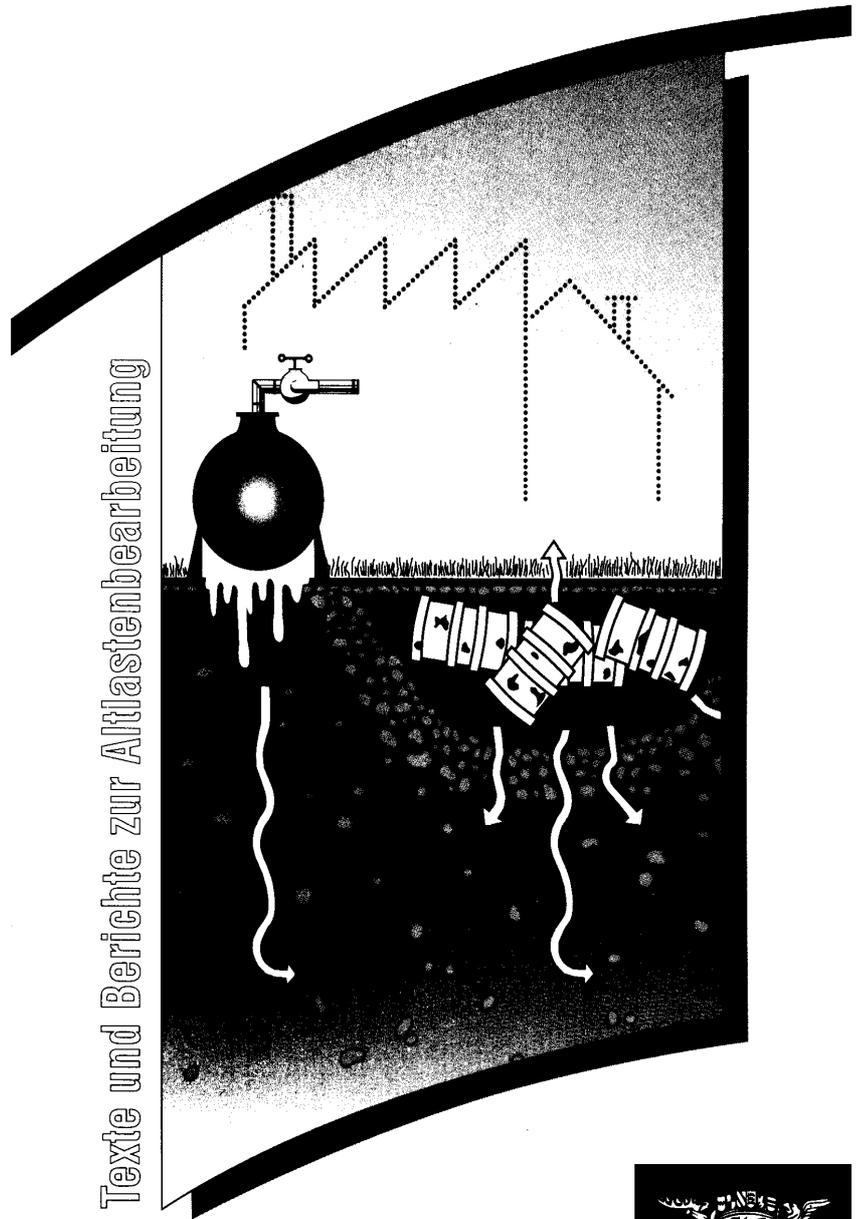


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

**Stoffbericht
Pentachlorphenol (PCP)**

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

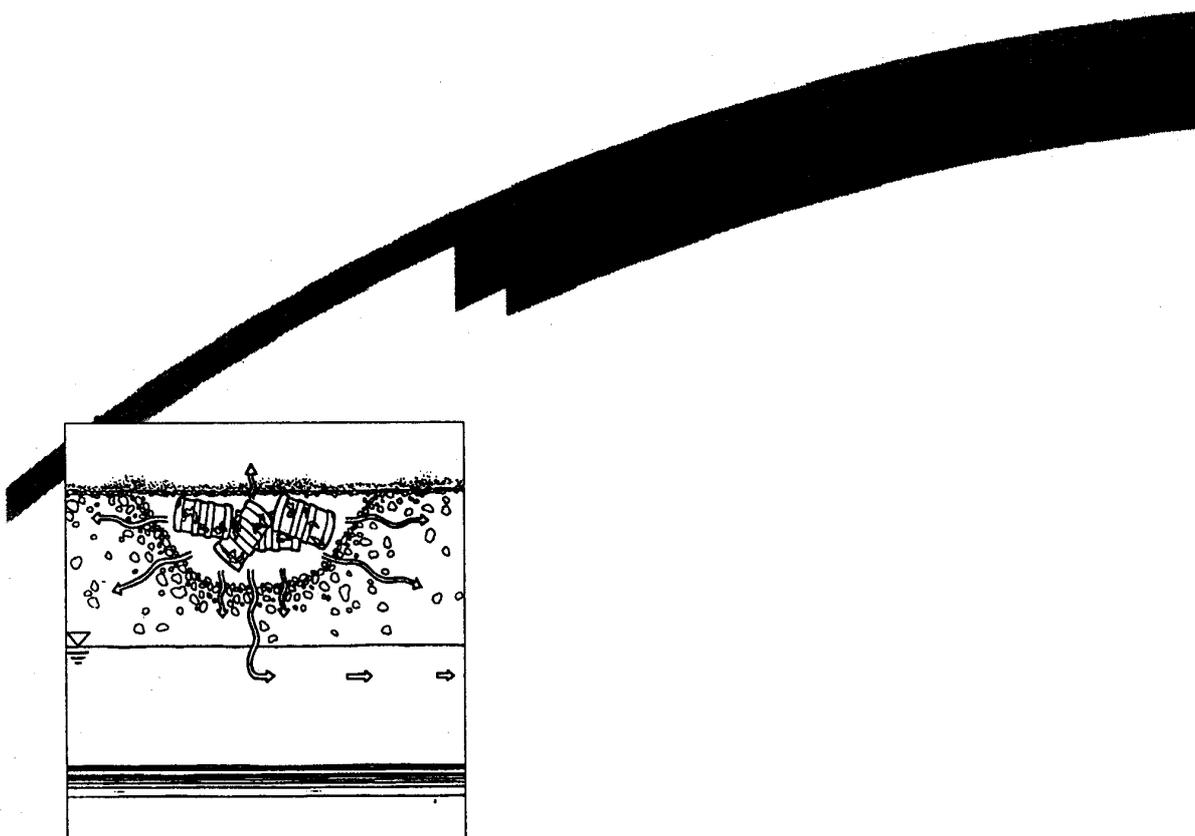


**BODEN
ABFALL
ALLASTEN**



**MINISTERIUM
FÜR UMWELT
UND VERKEHR**

Stoffbericht Pentachlorphenol (PCP)



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

Karlsruhe 1996



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. von der Trenck

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

Karlsruhe, Juli 1996

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

ABKÜRZUNGEN.....	1
VORWORT.....	3
1. STOFFIDENTIFIKATION.....	4
1.1 CHEMISCHE IDENTITÄT.....	4
1.2 PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN	6
1.3 VERUNREINIGUNGEN IN TECHNISCHEM PCP	9
1.4 PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON BEGLEITSTOFFEN.....	14
2. PRODUKTION UND VERWENDUNG.....	15
2.1 HERSTELLER.....	15
2.2 PRODUKTIONSWEGE	15
2.3 PRODUKTIONSMENGEN	17
2.4 ANWENDUNGSGEBIETE.....	18
2.5 VERBRAUCHSMENGEN.....	20
2.6 ANWENDUNGSFORMEN.....	23
3. UMWELTKONTAMINATION.....	24
3.1 PRODUKTION, WEITERVERARBEITUNG, ANWENDUNG UND BESEITIGUNG	24
3.2 CHLORIERUNG VON PHENOL IN WASSER	28
3.3 METABOLISIERUNG.....	29
3.4 NATÜRLICHE QUELLEN.....	29
4. VORKOMMEN IN DER UMWELT.....	30
5. WIRKUNGEN AUF VERSCHIEDENE ORGANISMEN.....	33
5.1 AUFNAHME, WIRKUNGSMECHANISMEN UND METABOLISMEN	33
5.2 BIOAKKUMULATION.....	38
5.3 TOXIZITÄT	40
5.3.1 Akute Toxizität	40
5.3.2 Chronische Toxizität	48
5.3.3 Mutagenität.....	50
5.3.4 Kanzerogenität.....	51
5.3.5 Teratogenität und Embryotoxizität	51
5.3.6 Wirkung auf das Immunsystem.....	52
6. ANALYTIK.....	53
6.1 ANALYTIK DER TECHNISCHEN PRODUKTE (PCP, PCP-NA)	53
6.1.1 Phenolische Verbindungen	53
6.1.2 Nichtphenolische Verbindungen (Verunreinigungen).....	53
6.2 NACHWEIS IN UMWELTMATRIZES	54
6.2.1 Probenvorbereitung	54
6.2.2 Nachweis.....	54
6.2.3 Übersicht.....	55
7. ABIOTISCHER ABBAU	59
7.1 HYDROLYSE	59
7.2 PHOTOLYSE	59
7.3 PYROLYSE- UND VERBRENNUNGSVERHALTEN	62

8. BIOLOGISCHER ABBAU	64
8.1 MIKROBIELLER ABBAU.....	64
8.1.1 <i>Abbau im Wasser</i>	67
8.1.2 <i>Abbau in Sedimenten</i>	70
8.1.3 <i>Abbau im Boden</i>	71
8.2 ABBAU IN PFLANZEN.....	74
9. VERHALTEN IN DER UNGESÄTTIGTEN ZONE	75
9.1 VORKOMMEN IN BODENPROBEN.....	75
9.2 MOBILITÄT.....	76
9.2.1 <i>Volatilität</i>	76
9.2.2 <i>Sorption</i>	77
9.2.3 <i>Auswaschverhalten</i>	89
9.2.4 <i>Diffusion</i>	93
9.2.5 <i>Gebundene Rückstände</i>	96
9.3 PERSISTENZ.....	97
10. VERHALTEN IN DER GESÄTTIGTEN ZONE	98
10.1 VORKOMMEN IM GRUNDWASSER.....	98
10.2 SORPTION.....	100
10.3 VERLAGERUNG IM GRUNDWASSER.....	104
11. VERHALTEN IN MÜLLDEPONIE	112
11.1 VORKOMMEN IN DEPONIE BZW. DEPONIEBEREICHEN.....	112
11.2 ABFALLZUSAMMENSETZUNG/BEGLEITSUBSTANZEN.....	114
11.3 AUSWASCHVERHALTEN.....	115
12. REINIGUNGS- UND SANIERUNGSMETHODEN	117
12.1 BODENDEKONTAMINATION.....	117
12.1.1 <i>Biologische Methoden</i>	117
12.1.2 <i>Andere Methoden</i>	122
12.2 WASSERAUFBEREITUNG.....	123
12.2.1 <i>Vorkommen im Abwasser</i>	123
12.2.2 <i>Abwasser- und Sickerwasserbehandlung</i>	125
12.3 ABFALLBEHANDLUNG.....	129
13. GRENZWERTE, GESETZE, REGELUNGEN UND EMPFEHLUNGEN	131
13.1 MAXIMALE ARBEITSPLATZKONZENTRATION.....	131
13.2 REGELUNGEN IN DER BUNDESREPUBLIK.....	132
13.2.1 <i>Herstellung, Beseitigung</i>	132
13.2.2 <i>Lagerung, Transport</i>	134
13.2.3 <i>Anwendung, Höchstmengen in Lebens- und Genußmitteln</i>	134
13.2.4 <i>Pentachlorphenolverbotsverordnung (PCPV)</i>	135
13.2.5 <i>Einstufung/Kennzeichnung</i>	137
13.3. SCHUTZ- UND BEKÄMPFUNGSMABNAHMEN, ERSTE HILFE (ECDIN, 1989).....	138
13.4 REGELUNGEN IM AUSLAND.....	139
13.5 EMPFEHLUNGEN.....	141
14. ZUSAMMENFASSUNG	143
15. LITERATUR:	144
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	159
TABELLENVERZEICHNIS	161
INDEXVERZEICHNIS	163

Verhalten von Pentachlorphenol (PCP) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Altlastenproblematik

Abkürzungen

ADI	Acceptable daily intake
ATP	Adenosintriphosphat
2,4-D	Dichlorphenoxyessigsäure
DCP	Dichlorphenol
DOC	Dissolved organic carbon
EC	Effektive Konzentration
ECD	Elektroneneinfangdetektor
ECDIN	European Communities Databank for Environmental Chemicals
ED	Effektive Dosis
e	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
K _{ow}	Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser
K _{oc}	Verteilungskoeffizient bezüglich organischem Kohlenstoffgehalt
K _p	Verteilungskoeffizient Sorbent/Lösung
L	Lehm
LC	Letale Konzentration
LD	Letale Dosis
<i>lambda</i>	Wellenlänge
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MCP	Monochlorphenol
MCPA	4-Methyl-2-chlorphenoxyessigsäure
MS	Massenspektrometer
N	Freundlich-Konstante
n.b.	nicht bestimmt
n.d.	nicht detektierbar
NEL	No effect level
n.n.	nicht nachweisbar
NOEC	No observed effect concentration
NOLC	No observed lethal concentration

PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine/furane
PCDPE	Polychlorierte Diphenylether
PCNB	Pentachlornitrobenzol
PCP	Pentachlorphenol
PCP-Na	Pentachlorphenolnatrium
PCT	Polychlorierte Terphenyle
r	Regressionskoeffizient
R _d	Retardationsfaktor
R _f	Retentionsfaktor
S	Sand
T	Ton
2,4,5-T	Trichlorphenoxyessigsäure
t _{1/2}	Halbwertszeit
TrCP	Trichlorphenol
TeCP	Tetrachlorphenol
TS	Trockensubstanz
TOC	Total organic carbon
U	Schluff

Vorwort

Die Umweltchemikalie Pentachlorphenol (PCP) rückte in den letzten Jahrzehnten insbesondere durch die Verwendung in Holzschutzmitteln und im Zusammenhang mit der Dioxinproblematik ins öffentliche Interesse.

Trotz eines Verbotes in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1989 ist die PCP-Problematik noch heute aktuell.

Da PCP bis zu seinem Verbot ein breites Anwendungsspektrum in zumeist offenen Systemen hatte, kommt es ubiquitär vor. Die hohe Belastung der Umwelt äußert sich unter anderem darin, daß heutzutage noch hohe Konzentrationen von PCP gefunden werden.

Das Verhalten von PCP in der Umwelt ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Da der Eintrag in die Umwelt durch Produktion und Verwendung seit 1989 fast auf Null zurückgegangen ist, liegen die wichtigsten Fragen auf dem Gebiet der Altlastensanierung und der Frage nach der Mobilität von PCP in Böden, Grundwasserleitern und Deponien. Dabei ist das Augenmerk auf viele unterschiedliche Parameter zu richten, wobei regional oft sehr große Schwankungsbreiten berücksichtigt werden müssen.

Ziel dieser Studie ist es daher, das Verhalten und die Auswirkungen von PCP ganzheitlich zu beleuchten, d.h. sowohl in der belebten als auch in der unbelebten Umwelt. Dem Leser soll damit eine Grundlage für eine standortgerechte Bewertung an die Hand gegeben werden.

Die Autoren

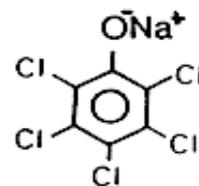
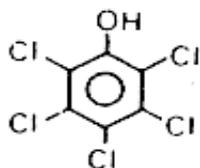
1. Stoffidentifikation

Pentachlorphenol (PCP) ist ein Biozid mit einer großen Breitbandwirkung. Es wurde besonders zur Bekämpfung des Pilzbefalls (Fungizid) von Holz und anderen organischen Werkstoffen eingesetzt. Da es ohne große technische Probleme, z. B. in Lasuren verarbeitet werden konnte gelangte es auch in Innenräumen zu einer hohen Anwedungsrate.

1.1 Chemische Identität

NatriumSynonyme ^{a,d} :	Pentachlorphenol Pentachlorphenol	Pentachlorphenol-Natrium Pentachlorphenol-
Handelsnamen ^{a,b,c} :	PCP, Penta, Penchlorol, Chlorophen Acutox, Chem-Penta, Chem-Tol, Chlorophen, Cryptogil ol, Dowicide 7, Dowicide EC-7, Dow Pentachlorophenol DP-2 Antimicrobial, Durotox, EP 30, Fungifen, Fungol, Glazd Penta, Grundier Arbezol, Lauxtol, Lauxtol A, Liroprem, Moosuran, NCI-C 54933, NCI-C 55378, 56655, Penchlorol, Pentacon, Penta-Kil, Pentanol, Pentasol, Penwar, Peratox, Permacide, Permagard, Permasan, Permatox, Permite, Preventol P, Priltox, Santophen, Santophen 20, Sinituho, Term-i-Trol, Thompson's Wood Fix, Weedone, Witophen P	PCP-Na Albapin, Cryptogil Na, Dow Dormant, Fungicide, Dowicide G-St, Dowicide G, Napclor G, Preventol PN, Santobride, Weedbeads, Witophen N, Xylophene Na
CAS-Nr. ¹ :	87-86-5	131-52-2
EG-Nr. ² :	604-002-00-8	604-003-00-3
UN-Nr. ³ :	2020	2567
RTECS-Nr. ⁴ :	SM 6300000	SM 6650000
Ecomed-Nr. ⁵ :	P-008-6400	
ECDIN-Nr. ⁶ :	0000409	
Summenformel:	C_6Cl_5OH	C_6Cl_5ONa
Molekulargewicht:	266,4	288,4

Tabelle 1: Chemische Identität von Pentachlorphenol (PCP) und Pentachlorphenol-Natrium (PCP-Na)



Strukturformel:

Quellen:

a) WHO, 1987 b) UBA, 1976 c) Cirelli, 1978 d) BUA, 1986

*Legende:*¹ CAS-Nr.:

Abkürzung für "Chemical Abstracts System-Number". Die Zahlen sind nicht nach einem System erstellt, sondern ergeben sich aus der zeitlichen Zitierung in den "Chemical Abstracts" (CA) des Chemical Abstracts Service, Columbus, OH, USA. Die Systemnummern können den entsprechenden Registerbänden entnommen werden, vorausgesetzt, daß die betreffende Verbindung in den CAS bereits besprochen wurde. Die CAS-Nr. ist ein wichtiges Identifizierungskriterium des Chemikaliengesetzes (Rippen, 1995).

² EG-Nr.:

Hier erscheinen Nummer und Anmerkung nach der "Liste der Anlage I der Richtlinie Nr.76/907/EWG der Kommission der Europäischen Gemeinschaften vom 14. Juli 1976 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt". Die EG-Nummer dient als ein Ordnungs- und Kennzeichnungskriterium im Anhang VI der Verordnung über Gefährliche Stoffe (GefStoffV) vom 26. 8. 1986 (Rippen, 1995).

³ UN-Nr.:

Die UN-Nummer dient zur Kennzeichnung gefährlicher Stoffe bei deren Transport. Sie entstammt den Empfehlungen der Vereinten Nationen (UN): "Recommendations Prepared by the Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods" oder kurz "Orange Book" genannt und dient als Schlüsselnummer in der unteren Hälfte der im europäischen Gefahrguttransport vorgeschriebenen orangefarbenen Warntafeln (z.B. an Tankfahrzeugen) (Rippen, 1995).

⁴ RTECS-Nr.:

Alpha-numerische Systemnummer des "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", herausgegeben von R. J. Lewis, R. L. Tatken beim Department of Health and Human Services des National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati (USA) (Rippen, 1995).

⁵ ecomed-Nr.:

Alpha-numerische System-Nummer der ecomed Gefahrstoff-Datenbank. Sie dient als Schlüsselnummer und Suchkriterium, z. B. bei Sorbe, Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe, ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg 1983 (Rippen, 1995).

⁶ ECDIN-Nr.:

ECDIN ist eine Datenbank der Europäischen Gemeinschaft (European Communities Datenbank for Environmental Chemicals). In ECDIN sind umweltrelevante Daten von über 60.000 Verbindungen aufgenommen.

1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Daten von PCP und PCP-Na sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. PCP ist eine geruchlose Verbindung, die in farblosen Nadeln kristallisiert. Technische Produkte sind grau bis braun gefärbt (BUA, 1986).

Eigenschaft	PCP	PCP-Na	Zitat
Molekulargewicht:	266,34	288,4	a
Aggregatzustand (25 °C):	farblose (technisch: graubraune), monokline Prismen		a
Schmelztemperatur (°C):	189		a
Siedetemperatur (1013 hPa, unter Zersetzung):	309-310		a
Dichte (22 °C) (g/cm³):	1,978	2	a,b
Dampfdruckkurve	A=5060		c
Log p = -0,9146·A (J/mol)/T (K) + B:	B=13,490		
Dampfdruck (hPa) bei:			
(19 °C)	0,67·10 ⁻⁵		a
(20 °C)	5,1·10 ⁻⁵		a
(25 °C)	2,0; 5,5; 9,3·10 ⁻⁵		a
(100 °C)	0,16		d,e
Dissoziationskonstante (25 °C)(Mittelwert n = 6):	4,7		a
Löslichkeit in Wasser (g/l):			
(0 °C)	0,005		f
(20 °C, pH 5)	0,014	22,4	a,g
(30 °C, pH 5)	0,020	33	a
(20 °C, pH 7)	2,0		a
(20 °C, pH 8)	8,0		a
(20 °C, pH 10)	15,0	>200	a,b
(25 °C)		330	b
(50 °C)	0,035		f
(70 °C)	0,085		f
Oberflächenspannung wäßrige Lösung (mN/m)(20 °C):	70,6		h
Ostwaldsche Löslichkeit			
$a'=c(\text{H}_2\text{O})/c(\text{Luft})=1/H$, (25 °C):	20·10 ³		c
Sättigungsdampfdichte (µg/m³) (20 °C):	216±29		a,i
Wasserdampflichkeit			
(g/100 g Wasserdampf, 100 °C):	0,167		a
Volatilität aus wäßriger Lösung, T_{1/2}			
Berechnet (1 m, 25 °C)	74 Tage		c
Gemessen (1 m, 20-23 °C)	121-124 Tage		c

Löslichkeit in org. Lösungsmitteln (25 °C) (g/l):			
Methanol	180	25	a
Ethanol (95 %)	120	65	a
Isopropanol	85	30	a
Aceton	50	35	a
Aceton (20 °C)	215		e
Benzol	15	unlöslich	a
Löslichkeit in org. Lösungsmitteln (g/1000 g):			
Diethylether (20-30 °C)	530-600		j
Xylol (20-30 °C)	140-170		j
Tetrachlorkohlenstoff (20-30 °C)	20-390		j
Fettlöslichkeit OECD (37 °C) (g/kg):	213		a
O/W-Verteilungskoeffizient (log K_{OW}):			
((pH 2)	ca. 5		a
(H ₂ O bidest.)	3,69		a
(pH 7)	ca. 3		a
Adsorbierbarkeit: K_{OC}	900		c
UV-Absorption in H₂O			
(λ_{\max} (nm): e_{\max} (l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)):	301:2130	319:5280	a
Ionisierungsenergie (eV):	8,89		a
Dipolmoment (Debye):	2,14		k
Geruch:	bei Erhitzung stechend		a
Schwellenkonzentrationen (mg/l Wasser):			
Geruch	1,6		l
Geschmack	0,03		l

Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften von PCP und PCP-Na

Quellen:

a) BUA, 1986; b) WHO, 1987; c) Rippen, 1995; d) Khan, 1980; e) Anonymus, 1987b; f) Verschueren, 1977/83; g) UBA, 1976; h) Gebefügi et al., 1987; i) Fränzle et al., 1985; j) Gebefügi und Parlar, 1978; k) Smith und Srivastava, 1986; l) BfU, 1982

PCP ist nicht brennbar und in Reinform nicht korrosiv, greift aber in öliger Lösung Gummi an (WHO, 1987).

Auffallend ist die hohe Wasserdampflichkeit des PCP. Sie bedingt eine Zunahme der PCP-Dampfdichte mit steigender Luftfeuchtigkeit (Fränzle et al., 1982).

Reines unhydratisiertes PCP schmilzt bei ca. 190 °C (das Monohydrat bei 174 °C). Das technische Produkt kann aufgrund von Verunreinigungen schon bei niedrigeren Temperaturen (187°-189 °C und darunter) schmelzen. Beim Siedepunkt von 309°-310 °C zersetzt sich PCP teilweise unter Bildung von Hexachlorbenzol (HCB), Octachlordibenzodioxin (Cl₈DD) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄). Schon bei Normaltemperaturen muß PCP als relativ flüchtig betrachtet werden (Crosby, 1981).

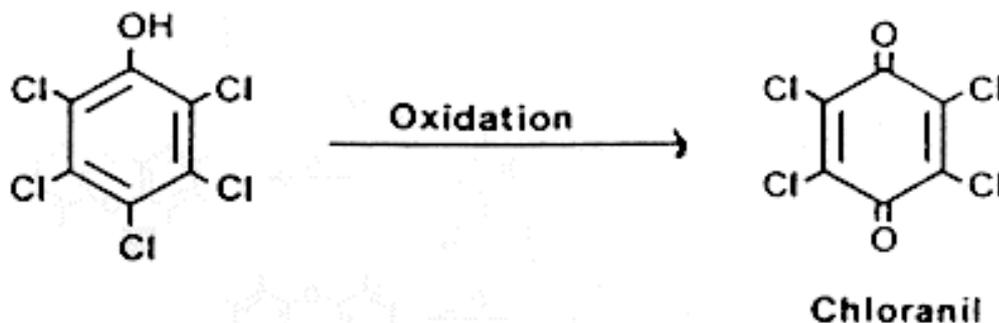
Aufgrund seines sauren Charakters bildet PCP mit Basen sehr gut wasserlösliche Salze. PCP-Salze zersetzen sich beim Versuch sie zu schmelzen. PCP-Na ist nicht flüchtig (der stechende Geruch nach PCP resultiert aus der Hydrolyse). Bei hohen Temperaturen geht es überwiegend in Cl₂DD (kondensiert/dimerisiert) über (Crosby, 1981).

In organischen Lösungsmitteln löst sich PCP gut, in Wasser dagegen weniger gut. Mit einem pH-Wert von 4,7 entspricht die Säurestärke von PCP ungefähr der der Essigsäure. Die Acidität ist weit größer als die des Phenols, weil das Pentachlorphenolat anion durch die Chlorsubstituenten am aromatischen Ring stabilisiert wird (Fränzle et al., 1982). Bei pH 2,7 in wäßriger Lösung liegt PCP nur zu 1% dissoziiert vor, während bei pH 6,7 (dem pH vieler natürlicher Gewässer) die Dissoziation 99% erreicht hat (Crosby, 1981). Aufgrund des protolytischen Gleichgewichts PCP/PCP⁻ nimmt die Löslichkeit von PCP in Wasser also rapide mit steigendem pH zu, der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient dagegen ab (BUA, 1986).

Wie bei allen Phenolen reagiert die Hydroxylgruppe des PCP nucleophil (d.h. PCP bildet Ester mit organischen und anorganischen Säuren und Ether mit Alkylierungsmitteln wie Methyljodid oder Diazomethan) (Crosby, 1981).

Obwohl der hohe Chlorierungsgrad und die damit verbundene Positivierung des aromatischen Ringes die Bildung stabiler Charge-Transfer-Komplexe mit Elektronendonoren begünstigt, sind die Chlorsubstituenten des PCP unter Normalbedingungen resistent gegenüber nucleophiler Substitution wie die chlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (Crosby, 1981).

Bei der Oxidation von PCP entstehen Pentachlorphenoxyradikale welche "dimerisieren". Diese Reaktion ist reversibel. In Gegenwart rauchender Salpetersäure beispielsweise bildet PCP 2,3,4,5,6-Pentachlor-4-pentachlorphenoxy-2,5-cyclohexadienon. Die Radikale oder ihre Dimere können weiter bis zum 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon (Chloranil) oxidiert werden (Crosby, 1981; Fränzle et al., 1982):



Auf die hydro-, photo- und pyrolytischen Reaktionen des PCP wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

Component	Specification, producer, PCP content (%)						
	Technical Monsanto (84.6%)	Technical Dow (88.4%)	Technical Dow (98%)	Technical Dow (90.4%)	Technical Dow (ns)	Technical Dyn. Nobel (87%)	Technical Rhône-Poulenc (86%)
Phenols							
Tetrachloro-	30 000	44 000	2700	10 4000	ns	50 000	70 000
Trichloro-	ns	< 1000	500	< 1000	ns	20	ns
Higher chlorinated phenoxyphenols	ns	62 000	5000	ns	ns	ns	70 000
Dibenzo-p-dioxins							
Tetrachloro-	< 0.1	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.2	< 0.001	< 0.01
Pentachloro-	< 0.1	ns	ns	ns	< 0.2	ns	ns
Hexachloro-	8	4	< 0.5	1	9	3.5	5
Heptachloro-	520	125	< 0.5	6.5	235	130	150
Octachloro-	1380	2500	< 1.0	15	250	600	600
Dibenzofurans							
Tetrachloro-	< 4	ns	ns	ns	< 0.2	ns	ns
Pentachloro-	40	ns	ns	ns	< 0.2	0.2	ns
Hexachloro-	90	30	< 0.5	3.4	39	10	ns
Heptachloro-	400	80	< 0.5	1.8	280	60	ns
Octachloro-	260	80	< 0.5	< 1.0	230	150	ns
Hexachlorobenzene	ns	ns	ns	400	ns	ns	ns

ns = not specified.
< = below detection limit.

Tabelle 3: Verunreinigungen (mg/kg PCP) in verschiedenen technischen PCP-Produkten (WHO, 1987)

Komponente	PCP		PCP-Na aus IICB 1)		PCP-Na aus PCP 2)	
	Gehalt		Gehalt		Gehalt	
Pentachlorphenol	87 ± 2 %		85 %		82 ± 3 %	
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	6 ± 3 %		0,14/0,18 %			
2,3,4,6-Tetrachlorphenol						
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	0,002 %		0,03 %			
Summe aller TCP-Isomeren	6 ± 3 %		0,15 %		4,5 ± 2 %	
2,3,4-Trichlorphenol	0,0003 %					
2,3,5-Trichlorphenol	nn l					
2,3,6-Trichlorphenol	0,0005 %		nn l			
2,4,5-Trichlorphenol	0,0003 %					
2,4,6-Trichlorphenol	0,0007 %					
3,4,5-Trichlorphenol	nn l					
Summe aller Tri-CP-Isomeren	0,002 ± 0,001 %				nn (0,1 %)	
Monochlorphenoxiphenole (2 Isomere)	3,9 ± 1 %				1,0 ± 0,3 %	
Octachlorphenoxiphenole	1,3 ± 0,5 %				0,4 ± 0,2 %	
Heptachlorphenoxiphenole	0,06 ± 0,03 %				0,02 %	
Pentachlorphenoxiphenole	nb l		nb l		nb l	
Tetrachlorphenoxiphenole	nb l				nb l	
Trichlorphenoxiphenole	nb l				nb l	
andere chlorierte aromat. Verbindungen	2,7 ± 1 %		nb l		0,9 ± 0,3 %	
1) Wassergehalt ca. 13 %						
2) Wassergehalt ca. 11 %						

Tabelle 4: Zusammensetzung von technischem PCP und PCP-Na des Werkes Rheinfelden (Dynamit Nobel AG) (BUA, 1986): phenolische Verbindungen -

Komponente	PCP		PCP-Na aus HCB in der Bundesrep. nicht mehr hergestellt. Gehalt in mg/kg	PCP-Na aus PCP Gehalt in mg/kg
	Gehalt in mg/kg			
Polychlorierte Biphenyle (Typ Clophen A40, A60)	nn 1		nn 1	nn 1
Dekachlorbiphenyl	nn 1		bis 50	nn 1
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	10		0,05	bis 0,5
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,4		0,4	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	33		5	bis 10
Pentachlorbenzol	25 + 10		110 + 40	25 + 15
Hexachlorbenzol	15		90	
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	nn 2/0,0009/nn 8		nn 2/nn 5/ 0,00025	nn 7
1,3,6,8-TCDD	nn 3		nn 3	nn 7
1,3,7,9-TCDD	nn 3		nn 3	nn 7
sonstige, nicht identifi- zierte TCDD-Isomere	nn 3		0,05	nn 7
1,2,4,7,8-Pentachlordibenzo- dioxin	nn 3/nn 2		nn 3	
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo- dioxin	nn 3/nn 2		nn 3/nn 5	nn 1
sonstige, nicht identifi- zierte PCDD's	nn 3		nn 3	
1,2,4,6,7,9-Hexachlordi- benzodioxin	0,5		nn 3	nn 1
1,2,3,4,6,8-HCDD	nn 3		0,03	nn 1
1,2,3,6,8,9-HCDD	1,5		0,02	bis 1
1,2,3,6,7,8-HCDD	2,2		0,01/nn 5	bis 0,9
1,2,3,7,8,9-HCDD	0,1		0,01/nn 5	nn 1
Summe aller HCDD-Isomeren	3,5 + 2 4,5		0,06	bis 2
1,2,3,4,6,7,9-Heptachlor- dibenzodioxin	35/30		0,5	40
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100/110		1	50
Summe HpCDD	130 + 70		1,5	90

Fortsetzung Tabelle 4: nichtphenolische Verunreinigungen -

Komponente	PCP		PCP-Na aus IICB		PCP-Na aus PCP	
	Gehalt in mg/kg		In der Bundesrep. nicht mehr hergestellt.	Gehalt in mg/kg	Gehalt in mg/kg	
Octachlordibenzodioxin	600 ± 200 610			4,5	150 ± 100	
2,3,7,8-Tetrachlordibenzo- furan	nn 2			nn 4	nn 7	
sonstige, nicht identi- fizierte TCDF-Isomere	nn 3			nn 3		
Summe aller TCDF-Isomere	nn 3			nn 3	nn 1	
1,2,3,7,8-Pentachlordi- benzofuran	0,07/nn 2 0,02/nn 2			nn 2 nn 5	nn 1	
2,3,4,7,8-PCDF				0,04 0,04		
sonstige, nicht identi- fizierte PCDF-Isomere	0,08					
Summe aller PCDF-Isomere	0,2					
1,2,3,4,7,8-Hexachlordi- benzofuran	0,30			0,02/nn 6 nn 3/nn 6	bis 1,2	
1,2,3,6,7,8-HCDF	1,2					
sonstige, nicht identi- fizierte HCDF-Isomere	6/30 20			0,08 0,1		
Summe aller HCDF-Isomere						
Heptachlordibenzofurane						
nicht identifizierte Isomere:						
Isomer 1	1			nn 1	nn 1	
Isomer 2	15			0,3	5	
Isomer 3	40/130			0,1	20	
Isomer 4	1,5			0,02	nn 1	
Summe aller HpCDF-Isomere	60 ± 30 62			0,4		
Octachlordibenzofuran	150 ± 60			1,8	30 ± 20	
nn 1: Nachvelegrenze 0,1 mg/kg					nn 5: Nachvelegrenze 0,0005 mg/kg	
nn 2: Nachvelegrenze 0,001 mg/kg					nn 6: Nachvelegrenze 0,0015 mg/kg	
					nn 7: Nachvelegrenze 0,003 mg/kg	
					nn 8: Nachvelegrenze 0,0001 mg/kg	

Fortsetzung Tabelle 4: nichtphenolische Verunreinigungen -

1.4 Physikalische und chemische Eigenschaften von Begleitstoffen

In Tabelle 5 sind einige physikalisch-chemische Daten von Verunreinigungen des technischen PCP zusammengefaßt (BUA, 1986).

Substanz	Siedepunkt bei 1013 hPa (°C)	Dampfdruck bei 25(20)°C (hPa)	Dampfdichte über Reinstoff bei 25(20)°C (µg/m ³)	Volatilität aus H ₂ O bei 20°C (t _{1/2} , d)	Löslichkeit in H ₂ O in org. bei 20°C Phase		Vert.koeff. (log P _{ow})	Diss.konst. (pKa)
					(mg/l)	(h, i)		
PCP	310 (Zers.)	(2-9,3)·10 ⁻⁵	215-1000	124	20	213 (h)	3,69	4,3 - 5,8
2,3,4,6-TCP	275				180			5,2 - 5,4
2,4,5-TCP	252				940		3,06; 3,72	7,0 - 7,4
2,4,6-TCP	246	0,013	104 000	sehr langsam	420	547 (h)	2,80	6,1 - 7,4
HCB	322 (subl.)	3,0·10 ⁻⁵	345	1,7	0,0032	9,81 (h)	5,2; 6,5	-
	Verd.enthalpie (KJ/Mol)			Henry-Konstante (hPa·m ³ /°K·Mol)				
Tetra-CDD	115-125 (a)	(4,5-6,4)·10 ⁻⁸ (a) 5,4·10 ⁻⁶ (b)	0,58-0,83 (a) 70 (e)	0,069 (b)	2,0·10 ⁻⁴ (f) 3,2·10 ⁻⁴ (b)	0,37 (i)	7,1; 8,5 (k) (b)	-
Penta-CDD		4·10 ⁻⁹ (c)	5,8·10 ⁻² (e)		1,5·10 ⁻⁵ (g)		7,8; 9,4 (k) (b)	-
Hexa-CDD		2·10 ⁻¹⁰ (c)	3,2·10 ⁻³ (e)		1,6·10 ⁻⁶ (g)		8,5; 10,2 (k) (b)	-
Hepta-CDD		1,3·10 ⁻¹¹ (c)	2,2·10 ⁻⁴ (e)		1,7·10 ⁻⁷ (g)		9,2; 11,1 (k) (b)	-
Octa-CDD	151 (d)	1,13·10 ⁻¹² (d) 8,7·10 ⁻⁸ (b)	2,1·10 ⁻⁵ (d) 1,6 (e)		1,7·10 ⁻⁸ (g) 4,0·10 ⁻⁷ (b)	0,56 (i)	9,9; 11,8 (k) (b)	-

Legende:

- a) nach Rordorf : verschiedene Isomere gemessen bei 25°C
- b) nach Webster et al. : gemessen bei 20°C
- c) interpoliert
- d) nach Rordorf : gemessen bei 25°C
- e) berechnet aus (b,c) mit idealem Gasgesetz
- f) Meßwert für 2,3,7,8-TCDD nach Crummett + Stahl
- g) berechnet nach Korrelationsformel
- h) (g/kg) Fett bei 37°C
- i) (g/l) CHCl₃ bei Raumtemperatur
- k) berechnet nach Hansch

Tabelle 5: Physikalisch-chemische Daten zu Begleitstoffen von technischem PCP (BUA, 1986)

2. Produktion und Verwendung

2.1 Hersteller

Tabelle 6 gibt eine Übersicht über die weltweiten **Hauptproduzenten** von PCP und PCP-Na.

Der einzige bundesdeutsche Hersteller für PCP und PCP-Na war die Fa. Dynamit Nobel AG in Rheinfelden (Rosner, 1987; ECDIN, 1989).

Land	Hersteller	Fabrikstandort	Bemerkung
BRD	Dynamit Nobel ^{a)}	Rheinfelden	Produktionsstopp 1986 ^{b)}
Frankreich	Rhone-Poulenc ^{b)}	Pont-de-Claix	
USA	Dow Chemical Company ^{c)}	Midland, Michigan	Geschlossen Okt.1980 ^{d)}
	Reichhold Chemicals Inc. ^{c)}	Tacoma, Washington	Produktionsstopp 1985 ^{b)}
	Monsanto Company ^{e)}	Sanget, Illinois	Produktionsstopp 1978 ^{c)}
	Vulcan Materials Company ^{c)}	Wichita, Kansas	
Kanada	Uniroyal Chemical ^{c)}	Clover Bar, Alta	
Unbekannt	Stanhope ^{f)}		

Tabelle 6: Hersteller für PCP und PCP-Na

Quellen:

a) ECDIN, 1989; b) WHO, 1987; c) Jones, 1981; d) Jones, 1984; e) Cirelli, 1978; f) Anonymus, 1987b

Als Bezugsquellen (Hersteller- und/oder Lieferfirmen) für PCP gibt Römpp (1983) ohne weitere Angaben folgende Firmen an:

Bayer, Dow, Dynamit Nobel, Ega, Fluka, Janssen, Koch-Light, Merck, Montedison, Raschig, Rhone-Poulenc, Riedel, Serva, Weyl.

Das in der Bundesrepublik von der Fa. Dynamit Nobel hergestellte PCP wurde unter dem Markennamen Withophen P, das PCP-Na unter dem Markennamen Withopen N an Weiterverarbeiter abgegeben (BUA, 1986).

2.2 Produktionswege

PCP wurde erstmals 1841 gleichzeitig von Erdmann bei seinen Studien über Indigo und von Laurent synthetisiert (Ahlborg und Thunberg, 1980). Merz und Weith (1872) stellten PCP zum ersten Mal mit einer dem heutigen Verfahren ähnlichen Methode her (WHO, 1987).

In der Bundesrepublik wurde PCP aus handelsüblichem Phenol und gereinigtem Chlor hergestellt (Abbildung 2). Bei der Darstellung von PCP erfolgte die Chlorierung des Phenols bis zur Stufe des 2,4,6-Trichlorphenol kontinuierlich bei einer Temperatur von 60-70 °C. Die

Weiterchlorierung fand diskontinuierlich in einem geschlossenen Kreislauf ohne Zwischenlagerung von 2,4,6-Trichlorphenol statt. Die Anlagerung des vierten und fünften Chloratoms erfolgte in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator. Dabei wurde die Reaktionstemperatur stets direkt über dem Erstarrungspunkt gehalten, der mit steigendem Chlorgehalt bis auf einen Endpunkt von ca. 180 °C anstieg. Die Beendigung der Chlorierung wurde durch Erstarrung angezeigt (BUA, 1986).

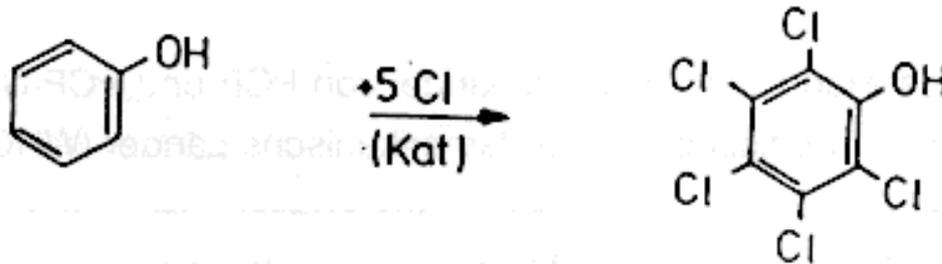
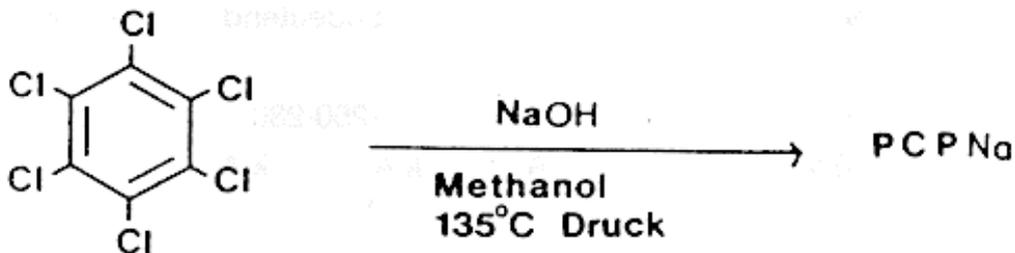


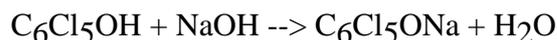
Abbildung 2: Darstellung von PCP

Diese Reaktion erfolgt nicht quantitativ; es verbleiben 4-12% Tetrachlorphenole im PCP (Cirelli, 1978).

Zur Herstellung von PCP-Na gibt es zwei technische Verfahren. Die alkalische Hydrolyse von Hexachlorbenzol (HCB) erfolgte meist mit konzentrierter, wässriger oder alkoholischer (Methanol) NaOH-Lösung in einem Autoklaven bei 130-170 °C (WHO, 1987). Die Verseifung verläuft mit 85%ger Ausbeute (Gebefügi und Parlar, 1978):



Nachteile der alkalischen Hydrolyse von HCB sind der Abwasseranfall und das Problem der Regenerierung des Lösungsmittels (Gebefügi und Parlar, 1978). Bis Juli 1984 erfolgte die Herstellung von PCP-Na in der Bundesrepublik auf diesem Wege, dann wurde auf PCP als Ausgangsprodukt umgestellt. Die PCP-Schuppen wurden in Natronlauge aufgelöst (BUA, 1986):



Nach Filtration wurde die PCP-Na-Lösung aufkonzentriert und zum fertigen Verkaufsprodukt sprühtrocknet (BUA, 1986).

Bei anderen Verfahren zur PCP- bzw. PCP-Na-Herstellung wird auf technisches Tetrachlorphenol, Hexachlorcyclodienon oder Pentachloranilin als Ausgangsverbindungen zurückgegriffen (Fränze et al, 1982).

2.3 Produktionsmengen

Über die Weltproduktion von PCP und PCP-Na lassen sich keine genauen Angaben machen. Dem IRPTC Data Profile von 1983 entsprechend wurden weltweit ca. 90 000 t PCP pro Jahr produziert (WHO, 1987). Eine andere Quelle (BUA, 1986) schätzt die jährliche Weltproduktion (ohne Ostblock) auf 35 000-40 000 t.

Tabelle 7 gibt eine Zusammenschau über PCP- und PCP-Na-Herstellung und -Auslandshandel europäischer und amerikanischer Länder basierend auf Daten von Regierungen und Produzenten.

Land	Jahr	Produktion		Import		Export	
		PCP	PCP-Na	PCP	PCP-Na	PCP	PCP-Na
EG	1974	13000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	1979	800	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	1985	<6000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Belgien/Luxemburg	k.A.	0	0		150-160	0	0
Frankreich	1974	3300	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	1979	1700	2800		Unbedeutend		300-700
Italien	k.A.	0	0		250-280	0	0
	1974	3200	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Niederlande	k.A.	0	0		30-40	0	0
Großbritannien	k.A.	0	0	k.A.	k.A.		300
Canada	1981	1700	70	500	0	600	0
USA	1972	22600	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	1977		20349	k.A.	k.A.		schätzungsweise 200
	1980	25000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

Tabelle 7: Herstellung und Auslandshandel von PCP und PCP-Na (in t pro Jahr) für einige europäische und nordamerikanische Länder (WHO, 1987; ECDIN, 1989)

k.A. = keine Angaben

Die Produktions- und Auslandshandelsmengen für die Bundesrepublik können Tabelle 8 entnommen werden. Alle Angaben beruhen auf Erkenntnissen und Schätzungen aus Marktanalysen (BUA, 1986; Angerer, 1987).

Jahr	Produktion		Import		Export	
	PCP	PCP-Na	PCP	PCP-Na	PCP	PCP-Na
1974	6500 ^{a)}					

		4000 ^{b)}					
1975		3000 ^{b)}					
1976		4400 ^{b)}					
1977		4100 ^{b)}					
1978		3700 ^{b)}					
1979		4400 ^{b)}					
	2450 ^{c)}		2100 ^{c)}	0 ^{c)}	300 ^{c)}	1950 ^{c)}	2150 ^{c)}
1980		4500 ^{b)}					
	2300 ^{c)}		2350 ^{c)}	0 ^{c)}	400 ^{c)}	1950 ^{c)}	2600 ^{c)}
1981	2250 ^{c)}		2200 ^{c)}	0 ^{c)}	250 ^{c)}	1950 ^{c)}	2350 ^{c)}
1982	1950 ^{c)}		1300 ^{c)}	0 ^{c)}	350 ^{c)}	1700 ^{c)}	1600 ^{c)}
1983		3800 ^{b)}					
	1800 ^{c)}		2000 ^{c)}	0 ^{c)}	500 ^{c)}	1550 ^{c)}	2450 ^{c)}
1984	1550 ^{c)}		1750 ^{c)}	0 ^{c)}	0 ^{c)}	1360 ^{c)}	1710 ^{c)}
1985	>= 1000 ^{d)}		<1000 ^{d)}				

Tabelle 8: Herstellung und Auslandshandel von PCP und PCP-Na (in t pro Jahr) für die Bundesrepublik Deutschland

Quellen:

a) ECDIN, 1989; b) Angerer, 1987; c) BUA, 1986; d) Rippen 1995

Die Herstellung von PCP-Na wurde in der Bundesrepublik im Sommer 1985 (BUA, 1986), die Produktion von PCP 1986 eingestellt (WHO, 1987). PCP wird aber wohl weiterhin indirekt importiert werden, d. h. weniger als Substanz selbst, als über mit PCP behandelte Waren (Hagenmaier, 1988). So wird PCP in anderen Ländern noch als Holzschutzmittel, Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, Desinfektions- und Konservierungsmittel, u.a. zur Konservierung von Leim, Binderfarben, Textilien, Leder, usw. und bei der Baumwollgewinnung zum gleichmäßigen Reifen, Entblättern und Öffnen der Baumwollkapseln eingesetzt (Rippen 1995).

2.4 Anwendungsgebiete

PCP diente in der BRD als Ausgangsprodukt zur PCP-Na-Herstellung (ECDIN, 1989). Da PCP ein starkes Gift für Insekten, Schwämme, Pilze, Hefen und Bakterien ist, fand es vielseitige Verwendung als Insektizid, Herbizid, Fungizid, Bakterizid, Algizid und Molluskizid (Gebefügi und Parlar, 1978; Fränzle et al., 1982; BUA, 1986; WHO, 1987; ECDIN, 1989). Die Hauptvorteile von PCP und seinen Derivaten lagen darin, daß sie wirksame Breitbandbiozide sind, gute Löslichkeit in Öl (PCP) oder Wasser (PCP-Na) zeigen und kostengünstig herzustellen sind (WHO, 1987).

Wegen der breiten Anwendbarkeit wurden PCP und seine Salze vor allem als Holzschutzmittel eingesetzt, etwa zur Imprägnierung von Furnierholz (ECDIN, 1989), als Langzeitschutz für Bau- und Nutzholz, für Telegraphenstangen, Eisenbahnschwellen (Hoos, 1978) und Zaunpfähle (Crosby, 1981). Die Verwendung von PCP als Holzschutzmittel begann in den späten 30er Jahren (WHO, 1987).

Ein weiterer Schwerpunkt lag im Einsatz von PCP als Verrottungsschutz für witterungsbeständige Textilien, wie Zelte, Blachen und Schläuche, sowie als Pilzbekämpfungsmittel in Bekleidungsmaterialien. Um die Schimmelbildung auf noch nicht fertig verarbeiteten Häuten zu verhindern, wurde PCP auch in Gerbereien verwendet (BfU, 1982).

In den USA wurden rund 80% des verwendeten PCP im Bereich der kommerziellen Holzbehandlung, 6% für die Schleimbekämpfung bei der Papier- und Zellstoffherstellung und 3% für sonstige nichtindustrielle Zwecke wie Unkrautbekämpfung und Farbenkonservierung eingesetzt. Die restlichen 11% wurden zur Herstellung von PCP-Na benutzt, welches wiederum zum Teil als Holzschutzmittel Verwendung fand. Somit wurden 95-98% der PCP-Produktion der Vereinigten Staaten direkt oder indirekt für die Holzbehandlung verbraucht. Dagegen wurden in der Bundesrepublik im Jahre 1983 ca. 61% der insgesamt verwendeten PCP-Menge im Holzschutz eingesetzt; die übrige Menge fand ihren Absatz in der Textil- (13%), Leder- (5%), Mineralöl- (6%) und Klebstoffindustrie (6%). In der Farben- und Zellstoffindustrie wurde PCP seit Ende der siebziger Jahren nicht mehr verwendet. 1974 verbrauchte die Zellstoffindustrie noch 7%, die Farbenindustrie 3% (WHO, 1987).

PCP-Na wurde auch zur Bekämpfung von Algen- und Pilzwachstum in Kühltürmen und -wasserkreisläufen von Kraftwerken eingesetzt (z.B. in Kanada 1976 ca. 30%) (Römpp, 1983; WHO, 1987).

Weitere Einsatzgebiete von PCP und seinen Derivaten waren (Gebefügi und Parlar, 1978; Crosby, 1981; BfU, 1982; Fränzle et al., 1982; Römpp, 1983; Anonymus, 1987b):

- Breitband-Kontakt Herbizid
- Konservierungsmittel bei der Casein-, Dextrin-, Kautschuk- und Lederfabrikation
- Herstellung bakterizider Seifen und fungizider kosmetischer Präparate
- Melasse-Großvergärung
- Mittel zum gleichmäßigen Reifen, Entblättern und Öffnen von Baumwollkapseln bei der Ernte
- Insektizid (auch gegen Termiten)
- Schimmelverhütung in Kühlräumen
- Bekämpfung von Wasserschnecken (Molluskizid), die Überträger der Bilharziose sind
- Fungizid in Anstrichmitteln, Klebstoffen und Farben
- Stabilisator für Latex
- Bakterizid in Bohrflüssigkeiten
- Bakterizid in Spezialreinigungsmitteln, z.B. für Krankenhäuser und Massenunterkünfte.

