), Examination of the Contamination of Garden and Agriculture Soils by Hexachlorobenzene and Pentachloronitrobenzene, in: Overcash, R.M. (Hrsg.), Decomposition of Toxic and Nontoxic Organic Compounds in Soils, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 39-54.
- Hagenmaier, H. (1988), Untersuchungen der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und ausgewählten Chlorkohlenwasserstoffen in Klärschlämmen, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Forschungsbericht 103 03 305.
- Hagenmaier, H., T. Benz, V. Kummer (1990), Organische Schadstoffe in Komposten, in: Dott, W., K. Fricke, R. Oetjen (Hrsg.), Biologische Verfahren der Abfallbehandlung, EF-Verl. für Energie, und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 315-326.
- Haltrich, W. (1983), Biotischer Abbau, in: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G., Januar 1983, 124-138.
- Harner, T., D Mackay (1994, vorgelegt), Measurement of Octanol-Air Partition Coefficients for Chlorobenzenes, PCB's and DDT; Environ. Sci. Technol.
- Head, S.L., V.W. Burse (1987), Organochlorine Recovery from Small Adipose Samples with the Universal Trace Residue Extractor (Unitrex), Bull. Environ. Contam. Toxicol. **39**, 848-856.
- Heinisch, E. (1978), Biogeochemische Kreisläufe persistenter organischer Verbindungen - dargestellt am Hexachlorbenzol, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR, Akademie-Verlag, Berlin.
- Höfler, M., E.S. Lahaniatis, D. Bieniek, F. Korte (1983), Reaktionsverhalten von Hexachlorbenzol - in ppm Konzentrationen - bei der Chlorierung mit NaOCl in wäßriger Lösung, Chemosphere **12**, 217-224.
- Hub, M., H. Fiedler, O. Hutzinger (1990a), Verhalten von Pentachlorphenol (PCP) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Februar 1990.
- Hub, M., H. Fiedler, O. Hutzinger (1990b), Verhalten von Hexachlorcyclohexan (HCH) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Februar 1990.
- Hustert, K., M. Mansour, H. Parlar, F. Korte (1981), Der EPA-Test - eine Methode zur Bestimmung des photochemischen Abbaus von organischen Verbindungen in aquatischen Systemen, Chemosphere **10**, 995-998.
- Hutzinger, O., R. Twele, V. Breitung, M. Hirsch, B. Packebusch, K.-W. Schramm (1988), Verteilung von Umweltchemikalien in einem standardisierten ökologischen System - Vergleich experimentell ermittelter Daten mit Ergebnissen aus Modellberechnungen, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Forschungsbericht 106 050 32, März 1988.
- IARC (1979), IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 20: Some Halogenated Hydrocarbons, Lyon, October 1979, 155.

- IRPTC (1985), Treatment and Disposal Methods for Waste Chemicals, International Register of Potentially Toxic Chemicals (IRPTC), United Nations Environment Programme, Data Profile Series No. 5, Genf, Schweiz.
- Isensee, A.R., E.R. Holden, E.A. Woolson, G.E. Jones (1976), Soil Persistence and Aquatic Bioaccumulation Potential of Hexachlorobenzene (HCB), *J. Agric. Food Chem.* **24**, 1210-1214.
- Jacoff, F.S., R. Scarberry, D. Rosa (1986), Source Assessment of Hexachlorobenzene from the Organic Chemical Manufacturing Industry, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 31-37.
- Jäger, J. (1984), Untersuchung von polychlorierten Biphenylen, Benzolen, Cyclohexanen, Dioxinen und Furanen in Deponiegas und Deponiegas-Fackelabluft, für die Stadt Braunschweig, August 1984.
- Jäger, J., G. Pflug (1985), Freisetzung von Dioxinen bei der Ablagerung von Abfällen, in: FGU Berlin (Hrsg.), *Dioxine - Entstehung, Wirkungen, Beseitigung, Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis* 14, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 59-69.
- Jensen, A.A. (1983), Chemical Contaminants in Human Milk, *Res. Rev.* **89**, 1-128.
- Joneck, M., R. Prinz (1993), Inventur organischer Schadstoffe in Böden Bayerns, Bayerisches Geologisches Landesamt (Hrsg.), München.
- Kampe, W. (1987), Chlorkohlenwasserstoffe und polychlorierte Biphenyle in Ackerböden von Rheinland-Pfalz und des Saarlandes, *Wissenschaft und Umwelt* **3**, 143-147.
- Kaupp, H., G. Umlauf (1992), Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds; Comparison of Sampling Methods, *Atmos. Environ.* **26A**, 2259-2267
- Kenaga, E.E. (1980), Predicted Bioconcentration Factors and Soil Sorption Coefficients of Pesticides and other Chemicals, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **4**, 26-38.
- Khan, S.U. (1980), *Pesticides in the Soil Environment*, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam - Oxford - New York.
- Khorasani, R., R. Wienberg, U. Förstner (1988), Solidifikation, Stabilization and Encapsulation of Organic Compounds from Remedial Actions using Inorganic and Organic Fillers and Binding Agents, in: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), *Contaminated Soil '88*, Kluwer Academic Publishers, 967-976.
- Kilzer, L., I. Scheunert, H. Geyer, W. Klein, F. Korte (1979), Laboratory Screening of the Volatilization Rates of Organic Chemicals from Water and Soil, *Chemosphere* **10**, 751-761.
- Klein, W., I. Scheunert (1978), Fate of Chlorinated Pesticides in the Soil/Plant System, in: *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1534*, Jülich, 50-70.
- Klein, W., I. Scheunert (1982), Bound Pesticide Residues in Soil, Plants and Food with Particular Emphasis on the Application of Nuclear Techniques, in: *Agrochemicals - Fate in Food and the Environment*, International Atomic Energy Agency, Wien, 177-205.
- Klepper, G., G. Carpenter, D. Gruben (1988), Groundwater Contamination from Landfills, Underground Storage Tanks, and Septic Systems, in: D'Illtri, F.M., L.G. Wolfson (Hrsg.), *Rural Groundwater Contamination*, Lewis Publishers, Chelsea, 147-159.
- Kloskowski, R., I. Scheunert, W. Klein, F. Korte (1981), Laboratory Screening of Distribution, Conversion and Mineralization of Chemicals in the Soil-Plant-System and Comparison to Outdoor Experimental Data, *Chemosphere* **10**, 1089-1100.