Aus der Bundesrepublik wurden auf PCP-Basis Holzschutzmittel, Leder- und Textilkonservierungsmittel sowie PCP-Fettsäureester exportiert (BUA, 1986).

2.5 Verbrauchsmengen

In der EG wurde der PCP-Verbrauch für das Jahr 1974 auf ca. 15 000 t/a, für 1985 auf 4000 t/a geschätzt (ECDIN, 1989).

Der Konsum von PCP und PCP-Na früherer Jahre ist in Tabelle 9 für einige europäische und amerikanische Staaten zusammengefaßt.

Land	Jahr	Konsum	
		PCP	PCP-Na
EG	1974	15000	k.A.
	1985	<4000	k.A.
Belgien/Luxemburg	k.A.	schätzungsweise 150	
Frankreich	1979	1000	2500
Italien	k.A.	250-280	
Niederlande	k.A.	30-40	
United Kingdom	k.A.	500	
Kanada	1981	1536	32

Tabelle 9: PCP- und PCP-Na-Konsum (t pro Jahr) in einigen europäischen und amerikanischen Staaten (WHO, 1987; ECDIN, 1989)

k.A. = keine Angaben

Für die Bundesrepublik Deutschland ist der PCP- und PCP-Na-Verbrauch in Tabelle 10 dargestellt.

Jahr	Verbrauch (% der Produktion)	
	PCP	PCP-Na
1979	500 (20%)	250 (12%)
1980	350 (15%)	150 (6%)
1981	300 (13%)	100 (5%)
1982	250 (13%)	50 (4%)
1983	250 (14%)	50 (3%)
1984	190 (12%)	40 (2%)

Tabelle 10: Verbrauch von PCP und PCP-Na (t pro Jahr) in der Bundesrepublik Deutschland (BUA, 1986)

Der Inlandsverbrauch wurde für das Jahr 1985 auf 80 t technisches PCP und 10 t PCP-Na geschätzt (BUA, 1986).

1974 wurden in der Bundesrepublik 4100 t PCP produziert, rund 60% davon exportiert. 1979 wurden schon 84% der produzierten Menge exportiert und 1984 waren es 93%, womit für den Inlandsverbrauch noch 230 t übrigblieben (WHO, 1987).

In Tabelle 11 sind die im Inland verwendeten PCP-Mengen (1974-83) nach Anwendungsgebieten aufgeschlüsselt.

1986 lag ein Kabinettsbeschluß über das Verbot von PCP vor, der allerdings noch der Notifizierung durch die EG bedarf (Anonymus, 1987). Unabhängig davon wurde am 3. August 1989 die Verordnung zum Verbot von Pentachlorphenol von der Bundesregierung erneut beschlossen. Der Bundesrat hat dieser Verordnung am 22. September 1989 mit der Maßgabe zweier Veränderungen zugestimmt. Nach erneuter Beschlußfassung durch das Kabinett ist die Verordnung zum Verbot von PCP am 23. Dezember 1989 in Kraft getreten. 1993 wurde diese Verordnung durch die Chemikalien-Verbotsverordnung ersetzt (vgl. Kapitel 13.2) (Anonymus, 1989, 1990; Schlottmann, 1989). Ein Unfall in der Bundesrepublik könnte darauf hindeuten, daß PCP bzw. PCP-Ester immer noch Verwendung finden, was aber nicht wahrscheinlich ist (Anonymus, 1988). Detaillierte Angaben über das Verbot von PCP sind Kapitel 13 zu entnehmen.

Jahr	1974		1979		1983		1974		1979	
	Vermarktungs- recherche Dynamit-Nobel und VCI	PCP t	Vermarktungs- recherche Dynamit-Nobel und VCI	PCP t	Angaben der Firma Dynamit-Nobel	PCP t	aufgrund der Studie anhand vorausge- gangener Verbrauchs- muster geschätzter Höchstverbrauch	PCP t	aufgrund der Studie geschätzter Höchst- verbrauch	PCP t
Quelle der ermittelten Zahlenangaben:										
Produkt:										
Mengenangabe in:	t	%	t	%	t	%	t	%	t	%
Produktion (Bundesrepublik Deutschland) insgesamt:	4100	(100)	4503	(100)	3800	(100)	-	-	-	-
davon Export (teilweise auch durch Kunden)	-	60	-	84	-	92,5	-	-	-	-
Verbleib in der Bundesrepublik Deutsch- land (teilweise mit Kunden-Import)	1630	40	741	16	285	7,5	2400	100	1975	100
davon Aufteilung auf folgende Einsatzgebiete:										
Holzschutz	1022	63	303	40	173	61	845	54	650	58
Bautenschutz	37	2	20	3	-	-	460	9	500	5
Lacke und Farben	46	3	10	2	-	-	200	2	100	2
Klebstoffe	46	3	47	6	16	6	50	2	50	2
Textilindustrie	164	10	120	16	37	13	190	8	275	14
Lederindustrie	50	3	82	11	13	5	85	4	(85)	-
Sanitärbereich	94	6	52	7	4	1	150	6	100	5
Zellstoff-Papier	113	7	2	-	-	-	150	6	(200)	-
Mineralölindustrie	18	1	50	8	18	6	250	10	250	13
Sonstige	40	2	49	7	24	8	25	1	50	3
Gesamt	1630	100	741	100	285	100	2400	100	1975	100

Tabelle 11: PCP-Verbrauch in der Bundesrepublik; aufgeschlüsselt nach Anwendungsgebieten (Angerer, 1987)

2.6 Anwendungsformen

Pentachlorphenol fand Einsatz in der phenolischen Form (PCP), als Salz (PCP-Na) oder als Ester (Laurat, Acetat) (WHO, 1987), in Form von Schuppen, Granulaten, Pulvern (zum Auflösen) oder als verdünnbare Flüssigkeit (Anonymus, 1987b). Für den Holzschutz wurde PCP normalerweise als 5%ige Lösung beispielweise in Kerosin, Methylenchlorid, Isopropylalkohol oder Methanol angeboten. Da sich PCP nicht sehr gut in organischen Lösungsmitteln löst und bei der Holzimprägnierung dazu neigt, zur Holzoberfläche zu wandern und dort auszukristallisieren ("ausblühen"), wurden bestimmten Anwendungen Lösungsvermittler und Anti-Ausblüh-Reagenzien zugesetzt. Die meisten kommerziellen Formulierungen enthielten weitere Chlorphenole, hauptsächlich Tetrachlorphenol. Das Ziel solcher Mixturen war es, durch ein Herabsetzen des Schmelzpunktes das Ausblühen des PCP auf der Holzoberfläche zu verhindern (WHO, 1987).

Durch Druckimprägnierung von Holz mit einer PCP-Petroleum-Lösung konnte man einen jahrelangen Schutz gegen holzschädigende Insekten und Pilze erreichen. Da PCP infolge seiner geringen Wasserlöslichkeit nur schlecht ins Holz einzudringen vermag, imprägnierte man das Holz häufig mit dem besser wasserlöslichen PCP-Na und setzte anschließend im Holz das schwerlösliche PCP durch Säurezusatz oder CO₂-Begasung wieder frei. Damit wurde auch die Auslaugung des Konservierungsmittels verhindert (Römpp, 1983).

Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß PCP im Holz an die Zellwände angelagert wird. Dies geschieht in erster Linie an den Mittellamellen, vermutlich über Wasserstoffbrückenbindung an das Lignin, über Bildung von Charge-Transfer-Komplexen oder über Acetat- und Esterbildung (Crosby, 1981).

Für Textilien wurden in der Regel PCP-Ester gegenüber PCP und PCP-Na bevorzugt. Hierzu wurde speziell der Laurylester (C₆Cl₅OCOR; R = Fettsäurerest C₆ bis C₂₀, Hauptbestandteil Laurinsäure (C₁₂)) entwickelt (WHO, 1987).

Bei der Anwendung als Pestizid wurde PCP häufig mit anderen Wirkstoffen, wie z.B. Methylenbisthiocyanat kombiniert (WHO, 1987).

Als Winterspritzmittel wurde PCP in Emulsion mit Antracenöl und ligninsulfonsaurem Ammonium angewendet (Gebefügi und Parlar, 1978).

3. Umweltkontamination

Es kommen vier mögliche Quellen für eine Kontamination der Umwelt mit PCP in Frage:

1. Umweltkontamination bei der Herstellung, Weiterverarbeitung, Anwendung und Beseitigung von PCP durch den Menschen
2. Bildung bei der Chlorierung von Phenolen in Wasser
3. PCP als Stoffwechselprodukt anderer chlorierter Verbindungen
4. natürliche Bildung von PCP in der Umwelt (hypothetisch)

Diese vier Kontaminationswege sollen im folgenden einzeln erläutert werden.

3.1 Produktion, Weiterverarbeitung, Anwendung und Beseitigung

Quellen für PCP können organisch-chemische Fabriken sein (insbesondere Produktions- und Verarbeitungsanlagen für Pestizide) (Verschueren, 1977, 1983).

Untersuchungen der Abluft des PCP-Betriebes in Rheinfeldern ergaben bei einer Produktionsmenge von ca. 2000 t PCP/a und 2000 t PCP-Na/a folgende Abluftemissionen pro Jahr (BUA, 1986):

Verbindung	Produktion von	
	PCP (2000 t/a)	PCP-Na (2000 t/a)
PCP	max. 18 kg/a	max. 65 kg/a
Andere Chlorphenole	max. 9 kg/a	max. 5 kg/a
HCB	keine Angaben	max. 105 kg/a
Andere Chlorbenzole	max. 1 kg/a	max. 700 kg/a
Cl ₈ DD	max. 0,2 kg/a	max. 0,2 kg/a

Während bei der PCP-Produktion keine Abwässer anfielen, gelangten bei der PCP-Na-Herstellung (gleiche Produktionsmenge) etwa folgende Stoffmengen ins Abwasser (BUA, 1986):

PCP	60 kg/a
Cl ₈ DD	0,34 g/a
Cl ₇ DD	0,1 g/a
Cl ₆ DD	0,001 g/a
Cl ₈ DF	0,1 g/a
Cl ₇ DF	0,026 g/a
Cl ₆ DF	0,002 g/a

Im Durchschnitt der letzten Jahre sind bei der PCP-Produktion (2000 t/a)

ca. 8 t/a	Spülmethanol
ca. 4 t/a	Aktivkohle
ca. 2 t/a	andere Abfälle

angefallen. Bei der PCP-Na-Herstellung fielen jährlich ca. 40 t Filterschlamm an (BUA, 1986).

Eine Zusammenfassung von Analyseergebnissen obengenannter Abfälle gibt Tabelle 12.

Verbindung	"Gesamtabfälle"	Filterschlamm	
	(kg/Jahr)	(kg/Jahr)	
PCP	1350	900	
Chlorbenzole	0,7	k.A.	
Hexachlorbenzol	k.A.	6000	
Decachlorbiphenyl	k.A.	3400	
Decachlorphenoxybenzol	k.A.	44	
Cl ₈ DD (Cl ₈ DF)	0,98	0,67	(0,67)
Cl ₇ DD (Cl ₇ DF)	0,13	0,17	(0,045)
Cl ₆ DD (Cl ₆ DF)	0,013	0,092	(0,015)
Cl ₅ DD (Cl ₅ DF)	0,003·10 ⁻³	0,016	(0,005)
Cl ₄ DD (Cl ₄ DF)	0,002·10 ⁻³	0,007	(0,0014)
2,3,7,8-Cl ₄ DD	k.A.	0,0007	

Tabelle 12: Phenolische und nichtphenolische Inhaltsstoffe von "Gesamtabfällen" aus der PCP-Produktion (Spülmethanol, Aktivkohle und andere Abfälle) und Filterschlamm aus der PCP-Na-Produktion (BUA, 1986)

k.A. = keine Angaben

In dieser Tabelle beziehen sich die Konzentrationen ohne Klammern auf Dioxine, die mit auf Furane als Abfallstoffe in der PCP oder PCP-Na-Produktion.

Diese Abfälle wurden entweder in Über- und Untertagedeponien abgelagert oder bei Temperaturen über 1200 °C verbrannt (BUA, 1986). Nähere Angaben über die Deponierung sind Kapitel 11 zu entnehmen.

Nach BUA (1986) gelangten beim Produktionsprozeß in der Bundesrepublik folgende Mengen an PCP und PCP-Na in die Umwelt:

Bei der Herstellung von Holz- und Bautenschutzpräparaten	ca. 5 kg/a PCP
Bei der Veresterung mit Fettsäuren	ca. 5 kg/a PCP
Bei der Herstellung von Präparaten zum Schutz von Textilien	ca. 50 kg/a PCP
Bei der Herstellung von Lederkonservierungsmitteln	ca. 12 kg/a PCP-Na
Bei Klebstoffkonservierungen (Hautleimen)	ca. 2 kg/a PCP-Na

PCP-haltige Abfälle entstehen vor allem bei der Herstellung der Chemikalie. Aber auch durch ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel fallen in Form von Restlösungen oder unbrauchbar gewordenen Chargen beträchtliche Mengen an (UBA, 1976).

PCP und sein Natriumsalz fanden fast immer in offenen Systemen mit Abgabe in die Umwelt und nicht in geschlossenen Kreisläufen ihre Anwendung. Im Jahre 1983 wurden, unter der Annahme, daß der Inlandsverbrauch von 250 t PCP und 50 t PCP-Na vollständig in die Umwelt gelangte, folgende Mengen an PCDD und PCDF als Verunreinigungen mit in die Umwelt eingetragen (BUA, 1986):

durch PCP: 235 ± 80 kg PCDD und PCDF (hiervon Cl₆DD ca. 340 g)

durch PCP-Na: ca. 300 g PCDD und PCDF (hiervon Cl₆DD ca. 2 g)

1985 wurden noch über 1000 t/a PCP und weniger als 1000 t/a PCP-Na in der BRD produziert und hier teilweise verwendet. Seit 1989 gibt es in der Bundesrepublik ein generelles Verbot über die Herstellung, Verwendung und Inverkehrbringen von PCP und seinen Salzen (Rippen 1995). Detaillierte Informationen über dieses Verbot sind in Kapitel 13 dargestellt.

Eine Kontamination der Umwelt tritt in verstärktem Maße im Bereich von Säge- und Holzimprägnierwerken auf (Valo et al., 1984), aber auch durch die Ausbringung in der Landwirtschaft (IRPTC, 1984).

Weiterhin wurde PCP als Konservierungsmittel von Lederprodukten verwendet. 1992 fand Malisch bei 25 von 93 Lederprodukten eine höhere Konzentration von PCP als die Toleranzgrenze von 5 mg PCP/kg in der BRD erlaubt, obwohl seit 1989 die Verwendung von PCP in der Lederindustrie in der BRD verboten ist. Ein Grund hierfür ist, daß viele Lederprodukte aus Kostengründen im Ausland gefertigt werden und dort PCP noch verwendet werden darf. Es wurde ein Zusammenhang zwischen der PCP-Konzentration und der PCDD/PCDF-Verunreinigung der analysierten Lederprodukte (Leder für Geldbörsen, Schuhe) festgestellt. So zieht ein Anstieg des PCP-Gehaltes auch eine Erhöhung der Dioxin- und Furan-Verunreinigungen nach sich. Für diese Verunreinigungen gibt es keine gesetzlichen Grenzwerte, dennoch ist der Konsument wegen der gefundenen Korrelation zu PCP durch die Grenzwerte für PCP geschützt (Malisch 1994).

Beim Einsatz von PCP als Verrottungsschutz für Textilgewebe erfolgte die Behandlung nach dem sogenannten Tauchverfahren. Die Textilien wurden in ein Bad eingetaucht und der größte Teil des darin gelösten PCP zog auf die Textilfaser auf. Im Bad verblieben noch rund 5-10% der PCP-Ausgangskonzentration. Wenn diese Bäder in die Kanalisation abgeleitet wurden, gelangten, je nach Betriebsgröße, mehrere 100 g PCP in die kommunalen Abwasserreinigungsanlagen und schließlich in unterschiedliche Gewässer (BfU, 1982).

Tabelle 13 gibt eine Übersicht über Art und Menge der ungefähr quantifizierbaren **Einleitungen** von PCP in die **Oberflächengewässer**.

Herkunft der Einleitung	Einleitung (t/a)			Erläuterungen	Quelle
	Total	Rhein	Übrige		
1. PCP-Herstellung					
PCP-Na, Rheinfelden	3	3	-	Bei einer Spez. Einleitg. von $1,5 \cdot 10^3$ t/t und einer Jahresprod. von 2000 t/a PCP-Na. Bei der PCP-Herstellung wird kein PCP abgeleitet.	"Ruchay Ausschuß" (1982)
PC thio P, Leverkusen	11	11	-	Pentachlorthiophenolherst. bei einer Gesamtprod. v. ca. 2000 t/a	-,,-
2. PCP-Verarbeitung					
Herst. von Des- Infektionsmitteln	1 ¹⁾	0,7	0,3	50 t/a Emission ca. 2%	Angerer (1982) Focquet (1982)
3. PCP-Verwendung					
Textil- Imprägnierung	6 ¹⁾	4	2	5-10% der eingesetzten Menge verbleiben im Bad Annahme: 5% von 120 t ins Abwasser	Müller (1982)
Ablauf kommunaler Kläranlagen	18 ¹⁾	12	6	Ablauf aus kommunalen KA = $6,2 \cdot 10^9$ m ³ /h x = 3 µg/l ²⁾	Roskamp (1982)
Summe der Einleitungen	49	30,7			

Tabelle 13: Art und Menge der ungefähr quantifizierbaren Einleitungen von PCP in Oberflächengewässer in Deutschland (Fischer, 1987)

1) Verteilung auf Rhein und übrige 2:1.

2) Diese Konzentrationsangabe ist allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet.

Bei der Verwendung PCP-haltiger Holzschutzmittel in geschlossenen Räumen werden alle Gegenstände kontaminiert. PCP wird durch die Raumluft transportiert und die Konzentration nimmt mit steigender Luftfeuchtigkeit zu (Fränze et al., 1982).

Ausgehend von den bisher zusammengetragenen Daten läßt sich für die Bundesrepublik Deutschland der in Abbildung 3 dargestellte **Massenstrom** für PCP ableiten.

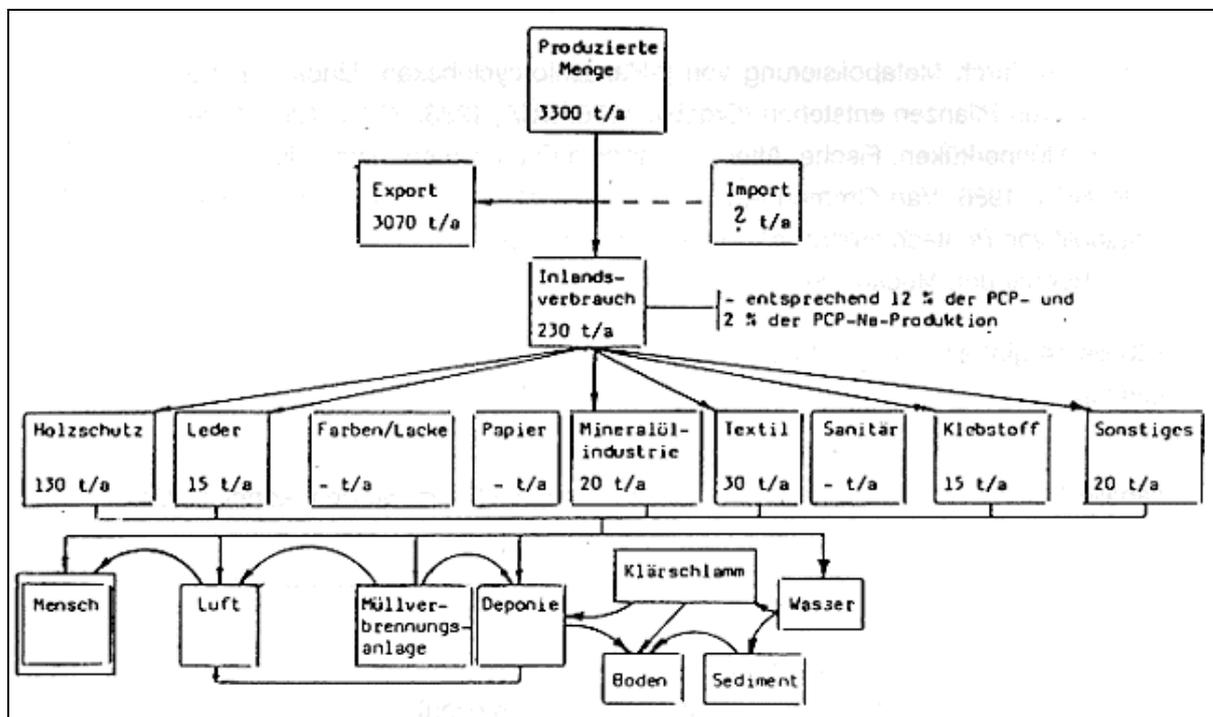


Abbildung 3: Massenstrom für PCP und PCP-Na in der Bundesrepublik Deutschland, 1984 (UBA, 1987)

Während Abfälle aus der PCP-Produktion meldepflichtig sind, trifft dies für PCP-haltige Abfälle, die bei Kleinanwendern anfallen, nicht zu. Hier erfolgt eine Beseitigung in der Regel mit dem Hausmüll, d. h. durch Verbrennung oder Ablagerung. Bei der Deponierung PCP-haltiger Abfallprodukte auf Hausmülldeponien wurde bereits eine Auslaugung und ein Eintrag in grundwasserführende Schichten festgestellt (UBA, 1987).

3.2 Chlorierung von Phenol in Wasser

Detrick (1977) berichtet, daß die **Chlorierung** einer wäßrigen Phenollösung (1 mg/l) mit Chlor (10 mg/l) zur Bildung von 0,2 µg PCP/l führte. Auch konnte die Chlorierung von TrCIP zu PCP in wäßriger Lösung gezeigt werden (Crosby, 1981).

Allerdings scheinen diese Reaktionen von geringerer Bedeutung für die Belastung des Menschen mit PCP zu sein. Konzentrationen von 1 mg Phenol/l im Trinkwasser sind schon aus Gründen des Geschmackes nicht tolerierbar; der Mensch schmeckt Phenol im Wasser bereits bei Konzentrationen im µg/l-Bereich. Die Perchlorierung von Phenol mit Hypochlorit benötigt außerdem photochemische Aktivierung; Umstände also, die im allgemeinen bei der Wasser- und Abwasserbehandlung nicht auftreten (Dougherty, 1978).

3.3 Metabolisierung

PCP kann durch Metabolisierung von γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) in Ratten, Menschen und höheren Pflanzen entstehen (Crosby, 1976; BUA, 1986; WHO, 1987; Rosner, 1987;). Nagetiere, Hühnerküken, Fische, Affen und andere Organismen metabolisieren HCB ebenfalls zu PCP (BUA, 1986; Van Ommen et al., 1986; Hub et al., 1990b). Desweiteren wurde PCP als Metabolit von Pentachlornitrobenzol und Pentachlorbenzol nachgewiesen (Koss und Korransky, 1978; Renner und Mücke, 1986).

Tabelle 14 gibt eine Übersicht über chlorierte Verbindungen, die zu PCP metabolisiert werden können.

Hexachlorbenzol
Pentachlorbenzol
Pentachlornitrobenzol (PCNB, Quintozen)
Isomere des Hexachlorcyclohexan

Tabelle 14: Verbindungen, die zu PCP metabolisiert werden können (Crosby, 1981; WHO, 1987)

3.4 Natürliche Quellen

PCP konnte bisher nicht als Metabolit einer natürlichen Verbindung nachgewiesen werden (Dougherty, 1978). Die Hypothese einer natürlichen PCP-Hintergrundkonzentration wurde nicht näher untersucht und blieb unbestätigt (Crosby, 1981; WHO, 1987).

4. Vorkommen in der Umwelt

Die vielfache Anwesenheit von PCP in der Umwelt ist auf die unter Kapitel 3 genannten Quellen und Belastungspfade zurückzuführen. Im folgenden soll anhand Tabelle 15 stichprobenartig eine Übersicht über die Verbreitung von PCP mit und ohne Bezug zu speziellen Belastungssituationen gegeben werden.

Umweltmedium	Konzentration	Bemerkung	Jahr	Zitat
Probe/Herkunft				
Luft, Schwebstaub:				
Antwerpen (B)	5,7 -7,8 ng/m ³		1977	a
Anden (Bolivien)	0,2 -0,9 ng/m ³	5200 m Höhe	1977	a
Rheinfelden (CH)	0,09-0,17 ng/m ³	4 Wochen- mittelwerte	1982	b
Innenraumluft	0,4 -8,0 µg/m ³ max. 56 µg/m ³	0,3-6 Jahre nach Behandl.	1978	b
Wasser:				
Schnee (Finnland)	0,153-0,977 µg/l		1983	c
Rhein (D)	max. 2,4-0,38 µg/l		76-81	c
Rhein (D)	0,16 µg/l		1984	c
Elbe (D)	<0,5-0,78 µg/l		80-82	c
Ästuare (D)	0,02-0,14 µg/l		77-80	b
Zulauf Kläranlagen (D)	0,2-10 µg/l Mittelwert 2 µg/l			c
Ablauf Kläranlagen (D)	0,02-2 µg/l Mittelwert 1 µg/l			c
Ablauf aus Papierfabrik (D)	20-680 µg/l		1978	d
Holzbehandelnde Industrie (USA)		Querschnitt		
- unbehand. Abwässer	17 000-32 000 µg/l	US-amerikan.	1980	b
- behand. Abwässer	160-75 000 µg/l	Anlagen	1980	e
Trinkwasser (D)	0,01-0,02 µg/l			d
Trinkwasser (USA)	0,06 µg/l max. 1,7 µg/l			f g
Sediment:				
Finnland	5-11 µg/kg	Mittelwerte in 0-2 cm	1980	b
USA	1518 µg/kg	Max., 2 Monate nach Kontakt	1977	h
Nordseewatt/Jadebusen		2 Jahre nach Einleitungsstop	80-81	b
- bei Einleitung aus Papierfabrik	2,4-42 µg/kg			
- Vergleichsstelle	2,7-7,2 µg/kg			
Nordseewatt, nahe Einleit.(D)	5-16 µg/kg			c
Flora:				
Plankton (Finnland)	6,55-40,4 µg/kg	Frischgewicht	1978	c
Holz-Chips	<5-240 µg/kg 44 µg/kg	Mittelwert, n=86	77-81	c
Gras				
- Rheinfelden (CH)	67-87 µg/kg	luftgetrocknet	1982	b

- Schöftland (CH)	87 µg/kg	luftgetrocknet	1982	b
Fauna:				
Muscheln, Nordsee	0,3-3 µg/kg	Frischgewicht		c
Seefische	0,5-4 µg/kg	kanad. Küsten	1974	c
Seeadler (Finnland)	14-8571 µg/kg		80-82	b
Lebensmittel:				
Molkereiprodukte, Getreide, Blattgemüse, Rüben, Früchte (USA)	10-13 µg/kg	Warenkorb- untersuchung in 30 US-Städten	73-76	b
Zucker (USA)	10-40 µg/kg	- " -	73-76	b
Mensch:				
Urin (USA)	6 µg/l	Mittelwert		c
Fettgewebe	250-500 µg/kg			c
Sperma	100-200 µg/kg			c

Tabelle 15: Vorkommen von PCP in Umweltproben

Quellen:

a) Cautreels et al., 1977; b) BUA, 1986; c) Rippen, 1995; d) Dietz und Traud, 1978; e) WHO, 1987; f) Buhler et al., 1973; g) Fränzle et al., 1982; h) Pierce und Victor, 1978

Die ubiquitäre Verteilung von PCP kommt darin zum Ausdruck, daß es sogar in der Luft abgelegener Gebirgsgegenden nachgewiesen werden kann (0,25-0,93 ng/m³). In Ballungsgebieten wurden PCP-Luftkonzentrationen von 5,7-7,8 ng/m³ gemessen (WHO, 1987).

Während im Bereich von Holzbehandlungsbetrieben erhöhte PCP-Konzentrationen im Grund- (3-23 µg/l) und Oberflächenwasser (0,07-31,9 µg/l) gefunden werden, liegt der "normale" Konzentrationsbereich in Oberflächengewässern bei 0,1-1,0 µg/l mit Maximalwerten bis zu 11 µg/l. Im Bereich industrieller Einleitungen können Werte im mg/l-Bereich auftreten.

Sedimente weisen im allgemeinen wesentlich höhere Konzentrationen auf als das darüberliegende Wasser (WHO, 1987).

PCP-Rückstände in aquatischen Invertebraten und Wirbeltieren liegen im unteren µg/kg-Bereich (Frischgewicht). In Fischen aus Gewässern, welche mit Holzschutzmitteln kontaminiert waren, wurden sehr hohe Konzentrationen mit bis zu 6 400 µg/kg FG gefunden, wogegen Sedimentwühler, wie die Venusmuschel, PCP-Werte von bis zu 133 000 µg/kg TG aufwiesen (WHO, 1987).

Durch PCP-Applikationen in der Landwirtschaft können Vögel hohe Kontaminationen erhalten (47 mg/kg Frischgewicht in der Leber). In Muskelproben wildlebender Vögel konnten Werte von nicht nachweisbar bis 8571 µg/kg gemessen werden (WHO, 1987).

Der Mensch ist dem PCP durch die Aufnahme mit Trinkwasser (0,01-0,1 µg/l) und Speisen (bis zu 40 µg/kg in gemischten Nahrungsmittelproben) ausgesetzt (WHO, 1987).

Weitere Kontaminationsquellen für den Menschen stellen PCP-behandelte Gegenstände wie Textilien, Leder, Papierprodukte und vor allem die Inhalation PCP-kontaminierter Luft dar. Nach einer großflächigen Innenraumbehandlung mit PCP kann in der Raumluft mit Konzen-

trationen von bis zu $30 \mu\text{g PCP}/\text{m}^3$ gerechnet werden. Unter ungünstigen Bedingungen können auch wesentlich höhere Werte (bis zu $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$) auftreten (WHO, 1987).

Das Vorkommen von PCP in Boden, Grundwasser und Mülldeponien ist den Kapiteln 9.1, 10.1 und 11.1 zu entnehmen.

5. Wirkungen auf verschiedene Organismen

5.1 Aufnahme, Wirkungsmechanismen und Metabolismen

Der Mensch nimmt PCP durch Inhalation, durch Hautkontakt und über den Magen-Darmkanal auf und PCP verteilt sich anschließend in den Geweben (Gebefügi und Parlar, 1978). Abbildung 4 zeigt die Verteilung von PCP im menschlichen Körper in Abhängigkeit von der Art der Aufnahme.

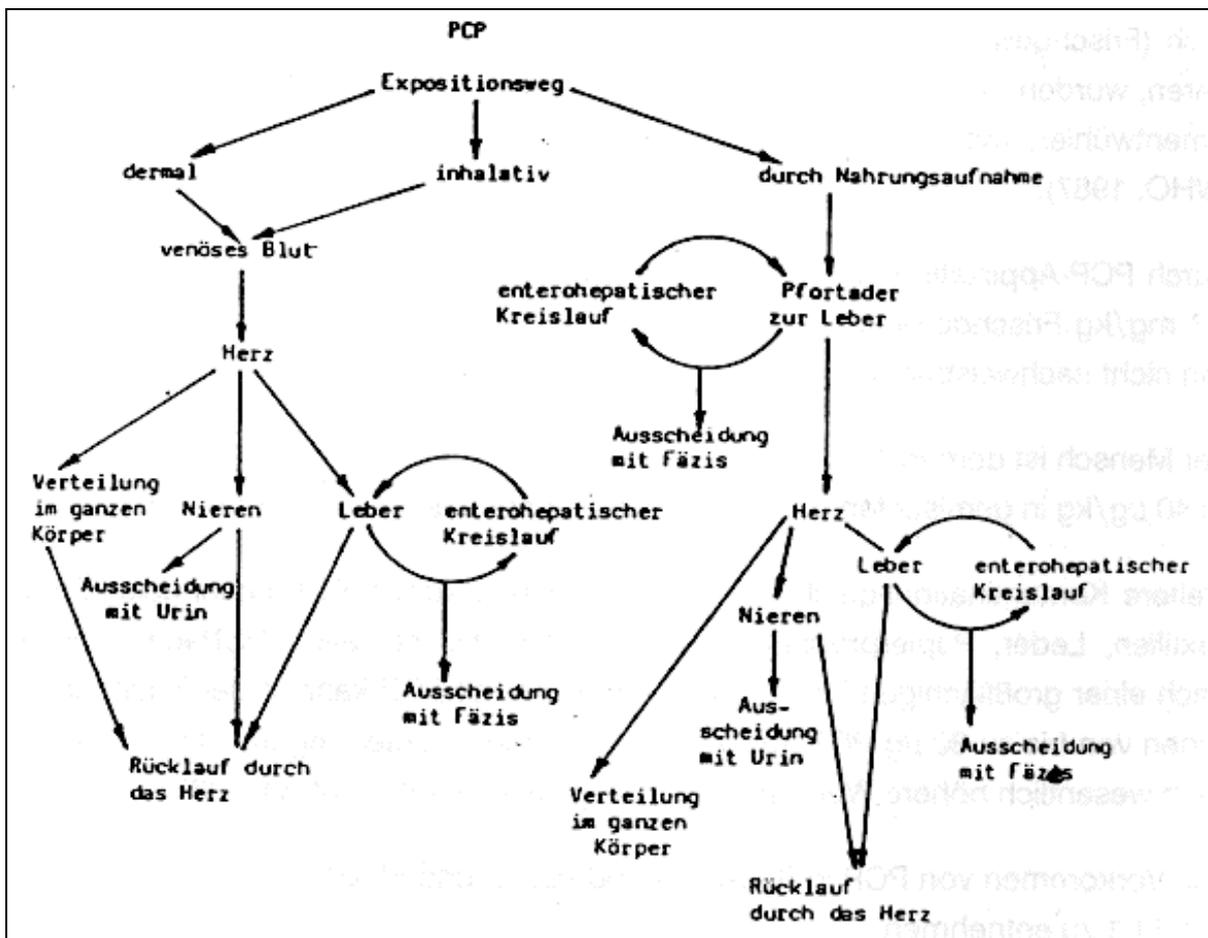


Abbildung 4: Verteilung von PCP im Körper des Menschen in Abhängigkeit vom Expositionsweg (Williams, 1982 entnommen aus UBA, 1987)

Lösungen von PCP und PCP-Na werden gut über die Haut resorbiert. Aus den in der Literatur vorliegenden Erkenntnissen lässt sich zudem ableiten, daß inhaliertes PCP mindestens zehnfach wirksamer ist, als bei Zufuhr über den Magen-Darm-Trakt (Grimm, 1987).

PCP wirkt als nicht-strukturspezifischer Inhibitor grundlegender metabolischer Prozesse und ist somit ein starkes Zellgift. Wie alle Chlorphenole fungiert PCP als Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung. Dabei wirkt PCP auf die Mitochondrien und auf mikrosomale Enzymsysteme. Die normalerweise mit der Oxidation (z.B. von Glutamat, Pyruvat) verbundene

Aufnahme von anorganischem Phosphat wird in Gegenwart von PCP vollständig gehemmt. Morphologisch ist die Entkopplung der oxidativen Phosphorylierung durch eine reversible Schwellung der Mitochondrien gekennzeichnet. Durch die Unterbrechung der Elektronenübertragung zwischen Flavin und Cytochrom b wird der Elektronenfluß zum Sauerstoff unterbrochen. PCP greift also in den Prozeß der zellulären Energieversorgung ein und verhindert die Speicherung der gebildeten Energie in Form von ATP. Ein rapider Anstieg der Stoffwechselaktivität ist die Folge. Diese Wirkungen werden vom PCP selbst und nicht von seinen möglichen Verunreinigungen verursacht (Gebefügi und Parlar, 1978; BUA, 1986; Grimm, 1987; Rosner, 1987; UBA, 1987).

Abbildung 5 gibt eine Übersicht über mögliche **Umwandlungsprodukte des PCP in Pflanzen**.

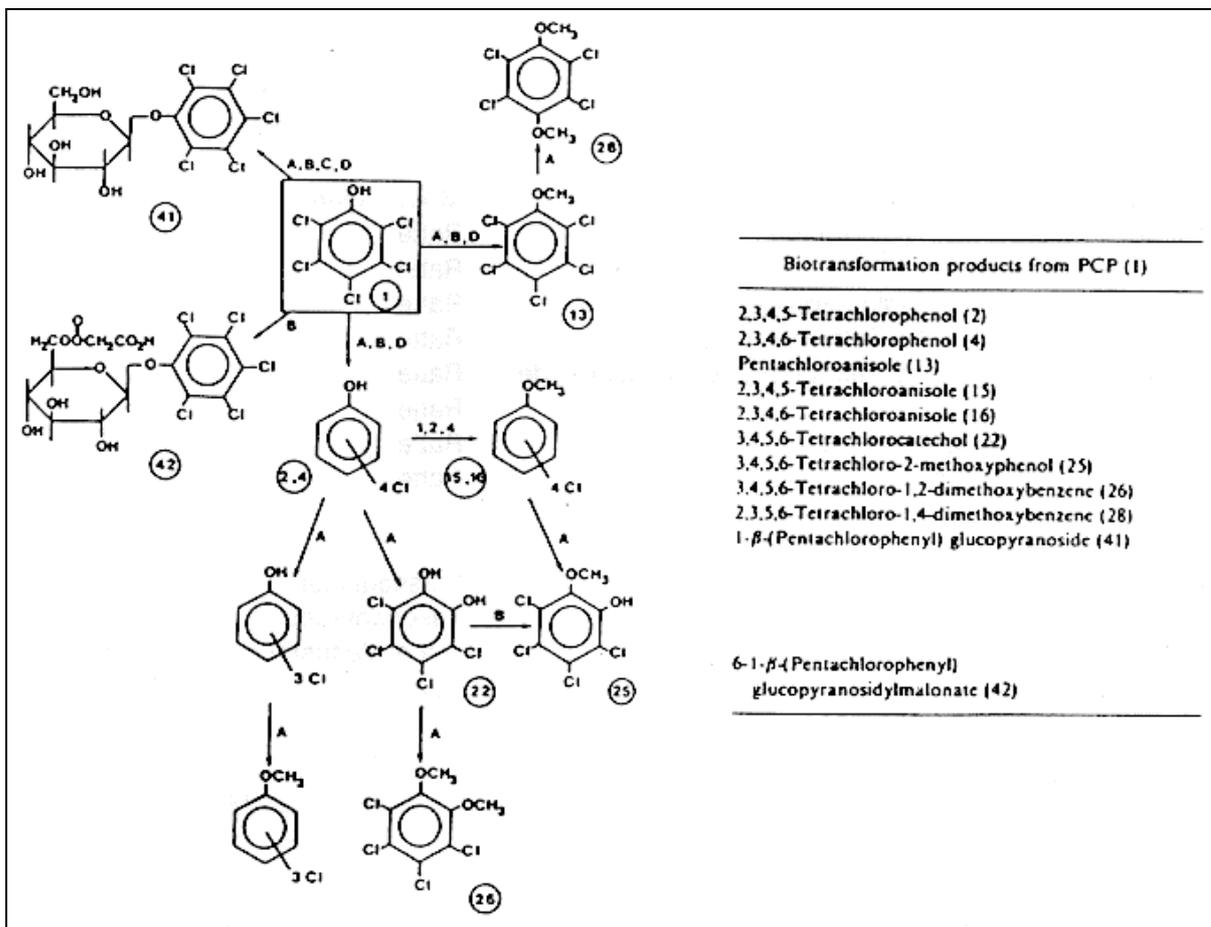


Abbildung 5: Umwandlung von PCP in Pflanzen

Reis-Wurzeln (A), Sojabohnen (B), Weizen (C), Spinat (D) (Engelhardt et al., 1986)

Diese unter Treibhausbedingungen oder mit Zellsuspensionen gemachten Beobachtungen zeigen, daß PCP sowohl zu niedriger chlorierten Phenolen und Anisolen, als auch zu Oxidationsprodukten, wie 1,2- und 1,4-Dimethoxytetrachlorbenzol sowie konjugierten Formen chlorierter Phenole, metabolisiert wird (Engelhardt et al., 1986).

Der Metabolismus von PCP ist bei den verschiedenen Tierarten unterschiedlich und abhängig von der Verabreichungsart.

Tabelle 16 stellt zusammenfassend die in menschlichen und tierischen Leberhomogenaten oder Mikrosomen gefundenen Metabolite dar.

Biotransformationsprodukte von PCP	in folgender Spezies enthalten
Pentachlorphenylglucuronid	Ratte, Hase, Mensch, Fisch, Ratte ^b , Mensch ^b
Pentachlorphenylkonjugate ^a	Maus, Ratte, Schnecke, Wasserläufer, Fisch, Moskito
2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon (Chloranil)	Hase, Maus
Tetrachlorhydrochinon	Maus, Ratte, Mensch, Raupe, Schnecke, Fisch
Tetrachlorhydrochinonkonjugate ^a	Maus, Ratte
Tetrachlorhydrochinonglucuronide	Ratte
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	Ratte
2,3,4,5-Tetrachlorphenylglucuronide	Ratte
2,3,4,6- und/oder 2,3,4,5-Tetrachlorphenol	Ratte
2,3,4,6- und/oder 2,3,4,5-Tetrachlorphenylglucuronide	Ratte
2,3,4-Trichlorphenol	Ratte
2,3,4-Trichlorphenylglucuronide	Ratte
2,3,5-Trichlor-1,4-hydrochinon	Ratte
Pentachlorphenylacetat	Wasserläufer
Pentachloranisol	Taschenkrebs
Pentachlorphenylsulfat	Fisch, Venusmuschel, Hummer ^b , Ratte ^b

Tabelle 16: Metabolite des PCP in Mensch und Tier (Renner und Mücke, 1986)

a) Metabolite können nicht eindeutig dem PCP zugeordnet werden

b) Metabolite, die in den Leberhomogenaten oder beziehungsweise den Mikrosomen gefunden wurden

Die Umwandlung von PCP in Tieren und im Menschen erfolgt überwiegend auf drei Wegen (Renner und Mücke, 1986):

- Konjugation
- hydrolytische Dechlorierung
- reduktive Dechlorierung.

Weitere, in Tieren beobachtete Reaktionen, die sehr von den Spezies abhängen, sind (Renner und Mücke, 1986):

- Oxidation (Tetrachlorhydrochinon zu Tetrachlorbenzochinon)
- Methylierung (PCP zu Pentachloranisol).

In Abbildung 6 sind diese Abbauewege dargestellt.

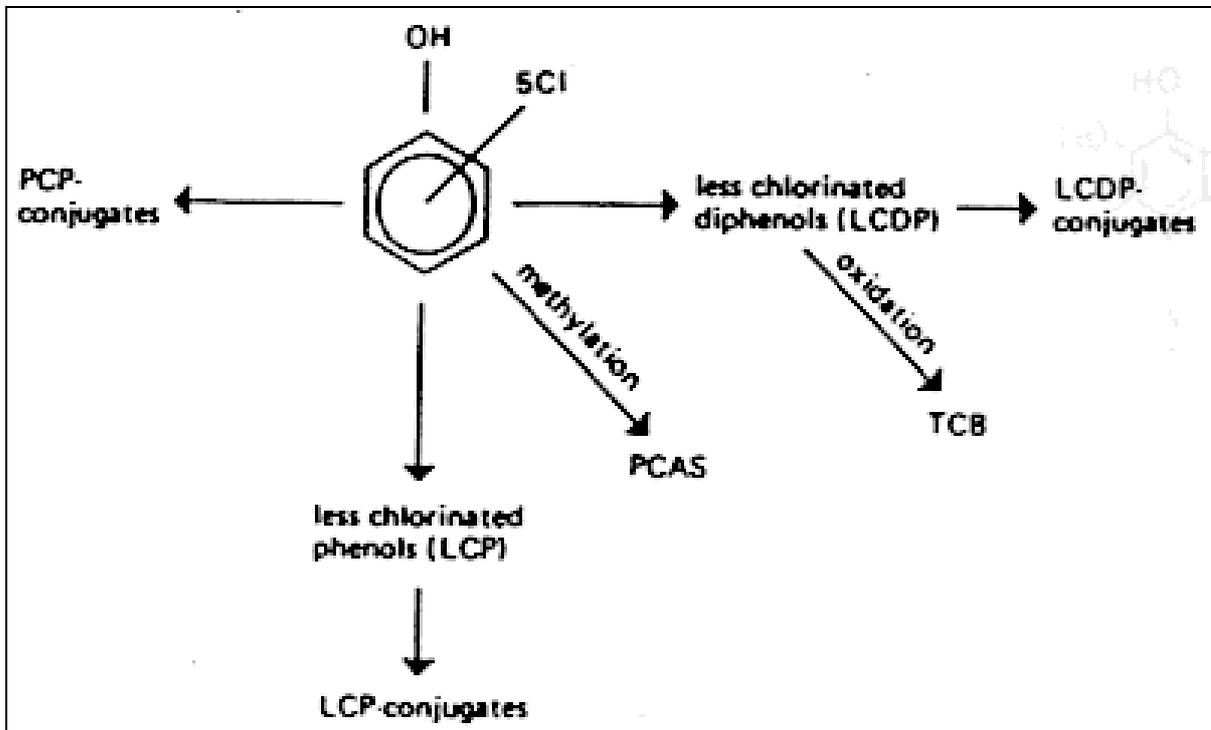


Abbildung 6: Abbauewege des PCP in Tieren

(Renner und Mücke, 1986)

PCAS = Pentachloranisol

TCB = Tetrachlor-1,4-benzochinon

Lebewesen des aquatischen Bereichs nehmen PCP bemerkenswert schnell auf. Regenbogenforellen, welche einer PCP-Konzentration von 0,025 mg/l Wasser ausgesetzt waren, zeigten nach 24stündiger Expositionsdauer folgende PCP-Gehalte:

Leber	16,0 mg/kg
Blut	6,5 mg/kg
Fettgewebe	6,0 mg/kg
Muskelfleisch	1,0 mg/kg

die mit folgenden Halbwertszeiten wieder in Frischwasser vollständig eliminiert wurden:

Leber	9,8 Stunden
Blut	6,2 Stunden
Fettgewebe	23,0 Stunden
Muskelfleisch	6,9 Stunden.

Außer dem Glucuronid-Konjugat wurde kein weiterer Metabolit nachgewiesen (Gebefügi et al., 1987).

Mäuse und Ratten scheiden das unveränderte PCP und ein PCP-Glucuronid aus; darüberhinaus aber auch Tetrachlorhydrochinon und in kleinen Mengen Trichlorhydrochinon. Ein Ab-

5.2 Bioakkumulation

Die Wasserlöslichkeit von PCP nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Umgekehrt verhält sich seine Neigung zur Anreicherung in der organischen Phase, insbesondere im Fettgewebe (Fettlöslichkeit 213 g/kg nach OECD (Korte und Greim, 1981)).

Tabelle 17 ist eine Zusammenstellung charakteristischer Biokonzentrationsfaktoren verschiedener Spezies aus unterschiedlichen aquatischen Biotopen. Die Bioakkumulation scheint nicht nur sehr artspezifisch, sondern auch stark vom Biotop sowie von Länge und Höhe der Exposition abhängig zu sein (BUA, 1986).

Spezies	Exp.-Dauer	BCF	Bemerkung
Algen			
<i>Chlorella fusca</i>			
<i>vacuolata</i> (Grünalge)	1d	1250	50 µg PCP/l
Invertebraten			
<i>Mytilus edulis</i>			
(Miesmuschel)	>= 2d	390	2-5 µg PCP/l
<i>Palaemonetes pugio</i>			
(Grasgarnele)	4d	1,6-3	32-249 µg PCP/l
<i>Crassostrea virginica</i>			
(Auster)	4d	33-64	2,8-26 µg PCP/l
<i>Lanice conchilega</i>			
(Röhrenwurm)	>=2d	3830	2-5 µg PCP/l
<i>Neathes virens</i>			
(Röhrenwurm)	14d	280	10 µg PCP/l
Hirudinea			
(Blutegel)	Jahre	~4000	nat. Ökosystem ca. 30 J. kontam.; aktuell 4-23 ng/l
Süßwasserfische			
<i>Carassius auratus</i>			
(Goldfisch)	5 d	1000	100 µg PCP/l
<i>Salmo trutta</i>			
(Bachforelle)	1 d	480	2 mg PCP/l (LC ₅₀ = 0,2 mg/l)
<i>Salmo gairdneri</i>			
(Regenbogenforelle)	20-115 d	200-240	0,04-0,66 µg PCP/l
<i>Leuciscus idus</i>			

<i>melanotus</i> (Orfe)	3 d	1050	42 µg PCP/l
<i>Lepomis macrochirus</i>			
(Sonnenbarsch)	8 d		100 µg PCP/l
Leber		350	Max. der Akk.
Verdauungstrakt		210	nach 8d mit
Kiemen		60	nachfolg. Abnahme
Muskelgewebe		13	
Verschiedene Arten (Barsch, Sonnenfisch, Zwergwels)	>= 30 d		Kontam. Süßwasser-Öko- system (s. Kap. 5.2); >= 40 µg PCP/l
Leber		~8000	
Kiemen		~1500	
Muskelgewebe		~500	
(Sonnenbarsch, Zwergwels)	Jahre	~7000- 11000	natür. Ökosystem ca. 30 J. kontam.; aktuell 4-23 ng/l
<i>Brachydanio rerio</i>			
(Zebrabärbling)	14 d	311-398	0,4-4 µg PCP (99% puriss.)/l
<i>Seefische</i>			
<i>Mugil cephalus</i>			
(Meeräsche)	4 d	6-79	46-157 µg PCP/l
<i>Fundulus similis</i>			
(Zahnkärpfling)	1-7 d	8-64	57-610 µg PCP/l; Ausscheidung 2-phasig: $t_{1/2}$ = 4,2 h und 4,7 d

Tabelle 17: Biokonzentrationsfaktoren in aquatischen Spezies (BUA, 1986)

Bei Fischen stellen Galle und Leber die Hauptspeicherorgane für PCP dar. Hier wird PCP überwiegend als Glucuronid nachgewiesen. Nach Rücküberführung der belasteten Tiere in reines Wasser erfolgt meist rasche und vollständige Eliminierung (vgl. Kapitel 5.1) (BUA, 1986).

PCP kann von Pflanzen aufgenommen werden. Für Algen (*Chlorella fusca*, 24 h) ergab sich ein Bioakkumulationsfaktor von 1250 (Rippen, 1995). Baumwollpflanzen, die mit einer PCP-Formulierung besprüht worden waren, nahmen bis ca. 2 mg PCP/kg in die Samenkörner und das zehnfache bis fünfzehnfache in die Samenkapseln auf (BUA, 1986).

Aufgrund einer Studie der Dow Chemical Company (Braun et al., 1979) an vier freiwilligen Versuchspersonen nahm man bisher an, daß die Ausscheidungskinetik des Menschen gut mit

dem Rattenmodell übereinstimmt. Aus der kurzen Plasma-Eliminationshalbwertszeit von 30 Stunden errechnete sich eine nach 8,4 Tagen erreichbare Plasma-Gleichgewichtskonzentration (steady state) von 0,5 mg PCP/l bei täglicher Aufnahme von 0,1 mg/kg Körpergewicht. Diese Dosis entspricht in etwa der pulmonalen Aufnahme bei einer PCP-Konzentration von 0,5 mg/m³.

Eine Studie aus der Arbeitsgruppe des Schweizer Toxikologen Schlatter (Uhl et al., 1986) kam zu völlig anderen Ergebnissen: Die Ausscheidungs-Halbwertszeiten lagen um das dreizehnfache höher als bei der Dow-Studie. Somit errechnete sich eine entsprechend höhere PCP-Plasmakonzentration, die erst nach drei Monaten bei täglicher Aufnahme von 0,1 mg/kg Körpergewicht erreicht wird. Die Autoren folgern aus ihrem Selbstversuch, daß die Belastung im steady state ca. zehn bis zwanzigmal höher liegt als der Wert, den man durch Extrapolation aus pharmakokinetischen Untersuchungen beim Tier erhält (Rosner, 1987).

Die von Lu et al. (1978) in einem aquatischen Ökosystem gefundenen Konzentrationen deuten auf eine Anreicherung in der Nahrungskette hin (Tabelle 18).

Vorkommen	Konzentration
Wasser	0,0027 mg/l
Algen (<i>Oedogonium card.</i>)	0,0043 mg/l
Moskitolarven (<i>Culex pipiens</i>)	0,0465 mg/l
Schnecken (<i>Physa spp.</i>)	0,329 mg/l
Daphnien (<i>D. magna</i>)	0,448 mg/l
Moskitofisch (<i>Gambusia affinis</i>)	0,804 mg/l

Tabelle 18: PCP-Konzentrationen in verschiedenen Spezies eines Modell-Ökosystems (Lu et al., 1978 entnommen aus BUA, 1986)

5.3 Toxizität

Während in kontrollierten Tierversuchen PCP-Chargen unterschiedlichen Reinheitsgrades gezielt eingesetzt werden können, ist die Exposition des Menschen fast ausschließlich auf das technische Produkt mit mehr oder weniger starker Kontamination mit Begleitstoffen beschränkt.

5.3.1 Akute Toxizität

Die systemischen Wirkungen einer akuten Vergiftung mit technischem PCP können direkt auf den zellulären Wirkungsmechanismus von PCP selbst zurückgeführt werden, da die potentielle Wirkung der toxischen Begleitsubstanzen erst mit zeitlicher Verzögerung eintreten kann (Rosner, 1987).

Im folgenden soll die akute Toxizität des PCP gegenüber verschiedenen Organismen dargestellt werden.

Mikroorganismen:

Die technische Anwendung von PCP beruht überwiegend auf seiner breiten fungiziden und bakteriziden Wirkung. Für die fungizide Wirkung sind wahrscheinlich Verunreinigungen (Phenoxyphenole) verantwortlich (Humppi et al., 1984).

Eine Bakterien-Hemmung tritt ab 4-225 mg PCP/l ein. Hefen zeigten eine EC₅₀ (Wachstumshemmung) nach 12 h Inkubation von 2,2-15,0 mg PCP/l (Rippen, 1995).

Ishizawa et al. berichteten bereits 1961 über Beeinträchtigungen der Bodenmikroflora durch PCP-Konzentrationen über 2 g/kg Boden.

PCP-Konzentrationen von 130 mg/l Medium hemmen die ATPase-Aktivität in Kulturen von *Micrococcus denitrificans* zu 59%, während die oxidative Phosphorylierung bereits bei ca. 10 mg/l entsprechend gehemmt wird (BUA, 1986).

Die Stickstoffbindung des Bodens kann durch PCP stark inhibiert werden (BUA, 1986).

Generell sind gramnegative Bakterien, wie z.B. Pseudomonaten, unempfindlicher gegenüber PCP als grampositive. Einige besonders unempfindliche Pseudomonasstämmen können aufgrund ihres Gehalts an Lipopolysacchariden in der Membran sogar Konzentrationen bis 500 mg PCP/l vertragen (Izaki et al., 1981).

Pflanzen:

Die toxische Wirkung des PCP beruht auch bei aquatischen Pflanzen auf der Beeinträchtigung der Photosynthese. Die meisten Untersuchungen hierzu wurden an Algen durchgeführt. Die Wirkung von PCP auf Algen ist sehr artspezifisch. Einen Überblick über die Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Algen gibt Tabelle 19.

Testorganismen	Exp.- Dauer	Konztr. (mg/l)	Bemerkung
<i>Cylindrospermum licheni- forme</i>	72 h	2,0*	Wachstum eingestellt
<i>Microcystis aeruginosa</i>	72 h	2,0*	Wachstum eingestellt
<i>Scenedesmus obliquus</i>	72 h	2,0*	Wachstum reduziert
<i>Chlorella variegata</i>	72 h	2,0*	Wachstum unbeeinflusst
		* keine Schwellenkonzentration !	
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	96 h	7,0	EC ₅₀ (Wachstum)
(Stamm "Emerson")	72 h	0,008	Chlorophyll zu 100 % zerstört
<i>Chorella ovalis</i>	96 h	5,5	EC ₅₀ (Wachstum)
<i>Dunaliella sp.</i>	96 h	3,6	EC ₅₀ (Wachstum)
<i>Phaeodactylum tricor- nutum</i>	96 h	3,0	EC ₅₀ (Wachstum)
<i>Macrocystis pyrifera</i>	96 h	2,66	Photosynthese eingestellt
<i>Selenastrum capricor- nutum</i>	2 h	2,5	komplette Hemmung
		0,1	Beginn der Hemmung der C-Assimilation
<i>Chlamydomonas sp.</i>	96 h	1,4	EC ₅₀ (Wachstum)
<i>Monochrysis sp.</i>	96 h	0,2	EC ₅₀ (Wachstum)
<i>Scenedesmus</i>	96 h	0,08; 0,09	EC ₅₀ (Wachstum)
<i>Susplicatus</i> (früher: <i>Sc. quadricauda</i>)	96 h	0,03	EC ₁₀ (Wachstum)
<i>Microcystis sp.</i>		0,001	Photosynth. 21 % gehemmt
<i>Melosira sp.</i>		0,001	Photosynthese und Wachstum gehemmt
<i>Ankistrodesmus</i> <i>falcatus</i>		0,001	Photosynthese 21 % gehemmt

Tabelle 19: Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Algen (BUA, 1986)

PCP ist toxisch für Gefäßpflanzen; darauf beruht sein Einsatz als Herbizid und Kontaktentlaubungsmittel (BUA, 1986).

Invertebraten:

In einem Testsystem zur Untersuchung der Toxizität des PCP gegen Regenwürmer (*Eisenia foetida*) wurden ab 100 mg PCP/kg Boden-Trockensubstrat eine Gewichtsabnahme sowie verstärkte Schleimabsonderung durch die Haut und ab 150 mg/kg abnormale Verknäuelungen der Tiere beobachtet. Der LC₅₀-Wert lag bei 190 mg/kg (Korte und Freitag, 1984).

Tabelle 20 gibt eine Zusammenstellung der Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Invertebraten.

Testorganismen	Exp.-Dauer	Konz. (mg/l)	Bemerkung
<i>Astacus fluviatilis</i>	8 d	9,0	LC ₅₀ : pH 6,5
(Flußkrebs)		53,0	LC ₅₀ : pH 7,5
<i>Palaemon elegans</i>	96 h	10,39	LC ₅₀ : adulte Tiere
(Felsgarnele)		0,08	LC ₅₀ : Larven
<i>Palaemonetes varians</i>	96 h	5,09	LC ₅₀ : adulte Tiere
(Brackwassergarnele)		0,36	LC ₅₀ : Larven
<i>Palaemonetes pugio</i>	96 h	2,63	LC ₅₀ : zwischen Häutung
(Grasgarnele)		2,74	LC ₅₀ : vor Häutung
		0,44	LC ₅₀ : direkt vor Häutung
<i>Crangon crangon</i>	96 h	1,79	LC ₅₀ : adulte Tiere
(gem. Garnele)		0,11	LC ₅₀ : Larven
<i>Penaeus aztecus</i>	96 h	0,195	LC ₅₀
(Geißelgarnele)			
<i>Pseudodiaptomus coronatus</i> (Hüpfertling)	96 h	0,068	LC ₅₀
<i>Crassostrea virginica</i>	48 h	0,025	LC ₅₀
(Auster)	14 d	0,07	LC ₅₀
	48 h	0,04	EC ₅₀ : während embryonaler Entwicklung
<i>Crassostrea gigas</i>	48 h	0,027	4,3 % abnormale Embryonen
(Riesenauster)		0,069	72 % " "
		0,11	100 % " "
<i>Dreissena polymorpha</i>	14 d	0,042	LC ₅₀
(Wandermuschel)			
<i>Limnaea stagnalis</i>	48 h	0,56; 0,20	LC ₅₀ ; NOLC
(Teichschnecke)	16 d	0,13; 0,05	EC ₅₀ ; NOEC; Morphog.,

			Schlüpfen
<i>Limnaea acuminata</i> (Süßwasserschnecke)	96 h	0,16-0,19	LC ₅₀
<i>Tubifex</i> (Schlammröhrenwurm)	24 h	0,31 0,67 1,40	LC ₅₀ : pH 7,5 pH 8,5 pH 9,5
<i>Oligochaetes</i> (Borstenwurm)	96 h	0,1-1,0 0,56-3,6	LC ₅₀ ohne Sediment mit Sediment
<i>Ophryotrocha diadema</i> (mar. Borstenwurm)	48 h-30 d 48 h-41 d 30 d	0,3-1,4 0,28-1,1 0,075; 0,013 0,023; 0,010 0,003	LC ₅₀ : adulte Tiere Larven EC ₅₀ ; NOEC; Reprod. adulte T. Reprod. Larven NOEC; Reproduktion
<i>Daphnia pulex</i>	48 h	2,0; 1,2	LC ₅₀ ; NOLC
<i>Daphnia cucullata</i>	48 h	1,5	LC ₅₀
<i>Daphnia magna</i>	24 h 24 h-7 d 24 h-21 d 48 h 48 h 21 d	0,6 0,58-1,4 0,40-1,7 1,5; 0,32 0,48; 0,16 0,34	LC ₅₀ (PCP 99% puriss.) LC ₅₀ : adulte Tiere Larven LC ₅₀ ; EC ₅₀ LC ₅₀ ; NOLC NOEC; Reproduktion
<i>Brachionus rubens</i> (Rädertierchen)	24 h	0,16	LC ₅₀
<i>Culex pipiens</i> (gem. Stechmücke)	48 h	34; 24	LC ₅₀ ; NOLC
<i>Aedes aegypti</i>	48 h	7,2; 1,8	LC ₅₀ ; NOLC

Tabelle 20: Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Invertebraten (BUA 1986)

Wirbeltiere:

Die meisten Untersuchungen an Wirbeltieren wurden mit Fischen durchgeführt. Tabelle 21 stellt die Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Fische zusammenfassend dar.

Die akute Toxizität gegenüber weiteren Wirbeltieren zeigt Tabelle 22.

Testorganismen	Exp.-Dauer	Konz. (mg/l)	Bemerkung
<i>Lepomis Macrochirus</i>	48 h	0,03-0,04	LC ₅₀ je nach Wasserhärte
(Sonnenbarsch)	96 h	0,30+-0,004	LC ₅₀ ; pH7,2-7,7
<i>Crassius auratus</i>	24 h	0,27	LC ₅₀
(Goldfisch)	48 h	0,08-0,17	LC ₅₀ je nach Wasserhärte
	96 h	0,22	LC ₅₀
<i>Salmo gairdneri</i>	48 h	0,20; 0,17	LC ₅₀ ; NOLC
(Regenbogenforelle)	96 h	0,05-0,106	LC ₅₀ ; 11-12 °C; pH 7,0
<i>Salmo trutta</i>	24 h	0,20	LC ₅₀
(Bachforelle)			
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	96 h	0,032-0,092	LC ₅₀ ; 10-11 °C; pH 7,0
(Pazifiklachs)			
<i>Pimephales promelas</i>	1 h	8,0	LC ₅₀
(Fettkopfbrasse)	48 h	0,17	NOLC
	96 h	0,21	LC ₅₀ ; pH 8; 15 °C
			25 °C
	96 h	0,22	LC ₅₀ ; pH 7,4-8,3; 25 °C
	96 h	0,60	LC ₅₀ ; Juvenilstadium
<i>Cyprinodon variegatus</i>	96 h	0,44	LC ₅₀
(Schafskopfbrasse)	96 h	0,329	LC ₅₀ ; 1 d alt
		0,392	14 d alt
		0,240	28 d alt
		0,223	42 d alt
<i>Lagodon rhomboides</i>	96 h	0,053	LC ₅₀ ; 25 °C
(Meerbrasse)	96 h	0,038	LC ₅₀ ; 2 d alt
<i>Pleuronectes platessa</i>	96 h	0,15	LC ₅₀ ; adulte Tiere
(gem. Scholle)		0,06	Larven
	14 d-8 w	0,05-0,058	LC ₅₀ ; Eier, metamor. Larven
	8 w	0,010	NOEC; Mortalität, Wachstum, Deformation

<i>Poecilia reticulata</i>	12 h	1,20	LC ₅₀
(identisch mit	96 h	0,97	LC ₅₀
<i>Lebistes reticulatus</i> ,	48 h	0,85; 0,62	LC ₅₀ ; NOLC
Guppy)	96 h	0,04	LC ₅₀ ; pH 5
		0,91	pH 8
<i>Brachydanio rerio</i>	48 h	0,195; 0,180	LC ₅₀ ; NOLC; pH 7,8
(Zebrabärbling)	28 h	0,025; 0,0125	LOEC; NOEC (Schreckreize)

Tabelle 21: Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Fische (BUA, 1986)

Tierart	Parameter	Wert ¹⁾	Applikation	Stoff	Zitat
Maus	LD ₅₀	36-177	oral	PCP	b,c
Maus	LD ₅₀	32-61	intraperitoneal	PCP	b,c
Maus	LD ₅₀	82	subcutan	PCP	c
Maus	LD ₅₀	83	subcutan	PCP-Na	c
Ratte	LC ₅₀ (4h)	250	inhalativ	PCP	a
Ratte	LC ₅₀	294	inhalativ	PCP-Na	c
Ratte	LD ₅₀	27-490	oral	PCP	a,b,c
Ratte	LD ₅₀	71-210,6	oral	PCP-Na	b,c
Ratte	LD ₅₀	149-1150	dermal	PCP	a,b,c
Ratte	LD ₅₀	104	dermal	PCP-Na	c
Ratte	LD ₅₀	56	intraperitoneal	PCP	c
Ratte	LD ₅₀	34	intraperitoneal	PCP-Na	c
Ratte	LD ₅₀	40-100	subcutan	PCP	c
Ratte	LD ₅₀	38-66	subcutan	PCP-Na	b,c
Kaninchen	LD _{L0}	70-130	oral	PCP	b,c
Kaninchen	LD _{L0}	218-700	oral	PCP-Na	b,c
Kaninchen	LD ₅₀	550	dermal	PCP	a
Kaninchen	LD _{L0}	39-350	dermal	PCP	b,c
Kaninchen	LD _{L0}	250-600	dermal	PCP-Na	b,c
Kaninchen	LD _{L0}	50-150	intraperitoneal	PCP-Na	b,c
Kaninchen	LD _{L0}	50-85	subkutan	PCP	b,c
Kaninchen	LD _{L0}	100-300	subkutan	PCP-Na	b,c
Kaninchen	LD _{L0}	22-23	intravenös	PCP-Na	b,c
Hamster	LD ₅₀	168	oral	PCP	c
Hamster	LD ₅₀	70-85	subkutan	PCP	c
Meerschweinchen	LD _{L0}	266	dermal	PCP-Na	c
Wilderpel	LC ₅₀ (Wasser)	4500		PCP	a
Hund	LD _{L0}	135	subkutan	PCP-Na	c
Schaf	LD _{L0}	120	oral	PCP	c
Rind	LD _{L0}	140	oral	PCP	c
Mensch	LD	50-500 ²⁾	oral	PCP	a

Tabelle 22: Akute Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Wirbeltiere

1) LC in mg/m³ (inhalativ) bzw. mg/l (Wasser); LD in mg/kg

2) geschätzt

Quellen:

a) Rippen, 1995; b) BUA, 1986; c) WHO, 1987

Mensch:

Typische Symptome einer akuten PCP-Vergiftung beim Menschen sind: Hyperthermie (starkes Schwitzen, starkes Durstgefühl, erhöhte Körpertemperatur), Hyperventilation (Beschleunigung von Puls und Atmung), allgemeine Mattigkeit, Schwindelgefühl, mentale Desorientierung, Kopfschmerzen, Übelkeit, Erbrechen, Reizungen der Schleimhäute der Augen und Atemwege, Hyperglykämie (hoher Blutzuckergehalt) und Glucosurie (Ausscheidung von Zucker im Harn). Typisch bei hoher Dosis ist eine rasche Verschlechterung des Zustandes bis zum Tod infolge Herzversagens, Atemlähmung oder Lungenödem. Bei den in der Literatur beschriebenen akuten PCP-Vergiftungen starben fast alle Patienten innerhalb von 24 Stunden nach dem ersten Auftreten der Symptome (Rosner, 1987; UBA, 1987). Für den Menschen wird eine letale Dosis von 50-500 mg/kg geschätzt (Rippen, 1995).

Nach dermatologischer Auffassung ist PCP als potentielles Kontaktallergen anzusehen (Grimm, 1987).

5.3.2 Chronische Toxizität

Die meisten chronischen Vergiftungsfälle des Menschen wurden als Folge einer berufsbedingten Exposition registriert.

Insgesamt stimmen die berichteten Symptome sehr gut mit den tierexperimentellen Befunden überein. Die Ergebnisse vergleichender Tierversuche erlauben ebenso die Schlußfolgerung, daß die chronische Toxizität von technischem PCP durch die Begleitsubstanzen wesentlich mitbestimmt wird. Die Langzeitwirkung von PCP läßt sich wie folgt skizzieren (Rosner, 1987):

Haut und Schleimhäute:

Es kommt zu Irritationen von Augen und Nasenschleimhäuten. PCP-Staubkonzentrationen über 1 mg/m³ verursachen schmerzhaftes Nasenreizungen, bei Konzentrationen um 0,3 mg/m³ wurden leichte Reizungen festgestellt. Mehrere Fälle von chronischen Hautleiden, vor allem von Chlorakne wurden bekannt. Es gilt als sicher, daß Chlorakne nicht durch PCP selbst, sondern durch Verunreinigungen ausgelöst wird. Im Tierversuch erwies sich nur das technische PCP als aknegen.

Leber:

Beim Menschen werden in der Regel nur geringe Leberfunktionsstörungen festgestellt. Im Tierversuch wurden Leberschäden mit histologischen Veränderungen und Porphyrurie als auffälligste Symptome nach Langzeiteinwirkung von technischem PCP gefunden, während reines PCP nur geringfügige Effekte (leicht erhöhte Leberenzymwerte) hervorrief.

Niere:

Bei Arbeitern einer Holzschutzfirma fand man reversible Funktionsstörungen der Niere. Einschränkungen der Nierenfunktion wurden auch im Tierversuch mit technischem PCP beobachtet.

Blut:

Beim Menschen wurden meist nur geringfügige Blutbildveränderungen festgestellt. Einige schwere Fälle (aplastische Anämie) werden eher als atypisch angesehen, obwohl es auch hier Hinweise aus Tierversuchen gibt: an Rindern wurde ein dosisabhängiges Auftreten von progressiver aplastischer Anämie nach Verfütterung von technischem PCP beobachtet.

Nervensystem:

An Beschäftigten aus der PCP-Herstellung wurden leichte neurologische Störungen (Hyperästhesie, neurogene Hypertonie in den Gliedmaßenenden) sowie neuralgische Schmerzen in den Beinen beobachtet."

In Tabelle 23 sind die gerade noch unwirksamen Dosen (No-effect level) für PCP bei verschiedenen **Toxizitätstests** für Tiere zusammengefaßt:

Spezifikation	Versuchstier	Versuchsdauer	Dosierung (mg/kg K.G.·Tag)	NEL (mg/kg K.G.·Tag)
<i>Subchronische Toxizität</i>				
Reines PCP	Ratte	90 Tage	0-30	3
Gerein. techn. PCP	Ratte	90 Tage	0-30	3
Techn. PCP	Ratte	90 Tage	0-30	3
Techn. PCP	Ratte	12 Wochen	0-ca. 9,2	ca. 1,2
<i>Chronische Toxizität</i>				
Reines PCP	Ratte	8 Monate	0-ca. 65 (0-500 ppm)	ca. 5 (100 ppm)
Techn. PCP	Ratte	8 Monate	0-ca. 65 (0-500 ppm)	1 (20 ppm)
Gerein. techn. PCP	Ratte (w)	2 Jahre	0-30	3
Gerein. techn. PCP	Ratte (m)	2 Jahre	0-30	10
<i>Fetotoxizität</i>				
Gerein. techn. PCP	Ratte	6.-15. Tag der Trächtigkeit	0-50	5
Techn. PCP	Ratte	"	0-50	5
<i>Reproduktionstoxizität</i>				
Gerein. techn. PCP	Ratte	62 Tage vor Paarung bis Laktation	0-30	3

Tabelle 23: NEL (No-effect level) für PCP bei verschiedenen Toxizitätstests (BUA, 1986)

5.3.3 Mutagenität

In der Literatur sind widersprüchliche Aussagen darüber zu finden, ob PCP mutagen wirkt oder nicht.

An pflanzlichen Zellen wurde eine mutagene Wirkung von PCP nachgewiesen (UBA, 1976).

Beim MP-1 Stamm von *Saccharomyces cerevisiae* zeigte sich PCP (99 % rein) als mutagen; es wird auch von einem schwachem mutagenen Effekt im Spot-Test mit Mäusen berichtet (Fahrig et al., 1978).

Zur Frage der Mutagenität beim Menschen liegen keine ausreichend gesicherten Erkenntnisse vor. In Lymphozytenkulturen von sechs PCP-exponierten Arbeitern fand sich zu den Kontrollen kein signifikanter Unterschied bezüglich des Auftretens von Chromosomenaberrationen (Wyllie et al., 1975). Dieses Ergebnis steht allerdings im Gegensatz zu anderen Untersuchungen; an einem Kollektiv von 22 Arbeitern wurde eine geringe, aber signifikante Zunahme von Chromosomenaberrationen beobachtet (Bauchinger et al., 1982).

Untersuchungen von Witte et al. (1985) zeigen, daß nicht PCP selbst, sondern der auch im menschlichen Organismus entstehende Metabolit Tetrachlorhydrochinon an DNA bindet und Strangbrüche der DNA verursacht. Somit könnte das Tetrachlorhydrochinon für die mutagenen Eigenschaften von PCP verantwortlich sein.

5.3.4 Kanzerogenität

PCP wurde in einem Experiment mit zwei Mäusestämmen und in einem weiteren Experiment mit Sprague-Dawley-Ratten getestet. Bei oraler Verabreichung von 46,4 mg/kg Körpergewicht und Tag vom siebten Lebenstag bis zur vierten Woche bei den Mäusen, und 0, 1, 3, 10, oder 30 mg/kg Körpergewicht und Tag über 22 Monate (Männchen) bzw. 24 Monate (Weibchen) bei den Ratten induzierte PCP keine Tumore. Subkutane Verabreichung einer einmaligen Dosis von 46,4 mg/kg Körpergewicht bei den gleichen Mäusestämmen verursachte bei den Männchen des einen Stammes eine signifikante Zunahme des Auftretens von Hepatomen (IARC, 1979).

Ob PCP beim Menschen kanzerogene Wirkung zeigt, ist nicht ausreichend gesichert. Wegen geringer Kollektivgrößen bzw. gleichzeitiger multipler Exposition mit Phenoxysäuren, verschiedenen Chlorphenolen und organischen Lösungsmitteln läßt sich die erhöhte Inzidenz von Weichteilsarkomen, Nasenkarzinomen und Lymphomen, wie sie in einigen amerikanischen und schwedischen epidemiologischen Untersuchungen ermittelt wurde, nicht spezifisch auf PCP zurückzuführen. Auch die Bewertung arbeitsmedizinischer Untersuchungen ist meist nicht eindeutig, da eine Reihe von beeinflussenden Faktoren wie Alkoholmißbrauch und Rauchen nicht ausgeschlossen werden können. Vor allem fehlen Angaben zur Expositionshöhe und -dauer sowie zu möglicher außerberuflicher Exposition (WHO, 1987; Rosner, 1987).

5.3.5 Teratogenität und Embryotoxizität

Im Tierversuch wurde eine embryo- und fetotoxische Wirkung von PCP eindeutig nachgewiesen (erhöhte Resorption der Feten, Entwicklungsverzögerung, Weichteilanomalien, Skelettanomalien). Als einzige Ausnahme von allen chronischen Tests wurden hier mit gereinigtem PCP stärkere Effekte erzielt als mit technischem PCP (Rosner, 1987; UBA, 1987).

Gereinigtes PCP, in Dosen von 5-50 mg/kg Körpergewicht und Tag oral in verschiedenen Intervallen während der 6.-15. Schwangerschaftstage verabreicht, verursacht eine statistisch signifikante Zunahme verspäteter Schädelverknöcherung bei Rattenembryos (IARC, 1979).

Larsen et al. (1975) beobachteten teratogene Veränderungen an Feten trächtiger Ratten, die eine einmalige, im Bereich der LD₅₀ liegende orale Gabe von 60 mg/kg Körpergewicht gereinigten PCP (über 99% rein) in Olivenöl erhielten.

5.3.6 Wirkung auf das Immunsystem

Einige Hinweise sprechen für eine Beeinträchtigung des menschlichen Immunsystems durch technisches PCP. Zober et al. (1981) ermittelten bei einigen Arbeitern einen Anstieg der Immunglobuline. In amerikanischen Studien fanden sich Hinweise auf eine Schwächung der Aktivität der T-Lymphozyten bei Einwirkung verschiedener Phenole und chlorierter Aromaten. An Mäusen wurde eine verminderte humorale Immunität inklusive einer in vitro-Aktivitätsverminderung der cytotoxischen Effektor-T-Zellen festgestellt. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Dioxin- und Furanfraktionen des technischen PCP für die immuntoxische Wirkung verantwortlich sind (BUA, 1986; Rosner, 1987).

6. Analytik

6.1 Analytik der technischen Produkte (PCP, PCP-Na)

Auf die komplexe Zusammensetzung der technischen Produkte wurde bereits eingegangen (siehe Kapitel 1.3). Jetzt soll im folgenden ein Überblick über die Analysemethoden der einzelnen Bestandteile gegeben werden.

6.1.1 Phenolische Verbindungen

6.1.1.1 Chlorphenole

Es wurden hochdruckflüssigkeitschromatographische (HPLC) und gaschromatographische (GC) Methoden beschrieben. Die HPLC, vorwiegend mit UV-Detektion bei 254 nm, eignet sich zur PCP- und Tetrachlorphenol-Bestimmung. Gaschromatographisch werden die Spurenanteile an Trichlorphenolen erfaßt. Eine reproduzierbare GC-Quantifizierung setzt eine Derivatisierung der Chlorphenole, z.B. die Acetylierung mit Acetanhydrid, voraus (BUA, 1986).

6.1.1.2 Andere höher chlorierte phenolische Verbindungen und Phenoxyphenole

PCP bzw. PCP-Na wird in Methanol bzw. Methanol-Wasser-Gemischen gelöst und durch Gradientenelution an "reversed-phase" Säulen getrennt. Die in der Literatur häufig beschriebene Trennung durch Gaschromatographie erwies sich nicht als vorteilhaft. Die Peakidentifizierung erfolgt mit "off-line" durchgeführter Massenspektrometrie. Da Referenzsubstanzen nicht verfügbar sind, muß die Massenabhängigkeit des UV-Signals bei 254 nm experimentell ermittelt werden (BUA, 1986).

6.1.2 Nichtphenolische Verbindungen (Verunreinigungen)

Eine Analyse auf diese Verbindungen setzt eine möglichst quantitative Entfernung der Chlorphenole voraus. Bei den meisten Analyseverfahren wird zunächst durch Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel (Hexan, Petrolether) aus alkalischer wäßriger Phase die Hauptmasse an Chlorphenolen entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt über Stufenelution an offenen Säulen. Hier wurden Adsorptionsmaterialien, Elutionsmittel und Probenlösungsmittel variiert. Unabhängig von den einzelnen Varianten werden letztendlich zwei Fraktionen erhalten (BUA, 1986):

- eine Hexan-Fraktion mit Chlorbenzolen, PCB, PCT und polychlorierten Diphenylthern
- eine Hexan/Methylenchlorid-Fraktion mit PCDD und PCDF.

6.1.2.1 Chlorbenzole, PCB und polychlorierte Diphenylether (PCDPE)

Die in der Hexanfraktion enthaltenen Verbindungen können nach Einengung direkt gaschromatographisch bestimmt werden. Zur Detektion werden ECD oder Massenspektrometrie verwendet. Eine ECD-Detektion setzt unbedingt den Einsatz einer ca. 50 m langen Kapillarsäule voraus, da PCBs und Diphenylether auf gepackten Säulen nur schwer zu unterscheiden sind (BUA, 1986).

6.1.2.2 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane

Auf eine Beschreibung der komplizierten Analytik dieser Fraktion soll an dieser Stelle verzichtet werden.

6.2 Nachweis in Umweltmatrizes

6.2.1 Probenvorbereitung

Grundsätzlich kann PCP aus angesäuerten Suspensionen beim Siedepunkt des Wassers abdestilliert werden. Diese Methode wird von verschiedenen Autoren für Cellulosematerialien, Teerpappe, Klebstoffe, landwirtschaftliche Artikel, Blut, Gewebe und Wasser empfohlen (Gebefügi und Parlar, 1978). Narang et al. (1983) beschreiben das Verfahren für Boden.

Bei den meisten heute verwendeten Methoden wird die Probe angesäuert, um das PCP in die nicht-dissoziierte Form zu überführen, mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert und teil-weise weiter aufgereinigt (Crosby, 1981).

Für viele Zwecke und Materialien ist eine vorgeschaltete Extraktion mit verdünnter NaOH-Lösung (nicht geeignet für ölhaltiges Material), anschließendes Ansäuern und Wasserdampfdestillation zu bevorzugen (Gebefügi und Parlar, 1978).

Eine günstige Methode zur Bestimmung von PCP aus verschiedenen Umweltproben beschreiben Khairy und Müller-Wegener (1985).

6.2.2 Nachweis

Zum Nachweis von PCP fand eine Vielzahl analytischer Verfahren Verwendung. Zu nennen wären hier kolorimetrische Methoden, Ultraviolett- und Infrarotabsorptionsspektroskopie sowie Papier-, Dünnschicht-, Hochdruckflüssigkeits- und Gaschromatographie (Rappe, 1980).

Die heute an häufigsten angewandte Technik zum Nachweis von PCP in Umweltmatrizes ist die gaschromatographische Trennung von störenden Begleitsubstanzen in Verbindung mit einem geeigneten Detektor. Zur Vermeidung von Peak-Tailing wird die Substanz in den meisten Fällen derivatisiert und zwar entweder zu Silylethern, zum Acetat oder zum Methylether. Mit entsprechender stationärer Phase ist eine gute Trennung aber auch ohne Derivatisierung möglich. Zur Detektion bietet sich beim PCP der halogenspezifische ECD an, einige Arbeiten beschreiben aber auch den Nachweis mit FID oder MS (Rippen, 1995).

Bei einer Bestimmung mit HPLC entfällt die Derivatisierung. Aus Wasserproben kann PCP nach vorheriger Filtration ohne weitere Aufarbeitung direkt mittels HPLC gemessen werden (Hutzinger et al., 1988). Die Nachweisgrenze liegt bei der HPLC (UV-Detektion) allerdings viel höher als bei den GC/ECD-Methoden (Rippen, 1995).

Eine neue Methode zur Bestimmung von PCP bis zu einer Nachweisgrenze von 25 ppb stellt der Immunassay dar. Diese Bestimmung kann direkt im Anschluß an konventionelle Extraktionsmethoden durchgeführt werden und ermöglicht eine kostengünstige Analyse großer Probenzahlen (Krieger, 1987).

Allgemein liegen, in Abhängigkeit von der Probe und deren Aufbereitung, die Nachweisgrenzen für PCP in Luft bei etwa $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und in Wasser bei etwa $0,01 \mu\text{g}/\text{l}$ (Crosby, 1981).

6.2.3 Übersicht

Tabelle 24 stellt die Analytik von PCP aus verschiedenen Umweltproben zusammenfassend dar.

Matrix	Proben- vorber	Metho- de	Detektion	Säule und Trennbedingungen (GC, HPLC, TLC) Derivat spez. Hinweise zur Methodik	Nachweis- gränze
Allgemeine Analytik	-	GC	FID	15% Dexsil Derivat Trimethylsilylether (BSA)	n b
	-	HPLC	CECD	Vydac 201 TP (RP) mob Phase Methanol/Wasser (80/20)	n b
	-	HPLC	UV ₂₅₄	Hypersil ODS mob Phase Methanol/KH ₂ PO ₄ -Lösung (Gradient)	n b
	-	TLC	Kolorimetrie	a) Kieselgel F-254. b) Al ₂ O ₃ F-254. mob Phasen a) Benzol, b) Diisopropylether, c) Ethanol; verschiedene Anlaufverfahren werden beschrieben	50 ng abs
Biologisches Material					
Gewebe (Fisch)	D	a) GPC b) GC	UV ₂₅₄ FID, MS	Bio-Rads SX 2 mob Phase Dichlormethan OV-101; keine Derivatisierung	n b
Blut, Gewebe (Fisch)	E	a) TLC b) GC	Radioakt. MS	Kieselgel UV 254 nm; mob. Phase: Dichlormethan 3% OV-1; Derivat: Methylether (CH ₂ /K ₂ CO ₃) (ohne Derivatisierung möglich, aber Tailing)	< 200 ppb
Leber, Fettsäure, Exkremente (Ratte)	F	GC	ECD	4% SE-30	< 1000 ng abs./Tier
Leber (Rind)	-	TLC	Enzymat.	Kieselgel G mit 13% CaSO ₄ (10-40 µm); mob. Phase: Cyclohexan/Aceton (10:4); Nachweis aufgrund Hemmung enzymatischer Prozesse	10-3000 ng abs.
Urin, Serum, Blut (Mensch)	G	GC	ECD (³ H, ⁶³ Ni)	3% Diethylenglykol-Succinat + 2% H ₃ PO ₄ ; keine Derivatisierung	0,1-0,02 ng abs. (< 4 ppb)
Plasma, Urin, Gewebe (Ratte)	H, I	GC	ECD	Säule n. b.; Derivat: Methylether (Diazomethan) bzw. Ethylether (Diazooethan)	20 ppb
Plasma, Urin (Mensch)	I	GC	ECD	1% XF-1150; Derivat: Methylether (Diazomethan)	10 ppb
Urin (Ratte, Mensch)	J	GC	ECD	a) 4% SE-30 + 6% OV-210. b) 1,5% OV-17 + 1,95% OF-1. c) 5% OV-210. d) 3% OV-1 e) Diethylenglykol-Succinat (ohne Derivatisierung) Derivat: Methylether (Diazomethan); Identifizierung mit GC/MS	< 1 ppb
Urin	I	GC	ECD	1% DEGS (H ₃ PO ₄)	10 ppb
Gewebe, Serum	U	HPLC	UV ₂₅₄	Hypersil (5 µm); mob. Phase: Methanol	1 ppb
Milch (Rind)	L	GC	ECD	0,5% Silar 10C; Derivat: Methylether (Diazomethan)	10-15 ppb
	J	GC	ECD	10% DC-200; Derivat: Acetal (Essigsäureanhydrid)	5 ppb
Gewebe (Fisch, Muschel, Plankton etc.)	O	GC	ECD	Kapillarsäule (30 m) mit SE-30 derivatisiert mit Diazooethan	< 1 ppb
Bakterienkulturen	R	GC	ECD	3% OV-101 u. a. Derivat: Acetal	n b
Gewebe (Fisch)	H	GC	ECD	3% SP-2100 und 10% SP-1000 Derivatisierung mit Diazomethan	10 ppb
Gewebe (Pflanze, Tier)	S	GC	ECD	Kapillarsäule (75 m); mit 3% OV-101 Derivatisierung mit Essigsäureanhydrid	20 abs
Urin	W	HPLC	EC (+ 1,1 V)	Zorbax C 8; mob. Phase: Phosphatpuffer/ Acetonitril	< 30 ng abs

Tabelle 24a: Bestimmungsmethoden und Probenvorbereitung (Rippen, 1988)

Matrix	Proben- vorbereit.	Metho- de	Detektion	Säule und Trennbedingungen (GC, HPLC, TLC); Derivat: spez. Hinweise zur Methodik	Nachweis- grenze
Wasser					
Flußwasser	A	Photo- metrie	Absorption (324,7 nm)	keine Interferenz von Mono-Cl-Phenolen bis zu 100-fachem Überschuß, keine Derivati- sierung, daher geringe Spezifität	10 ppb
wäßrige Lö- sung	Direkt- inj. [110]	GC	FID	SP-1240 DA (desaktivierter Polyester)	ppm-Ber- reich
Flußwasser Abwasser	B	GC	ECD	7% OF-1, Derivat: Methylether (Diazome- than); Identifizierung mit GC/MS	0,04 ppb
Oberflächen- wasser	C	GC	a) FID b) MS	a) 15% Apiezon L b) 10% Carbowax 20 M + 2% H ₃ PO ₄	n.b.
natürl. Was- ser, Abwasser	J	GC	ECD	a) 11% OV-17 + OF1, behandelt mit Dime- thylchlorisilan (DMCS) b) 3,6% OV-101 + 5,5% OV-210 behandelt mit DMCS c) 3% OV-225; Derivat: Acetal (Essigsäureanhydrid)	0,01 ppb
Flußwasser	C	GC	MS	Säule n.b.; Derivat: Methylether (BF ₃ /Me- thanol)	0,01 ppb
Wasser, Ab- wasser	T	GC	ECD	Kapillarsäule (25 m) mit SE-30; Derivati- sierung mit Essigsäureanhydrid	< 0,1 ppb
wäßrige Lö- sungen	n.b.	Photo- metrie	Absorption (492 nm)	Kupplung mit a) 4-Aminoantipyrin und b) 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon (MBTH)	< 100 ppm
wäßrige Lö- sungen	K	TLC	Kolorimetrie	Al ₂ O ₃ /G; mob. Phase: a) Benzol, b) 1N NaOH/Aceton (8:94); Anfärben mit AgNO ₃ / 2-Phenoxyethanol	0,5 ppb
Flußwasser	B	Photo- metrie	Absorption	Sicherung mit UV-Spektrum, IR und GC	< 40 ppb
Abwasser	Direkt- inj.	HPLC	UV ₂₅₄	RP 18; mob. Phase: n.b. (Gradient)	< 1000 ppb
Abwasser	A	HPLC	UV ₂₅₄	Silicagel (10 µm); mob. Phase: Cyclohexan/ Essigsäure u.a.	10 ppb
Wasser	V	HPLC	UV ₂₁₅	S 5 CN; mob. Phase: Methanol/Petrolether	0,02 ppb
Flußwasser	H	GC	ECD	5% SE-30; Derivatisierung mit Essigsäu- reanhydrid und Pyridin	2 ppb
Oberflächen- wasser	J	GC	ECD	Kapillarsäule (35 m) mit SE-30, Derivat: Ace- tal	0,01 ppb
Luft					
Aerosol	H	GC	ECD	Säule n.b.; Derivat: Methylether (Diazome- than)	20 ppb
Luft	M	HPLC		µ-Bondapak C ₁₈ ; mob. Phase: Methanol/ Wasser	0,2 mg m ⁻³
Sonstiges					
Textilien	G	GC	ECD (³ H, ⁶³ Ni)	3% Diethylenglykol-Succinat + 2% H ₃ PO ₄ ; keine Derivatisierung	0,1–0,02 ng abs (< 4 ppb)
Feststoffgem- ische	M	a) TLC	UV	Kieselgel; mob. Phase: Hexan/Benzol (9:1) und Hexan (zweidimensional, Trennung von p,p'-DDT); Derivat: Acetal	n.b.
		b) GC	ECD (³ H)	5% OF-1; Derivat: Acetal	< 20 ng abs
Sagespäne	N	TLC	Farbreak- tion (qual.)	Aceton/Hexan u.a. als Chlorant	2 µg/g
Holz	O	GC	FID	DEGS	n.b.
Holz	P	HPLC	UV ₂₃₀	Spherisorb ODS; mob. Phase: Wasser/Ace- ton/Trifluoressigsäure	0,1 µg cm ⁻²

Tabelle 24b: Bestimmungsmethoden und Probenvorbereitung (Rippen, 1988)

Probenvorbereitung		M	Luft:
A	Flußwasser:		Luft durch ein Cellulose-Membranfilter und durch eine Gaswaschflasche mit Ethylenglykol pumpen. Nach der Probenahme Filter ins Ethylenglykol bringen. Vor der Analyse Ethylenglykol mit Methanol verdünnen.
B	Flußwasser, Abwasser:		Extraktion mit Essigsäure/Methanol, Umwandlung zu Chloranilin in warmer Salpetersäure. Sprühreagenz: Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan in Citronensäure
C	Oberflächenwässer:	N	Sägespäne:
D	Fischgewebe:	O	Holz:
E	Fisch (Blut, Gewebe):	P	Holz:
F	Ratten (Leber, Fettgewebe, Extremitäten):	Q	Gewebe (Meerestiere):
G	Urin, Serum, Blut:	R	Bakterienkulturen:
H	Gewebe, Urin, Wasser:	S	Gewebe (Pflanze, Tier):
I	Plasma:	T	Wasser, Abwasser:
J	Natürliches Wasser, Abwasser:	U	Gewebe, Serum, Fett:
K	Wäßrige Lösungen:	V	Wasser:
L	Milch:	W	Urin:

Fortsetzung Tabelle 24

7. Abiotischer Abbau

Der abiotische Abbau lässt sich in drei Teilbereiche unterteilen, die Hydrolyse, den Photoabbau und die thermische Zersetzung.

7.1 Hydrolyse

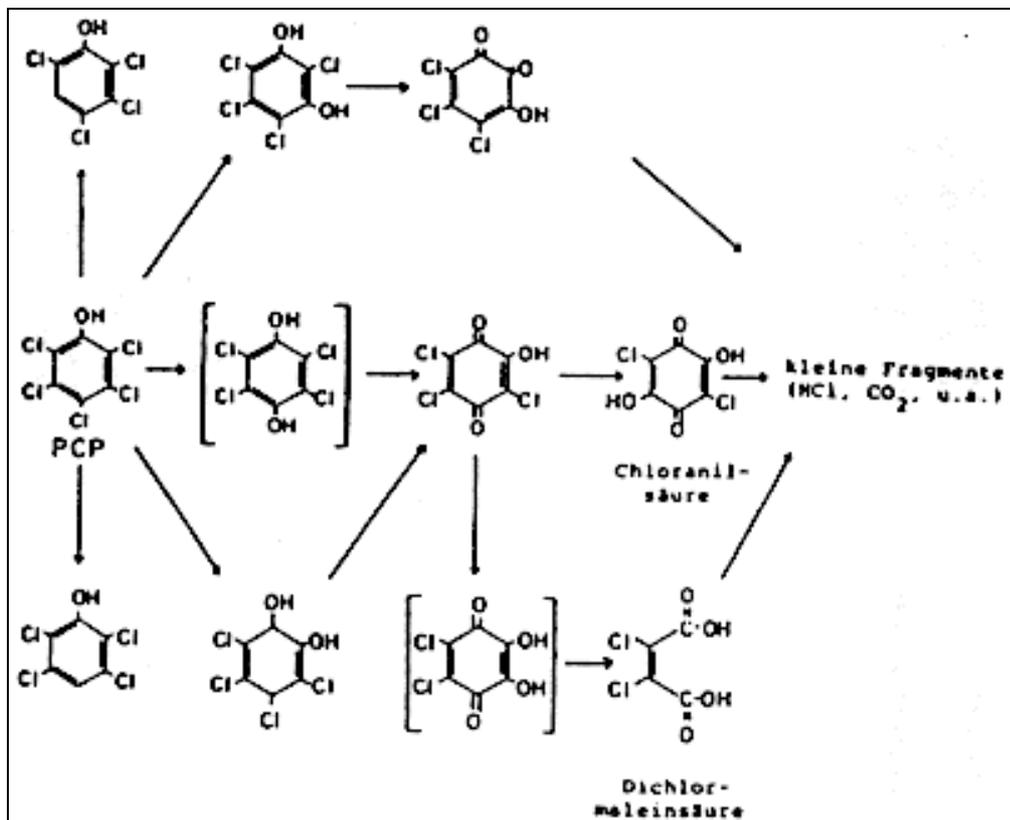
PCP ist stabil gegenüber Hydrolyse, auch bei unterschiedlichen pH-Werten (pH 3-9) (Korte und Greim, 1981; Lahaniatis, 1983; Gebefügi et al., 1987).

7.2 Photolyse

PCP kann unter Absorption von Lichtenergie eine Reihe von Reaktionen unter sehr milden Bedingungen eingehen. Die UV-Absorption ist pH-abhängig. PCP zeigt ein Absorptionsmaximum bei 303 nm ($\epsilon = 2900$). Bei alkalischem pH (>10) liegen die Absorptionsmaxima des Pentachlorphenolatanions bei 248 nm ($\epsilon = 10700$) und 323 nm ($\epsilon = 5300$), wohingegen bei pH 7,3, dem pH vieler natürlicher Gewässer, der langwellige Wert bei 320 nm ($\epsilon = 4150$) liegt (Crosby, 1981).

Modellgewässer:

PCP wird in Wasser wie auch in organischen Lösungsmitteln photolytisch abgebaut. Die photolytische Zersetzung in Wasser verläuft nach Wong und Crosby (1978) wie folgt:



Dabei treten drei Typen von Abbauprodukten auf:

- niedriger chlorierte Phenole, hauptsächlich 2,3,4,6- und 2,3,5,6-Tetrachlorphenol zusammen mit Trichlorphenolen
- chlorierte Dihydroxybenzole, vorwiegend Tetrachlorresorcin und Tetrachlorcatechin
- nicht-aromatische Fragmente, vor allem Dichlormaleinsäure.

Dieser Abbau führt über die entsprechenden Chinone und Hydrochinone sowie über Dichlormaleinsäure zu CO_2 und HCl .

Wong und Crosby (1978) stellten fest, daß die Photolyse von PCP in wäßriger Lösung bei pH 7,3 wesentlich schneller abläuft als bei pH 3,3. Bei pH 7,3 wird eine 100 ppm Lösung vom natürlichen Sonnenlicht bereits nach fünf bis sieben Tagen quantitativ abgebaut, bei pH 3,3 dauert der Abbau erheblich länger. Unter simuliertem Sonnenlicht (UV-Anteil) im Labor war bei pH 7,3 und 26 °C bereits nach ca. 20 Stunden vollständiger PCP-Abbau erreicht ($t_{1/2} = 3,5$ h); bei pH 3,3 betrug die Halbwertszeit ca. 100 h.

Noch wesentlich schneller verläuft die Photolyse in wäßrigen Suspensionen von Halbleitermaterialien des n-Typs wie ZnO und besonders TiO_2 . Im Sommersonnenlicht betrug die Halbwertszeit bei praktisch vollständiger Mineralisation lediglich 8 min (12 mg PCP und 2 g TiO_2 pro Liter, pH 3). Unter Laborbedingungen bei 45-50 °C wurden Halbwertszeiten von 20 Minuten bei pH 3 ($\lambda \geq 310$ nm) mit über 95%iger Mineralisierung gefunden (Barbeni et al., 1985).

Crosby und Wong (1976) bestrahlten eine wäßrige PCP-Na-Lösung. Sie fanden Spuren von Cl_8DD , wogegen 2,3,7,8- Cl_4DD nicht nachgewiesen werden konnte (Abbildung 8).

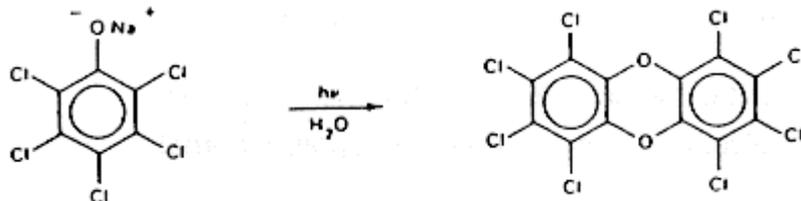


Abbildung 8: Bildung von Cl_8DD bei der Bestrahlung einer PCP-Na-Lösung (Choudhry et al., 1986)

Pignatello et al. (1983) führten Untersuchungen zur Photolyserate von PCP in künstlichen Süßwassergerinnen durch. Der photolytische Abbau war an der Wasseroberfläche am schnellsten und nahm mit zunehmender Tiefe stark ab. Es wurden 3 und 24 stündige Versuche unter natürlicher Sonnenbestrahlung durchgeführt. In Abhängigkeit von den Strahlungsbedingungen wurde PCP zu 5-28% photolytisch abgebaut.

Natürliche Gewässer:

In im Freiland angelegten Teichen werden im Frühsommer Halbwertszeiten von 2,0-4,7 Tagen gemessen (pH 7,3-10,3; 10-21 °C). Der Abbau erfolgte umso schneller, je klarer das Wasser war (Crossland und Wolff, 1985).

Der Photoabbau von PCP wurde bisher hauptsächlich oxidativ beschrieben. In natürlichen Gewässern scheinen jedoch reduktive Prozesse dann zu überwiegen, wenn ein saures, stark organisch belastetes Millieu in Gegenwart von organischen Protonendonatoren vorliegt. Wong und Crosby (1981) schlossen dies aus der Abwesenheit oxidierter Substanzen wie Dichlormaleinsäure und dem Nachweis reduzierter Produkte (WHO, 1987).

Vergleichende Beobachtungen des Photoabbaus von PCP in destilliertem Wasser und Wasser aus einem Ästuar ergaben, daß PCP in letzterem langsamer abgebaut wird. Dieser Effekt wurde auf eine Hemmung der PCP-Photolyse durch Chloridionen zurückgeführt (Hwang et al., 1986).

Insgesamt wird der Photoabbau von PCP als der Hauptabbauweg in natürlichen Gewässern (zumindest in Oberflächennähe) angesehen (Pignatello et al., 1983; BUA, 1986).

Boden:

Im adsorbierten Zustand bewirkt die bathochrome (Rot-) Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande im PCP-Spektrum (von 290 nach 310 nm) einen stärkeren photolytischen Abbau, als im nicht-adsorbierten Zustand. Bestrahlung von 80 mg PCP als Festkörper im O₂-Strom mit Licht der Wellenlänge oberhalb 290 nm bewirkte innerhalb von sieben Tagen eine ca. 14%ige Mineralisation des eingesetzten PCP zu HCl und CO₂; auf Kieselgel aufgetragen resultierte unter den gleichen Bedingungen ein Abbau von 88% (Korte et al., 1980; Gäb, 1981).

Parlar (1984) berichtet von einer PCP-Photomineralisationsrate von 41,4 (wobei nicht ersichtlich ist, ob es sich hierbei um eine %-Angabe handelt) innerhalb von drei Stunden bei Adsorption an Silicagel.

Ein photolytischer Beitrag zum Abbau des PCP in Böden wurde schon früh nachgewiesen (Kaufman, 1978; BUA, 1986). Es wurden zahlreiche chlorierte Zwischenprodukte identifiziert, neben Tetrachlorresorcin auch p-chinoide Verbindungen vom Typ der Chloranilsäure sowie chinoide, chlorierte und hydroxylierte Di- und Triphenylether. Diese Abbauprodukte erwiesen sich als stärker fungizid, aber schwächer phyto- und fischtoxisch als PCP (BUA, 1986).

7.3 Pyrolyse- und Verbrennungsverhalten

Beim Erhitzen von technischem PCP und PCP-Na auf 250 °C entstehen eine Reihe von PCDD (Tabelle 25). Ein Beiprodukt ist Hexachlorbenzol, das über die Dehydratation von zwei Pentachlorphenolmolekülen gebildet wird (NATO, 1988c).

	techn. PCP (mg/kg)	Techn. PCP-Na (mg/kg)
2,3,7,8-Cl ₄ DD	>1 mg/kg	>0,25 mg/kg
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	53	2,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	66	0,95
Summe aller Cl ₁₋₆ DD R	455	10,5
Cl ₇ DD	5200	65
Cl ₈ DD	15000	200

Tabelle 25: PCDD im Pyrolysat von PCP und PCP-Na (BUA, 1986)

Diese PCDD sind z.T. schon im Ausgangsprodukt enthalten gewesen, werden aber zum größten Teil während des pyrolytischen Prozesses, wahrscheinlich durch Dimerisation der Chlorphenole, durch Zyklisierung der Phenoxyphenole und durch Dechlorierung höher chlorierter PCDD gebildet (Abbildung 9) (BUA, 1986; Draper et al., 1988).

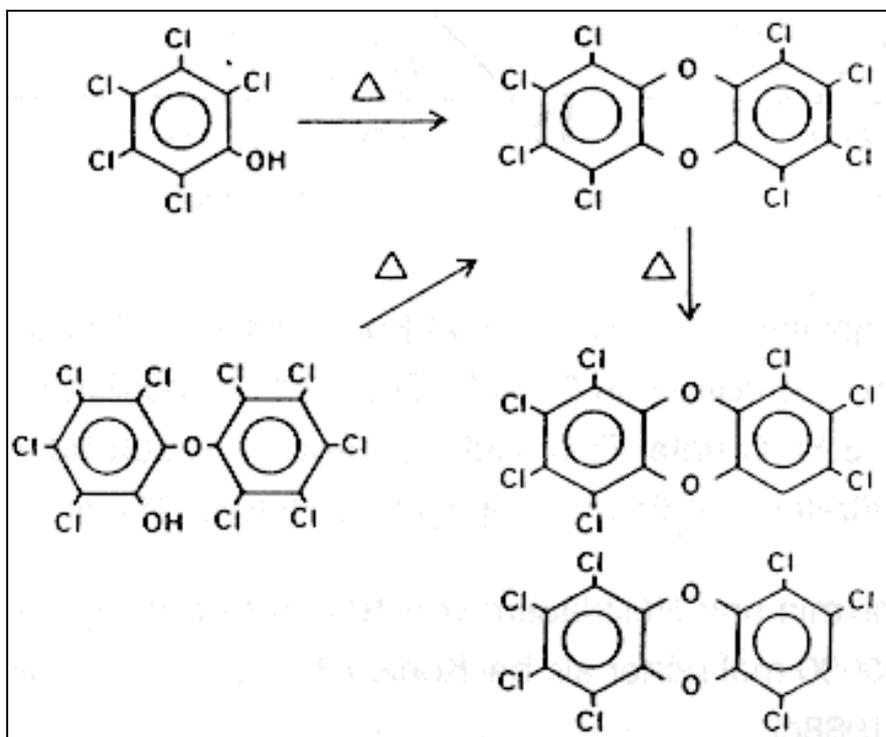


Abbildung 9: Entstehung von PCDD bei der Pyrolyse-Reaktion des technischen PCP (Draper et al., 1988)

Bei der Bildung von Dioxinen spielt die Temperatur eine große Rolle. Bei der Verbrennung von PCP bildet sich bei 150 °C Cl₂DD, bei 250 °C überwiegt das Isomer des Cl₂DD. Nach einem Anstieg von nur 50 °C kann man große Anteile von tetra-, penta- und hexachlorierten Dioxinen feststellen. Bei einer Temperatur von 340 °C sinken die Dioxinkonzentrationen auf einen Anteil von 25% im Gegensatz zu einer Temperatur von 300 °C (NATO, 1988c).