- Kociba, R.J. (1986), Evaluation of Global Literature for Definition of Dose-response Relationship for Hexachlorobenzene Toxicity, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 371-378.
- Kördel, W. (1983), Fettlöslichkeit, in: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G., Januar 1983, 47-51.
- Korte, F., H. Greim et al. (1981), Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des E. Chem. G., Bericht der GSF München, Forschungsbericht Nr. 107 04 006/1 an das Umweltbundesamt.
- Koshioka, M., H. Iizuka, J. Kanazawa, T. Suzuki, T. Yamada, T. Masuda, T. Murai (1987), Photodegradation of Hexachlorobenzene in Hexane under Xenon Lamp Irradiation, J. Pest. Sci. **12**, 477-482.
- Koss, G., A. Reuter, W. Koransky (1986), Excretion of Metabolites of Hexachlorobenzene in the Rat and in Man, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 261-266.
- Krahn, M.M., L.K. Moore, R.G. Bogar, C.A. Wigren, S.-L. Chan, D.W. Brown (1988), High-performance Liquid Chromatographic Method for Isolating Organic Contaminants from Tissue and Sediment Extracts, J. Chromat. **437**, 161-175.
- Krewski, D., D. Colin, D. Villeneuve (1986), Environmental Health Risk Assessment - Hexachlorobenzene, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 621-628.
- Krisor, K. (1982), Wasserreinhalteung - Neue Arbeiten zur Definierung der schwarzen Liste wassergefährdender Stoffe, Umwelt **4**, 234-235.
- Lahaniatis, E.S. (1983), Hydrolyse als Funktion des pH-Wertes, in: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G., Januar 1983, 100-105.
- Lahaniatis, E.S., R. Roas, D. Bieniek, W. Klein, F. Korte (1981), Bildung von chlorierten organischen Verbindungen bei der Verbrennung von Polyäthylen in Gegenwart von Natriumchlorid, Chemosphere **10**, 1321-1326.
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1993), (Hrsg.), Handbuch Bodenwäsche, In der Reihe: LfU B-W, "Materialien zur Altlastenbearbeitung", Band 11, April 1993, Karlsruhe.
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1994) (Hrsg.), Kompendium Stoffdatenblätter, Zusammenstellung spezifischer Kenndaten zu altlastentypischen Substanzen, Berichtsnnummer 14/94, Karlsruhe.
- Landesamt für Wasser und Abfall (1989) (Hrsg.), Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Altablagerungen und Altstandorten, Stellungnahme der Altlasten-Kommission, Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 2, Düsseldorf.
- Leoni, V., S.U. D'Arca (1976), Experimental Data and Critical Review of the Occurrence of Hexachlorobenzene in the Italian Environment, Sci. Total Environ. **5**, 253-272.

- Lewis, N.M. (1981), Attenuation of polybrominated Biphenyls and Hexachlorbenzene by Earth Materials, Municipal Environmental Research Lab., US-EPA Rpt. EPA-600/S2-81-191, Cincinnati.
- Lotz, F., S. Nitz, F. Korte (1979), Photomineralisierung adsorbierter organischer Chemikalien im Mikromaßstab, *Chemosphere* **10**, 763-768.
- Maas, G. (1988), Vergleichende Prüfung von Umweltchemikalien mit erprobten Testmethoden im Labor und im Freiland zur Ermittlung von Nebenwirkungen auf Bodenmikroorganismen, in: Schlosser (Hrsg.), *Auswertung ökologischer Forschungen zur Belastung von Ökosystemen durch Chemikalien*, Projektleitung Biologie, Ökologie, Energie (PBE) der Kernforschungsanlage Jülich, Jülich, 171-172.
- Mansour, M., I. Scheunert, R. Viswanathan, F. Korte (1986), Assessment of the Persistence of Hexachlorobenzene in the Ecosphere, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 53-59.
- Marlow, D.A. (1986), Hexachlorobenzene Exposure in the Production of Chlorophenols, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 161-169.
- Matthews, H.B. (1986), Factors Determining Hexachlorobenzene Distribution and Persistence in Higher Animals, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 253-260.
- Menzie, C.M. (1986), Hexachlorobenzene - Uses and Occurrence, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 13-22.
- Milde, G. (1988), Verhalten flüchtiger, halogenorganischer Stoffe in Böden, auch im Hinblick auf Grundwassergefährdungen, in: Schlosser (Hrsg.), *Auswertung ökologischer Forschungen zur Belastung von Ökosystemen durch Chemikalien*, Projektleitung Biologie, Ökologie, Energie (PBE) der Kernforschungsanlage Jülich, Jülich, 159-160.
- Mill, T., W. Haag (1986), The Environmental Fate of Hexachlorobenzene, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 61-66.
- Mühlhausen, D. (1986), Das Verhalten organischer Wasserinhaltsstoffe bei der Uferfiltration, in: Milde, G., R. Leschber (Hrsg.), *Boden- und Grundwasserschutz*, Schr.-Reihe Verein Wa-BoLu 64, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart - New York, 107-118.
- Müller, M.D. (1982), Hexachlorbenzol in der Schweiz - Ausmaß und Hintergründe der Umweltkontamination, *Chimia* **36**, 437-445.
- Müller, W.F., F. Coulston, F. Korte (1986), Fate and Effects of Hexachlorobenzene in Non-human Primates and other Laboratory Animals, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 287-288.
- Müller-Wegener, U. (1981), Die Adsorption von HCB und DDD in Böden, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **144**, 456-462.