Mit Modellversuchen konnte gezeigt werden, daß in Flugaschen die Dioxinbildung aus PCP um bis zu 400000 mal höher liegt als aus Kohlenstoff. Es wurde eine Modellmischung aus Silicagel, aktivierter Holzkohle, CuCl₂ und PCP bei 300 °C in einem Durchflußreaktor bei vier Kombinationen von Erhitzungszeit und Luftdurchflußrate erhitzt (NATO, 1988c).

In Abbildung 10 ist die Menge der gebildeten Dioxine aus a) Kohlenstoff und b) PCP in einer Modellflugasche mit Gehalten von 2,1% CuCl₂, 2,3% C und Silicagel bei einer Temperatur von 300 °C unter Durchfluß von trockener Luft bei unterschiedlichen Luftdurchflußraten und Erwärmungsdauern dargestellt (NATO, 1988c).

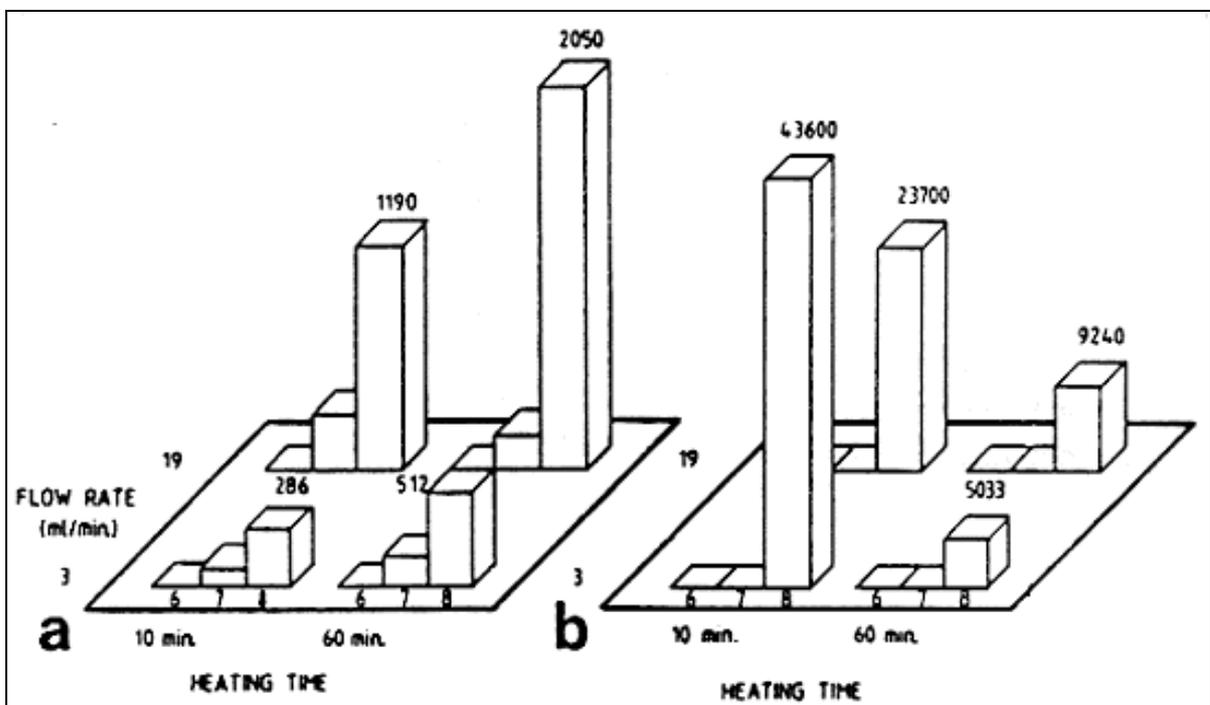


Abbildung 10: Menge der gebildeten Dioxine aus a) Kohlenstoff und b) PCP in einer Modellflugasche

Gehalte von 2,1% CuCl₂, 2,3% C und Silicagel bei einer Temperatur von 300 °C unter Durchfluß von trockener Luft bei unterschiedlichen Luftdurchflußraten und Erwärmungsdauern (NATO, 1988c)

Bei Durchflußraten von 3,2 ml/min und Heizdauern von 10 min sind die gebildeten Dioxinkonzentrationen aus PCP um 400000 mal höher als bei Kohlenstoff, bei 19 ml/min und 60 min nur noch um 10000 mal (NATO, 1988c).

8. Biologischer Abbau

Dieses Kapitel beschäftigt sich zunächst nur mit dem mikrobiellen und pflanzlichen PCP-Abbau unter "natürlichen" Bedingungen. Die Umwandlung von PCP in Kläranlagen und Deponien sowie die biologische Dekontamination von Böden und Wasser werden in Kapitel 12 behandelt.

8.1 Mikrobieller Abbau

Trotz seiner breiten Wirkung als Fungizid und Bakterizid kann PCP von einer Vielzahl von Mikroorganismen metabolisiert werden. Bakterien und Pilze sind dabei in der Lage, PCP zu cometabolisieren oder als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle zu verwenden (Rochkind et al., 1986, 1987).

Alexander (1985) gibt für alle Abbaustests zu bedenken, daß Versuche mit höheren Wirkstoffkonzentrationen, als unter natürlichen Verhältnissen vorkommend, zu falschen Ergebnissen führen können. Einige Substanzen zeigen ein lineares Abbau-Konzentrations-Verhalten. Andere werden dagegen erst ab einem gewissen Schwellenwert metabolisiert. Es kann daher sein, daß erst eine bestimmte Konzentration des Stoffes vorliegen muß, um beispielsweise das Wachstum der abbauenden Mikroorganismen zu fördern.

Aufgrund der enormen Vielzahl von Mikroorganismen konnten zahlreiche Abbauprodukte des PCP nachgewiesen werden. Die Hauptabbaureaktionen von PCP und PCP-Na sind (Ide et al., 1972; Kuwatsuka und Igarashi, 1975; Arsenault, 1976; Kaufman, 1978; Murthy et al., 1979; Baker und Mayfield, 1980; Suzuki, 1983a):

- a) Methylierung zu PCP-Methylether (Pentachloranisol)
- b) Acetylierung der Hydroxylgruppe (Bildung von PCP-Acetat)
- c) reduktive Dechlorierung zu Tetrachlorphenolen
- d) Hydroxylierung zu Tetrachlorhydrochinon.

Die Metaboliten dieser ersten Stufe werden durch Spaltung des aromatischen Ringes weiter zu chlorierten, aliphatischen Verbindungen abgebaut.

Die metabolischen Stufen des mikrobiellen Abbauprozesses von PCP sind in Abbildung 11 schematisch, die Metaboliten in Tabelle 26 tabellarisch zusammengefaßt.

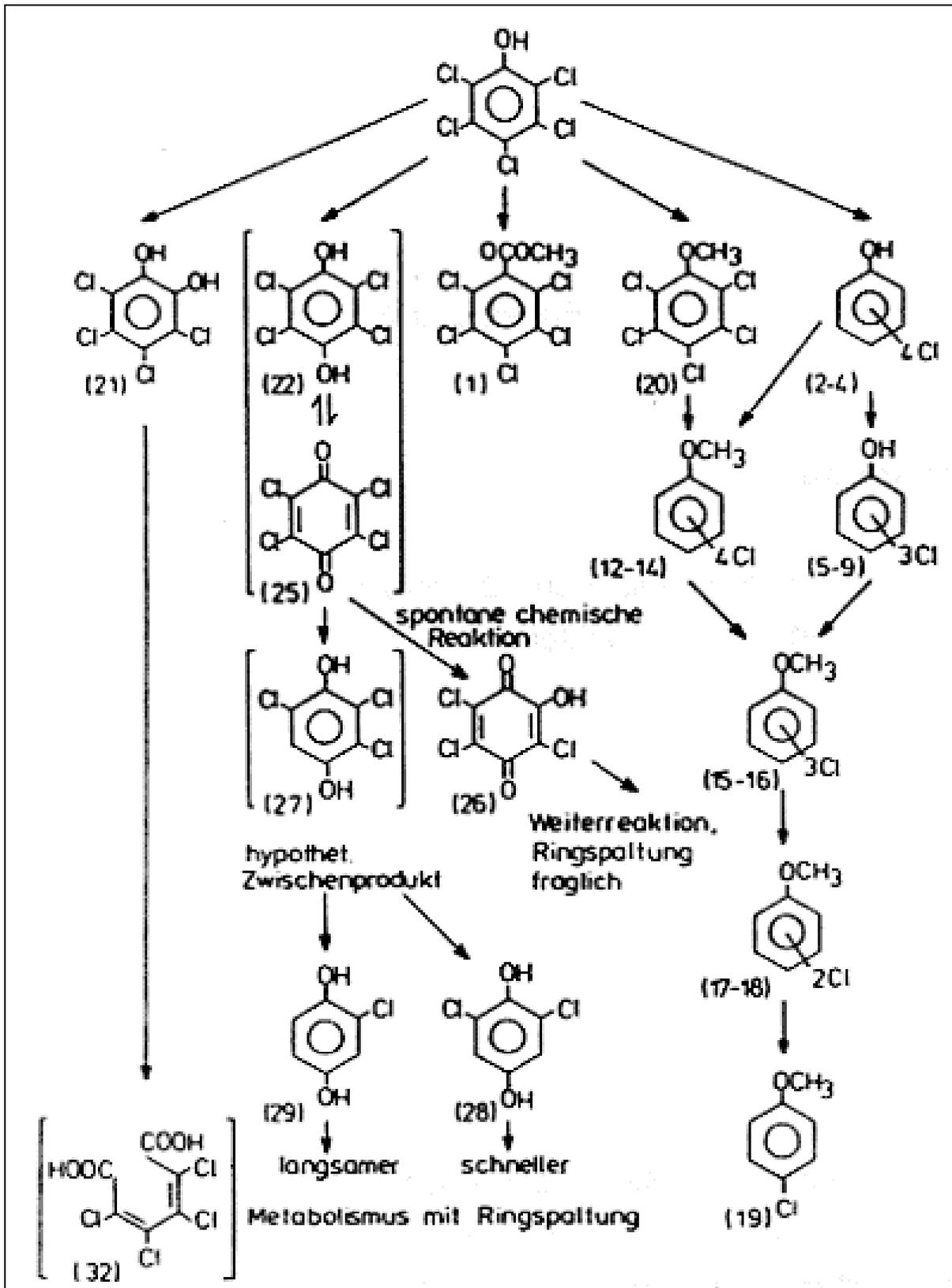


Abbildung 11: Metabolische Stufen des mikrobiellen Abbauprozesses von PCP

(Zahlen beziehen sich auf die Substanzen in Tabelle 26) (BUA, 1986)

Substanz	Referenz	Substanz	Referenz
(1) Pentachlorphenol-acetat	Rott et al., 1979	(19) 3-Chloranisol	Ide et al., 1972
(2) 2,3,4,5-Tetrachlorphenol	Ide et al., 1972	(20) Pentachloranisol	Cserjesi & Johnson, 1972
(3) 2,3,5,6-Tetrachlorphenol	Kuwatsuka & Igarashi, 1975		Ide et al., 1972
(4) 2,3,4,6-Tetrachlorphenol	Ide et al., 1972		Kuwatsuka & Igarashi, 1975
(5) 2,4,5-Trichlorphenol	Kuwatsuka & Igarashi, 1975	(21) Tetrachlorcatechin (diacetat)	Rott et al., 1979
(6) 2,3,6-Trichlorphenol	Ide et al., 1972		Suzuki, 1977
(7) 2,3,4-Trichlorphenol	Kuwatsuka & Igarashi, 1975	(22) Tetrachlorhydrochinon	Rott et al., 1979
(8) 2,3,5-Trichlorphenol	Kuwatsuka & Igarashi, 1975	(23) Tetrachlorresorcin (diacetat)	Suzuki, 1977
(9) 2,4,6-Trichlorphenol	Ide et al., 1972	(24) Tetrachlorhydrochinon-dimethylester (diacetat)	Rott et al., 1979
(10) 3,4-Dichlorphenol	Kuwatsuka & Igarashi, 1975		Rott et al., 1979
(11) 3,5-Dichlorphenol	Ide et al., 1972	(25) Tetrachlorbenzochinon	Reiner et al., 1978
(12) 2,3,4,5-Tetrachloranisol	Kuwatsuka & Igarashi, 1975	(26) Trichlorhydroxybenzochinon	Reiner et al., 1978
(13) 2,3,5,6-Tetrachloranisol	Ide et al., 1972	(27) 2,3,6-Trichlorhydrochinon	Reiner et al., 1978
(14) 2,3,4,6-Tetrachloranisol	Rott et al., 1979	(28) 2,6-Dichlorhydrochinon	Reiner et al., 1978
(15) 2,3,5-Trichloranisol	Ide et al., 1972	(29) 2-Chlorhydrochinon	Reiner et al., 1978
(16) 2,4,5-Trichloranisol	Kuwatsuka & Igarashi, 1975	(30) CO ₂	Chu & Kirsch, 1972
(17) 3,4-Dichloranisol	Ide et al., 1972	(31) Cl ₂	Kirsch & Etzel, 1973
(18) 3,5-Dichloranisol	Ide et al., 1972		Suzuki, 1977
		(32) Tetrachlormuconsäure	Matanabe, 1973
		(33) 0-Hydroxytrichlormuconsäure	Suzuki, 1977
			Lyr, 1963
			Lyr, 1963

Tabelle 26: Metabolite des mikrobiellen Abbaus von PCP (BUA, 1986)

8.1.1 Abbau im Wasser

Eine Reihe PCP und PCP-Na-abbauender Mikroorganismen wurde aus PCP-kontaminierter Erde isoliert und in wäßriger Nährlösung semikontinuierlich bis zu sieben Monate an Phenol und PCP adaptiert; es resultierte eine Mikrobenpopulation, die PCP abbauen konnte, am stärksten in ihrer Ruhephase. In einem Einzelversuch wurden während der Adaptation pro 24 Stunden PCP-Abbauraten von ca. 10% am 1. Tag, 30% am 10. Tag, 40% am 20. Tag und 70% am 25. Tag erzielt. Hohe Populationsdichte führte, evtl. durch O₂-Mangel (siehe unten), ebenso wie Zugabe von gut abbaubarem Substrat zu vermindertem PCP-Abbau. Zwischen dem 25. und 42. Tag blieb die Abbaurrate unverändert; anschließend nahm das Abbauvermögen progressiv ab und nach 57 Tagen hörte der Abbau auf. Diese Abnahme könnte durch Akkumulation und toxische Wirkung von PCP und seinen Metaboliten verursacht sein (Kirsch und Etzel, 1973). Aus der adaptierten Population wurde ein Bakterium isoliert, welches PCP als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle verwerten konnte (Chu und Kirsch, 1972).

Liu et al. (1981) untersuchten den Einfluß des Sauerstoffgehalts auf den PCP-Abbau. Sie errechneten PCP-Halbwertszeiten in aeroben bzw. anaeroben Fermentern von 0,33 bzw. 192 Tagen. Diese Halbwertszeiten lagen weit unter den von Boyle et al. (1980) beobachteten (siehe unten); letztere untersuchten natürliches Wasser aus Seen, wogegen Liu et al. (1981) akklimatisierte Kulturen verwendeten. Dies zeigt wie wichtig vorherige Adaptation der Mikroorganismen für ihre Abbaufähigkeit ist.

Pignatello et al. (1983) fanden, daß die aquatische Mikroflora an PCP adaptiert und damit zum wichtigsten Faktor bei der Reinigung kontaminierter Oberflächenwasser werden kann, insbesondere in tieferen Gewässern, in denen der Photoabbau begrenzt ist.

Die Isolierung einer PCP abbauenden *Pseudomonas*-Art, die auf PCP wächst und alle fünf Chloratome freisetzt, wurde beschrieben (Watanabe, 1973b). Die *Pseudomonas* metabolisieren PCP zu Tetrachlorcatechol und Tetrachlorhydrochinon und bauen diese anschließend bis zur Mineralisierung ab (Suzuki, 1977). Aus Holzschutzmittelabwässern isolierte Bakterienkulturen zeigten dieselben Abbauvorgänge (Reiner et al., 1978).

Verschiedene Pilzarten können PCP auch in behandeltem Holz oder daraus ausgetretener wäßriger Flüssigkeit zersetzen und langsam die Chloratome freisetzen. Die Metabolisierung von PCP tritt durch die Einwirkung der Pilzenzyme Laccase, Tyroxinase und Peroxidase ein. Unter anderem können drei *Trichoderma*-Stämme PCP abbauen. *Trichoderma virgatum* fördert die Methylierung von PCP zu Pentachloranisol (Reiner et al., 1978; BUA, 1986).

Weitere Pilzarten können die Methylierung von Tetrachlorphenol zu Tetrachloranisol bewirken. Tetrachlorhydrochinon und dessen Methyletherderivat wurden als Abbauprodukte nach Einwirkung von Aspergillen auf PCP identifiziert (BUA, 1986).

Im folgenden seien einige Daten zur Persistenz von PCP in Wasser gegeben:

CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf für Abbau)	0,54 g O ₂ /g PCP (Rippen, 1995)
TOC (Gehalt an organischem Kohlenstoff)	27,05 % (Rippen, 1995)

Abbau in Oberflächen- wasser	mit Boden-Inokulum:	>72 d (Verschueren, 1977/83)
	aerob ohne Schlamm:	$t_{1/2} = 19$ d (Boyle et al., 1980)
	aerob mit Schlamm:	$t_{1/2} = 14$ d (Boyle et al., 1980)
	anaerob ohne Schlamm:	$t_{1/2} = 80$ d (Boyle et al., 1980)
	anaerob mit Schlamm:	$t_{1/2} = 13$ d (Boyle et al., 1980)

Abbildung 12 zeigt die von Boyle et al. (1980) gewonnenen Ergebnisse.

Lee et al. (1984) untersuchten Grundwasserproben aus dem Bereich einer Sondermülldeponie für Holzbehandlungsmittel auf ihre Fähigkeit PCP mikrobiell abzubauen. In ihrem Versuch versetzten sie zwei Grundwasserproben mit ca. 0,1 mg PCP/l. Über den Gehalt von PCP vor der Zugabe wurden keine quantitativen Angaben gemacht. Zu jeder Probe wurde eine Kontrollprobe autoklaviert und mit Quecksilberchlorid versetzt, um Sterilität zu gewährleisten. Nach einem Monat Inkubation bei 23 °C wurden pro Woche folgende Abbauraten festgestellt:

	Probe 1	Probe 2
Nicht sterilisiert	15,2%	17,5%
Autoklaviert	11,3%	14,8%

Untersuchungen der Proben auf Mikroorganismen, die PCP als alleinige Kohlenstoffquelle verwenden könnten, verliefen negativ.

Kim und Maier (1987) beobachteten bei ihren Untersuchungen des PCP-Abbaus in Schüttelversuchen einen erhöhten Bioabbau von PCP durch adaptierte Mikroorganismen in Versuchen mit Sandzugabe. In den Versuchen ohne Sand war eine wesentlich längere Verzögerung für den PCP-Abbau festzustellen. Die Verzögerungszeit, die als typische Substrat-Hemmung erklärt wurde, verkürzte sich drastisch in Gegenwart von Sand. PCP wird nur unwesentlich an den Sand adsorbiert, dafür jedoch die Mikroorganismen und zwar umso stärker, je feiner der Sand ist. Es scheint, daß die Wechselwirkungen zwischen Mikroben und Sand die Zellen vor einer Substrat-Hemmung schützen.

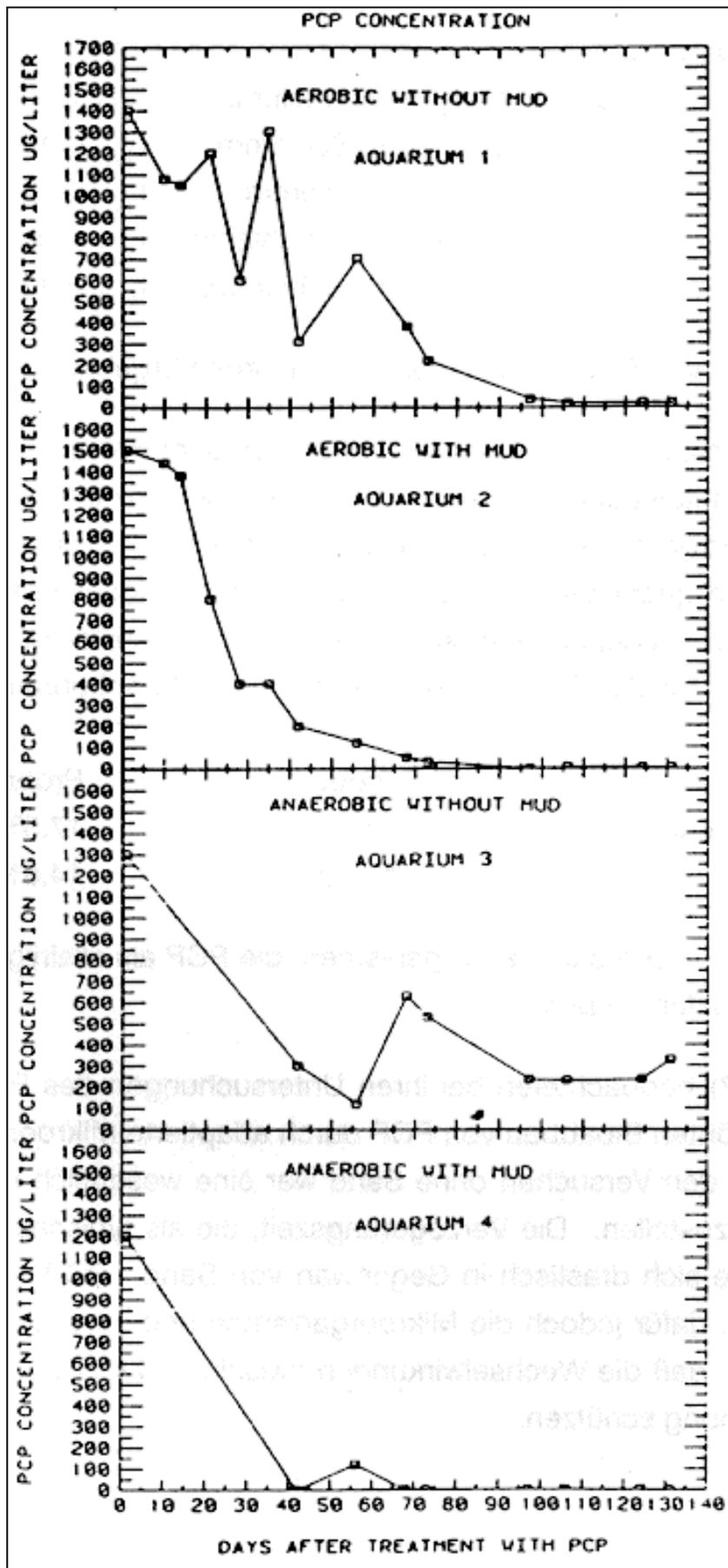


Abbildung 12: Verschwinden von PCP aus verschiedenen Aquarien (Boyle et al., 1980)

8.1.2 Abbau in Sedimenten

Naturgemäß entfällt der photochemische Abbau in Sedimenten; auch der mikrobielle Abbau scheint stark verzögert, aerob wirkungsvoller als anaerob zu sein und mit sinkendem pH < 8 abzunehmen. Neben Konjugaten und CO₂ sind als einzige Abbauprodukte meist nur verschiedene TeCP-Isomere nachweisbar (BUA, 1986).

In anaeroben Wattsedimenten des Jadebusens (Nordsee) wurden noch zwei Jahre nach Beendigung einer langjährigen PCP-Einleitung aus einer Papierfabrik Belastungen gemessen, die denen der ununterbrochen belasteten Wesermündung entsprachen. Neben freiem und konjugiertem PCP wurde 2,3,4,5-TeCP als Abbauprodukt in hohen Konzentrationen gefunden. Die Konzentrationsverhältnisse deuten darauf hin, daß unter den Bedingungen des Watts statt des freien primär das konjugierte PCP reduktiv dechloriert wird; das gebildete TrCP wird dann freigesetzt (BUA, 1986).

Laborversuche mit Sedimenten aus einem Fließchen des kanadischen Farmlandes ergaben unter aeroben Bedingungen nach 30 Tagen PCP-Eliminationen aus dem Überstand von 24-28% (0-20 °C, dunkel). Nach Sterilisation des Sediments ergab sich noch eine 12-18%ige Elimination, vermutlich adsorptionsbedingt. Im sedimentfrei gefiltertem Flußwasser wurde keine Elimination festgestellt (Baker et al., 1980).

Der mikrobielle Abbau von PCP wurde in Sedimenten des Mississippi-Ästuars, die bei einem Schiffsunglück mit über 11 t PCP verseucht worden waren, im Labor und vor Ort verfolgt (De Laune et al., 1983). Trotz Absaugens der kontaminierten Sedimente ca. zwei Wochen nach dem Unfall wurden nach 1 1/2 Jahren in der Nähe der Unfallstelle immer noch 1,6 mg PCP/kg Sediment (TS) nachgewiesen (Angaben über eine eventuelle Vorbelastung fehlen). Im Labor bauten die Sedimente bei hohem Redoxpotential (aerobe Bedingungen) PCP innerhalb von fünf Wochen maximal zu 70% bei pH 9 bzw. pH 5 nur noch zu 25% bzw. < 1% ab. Bei negativem Redoxpotential (anaerobe Bedingungen) fiel der Abbau bei pH 8 unter 10%. An oxidiertem Sediment war die Adsorption stärker und die Desorption schwächer als an reduziertem Sediment. Die Autoren folgerten, daß PCP bevorzugt an oxidierte Schwebstoffe und eine dünne Oberflächenschicht der Sedimente adsorbiert wird, wo es, je nach pH, zwar relativ gut abgebaut werden kann, aber auch zusammen mit seinen Abbauprodukten sehr mobil ist.

Verteilung und Abbau von PCP und TeCP wurden in Wasser, Sedimenten, höheren und niederen Lebewesen einer 87 km langen Bucht des Ontariosees (Kanada) untersucht (Fox und Joshi, 1984). Diese war durch einen punktuellen PCP-Zufluß im Oberlauf auf ihrer gesamten Länge mindestens 30 Jahre lang mit vermutlich ständig steigenden PCP-Konzentrationen belastet worden. Wahrscheinlich durch Adsorption an aufschwimmenden Feststoffen lag die PCP-Konzentration im ungefilterten Wasser eines ca. 60 µm dicken Oberflächenfilms durchschnittlich 13mal höher als in Wasser aus 50 cm Tiefe. In Querschnitten ca. 15 cm langer Bohrkerne aus den Sedimenten konnten Eintrag und Abbau von PCP bis zu ihrem Anbeginn zurückverfolgt werden. Das Verhältnis TrCP/PCP war in den Bohrkernen praktisch unabhängig von der Tiefe (dem Alter) der Querschnitte und entsprach etwa dem im darüber befindlichen Wasser aus 50 cm Tiefe. Während dieses Verhältnis im Oberlauf der Bucht nahe dem

der verwendeten Formulierung lag (0,1-0,2), nahm es zum Unterlauf hin zu (1,0) und lag im Oberflächenwasser stets deutlich über dem aus 50 cm Tiefe. Diese Ergebnisse deuten auf eine Photoreduktion des PCP im Wasser und auf die Persistenz der Chlor-Phenole nach ihrer Ablagerung im Sediment hin.

Ähnliche Schlüsse bzgl. Abbau im Wasser und Persistenz in den Sedimenten können aus den Untersuchungen eines anderen kontaminierten Ökosystems gezogen werden (Pierce und Viktor, 1978).

8.1.3 Abbau im Boden

Der Abbauprozess wird überwiegend von der Mikroflora des Bodens bestimmt und führt zu unterschiedlichen Metaboliten (vgl. Kapitel 5.1); neben den biologischen Vorgängen wirken in geringerem Maße auch chemische Prozesse mit.

Frühe Arbeiten über den mikrobiellen PCP-Abbau beschäftigen sich mit Pilzen, die gegen das Holzschutzmittel erhöhte Toleranzen zeigten (Kaufman, 1978).

Im Boden wird die fungizide und bakterizide Wirkung von PCP stark reduziert (BUA, 1986). Die herbizide Wirkung bleibt auf bewässerten Reisfeldern nur zwei bis drei Wochen erhalten (Watanabe, 1973a), obgleich PCP unter anderen Bedingungen sehr persistent sein kann (siehe unten) (Crosby, 1981).

Laboruntersuchungen zeigten, daß ^{14}C -markiertes PCP in Boden und Pflanzen von Reiskulturen über längere Zeit gespeichert werden kann (Weiss et al., 1982a,b). Im Boden wurden nach einer Vegetationsperiode ca. 0,5% der eingesetzten Radioaktivität als freies PCP, 0,6% als nicht spezifizierte PCP-Konjugate, 1,7% als freie Tetra- und Trichlorphenole, 0,3% als verschieden chlorierte Anisole, 4,7% als hochpolare, überwiegend nichthydrolysierbare Verbindungen und 28,6% als nichtextrahierbares Material gefunden. Letzteres war an verschiedene Bodenfraktionen chemisch gebunden. Da 12,9% der eingesetzten Radioaktivität in den Pflanzen und keine im Wasser gefunden wurde, haben sich über 50% des eingesetzten PCP (teilweise in CO_2 umgewandelt) vom Boden verflüchtigt. Nach zwei Vegetationsperioden war der relative Anteil des nichtextrahierbaren Materials angestiegen, die chemische Zusammensetzung des extrahierbaren Materials ähnelte dem nach der ersten Periode (Weiss et al., 1982b).

Kuwatsuka und Igarashi (1975) fanden in Laborversuchen, daß das Verschwinden von PCP durch hohen Humusgehalt, hohe Bodenfeuchtigkeit, Wasserüberstand und für die mikrobielle Aktivität optimale Temperaturen erhöht wurde, während die Natur der anorganischen Bodenbestandteile, die Ionenaustauschkapazität, die Bodentextur und der pH nur geringen bis keinen Einfluß ausübten. Sterilisation des Bodens bringt den Abbau zum Erliegen (Ide et al., 1972).

Unter anaeroben Bedingungen erfolgt der Abbau vorwiegend reduktiv dechlorierend zu Tetra- und Trichlorphenolen (Murthy et al., 1979). Bei 28-30 °C wurden Halbwertszeiten von zwei bis vier Wochen (Ide et al., 1972; Crosby, 1981) und 30 (Bereich: 10-70) Tagen (Kuwatsuka und Igarashi, 1975) gefunden.

Unter aeroben Bedingungen wird der Abbau über PC-Anisol begünstigt (Murthy et al., 1979); Halbwertszeiten von 50 (Bereich: 20-120) Tagen wurden gemessen (Kuwatsuka und Igarashi, 1975). Diese Untersuchungen wurden in Böden hohen Wassergehalts und nach mehrwöchiger Vorinkubation (ohne PCP) durchgeführt.

In einem relativ trockenen Lehmboden (16% H₂O, pH 7,1-7,3; keine weiteren Angaben zur Zusammensetzung) und nach nur einwöchiger Vorinkubation wurden dagegen bei 23 °C nach 160 Tagen unter aeroben Bedingungen 80%, unter anaeroben Bedingungen lediglich 7% Abbau gemessen (Baker und Mayfield, 1980). Vorangehende Sterilisation des Bodens ergab noch 20%- bzw. 5%-igen Abbau nach 160 Tagen, zurückgeführt auf Autoxidation und katalytische Reaktionen.

Watanabe (1978) konnte zeigen, daß jährlich mit PCP behandelte Feldböden mehr PCP-abbauende Mikroorganismen aufweisen als unbehandelte. Nach drei bis vierwöchiger Inkubation von vormals unbehandelten Böden konnte unter Zugabe von PCP die Zahl der zum PCP-Abbau befähigten Mikroben bis auf die Größenordnung der adaptierten Feldböden gesteigert werden.

Da die Toxizität des PCP mit sinkendem pH steigt, kann seine Persistenz mit niedrigem pH stark erhöht sein, wenn die Mikroflora des Bodens relativ einheitlich PCP-empfindlich ist. Verschiedene *Arthrobacter*-Stämme zeigten bei pH < 7,8 eine verlängerte Wachstumsverzögerungsphase und stellten unterhalb pH ≤ 7 ihr Wachstum und infolgedessen den PCP-Abbau im Boden ein (Stanlake und Finn, 1982).

Beim Abbau entstehende, niedriger chlorierte Phenole mit einem Chlorsubstituenten in m-Stellung zur OH-Gruppe sind insbesondere unter anaeroben Bedingungen sehr persistent (Ide et al., 1972; Baker und Mayfield, 1980).

In weiteren Arbeiten wird das vollständige Verschwinden des PCP aus Bodensuspensionen mit >72 Tagen (Verschueren, 1977/83), und die Persistenz auf behandelten Feldern mit 2 bis >14 Wochen (Kaufman, 1978) angegeben.

Drei PCP-abbauende *Pseudomonas*-Stämme wurden aus einem Boden isoliert und bei 50 µg/ml PCP-Ausgangskonzentration nach Bebrütung temperaturabhängig untersucht (Trevors, 1982). Bei 4 °C war eine Anlaufperiode von 40 Tagen notwendig und nach 100tägiger Einwirkung lagen die Eliminationsraten bei 11,9, 29,1 bzw. 51,7% für die drei *Pseudomonas*-Stämme. Bei 20 °C begann der Abbauvorgang innerhalb von vier Tagen und nach zwölf Tagen lag die Eliminationsrate bei 50-56%. Bei 0 °C konnte kein Abbau festgestellt werden.

In Tabelle 27 sind PCP-abbauende **Mikroorganismen** zusammengefaßt.

Mikroorganismus	Referenz
Bakterien	
<i>Pseudomonas sp.</i>	Watanabe, 1973b
<i>Ps. sp.</i>	Suzuki, 1983a,b
<i>Ps. fluorescens</i>	Rott et al., 1979
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Rott et al., 1979
<i>Alcaligenes eutrophus</i>	Rott et al., 1979
<i>Azotobacter chroococcum</i>	Rott et al., 1979
<i>A. vinnelandii</i>	Rott et al., 1979
<i>Flavobacterium aquatile</i>	Rott et al., 1979
<i>Fl. sp.</i>	Saber und Crawford, 1985
<i>Cytophaga johnsoniae</i>	Rott et al., 1979
<i>Arthrobacter globiformis</i>	Rott et al., 1979
<i>Corynebacterium aquaticum</i>	Rott et al., 1979
<i>Brevibacterium testaceum</i>	Rott et al., 1979
Arthrobacter Stamm ATCC 33790	Edgehill und Finn, 1983a,b
<i>Mycobacterium sp.</i>	Suzuki, 1983a,b
<i>Rhodococcus chlorophenolicus</i> PCP-I	Apajalahti und Salkinoja-Salonen, 1986
Bakterien Spezies KCB	Chu und Kirsch, 1972
Bakterien Spezies KC-3	Reiner et al., 1978
Bakterien-Mischkultur	Kirsch und Etzel, 1973; Etzel und Kirsch, 1974
Pilze	
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Bumpus und Aust, 1987

Tabelle 27: Zum PCP-Abbau befähigte Mikroorganismen

Pentachlorphenol kann ebenfalls durch die Weißfäulepilze *Pleurotus ostreatus* und *Trametes versicolor* abgebaut werden. Die PCP-Konzentration in kontaminierten Holz (90 ppm) konnte innerhalb von sechs Wochen um über 98 % durch diese Pilzart gesenkt werden. Weißfäulepilze bauen den aromatischen Teil des Holzes (Lignin) ab und führen mittelfristig den von Pflanzen festgelegten Kohlenstoff wieder dem Kreislauf zu. Es hat sich gezeigt, daß Bakterien beim Abbau von Lignin kaum beteiligt sind. Auch werden polychlorierte Dioxine und Furane von diesen Pilzen teilweise abgebaut. Diese Organismen haben ein hohes Abbaupotential, für aromatische Verbindungen, da sie eine außergewöhnliche und noch nicht endgültig geklärte Fähigkeit zur unspezifischen Aktivierung der Schadstoffe besitzen. Über radikalische Zwischenstufen wird die Eliminierung von Elektronen im Lignin/Schadstoffmolekül erreicht, was zu Seitenkettenbrüchen, Ringbrüchen und der Bildung aromatischer (phenolischer) Untereinheiten führt. Dadurch können die für die Organismen verfügbaren Bruchstücke interzellulär weiter abgebaut oder aber auch zu Polyphenoloxidasen polymerisiert werden (Zeddel et al., 1994).

8.2 Abbau in Pflanzen

Der Metabolismus von PCP in Pflanzen wurde bereits in Kapitel 5.1 beschrieben.

Auch Pflanzen sind in der Lage PCP abzubauen. Nach Applikation von ^{14}C -markiertem PCP auf den Boden, nahmen Reispflanzen ca. 3% der aufgegebenen Radioaktivität auf, von denen wiederum 50% extrahiert werden konnten, vor allem in Form von freiem PCP, 9% als nicht identifizierte Konjugate und ca. 1% als Tetrachlorphenol-Isomer (Haque et al., 1978).

Weiss et al. (1982a) untersuchten den Metabolismus von ^{14}C -PCP (23 kg/ha) in Reispflanzen. In den Wurzeln wurden nach einer Vegetationsperiode 0,14% der aufgetragenen Radioaktivität als freies PCP, 3,95% als nichtextrahierbares Material und 1,08% in Form verschiedener Metaboliten gefunden. Der Einfluß von Bodenmikroorganismen wurde nicht ausgeschlossen, aber die Autoren betrachteten den Nachweis von hydroxylierten und methoxylierten Benzolen als Zeugnis für den pflanzlichen Metabolismus, da diese Substanzen im Boden fehlen (Weiss et al., 1982a,b).

Sandermann et al. (1984) isolierten polare Konjugate aus Weizen- und Sojabohnen-Zellkulturen und zeigten, daß PCP kovalent in das Lignin eingebaut wird.

9. Verhalten in der ungesättigten Zone

In diesem Kapitel soll vornehmlich auf das Transportverhalten von PCP in der ungesättigten Bodenzone eingegangen werden. Mögliche Abbauprozesse (biologisch und abiotisch) entnehme man den Kapiteln 7, 8 und 12.

9.1 Vorkommen in Bodenproben

Insbesondere in der Umgebung von Säge- und Holzbehandlungswerken können Böden stark mit PCP, anderen chlorierten Phenolen und ihren Begleitstoffen kontaminiert sein (Humppi et al., 1984; Valo et al., 1984; Valo und Salkinoja-Salonen, 1986; Kitunen et al., 1985, 1987). Aber auch in der Nähe von PCP-Produktions- und Verarbeitungsanlagen, sowie im Bereich von Mülldeponien sind erhöhte PCP-Bodenkonzentrationen gefunden worden (BfU, 1983; Lee et al., 1984; Crawford und Mohn, 1985; Hecht, 1986; Altlastenhandbuch, 1988; Tabarasan, 1988).

Tabelle 28 gibt einen knappen Überblick über in Bodenproben gefundene PCP-Konzentrationen.

Ort	Jahr	Konzentration	Zitat
Rheinfelden (CH), 0,3-3 km vom PCP-Hersteller	1982/83		
Bodentiefe 0-10 cm		25-140 µg/kg TS	
Bodentiefe 20-30 cm		33-184 µg/kg TS	BfU, 1983
Schöftland (CH), 35 km vom PCP-Hersteller	1982		
Bodentiefe 0-10 cm		35 µg/kg TS	
Bodentiefe 20-30 cm		26 µg/kg TS	BfU, 1983
Finnland (Sägemühlen)	1983/84		
Bodentiefe bis 140 cm		18-480 g/m ²	Kitunen et al., 1987

Tabelle 28: Vorkommen von PCP in Bodenproben

Als branchentypische Bodenkontamination kann PCP im Bereich von Betriebsgeländen folgender Industriezweige auftreten (Altlastenhandbuch, 1988):

- Herstellung anorganischer Grundstoffe und Chemikalien
- Herstellung organischer Grundstoffe und Chemikalien
- Herstellung von Anstrichmitteln, Grund- und Abziehfärbungen
- Herstellung von Holz-, Saaten-, Pflanzenschutzmitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln
- Herstellung pharmazeutischer Produkte
- Holzimprägnierwerke
- Textilgewerbe-Aufbereitung
- Textilgewerbe-Ausrüstung.

9.2 Mobilität

9.2.1 Volatilität

Die **Volatilität** phenolischer Verbindungen ist vermutlich unter sauren Bedingungen größer als unter alkalischen, da sie im Sauren in ihrer flüchtigeren, undissoziierten Form vorliegen (Kaufman, 1976).

Klöpfer et al. (1982) studierten die Volatilität von PCP aus wäßrigen Lösungen und fanden, daß Temperatur und pH-Wert die Verflüchtigung am stärksten beeinflussen. Die Halbwertszeit betrug bei pH 5,1 (13,2% des PCP undissoziiert) 328 h (30 °C), wogegen bei pH 6 (>98% des PCP dissoziiert) eine Halbwertszeit von 3120 h (30 °C) gemessen wurde. Dies deutet darauf hin, daß im wesentlichen die undissoziierte Form flüchtig ist.

In einem terrestrischen Modellökosystem verdunsteten PCP und seine Abbauprodukte innerhalb von 20 Tagen zu 51% (Lu et al., 1978).

Scheunert et al. (1986) stellten folgende Verflüchtigungen des auf Pflanzen-Boden-Systeme applizierten ^{14}C -PCP fest:

Zeit	Konzentration	Volatilität (%)
7 d	4 ppm	0,07
7 d	1 ppm	0,20
21 d	1 ppm	1,8

Nach Applikation von ^{14}C -PCP auf einen Boden gingen nach zwei Vegetationsperioden 55% der Radioaktivität durch Verflüchtigung verloren (Weiss et al., 1982b). Kloskowski et al. (1981) konnten in Laborversuchen zeigen, daß der überwiegende Teil der verflüchtigten Radioaktivität aus Kohlendioxid besteht.

Kilzer et al. (1979) haben die Volatilität von PCP aus Böden und Wasser im Labor gemessen. Die Eigenschaften der drei verwendeten Böden sind in Tabelle 29 dargestellt.

Boden	Partikelgrößenverteilung (%)				OC (%)	pH	Kationen- austausch- kapazität (mval)	Wasser- gehalt% (*)	Wasser- aufn. - kap. (*)
	<0,002 (mm)	0,002- (mm)	0,02- (mm)	>0,2 (mm)					
Sand	4,0	3,5	35,4	57,1	0,51	6,8	3,7	0,29	19,0
Lehm	9,2	12,4	37,6	40,8	1,00	6,1	5,0	0,59	23,3
Humus	6,8	9,6	30,1	53,5	2,89	6,9	12,5	1,40	31,6

Tabelle 29: Eigenschaften der untersuchten Böden (Kilzer et al., 1979)

(*) Luftgetrockneter, gesiebter Boden

Für den Versuch wurden die Böden durch ein 2 mm Sieb gesiebt und auf 40% ihrer Feldkapazität angefeuchtet. Tabelle 30 zeigt die Ergebnisse. Die Verflüchtigung von den Böden ist wesentlich geringer als aus Wasser und nimmt in der Reihe Lehm, Sand, Humus ab.

	Verflüchtigungsrate (%/ml H ₂ O)*	
	1 h	2h
Wasser	2,57	2,11
Sand	0,13	0,12
Lehm	0,31	0,15
Humus	0,10	0,12

Tabelle 30: Verflüchtigungsraten von PCP (Konzentration 50 ppb) aus Wasser, Sand, Lehm und Humus in den ersten beiden Stunden nach der Applikation (Kilzer et al., 1979)

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

9.2.2 Sorption

Untersuchungen an 9000 Proben bundesdeutscher Böden zeigten eine pH-Verteilung der Böden mit je einem Maximum bei pH 4,0 und pH 7,3. Der pK_a von PCP liegt mit 4,7 zwischen diesen beiden Maxima, wobei angesichts der großen Schwankungsbreite hier eine gewisse Unsicherheit bestand. Dennoch liegt PCP in den sauren Böden überwiegend in undissoziierter, in den basischen Böden in dissoziierter Form vor (BUA, 1986).

Stoffliche Retention bzw. Mobilität in Böden ist stets als Wechselspiel von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen zu verstehen. Zwar steigt mit steigendem pH die Adsorbierbarkeit des PCP durch die Bildung des Anions, gleichzeitig erhöht sich aber auch die Desorbierbarkeit infolge Erhöhung seiner Wasserlöslichkeit; außerdem sinkt die Protonierung der Metalloxide

und -hydroxide des Bodens und somit dessen Austauschkapazität. Bei $\text{pH} < 5$ besteht hingegen die Möglichkeit einer Anlagerung an die Bodeninhaltsstoffe über Wasserstoffbrücken; hier können auch die hochpolymeren Huminstoffe eine wichtige Rolle spielen. Das Bild wird weiter verkompliziert, da sich die pH-Werte an Grenzflächen deutlich von den pH-Werten der Lösung unterscheiden können (BUA, 1986).

Geoklimatische Bedingungen bewirken, daß die basischen Böden in der Bundesrepublik relativ trocken sind. In diesen Böden wird PCP zwar festgehalten, aber bereits bei geringer Durchfeuchtung wieder ausgewaschen. In sauren Böden wird PCP schon in den obersten Humusschichten stark adsorbiert, aber bei größerer Niederschlagsmenge letztlich ebenfalls desorbiert. Starke Desorption bedeutet hohe Bioverfügbarkeit und damit ein hohes Gefährdungspotential (Korte und Freitag, 1984; BUA, 1986).

Zusätzlich zu Adsorptions-/Desorptionsvorgängen können schnelle Sickerbahnen für den raschen PCP-Transport im Boden von Bedeutung sein (Fränzle et al., 1982).

Korte und Freitag (1984) führten an drei standardisierten Bodentypen (Alfisol, Entisol, Spodosol) Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen nach standardisierten Prüfvorschriften (OECD Test-Guideline Nr. 106) durch. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 31 zusammengefaßt. Diese Befunde quantifizieren die obigen Aussagen.

Bodentyp	Hauptbestandteil (%)	TOC (%)	Boden-pH	Adsorption (%)	Desorption 1 (%)	Desorption 2 (%)	K' _{OC}
Alfisol (Parabraunerde)	Ton und Schluff (83,9)	0,76	7,45	45,65	43,05	23,03	472
Entisol (schw. entwäß. Auenboden)	Ton und Schluff (88,9)	1,11	7,9	41,30	21,40	22,11	448
Spodosol (Podsol)	Sand (81,5)	3,56	3,88	95,25	0,99	0,73	2479

Tabelle 31: Adsorption/Desorption von PCP an standardisierten Böden (Korte und Freitag, 1984 entnommen aus BUA, 1986)

Nach den Vorschriften der OECD wurde für PCP aus Adsorptions- und Desorptionsversuchen ein auf den Gehalt an organischer Substanz bezogener Adsorptionskoeffizient K_{OC} von 900 ermittelt (Kenaga, 1980). Die Aussagekraft dieses Wertes setzt voraus, daß PCP nur an die organische Substanz adsorbiert wird. Da PCP aber in Abhängigkeit vom pH des Bodens in undissoziierter Form oder als Anion vorliegt, sollte man zwei verschiedene Adsorptionsmechanismen erwarten. Oberhalb pH 4,7 liegt PCP größtenteils dissoziiert vor und könnte an positive Ladungsträger im Boden gebunden werden. Als Sorbenten können dann Tonminerale aufgrund ihrer protonierbaren AlOH-Gruppen, die Oxide und Hydroxide des Eisens und des Aluminiums sowie die organische Substanz in Betracht kommen. Unterhalb pH 4,7 kann das undissoziierte Molekül über Wasserstoffbrückenbindungen an die Bodeninhaltsstoffe angela-

gert werden. Möglicherweise spielen dabei die hochpolymeren Huminstoffe eine wichtige Rolle. Beide Mechanismen kommen nebeneinander vor (Fränze et al., 1982).

Choi und Aomine (1972, 1974a,b) untersuchten das Adsorptionsverhalten von PCP an verschiedenen Böden. Sie kommen zu folgenden Ergebnissen:

- die Adsorption ist am größten in stark sauren Böden im Vergleich zu mäßig sauren Böden, unabhängig von der Art der Tonminerale und vom Gehalt an organischer Substanz
- das Ausmaß der Adsorption nimmt in der Reihe humos-allophanisch, allophanisch, montmorillonitisch, halloysitisch ab
- der die Adsorption am stärksten beeinflussende Faktor ist der pH-Wert
- Allophane aus Andosolen adsorbieren PCP größtenteils in anionischer Form, wogegen die organische Substanz, Halloysite und Allophane (Molekülverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ca. 2) PCP hauptsächlich in nichtionischer Form adsorbieren.

Im Bereich von Säge- und Holzimprägnierwerken wurden die Konzentrationen verschiedener chlorierter Phenole in unterschiedlichen Böden und Bodentiefen gemessen (Humppi et al., 1984; Valo et al., 1984; Kitunen et al., 1985, 1987). Tabelle 33 zeigt die PCP-Verteilung im Boden in der Nähe der Behandlungsbecken zweier Sägewerke. Die vertikale Verteilung in den Böden ist sehr ungleichmäßig, was die Autoren darauf zurückführen, daß PCP in manchen Bereichen stärker akkumuliert wird als in anderen. Die Heterogenität des Bodens in Bezug auf seinen Gehalt an organischer Substanz, seine Porosität und seinen pH können diese Verteilung zum Teil erklären (Valo et al., 1984).

Beispiel	Tiefe cm	Bodentyp	pH (H ₂ O)	Trocken- gewicht ^a	organ. Anteil ^b	PCP	Entfernung (m)
Säge- werk A							
ss 1	0-5	Kies, Holzabfälle	8,5	94	5	45600	20
ss 1	5-20	kies, Holzabfälle	8,9	93	2	7590	
ss 1	20-40	Kies, Sand	8,2	95	<1	3030	
ss 1	40-60	Sand	7,5	95	<1	2570	
ss 1	60-80	sandiger Lehm	5,7	83	3	1090	
ss 1	80-100	Lehm	5,9	82	1	1030	
ss 2	0-120	Kies, Lehm	10,9	95	1	6120	5
ss 2	120-230	Sand, sandiger Lehm	6,5	91	1	110	
ss 3	0-5	Sand	6,5	93	<1	138	125
ss 3	5-20	Sand	6,4	93	1	25	
ss 3	20-40	sandiger Lehm	6,7	86	2	12	
ss 3	40-45	Lehm	7,2	83	<1	14	
ss 3	45-60	Ton	7,4	82	2	16	
ss 3	60-80	sandiger Lehm	7,5	89	1	3	
ss 7	0-15	Sand	5,8	95	1	12	210
Säge- werk B							
ss 1	0-5	Kies	6,8	88	3	752	5
ss 1	5-20	Kies, Holzabfälle	6,4	90	3	2823	
ss 1	20-40	Sand	5,9	95		1	1148
ss 1	40-60	Sand	6,2	93	1	2878	
ss 1	60-80	Kies	6,1	95	1	351	
ss 1	80-100	Kies, Holzabfälle	5,3	67	17	554	
ss 2	0-5	Sand	6,2	93	1	210	75
ss 2	5-20	Sand	6,5	96	1	5	
ss 2	20-40	Sand	6,3	95	1	29	
ss 2	40-60	Sand, Holzabfälle	5,3	85	3	-	
ss 2	60-80	Sand	5,1	94	1	6	
ss 2	80-100	Sand	5,5	94	<1	13	

Tabelle 32: PCP-Verteilung (µg/kg FG) in den Böden zweier Sägewerke in unterschiedlicher Entfernung von den Behandlungsbecken (Valo et al., 1984)

- a) % des Frischgewichts
b) % des Trockengewichts

Für PCP wurden in verschiedenen Oberböden bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt die folgenden Freundlich-Adsorptionskonstanten (K_{OC}) ermittelt (Blume und Brümmer, 1987):

	Bodentyp (Horizont)	Bodenart	Humus (%)	pH CaCl ₂	K_{OC}
Minimum	Niedermoor, H _h		33,0	6,4	711
	Kalkmarsch, A _p	Lu	4,7	7,0	882
Maximum	Pseudogley-Parabraunerde, A _h	Su	7,3	3,2	15560
	Parabraunerde, A _h	Ls	5,2	3,6	20770

Es wurden hierbei 13 Oberböden untersucht. Das Verhältnis Boden : 0,01 M CaCl₂-Lösung betrug 1:5, die Temperatur lag bei 20 °C (siehe auch Seite 80 und folgende).