- Mumma, C.E., E.W. Lawless (1975), Survey of Industrial Processing Data - Task 1 - Hexachlorobenzene and Hexachlorobutadiene Pollution from Chlorocarbon Processes, US-EPA Rpt. EPA-560/3-75-004, Prepared by Midwest Res. Inst.
- MURL ( Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen) (1991), NRW-Meßprogramm "Chloraromaten - Herkunft und Transfer". Abschlußbericht, 374 S., Düsseldorf.
- NATO (1988a), Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Report No. 173: Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes, August 1988.
- NATO (1988b), Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Report No. 175: Waste Disposal Sites Contaminated with Dioxins and Related Compounds, August 1988.
- Nijhuis, H., W. Heeschen (1986), Hexachlorobenzene Contamination of Milk and Human Samples, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 133-137.
- Oldiges, H. (1983), Methoden zur Bestimmung der toxischen Eigenschaften - akute Toxizität, in: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G., Januar 1983, 155-160.
- Oliver, B.G. (1987), Partitioning Relationships for Chlorinated Organics between Water and Particulates in the St. Clair, Detroit and Niagara rivers, in: Kaiser, K.L.E. (Hrsg.), QSAR in Environmental Toxicology - II, D. Reidel Publishing, 251-260.
- Onuska, F.I., K.A. Terry (1985), Determination of Chlorinated Benzenes in Bottom Sediment Samples by WCOT Column Gas Chromatography, *Analyt. Chem.* **57**, 801-805.
- Packebusch, B. (1988), Untersuchungen zur Verteilung ausgewählter Umweltchemikalien im System Sediment/Wasser und ihre Bedeutung für die Umwelt, Dissertation Universität Bayreuth.
- Parlar, H. (1983), Photochemischer Abbau: GSF-Test, in: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G., Januar 1983, 151-154.
- Pavel, K. (1983), Wasserlöslichkeit, in: GSF-Bericht Ö-714: Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Grundprüfung des Chem. G., Januar 1983, 65-88.
- Pearson, C.R. (1982), Halogenated Aromatics, in: Hutzinger, O. (Hrsg.), The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part B, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 89-116.
- Peters, H.A., D.J. Cripps, R.W. Lambrecht, E. Ertürk, C.R. Morris, G.T. Bryan (1986), History and Geography of Hexachlorobenzene Poisoning in Southeastern Turkey, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 131-132.
- Piet, G.J., J.G.M.M. Smeenk (1985), Behavior of Organic Pollutants in Pretreated Rhine Water during Dune Infiltration, in: Ward, C.H., W. Giger, P.L. McCarty (Hrsg.), Groundwater quality, John Wiley & Sons, New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore, 122-144.
- Platford, R.F. (1983), The Octanol-Water Partitioning of some Hydrophobic and Hydrophilic Compounds, *Chemosphere* **12**, 1107-1111.

- Platford, R.F., J.H. Carey, E.J. Hale (1982), The Environmental Significance of Surface Films - I. Octanol-Water Partition Coefficients for DDT and Hexachlorobenzene, *Environ. Pollut.* **B 3**, 125.
- Plimmer, J.R., U.I. Klingebiel (1976), Photolysis of Hexachlorobenzene, *J. Agric. Food Chem.* **24**, 721-723.
- Portmann, J.E. (1986), Organo Chlorines - a Review of Uses, Control and Disposal Options, in: Kullenberg, G. (Hrsg.), *The Role of the Ocean as a Waste Disposal Option*, D. Reidel Publishing Company, 427-440.
- Quinlivian, S., M. Ghassemi, M. Santy (1975), Survey of Methods Used to Control Wastes Containing Hexachlorobenzene, US-EPA Rpt. EPA-530/SW-120c, Washington DC.
- Reischl, A., M. Reissinger, O. Hutzinger (1987), Accumulation of Organic Air Constituents by Plant Surfaces - Part III: Occurrence and Distribution of Atmospheric Organic Micropollutants in Conifer Needles, *Chemosphere* **16**, 2647-2652.
- Reischl, A., W. Zech, M. Reissinger, D. Lenoir, K.-W. Schramm, O. Hutzinger (1990), Distribution of Chlorinated Aromatics in Leaves, Needles and two Soils from the Fichtelgebirge (NE-Bayvaria), FRG, *Organohalogen Compounds*, Vol. 4, Ecoinforma Press, 223-228.
- Renner, G. (1988), Hexachlorobenzene and its Metabolism, *Toxicol. Environ. Chem.* **18**, 51-78.
- Renner, G., W. Mücke (1986), Transformation of Pentachlorophenol, *Toxicol. Environ. Chem.* **11**, 9-29.
- Renner, G., H.-H. Otto, P.-T. Nguyen (1985), Die Fungizide Hexachlorbenzol und Pentachlornitrobenzol und ihre Stoffwechselwege, *Toxicol. Environ. Chem.* **10**, 119-132.
- Reutter, E. (1987), Bericht über die geologisch-hydrogeologische Betreuung von Bohrungen im Rahmen des FE-Vorhabens "Altdeponie Münchehagen" und der Beweissicherung, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover, Juli 1987.
- Rippen, G. (1994), *Handbuch Umweltchemikalien, Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften*, eco-med, Landsberg/Lech, Loseblattsammlung, Redaktioneller Stand 1994.
- Rippen, G., F. Frank (1986), Estimation of Hexachlorobenzene Pathways from the Technosphere into the Environment, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), *Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium*, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 45-52.
- Rochkind, M.L., J.W. Blackburn, G.S. Sayler (1986), *Microbial Decomposition of Chlorinated Aromatic Compounds*, United States Environmental Protection Agency, EPA/600/2-86/090, Cincinnati.
- Rochkind-Dubinsky, M.L., G.S. Sayler, J.W. Blackburn (1987), *Microbial Decomposition of Chlorinated Aromatic Compounds*, Microbiology Series, Vol. 18, Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
- Römpp (1983), Neumüller, O.-A. (Hrsg.), *Römpps Chemie-Lexikon*, 8., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart.
- Römpp (1993), H. Hulpke, H. A. Koch, R. Wagner (Hrsg.), *Römpp Lexikon Umwelt*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- Roßkamp, E. (1987), Pentachlorphenol in der Umwelt, in: Umweltbundesamt (Hrsg.), *Umweltchemikalie Pentachlorphenol*, Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Natur-

- schutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 106 04 007, UBA-FB 83-009, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 75-96.
- Santiago, S., R.L. Thomas, G. Larbaigt, C. Corvi, D. Rossel, J. Tarradellas, D.J. Gregor, L. McCarthy, J.P. Vernet (1994), Nutrient, heavy metal and organic pollutant composition of suspended and bed sediments in the Rhone River, *Aquatic Sciences* 56/3, 220-242.
- Scheffer, F., P. Schachtschabel (Hrsg.) (1989), *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Scheunert, I., F. Korte (1986), Comparative Laboratory and Outdoor Studies on the Behaviour of  $^{14}\text{C}$ -labelled Chlorinated Benzenes in Soil, in: Assink, J.W., W.J. van den Brink (Hrsg.), *Contaminated Soil*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht - Boston - Lancaster, 141-143.
- Scheunert, I., C. Marra, R. Viswanathan, W. Klein, F. Korte (1983), Fate of Hexachlorobenzene- $^{14}\text{C}$  in Wheat Plants and Soil under Outdoor Conditions, *Chemosphere* **12**, 843-858.
- Scheunert, I., E. Topp, J. Schmitzer, W. Klein, F. Korte (1985), Formation and Fate of Bound Residues of [ $^{14}\text{C}$ ]Benzene and [ $^{14}\text{C}$ ]Chlorobenzenes in Soil and Plants, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **9**, 159-170.
- Scheunert, I., F. Korte, D. Reiml (1987), Applikationsuntersuchungen von Pflanzenbehandlungsmitteln im System Pflanze/Boden in Lysimetern unter Einsatz  $^{14}\text{C}$ -markierter Substanzen und der besonderen Berücksichtigung des Leaching-Verhaltens, *Schr.-Reihe Verein WaBoLu* 68, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 313-322.
- Schmidt-Bleek, F., W. Haberland, A.W. Klein, S. Caroli (1982), Steps towards Environmental Hazard Assessment of New Chemicals (Including a Hazard Ranking Scheme, Based upon Directive 79/831/EEC), *Chemosphere* **11**, 383-415.
- Schulte, E., L. Acker (1980), Kapillar-gaschromatographische Trennung von Rückständen an Chlorkohlenwasserstoffen in Lebensmitteln und Identifizierung von Mirex in menschlichem Gewebe, *Nahrung* **24**, 577-583.
- Schwarzenbach, R., W. Giger, E. Hoehn, K.H. Schellenberg, J. Schneider (1983a), Das Verhalten halogener organischer Verbindungen im Grundwasser und bei der Grundwasserneubildung, in: *DVGW-Schriftenreihe Wasser* Nr. 34, Eschborn 1983, 179-196.
- Schwarzenbach, R., W. Giger, E. Hoehn, J. Schneider (1983b), Behavior of Organic Compounds During Infiltration of River Water to Groundwater - Field Studies, *Environ. Sci. Technol.* **17**, 472-479.
- Sievers, S., P. Friesel (1988), Soil Contamination Patterns of Chlorinated Organic Compounds - looking for the Source, *Chemosphere*, in press.
- Smelt, J.H. (1981), Behavior of Quintozene and Hexachlorobenzene in the Soil and their Adsorption in Crops, in: Overcash, R.M. (Hrsg.), *Decomposition of Toxic and Nontoxic Organic Compounds in Soils*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 3-13.
- Smith, J.H., D.C. Bomberger, D.L. Haynes (1981), Volatilation of Intermediate and Low Volatility Chemicals, *Chemosphere* **10**, 281.
- Solomon, J. (1979), Sample Cleanup and Concentration Apparatus for the Determination of Chlorinated Hydrocarbon Residues in Environmental Samples, *Analyt. Chem.* **51**, 1861-1863.

- Sonthheimer, H., P. Cornel (1981), Physikalisch-chemische Vorgänge beim Transport von Halogenkohlenwasserstoffen im Grundwasser, in: DVGW-Schriftenreihe Nr. 29, Eschborn 1981, 105-114.
- Spencer, W.F., W.J. Farmer (1980), Assessment of the Vapor Behavior of Toxic Organic Chemicals, in: Haque, R. (Hrsg.), Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals, Ann Arbor Science, 143-161.
- Spigarelli, J.L., J.E. Going, R. Li (1986), Hexachlorobenzene Levels in Multimedia Environmental Samples from Selected Chemical Production Sites, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 155-160.
- Strik, J.J.T.W.A. (1986), Subacute Toxicity of Hexachlorobenzene, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 335-342.
- Sugimoto, H., S. Matsumoto, D.T. Sawyer (1987), Oxygenation of Polychloro Aromatic Hydrocarbons by a Superoxide in Aprotic Media, J. Amer. Chem. Soc. **109**, 8081-8082.
- Tabarasan, O. (1988), Ermittlung des Kontaminationspotentials eines Industriestandortes in der BR Deutschland, in: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Altlastensanierung '88, Bd. 2, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht - Boston - London, 999-1008.
- Teufel, M., K.-H. Niessen (1991), Rückstände in Muttermilch, Ernährungs-Umschau 38, Heft 4
- Thomanetz, E. (1987), Vorgehensweise bei der Einschätzung von Altablagerungen und Erarbeitung von Sanierungskonzepten am Beispiel der Industriedeponie Karsau, Institut für Siedlungsbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, Juni 1987.
- Thomas, W., A. Rühling, H. Simon (1984), Accumulation of Airborne Pollutants (PAH, Chlorinated Hydrocarbons, Heavy Metals) in Various Plant Species and Humus, Environ. Pollut. **A 36**, 295-310.
- Thomas, W., H. Simon, A. Rühling (1985), Classification of Plant Species by their Organic (PAH, PCB, BHC) and Inorganic (Heavy Metals) Trace Pollutant Concentrations, Sci. Total Environ. **46**, 83-94.
- Tobin, P. (1986), Known and Potential Sources of Hexachlorobenzene, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 3-11.
- To-Figueras, J., M. Rodamilans, J. Gomez, J. Corbella (1986), Hexachlorobenzene Residues in the General Population of Barcelona (Spain), in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 147-148.
- Umlauf, G., H. Hauk, M. Reissinger (1994), Deposition of Simivolatile Organic Compounds to Spruce Needles, II. Experimental Evaluation of the Relative Importance of Different Pathways, Environ. Sci. & Pollut. Res. **1** (4), 209-222.
- Umweltbundesamt (1993) (Hrsg.), Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten, Forschungsbericht 102 03 443/01, UBA\_FB 92-101, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Umweltministerium und Sozialministerium Baden-Württemberg (1993), Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, vom 16.9.1993, zur Einführung

- der entsprechenden Informationsschrift, Stand: 12.8.1993, Gemeinsames Amtsblatt des Landes Baden-Württemberg, Nr. 33, S. 1115-1123.
- Van der Valk, F., Q.T. Dao (1988), Degradation of PCBs and HCB from Sewage Sludge during Alkaline Saponification, *Chemosphere* **17**, 1735-1739.
- VCI (1976), Abwasserreinigung mittels Reversosmose und Ultrafiltration, Verfahrensberichte zur Abwasserbehandlung 4, Verband der chemischen Industrie, Februar 1976.
- Verschueren, K. (1977/83), Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1. Auflage, 1977, 2. Auflage, 1983.
- Villeneuve, D.C., L.G. Panopio, D.L. Grant (1974), Placental Transfer of Hexachlorobenzene in the Rabbit, *Environ. Physiol. Biochem.* **4**, 112-115.
- Vos, J.G. (1986), Immunotoxicity of Hexachlorobenzene, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 347-356.
- Waliszewski, S.M., G.A. Szymczynski (1985), Inexpensive, Precise Method for Determination of Chlorinated Pesticide Residues in Soil, *J. Chromat.* **321**, 480-483.
- Wallnöfer, P., M. Königer (1974), Modellversuche über die Aufnahme von Hexachlorbenzol und polychlorierten Biphenylen durch Kulturpflanzen aus verschiedenen Substraten, *Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd.* **26**, 54-57.
- Wallnöfer, P., M. Königer, G. Engelhardt (1975), Verhalten von xenobiotischen chlorierten Kohlenwasserstoffen (HCB und PCBs) in Kulturpflanzen und Böden, *Z. Pfl.Krankh. Pfl.Schutz* **2**, 91-100.
- Wang, M.-J., K.C. Jones (1994), Behavior and Fate of Chlorobenzenes in Spiked Sewage Sludge-Amended Soil, *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1843-1852.
- Wang, M.-J., S.P. McGrath, K.C. Jones (1995), Chlorobenzenes in Field Soil with a History of Multiple Sewage Sludge Applications, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 356-362.
- Weast, R.C. (Hrsg.) (1977), Handbook of Chemistry and Physics, 58. Ausgabe, CRC Press, Cleveland.
- Weil, L., G. Dure, K.-E. Quentin (1974), Wasserlöslichkeit von insektiziden chlorierten Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen im Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen, *Wasser- und Abwasser-Forschung* **6**, 169-175.
- Weilandt, E. (1988), Wäsche kontaminierter Böden, in: Thome-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), *Altlasten 2*, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 787-789.
- Wienberg, R., E. Heinze (1986), Spread of Organic Contaminants in Remedial Construction Materials as Effected by Dissolving Agents and Surfactants, in: Lester, J.N., R. Perry, R.M. Sterritt (Hrsg.), *Chemicals in the Environment*, Selper Ltd., London, 733-744.
- Wienberg, R., E. Heinze, U. Förstner (1986), Experiments on Specific Retardation of some Organic Contaminants by Slurry Trench Materials, in: Assink, J.W., W.J. van den Brink (Hrsg.), *Contaminated Soil*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht - Boston - Lancaster, 849-857.
- Wilken, R.-D., H. Wirth (1986), The Adsorption of Hexachlorobenzene on Naturally Occurring Adsorbents in Water, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral (Hrsg.), Hexachlorobenzene: Proceedings of an International Symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1986, 75-81.