Fränze (1984) und Fränze et al. (1982, 1985) berichten von verschiedenen Versuchen zur Dynamik des PCP im Boden. Im Rahmen von Adsorptionsversuchen (slurry-Technik) ergab sich ein linear ansteigender Verlauf der Adsorptionsisothermen des E_tB_v-Horizontes aus dem Leitprofil Boksee (vgl. Abbildung 14) bis zu einer Ausgangskonzentration von 480 mg/l. Danach treten veränderte Gleichgewichtsbedingungen auf, die aber nicht asymptotisch zu einem Maximum führen, stattdessen tritt ein Sorptionsabfall ein (Abbildung 13).

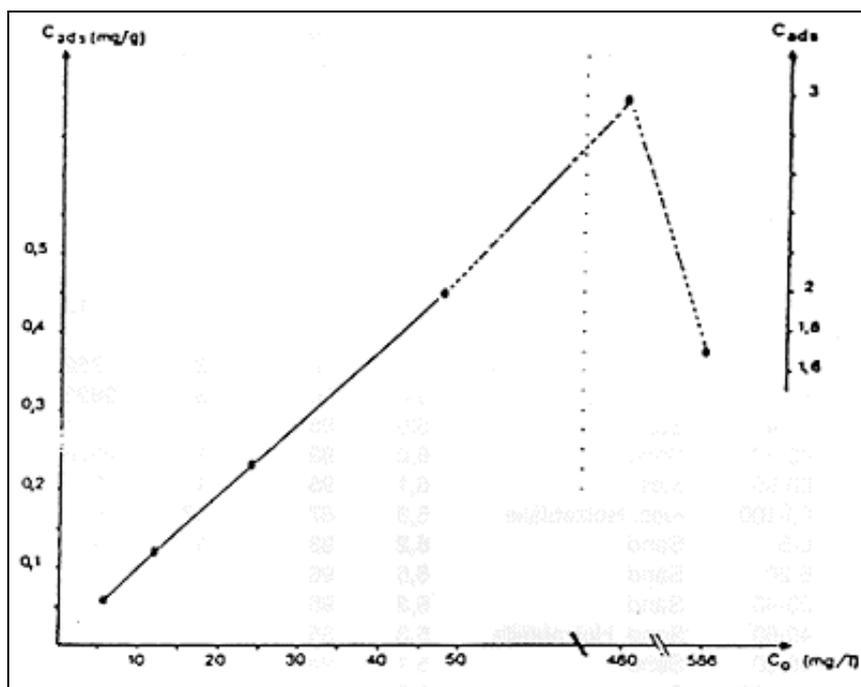


Abbildung 13: Adsorptionsisotherme des PCP (Boksee P 1, E_tB_v) (Fränze et al., 1982)

Die horizontspezifischen Sorptionsmaxima zweier Profile, eines Braunerde-Lessivés und eines Eisenhumuspodsoles (pedologische Kenngrößen siehe Abbildungen 14 und 15), können Abbildung 16 entnommen werden.

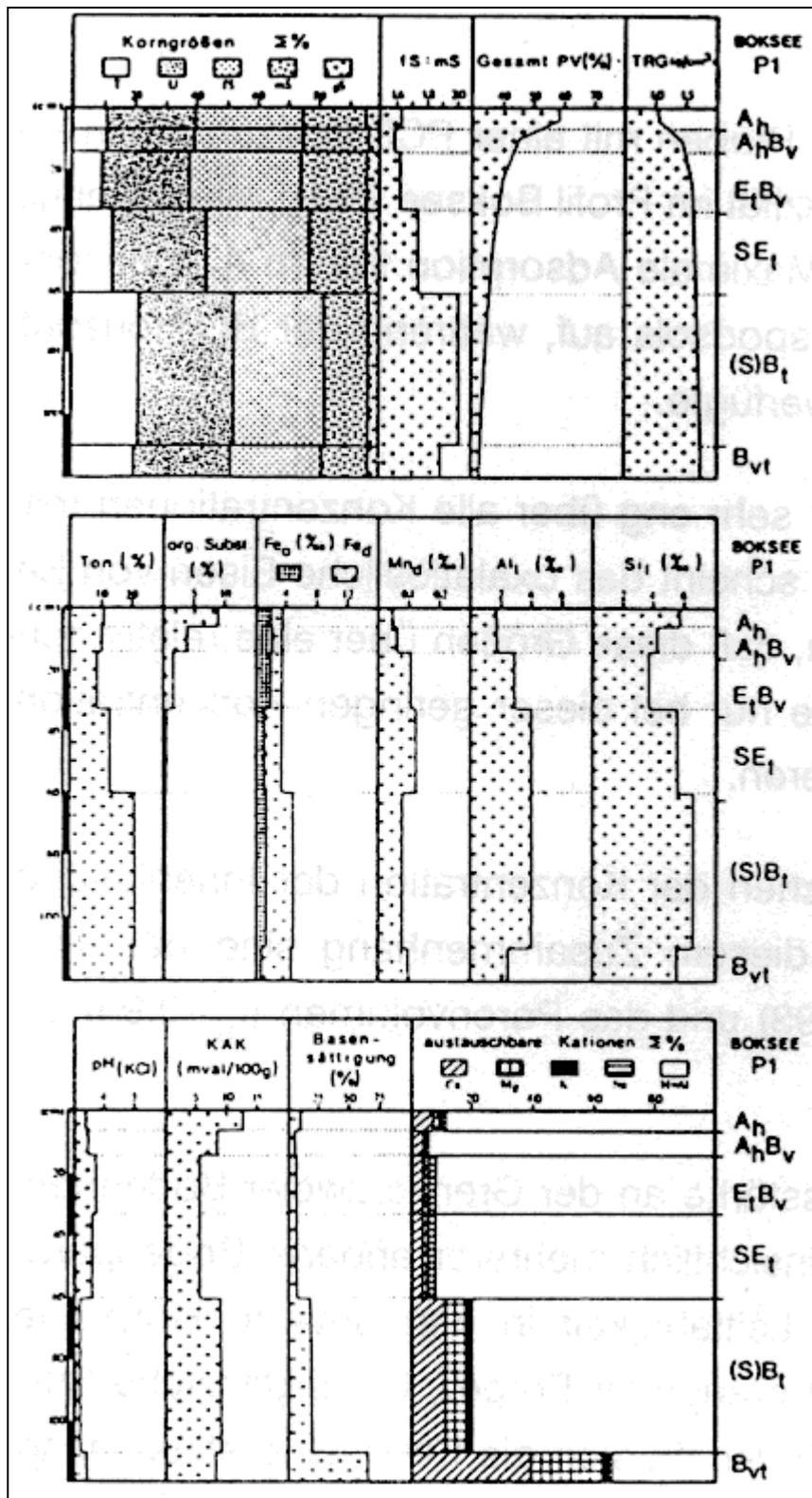


Abbildung 14: Bodenkundliche Kenngrößen des Untersuchungsprofils Boksee P 1 (Fränzele, 1984)

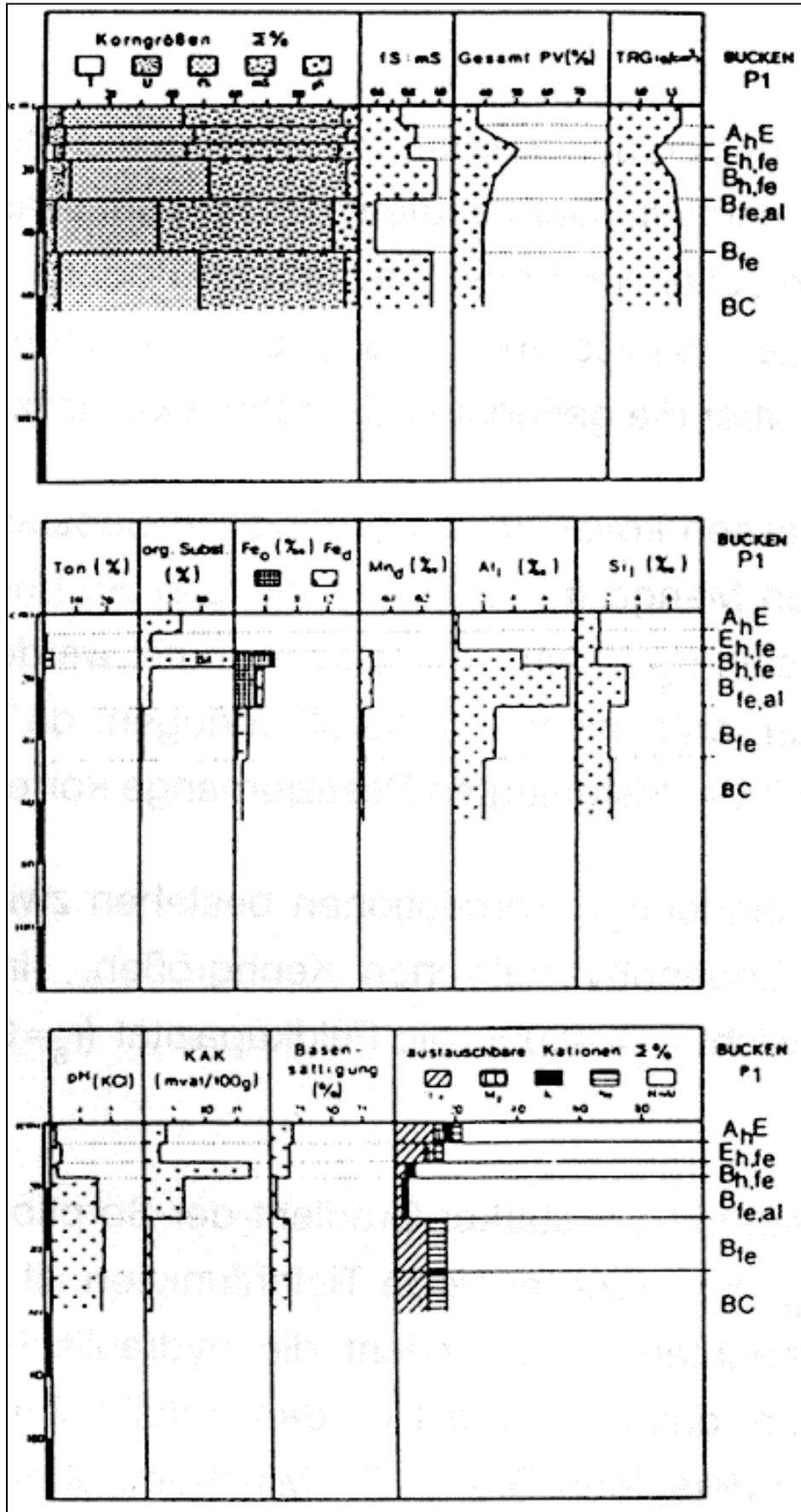


Abbildung 15: Bodenkundliche Kenngrößen des Untersuchungsprofils BUCKEN P 1 (Fränze, 1984)

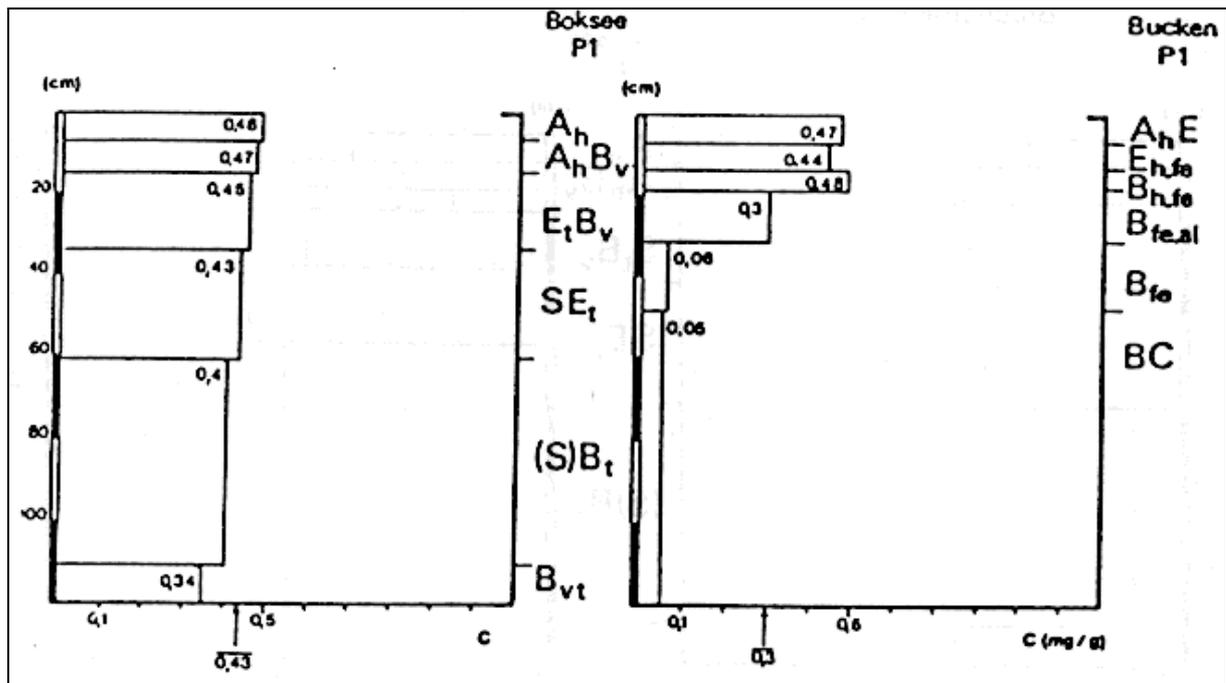


Abbildung 16: Adsorbierte PCP-Menge bei Adsorptionsversuchen mit einer Ausgangskonzentration von 48 mg/l (Fränze, 1984)

Bei diesem Versuch wurden die homogenisierten Proben mit einer PCP-Konzentration von 48 mg/l geschüttelt. Der Gradient der Sorptionskapazität im Profil Boksee P1 ist relativ gering. Er verläuft parallel zur Tiefenfunktion des Bodens. Maximale Adsorption trat im A_h-Horizont des Braunerde-Lessivés und im B_{h,fe} des Eisenhumuspodsols auf, während der BC-Horizont des Podsols über die geringste Adsorptionskapazität verfügte.

Infolgedessen kovariiert die organische Substanz sehr eng über alle Konzentrationen mit der sorbierten Menge ($r_s=1,0$). Als weiterer Sorbent scheint das oxalatlösliche Eisen von Bedeutung zu sein ($r_s=0,94$). Es kann vermutet werden, daß diese Größen über eine relativ hohe Affinität zum anionischen Wirkstoff verfügen, da sie nur bei dieser geringen Konzentration eindeutig mit der festgelegten Pestizidmenge korrelieren.

Weitere eindeutige Korrelationen bestehen zwischen der Konzentration der Innenlösung und einigen bodenphysikalischen Kenngrößen. In diesem Zusammenhang sind das Trockenraumgewicht ($r_s=-0,99$), die Feldkapazität ($r_s=0,93$) und das Porenvolumen ($r_s=0,99$) zu nennen.

Im Podsol tritt ein starker Gradient der Sorptionsstärke an der Grenze zweier Bodenhorizonte B_{fe,al}/B_{fe} auf. Eine analoge Tiefenfunktion ist hinsichtlich mehrerer anderer Bodenparameter zu beobachten. So erreicht die hydraulische Leitfähigkeit in den unteren Horizonten ihr Maximum, das gleiche gilt für den Anteil schnell dränender Poren. Die organische Substanz findet an derselben Grenze ihr Minimum; ähnlich verhält sich die Kationenaustauschkapazität und entsprechend der Anteil saurer Kationen. Der pH weist im Bereich geringer Sorptionskapazität die höchsten Werte auf (Abbildung 17).

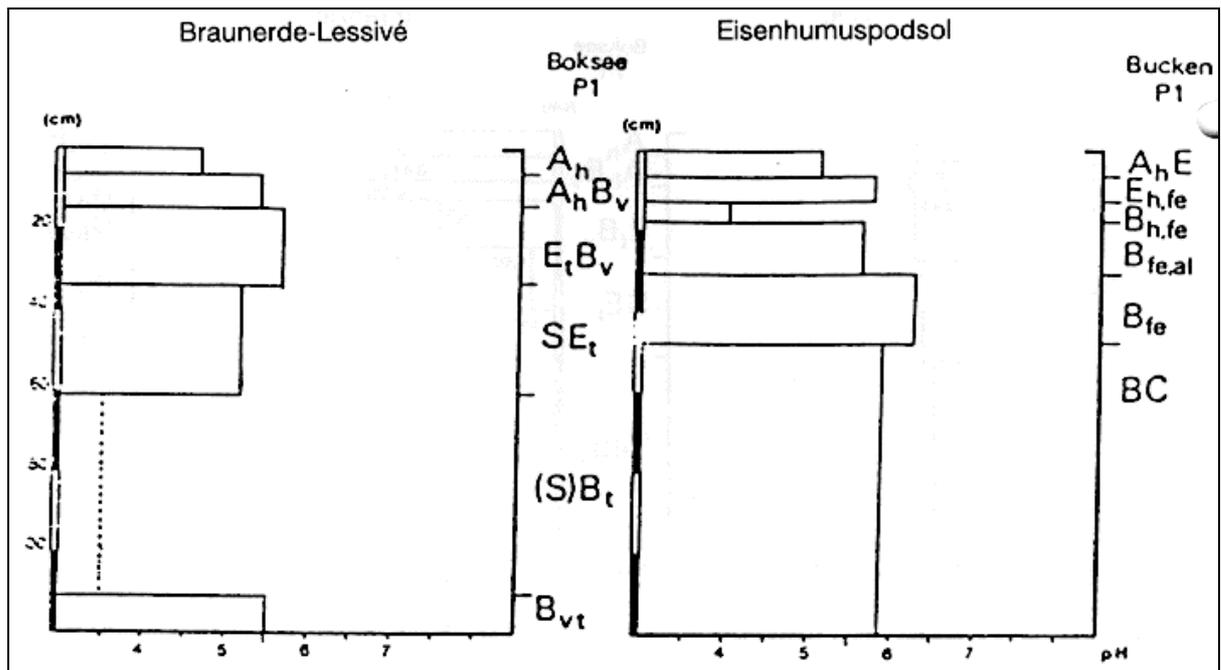


Abbildung 17: pH-Werte nach Durchführung der Adsorptionsversuche mit PCP (Fränzle et al., 1982)

Die Resultate dieser Experimente können allerdings nur zu regionalen Vergleichen herangezogen werden. Adsorptionsversuche ermitteln die maximale Sorptionskapazität des Bodenmaterials unter unnatürlichen Bedingungen. Die bei diesen Versuchen festgelegten Substanzmengen können keinesfalls quantitative Anhaltspunkte geben. Lysimeterversuche (siehe Kapitel 9.2.3) ergaben Werte, die um drei Größenordnungen unter denen der Schüttelversuche lagen. Hinzu kommt die Tatsache, daß Freilandexperimente durch eine wesentlich höhere Mobilität gekennzeichnet sind als die Lysimeterversuche (Fränzle et al., 1982).

Lagas (1988) untersuchte in Schüttelversuchen das Sorptionsverhalten unterschiedlicher chlorierter Phenole (darunter auch PCP) an sechs natürlichen und drei künstlichen Böden. Die Eigenschaften der untersuchten Böden sind in Tabelle 33 dargestellt.

Bodenzusammensetzung	Ort	pH	F _{oc}	f _{Kohlenstoff}	f _{Ton(<2 lm)}
Humushaltiger Sand	Kootwijk	3,4	0,017	-	0,012
Humushaltiger Sand	Rolde	4,9	0,022	-	0,015
Humusreicher Sand	Holten	4,7	0,032	-	0,037
Torf	Schipluiden	4,6	0,298	-	-
Leichter Lehm	Maasdijk	7,5	0,009	0,035	0,0087
Schwerer Lehm	Opijnen	7,1	0,017	0,015	0,180
Humusboden	(synthetisch)	3,7	0,027	-	-
Humusboden	(synthetisch)	6,0	0,028	0,004	-
Humusboden	(synthetisch)	7,3	0,028	0,049	-

Tabelle 33: Eigenschaften der untersuchten Böden (Lagas, 1988)

(1) Gewichtsanteil in Bezug auf trockenen Boden

In Konzentrationsbereichen, bei denen die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonzentration im Boden und der Gleichgewichtskonzentration in der Lösung nicht linear ist, kann die Sorption organischer Verbindungen mit der Freundlich-Gleichung beschrieben werden:

$$q = K_f \cdot c^N$$

q:	Gleichgewichtskonzentration im Boden ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
c:	Gleichgewichtskonzentration in der Lösung ($\mu\text{g}/\text{l}$)
K_f :	Freundlich-Adsorptionskoeffizient Boden/Wasser ($1 \cdot \mu\text{g}^{1-N}/\text{kg}$)
N:	Freundlich-Konstante (dimensionslos)

Die gewöhnlichen $\log K_f$ - und N-Werte, die sich aus den Freundlich-Isothermen der Sorptionsversuche herleiten, zeigt Tabelle 34.

Die Verteilungskoeffizienten Boden/Wasser lassen sich nach folgender Gleichung berechnen (Schellenberg et al., 1984):

$$K_p = f_{OC} \cdot f_{nd} \cdot A \cdot K_{OW}^B$$

wobei $f_{nd} = 1/(1+10^{\text{pH}-\text{pK}_a})$

K_p :	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser in (l/kg)
f_{OC} :	Gehalt an organischem Kohlenstoff
f_{nd} :	Korrekturfaktor für nicht-dissoziiertes PCP
A, B:	Regressionskoeffizienten (dimensionslos)
K_{OW} :	Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser (dimensionslos)

Die Ergebnisse von Lagas (1988) für die Verteilungskoeffizienten K_p unter Verwendung aller Daten mit einer Gleichgewichtskonzentration $<0,5 \mu\text{mol}/\text{l}$ sind in Abbildung 18 zusammengefaßt.

Für die lehmigen Böden mit einem $\text{pH} > \text{pK}_a+1$ kann ein signifikanter Beitrag zur Sorption durch das Phenolat erwartet werden. Lagas (1988) fand in $0,01 \text{ N CaCl}_2$ -Lösung eine 15 bis 30mal niedrigere Sorption für das Phenolat als für die undissoziierte Form. Die Adsorption des Pentachlorphenolats gewinnt damit in Böden mit einem $\text{pH} > 6$ an Gewicht. Nach diesen Beobachtungen kann die Sorption chlorierter Phenole als ein Prozeß mit einer Zweistufenkinetik verstanden werden (Lagas, 1988):

- erste Stufe:
die chlorierten Phenole werden innerhalb weniger Minuten oder Stunden über hydrophobe Wechselwirkungen adsorbiert. Ein Teil dieser adsorbierten chlorierten Phenole wird an leicht zugänglichen Plätzen gebunden und ist deshalb durch Hexan bei einem von $\text{pH} 9,3$ und unter zur Hilfenahme eines Derivatisierungsmittels nicht extrahierbar.

- zweite Stufe:
die nicht extrahierbare Fraktion nimmt mit der Quadratwurzel der Zeit zu, da die chlorierten Phenole in das humose Material diffundieren müssen, um Austauscherplätze zu finden.

Boden	MCP		DCP		TrCP		TeCP		PCP	
	log Kf	N								
Natürliche Böden										
humoser Sand K	0,9	0,8	1,4	0,9	1,8	0,9	1,9	1,0	2,2	0,9
humoser Sand R	1,2	0,8	1,7	0,9	1,8	0,9	1,9	1,0	2,2	0,9
Humusreicher Sand	1,5	0,8	1,9	0,8	2,3	0,8	2,4	1,0	2,6	1,0
Torf	2,5	0,7	2,5	0,7	3,1	0,8	3,1	0,8	3,3	0,8
leichter Lehm	1,1	0,6	1,1	0,8	1,1	0,8	0,4	0,9	1,1	0,9
schwerer Lehm	1,0	0,7	1,5	0,7	1,5	0,8	1,0	0,8	1,5	0,8
Synthetische "Böden"										
Humus pH 4	1,2	0,8	1,7	0,9	2,0	0,9	2,1	0,6	2,3	0,7
Humus pH 6	1,1	0,8	1,5	1,0	1,9	0,9	1,7	0,9	2,0	0,8
Humus pH 8	0,6	1,0	1,2	1,0	1,2	1,0	1,0	0,7	0,8	1,0

Tabelle 34: log K_f- und N-Werte der Freundlich-Isothermen für fünf chlorierte Phenole an den untersuchten Böden (Lagas, 1988)

MCP=Mono-, DCP=Di-, TrCP=Tri-, TeCP=Tetra-, PCP=Penta-Chlorphenol

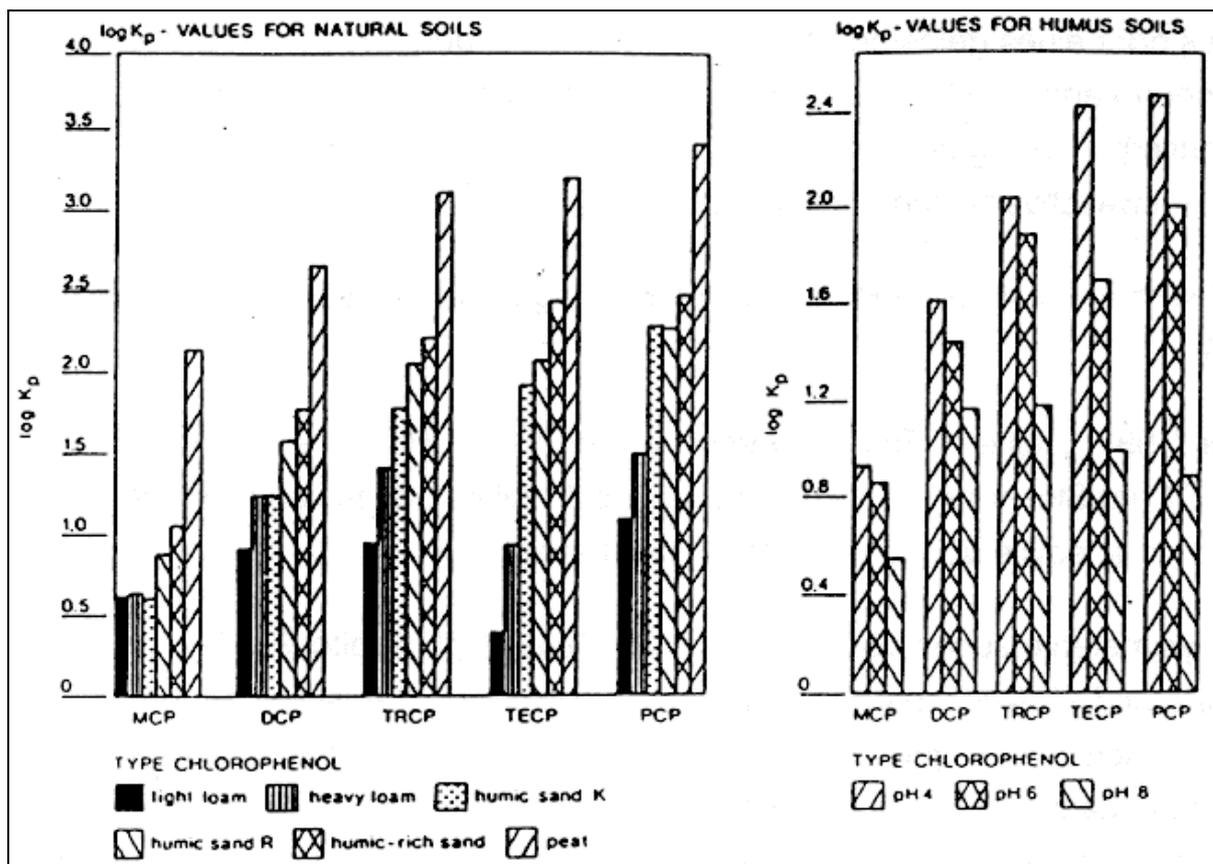


Abbildung 18: Verteilungskoeffizienten ($\log K_p$) für fünf chlorierte Phenole an neun Böden (Lagas, 1988)

Breitung (1988) untersuchte die irreversible Adsorption (Einlagerung) von PCP an Tonmineralen. Dazu wurden verschiedene Tonminerale mit wässriger PCP-Lösung versetzt (33,3% Wassergehalt) und unter Lichtausschluss 38 Tage stengelassen. Die Extraktionsergebnisse sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tonmineralienart	theoretische Konzentration (μg)	gemessene Konzentration (μm)	Wiederfindung %
Ca-Bentonit (Montmorillonit)	1,25	1,176 + 0,009	95,9
Na-Bentonit (nicht aktiviert)	1,25	1,117 + 0,035	90,8
Na-Bentonit (aktiviert)	1,25	1,136 + 0,009	92,4

Tabelle 35: Extraktion von PCP aus Tonmineralen (Breitung, 1988)

PCP wird demnach nicht irreversibel in diese Tonminerale eingelagert.

9.2.3 Auswaschverhalten

Das **Auswaschverhalten** steht zwar im Gegensatz zur Sorption, die als die Aufnahme eines Gases oder eines gelösten Stoffes durch einen anderen festen oder flüssigen Stoff definiert ist. Dennoch kann durch die Sorptionseigenschaften eines Stoffes eine Aussage über sein Auswaschverhalten getroffen werden. Deshalb ist eine genaue Abgrenzung Sorption/Auswaschverhalten nicht möglich.

PCP wird in alkalischen Böden leichter verlagert als in sauren Tonen und Sanden (Kaufman, 1976).

Irmer (1987) stellte in Freilandversuchen mit ^{14}C -PCP über eine Versuchszeit von 10,5 Jahren kein ^{14}C im Sickerwasser ($>0,001$ mg/l) fest. Allerdings fehlen hier Daten über die eingesetzte Stoffmenge sowie über die Bodeneigenschaften.

Die Lysimeterversuche von Fränzle et al. (1982) (vgl. Kapitel 9.2.2) ergaben, daß im Profil des Braunerde-Lessivés innerhalb eines Monats keine PCP-Auswaschung stattfand. Im Podsol trat bereits nach zwei Tagen in 75 cm Tiefe Sickerwasser mit einer PCP-Konzentration von 1,5 mg/l auf. Innerhalb des Profils Boksee erwiesen sich die Horizonte E_tB_v , SE_t und $(\text{S})\text{B}_t$ als die sorptionsstärksten (siehe Kapitel 9.2.2). Der Boden verfügt über ein hohes Potential an Plätzen für einen Austausch. Durch die auftretende Staunässe wird dies jedoch auf dem Wege stetiger Desorptionen und Gleichgewichtsänderungen weitgehend verringert. Im Podsol hingegen erfolgt eine schnelle Perkolation. Die größten Sorptionskapazitäten weisen hier die Horizonte $\text{B}_{h,fe}$ und $\text{B}_{fe,al}$ auf. Der großen Zahl verfügbarer Sorbenten dieser Horizonte stehen allerdings die sorptionschwachen übrigen Zonen des Profils gegenüber. Eine erneute Anreicherung der Substanz im Perkolat an der Basis des Bodenprofils war nach einem Monat festzustellen. Aus den Ergebnissen können u.a. folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

- PCP kann nach einer Applikation auf die Bodenoberfläche bis in das Grundwasser sickern;
- Eine schnelle Grundwasserkontamination tritt auch bei ungesättigten Verhältnissen durch die Sickerwasserführung in Makroporen auf;
- Die organische Substanz ist ein reversibler Speicher für Umweltchemikalien. Wird der Wassergehalt des Bodens erhöht, so tritt Desorption ein, die zu einer Anreicherung in der Bodenlösung führt.

Die Studien von Schellenberg et al. (1984) und Westall et al. (1985) zeigen, daß der pH-Wert und die Ionenstärke großen Einfluß auf die Octanol/Wasser-Verteilung und auf das Sorptionsverhalten von PCP nehmen. Bei niedrigen pH-Werten dominiert die neutrale Form des PCP in der wäßrigen wie auch in der nicht-wäßrigen Phase und somit ist die Octanol/Wasser-Verteilung in diesem Bereich nahezu unabhängig vom pH-Wert. Liegt der pH-Wert wenig über der Säurekonstanten ($\text{pK}_a(\text{PCP}) = 4,7$), so herrscht das Phenolatanion in der wäßrigen Phase vor und damit ist die beobachtete Verteilung in diesem Bereich proportional der Wasserstoffionenkonzentration; mit weiter steigendem pH wird die wäßrige Spezies immer dominanter. Bei hohen pH-Werten ist das Phenolatanion in beiden Phasen, in der wäßrigen wie in der nicht-wäßrigen, vorherrschend und die Verteilung ändert sich mit steigendem pH-Werte

nicht mehr (Abbildung 19 A). Im Bereich hoher pH-Werte ist die Octanol/Wasser-Verteilung auch von der Ionenstärke abhängig, da das Kation des Salzes in die nichtwäßrige Phase transportiert werden muß, um die Ladung des Phenolatanions auszugleichen (Abbildung 19 B).

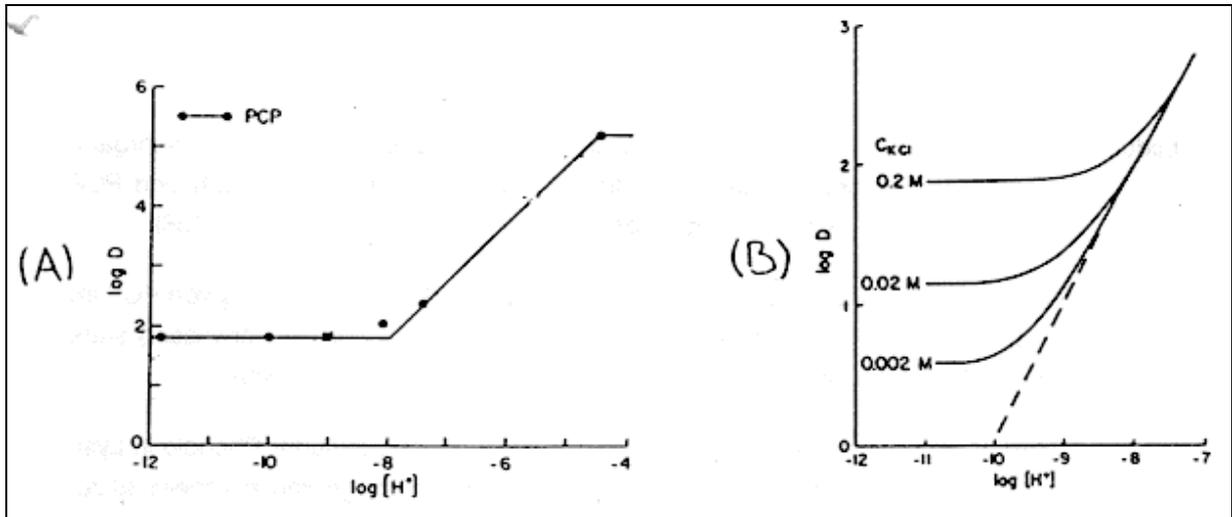


Abbildung 19: Octanol/Wasser-Verteilung des PCP

in Abhängigkeit von:

(A) pH-Wert (Ionenstärke konstant mit 0,2 M (NaCl)) (Farrington und Westall, 1986),

(B) pH-Wert und Ionenstärke (Westall et al., 1985),

wobei $D = [\text{PCP}^a]/[\text{PCP}]$

^a steht für die Spezies in der nicht-wäßrigen Phase

In natürlichen Gewässern mit geringer Ionenstärke ($I \leq 10^{-3} \text{M}$) ist die Adsorption chlorierter Phenole durch natürliche Sorbenten im allgemeinen durch die Verteilung der nichtdissoziierten Spezies zwischen der wäßrigen und der organischen Phase bestimmt. Für hochchlorierte Phenole, wie das PCP, muß jedoch die Phenolat-Sorption berücksichtigt werden, da diese bei natürlichen pH-Werten überwiegend in der dissoziierten Form vorliegen; d.h. die Verteilung des PCP zwischen organischer und anorganischer Phase in Abhängigkeit vom pH-Wert kann nicht durch vereinfachendes Betrachten der nichtdissoziierten Form abgeschätzt werden, wie Abbildung 20 verdeutlicht (Schellenberg et al., 1984; Farrington und Westall, 1986).

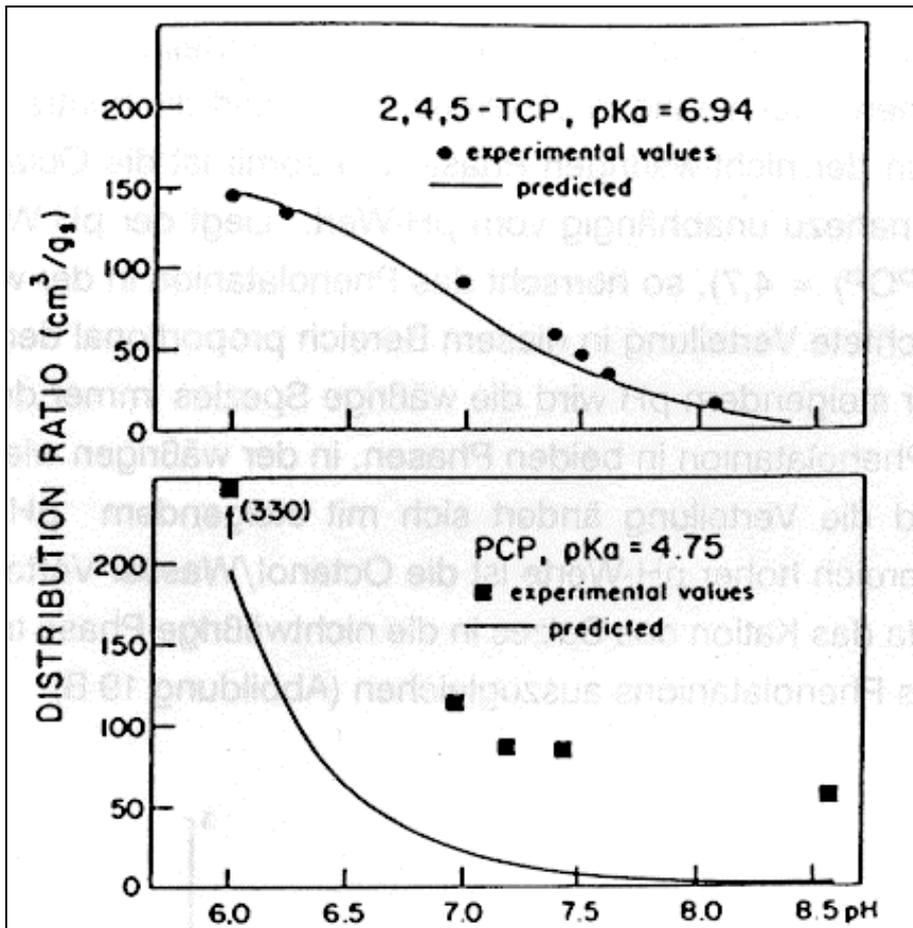


Abbildung 20: Berechnete versus experimentell ermittelte Verteilung zwischen anorganischer und organischer Phase für 2,4,5-Trichlorphenol ($pK_a=6,94$) und PCP ($pK_a=4,75$) als Funktion des pH-Wertes (Farrington und Westall, 1986)

Aus diesen Beobachtungen kann der Schluß gezogen werden, daß die Verteilung von PCP im Boden sowie sein Auswaschungsverhalten (beispielsweise durch Deponiesickerwasser) stark von pH-Wert und Ionenstärke des Elutionsmittels abhängen (Förstner et al., 1988).

Seip et al. (1986) studierten das Auswaschverhalten verschiedener chlorierter Phenole in Lysimeterversuchen. Sie berechneten drei norwegische Böden, deren Kenngrößen in Tabelle 36 zusammengestellt sind.

Bodentyp	pH	organischer Kohlenstoff (%)	CEC ^a ($\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Sand (%)	Schlamm (%)	Ton (%)
A (Waldboden)	5,6	0,2	4,8	97,3	2,2	0,5
B (Ackerboden)	7,4	2,2	90	65,2	25,6	9,2
C (Waldboden)	4,2	3,7	29	69,5	20,5	10,1

Tabelle 36: Eigenschaften der verwendeten Böden (Seip et al., 1986)

^a Kationenaustauschkapazität gemessen bei pH~7

Als **Sorptionswerte** für PCP ergaben sich:

	Boden A	Boden B	Boden C
R_f	9,32	(17,1)*	>33
K_{ads}	1,84	(6,4)*	>17
K_{OC}	922	(293)*	>475
E_I	0,35	0,49	0,55
D_s	1,59	1,22	1,01

R_f :	Retentionsfaktor im Vergleich zu tritiiertem Wasser
K_{ads} :	Bodenadsorptionskoeffizient = $(R_f - 1) \cdot e_I/d_s$
e_I :	Porenvolumen
d_s :	Bodendichte in der Säule (kg/l)
K_{OC} =	$100 \cdot K_{ads} / (\% \text{ organischer Kohlenstoff im Boden})$
*)	eingeklammerte Werte sind vermutlich zu hoch

Die Werte für K_{ads} wurden zusätzlich noch in Batch-Versuchen ermittelt. Für PCP ergaben sich folgende Werte:

	Boden A	Boden B	Boden C
K_{ads}	2,1	12,1	187

Die Werte für R_f und K_{ads} steigen von Boden A über Boden B bis Boden C. Für PCP trat der geringste K_{OC} bei Boden B auf, der den höchsten pH-Wert aufweist. Bei diesem pH-Wert (7,4) liegt PCP als Anion vor und kann daher schneller durch den Boden wandern.

Breitung (1988) untersuchte das Verhalten von PCP bei aktivem Wasserfluß. Hierzu wurden Glassäulen mit zwei verschiedenen Böden (wassergesättigt, steril) gefüllt. Nach Aufbringen einer kontaminierten Bodenschicht auf den Säulenkopf wurde mit Wasser bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten eluiert. Tabelle 37 zeigt die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse. Die Bodeneigenschaften können Tabelle 38 entnommen werden.

Bodenart/Stoffmenge	v (ml/h)	eluierte Menge (%)	PV_{max}	R_f -Wert
Bindlach (4,31 µg)	45,5	78	14,7	0,068
Bindlach (7,26 µg)	1,18	51,8	14,1	0,071
Obernsees (6,7 µg)	2,4	36,1	88,2	0,011

Tabelle 37: Bedingungen und Ergebnisse der Elutionsversuche mit PCP (Breitung, 1988)

Abbildung 21 stellt die resultierenden **Elutionskurven** dar.

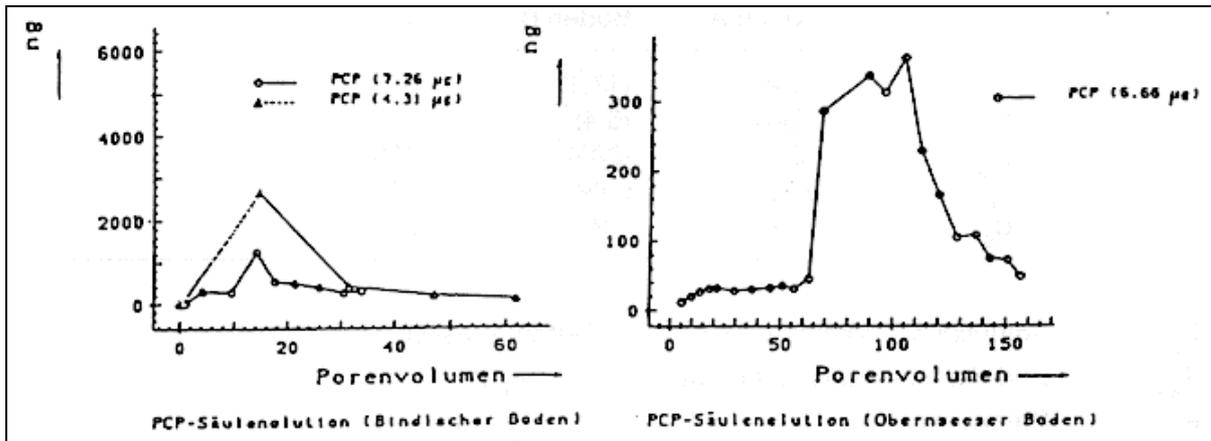


Abbildung 21: Elutionskurven für PCP in zwei verschiedenen Böden (Breitung, 1988)

Unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten wirkten sich bei gleichem Boden nicht auf die Elutionsmaxima aus. Dagegen wurde eine starke Abhängigkeit der Elutionsmenge vom organischem Kohlenstoffgehalt des Bodens beobachtet. Während in Säule 1 und 2 (Bindlacher Boden) die maximale PCP-Menge (78% bzw. 51,8%) nach einer Elutionsmittelmenge von 14 Porenvolumina eluiert wird, tritt in Säule 3 (Obernseeser Boden) das Substanzmaximum (36,1%) erst nach 88 Porenvolumina auf. Wendet man chromatographische Grundsätze an (R_f als Maß für Wanderungstendenz) läßt sich für den Bindlacher Boden ein R_f -Wert von 0,07 und für den Obernseeser Boden ein R_f -Wert von 0,011 ermitteln.

Der Auswaschungsindex für PCP wird mit 1 angenommen, d.h. PCP würde in einem mittleren Lehmboden (ca. 1% C, 25 °C, pH 6) bei einer jährlichen Niederschlagsmenge von 1500 mm um weniger als 10 cm pro Jahr verlagert (Ottow, 1982).

9.2.4 Diffusion

Der Diffusionskoeffizient für PCP in Wasser wurde bei 18 °C mit 0,033 cm²/h (Mittelwert aus fünf Berechnungsmethoden) berechnet. Der diffusive Transport muß in porösen Medien (hier: Boden) innerhalb der wassergesättigten Poren stattfinden, daher muß die Diffusion im Boden unter wassergesättigten Bedingungen mit den Adsorptionskoeffizienten der Verbindung und der Porosität des Mediums gewichtet werden. Es resultiert ein niedrigerer Diffusionskoeffizient (Hutzinger et al., 1988).

Breitung (1988) hat die Abhängigkeit der Diffusion von der Adsorptionskraft und vom Wassergehalt des Bodens untersucht. Die pedologischen Kenngrößen der verwendeten Böden sind in Tabelle 39 zusammengefaßt.

Bodenstandort		Bindlach	Obernsees
PH	in H ₂ O	7,39	6,23
	in KCl	6,62	5,25
Austauschbare Kationen (mval/kg)			
	Al ³⁺	-	0,166
	Na ⁺	0,913	0,587
	K ⁺	5,17	1,38
	Mg ²⁺	17,6	6,71
	Ca ²⁺	136,7	43,1
Protonenaustausch (mval/kg)			
		-	5,96
Organischer			
Kohlenstoff (%)	1,34	1,95	
Stickstoff (%)	0,12	0,10	
Körnung	% gS	3,65	0,10
	% mS	6,3	0,55
	% fS	17,9	75,85
	% gU	28,1	10,50
	% mU	18	5
	% fU	11	3
	% T	25	6

gS = Grobsand (< 2000 µm) mS = Mittelsand (< 630 µm)
fS = Feinsand (< 200 µm) gU = Grobschluff (< 63 µm)
mU = Mittelschluff (< 20 µm) fU = Feinschluff (< 6,3 µm)
T = Ton (< 2 µm)

Tabelle 38: Eigenschaften der verwendeten Böden (Breitung, 1988)

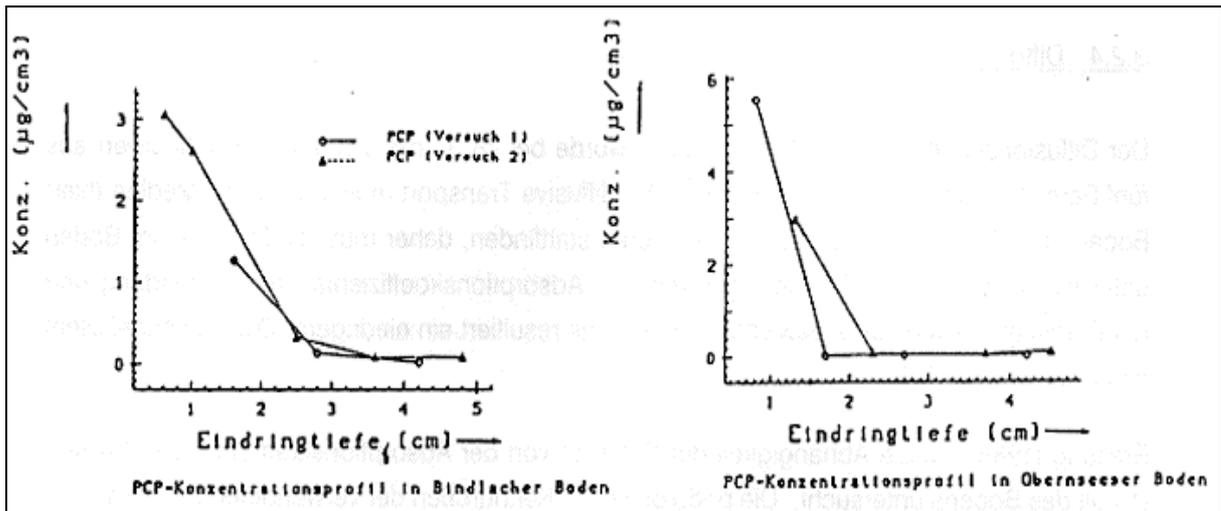


Abbildung 22: Konzentrationsprofile in den Böden (Breitung, 1988)

Glasröhrchen wurden mit wassergesättigtem, sterilem Boden gefüllt und mit wässriger PCP-Lösung überschichtet. Nach verschiedenen Zeiten wurden sowohl die Wasser- als auch die Bodenkonzentrationen mit der Eindringtiefe bestimmt. Die Konzentrationsprofile beider Böden zeigen, daß PCP in Böden mit hohem organischen Kohlenstoffgehalt in den oberen Horizonten stärker fixiert wird als in Böden mit niedrigerem OC-Gehalt (Abbildung 22). Die Adsorptionskraft des Bodens wirkt sich entscheidend auf den diffusionskontrollierten Transport von PCP im Boden aus. Je höher die Adsorptionskraft des Bodens ist, bedingt durch den OC-Gehalt, umso schneller wird PCP aus dem Wasserkörper entzogen. Die aus den Experimenten berechenbaren Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 39 zusammengestellt.

Boden	Zeit (d)	Eindringtiefe (cm)	D (cm ² /sec)
Bindlach	696	2,5	
Bindlach	1030	2,8	7,01·10 ⁻⁶
Obernsees	696	1,3	
Obernsees	1030	0,8	1,50·10 ⁻⁵

Tabelle 39: Diffusionskoeffizienten D von PCP in wässrigen Systemen mit unterschiedlichen Böden (Breitung, 1988)

Um zu überprüfen, inwieweit der Diffusionskoeffizient des PCP im Boden vom vorhandenen Wassergehalt abhängt, wurde steriler Boden auf 10, 20 und 30% Wassergehalt eingestellt. Ein Teil des Bodens wurde mit dem Schadstoff vermischt und der so kontaminierte Boden über "reinen" Boden geschichtet.

Es ergaben sich folgende wassergehaltsabhängige **Diffusionskoeffizienten im Boden:**

Wassergehalt	D(cm ² /sec)
10 %	2,40 · 10 ⁻⁹
20 %	2,75 · 10 ⁻⁸
30 %	7,50 · 10 ⁻⁷

Es ist festzustellen, daß PCP ein vom Wassergehalt abhängiges Diffusionsverhalten im Boden zeigt, das allerdings nicht linear verläuft. PCP wird offensichtlich mit zunehmendem Wasseranteil im Boden beweglicher. Daraus ist zu folgern, daß die Feinverteilung im Boden durch Diffusion im Bodenwasser geschieht.

Breitung (1988) schließt aufgrund der eigenen Ergebnisse einen Transport von PCP in der Porenluft aus.