- Williams, D.T., G.L. LeBel, E. Junkins (1988), Organohalogen Residues in Human Adipose Autopsy Samples from six Ontario Municipalities, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **71**, 410-414.
- Wirth, M. (1988), Thermische Reinigung kontaminierter Böden, in: Thome-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), *Altlasten 2*, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 817-821.
- Witte, I., R. Jähne, R. Weinert, K. Köbrich, H. Jakobi (1988), Gefährdungen der Gesundheit durch Pestizide, Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt am Main.
- Yalkowsky, S.H., S.C. Valvani, D. Mackay (1983), Estimation of Aqueous Solubility of Some Aromatic Compounds, *Pestic. Rev.* **85**, 43.
- Ziechmann, W., U. Müller-Wegener (1988), Bindung von Umweltchemikalien durch Huminstoffsysteme des Bodens, in: Schlosser (Hrsg.), *Auswertung ökologischer Forschungen zur Belastung von Ökosystemen durch Chemikalien*, Projektleitung Biologie, Ökologie, Energie (PBE) der Kernforschungsanlage Jülich, Jülich, 169-170.
- Zoeteman, B.C.J., K. Harmsen, J.B.H.J. Linders, C.F.H. Morra, W. Slooff (1980), Persistent Organic Pollutants in River Water and Groundwater of the Netherlands, *Chemosphere* **9**, 231-249.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Metabolismus von HCB im Warmblüterorganismus.....	36
Abbildung 2: Wege der biologischen Umwandlung von.....	38
Abbildung 3: HCB-Wirkungen auf Ratten und Wachteln in Abhängigkeit von der Dosis im Futter (LD <sub>50</sub> , Medianwerte).....	44
Abbildung 4: Oxygenierung des HCB .....	52
Abbildung 5: UV-Spektren von HCB in n-Hexanlösung, als Feststoff auf Glas sowie adsorbiert auf Silikagel .....	53
Abbildung 6: Photolyse von HCB in Methanol .....	54
Abbildung 7: Mögliche Photoabbauwege für HCB in Hexanlösung .....	57
Abbildung 8: Beziehung zwischen Temperatur und HCB-Rückständen .....	59
Abbildung 9: Adsorption von HCB an Anmoorgley-Proben: 0 - 20 cm (1), 20 - 30 cm (2) und 80 - 100 cm (3).....	70
Abbildung 10: Freundlich-Adsorptionsisothermen für C-HCB aus deionisiertem Wasser bei 22°C .....	72
Abbildung 11: Freundlich-Adsorptionskonstante für HCB als Funktion des OC-Gehaltes des Bodens.....	73
Abbildung 12: Relative HCB-Desorption von verschiedenen Sorbenten .....	76
Abbildung 13: HCB-Adsorption versus HCB-Desorption an verschiedenen Sorbenten .....	76
Abbildung 14: HCB-Konzentrationsprofil in der Säule .....	80
Abbildung 15: HCB-Konzentrationsprofil in der Säule, Elution mit DOC-haltigem Wasser ....	80
Abbildung 16: Durchbruchkurven für HCB in gesättigten Bodensäulen ohne (a) und mit (b) 500 mg Dextran/l; Pfeile zeigen, wann die Zugabe von HCB unterbrochen wurde (Versuchszeit 25,54 Tage) .....	81
Abbildung 17: HCB-Fluß (ng/(cm*d)) durch eine 1,8 cm starke Bodenschicht in Abhängigkeit von der Lagerungsdichte $\beta$ .....	83
Abbildung 18: Einfluß des Anteils luftgefüllter Poren auf die Diffusion von HCB durch eine 1,8 cm mächtige Bodenschicht .....	84
Abbildung 19: Berechneter Diffusionsfluß von HCB durch eine 1 m dicke Bodenschicht als Funktion des Bodenwassergehaltes und der Lagerungsdichte.....	85
Abbildung 20: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von HCB an Quarz .....	101
Abbildung 21: Adsorptionsisothermen von HCB an Dichtwandformulierungen .....	102
Abbildung 22: Adsorption und Desorption von HCB an Trinidad-Asphalt und roher Braunkohle .....	105
Abbildung 23: Einfluß verschiedener Detergentien auf die Sorption von HCB.....	106
Abbildung 24: Adsorptionsisotherme für die Adsorption von HCB an Aktivkohle .....	109
Abbildung 25: Freundlich-Adsorptionsisothermen für HCB an Ambersorb XE-348 aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 22°C .....	111
Abbildung 26: Abgeschätzte HCB-Flüsse (kg/ha/Jahr) in der Gasphase .....	114
Abbildung 27: Abgeschätzte HCB-Flüsse in der Gasphase durch Bodenbedeckungen mit verschiedenen Wassergehalten und Mächtigkeiten; Lagerungsdichte = 1,2 g/cm .....	115
Abbildung 28: Einfluß von Boden und PE-Folie auf die HCB-Verflüchtigung aus "Hex Waste" .....	116
Abbildung 29: Einfluß der flüssigen Phase des "Hex Waste" auf die HCB-Verflüchtigung ..	117

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Identität des Hexachlorbenzol (HCB).....	4
Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften des HCB .....	5
Tabelle 3: Produktion von HCB (beabsichtigt und Nebenprodukt) .....	9
Tabelle 4: Einige Daten zum HCB-Verbrauch .....	12
Tabelle 5: Eintrag von HCB bzw. Chlorbenzolen in die Umwelt bei der Produktion von PCP und PCP-Na .....	14
Tabelle 6: Bildung von HCB bei der Produktion chlorierter Lösungsmittel und Pestizide in den USA, 1972 .....	15
Tabelle 7: Wichtige Produzenten für Tetrachlorethylen in der EG, 1977 .....	16
Tabelle 8: Chlorproduzenten in der Bundesrepublik, 1977 .....	16
Tabelle 9: Liste der 140 Pestizide, die HCB bekanntermaßen oder möglicherweise als Verunreinigung enthalten .....	17
Tabelle 9: Fortsetzung .....	18
Tabelle 10: Liste von 26 industriell hergestellten Verbindungen, bei deren Produktion bekanntermaßen oder möglicherweise HCB als Nebenprodukt entsteht .....	20
Tabelle 11: Quellen für HCB in der EG .....	22
Tabelle 12: HCB-haltige Pestizide .....	23
Tabelle 13: HCB-Rückstände in Klärschlämmen aus 9 Schweizer Kläranlagen .....	24
Tabelle 14: Vorkommen von HCB in Umweltproben.....	27
Tabelle 15: HCB in Pflanzen, die auf HCB-kontaminierter Erde kultiviert wurden .....	33
Tabelle 16: Relative C-HCB- und Abbauprodukt-Gehalte in Sommerweizen im Vergleich zu Bodengehalten (ausgedrückt als Quotient der C-Konzentration in den Pflanzen und der C-Konzentration im Boden in 0 - 20 cm Tiefe) .....	34
Tabelle 17: HCB-Metaboliten im Urin von Ratten .....	37
Tabelle 18: Biokonzentration von HCB .....	41
Tabelle 19: Daten zur akuten Toxizität von HCB .....	43
Tabelle 20: Studien über subchronische und chronische Effekte von HCB an Tieren .....	46
Tabelle 21: Abbau von HCB in Wasser durch Bestrahlung (290 nm) nach Zugabe von Metalloxiden oder Wasserstoffperoxid .....	55
Tabelle 22: Photolyse von HCB unter Sonnenlicht.....	55
Tabelle 23: UV-Absorptionsdaten für HCB in Acetonitril-Wasser-Lösung (1:1) .....	56
Tabelle 24: Wiederfindung von HCB bei Pyrolyseversuchen.....	58
Tabelle 25: Bioabbau von C-HCB zu CO <sub>2</sub> .....	62
Tabelle 26: HCB-Vorkommen in Bodenproben.....	65
Tabelle 27: Sättigungsdampfdichten und Dampfdrücke von HCB in Abhängigkeit von der Temperatur .....	66
Tabelle 28: Eigenschaften der verwendeten Böden .....	67
Tabelle 29: Verflüchtigungsraten von HCB (Konzentration 50 ppb) aus Wasser, Sand, Lehm und Humus in den ersten beiden Stunden nach der Applikation .....	68
Tabelle 30: Sorption von HCB an verschiedenen Böden .....	70
Tabelle 31: Eigenschaften der verwendeten Böden .....	71
Tabelle 32: Eigenschaften der verwendeten Sorbenten .....	74
Tabelle 33: Adsorption von HCB an verschiedenen Sorbenten (Gleichgewichtswerte nach 48 h Schütteln) .....	75
Tabelle 34 : Rückstände von HCB in Gewächshauserden aus verschiedenen Bodentiefen ....	77

Tabelle 35: Verteilung extrahierbaren HCB`s nach einer und nach zwei Vegetationsperioden .....	78
Tabelle 36: Summenwerte der C-HCB-Verluste aus ungestörten Bodenproben eines Kiefernwaldes während 21 Tagen .....	78
Tabelle 37: Bodenparameter der 1,8 cm mächtigen Bodenschicht für die Diffusionsexperimente .....	84
Tabelle 38: HCB und PCNBZ-Rückstände in Gewächshauserden, die nachweisbar mindestens 20 Jahre lang nicht mehr mit HCB-verunreinigten PCNB-Präparaten (Brassicol) behandelt worden waren .....	87
Tabelle 39: HCB-Vorkommen in Grund- und Trinkwässern .....	88
Tabelle 40: Abgeschätzte Retardationsfaktoren für HCB in einem Fluß/Grundwasser-Infiltrationssystem .....	89
Tabelle 41: Vorkommen von HCB in Deponien .....	92
Tabelle 42: Abfälle aus der Lindan- und 2,4,5-T-Produktion (Werk Hamburg-Moorfleet) in der Deponie Malsch .....	93
Tabelle 43: Analyse von Sickerölen aus Brooklawn site, Petro Processors, Baton Rouge, Louisiana .....	94
Tabelle 44: Zusammenstellung von Abfällen die HCB enthalten: (a) aus der Produktion chlorierter Lösungsmittel; (b) aus der Produktion chlorierter Pestizide (Jacoff et al., 1986) .....	95
Tabelle 45: Eigenschaften der für die Löslichkeitsuntersuchungen verwendeten Wässer und Sickerwässer (a) und Versuchsergebnisse .....	97
Tabelle 46: In Hexanlösung verbliebenes C-HCB nach Gleichgewichtseinstellung mit Catlin Silt Loam bei 22°C .....	98
Tabelle 47: Mobilität (ausgedrückt in Rf-Werten) von HCB in verschiedenen Böden mit unterschiedlichen Fließmitteln (gemessen mit Boden-Dünnschicht-chromatographie) .....	98
Tabelle 48: pH-Wert und organischer Substanzgehalt (OC) einiger Dichtwandmaterialien und -formulierungen .....	99
Tabelle 49: Zusammensetzung der Dichtwandmassen .....	100
Tabelle 50: Verteilungskoeffizienten $K_p$ für HCB an verschiedenen Dichtwandmaterialien und -formulierungen .....	100
Tabelle 51: Verteilungskoeffizienten $K_p$ für die Adsorption von HCB an verschiedenen Verfestigungs- und Stabilisierungsmaterialien für ölige Flüssigabfälle (Mittelwerte von mindestens drei Messungen) .....	104
Tabelle 52: Adsorption von HCB an Aktivkohle .....	109
Tabelle 53: Eigenschaften von Ambersorb XE-348 .....	110
Tabelle 54: Methoden zur Beseitigung HCB-haltiger Abfälle .....	112
Tabelle 55: Konzentration flüchtiger Schadstoffe im Deponiegas und im Abgas nach einer Fackel (890-920°C) .....	113
Tabelle 56: Überblick über die Effizienz verschiedener Abdeckungen im Hinblick auf ein Eindämmen von HCB-Emissionen aus Abfällen .....	117
Tabelle 57: Zusammensetzung der Hausmüllfraktionen .....	119
Tabelle 58: Prozessparameter und Rauchgasemissionen bei Gleichgewichtsversuchen mit unterschiedlichen Hausmüllfraktionen und Freibordtemperaturen .....	120
Tabelle 59: HCB-Grenzwerte in und auf Lebens- und Genußmitteln nach der Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung .....	122
Tabelle 60: Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Wasser .....	123
Tabelle 61: Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Boden .....	125
Tabelle 62: Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Luft .....	127