9.2.5 Gebundene Rückstände

Khan (1982) novellierte die Definition der sogenannten "gebundenen Rückstände" (bound residues). Die bisherige Begriffsdeutung ging davon aus, daß gebundene Rückstände der Anteil nichtextrahierbaren und chemisch nicht identifizierbaren Pestizids ist, der nach mehrfacher Extraktion mit unpolaren und polaren Lösungsmitteln in den Fulvosäure-, Huminsäure- und Huminfraktionen verbleibt. Da es nun gelungen ist, einen Teil dieser nichtextrahierbaren oder gebundenen Rückstände auf chemischem Wege zu identifizieren, wird die alte Definition hinfällig. Khan (1982) definiert und unterscheidet zwischen biologisch verfügbaren, also durch Pflanzen und/oder Bodentiere aufnehmbaren, und biologisch nicht verfügbaren gebundenen Rückständen.

Tabelle 40 faßt die in der Literatur aufgeführten Werte für gebundene **Rückstände** des PCP in **Böden** zusammen.

¹⁴ C-PCP-Ausgangskonzentration (mg/kg)	Alter des Rückstandes	gebundenes ¹⁴ C in % der Ausgangskonz.	Bemerkung	Zitat
10	24 d	45	Bodenart: tL OC: 2,3 %	Murthy et al., 1979
4	7 d	11,39	-	Scheunert et al., 1986
1	7 d	23,34	-	Scheunert et al., 1986
1	21 d	67,65	-	Scheunert et al., 1986
1	eine Vegetationsperiode	87,2	-	Klein und Scheunert, 1982 Scheunert et al., 1986

Tabelle 40: Gehalte gebundener Rückstände von PCP in verschiedenen Böden

Von einer Einlagerung des PCP in die Huminfraktion und die Fulvosäurefraktion im Boden wurde berichtet (Weiss et al., 1982 b). Oxidasen im Boden tragen zur Bildung von Humussubstanzen bei und können aromatische Xenobiotika wie das PCP copolymerisieren. Das Ergebnis ist die Einbindung dieser Chemikalie in die organische Substanz des Bodens. Es entstehen gebundene Rückstände (Abbildung 23) (Engelhardt et al., 1986).

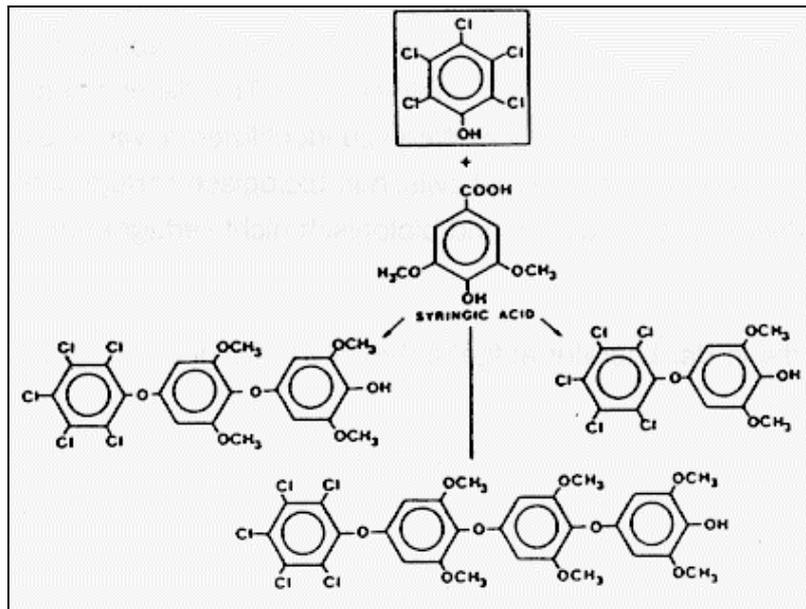


Abbildung 23: Mögliche Strukturen von Hybridverbindungen aus Syringasäure und PCP (Bollag und Liu, 1985 entnommen aus Engelhardt et al., 1986)

9.3 Persistenz

Lu et al. (1978) beobachteten über 20 Tage in einem terrestrischen Modell-Ökosystem, daß PCP und seine Abbauprodukte zu 51% verdunsteten; 48% verblieben im Boden und 1% wurde in den Tieren des Ökosystems wiedergefunden.

Der Abbau von PCP in zehn verschiedenen Böden zeigte eine hohe positive Korrelation mit dem Gehalt an organischer Substanz. Auch die Kationenaustauschkapazität, der Gehalt an freiem Eisen und der Phosphatadsorptionskoeffizient waren positiv mit dem Abbau von PCP in diesen Böden korreliert, wenn auch nicht in so hohem Maß wie der organische Kohlenstoffgehalt (Kuwatsuka und Igarashi, 1975; Walker und Allen, 1984).

Crosby (1981) gibt einen Überblick über die Persistenz von PCP im Boden. Die PCP-Abbauraten sind größer in Böden mit einem hohen Gehalt an organischer Substanz. Sie steigen, wenn die Bodenfeuchte hoch ist und wenn die Bodentemperatur nahe dem Optimum für mikrobielle Aktivität liegt.

Die Zeit, die erforderlich ist, um einen Substanzschwund von 75-100% der applizierten Menge zu erreichen liegt für PCP in Abhängigkeit von Konzentration, Bodenart und Witterung bei ein bis fünf Jahren (Ottow, 1982).

Weiss et al. (1982b) kommen dagegen bei ihrer Untersuchung von überfluteten Reisböden zu dem Schluß, daß PCP im Boden nicht persistent ist. Es geht zum einen durch Mineralisation und Verflüchtigung, zum anderen durch Abbau und Einbau in den Boden in Form nichtextrahierbarer Rückstände (vgl. Kapitel 9.2.5) verloren. Unverändertes und konjugiertes PCP war in Pflanzen und Boden nach einer Vegetationsperiode nur noch zu weniger als 2% der applizierten Menge nachzuweisen.

Weitere Angaben bezüglich Bioabbau und Persistenz des PCP können den Kapiteln 8 und 12 entnommen werden.

10. Verhalten in der gesättigten Zone

10.1 Vorkommen im Grundwasser

Das Grundwasser in der Nähe von Säge- und Holzimprägnierwerken kann durch PCP und seine Begleitstoffe erheblich kontaminiert sein (Valo et al., 1984; Kitunen et al., 1985, 1987). So konnten Valo et al. (1984) die in Tabelle 41 aufgeführten PCP-Konzentrationen messen. Die Probennahmeorte sind in Abbildung 24 dargestellt. Die TOC-Werte der Grundwasserproben zeigen (Tabelle 41), daß das Grundwasser anderweitig nicht sehr verschmutzt war. Das Grundwasser fließt bei Sägemühle A vom Holzbehandlungsbecken in Richtung der Brunnen w₁ und w₂. Der Grundwasserspiegel lag bei Brunnen w₁ 5,2 m und bei Brunnen w₂ 1,0 m unterhalb des Behandlungsbeckenniveaus. Die Autoren gehen davon aus, daß die anderen Brunnen nicht durch direkten Grundwasserfluß vom Tauchbecken aus kontaminiert wurden, da deren Wasserspiegel oberhalb des Behandlungsbeckens lagen. Vielmehr nehmen sie dort eine Kontamination an, die durch Auswaschung der chlorierten Phenole von den Holzlagerplätzen oder durch Transport über die Luft erfolgte. Über die Beschaffenheit des Grundwasserleiters, sowie über Fließgeschwindigkeiten liegen keine Angaben vor.

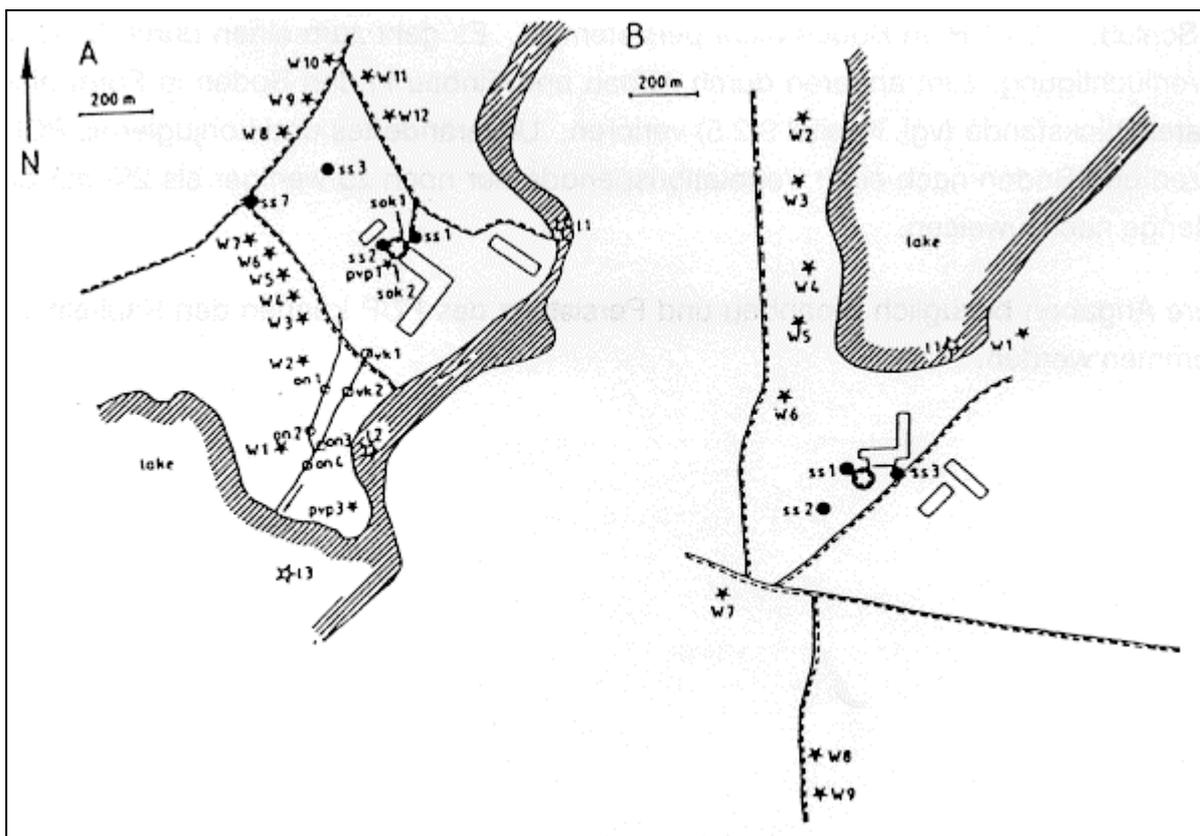


Abbildung 24: Probennahme-Standorte auf den Geländen der Sägewerke A und B

(Tauchbecken = schwarzer Kreis mit weißem Stern), pvp: Grundwasserbrunnen, w: Grundwasserprobennahmestelle (Valo et al., 1984)

Probe	PCP-Konzentration* (µg/l)	TOC (mg C/l)
-------	---------------------------	--------------

<i>Sägewerk A</i>		
pvp 1	23,30	10
pvp 3	3,03	143
w 1	0,07	14
w 2	0,02	
w 3	0,04	
w 4	0,01	
w 5	0,30	
w 6	0,17	
w 7	0,17	
w 8	0,36	14
w 9	0,03	
w 10	0,04	
w 11	0,05	12
w 12	0,16	
<i>Sägewerk B</i>		
w 1	0,60	
w 2	-	59
w 3	-	55
w 4	-	74
w 5	0,01	65
w 6	-	61
w 7	-	73
w 8	0,05	73
w 9	0,03	53
w 10	0,04	64
w 11	-	95

Tabelle 41: PCP-Konzentrationen ($\mu\text{g/l}$) in Grundwasserproben im Bereich zweier Sägewerke (Valo et al., 1984)

*Nachweisgrenze 0,005 $\mu\text{g/l}$; Hintergrundwert 0,005 $\mu\text{g/l}$.

Im Gebiet von Butte, Montana (USA), befindet sich eine nicht mehr in Betrieb befindliche Holzbehandlungsanlage. Böden und Grundwasser sind in diesem Bereich stark mit PCP, PCDD und PCDF kontaminiert. Die ölige Phase des Grundwassers wurde abgetrennt. Täglich wurden zwischen 115 und 190 l dieses dieselartigen Öls gewonnen, das zu ca. 3% aus PCP besteht (Des Rosiers, 1987; Fuhr und des Rosiers, 1988).

Auch im Bereich von Mülldeponien können erhöhte PCP-Grundwasserwerte gefunden werden (vgl. Kapitel 10.3 und 11).

Das Auftreten von PCP in verschiedenen **Grund- und Trinkwässern** ist in Tabelle 42 aufgelistet.

Umweltmedium	Konzentra-	Bemerkung	Zitat
--------------	------------	-----------	-------

Ort	Concentration (µg/l)		
<i>Grundwasser</i>			
Schweiz	0,03		BfU, 1982
Niederlande	1,0	Maximalwert	Zoeteman et al., 1981
Kanada	4	Minimalwert	Schmidt, 1987
	54	Maximalwert (30 km ² Bereich um Deponie)	
USA	250	unter Deponie	McIntyre et al., 1986
USA	2050-3350	unter Holzbehandlungswerk	Thompson et al., 1978
<i>Trinkwasser</i>			
BRD	0,01-0,02		Dietz und Traud, 1978
BRD	0,3	Minimalwert	Fischer, 1987
	6,1	Maximalwert	
	1,8	Mittelwert	
BRD (Ruhrgebiet)	0,01		Fischer, 1987
USA	0,06		Buhler et al., 1973
USA	1,7	Maximalwert	Fränze et al., 1982

Tabelle 42: Vorkommen von PCP in Grund- und Trinkwasserproben

10.2 Sorption

Schmidt et al. (1983) bewerteten das Sorptions- und Transportverhalten organischer Substanzen anhand stoffspezifischer Eigenschaften (Tabelle 43).

Wasserlöslichkeit	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	Sorption	Transport
(mg/l)	(log k_{ow})		
> 100	< 3	gering	Schnell
100-0,1	3-4	besser bis gut	Verzögert
< 0,1	> 4	sehr gut	Gering

Tabelle 43: Transport- und Sorptionsverhalten organischer Substanzen in Relation zu stoffspezifischen Größen (Schmidt et al., 1983)

PCP fiel demnach in die Kategorie der besseren bis guten Sorption und des verzögerten Transports.

Kim und Maier (1987) untersuchten das Sorptionsverhalten von PCP an einem Aquifersand (Zusammensetzung siehe Tabelle 44).

SiO ₂	99,62 Gew.%	Al ₂ O ₃	0,04 Gew.%
------------------	-------------	--------------------------------	------------

Fe ₂ O ₃	0,053	CaO	0,014
MgO	0,003	Na ₂ O	0,01
K ₂ O	0,01	TiO ₂	0,01
MnO	0,001	SrO	< 0,01
BaO	< 0,01	C	< 0,01

Tabelle 44: Zusammensetzung des Jordan Aquifer-Sandes (Kim und Maier, 1987)

^a Der Sand stammt von Frac Sand Co., Jordan, Minnesota (USA)

Die Autoren überprüften die Adsorption von PCP an drei verschiedenen Korngrößenfraktionen bei pH 7,2. Damit lag das PCP in der wasserlöslicheren dissoziierten Form vor. Der Sand wurde mehrere Tage mit verschiedenen konzentrierten PCP-Lösungen geschüttelt. Die Konzentration des PCP in der Lösung wurde vor und nach den Versuchen gemessen. Wie Abbildung 25 zeigt, wurde die PCP-Konzentration durch Sandzugaben bis 100 g/l kaum beeinflusst.

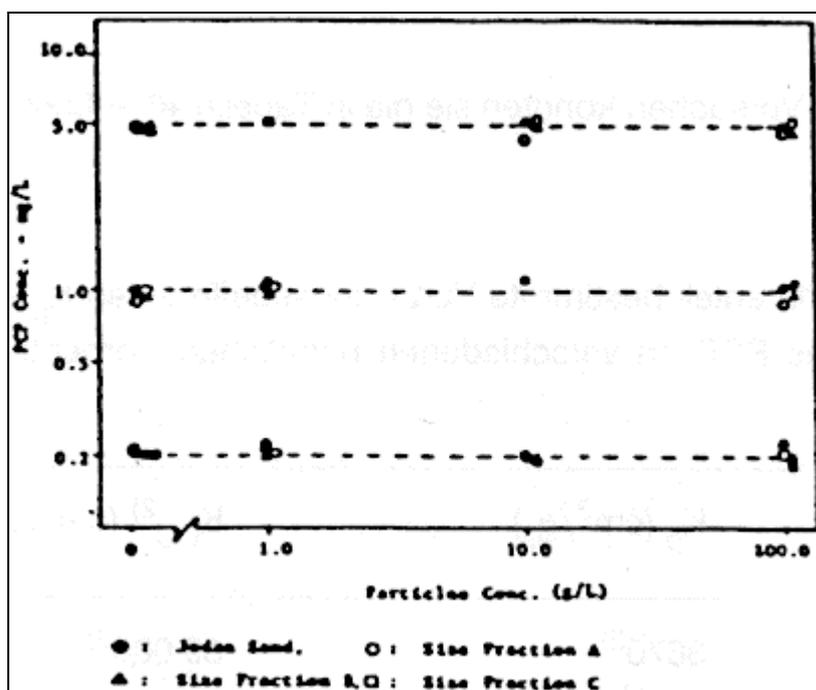


Abbildung 25: PCP-Adsorption an Partikeln bei verschiedenen Konzentrationen (Kim und Maier, 1987)

Die Autoren gehen davon aus, daß die Adsorption von PCP an Aquifermaterialien mit einem geringen organischen Kohlenstoffgehalt vernachlässigbar klein ist.

Wie bereits beschrieben (vgl. Kapitel 9.2.3) muß für das PCP, welches bei typischen Grundwasser pH-Werten (pH 7-8) vorwiegend in der deprotonierten Form vorliegt, die Sorption des Anions ebenfalls berücksichtigt werden (Schwarzenbach et al., 1983a; Schellenberg et al., 1984).

Schellenberg et al. (1984) untersuchten das Sorptionsverhalten chlorierter Phenole an natürlichen Sedimenten und Aquifermaterialien. Die Eigenschaften der Sorbenten sind in Tabelle 45 dargestellt.

Sorbent		Spezifisches Oberflächengebiet	Organischer Kohlenstoffgehalt
Nummer	Beschreibung	(BET) $m^2 \cdot g_s^{-1a}$	(f_{OC}), $g_{OC} \cdot g_s^{-1a}$
1	Seesediment ^b	3,8	0,094
2	Flußsediment ^c	4,8	0,026
3	Aquifermaterial ^c	6,4	0,0084
4	Aquifermaterial ^c	5,7	0,0003
5	Gamma-Al ₂ O ₃	120	< 0,0001

Tabelle 45: Eigenschaften der untersuchten Sorbenten (Schellenberg et al., 1984)

^a g_s : feste Masse;

g_{OC} : organische Kohlenstoffmasse.

^b: Oberflächensediment (luftgetrocknet) vom Greifensee, Schweiz.

^c: Probe aus dem Feldbereich des unteren Glattals, Schweiz (siehe Quelle 5); vorbereitet durch Trockensieben; Mittlerer Durchmesser < 63 μm .

Aus Säulen- und Batch-Versuchen konnten sie die in Tabelle 46 aufgezeigten Werte für PCP erzielen.

Sorbent ¹⁾	K_p (cm^3/g_s)	K_{OC} ²⁾ (cm^3/g_{OC})
1	3670 ³⁾	39 000 ³⁾
2	930 ³⁾	35 800 ³⁾
3	200 ³⁾	23 800 ³⁾
4	<13	
Durchschnitt		32 900

Tabelle 46: Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten K_p und K_{OC} für nichtdissoziiertes PCP an verschiedenen natürlichen Sorbenten (Schellenberg et al., 1984)

1) siehe Tabelle 45;

2) $K_{OC} = K_p / f_{OC}$

3) errechnet aus chromatographischen Daten

K_p : Verteilungskoeffizient Sorbent/Wasser

K_{OC} : $K_{OC} = K_p / f_{OC}$

Für die Sorbenten 1 bis 3 ergab sich eine große Abhängigkeit der K_p -Werte vom f_{OC} . Die Ergebnisse einer Regression gemäß folgender Gleichung:

$$D = K_p \cdot Q$$

- D: Verhältnis PCP-Konzentration in der festen zur PCP-Konzentration in der wässrigen Phase
- Q: Protonierungsgrad

sind in Abbildung 26 dargestellt.

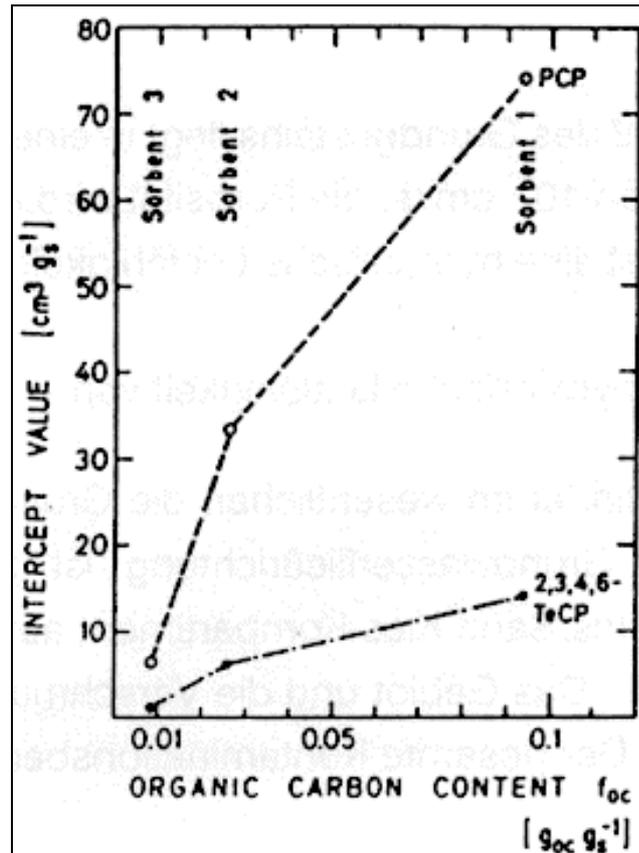


Abbildung 26: Interceptionswerte aus der linearen Regression D gegen Q (Mittelwerte mit Standardabweichungen von $\pm 10\%$) für verschiedene Sorbenten (vgl. Tabelle 46) (Schellenberg et al., 1984)

Diese Ergebnisse zeigen, daß zum einen das Phenolatanion adsorbiert wird und zum anderen die Stärke der Phenolatadsorption (ähnlich wie die der nichtionischen Spezies) stark vom organischen Kohlenstoffgehalt des Sorbenten abhängt. Dies kommt in den steigenden Interceptionswerten mit steigendem f_{OC} zum Ausdruck (Abbildung 26).

Die von Westall et al. (1985) berichtete Abhängigkeit des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten von der Ionenstärke (vgl. Kapitel 9.2.3) konnten auch Schellenberg et al. (1984) in ähnlicher Weise für die Sorption von PCP an natürlichen Sorbenten beobachten. Allerdings war eine quantifizierende Aussage nicht möglich.

10.3 Verlagerung im Grundwasser

Von der Kontamination eines Grundwasserleiters in Kanada durch verschiedene organische Substanzen (darunter auch PCP) aus einer Mülldeponie liegen überwiegend unspezifische Konzentrationsangaben für Gesamtphenol vor (Werte für PCP vgl. Tabelle 42). Auf der Deponie sind in den Jahren 1968 bis 1972 40000 m³ Abfallöle und Flüssigabfälle der chemischen und petrochemischen Industrien aus dem Gebiet von Montreal abgelagert worden. Im Jahre 1972 wurde die Deponie geschlossen. Die Deponie war in einer ehemaligen Kiesgrube errichtet worden, die Teil eines 11 km langen, sich NNO-SSW erstreckenden Gebirgskammes über einer marinen Tonschicht ist. Der Kamm besteht überwiegend aus fluvioglazialen Sanden und Kiesen. An einigen Stellen besteht direkter Kontakt zwischen dem Sand-Kies-Komplex und dem Grundgestein. Die hydraulischen Eigenschaften der einzelnen Kompartimente sind wie folgt:

- Die hydraulische Leitfähigkeit des Grundgesteins liegt in einem Bereich von 10^{-1} bis 10^{-5} cm/s mit einem Mittelwert von 10^{-3} cm/s; die Porosität wird auf 0,0012 geschätzt;
- Der Sand-Kies-Komplex weist eine hydraulische Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} cm/s auf;
- Der marine Ton besitzt eine hydraulische Leitfähigkeit von $< 10^{-6}$ cm/s.

In dem beschriebenen Kamm findet im wesentlichen die Grundwasserneubildung für den untersuchten Aquifer statt; die Grundwasserfließrichtung ist SSW. Die Grundwasserfließgeschwindigkeiten werden für das Sand-Kies-Kompartiment auf 110 m/Jahr, für das Grundgestein auf 525 m/Jahr geschätzt. Das Gebiet und die Verschmutzungszonen sind in den Abbildungen 27 und 28 dargestellt. Der gesamte Kontaminationsbereich hat eine Fläche von ca. 30 km² (Schmidt, 1987).

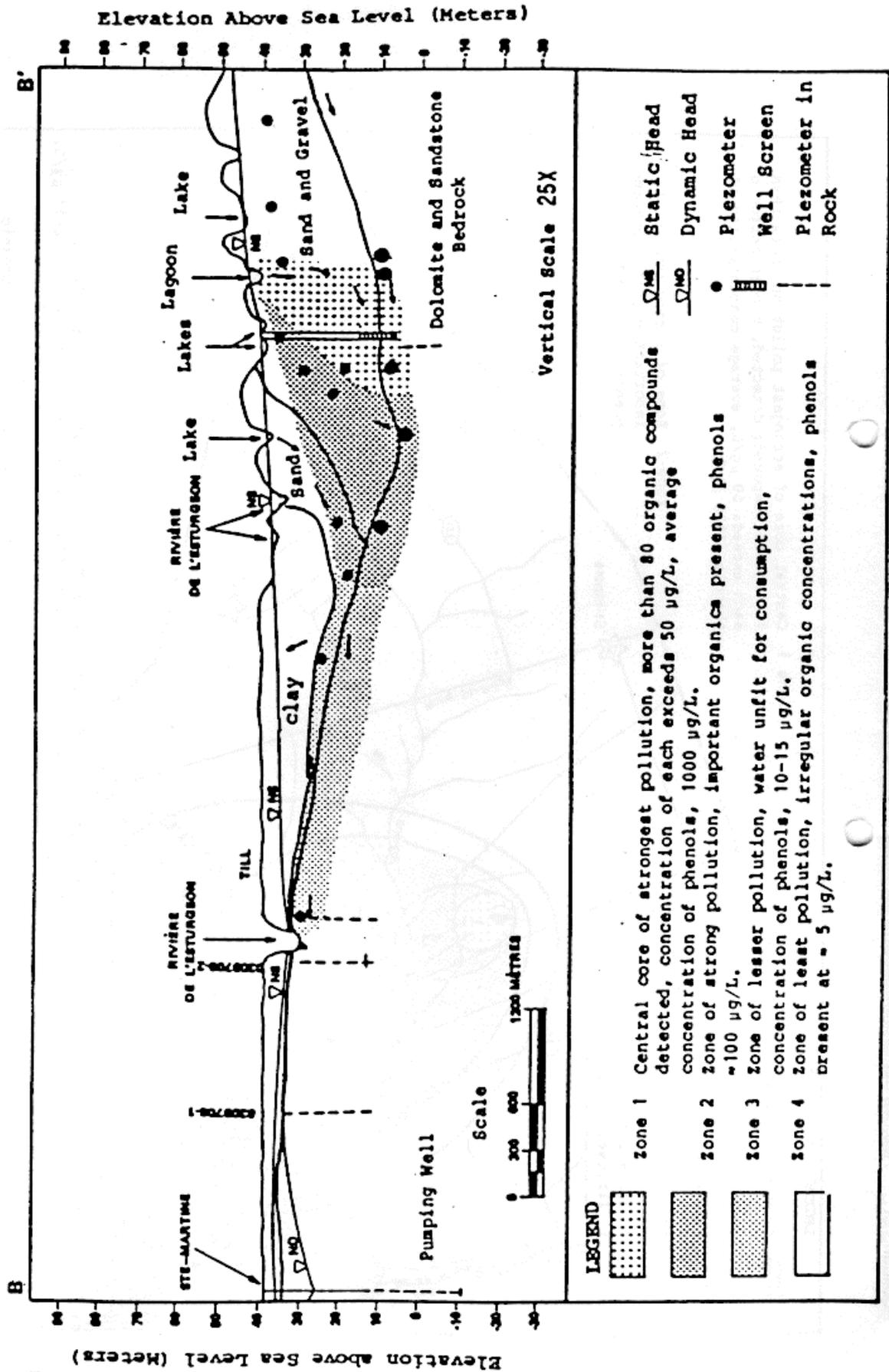


Abbildung 28: Hydrogeologischer Querschnitt (Schmidt, 1987)

Freilanddaten über das Wanderungsverhalten chlorierter Phenole im Grundwasser unterscheiden sich häufig wesentlich von abgeschätzten Werten. Johnson et al. (1985) beschreiben die Wanderung chlorierter Phenole aus einer Sondermülldeponie in Alkali Lake, Oregon, USA. Sie fanden Retentionsfaktoren, die nur ungefähr halb so groß waren wie die nach Schwarzenbach und Westall (1981) errechneten (siehe unten). Die Abfälle in der Deponie beinhalten Chlorphenole und Chlorphenoxyphenol-Verunreinigungen aus der Herstellung der Herbizide 2,4-DCPA (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) und MCPA (4-Methyl-2-chlorphenoxyessigsäure). Das Grundwasser in der Alkali Lake Region besitzt einen pH von 10. Bei diesem pH liegt PCP überwiegend in der deprotonierten Form vor und ist aufgrunddessen als hochmobil einzustufen. Die Wanderung der Chemikalien wurde über 49 Brunnen beobachtet. Neben PCP wurden auch 2,4-DCP, 2,6-DCP, 2,4,6-TrCP und 2,3,4,6-TeCP gefunden. Die Hydrologie des Standorts wurde von Pankow et al. (1984) beschrieben. Die Verteilung der zwei Dichlorphenole und des Trichlorphenols waren ähnlich, wogegen das 2,3,4,6-TeCP und das PCP signifikant zurückgehalten wurden (Abbildung 29).

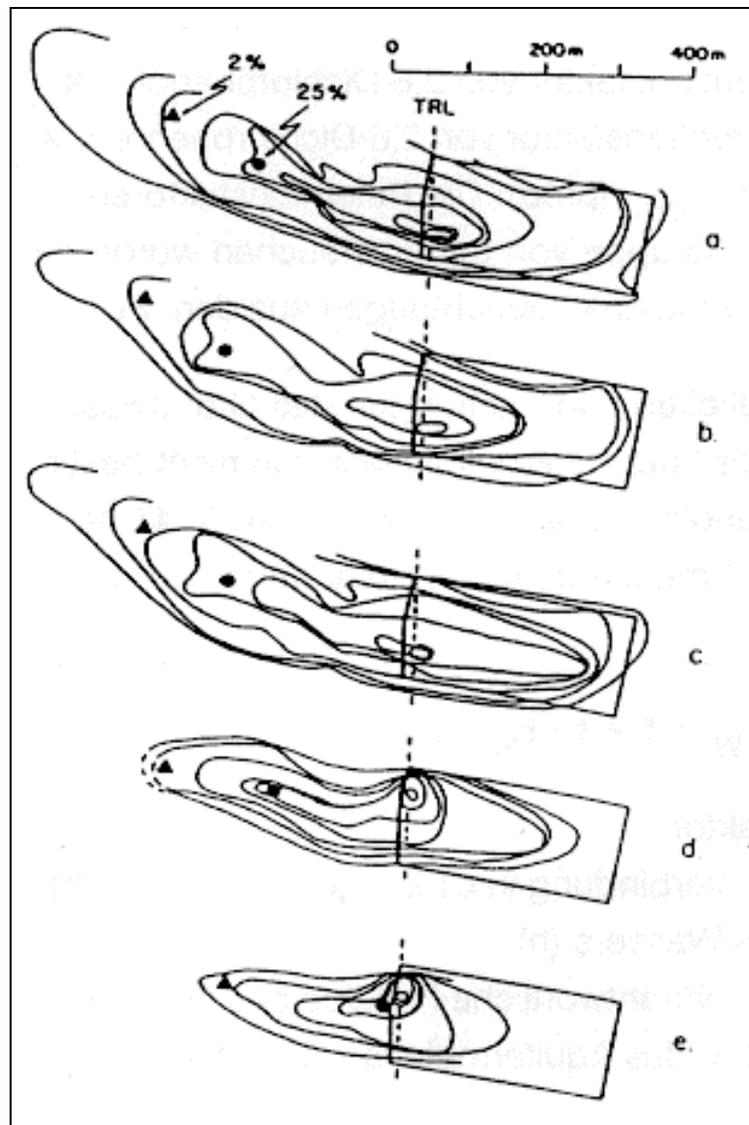


Abbildung 29: Konzentrations-Isoplethen chlorierter Phenole im Grundwasser des Alkali-Lake-Gebietes

a.) 2,4-DCP, b.) 2,6-DCP, c.) 2,4,6-TrCP, d.) 2,3,4,6-TeCP,
e.) PCP (Johnson et al., 1985 entnommen aus Farrington und Westall, 1986)

Die Mobilität der einzelnen Verbindungen wurde quantitativ in Werten dargestellt, die die Entfernung von der Deponie wiedergeben, bei der die Konzentration im Grundwasser 2 oder 25% des Maximalwertes betrug (Tabelle 47).

Verbindung	X (2%)	X (25%)	R _r (2%) ^a	R _r (25%) ^b	R _r (pred) ^c
2,4-Dichlorphenol	400	250	1,0	1,1	1,0
2,6-Dichlorphenol	420	270	1,0	1,0	1,0
2,4,6-Trichlorphenol	400	270	1,0	1,0	1,0
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	330	210	1,2	1,3	3,5
Pentachlorphenol	260	40	1,6	6,8	13,5

Tabelle 47: Wanderungsweg (X) in Metern (m) und relative Retentionsfaktoren (R_r) für das Alkali-Lake-Boden/Wasser-System (pH = 10)

(Johnson et al., 1985; entnommen aus Farrington und Westall, 1986)

^a R_r (2%) = relativer Retentionsfaktor von 2,6-Dichlorphenol = X_{2,6-DCP} (2%)/X(2%).

^b R_r (25%) = relativer Retentionsfaktor von 2,6-Dichlorphenol = X_{2,6-DCP} (25%)/X(25%).

^c R_r (pred) = R (pred)/R_{2,6-DCP} (pred). Die Retentionsfaktoren wurden aus nachfolgender Gleichung ermittelt. Eine Gruppe von Laborversuchen wurde benutzt um f·K_p zu bestimmen. e und q wurden über Materialeobachtungen aus dem Feld ermittelt.

Da die Fließgeschwindigkeiten und -richtungen des Grundwassers in diesem System nicht bekannt waren, konnten absolute Retardationsfaktoren nicht bestimmt werden. Die relativen Retentionsfaktoren der Phenole zueinander sind in Tabelle 47 dargestellt. Diese relativen Retentionsfaktoren können nun mit berechneten Retardationsfaktoren verglichen werden (Farrington und Westall, 1986):

$$R_d = s/s_W = 1 + f \cdot K_p \cdot \rho(1-\epsilon)/\epsilon$$

R _d :	Retardationsfaktor
s:	Verweilzeit der Verbindung in einem gegebenen Aquifer-kompartiment (h)
s _W :	Verweilzeit des Wassers (h)
f:	für die Sorption verantwortliche Fraktion des Grundwasserleiters (<i>Durchmesser</i> <125 µm)
ρ:	Lagerungsdichte des Aquifermaterials (kg/m ³)
ε:	Porosität

Die nach obiger Gleichung abgeschätzten Werte sind um den Faktor zwei größer, als die im Freiland erhaltenen Daten für PCP und TeCP. Diese höhere Mobilität im Freiland könnte auf folgende Faktoren zurückzuführen sein (Farrington und Westall, 1986; Förstner et al., 1988):

- Lösungsmittelleffekte (Lösungsvermittler) im Grundwasserleiter
- räumlich und zeitlich ungleichmäßiges Freisetzen der Chemikalie
- Brüche im Grundwasserleiter
- ungleichförmiger Grundwasserfluß.

Einige Studien zum Verhalten von PCP im Grundwasser beschäftigen sich mit der Infiltration von Flußwasser ins Grundwasser (Schwarzenbach et al., 1983a,b). Gegenstand von Untersuchungen war die Glatt, ein kleiner, zivilisatorisch stark belasteter Fluß in der Schweiz mit einer durchschnittlichen Abflußmenge von ca. 8 m³/s. Im Unterlauf des Flusses stammen 15-20% des Wassers aus Abläufen kommunaler Kläranlagen. Hier infiltriert die Glatt auch permanent auf einer Fließstrecke von ca. 3 km in einem quartären, fluvioglazialen Niederterrassenschotter, welcher nur einen sehr geringen organisch C-Gehalt aufweist ($f_{OC} < 0,001$). Das Untersuchungsgebiet und die Probenahmestellen sind in Abbildung 30 dargestellt.

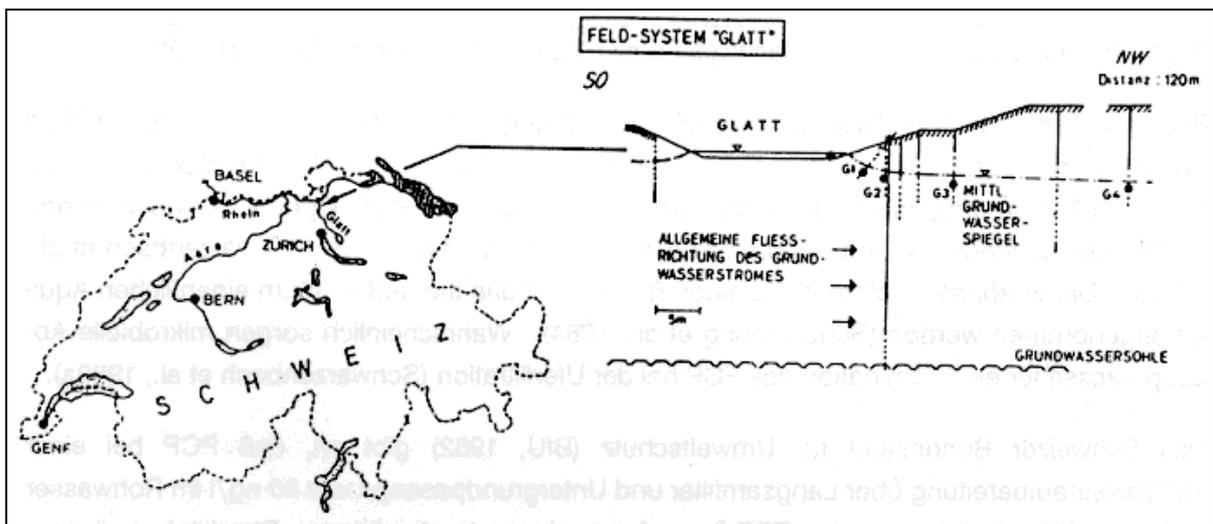


Abbildung 30: Felduntersuchungsgebiet und Probenahmestellen des Versuchsgeländes im unteren Glattal (Schwarzenbach et al., 1983a)

In dem Versuchsgelände der Glatt bestand die meiste Zeit ein hydraulischer Anschluß zwischen Fluß und Grundwasser, wobei letzteres in einem Winkel von 70-90° zur Fließrichtung des Flusses fließt. Das infiltrierende Oberflächenwasser sichtet sich in den obersten Teil des Grundwasserleiters ein, wobei nur minimale vertikale Durchmischung auftritt. Dementsprechend kann hier mit Hilfe der installierten Rohre "frisches" (d.h. im wesentlichen unvermishtes) Flußinfiltrat in verschiedenen Distanzen vom Ufer erfaßt werden (Probenahmestellen G 1 bis G 4 in Abbildung 30).

Aufgrund von Temperaturdaten und Markierungsexperimenten wird angenommen, daß die Aufenthaltszeiten des Wassers zwischen der Glatt und den Probenahmestellen G 2 und G 3 im allgemeinen in der Größenordnung von Stunden bis wenigen Tagen (G 2) beziehungsweise Tagen bis wenigen Wochen (G 3) lagen. Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit betrug im

Untersuchungsgebiet etwa 2,4 m/d (Giger et al., 1983). Tabelle 48 enthält die Durchschnittskonzentrationen für PCP und deren Streubereiche in der Glatt und in der obersten Schicht des Grundwassers.

Probenahme- stelle ^a	Distanz zur Flußsohle (m)	Arithmetische Jahresmittelwerte (Anzahl der Bestimmungen)			
		DOC (mg C/l) ^b		PCP (µg/l) ^c	
Glatt	0	3,9±0,7	(n=16)	0,08±0,005	(n=4)
G 1	2,5	3,0±0,7	(n=9)	0,08±0,02	(n=4)
G 2	5	2,8±0,6	(n=16)	0,05±0,04	(n=4)
G 3	14	2,1±0,4	(n=16)	< 0,02	(n=4)
G 4	120	1,5±0,4	(n=9)		

Tabelle 48: Jahresmittelwerte der PCP-Konzentrationen sowie des DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) im Versuchsgelände "Glatt" (Schwarzenbach et al., 1983a)

a) vgl. Abbildung 30

b) Nachweisgrenze 0,2 mg C/l

c) Nachweisgrenze 0,02 µg/l

PCP trat in der Glatt in durchschnittlichen Konzentrationen von 0,08 µg/l auf. Dieser Wert wurde auf den ersten Metern der Infiltration signifikant reduziert und fiel in den Beobachtungsrohren (G 3, G 4) unter die Bestimmungsgrenze von 0,02 µg/l. PCP liegt bei den auftretenden pH-Werten zwischen 7,4 und 8,0 hauptsächlich als Phenolatanion vor (Schwarzenbach et al., 1983a). Daher können Retardationsfaktoren < 50 in Flußnähe und < 10 im eigentlichen Aquifer angenommen werden (Schellenberg et al., 1984). Wahrscheinlich sorgen mikrobielle Abbauprozesse für eine Elimination des PCP bei der Uferfiltration (Schwarzenbach et al., 1983a).

Das Schweizer Bundesamt für Umweltschutz (BfU, 1982) gibt an, daß PCP bei einer Flußwasseraufbereitung über Langsamfilter und Untergrundpassage von 30 ng/l im Rohwasser zu knapp 50% eliminiert wurde. PCP kann demnach aus kontaminierten Oberflächenwässern ins Grundwasser gelangen. Im Rohwasser vorhandene PCP-Konzentrationen können durch Uferfiltration allein unter Umständen nicht eliminiert werden (Fischer, 1987).

Auf den diffusionsbedingten Transport wurde bereits in Kapitel 9.2.4 eingegangen.

Rotard et al., 1990 untersuchten die Auswirkungen einer Papierschlammausbringung in den siebziger Jahren auf ein Gelände, das seit 1990 mit Wohnhäusern bebaut ist. Das Gelände von ungefähr 7000 m² wurde in unterschiedliche Parzellen von 500 bis 1000 m² aufgeteilt und es wurden neben Bodenproben, bis zu einer Tiefe von 4 m auch Staubproben aus den Häusern über mehrere Wochen entnommen. Es ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Die gesamte Fläche war mit Papierschlammfetzen bis zu einer Tiefe von 1,8 m durchsetzt (Durchmesser 0,5- 10 cm).
- Papierfetzen von der Oberfläche enthielten 573-5165 ng/kg I-TEq PCDD/PCDF.
- Proben aus den zwölf unterschiedlichen Parzellen hatten eine Belastung von 0,3-149 ng/kg I-TEq.
- Die PCP-Konzentration im Schlamm war relativ niedrig, im µg/kg-Bereich und korrelierte nicht mit der Dioxin- und Furan-Belastung. Ein Grund hierfür ist die bessere Wasserlöslichkeit des PCP und ein dadurch höherer Auswascheffekt.

Die hohe Bodenbelastung des Areals mit PCDD/PCDF ist eine Folge der Behandlung von Papierschlamm mit PCP. Für die Staubproben ergab sich eine Belastung von 6,6-17,7 ng/kg I-TEq, was als normale Hintergrundbelastung gesehen werden kann (Rotard et al., 1990)

11. Verhalten in Mülldeponien

11.1 Vorkommen in Deponien bzw. Deponienbereichen

PCP-kontaminierte Abfälle fallen insbesondere bei der PCP-Produktion und bei seiner Verwendung (vgl. Kapitel 3.1 und 12.3), zum Beispiel auf dem Sektor des Holzschutzes (Lee et al., 1984) oder bei der Lederbearbeitung (Fuller und Warrick, 1985), an. Aber auch im Hausmüll ist PCP in Konzentrationen von 0,7-41,0 mg/kg Trockensubstanz gefunden worden (Bartelds et al., 1985).

Der deutsche Hersteller Dynamit Nobel hat bis Februar 1984 unbrennbare Abfälle mit einem PCP-Gehalt unter 2% auf einer Übertagedeponie in Karsau abgelagert. Abfälle mit einem PCP-Gehalt über 2%, vorwiegend aus der PCP-Na-Produktion, wurden in der Untertagedeponie Herfa-Neurode entsorgt. Wegen der Gefahr des Eintrags in die Umwelt über Sickerwässer dürfen seit März 1984 Abfälle aus der PCP- und PCP-Na-Produktion nicht mehr in Übertagedeponien eingebaut werden; seitdem werden sämtliche Abfälle nach Herfa-Neurode entsorgt (brennbare Abfälle werden in der Verbrennungsanlage der Hessischen Industriemüll Biebesheim verbrannt) (BUA, 1986).

Die Industriemülldeponie Rheinfeld-Karsau wurde von 1971-1983 von den drei in Rheinfeld angesiedelten Firmen Aluminium Hütte, Dynamit Nobel und Degussa in Form einer Interessengemeinschaft gemeinsam betrieben. Nach Ausscheiden der Firma Degussa im Februar 1984 führten die beiden anderen Firmen den Deponiebetrieb fort. Die im Deponiekörper vorhandene PCP-Na-Menge wird auf drei bis sieben Tonnen geschätzt. Es ist davon auszugehen, daß diese Menge nicht lokal auftritt, sondern, bedingt durch die Vermischung der Abfälle bei der Ablagerung, weitläufig im Deponiekörper verteilt ist. Die PCP-Konzentrationen im Sickerwasser schwanken stark zwischen nicht nachweisbar und einem Extremwert von 5 mg/l. Der Mittelwert beträgt 570 µg/l. Die PCP-Ablaufwerte des Sickerwassers nach Aktivkohlebehandlung liegen meist über 100 µg/l, z.T. über 500 µg/l (Thomannetz, 1987; NATO, 1988a).

Tabelle 49 gibt die Ergebnisse einer **Sickerwasser-Analyse der Deponie Karsau** wieder.

Probe	Sickerwasser (µg/l)
Hexachlorbenzol	5,6
Decachlorbiphenyl	0,4
Decachlordiphenylether	0,08
Cl ₈ DD	3,8
Summe von Cl ₇ DD	0,2
Summe der Dichlorphenole	338
Summe der Trichlorphenole	62
Summe der Tetrachlorphenole	29
Pentachlorphenol	122

Tabelle 49: Untersuchung von Sickerwasser der Deponie Karsau auf Leitkomponenten (Hagenmaier, 1987 entnommen aus NATO, 1988a)

PCP wurde auch in verschiedenen Proben aus Sondermüllagerstätten und ehemaligen Produktionsstätten im Bereich Hamburgs nachgewiesen (Tabarasan, 1988; Sievers und Friesel, 1988).

Tabelle 50 faßt die in Deponiebereichen aufgetretenen PCP-Konzentrationen zusammen.

<i>Umweltmedium</i>	Konzentration	Bemerkung	Zitat
Ort			
<i>Sickerwasser</i>			
USA	2,4-3 mg/l	Industriedeponie	Brown und Donnelly, 1988
Hamburg-Georgswerder 1981-82	n.n.-70 µg/l	Sondermülldeponie für Industrie und Gewerbe	Götz, 1984, 1985
1983	n.n.-9,8 µg/l		
Rheinfelden-Karsau	5 mg/l	Industriemülldeponie	Thomanetz, 1987
	570 µg/l	Maximalwert	
		Mittelwert	
Niederlande	n.n.-2 µg/l	drei geordnete Deponien	Kotzias et al., 1975
<i>Sickeröl</i>			
Hamburg-Georgswerder 1983	<1-38 µg/kg	Mülldeponie für Industrie und Gewerbe	Götz, 1986

Tabelle 50: Vorkommen von PCP in Sickerwasser- und Sickeröl-Proben

Bei der Untersuchung der Sickerwässer aus vier verschiedenen Sondermülldeponien in den USA konnte kein PCP gefunden werden (Cheremisinoff und Gigliello, 1983).

11.2 Abfallzusammensetzung/Begleitsubstanzen

Die Zusammensetzung produktionspezifischer Abfälle ist den Kapiteln 3.1 und 12.3 zu entnehmen.

Bei der Herstellung des PCP bilden sich als unerwünschte Verunreinigungen vor allem PCDD und PCDF (vgl. Kapitel 1.3). Diese Verbindungen lassen sich auch in den Abfällen (Aktivkohle, Spülmethanol) wiederfinden. Die im PCP enthaltenen Verunreinigungen sind im PCP-Na in geringerem Maße vorhanden, da ein Teil mit dem Filterschlamm ausgeschleust wird. Die verbrauchte Aktivkohle aus der PCP-Na-Produktion enthält PCP und HCB, der Filterrückstand besteht im wesentlichen aus PCP, Phenoxyphenolen, PCDD und PCDF. Weitere Verunreinigungen sind chlorierte Phenylderivate und Decachlorbiphenyl (BUA, 1986).

Konzentrationsangaben der oben aufgeführten Begleitstoffe in Abfällen aus der Produktion sind in Kapitel 3.1 aufgeführt. An dieser Stelle soll nur kurz auf die Analyse einer Filterschlammprobe aus der PCP-Na-Produktion eingegangen werden. Deren Hauptbestandteile sind in Tabelle 51 aufgeführt.

In der Industriedeponie Karsau werden folgende umweltrelevante Abfallbeimengungen angenommen (Thomanetz, 1987):

Cyanid (leicht freisetzbar)	ca. 40 t
Quecksilber (metallisch und ionisch)	ca. 0,12 t
Hexachlorbenzol	100-200 t
PCP-Na	3-7 t
Cl ₈ DD und Cl ₈ DF	0,46-7,4 t
2,3,7,8-Cl ₄ DD	6-18 Gramm
andere PCDD- und PCDF-Isomere	28-66 kg
Fluorid	ca. 1200 t
Ofenausbruch (Karbide, Natrium- und Aluminium-Metall)	keine Angaben

Johnson et al. (1985) berichten vom Auftreten des PCP zusammen mit weiteren chlorierten Phenolen und Phenoxyphenolen in Abfällen aus der Produktion der Pflanzenschutzmittel 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) und 4-Methyl-2-chlorphenoxyessigsäure (MCPA).

(A) Konzentrationen in g/kg Trockengewicht

Probe	Abfälle aus der PCP-Na-Produktion
Hexachlorbenzol	355
Cl ₈ DD	8
Cl ₈ DF	1
Decachlorbiphenyl	66
Decachlordiphenylether	3
Pentachlorphenol	51

(B) Konzentrationen in mg/kg Trockengewicht

Probe	Abfälle aus der PCP-Na-Produktion
Summe an Cl ₄ DD	0,333
-2,3,7,8-Cl ₄ DD	0,035
Summe an Cl ₅ DD	0,484
-1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0,058
Summe an Cl ₆ DD	0,852
-1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0,095
-1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0,077
-1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0,062
Summe an Cl ₇ DD	435
Cl ₈ DD	7656
Summe an PCDD	8092,669

Tabelle 51: Organische Verunreinigungen im Filterschlamm aus der PCP-Na-Produktion

(Fa. Dynamit Nobel, Rheinfelden, vom 5.4.1984) (Hagenmaier, 1987 entnommen aus NATO, 1988c)

11.3 Auswaschverhalten

Der Transport chlorierter Phenole in Boden und Grundwasser im Deponiebereich wurde bereits in den Kapiteln 9 und 10 behandelt.

In Deponien können bestimmte, die Verlagerung von Schadstoffen begünstigende Phänomene auftreten. Der transportbeschleunigende Effekt organischer Cosolventien wird von Nkedi-Kizza et al. (1987) an den Beispielen Diuron und Atrazin beschrieben. Ein vertikaler Transport stark adsorbierter Verbindungen kann auch mit suspendierten Teilchen erfolgen (Vinten et al., 1983).

Desweiteren kann PCP im Bereich von Mülldeponien nicht nur in der wäßrigen Phase transportiert werden; vielmehr kommt es hier häufig zum Auftreten von Sickerölen. So konnte

beispielsweise für die Mülldeponie Georgswerder, Hamburg, der Verteilungskoeffizient von PCP zwischen Wasser- und Ölphase nach der Formel:

$K = \text{Konzentration im Sickeröl} / \text{Konzentration im Sickerwasser}$

in Proben bei einem Leichtstoffabscheider mit ca. 500 ($\log K = 2,7$) bestimmt werden (Götz, 1985). Die aufgetretenen PCP-Konzentrationen in den verschiedenen Phasen können Tabelle 50 entnommen werden.