## Indexverzeichnis

### H

#### Hexachlorbenzol (HCB)

Abbau in Boden und Pflanze .....	61
Abbau in Wasser durch Bestrahlung ..	55
Abfallbehandlung .....	111
Abfälle .....	93, 95, 112
Abfallzusammensetzung, Begleitsubstanzen, Abfallmengen ..	93
Abgas .....	113
Abwasserbehandlung und Abfallbeseitigung .....	24
Adsorption .....	70, 75
Adsorption an Aktivkohle .....	109
Adsorption und Desorption an Trinidad- Asphalt und roher Braunkohle .....	105
Adsorption versus Desorption .....	76
Adsorptions- und Desorptionsisothermen an Quarz..	101
Adsorptionsisothermen an Dichtwandformulierungen .....	101
akute Toxizität .....	42, 43
Anwendung .....	22
Anwendungsformen .....	12
Anwendungsgebiete .....	10
aquatische Organismen .....	42
Aufnahme, Wirkungsmechanismen und Metabolismen .....	33
Auswaschverhalten .....	77, 96
Behandlung von Abwässern und Sickerflüssigkeiten .....	108
Bezugsquellen .....	8
Bildung bei der Produktion chlorierter Lösungsmittel und Pestizide .....	15
Bioakkumulation .....	39
Biokonzentration .....	41
biologische Anreicherung .....	39
biologische Umwandlung .....	37
biologische Verfahren .....	108
biologischer Abbau .....	62
Bodendekontamination .....	108
chemische Identität .....	4
chemische Industrie .....	13
Chlorproduzenten .....	16
chronische Toxizität .....	46
Deponierung .....	112
Desorption .....	75
Dichtwandmaterialien .....	100
Diffusion durch Bodenschicht .....	84
Diffusion in der Gas- und wässrigen Phase .....	81
Diffusionsfluß durch Bodenschicht ....	85
Durchbruchskurven in Bodensäulen ...	80
Eintrag in die Umwelt bei der Produktion .....	14
Emissionen aus Abfällen .....	117
Empfehlungen .....	129
extrahierbare .....	78
Fluß .....	82, 113
Freundlich-Adsorptionsisothermen .....	71
Freundlich-Adsorptionskonstante .....	73
gebundene Rückstände .....	86
Grenzwerte in und auf Lebens- und Genußmitteln .....	122
Hausmüllfraktionen .....	119
HCB in Pflanzen .....	33
HCB-haltige Pestizide .....	23
Hersteller und Produktionsmengen .....	8
Hydrolyse .....	51
Kanzerogenität .....	47
Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Boden .....	125
Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Luft..	127
Klassifizierungen, Richt- und Grenzwerte für das Medium Wasser .....	123
Literatur .....	131
Löslichkeitsuntersuchungen .....	97
Mensch: .....	45
Metabolisierung .....	13
Metabolismus im Warmblüterorganismus .....	35
Metaboliten im Urin von Ratten .....	37
mikrobieller Abbau .....	60
Mikroorganismen .....	44
Mobilität .....	89
Mobilität in verschiedenen Böden .....	98
mögliche Photoabbauwege .....	56
Mutagenität .....	47

Nachweis .....	50	terrestrische Organismen.....	44
natürliche Quellen.....	13	thermische Zersetzung .....	58
nichtbiologische Verfahren.....	108	Umweltkontamination.....	13
Oxidation .....	51	UV-Absorptionsdaten .....	56
Oxygenierung .....	51	Verbindungen mit HCB als	
Persistenz.....	86	Nebenprodukt.....	19
Pestizide mit HCB-Verunreinigungen	16	Verbrauchsmengen.....	11
Pflanzenschutzmittel-		Verbrennung.....	118
Höchstmengenverordnung .....	122	Verflüchtigung .....	96
Photoabbau .....	52	Verflüchtigung aus Hex Waste .....	115
Photolyse in Methanol .....	54	Verflüchtigungsraten aus Wasser, Sand,	
Photolyse unter Sonnenlicht .....	55	Lehm und Humus.....	68
physikalische und chemische		Verhalten in der ungesättigten Zone ...	63
Eigenschaften.....	4	Verluste .....	78
Probenvorbereitung .....	49	Verteilungskoeffizienten für die	
Produktion .....	9	Adsorption an Verfestigungs- und	
Pyrolyseversuche .....	58	Stabilisierungsmaterialien.....	104
Quellen.....	22	Verunreinigungen.....	7
Rauchgasemissionen.....	120	Volatilität .....	66
Regelungen im Ausland.....	127	Volatilitätshalbwertszeiten.....	68
Regelungen in der Bundesrepublik...	122	Vorkommen im Boden.....	63
Retardationsfaktoren in einem		Vorkommen im Grundwasser .....	88
Fluß/Grundwasser-Infiltrationssystem		Vorkommen in Bodenproben.....	65
.....	89	Vorkommen in Deponien.....	92
Rückstände in Gewächshauserden	77, 87	Vorkommen in der Umwelt .....	26
Rückstände in Klärschlämmen .....	24	Vorkommen in Grund- und	
Sättigungsdampfdrücken und		Trinkwässern.....	88
Dampfdrücke .....	66	Vorkommen in Mülldeponien.....	91
Schutz- und Bekämpfungsmaßnahmen,		Vorkommen in Umweltproben .....	27
Erste Hilfe (ECDIN, 1989).....	127	wichtige Produzenten.....	16
Sickeröle .....	94	Wiederverwertung.....	120
Sorbenten.....	74	Wirkungen auf das Immunsystem.....	47
Sorption .....	68, 99	Wirkungen auf Ratten und Wachteln..	44
Sorption an Böden .....	70	Zusammenfassung.....	130
Stoffidentifikation.....	4		
subchronische und chronische Effekte an		<b>L</b>	
Tieren.....	46	Literatur	
Teratogenität und		Hexachlorbenzol (HCB) .....	131
Reproduktionstoxizität .....	47		