Behechti et al. (1988) untersuchten im Labor die Kompostierung standardisierten Hausmülls und die dabei auftretende Translokation, die Umwandlung und den Abbau ^{14}C -markierter Substanzen. PCP zeigte eine wesentlich geringere Abwanderung aus der Applikationszone, als die beiden anderen niedriger chlorierten Phenole. Bei diesem Experiment wurden jedoch keine Auslaug-Versuche unternommen, d.h. die gefundenen Ergebnisse sind im wesentlichen auf die geringe Volatilität des PCP zurückzuführen.

12. Reinigungs- und Sanierungsmethoden

Der biologische Abbau von PCP wurde bereits in Kapitel 8 beschrieben, jedoch nur unter Berücksichtigung "natürlicher" Bedingungen, d.h. ohne Eingriffe des Menschen, um den Abbau zu beschleunigen. Im folgenden sollen die Möglichkeiten der Bodendekontamination, Wasseraufbereitung und Müllbehandlung sowohl auf biologischem wie auch auf chemisch-physikalischem Wege beleuchtet werden.

12.1 Bodendekontamination

12.1.1 Biologische Methoden

Aus kontaminierten Böden lassen sich PCP-abbauende Mikroorganismen isolieren (vgl. Kapitel 8). So gelang es beispielsweise Saber und Crawford (1985), mehrere *Flavobacterium*-Stämme durch selektive Anreicherung aus PCP-kontaminierten Böden Minnesotas zu gewinnen. Fünf näher untersuchte Stämme konnten PCP als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle metabolisieren. Abbildung 30 faßt die Ergebnisse des Versuchs zusammen, PCP durch diese fünf Stämme vollständig zu CO₂ abzubauen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, werden nur 17-27% des eingesetzten ¹⁴C nicht in Form von ¹⁴CO₂ freigesetzt. Diese Anteile werden vermutlich in der Biomasse festgelegt (Angaben über die Form der Festlegung fehlen).

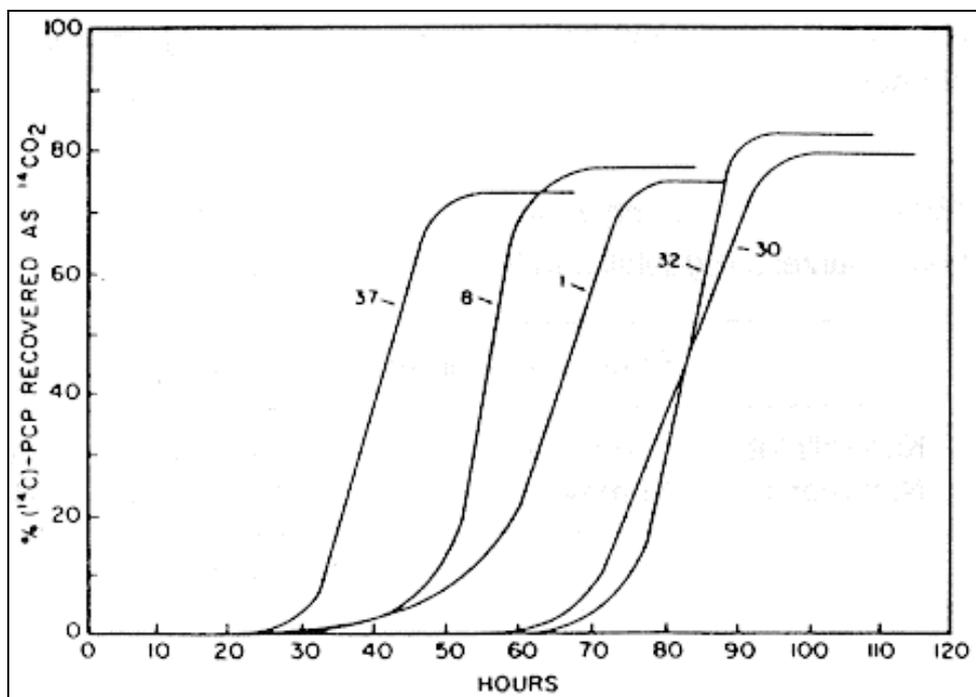


Abbildung 31: Vergleich von fünf *Flavobacterium*-Stämmen auf ihre Fähigkeit ¹⁴C-PCP zu ¹⁴CO₂ zu metabolisieren; die Nummern benennen unterschiedliche Stämme (Saber und Crawford, 1985)

Stanlake und Finn (1982) isolierten PCP-abbauende Bakterien aus Boden, Wasser und Abwasser. Alle Isolate waren miteinander verwandt und zeigten Merkmale der Gattung *Arthrobacter*.

Ein Stamm von *Arthrobacter* (ATCC 33790) ist in der Lage, PCP als alleinige Energie- und Kohlenstoffquelle zu verwenden (Edgehill und Finn, 1983a). In Labortests wurden 10^6 *Arthrobacter*-Zellen pro g Bodentrockengewicht auf die durchlüfteten Oberschichten eines kontaminierten Bodens appliziert. Bei 30 °C wurde dadurch die Halbwertszeit des PCP von zwei Wochen auf 15 Stunden reduziert (Abbildung 32).

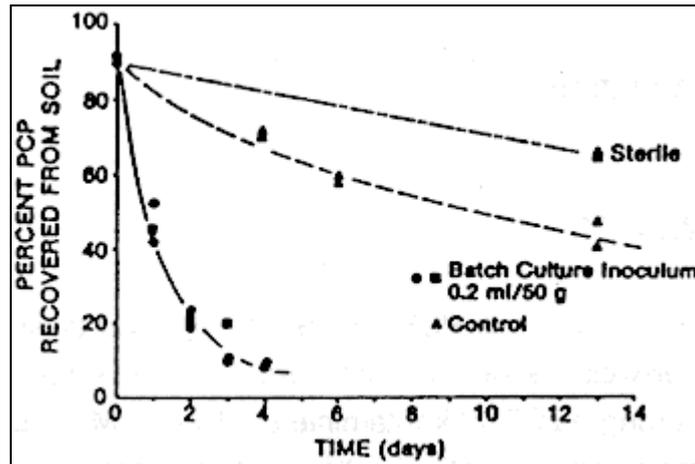


Abbildung 32: Abbau von PCP im Boden durch bodenbürtige (Control) oder inokulierte Bakterien unter Laborbedingungen bei 30 °C (Edgehill und Finn, 1983a)

Auch die Inokulation von Boden in-situ wurde untersucht. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 52 dargestellt.

Tage nach der Inokulation

Inokulation

	Boden/Wasser-Konzentration von PCP (mg/l) in:			
	Kontrollplot Nummer 1	Kontrollplot Nummer 2	Testplot Nummer 1	Testplot Nummer 2
0	-	-	124	182
1	207	211	-	-
4	-	-	186	195
9	-	-	186	53
10	165	174	-	-
12	148	150	110	28

Tabelle 52: Abbau von PCP durch Stamm ATCC 33790 bei Inokulation einer Freilandbodenparzelle (Edgehill und Finn, 1983a)

Wie erfolgreich diese Technik in der Praxis eingesetzt werden kann, hängt von der Temperatur, der Feuchte und vom Grad der Durchmischung des Bodens mit dem Bakterium ab (Edgehill, 1982; Edgehill und Finn, 1983a).

Crawford und Mohn (1985) gelang es, eine Reihe PCP-kontaminierter Böden durch Inokulation mit *Flavobacterium*-Zellen zu dekontaminieren. Sie untersuchten den PCP-Abbau in Abhängigkeit von Bodenart, Bodenfeuchte, Temperatur, Zahl der applizierten Bakterien und PCP-Konzentration. Die Eigenschaften der verwendeten Böden zeigt Tabelle 53.

Boden	% Wasser	% Brennbarkeit	Typ	pH	PCP (ppm)
1	n. b.	21,7	Lehm	7,3	0
2	n. b.	5,1	Ton	7,8	0
3	12,3	2,5	Sand	6,2	3,6
4	7,6	3,4	Sand	7,8	298
5	5,0	3,6	Sand	7,5	321
6	6,4	24,3	Schlamm	4,2	10100

Tabelle 53: Eigenschaften der verwendeten Böden (Crawford und Mohn, 1985)

n. b.: nicht bestimmt

Die anfänglich unbelasteten Böden eins, zwei und drei wurden mit 100 mg/kg ^{14}C -PCP kontaminiert und mit *Flavobacterium* inokuliert. Das Ergebnis ist in Abbildung 33 dargestellt.

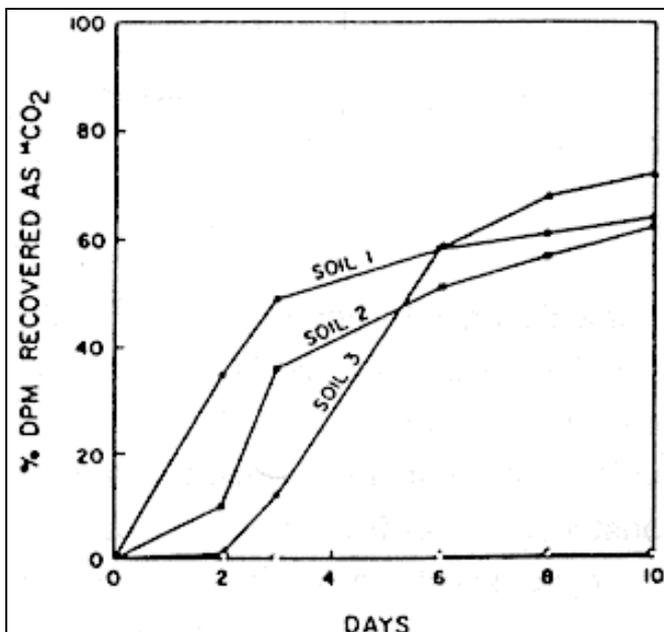


Abbildung 33: Mineralisation von ^{14}C -PCP durch ein *Flavobacterium* in den Böden eins, zwei und drei.

Die Böden wurden auf 20% Wassergehalt eingestellt und mit 10^7 Zellen pro g Bodentrockengewicht inkubiert (offene Kreise auf Abszisse zeigen Kontrollwerte über alle Böden gemittelt) (Crawford und Mohn, 1985)

Die Mineralisationsraten der drei Böden unterscheiden sich lediglich zu Beginn des Versuchs etwas. An Boden drei wurde die Abbaugeschwindigkeit hinsichtlich der Temperatur, des Wassergehalts, der Menge der zugegebenen *Flavobacterium*-Zellen und der Konzentration des PCP untersucht (Abbildung 34).

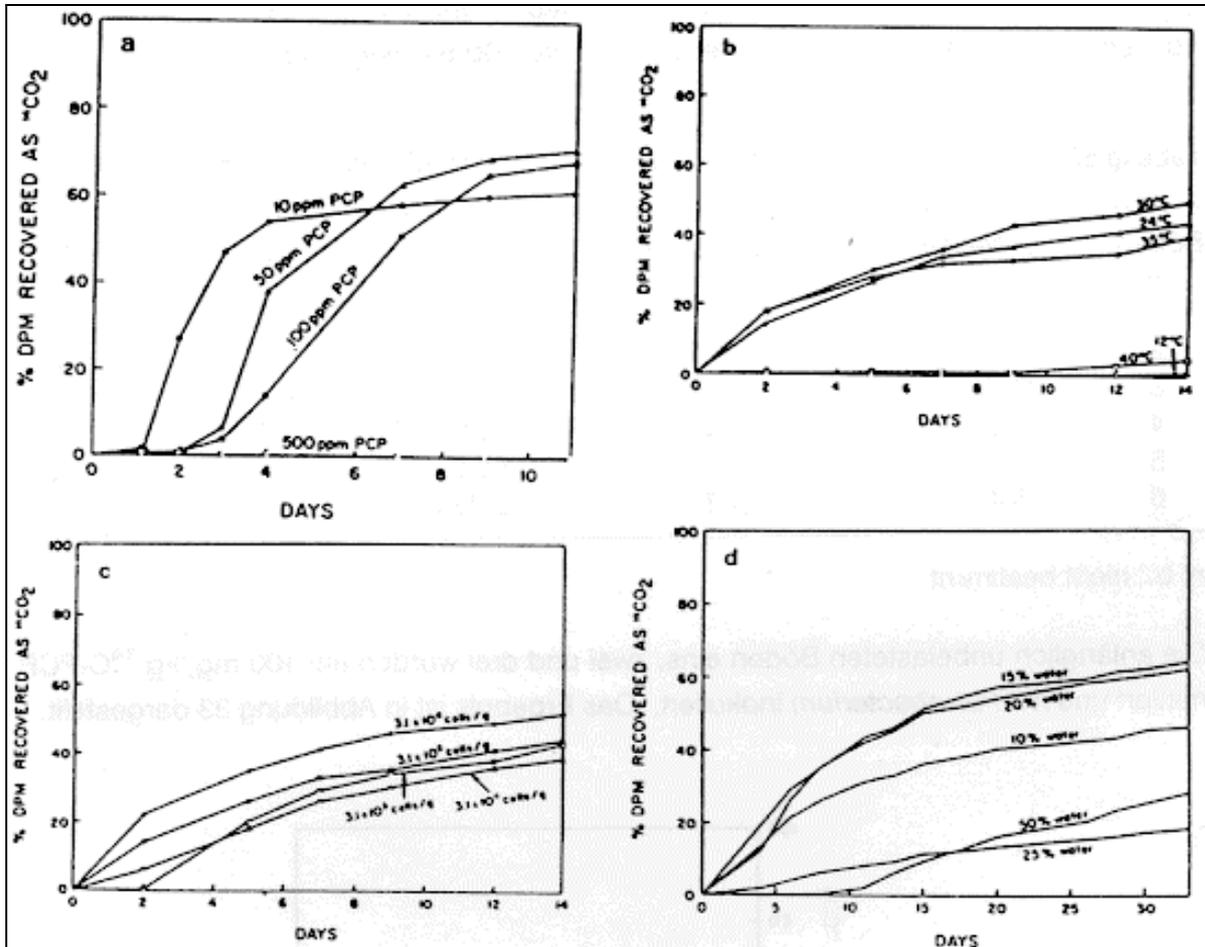


Abbildung 34: Einflüsse verschiedener Faktoren auf die ^{14}C -PCP-Mineralisation in Boden drei durch ein *Flavobacterium*.

(a) PCP-Konzentration variiert, Boden auf 20% Wassergehalt eingestellt und mit 10^6 Zellen pro g Bodentrockengewicht bei 30 °C inkubiert, (b) Temperatur variiert, anfängliche PCP-Konzentration 100 mg/kg, sonst wie (a), (c) Bakteriendichte variiert, anfängliche PCP-Konzentration 100 mg/kg, sonst wie (a), (d) Wassergehalt variiert, anfängliche PCP-Konzentration 100 mg/kg, sonst wie (a) außer daß der Boden 10^5 Zellen erhielt (Crawford und Mohn, 1985)

Bei PCP-Bodenkonzentrationen ≤ 100 mg/kg fand die Mineralisation bis zu einem Schwellenwert (bei 60-70%) innerhalb einer Woche statt, wogegen bei einer PCP-Konzentration von 500 mg/kg das *Flavobacterium* nicht mehr in der Lage war, PCP zu mineralisieren (Abbildung 34 a). Die Abbauraten waren über einen Temperaturbereich von 24 bis 35 °C recht ähnlich. Bei Temperaturen von 12 und 40 °C wurde kein signifikanter Abbau beobachtet (Abbildung 34 b). Während der ersten Tage waren die Mineralisationsraten direkt proportional der Dichte der zugegebenen *Flavobacterium*-Zellen (Abbildung 33 c). Der Bodenwassergehalt hatte einen großen Einfluß auf die Mineralisation. Am stärksten war der Abbau bei Bodenfeuchten zwischen 15 und 20% (w/w). Boden mit 50% Wassergehalt zeigte zehn Tage nach

der Inokulation keinen Abbau, wurde anschließend aber sehr aktiv und mineralisierte über lange Zeit soviel PCP wie trockenere Böden (Abbildung 34 d).

Auch in Böden mit hohen PCP-Gehalten konnten letztere durch Inokulation des Bodens mit dem *Flavobacterium* erfolgreich gesenkt werden. Jedoch waren hierfür mehrere Inokulationen über einen Zeitraum von mehreren Monaten bei Boden vier nötig (dieser Boden stammt aus einer Mülldeponie für Abfälle aus der Holzbehandlung) (Abbildung 35).

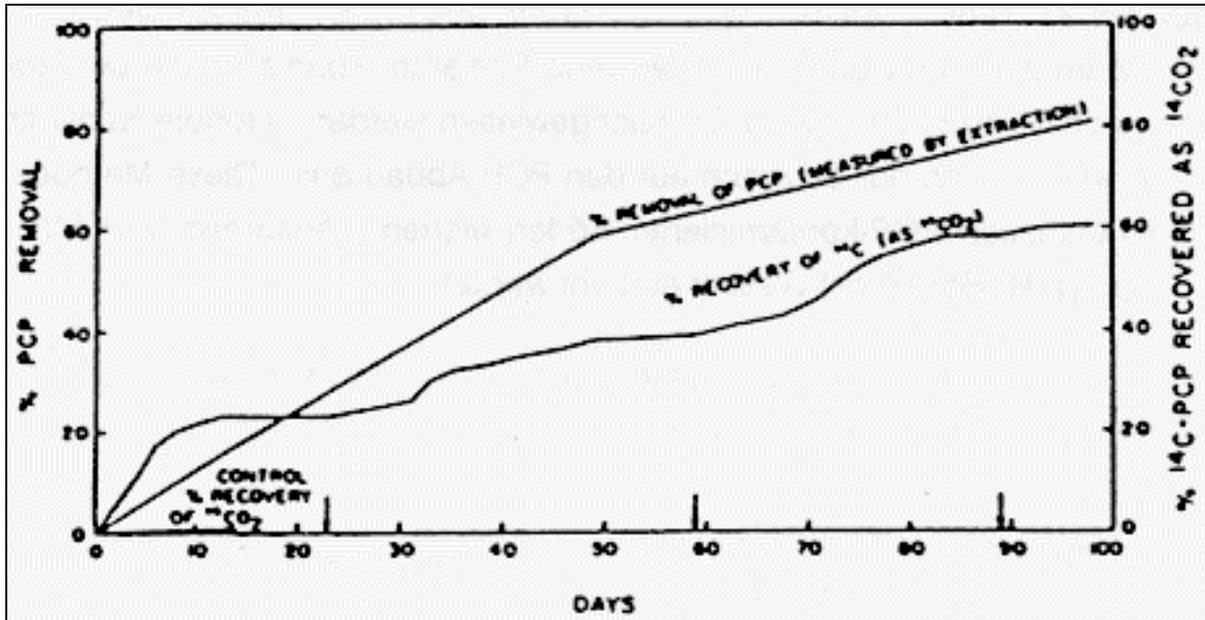


Abbildung 35: Abbau von PCP im Deponieboden vier durch mehrere Inokulationen mit einem *Flavobacterium*.

1.Tag: 10^7 Zellen/g; 28.Tag: $3 \cdot 10^6$ Zellen/g; 49.Tag: $7 \cdot 10^7$ Zellen/g; 89.Tag: $7 \cdot 10^7$ Zellen/g; Inokulationen durch Pfeile angedeutet (Crawford und Mohn, 1985)

Der anfängliche PCP-Gehalt konnte dadurch von 298 mg/kg bis auf 58 mg/kg reduziert werden. In einem weiteren Deponieboden (Boden fünf) konnte durch einmalige Inokulation die PCP-Anfangskonzentration von 321 auf 41 mg/kg gesenkt werden. Nicht erfolgreich verlief die Dekontamination des Bodens sechs, der ebenfalls von einer Mülldeponie stammt. Sogar nach zehnfacher Verdünnung mit unkontaminiertem Boden (Boden drei) und pH-Erhöhung bis zur Neutralität fand kein Abbau statt. Der Boden hatte nach dieser Behandlung noch einen PCP-Gehalt von 553 mg/kg. Der PCP-Abbau in Böden ist also einerseits durch die PCP-Konzentration und andererseits durch Standort- und Bodenverhältnisse begrenzt.

Geringe PCP-Dosen auf einem Forstboden appliziert zeigten spürbar negative Wirkungen auf die Bodenmikroflora. Hohe Dosen hatten einen noch viel drastischeren Effekt; die meisten Bodentiere sowie die Mikroflora wurden abgetötet (Zietz et al., 1987).

Valo und Salkinoja-Salonen (1986) kompostierten 70 m^3 eines stark mit Chlorphenolen kontaminierten Bodens (400-500 mg Chlorphenole/kg Bodenfrischgewicht) mit 35 m^3 Weichholzrinde und 3 m^3 Asche aus dem Ofen einer Holzfasersplattenfabrik. Damit war der Boden mit organischer Substanz versorgt und der pH-Wert um den Neutralpunkt gepuffert. Innerhalb von vier Monaten nahm der Chlorphenol-Gehalt um bis zu 80% ab. In Laborversuchen

zeigten sie, daß der Abbau in einem kontaminiertem Boden (120 mg Chlorphenole/kg) nach Sterilisation durch Inokulation mit *Rhodococcus chlorophenicus* bzw. in den Feldkomposten durch natürliche Mikroben beschleunigt werden kann.

Die Zugabe biologisch aktiven, anaeroben Klärschlamm zu PCP-kontaminierten Böden kann den Abbau von PCP wesentlich erhöhen. Mikesell und Boyd (1988) gaben Klärschlamm in einer Menge von 5 g/kg Boden (Trockengewicht) zu und inkubierten die Mischung unter anaeroben Verhältnissen. PCP-Ausgangskonzentrationen von 10 bis 30 mg/kg (ppm) wurden innerhalb von 28-35 Tagen vollständig (<0,5 ppm) abgebaut. Im anaeroben Boden ohne Schlamm bzw. im aeroben Boden mit oder ohne Schlamm konnten nach 56 Tagen in dieser Reihenfolge noch 55 bzw. 90% des PCP nachgewiesen werden. Höhere Schlammgaben (10 und 25 g/kg) wirkten sich nur schwach auf den PCP-Abbau aus. Diese Methode würde sich zur Biodekontamination PCP-kontaminierter Böden eignen. Anaerobe Verhältnisse könnten durch Überflutung der Böden mit Wasser erreicht werden.

Thuma et al. (1983) untersuchten Reinkulturen von Pilzen und Bakterien auf ihre Fähigkeit PCP abzubauen. Eine Bakterienkultur konnte in einem sandigen Boden eine PCP-Konzentration von 200 mg/kg tolerieren und reduzierte den PCP-Gehalt in wäßrigem Medium um 20-42%, wenn Dextrose als Kohlenstoffquelle angeboten wurde. Die Pilzkultur konnte die PCP-Konzentration um 30-39% verringern. Aus ihren Ergebnissen schlossen die Autoren, daß sowohl das Bakterien- als auch das Pilzisolat in der Lage sein könnten, PCP an kontaminierten Standorten abzubauen.

Der Abbau von PCP im Boden kann allgemein durch Erhöhung des Gehalts an Nährhumus, durch hohe Bodenfeuchtigkeit und durch für die mikrobielle Aktivität optimale Temperaturen beschleunigt werden (vgl. Kapitel 8).

Die Abbaumöglichkeit von PCP durch zwei Stämme von Weißfäulepilzen wurde schon in Kapitel 8.1.3 beschrieben. Es stellt sich aber hier die Frage, ob neben einem Abbau nicht auch polychlorierte Dioxine und Furane entstehen. Zeddel et al. (1994) konnte zeigen, daß eine Polymerisation phenolischer Chloratome (PCP) zu Dioxinen ausgeschlossen werden kann. Es kommt lediglich zu einer Bildung von Chloranisolen. Aus diesem Grund ist diese Methode zur Sanierung kontaminierter Böden aber auch von Deponien, Kompost und Abfällen in festem Zustand zu empfehlen (Zeddel et al., 1994).

12.1.2 Andere Methoden

Eine weitere Möglichkeit kontaminierte Böden zu reinigen ist es, den Boden mit Flüssigkeiten (im Normalfall Wasser mit oder ohne Additiven, unter Umständen auch organische Lösungsmittel) zu spülen (Van Duin, 1986; Weilandt, 1988). So schlagen beispielsweise Crawford und Mohn (1985) vor, PCP aus kontaminierten Böden mit Kalklösungen (pH 8-9) auszuwaschen, die Spüllösungen in Teichen oder Tanks aufzufangen und PCP-abbauende Bakterien zuzugeben.

PCP-haltige Spüllösungen lassen sich auch auf elektrochemischem Wege mittels kathodischer Dehalogenierung reinigen (Van Duin et al., 1986) (vgl. auch Kapitel 12.2).

Wirth (1988) beschreibt die thermische Reinigung kontaminierter Böden. Der Reinigungsgrad für Phenole (nicht näher aufgeschlüsselt) wird mit über 98,8% angegeben. Roth et al. (1988) machen für eine thermische Bodenbehandlungsanlage (Durchsatz 25-70 kg/h, Temperatur 500-800 °C, Verweildauer 10-50 min) folgende Angaben:

- chlorierte Phenole werden mit einem Reinigungsgrad von 99,9998 bis 99,999995% eliminiert;
- die Konzentrationen nahmen dabei von max. 18 300 auf 0,001-0,050 mg/kg ab.

12.2 Wasseraufbereitung

12.2.1 Vorkommen im Abwasser

Wie Tabelle 54 (vgl. auch Tabelle 13) zeigt, enthalten Haushaltsabwässer nur geringe PCP-Konzentrationen, wogegen Abflüsse aus Holzbehandlungswerken oder anderen Industriezweigen hohe PCP-Werte aufweisen können.

Den PCP-Konzentrationen in den Zu- und Abflüssen der Kläranlagen zufolge wird PCP hier nur zum Teil abgebaut. So konnten von 14 in den USA untersuchten, staatlichen Kläranlagen acht die PCP-Konzentration überhaupt nicht mindern. Der größte Anteil an der Senkung des PCP-Gehalts (um 6-87%) in den übrigen Anlagen wurde auf die Adsorption an Partikeln zurückgeführt (WHO, 1987).

Land	Art des Abwassers	PCP (µg/l)	Bemerkung	Zitat
Kanada	Holzbehandlung	0,6 225 n.n. 2760	Abflüsse, 4 Werke in British Columbia	a
Kanada	industriell und städtisch	5,1 0,2-42,5 6000 2520 1125	Abflüsse, Greater Vancouver Area: - Mittelwert 22 Werke - Bereich - Kanalisationen	a,d
Dänemark	städtisch	0,2-0,7 0,1-2,4	Zuflüsse Abflüsse	f
BRD	Papierfabrik PCP-verarb. Betrieb städtisch	20-680 1-130 0,2-10 2 0,02-2 1	Abfluß Kläranlage Zuflüsse Mittelwert Abflüsse Mittelwert	b
USA	städtisch	1,4-4,6 1-4,4	Zuflüsse Abflüsse	c
USA	Holzbehand. Industrie	25000-150000 8200-32000 27-75000	Abflüsse Ablauf unbehänd. Abwässer Ablauf behand. Abwässer	a,d
USA	k.A.	910 1100 510 490 330	Zufluß nach erster Reinigungsstufe nach Tropfkörper nach Chlorbehandlung Abfluß	e
USA	k.A.	1,4-4,6 1,0-4,4	Zuflüsse, 3 Kläranlagen Abflüsse	e
USA	Flußwasser	0,17 0,06 0,04 0,06	Flußwasser während Flockungsstufe nach Sedimentation nach Filtration (Endprodukt)	e

Tabelle 54: PCP-Konzentrationen in Abwässern vor und nach der Reinigung

n.n. = nicht nachweisbar

k.A. = keine Angaben

Quellen:

a) WHO, 1987; b) Dietz und Traud, 1978; c) Buhler et al., 1973; d) BUA, 1986; e) Verschueren, 1977/83; f) Folke und Lund, 1983

12.2.2 Abwasser- und Sickerwasserbehandlung

PCP kann in biologischen Kläranlagen, im Labormaßstab oder im Freiland prinzipiell abgebaut werden (Buhler et al., 1973; Etzel und Kirsch, 1974; Reiner et al., 1978; Tabak et al., 1981; Madden und Tittlebaum, 1983; Folke und Lund, 1983; Moos et al., 1983; Edgehill und Finn, 1983b; Guthrie et al., 1984; Mikesell und Boyd, 1986; Rochkind et al., 1986, 1987; Buisson et al., 1988).

Allerdings ist stets eine intensive Adaptation nötig, wie berichtet zwischen einer Woche und 7 Monaten (Kirsch und Etzel, 1973; Tabak et al., 1981; Madden und Tittlebaum, 1983; Moos et al., 1983; Edgehill und Finn, 1983b; Guthrie et al., 1984; Hickman und Novak, 1984). Die Adaptation kann durch Zugabe einer kleinen Menge einer bereits speziell adaptierten Bakterienkultur, welche auf PCP als alleiniger Kohlenstoff- und Energiequelle wächst, beschleunigt werden (Edgehill und Finn, 1983b). Optimale Adaptation mit letztendlichen Abbauraten von über 99% kann durch Einsatz anfänglich sehr geringer PCP-Konzentrationen mit nachfolgend nur langsamer Steigerung unter ständiger Nachinokulation erreicht werden (Moos et al., 1983; Guthrie et al., 1984).

Kritisch für den Abbau des PCP während und nach der Akklimatisierungsphase ist die Inhibitorwirkung des PCP und seiner Metabolite auf die abbauende Bakterienpopulation. Bei Überschreitung der Toxizitätsschwelle kann es zur Verlangsamung des Abbaus (Moos et al., 1983) oder zu seinem vorübergehenden (Moos et al., 1983; Edgehill und Finn, 1983b; Guthrie et al., 1984) bzw. endgültigen (Kirsch und Etzel, 1973) Erliegen kommen. Aus diesem Grunde bleibt das System auch nach optimaler Adaptation sehr labil, besonders bei Schock- und Spitzenbelastungen.

Die Stabilität kann zum einen durch Erhöhung der Feststoff-Rückhaltezeiten und des Anteils an Biomasse verbessert werden (Moos et al., 1983), zum anderen durch Zuführung einer kleinen Menge speziell adaptierter Bakterien direkt nach dem Schock (Edgehill und Finn, 1983b). Andererseits wurde über Versuche berichtet, in denen mäßiger PCP-Abbau auch durch Einsatz speziell adaptierter Bakterienkulturen keine Verbesserung erfuhr (Madden und Tittlebaum, 1983). Rückhaltezeiten unter acht Tagen können das System ständig zwischen Inhibition und Neuadaptation hin- und herpendeln lassen, mit entsprechender Anfälligkeit gegen jegliche Art von Schock, welche bis zum Verlust der Abbaufähigkeit führen kann (Moos et al., 1983).

Angesichts dieser für einen optimalen Abbau erforderlichen, in der Praxis kaum durchführbaren Maßnahmen erscheinen die in normalen Kläranlagen beobachteten geringen, zeitlich meist stark schwankenden PCP-Eliminationen verständlich (Buhler et al., 1973; Kozak et al., 1979; Folke und Lund, 1983; Edgehill und Finn, 1983b). Dazu dürfte auch die hohe Wasserlöslichkeit des Pentachlorphenolat-Anions bei den in Kläranlagen herrschenden pH-Werten (pH 7-8) beitragen (BfU, 1982). Mehrfach wird über Eliminationen um 30% berichtet, im Freiland (Buhler et al., 1973; Kozak et al., 1979; Edgehill und Finn, 1983b) wie im Labor (Madden und Tittlebaum, 1983) (vgl. auch Tabelle 55).

Im Rahmen einer Studie zum Bioabbau von der US-EPA ausgewählter prioritärer Umweltchemikalien wurde auch PCP getestet und als "erheblich abbaubar bei allmählicher Adaptation" eingestuft (bei 5 bzw. 10 mg PCP/l nach 1 Woche 19 bzw. 16% Abbau, nach 2-3 bzw. 4 Wochen 98-100% Abbau) (Tabak et al., 1981). Auch in anderen Laboranlagen wurden, bei meist wesentlich aufwendigerer Akklimatisierung, Abbauraten bis zu 100% gefunden (Moos et al., 1983; Edgehill und Finn, 1983b; Guthrie et al., 1984).

PCP kann sowohl aerob (Moos et al., 1983) wie anaerob (Edgehill und Finn, 1983b; Guthrie et al., 1984) abgebaut werden. Kinetische Versuche zeigten, daß in einer aeroben Anlage Restgehalte von ca. 30 µg/l offensichtlich nicht unterschritten werden konnten. Ein solcher Minimalwert war für die anaerobe Anlage nicht nachweisbar. Bei anaeroben Anlagen ist die hohe Toxizität des PCP gegen methanbildende Bakterien kritisch (Schwellenkonzentration 0,2 mg/l). Aerob wie anaerob scheint die PCP-Eliminierung überwiegend bis vollständig durch echten Bioabbau zu erfolgen; aerob wurden ca. 70% Mineralisation nachgewiesen. Verluste durch Sorption und Verflüchtigung lagen in beiden Fällen deutlich unter 1%.

Nach Adaptation störte PCP den Abbau "normalen" organischen Materials nur wenig, während dieses umgekehrt den PCP-Abbau bis um eine Größenordnung beschleunigen konnte (Moos et al., 1983).

Hakulinen und Salkinoja-Salonen (1982) berichten über die Behandlung von Papierindustrieabwässern in einem Fließbett-Reaktor. Die Chlorphenole, PCP eingeschlossen, wurden in dem anaeroben Reaktor vollständig mineralisiert.

Ein PCP-Abbau in einem Bio-Film-Reaktor war nur dann zu beobachten, wenn die Mikroorganismen an eine feste Phase (größte Aktivität auf Weichholzrinde) gebunden waren. Die Rindenschnitzel adsorbieren PCP reversibel und entgiften somit das Medium. Daher können Abbauprozesse selbst bei hohen PCP-Konzentrationen (>200 µM) stattfinden. PCP-Werte über 266 mg/l hemmten, ebenso wie einige toxische Lösungsmittel (z.B. Chloroform), den Bioabbau von PCP (Salkinoja-Salonen et al., 1983, 1984; Apajalahti und Salkinoja-Salonen, 1984).

Auch die Adsorption an Aktivkohle wurde verwendet um Abwässer zu reinigen. PCP konnte bis zu 100% entfernt werden (WHO, 1987).

Dobbs und Cohen (1980) untersuchten das Sorptionsverhalten von PCP an Aktivkohle in Abhängigkeit vom pH-Wert. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 36 und Tabelle 55 zusammengestellt.

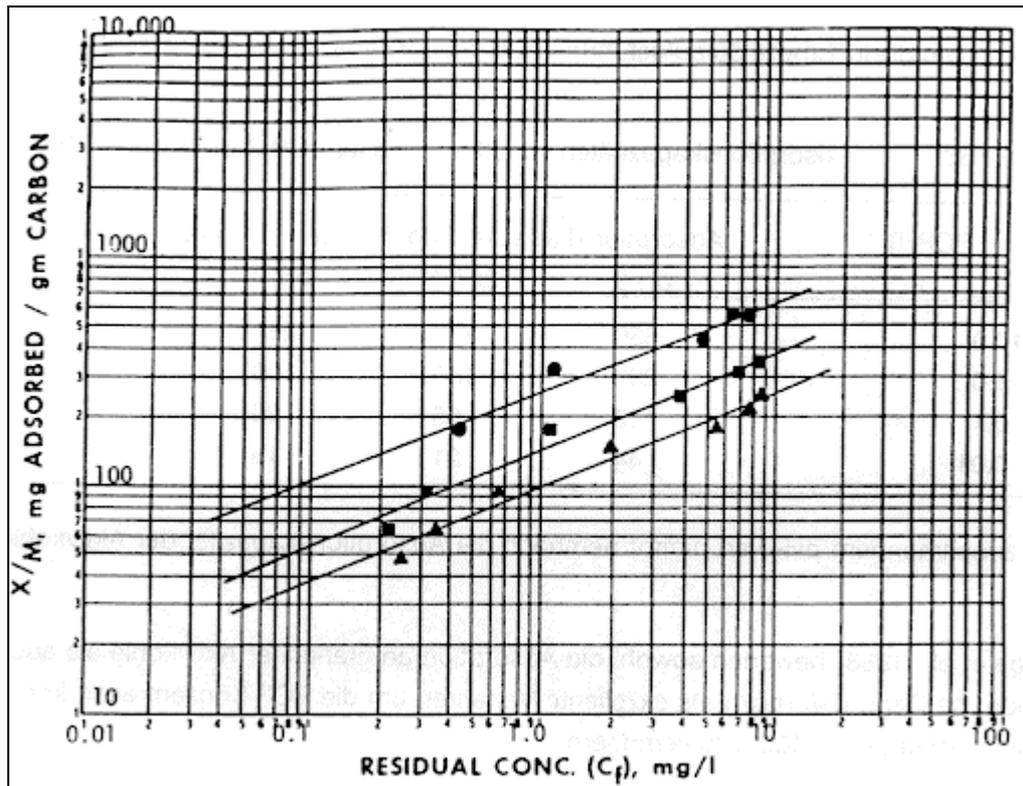


Abbildung 36: Freundlich-Isothermen für die Adsorption von PCP an Aktivkohle bei verschiedenen pH-Werten (vgl. Tabelle 56) (Dobbs und Cohen, 1980)

CARBON DOSE mg/l	● pH= 3.0			■ pH= 7.0			▲ pH= 9.0		
	C_f	$C_0 - C_f = X$	X/M	C_f	$C_0 - C_f = X$	X/M	C_f	$C_0 - C_f = X$	X/M
0 0	9.23			9.23			9.95		
2.5 5	7.82	1.41	564	8.18	1.75	350	8.70	1.25	250
5 10	6.37	2.86	572	6.85	3.08	308	7.79	2.16	216
10 25	4.90	4.33	433	3.77	6.16	246	5.42	4.53	181
25 50	1.20	8.03	321	1.09	8.84	177	1.95	8.00	160
50 100	0.44	8.79	176	0.31	9.62	96	0.63	9.32	93
100 150				0.22	9.71	65	0.34	9.61	64
150 200							0.24	9.71	49

Tabelle 55: Adsorption von PCP an Aktivkohle bei unterschiedlichen pH-Werten

(Dobbs und Cohen, 1980) wobei:

$x = c_0 - c_f$ = die adsorbierte PCP-Menge in mg PCP/g Sorbent

M = Gewicht der Aktivkohle (Sorbent)

c_0 = anfängliche PCP-Konzentration in der Lösung in mg/l

c_f = nach Adsorption in der Lösung verbleibende PCP-Konzentration in mg/l sind.

Sie erzielten die in Tabelle 56 aufgeführten Adsorptionskapazitäten (mg PCP/g Aktivkohle).

C ₀ [mg PCP/l]	Adsorptionskapazität (mg PCP/g Aktivkohle)		
	pH 3	pH 7	pH 9
10,0	630	380	260
1,0	260	150	100
0,1	110	55	39
0,01	44	21	15

Tabelle 56: Adsorptionskapazitäten von Aktivkohle für PCP (Dobbs und Cohen, 1980)

Mit zunehmendem pH-Wert nimmt demnach die Adsorptionskapazität der Aktivkohle für PCP ab.

Feige et al. (1988) bewerten sowohl die Adsorption an granulärer Aktivkohle als auch die Oxidation mit Ozon (2-6 mg/l) als exzellente Verfahren um die PCP-Konzentration kontaminierter Grundwässer um 70-100% zu verringern.

Im Gegensatz dazu erwies sich die Sickerwasserbehandlung mittels Aktivkohle am Beispiel der Industriedeponie Karsau als nicht sehr erfolgreich. Die PCP-Ablaufwerte nach Aktivkohlebehandlung liegen meist über 100 µg/l, zum Teil über 500 µg/l (Thomanetz, 1987).

Bioabbau könnte die Lebensdauer von GAC-Säulen (Granular Activated Carbon) erhöhen. Jedoch konnten für PCP nur geringe Abbauraten in GAC-Säulen festgestellt werden (Speitel et al., 1989).

Belüftungstanks erscheinen wenig geeignet, um PCP aus Abwässern zu entfernen (Thompson et al., 1978; Jones, 1981; Feige et al., 1988).

Dagegen berichten Thompson et al. (1978) von einer Ozonierung (Gesamtozondosis 387 mg/l), bei der die PCP-Konzentration von 2,06 mg/l auf 0,15 mg/l reduziert werden konnte.

Die Virontec Inc. aus Kalifornien hat den sog. RADINOXR-Prozeß entwickelt, in dem ultraviolette Strahlung und Oxidationsmittel (Ozon/Wasserstoffperoxid) kombiniert werden, um organische Verunreinigungen in unproblematische Verbindungen wie Kohlendioxid und Wasser umzuwandeln. Dieser UV-Oxidations-Prozeß eignet sich besonders für kontaminiertes Wasser. Im Labormaßstab konnten über den Virontec-Prozeß PCP-Kontaminationen von 10 mg/l auf 0,5 mg/l reduziert werden bei einem Durchfluß von etwa 110 l pro Minute (Fuhr und Des Rosiers, 1988).

Zur Trinkwasseraufbereitung gibt das Schweizer Bundesamt für Umweltschutz (BfU, 1982) an, daß PCP bei einer Flußwasserreinigung über Langsamfilter und Untergrundpassage von 30 ng/l im Rohwasser zu weniger als 50% eliminiert wurde. Es ist also anzunehmen, daß im Rohwasser vorhandene PCP-Konzentrationen durch Uferfiltration allein nicht eliminiert werden können (Fischer, 1987).

Neben PCP enthalten viele Industrieabfälle, Gewässer oder Böden weitere Kontaminationen. So findet man oft eine Anreicherung mit Metallen wie Kupfer, Chrom oder anderen anorganischen Substanzen (Arsen, Stickstoff). Wall und Stratton (1994) konnten in einem flüssigen Wachstumsmedium zeigen, daß der PCP-Abbau durch *Flaviobacterium sp.* in Gegenwart von

Arsenat-Ionen absank. Eine Arsenkonzentration oberhalb von 600 µg/ml verhindert jegliches Bakterienwachstum. Die Werte für EC₂₅, EC₅₀ und EC₇₅ ergaben sich zu 142, 302 und 575 µg/ml. Ebenso führt die Gegenwart von Arsenat-Ionen zu einer Verlängerung der Zeit für den kompletten Abbau von PCP durch das *Flaviobacterium* bei Konzentrationen zwischen 10 und 100 µg/ml. Dieser Effekt ist deutlich höher bei niedrigeren Arsenkonzentrationen.

12.3 Abfallbehandlung

PCP-kontaminierte Abfälle entstehen vor allem bei der Herstellung des Stoffes selbst. Aber auch durch seine Verwendung als Biozid fallen in Form von Restlösungen oder unbrauchbar gewordenen Chargen erhebliche Mengen von PCP als Abfall an (vgl. Kapitel 3). Wäßrige Abfälle niedriger Konzentrationen müssen vor der Ableitung in Vorfluter durch Filterverfahren, wie Adsorption des Schadstoffes an Aktivkohle, vom PCP befreit werden (vgl. Kapitel 12.2). Die Kohle kann nach diesem Arbeitsgang durch gesteuerte Oxidation in einer Drehrohrofen (600-900 °C) regeneriert werden. Das entweichende Salzsäuregas wird durch Gaswäscher aus den Abgasen abgeschieden (UBA, 1976; IRPTC, 1985; ECDIN, 1989).

Bei der Produktion fallen folgende zu entsorgende Abfälle an (BUA, 1986):

- PCP-Produktion nach dem Verfahren der Dynamit Nobel AG:
 - Aktivkohle aus der Chlorwasserstoff-Reinigung
 - Methanol bei Reinigungsarbeiten an Pumpen und Armaturen
 - andere Abfälle (nicht näher spezifiziert)
Diese Abfälle enthalten PCDD und PCDF. Abwasser fällt bei der PCP-Produktion nicht an.
- PCP-Na-Produktion nach dem Verfahren der Dynamit Nobel AG:
 - Aktivkohle aus der Abwasserreinigung
 - Filterschlamm aus der Abwasserreinigung.

Die verbrauchte Aktivkohle enthält im wesentlichen PCP und HCB. Andere Verunreinigungen liegen überwiegend im µg/kg-Bereich. Der Filtrerrückstand besteht hauptsächlich aus PCP, Phenoxyphenolen, PCDD und PCDF. Weitere mögliche organische Verunreinigungen sind chlorierte Phenylether und Decachlorbiphenyl (vgl. Kapitel 1.3, 3.1, und 11.2) (BUA, 1986).

Die Entsorgung der Abfälle aus der Produktion kann durch Untertagedeponien (Filterschlämme u.a.) oder durch Verbrennung (Spülethanol, Aktivkohle) bei Temperaturen über 1200 °C erfolgen (BUA, 1986). Deponiestandorte in der Bundesrepublik können Kapitel 11.1 entnommen werden.

Hier sei nur kurz auf die Problemlage bei der Müllverbrennung verwiesen. Die Gesamtemission (dampfförmig und partikelförmig) von PCDD/PCDF aus Hausmüllverbrennungsanlagen liegen in einem Bereich von 300 bis 500 ng/m³ Abgas. Welchen Anteil PCP und seine Verunreinigungen daran tragen, ist nicht abzuschätzen (UBA, 1987). Konzentrierte Abfälle werden in Sondermüllverbrennungsanlagen vernichtet, die über geeignete Vorrichtungen verfügen um das freiwerdende Salzsäuregas auszuwaschen (IRPTC, 1985; ECDIN, 1989). Bei der Verbrennung PCP-behandelter Holzkisten wurde PCP bei Brennraumtemperaturen über 980

°C, 20% Luftüberschuß und bei einer Verweilzeit über 2,5 Sekunden zu 99,99% zerstört (Ferguson und Wilkinson, 1984).

In der Sonderabfallverbrennungsanlage Rijnmond, Holland, wurde die Vernichtung von PCBs, chlorierten Phenolen und Benzolen untersucht (Beckert und Zweifel, 1988). Bei einem Input von 29,5 kg PCP pro Stunde konnten folgende PCP-Output-Werte gemessen werden:

Schlacke	40	mg/h
Kessel	<1	mg/h
E-Filter	>4	mg/h
Abwasser	0,3	mg/h
Rauchgas	<0,7	mg/h
Total	44-45	mg/h

Damit liegt der Wirkungsgrad dieser Anlage bei über 99,99%. Hier wurden allerdings keine Angaben über die Bildung von PCDD und PCDF gemacht.

Neben den bisher genannten Methoden der Abfallbehandlung und -beseitigung gibt es Untersuchungen darüber, PCP in Abfällen biologisch abzubauen (Sikora et al., 1982; Salkinoja-Salonen et al., 1984; Bumpus und Aust, 1987; Behechti et al., 1988) (vgl. Kapitel 8, 12.1 und 12.2).

In einer Versuchsanlage im Labormaßstab zur Kompostierung standardisierten Hausmülls wurden Translokation, Umwandlung und Abbau von ^{14}C -markierten 2,4-Dichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol und PCP untersucht. Als Hauptabbauprodukte wurden die entsprechenden Anisole gefunden. Das hochchlorierte PCP verblieb mit der höchsten Konzentration im Kompost. Die Autoren schließen aus der signifikant geringen Umwandlung von PCP, daß diese Substanz im Kompost bei Ausbringung auf Böden zur Belastung derselben führt (Behechti et al., 1988).

Sikora et al. (1982) beobachteten das Abbauverhalten von PCP in einer Laborkompostierungsanlage. Sie behandelten Mischungen aus Klärschlamm und Holzschnitzeln mit 50 mg ^{14}C -PCP pro kg Trockensubstanz. Der Abbau wurde sowohl unter Kompostierungs- (Temperatur nicht beeinflusst) als auch unter konstanten Temperaturbedingungen untersucht um festzustellen ob die Kompostierung ein geeignetes Mittel zur Behandlung industriellen Sondermülls wäre. Die maximale $^{14}\text{CO}_2$ -Entwicklung trat im Kompostsystem bei Temperaturen im thermophilen Bereich (>55 °C) auf, was darauf hindeuten könnte, daß thermophile Organismen in der Lage sind PCP abzubauen.

Der Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* kann verschiedene persistente Chlorkohlenwasserstoffe mineralisieren. Der Abbau von PCP durch diesen Pilz war in stickstoffarmen Kulturen größer als in stickstoffreichen. *P. chrysosporium* könnte aufgrund seiner Fähigkeit viele verschiedene Chlorkohlenwasserstoffe, wie DDT, Lindan und PCP, zu mineralisieren, ein nützlicher Mikroorganismus bei der Behandlung kontaminierter Böden, Sedimente und wäßriger Abfälle sein, wenn er in genügend durchlüfteten Abfallbehandlungssystemen eingesetzt würde (Bumpus und Aust, 1987).

13. Grenzwerte, Gesetze, Regelungen und Empfehlungen

13.1 Maximale Arbeitsplatzkonzentration

In den 80er Jahren war die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) in der Bundesrepublik noch mit 0,5 mg PCP/m³ Luft entsprechend 0,05 ml/m³ (ppm) festgelegt. Die nach VDI-Richtlinie 2301 daraus abgeleitete maximale Immissionskonzentration (MIK-Wert) beträgt 25 µg/m³ (BUA, 1986). 1992 gab es einen Vorschlag für einen Immissions-Grenzwert von 100 ng/m³ (Rippen 1994). Der MAK-Wert wurde von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (Deutsche Forschungsgemeinschaft) festgelegt (DFG, 1988). Eine Begründung hierfür lag zu dieser Zeit noch nicht vor (UBA, 1987).

Tabelle 57 gibt eine Übersicht über die **TWA- bzw. TLV- (Threshold Limit Values) Werte** in einigen Ländern:

Land	TLV/TWA	
	(mg/m ³)	Zitat
Großbritannien, USA, Australien, Belgien, Finnland, DDR, Ungarn, Italien, Japan, Polen, Rumänien, Schweden, Schweiz, Niederlande, Jugoslawien, Tschechoslowakei	0,5	Rippen 1995; BUA, 1986; UBA, 1987; DFG, 1988; ECDIN, 1989;
Sowjetunion	0,1	Rippen 1994

Tabelle 57: TWA- bzw. TLV-Werte in mg PCP/m³ Luft

Diese Werte sind aber mit einer bestimmten Vorsicht zu bewerten, da sie teilweise aus den Jahren 1986-89 stammen. Inzwischen werden die MAK-Werte durch die TRgA 900 (Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe) geregelt. In der MAK- und BAT-Werte-Liste von 1995 der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind keine Zahlen für den MAK-Wert der BRD veröffentlicht, da die Verwendung von PCP verboten wurde (Kapitel 13.2.3). PCP wird hier als krebserzeugend in die Gruppe III A2 eingestuft. Der Grund dafür sind positive Krebsbefunde aus Inhalationsversuchen an Tieren (gestützt durch weitere Untersuchungen mit intreaoperitonealer, intrapleuraler oder intratrachealer Verabreichung). Konzentrationsangaben von PCP werden seit seinem Verbot durch das Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung) nicht mehr gemacht (DFG 1995).

Gegenwärtig besteht eine gewisse Diskrepanz bezüglich der Einstufung von PCP zwischen der TRGS 905 und der Gefahrstoffverordnung:

Während die TRGS 905 (1995) PCP sowie seine Salze als Stoffe bewertet, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten (**K2** = ehemalige Klasse III A2), lautet

die Legaleinstufung von PCP und seinen Salzen durch die Gefahrstoffverordnung **Carc. Cat. 3** (= ehemals II B), was die Besorgnis einer möglichen krebserzeugenden Wirkung bei nicht ausreichenden Informationen zum Ausdruck bringt (GefStoffV, 1994).

13.2 Regelungen in der Bundesrepublik

13.2.1 Herstellung, Beseitigung

PCP ist als Schädlingsbekämpfungsmittel nach der Verordnung zur Bestimmung von Abfällen nach §2 Abs.2 des Abfallbeseitigungsgesetzes von 24. Mai 1977 als Abfall der chemischen Industrie geregelt (Abfallschlüsselnummer 53104). Demnach werden an die Beseitigung von PCP aus der chemischen Industrie zusätzliche Anforderungen gestellt: wässrige Abfälle mit niedriger PCP-Konzentration müssen vor der Ableitung durch Filterverfahren gereinigt werden, PCP-haltige Abwässer sind von biologischen Kläranlagen fernzuhalten. Konzentrierte PCP-Abfälle sollen in Sonderabfallverbrennungsanlagen mit Rauchgaswäsche beseitigt werden (UBA, 1987).

PCP ist nach Nr.3.1.7 Abs.7 der TA Luft vom 27.2.1986 unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit bezüglich des Emissionsmassenstroms soweit wie möglich zu begrenzen (UBA, 1987).

Die PCP-Produktion unterliegt der Störfallverordnung vom 27. Juni 1980 (12.BImSchV, 1993), weil 1,2,3,7,8,9-Cl₆DD als Verunreinigung auftritt und weil im Störfall 2,3,7,8-Cl₄DD in Konzentrationen von über 0,1 ppm entstehen kann. Das Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung in Baden-Württemberg hat das einzige PCP-produzierende Chemiewerk in Rheinfelden im Frühjahr 1984 der Störfallverordnung unterstellt (UBA, 1987).

In einer ersten Verwaltungsvorschrift der Bundesregierung zur Störfall-Verordnung vom 23.4.1981 werden die Bedingungen zum Vollzug der Störfall-Verordnung genannt, insbesondere die in einer Anlage bei bestimmungsgemäßem Betrieb vorhandenen oder bei Störungen möglicherweise entstehenden Mengen bestimmter Stoffe. Für die PCP-Herstellung waren folgende Mengen- bzw. Konzentrationsschwellen vorgegeben: 0,01 mg/kg 1,2,3,7,8,9-Cl₆DD und 0,1 mg/kg 2,3,7,8-Cl₄DD (BUA, 1986).

Nach dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) müssen alle Abwassereinleitungen behördlich genehmigt werden. Wegen der bisher gering eingeschätzten Bedeutung von PCP ist jedoch noch keine Festlegung in Bewirtschaftungsplänen (§36b WHG) oder Reinhaltordnungen (§27 WHG) erfolgt (UBA, 1987).

Die Verordnung über gefährliche Stoffe (Gefahrstoffverordnung-GefStoffV, 1994) regelt die zulässigen Dioxinverunreinigungen in chemischen Produkten. Nach Anhang IV Nr. 12 GefStoffV dürfen PCP und seine Salze, sowie Zubereitungen mit mehr als 0,01 Gewichtsprozent an PCP nicht hergestellt oder verwendet werden. In der Gefahrstoffverordnung sind die Grenzwerte für polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane dargestellt:

1. 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-Cl₄DD)
2. 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-*p*-dioxin (1,2,3,7,8-Cl₅DD)
3. 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (2,3,7,8-Cl₄DF)
4. 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (2,3,4,7,8-Cl₅DF)
5. 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-*p*-dioxin (1,2,3,4,7,8-Cl₆DD)
6. 1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo-*p*-dioxin (1,2,3,7,8,9-Cl₆DD)
7. 1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-*p*-dioxin (1,2,3,6,7,8-Cl₆DD)
8. 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran (1,2,3,7,8-Cl₅DF)
9. 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran (1,2,3,4,7,8-Cl₆DF)
10. 1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (1,2,3,6,7,8-Cl₆DF)
11. 1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (1,2,3,7,8,9-Cl₆DF)
12. 2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (2,3,4,6,7,8-Cl₆DF)
13. 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-*p*-dioxin (1,2,3,4,6,7,8-Cl₇DD)
14. 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (1,2,3,7,8,9-Cl₇DF)
15. 1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran (1,2,3,7,8,9-Cl₇DF)
16. 1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzo-*p*-dioxin (1,2,3,7,8,9-Cl₈DD)
17. 1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzofuran (1,2,3,4,6,7,8,9-Cl₈DF).

So darf die Summenkonzentration der Stoffe von Punkt eins bis vier nicht größer als 1 µg/kg und die der Stoffe unter Punkt eins bis zwölf nicht mehr als 5 µg/kg betragen. Für die Summenkonzentration von Punkt eins bis siebzehn gilt ein Grenzwert von 100 µg/kg. Werden diese Konzentrationsangaben überschritten dürfen diese Stoffe nicht in den Verkehr gebracht werden. Außerdem unterliegen Zwischenprodukte, die diese Gehalte an PCDD und PCDF überschreiten, einer Anzeigenpflicht. Diese Anzeigepflicht erstreckt sich auf das Verfahren, bei dem die PCDD/PCDF entstehen, den Stoff, in dem sie enthalten sind, getroffene Schutzmaßnahmen, den Nachweis von Beseitigungsmöglichkeiten und die Nennung einer verantwortlichen Person (Quellmalz 1994).

Nach der Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1994) ist es verboten, PCP, PCP-Salze oder -Verbindungen sowie Zubereitungen mit mehr als 0,01 Gewichtsprozent an PCP in Verkehr zu bringen (vgl. Kapitel 13.2.3).

13.2.2 Lagerung, Transport

PCP und PCP-Na sind Gefahrgüter im Sinne der Verordnungen über den Straßen-, Schienen-, See- und Luft-Transport. Sie sind seit 1.5.1985 wie folgt klassifiziert (BUA, 1986):

	<i>PCP</i>	<i>PCP-Na</i>
GGVE/RID (Schiene)	Kl. 6.1; Z. 72 b	Kl. 6.1; Z 17 b
GGVS/ADR (Straße)	Kl. 6.1; Z. 72 b	Kl. 6.1; Z 17 b
IMDG-Code (See)	Kl. 6.1; S. 6182	Kl. 6.1; S. 6370
IATA/DGR (Luft)	ID-Nr. 2020	ID-Nr. 2567
UN-Nr.	2020	2567
Verpackungsklasse	I/a	I/a

PCP und PCP-Na unterliegen den Verordnungen bezüglich Beförderung von 2,3,7,8-Cl₄DD im Straßenverkehr und Binnenschifffahrt vom 5.6.1984 (BUA, 1986).

13.2.3 Anwendung, Höchstmengen in Lebens- und Genußmitteln

Nach der Pflanzenschutzmittelhöchstmengen-Verordnung (PHmV) vom 24.6.1982 war die zugelassene Höchstmenge für PCP im Getreide 0,03 mg/kg, in Gewürzen, Rohkaffee, Tee, teeähnlichen Erzeugnissen und Ölsaaten 0,01 mg/kg (BGBI., 1982a).

Gemäß der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung vom 19.12.1980 (geändert am 2.8.1982) war die Anwendung von PCP nur zulässig (BGBI., 1980, 1982b):

1. im Forst
 - a) als Wundverschlußmittel bei Nadelbäumen,
 - b) gegen Bläuepilze an frisch geschlagenem Nadelrundholz,
 - c) gegen Einlauf und Verstockung von Laubholz (mit Ausnahmen ist die Anwendung in Wasserschutzgebieten verboten)
 sowie
2. In Schneckenködern bis 0,5%.

PCP war als Wirkstoff in einem Pflanzenschutzmittel (Basilit BS) mit folgenden Kennzeichnungsaufgaben zugelassen (UBA, 1987): "Keine Anwendung in Zufließbereichen (Einzugsgebiete) von Grund- und Quellwassergewinnungsanlagen bzw. Trinkwassertalsperren. Keine Anwendung in unmittelbarer Nähe von Gewässern (5-10 m). Das Mittel ist fischgiftig."

Die Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung wurde am 21. März 1986 zum zweiten Mal geändert. Demnach besteht für PCP ein Anwendungsverbot (BGBI., 1986).

Die Verwendung von Holzschutzmitteln unterliegt baurechtlichen Anforderungen (DIN 68800, Teil 4). Soweit es um die Behandlung tragender und aussteifender Holzbauteile geht,

dürfen nur zugelassene Holzschutzmittel verwendet werden. Das Institut für Bautechnik (Berlin), eine Anstalt des öffentlichen Rechts, vergibt Zulassungszertifikate bezüglich der Wirksamkeit der Wirkstoffe in den Holzschutzmitteln und das Bundesgesundheitsamt führt seit Herbst 1978 eine Bewertung des gesundheitlichen Risikos durch. Mittel zur Behandlung von anderen als tragenden oder aussteifenden Holzteilen, z.B. Holzfenster, -zäune oder -verkleidungen, die ca. 90% der marktgängigen Holzschutzmittel ausmachen, unterliegen keiner gesetzlichen Regelung oder Zulassungspflicht (UBA, 1987).

1987 wurde die Regelung dieses Bereichs im Rahmen von DIN-Normen (DIN 68801 und 68805) diskutiert. Dabei war vorgesehen, vier Schutzklassen bezüglich der unterschiedlichen Anforderungen an den Holzschutz zu unterscheiden. Über ein Gütezeichen sollte das gesundheitliche Risiko berücksichtigt werden (UBA, 1987).

Nach Anhang III Nr. 6 der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 1994) darf PCP, seine Salze und Ester sowie Zubereitungen, die diese Stoffe enthalten, nur mit folgender Aufschrift in Verkehr gebracht werden: "nur für Fachleute im Bereich Forschung und Analyse".

13.2.4 Pentachlorphenolverbotsverordnung (PCPV)

Am 20.5.87 hat das Bundeskabinett für PCP und seine Salze und Verbindungen sowie entsprechende Zubereitungen (mit mehr als 0,5% der oben genannten Stoffe) und Erzeugnisse (mit Konzentrationen von mehr als 5 ppm der Stoffe) ein umfassendes Verbot beschlossen. Diese Pentachlorphenolverbotsverordnung (PCPV) sollte bei der EG notifiziert werden (Anonymus, 1987a). Ungeachtet dessen hat die Bundesregierung die Verordnung zum Verbot von PCP am 5. August 1989 erneut beschlossen. Der Bundesrat hat der Verordnung am 22. September 1989 mit der Maßgabe zweier Änderungen zugestimmt. Nach erneuter Beschlußfassung durch das Kabinett ist die Verordnung zum Verbot von PCP am 23. Dezember 1989 in Kraft getreten. Durch diese Verordnung, die auf der Grundlage des Chemikaliengesetzes erlassen wurde, wird das vollständige Verbot von PCP, seinen Verbindungen sowie Erzeugnissen bezüglich der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung ausgesprochen (Anonymus, 1989, 1990; Schlottmann, 1989). Somit sind die meisten der oben genannten Grenzwerte und Verwendungsmöglichkeiten hinfällig.

Der Wortlaut der PCP-Verbotsverordnung wurde im Bundesgesetzblatt Nr. 59, 1989, S. 2235 veröffentlicht (Anonymus, 1990):

Am 1. November 1993 trat für PCP, seine Verbindungen und Salze die

"Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1994)"

in Kraft und zugleich die PCP-Verbotsverordnung vom 18. Juli 1989 (BGBl. I. 1989) außer Kraft. Anschließend ist diese Verordnung mit ihren wichtigsten Inhalten kurz erläutert.

Aufgrund des § 17 des Chemikaliengesetzes vom 14. Oktober 1993 (BGBl. I S. 1720) mit Änderungen vom 24. Juni 1994 (BGBl. I S. 1493), vom 6. Juli 1994 (BGBl. I S. 1493) und der Neufassung vom 25. Juli 1994 (BGBl. I S. 1703) verordnet die Bundesregierung in der "Chemikalien-Verbotsverordnung":

Anhang zu § 1

Diese Verordnung gilt für folgende Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse:

1. Pentachlorphenol (CAS-Nr. 87-86-5),
2. Pentachlorphenolnatrium (CAS-Nr. 131-52-2) sowie die übrigen Pentachlorphenolsalze und -verbindungen,
3. Zubereitungen, die insgesamt mehr als 0,01 vom Hundert der in den Nummern 1 und 2 genannten Stoffe enthalten,
4. Erzeugnisse, die mit einer Zubereitungen behandelt worden sind, die die in Nummer 1 oder Nummer 2 genannte Stoffe enthielt, und deren von einer Behandlung erfaßten Teile mehr als 5 mg/kg (ppm) der Stoffe nach Nummer 1 und 2 enthalten, dürfen nicht in Verkehr gebracht werden.

(1) Das Verbot für Nummer 3 und 4 gilt nicht für Holzbestandteile von Gebäuden und Möbeln sowie für Textilien, die vor dem 23. Dezember 1989 mit Zubereitungen, der Nummern 1 und 2 enthielten, behandelt wurden. In dem in Artikel 3 des Einigungsvertrages genannten Gebiet tritt an die Stelle des 23. Dezembers 1989 der 3. Oktober 1990.

(2) Abweichend von § 1 Abs. 2 gilt das Verbot nach Spalte 2 auch für die in § 2 Abs. 1 Nr. 1 und 2 aufgeführten Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse.

§ 1

Verbote

(1) Es ist verboten, die in den Nummern 1 und 2 genannten Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse gewerbsmäßig, im Rahmen sonstiger wirtschaftlicher Unternehmungen oder sonst unter Beschäftigung von Arbeitnehmern herzustellen, in den Verkehr zu bringen oder zu verwenden.

(2) Diese Verbot gilt nicht, wenn die in Nummer 1 und 2 genannten Stoffe zu Forschungs- und wissenschaftlichen Versuchszwecken, sowie Analysezwecken in dafür erforderlichen Mengen oder zur ordnungsgemäßen Abfallentsorgung in Verkehr gebracht werden.

(3) Ist nach Spalte 3 des Anhangs eine Ausnahme von einer behördlichen Genehmigung abhängig, so entscheidet die zuständige Behörde auf Antrag. Die Genehmigung darf nur erteilt werden, wenn:

1. ausreichende Sicherheitsvorkehrungen zum Schutz von Mensch und Umwelt getroffen sind und
2. eine geordnete Entsorgung gewährleistet ist.

§ 8

Straftaten

Nach § 27 Abs. 1 Nr. 1 Abs. 2 bis 4 des Chemikaliengesetzes wird bestraft, wer vorsätzlich oder fahrlässig

1. entgegen § 1 Abs. 1 in Verbindung mit dem Anhang die dort aufgeführten Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse in den Verkehr bringt oder

2. entgegen § 2 Abs. 1 Stoffe oder Zubereitungen ohne Erlaubnis herstellt oder in den Verkehr bringt.

13.2.5 Einstufung/Kennzeichnung

Aufgrund der Liste der gefährlichen Stoffe und Zubereitungen nach §4 a **GefStoffV** (Liste §4aGefStoffV,1994) sind folgende **Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge** für PCP und PCP-Na vorgeschrieben:

R-Sätze (Hinweise auf besondere Gefahren):

R 24/25:	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 26:	Sehr giftig beim Einatmen
R 36/37/38:	Reizt die Augen, die Atmungsorgane und die Haut
R 40:	Irreversibler Schaden möglich
R 50/53:	Sehr giftig für Wasserorganismen und kann in Gewässern längerfristige schädliche Wirkungen haben

S-Sätze (Sicherheitsratschläge):

S (1/2):	Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren
S 22:	Staub nicht einatmen
S 36/37:	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen
S 45:	Bei Unfall oder Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
S 52:	Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume verwenden
S 60:	Dieser Stoff und seine Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 61:	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Die **Gefahrstoffverordnung** schreibt weiter vor, daß PCP und PCP-Na sowie Zubereitungen mit PCP oder PCP-Na mit dem Gefahrensymbol "T+" (Totenkopf) und der Gefahrenbezeichnung "sehr giftig" gekennzeichnet sein müssen. Außerdem sind die oben genannten Stoffe auch durch das Gefahrensymbol "N" und die Bezeichnung "Umweltgefährlich" zu kennzeichnen (GefStoffV, Anhang I und Stoffliste nach §4a, 11/94).

PCP, seine Salze und Ester sowie Zubereitungen, die diese Stoffe enthalten dürfen nur mit der nachfolgenden Aufschrift in Verkehr gebracht werden: "Nur für Fachleute im Bereich Forschung und Analyse" (GefStoffV, Anhang III, 1993).

Die Einstufung erfolgt nach der Liste der gefährlichen Stoffe und Zubereitungen nach § 4a der Gefahrstoffverordnung folgendermaßen:

- Carc. Cat. 3 (Karzinogenitätsklasse 3)
- X_i (reizend).

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

Art der Gefahr

- nicht entflammbar
- ätzend (korrosiv)
- reagiert mit Wasser
- zersetzt sich in Gegenwart von Wasser unter Bildung von korrosivem Gas (Salzsäure).
- sehr giftig
- wasserunlöslich
- Stoff zersetzt sich beim Erhitzen

Bekämpfungsmaßnahmen

- Evakuierung erwägen
- Behälter/Fässer mit Wasser kühlen
- freigesetzten Stoff in geschlossene Fässer
- Stoff nicht in Kanalisation/offene Gewässer
- Ausbreiten verhindern
- Reste sorgfältig einsammeln
- kein Wasser
- Gas/Dampf mit Wasserdampf ausfällen
- an sicheren Ort abtransportieren
- verschütteten Stoff aufschaukeln

Schutzmaßnahmen

- Pressluft-, Sauerstoffgerät
- Berührung mit Stoff vermeiden
- gasdichter Anzug

Eigenschaften und Zusammensetzung

- Kristalle
- weiß
- dunkel
- charakteristischer Geruch
- kann unter bestimmten Umständen krebserregend und mutagen sein
- Nadeln
- Flocken
- grau

Erste Hilfe - Symptome

<i>Einatmen</i>	<i>Haut</i>	<i>Augen</i>	<i>Oral</i>
Atemnot	ätzend	ätzend	Erbrechen
ätzend	Brandwunden	Schmerzen	Durchfall
Kopfschmerzen	wird aufgenommen	Rötung	Reizend
Halsschmerzen	schmerzlose weiße Stellen, manchmal Wunden	Sehstörung	Übelkeit
Fieber			Bauchkrämpfe
schwitzen			Bauchschmerzen

Erste Hilfe - Maßnahmen

<i>Einatmen</i>	<i>Haut</i>	<i>Augen</i>	<i>Oral</i>
frische Luft	Krankenhaus	Arzt	Krankenhaus
ruhen	Arzt	mit Wasser	Arzt
Krankenhaus	mit Wasser spülen	spülen	Mund spülen
halbsitzend	Seife		Wasser trinken
Sauerstoff	während dem Ausziehen		Erbrechen lassen
Arzt	duschen		Milchwasser trinken
	Kleidung isolieren		Alkoholverbot

Allgemein zu treffende Maßnahmen

- Motor abstellen
- Straße und Gefahr beschildern/absperren
- Meldung an Viehzuchts- und Wasserwirtschaftsamt
- Ladung trocken halten
- an der Windseite bleiben
- dem Spezialisten melden

13.4 Regelungen im Ausland

In Japan, Schweden, in der Tschechoslowakei, in den USA und in der Europäischen Union wird PCP als toxisch bzw. gesundheitsschädlich klassifiziert. Bei PCP-haltigen Artikeln wird diese Kennzeichnung konzentrationsabhängig vorgenommen, wobei die Konzentrationen, die noch als toxisch eingestuft werden, in den verschiedenen Ländern zwischen 1 und 5% schwanken (UBA, 1987).

Mit dem 10. Juli 1984 wurde die Anwendung PCP-haltiger Holzschutzmittel in den USA stark beschränkt. Im wesentlichen darf demnach PCP nur noch von speziell geschultem Personal und in Schutzkleidung angewendet werden. Die Hexachlordibenzodioxin(Cl₆DD)-Verunreinigung des PCP darf 18 Monate nach Inkrafttreten der Regelung 1 mg/kg nicht mehr überschreiten. PCP-Produkte müssen als teratogen/fetotoxisch ausgezeichnet sein. Als Begründung wird das Risiko einer teratogenen und fetotoxischen Wirkung durch PCP bzw. der Hinweis auf ein geschwulstbildendes Potential durch die Cl₆DD- und Hexachlorbenzol-Verunreinigungen angegeben (UBA, 1987).

Weiter wurden in den USA im Federal Register 28666 vom 13.7.1984 die folgenden Regelungen für PCP getroffen (BUA, 1986):

- Anwendungsbeschränkungen:
bei Druckimprägnierungen, bei Grundierung von Telegraphenpfosten, in Spanplatten, bei Anwendung in Haus und Farm, bei Bläueschutz, in Sägewerken und in der Sperrholz-Industrie
- Anwendungsverbote:
für Innenräume und für Holzteile bzw. Gegenstände, die mit Lebensmitteln, Futtermitteln oder Trinkwasser in Berührung kommen

In Norwegen sind PCP-haltige Pestizide nicht zugelassen. Allerdings können Insektizide zur Holzbehandlung gegen Schimmelpilze oder Holzwürmer PCP enthalten; zu Holzschutzmitteln gibt es keine spezielle Regelung (UBA, 1987).

PCP-Verunreinigungen sind in den Niederlanden Höchstgrenzen unterworfen:

Hexachlordibenzodioxin	10 mg/kg (ppm)
Heptachlordibenzodioxin	100 mg/kg
chlorierte Dibenzofurane	500 mg/kg
Trichlorphenol	1000 mg/kg
Hexachlorbenzol	1000 mg/kg

Desweiteren dürfen Räumlichkeiten, in denen PCP-haltige Mittel verwendet wurden, nicht mehr für einen längeren Aufenthalt von Menschen benutzt werden, Viehbestand darf in ihnen nicht gehalten werden und Nahrungsmittel und Getränke dürfen in solchen Räumlichkeiten nicht ver- bzw. bearbeitet oder gelagert werden. Zur Zeit ist kein Verbot von PCP in Holzschutzmitteln in den Niederlanden geplant (UBA, 1987).

In Kanada ist Chlorphenol als Holzschutzmittel für Innenräume nicht zugelassen. Behältnisse und Werkzeuge im Gartenbau und in der Pilzzucht dürfen nicht mit PCP behandelt sein. Tierfelle dürfen nicht mit Chlorphenolprodukten behandelt werden, gleiches gilt für Zellstoff und Papier. Desweiteren gilt für PCP-Na das Verbot der Behandlung von Materialien, mit denen der Mensch direkt in Hautkontakt kommt und für PCP das Verbot der Behandlung von z.B. Picknicktischen, Kinderspielzeug oder Spielplätzen. Diese Regelungen bestehen in Kanada seit Januar 1981 (UBA, 1987).

In der Schweiz besteht seit 1978 folgende Reinheitsspezifikation für PCP: "Zugelassen sind max. 1 mg/kg der Summe aller isomeren Hexachlordibenzo-p-dioxine." (BUA, 1986). Es ist nicht erlaubt, PCP-haltige Holzschutzmittel in Räumlichkeiten anzuwenden, in denen Nahrungsmittel vorhanden sind. Ebenso dürfen Kleider oder Textilien, die mit der Haut in Kontakt kommen, nicht PCP-behandelt sein. Auf der Grundlage eines noch zu verabschiedenden Bundesgesetzes zum Schutz der Umwelt ist in der Schweiz ein komplettes Verbot von PCP und seiner Derivate geplant, inwieweit hier Ausnahmen notwendig sind, wird zur Zeit geprüft (UBA, 1987).

Seit dem 1. Januar 1978 ist in Schweden die Registrierung der Chlorphenole als Pestizide annulliert worden, so daß chlorphenolhaltige Pestizide nicht mehr zum Verkauf angeboten,

transportiert oder benutzt werden dürfen. Die Hauptgründe hierfür waren die Verunreinigungen mit chlorierten Dioxinen, Prädioxinen und Benzofuranen, die Berichte über Gesundheitsschäden (Kopfschmerzen, Hautirritationen) bei Arbeitern in holzverarbeitenden Betrieben und das Problem der Dioxinentstehung bei der PCP-Verbrennung (UBA, 1987).

In Dänemark ist seit 1978 der Cl₆DD-Gehalt des angewendeten PCP auf 1 mg/kg begrenzt (BUA, 1986).

In der Sowjetunion dürfen Lebensmittel keine nachweisbaren Mengen an PCP enthalten (IRPTC, 1984).

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 Verunreinigung). Beide Gesetzesakte enthalten die Liste I, die sogenannte "schwarze Liste". Hier sind die Stoffe in Klassen zusammengefaßt. PCP wurde von Krisor (1982) in die schwarze Liste wassergefährdender Stoffe aufgenommen, welche obengenannte Liste I definieren soll. PCP wurde schon früher auf EG-Ebene in eine Liste von 21 prioritär ausgewählten Stoffen aufgenommen; PCP steht auch in der sogenannten Rheinliste (Krisor, 1982).

13.5 Empfehlungen

In den USA wurde der ADI-Wert (acceptable daily intake) durch die National Academy of Science auf 3 µg/(kg · Tag) festgelegt (BUA, 1986). Diesem ADI-Wert liegen Fütterungsversuche an Ratten zugrunde. Ein 1000facher Sicherheitsfaktor wurde einberechnet. Ergebnisse von Langzeitversuchen zeigen, daß der NOAEL (no-observed-adverse-effect level) für Ratten unter 3 mg/kg Körpergewicht pro Tag liegt. Eine neuere Studie über den Menschen demonstrierte, daß die Belastung des Menschen (im steady-state) 10-20mal höher ist, als der Wert den man durch Extrapolation aus den Rattenversuchen gewonnen hatte. Desweiteren basiert der US-ADI-Wert nicht auf Inhalationsexperimenten und deckt damit nicht die möglicherweise größere Toxizität des PCP über Inhalation (wie Tierversuche gezeigt haben) ab. Da die Exposition des Menschen am Arbeitsplatz, beispielsweise bei der PCP-Produktion oder bei der Holzbehandlung, sehr hoch sein kann, wird dieser aus obigen Gründen schon zweifelhafte ADI-Wert häufig überschritten (WHO, 1987).

Der NOAEL für Trinkwasser ist von der National Academy of Science mit 21 µg/l ermittelt worden (BUA, 1986). Die WHO hat in ihren "Guidelines for Drinking-Water Quality" einen Richtwert von 9 µg PCP/l vorgeschlagen (WHO, 1993).

Im Land Baden-Württemberg gilt seit 1993 eine gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umwelt- und des Sozialministeriums über Orientierungswerte bei der Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen (UM & SM B-W, 1993). Darin ist der Prüfwert für Grundwasser von 0,1 µg PCP/l enthalten, der dem allgemeinen Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 1990) für Pestizide entspricht, aber auch mit der Karzerogenität des PCP begründet werden kann:

Bei einem täglichen Verbrauch von zwei Litern mit 0,1 µg PCP/l verunreinigtem Wasser ergäbe sich ein theoretisches lebenszeitliches Krebsrisiko von $0,4 \cdot 10^{-6}$ (v.d. Trenck und Ruf, 1995).

Als weitere Orientierungswerte enthält die genannte Verwaltungsvorschrift Bodenprüfwerte von 0,2 mg/kg im Hinblick auf Pflanzenwachstum und -qualität und von 9 mg/kg zum Schutz von Kindern auf Spielflächen, sowie einen Bodenhintergrundwert von 0,004 mg PCP/kg (UM & SM B-W, 1993).

Das Umweltbundesamt gibt folgenden Ausblick (UBA, 1987):

"Es gibt drei Problemfelder die im Zusammenhang mit der PCP-Produktion und Verwendung gesehen werden müssen:

1. PCP kann die Gesundheit des Menschen beeinträchtigen. Wie gezeigt wurde, kann technisches PCP auf das Immunsystem wirken, Leberschädigungen hervorrufen, es steht im Verdacht, Fruchtschäden zu verursachen und besitzt möglicherweise ein erbgutschädigendes und krebserregendes Potential.
2. PCP ist umweltgefährlich. Durch seine geringe Abbaubarkeit, seine Fähigkeit in der aquatischen Nahrungskette zu akkumulieren und seine aquatische Toxizität (auf Fische und Fischnährtiere) stellt PCP, wie auch seine Dioxinverunreinigungen, eine nicht zu vernachlässigende Umweltgefährdung dar (Die Belastung durch PCP ist unterdessen soweit fortgeschritten, daß jeder Mensch in der Bundesrepublik Deutschland PCP ausscheidet und sogar schon Neugeborene PCP mit der Muttermilch aufnehmen).
3. PCP verursacht Entsorgungsprobleme. Es gelangt entweder bei der Anwendung oder als Hausmüll (z.B. mit dem behandelten Holz) auf Deponien oder in Müllverbrennungsanlagen (während PCP-Abfälle der chemischen Industrie als Sonderabfall gelten, werden die PCP-Abfälle des Verbrauchers mit dem Hausmüll entsorgt).

Eine Regelung für einen umfassenden Schutz des Menschen und der Umwelt vor einer möglichen schädlichen Einwirkung durch PCP muß somit folgendes Ziel haben:

1. Vermeidung einer allgemeinen Belastung des Menschen, insbesondere durch die Anwendung von PCP-haltigen Holzschutzmitteln in Aufenthaltsräumen,
2. Vermeidung einer Emission in die Gewässer und
3. Verhinderung des Eintrags der PCP-Verunreinigungen (Dioxine und Furane) in die Umwelt."

In den letzten beiden Jahren wurden nun Vorschläge für Grenzwerte in Flüssen und Böden (z.B. Kinderspielplätze) gemacht, bei deren Überschreitung Sanierungsmaßnahmen eingeleitet werden müssen (Rippen 1995).

14. Zusammenfassung

Pentachlorphenol (PCP), PCP-Na und Verbindungen werden aufgrund ihrer breiten fungiziden und bakteriziden Wirkung in einer Vielzahl von Bereichen als Konservierungsmittel und besonders außerhalb Europas auch als Insektizide und Herbizide eingesetzt. Wegen der weitverbreiteten und großflächigen Verwendung von PCP in meist offenen Systemen, aber auch durch Unfälle, wurde die Umwelt mit PCP und seinen Verunreinigungen trotz eines Verbotes 1989 auch in der BRD kontaminiert.

Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit) ist PCP in der Umwelt mobil und verbreitet sich ubiquitär.

Je nach Bodeneigenschaften (pH-Wert, Humusgehalt, Wassergehalt, Porenvolumen etc.) und Standortverhältnissen (Klima, Hanglage, usw.) kann PCP im Boden mitunter sehr beweglich sein und ins Grundwasser verlagert werden.

PCP ist in der Umwelt als biologisch schwer abbaubar einzustufen. Sein mikrobieller Abbau konkurriert mit seiner fungiziden und bakteriziden Wirkung.

Die derzeit vorliegenden toxikologischen Daten über PCP und seine Begleitstoffe (Hexachlorbenzol, chlorierte Phenole und Phenoxyphenole, polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane) lassen das erfolgte Verbot von PCP in der Bundesrepublik Deutschland für gerechtfertigt erscheinen, wenngleich der Import von PCP über behandelte Waren damit nicht gänzlich unterbunden werden kann.

Ein bekanntgewordener Unfall eines Chemikalienlasters beim oberbayerischen Miesbach, der unter anderem PCP-Ester geladen hatte, zeigt, daß PCP trotz seines Verbotes immer noch auf bundesdeutschem Gebiet transportiert wird und Umweltgefährdungen nicht ausgeschlossen werden können.

15. Literatur:

- Ahlborg, G.U., T.M. Thunberg (1980), Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism, and environmental impact, *CRC Crit. Rev. Toxicol.* **7**, 1-35.
- Alexander, M. (1985), Biodegradation of organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 106-111.
- Altlastenhandbuch (1988), Teil I: Altlastenbewertung, Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg, Wasserwirtschaftsverwaltung, Heft 18.
- Angerer, C. (1982), Herstellung und Verwendung von Pentachlorphenol in der Bundesrepublik Deutschland, Berlin, 104.
- Angerer, C. (1987), Herstellung und Verwendung von Pentachlorphenol in der Bundesrepublik Deutschland (1970-1979, 1984 aktualisiert), 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, 27-74.
- Anonymus (1987a), Verbot der Chemikalie PCP, *Umwelt* **4**, 146.
- Anonymus (1987b), Hartley D., H. Kidd (Hrsg.): The agrochemicals handbook, 2. Edition, The Royal Society of Chemistry, Unwin Brothers Ltd, Surrey.
- Anonymus (1988), Chemie-Laster umgekippt, *TAZ* 01.12.1988, 5.
- Anonymus (1989), Parlamentarische Anfragen im Deutschen Bundestag: Umwelt und Gesundheit, Chemikalien - Verordnung der EG zum Verbot der Verwendung von PCP, *Umwelt* **12**, 581.
- Anonymus (1990), Parlamentarische Anfragen im Deutschen Bundestag: Umwelt und Gesundheit, Chemikalien - PCP-Verbotsverordnung in Kraft, *Umwelt* **1**, 32-33.
- Apajalahti, J.H.A., M.S. Salkinoja-Salonen (1984), Absorption of pentachlorophenol (PCP) by bark chips and its role in microbial PCP degradation, *Microb. Ecol.* **10**, 359-367.
- Apajalahti, J.H.A., M.S. Salkinoja-Salonen (1986), Degradation of polychlorinated phenols by *Rhodococcus chlorophenolicus*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **25**, 62-67.
- Arsenault, R.D. (1976), Pentachlorophenol and contained chlorinated dibenzodioxins in the environment - a fate of environmental fate, stability, and significance when used in wood preservation, *Proc. Amer. Wood Preserv. Assoc.* **72**, 122-148.
- Baker, M.D., C.I. Mayfield (1980), Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil, *Water, Air, and Soil Pollution* **13**, 411-424.
- Baker, M.D., C.I. Mayfield, W.E. Innis (1980), Degradation of chlorophenols in soil, sediment and water at low temperatures, *Water Res.* **14**, 1765-1771.
- Barbeni, M., E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone (1985), Photodegradation of PCP catalyzed by semiconductor particles, *Chemosphere* **14**, 195-208.
- 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.

- Bauchinger, M., J. Dresch, E. Schmid, R. Hauf (1982), Chromosome changes in lymphocytes after occupational exposure to pentachlorophenol, *Mutat. Res.* **102**, 83-88.
- Beckert, P., M. Zweifel (1988), Altlastensanierung mit moderner Drehrohrtechnik, in: Thome-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), *Altlasten 2*, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 791-802.
- Behechti, A., L. Ballhorn, D. Freitag (1988), Verhalten von 2,4-Dichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol und Pentachlorphenol bei der Kompostierung in einer standardisierten Laboranlage, *Chemosphere* **17**, 2433-2440.
- BfU (1982), Bundesamt für Umweltschutz (Schweiz) - Mitteilung Nr. 21: Beeinträchtigung der Gewässer durch Pentachlorphenol, Bern, März 1982.
- BfU (1983), Bundesamt für Umweltschutz (Schweiz) - Mitteilung Nr. 18: Polychlorierte organische Verbindungen in Rheinfeldern (Schweiz), Bern, September 1983.
- BGBI. (1980), Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenbehandlungsmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung), Bundesgesetzblatt I, Nr. 79, Bonn, 30. Dezember 1980, 2335-2341.
- BGBI. (1982a), Verordnung über Höchstmengen an Pflanzenschutz- und sonstigen Mitteln sowie anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen (Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung - PHmV), Bundesgesetzblatt I, Nr. 22, Bonn, 29. Juni 1982, 745-783.
- BGBI. (1982b), Erste Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung, Bundesgesetzblatt I, Nr. 30, Bonn, 7. August 1982, 1125-1126.
- BGBI. (1986), Zweite Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung, Bundesgesetzblatt I, Nr. 12, Bonn, 4. April 1986, 363-367.
- BGBI. I (1989), PCP-Verbotsverordnung, Bundesgesetzblatt I, Bonn, 18. Juli 1989.
12. BImSchV (1993), 12. Bundesimmissionsschutzverordnung i.d.F. vom 30.10.93, BGBI., I, 1809.
- Blume, H.-P., G. Brümmer (1987), Prognose des Verhaltens von Pflanzenbehandlungsmitteln in Böden mittels einfacher Feldmethoden, *Landw. Forsch.* **40**, 41-50.
- Bollag, J.-M., S.Y. Liu (1985), *Pestic. Biochem. Physiol.* **23**, 261-272.
- Blume, H.-P., G. Brümmer (1987), Prognose des Verhaltens von Pflanzenbehandlungsmitteln in Böden mittels einfacher Feldmethoden, *Landw. Forsch.* **40**, 41-50.
- Bollag, J.-M., S.Y. Liu (1985), *Pestic. Biochem. Physiol.* **23**, 261-272.
- Boyle, T.P., E.F. Robinson-Wilson, J.D. Petty, W. Weber (1980), Degradation of pentachlorophenol in benthic environment, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **24**, 177-184.
- Braun, W.H., G.E. Blau, M.B. Chenoweth (1979), The metabolism/pharmacokinetics of pentachlorophenol in man, and a comparison with the rat and monkey, in: Deichmann, W.B. (Hrsg.), *Toxicology and occupational medicine*, Elsevier, New York, 289-296.
- Breitung, V. (1988), Untersuchungen zur Mobilität ausgewählter Umweltchemikalien in Wasser-Sediment Systemen, Dissertation Universität Bayreuth.
- Brown, K.W., K.C. Donnelly (1988), An estimation of the risk associated with the organic constituents of hazardous and municipal waste landfill leachates, in: *Hazardous waste & hazardous materials*, Vol. 5, Nr. 1, Mary Ann Liebert Publishers, 1-30.

- BUA (1986), Pentachlorphenol, BUA-Stoffbericht 3, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Buhler, D.R., M.E. Rasmusson, H.S. Nakaue (1973), Occurrence of hexachlorophene and pentachlorophenol in sewage and water, *Environ. Sci. Technol.* **7**, 929-934.
- Buisson, R.S.K., P.W.W. Kirk, J.N. Lester (1988), The behavior of selected chlorinated organic micropollutants in the activated sludge process - a pilot plant study, *Water Air Soil Pollut.* **37**, 419-432.
- 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.
- Cautreels, W., K. van Cauwenberghe, L.A. Gunzman (1977), Comparison between the organic fraction of suspended matter at a background and an urban station, *Sci. Total Environ.* **8**, 79-88.
- ChemVerbotsV (1994), Chemikalien-Verbotsverordnung i.d.F. vom 6.7.94, BGBl. I, 1493.
- Cheremisinoff, P.N., K.A. Gigliello (1983), Leachate from hazardous wastes sites, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster.
- Choi, J., S. Aomine (1972), Effects of the soil on the activity of pentachlorophenol, *Soil Sci. Plant Nutr.* **18**, 225-260.
- Choi, J., S. Aomine (1974a), Adsorption of pentachlorophenol by soils, *Soil Sci. Plant Nutr.* **20**, 135-144.
- Choi, J., S. Aomine (1974b), Mechanisms of pentachlorophenol adsorption by soils, *Soil Sci. Plant Nutr.* **20**, 371-379.
- 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.
- Chu, J.P., E.J. Kirsch (1972), Metabolism of pentachlorophenol by an axenic bacterial culture, *Appl. Microbiol.* **23**, 1033-1035.
- Cirelli, D.P. (1978), Patterns of pentachlorophenol usage in the United States of America - an overview, in: Rao, K. R. (Hrsg.), Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology, New York, London, Plenum Press, 13-18.
- Crawford, R.L., W.W. Mohn (1985), Microbiological removal of pentachlorophenol from soil using a *Flavobacterium*, *Enzyme Microb. Technol.* **7**, 617-620.
- Crosby, D.G. (1981), IUPAC reports on pesticides (14): Environmental chemistry of pentachlorophenol, *Pure Appl. Chem.* **53**, 1051-1080.
- Crosby, D.G., A.S. Wong (1976), Photochemical generation of chlorinated dioxins, *Chemosphere* **5**, 327-332.
- Crossland, N.O., C.J.M. Wolff (1985), Fate and biological effects of PCP in outdoor ponds, *Environ. Toxicol. Chem.* **4**, 73-86.
- DeLaune, R.D., R.P. Gambrell, K.S. Reddy (1983), Fate of pentachlorophenol in estuarine sediment, *Environ. Pollut.* **6**, 297-308.
- Des Rosiers, P.E. (1987), Chemical detoxification using potassium polyethylene glycolate (KPEG) for treating dioxin- and furan-contaminated pentachlorophenol, spent solvents and po-

- lychlorinated biphenyl waste, Office of Environmental Engineering & Technology Demonstration, Washington DC, July 1987.
- Detrick, R.S. (1977), Pentachlorophenol, possible sources of human exposure, *Forest Prod. J.* **27**, 13-16.
- DFG (1988), Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 24, Verlag Chemie, Weinheim.
- DFG (1995), Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), MAK- und BAT-Werte-Liste, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 31, Verlag Chemie, Weinheim.
- Dietz, F., J. Traud (1978), Zur Spurenanalyse von Phenolen, insbesondere Chlorphenolen in Wässern mittels Gaschromatographie - Methoden und Ergebnisse, *Vom Wasser* **51**, 235-257.
- Dobbs, R.A., J.M. Cohen (1980), Carbon adsorption isotherms for toxic organics, US-EPA Rpt. EPA-600/8-80-023, Cincinnati.
- Dougherty, R. C. (1978), Human exposure to pentachlorophenol, in: Rao, K. R. (Hrsg.), Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology, New York, London, Plenum Press, 351-361
- Draper, W.M., J. Phillips, M. Harnly, R.D. Stephens (1988), Assessing environmental contamination from a pentachlorophenol fire - screening soils for octachlorodibenzo-p-dioxin, *Chemosphere* **17**, 1831-1850.
- ECDIN (1989), Datenbankabfrage Pentachlorphenol.
- Edgehill, R.U. (1982), Microbial treatment of water and soil to remove pentachlorophenol, *Dissert. Abstr. Intern.* **42**, 4871-B.
- Edgehill, R.U., R.K. Finn (1983a), Microbial treatment of soil to remove pentachlorophenol, *Appl. Environ. Microbiol.* **45**, 1122-1125.
- Edgehill, R.U., R.K. Finn (1983b), Activated sludge treatment of synthetic wastewater containing PCP, *Biotechnol. Bioeng.* **25**, 2165-2176.
- Engelhardt, G., P.R. Wallnöfer, W. Mücke, G. Renner (1986), Transformations of pentachlorophenol, Part II: Transformations under environmental conditions, *Toxicol. Environ. Chem.* **11**, 233-252.
- Erdmann, O.L. (1841), Untersuchungen über den Indigo, *J. Prakt. Chem.* **22**, 257.
- Etzel, J.E., E.J. Kirsch (1974), Biological treatment of contrived and industrial wastewater containing pentachlorophenol, *Dev. Ind. Microbiol.* **16**, 287-295.
- Fahrig, R., C.-A. Nilsson, C. Rappe (1978), Genetic activity of chlorophenols and chlorophenol impurities, in: Rao, K. R. (Hrsg.), Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology, Plenum Press, New York - London, 325-338.
- Farrington, J.W., J. Westall (1986), Organic chemical pollutants in the oceans and groundwater: a review of fundamental chemical properties and biochemistry, in: Kullenberg, G. (Hrsg.), The role of the ocean as a waste disposal option, D. Reidel Publishing Company, 361-425.
- Feige, W.A., R.M. Clark, B.W. Lykins Jr., C.A. Fronk (1988), Treatment of water from contaminated wells, in: D'Itri, F.M., L.G. Wolfson (Hrsg.), Rural groundwater contamination, Lewis Publishers, Chelsea, 235-251.

- Feind, D., F.-J. Zieris, W. Huber (1988), Effects of sodium pentachlorophenate on the ecology of a freshwater model ecosystem, *Environ. Pollut.* **50**, 211-223.
- 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.
- Fiedler, H., O. Hutzinger (1988), NATO/CCMS Pilot study on dioxins and related compounds: Waste disposal sites - Part 2 (Draft), April 1988.
- 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.
- Focquet, J.P., Theisen, R. (1981), Détermination de la réduction de l'Hexachlorobutadiène de l'Endosulfan, du Pentachlorophenol et du Trichlorophénol contenus dans les effluents en tenant compte des meilleurs moyens techniques disponibles, Luxembourg, unter contract No. ENV/223/74-FR mit der Eg-Kom., 217.
- Folke, J., U. Lund (1983), Occurrence of low- and high-chlorinated phenols in municipal sewage before and after passing through biological treatment plants, *J. Chromat.* **279**, 189-198.
- 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.
- Fox, M.E., S.R. Joshi (1984), The fate of pentachlorophenol in the Bay of Quinte, Lake Ontario, *J. Great Lakes Res.* **10**, 190-196.
- Fränze, O. (1984), Die Bestimmung von Bodenparametern zur Vorhersage der potentiellen Schädigung von Umweltchemikalien, *Angew. Botanik* **58**, 207-216.
- Fränze, O., D. Kuhnt, G. Kuhnt (1985), Die ökosystemare Erfassung von Bodenparametern zur Vorhersage der potentiellen Schädigung von Umweltchemikalien, *Verhandlungen der Gesellschaft für Ökologie* **13**, 323-340.
- 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.
- Fuhr, H.S., P.E. des Rosiers (1988), Methods of degradation, destruction, detoxification, and disposal of dioxins, NATO CCMS Pilot Study on Dioxins and Related Compounds, March 1988.
- Fuller, W.H., A.W. Warrick (1985), *Soils in waste treatment and utilization*, CRC Press Inc., Florida.
- Gäb, S. (1981), Abbau von organischen Chemikalien in adsorbierter Phase, Bericht zum Kolloquium 1980 des Institutes für ökologische Chemie, Gesellschaft für Strahlen und Umweltforschung München, 61-75.
- Gebefügi, I., H. Parlar (1978), Zur Risikoabschätzung von Pentachlorphenol in der Umwelt, *Gesellsch. für Strahlen- und Umweltforschung mbH*, Bericht Ö 414, München.
- Gebefügi, I., M. Haag, K. Oxynos (1987), Transport, Bilanz und Lebensmittelanalysen zu Pentachlorphenol, 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, 97-121.

- GefStoffV (1994) in der Verbindung mit der Liste nach § 4a i.d.F. vom 19.9.94, BGBl, I, 2557 ff.
- Giger, W., R.P. Schwarzenbach, E. Hoehn, K. Schellenberg, J.K. Schneider, H.R. Wasmer, J. Westall, J. Zobrist (1983), Das Verhalten organischer Wasserinhaltsstoffe bei der Grundwasserneubildung und im Grundwasser, Gas-Wasser-Abwasser **63**, 517-531.
- Götz, R. (1984), Untersuchungen an Sickerwässern der Mülldeponie Georgswerder in Hamburg (Auswertung der Analysenergebnisse 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.
- Grimm, H.-G. (1987), Pentachlorphenol-Konzentrationen in menschlichen Geweben und Körperflüssigkeiten, 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, 129-162.
- 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.
- Guthrie, M.A., E.J. Kirsch, R.F. Wukasz and C.P.L. Grady Jr. (1984), Pentachlorphenol biodegradation-II, Water Res. **18**, 451-461.
- Hagenmaier, H. (1987), Abschlußbericht zum Forschungs- und Untersuchungsvorhaben: Belastung der Umwelt mit Dioxinen, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen.
- 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.
- Hakulinen, R., M. Salkinoja-Salonen (1982), Treatment of pulp and paper industry wastewaters in an anaerobic fluidised bed reactor, Process Biochem. **3/4**, 18-22.
- Haque, A., I. Scheunert, F. Korte (1978), Isolation and identification of a metabolite of pentachlorophenol-¹⁴C in rice plants, Chemosphere **7**, 65-69.
- Hecht, R. (1986), Hamburger Bewertungsverfahren zur Abschätzung des Gefährdungspotentials für das Grundwasser, Baubehörde, Amt für Wasserwirtschaft und Stadtentwässerung, Freie und Hansestadt Hamburg.
- Hickman, G.T., J.T. Novak (1984), Acclimation of activated sludge to pentachlorophenol, J. Water Poll. Contr. Fed. **56**, 354-369.
- Hoos, R.A.W. (1978), Patterns of pentachlorophenol usage in Canada - an overview, in: Rao, K. R. (Hrsg.), Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology, New York, London, Plenum Press, 3-11.
- Hub, M., H. Fiedler, O. Hutzinger (1990a), 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.

- Hub, M., H. Fiedler, O. Hutzinger (1990b), Verhalten von Hexachlorbenzol (HCB) 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.
- Humppi, T., J. Knuutinen, J. Paasivirta (1984), Analysis of polychlorinated phenoxyphenols in technical chlorophenol formulations and in sawmill environment, *Chemosphere* **13**, 1235-1241.
- 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.
- Hwang, H.-M., R.E. Hodson, R.F. Lee (1986), Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 1002-1007.
- IARC (1979), IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Volume 20: Some halogenated hydrocarbons, October 1979, 303-325.
- Ide, A., Y. Niki, F. Sakamoto, I. Watanabe, H. Watanabe (1972), Decomposition of pentachlorophenol in paddy soil, *Agr. Biol. Chem.* **36**, 1937-1944.
- Irmer, H. (1987), Anforderungen an Abwassereinleitungen aus der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, in: Milde, G., P. Friesel (Hrsg.), Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel, Schr.-Reihe Verein WaBoLu 68, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 309-311.
- IRPTC (1984), Scientific reviews of Soviet literature on toxicity and hazards of chemicals, Vol.75: Pentachlorophenol, International Register of Potentially Toxic Chemicals, Moscow, Centre of International Projects (GKNT, No. 75).
- 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.
- Ishizawa, S., H. Toyoda, T. Matsuguchi (1961), Effects of DD, EDB and PCP upon microorganisms and their activities in soil, Part I: Effects on microflora, *Soil Pl. Fd. Tokyo* **6**, 145-155.
- Izaki, K., M. Takahashi, Y. Sato, Y. Sasagawa, K. Sato, C. Furusaka (1981), Some properties of pentachlorophenol-resistant gram-negative bacteria, *Agric. Biol. Chem.* **45**, 765-767.
- Jansson, B., G. Sundström, B. Ahling (1978), Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins during combustion of chlorophenol formulations, *Sci. Total Environ.* **10**, 209-217.
- Johnson, R.L., S.M. Brillante, L.M. Isabelle, J.E. Houck, J.F. Pankow (1985), Migration of chlorophenolic compounds at the chemical waste disposal site at Alkali Lake, Oregon - 2. contaminant distributions, transport, and retardation, *Ground Water* **23**, 652-666.
- Jones, P.A. (1981), Chlorophenols and their impurities in the Canadian environment, Environment Canada, Rpt. EPS 3-EC-81-2, Ottawa.
- Jones, P.A. (1984), Chlorophenols and their impurities in the Canadian environment - 1983 supplement, Environment Canada, Rpt. EPS 3-EP-84-3, Ottawa.
- Kaufman, D.D. (1976), Phenols, in: Kearney, P.C., D.D. Kaufman (Hrsg.), *Herbicides: chemistry, degradation, and mode of action*, Marcel Dekker, New York, Basel, 665-707.
- Kaufman, D.D. (1978), Degradation of pentachlorophenol in soil, and by soil microorganisms, in: Rao, K. R. (Hrsg.), *Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology*, New York, London, Plenum Press, 27-39.

- Kenaga, E.E. (1980), Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **4**, 26-38.
- Khairy, A., U. Müller-Wegener (1985), Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Pentachlorphenol in Umweltproben, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **148**, 104-108.
- Khan, S.U. (1980), Pesticides in the soil environment, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam - Oxford - New York.
- Khan, S.U. (1982), Bound pesticide residues in soil and plants, *Residue Reviews* **84**, 1-25.
- 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.
- Kim, C.J., W.J. Maier (1987), Biodegradation of pentachlorophenol in soil environments, in: Bell, J.M. (Hrsg.), *Proceedings of the 41st industrial waste conference*, May 13, 14, 15, 1986, Chelsea, MI (USA), 303-312.
- Kirsch, E.J., J.E. Etzel (1973), Microbial decomposition of pentachlorophenol, *J. Water Pollut. Control Fed.* **23**, 359-364.
- Kitunen, V.H., R.J. Valo, M. Salkinoja-Salonen (1985), Analysis of chlorinated phenols, phenoxyphenols and dibenzofurans around wood preserving facilities, *Intern. J. Environ. Chem.* **20**, 13-28.
- Kitunen, V.H., R.J. Valo, M.S. Salkinoja-Salonen (1987), Contamination of soil around wood-preserving facilities by polychlorinated aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* **21**, 96-101.
- 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.
- Klöpffer, W., G. Kaufmann, G. Rippen, H.-J. Poremski (1982), A laboratory method for testing the volatility from aqueous solution: first results and comparison with theory, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **6**, 545-559.
- 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.
- Korte, F., D. Freitag (1984), Überprüfung der Durchführbarkeit von Prüfungsvorschriften und der Aussagekraft der Stufe I und II des E. Chem. G., UBA-FE-Bericht 106 04 011/02.
- 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.
- Korte, F., W. Klein, H. Parlar, J. Scheunert (1980), *Ökologische Chemie - Grundlagen und Konzepte für die ökologische Beurteilung von Chemikalien*, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York.
- Koss, G., W. Koransky (1978), Pentachlorophenol in different species of vertebrates after administration of hexachlorobenzene and pentachlorobenzene, in: Rao, K. R. (Hrsg.), *Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology*, New York, London, Plenum Press, 131-137.
- Kotzias, D., W. Klein, F. Korte (1975), Beiträge zur Ökologischen Chemie CVI - Vorkommen von Xenobiotika im Sickerwasser von Mülldeponien, *Chemosphere* **5**, 301-306.

- Kozak, V.P., G.V. Simsiman, G. Chesters, D. Stensby, J. Harkin (1979), Reviews of the environmental effects of pollutants - XI. Chlorophenols, US-EPA Rpt. EPA-600/1-79-012.
- Krieger, J. (1987), Immunoassay for organic analyses developed, Chem. Engineering News **65**, 22.
- Krisor, K. (1982), Wasserreinhaltung - Neue Arbeiten zur Definierung der schwarzen Liste wassergefährdender Stoffe, Umwelt **4**, 234-235.
- Kuwatsuka, S., M. Igarashi (1975), Degradation of PCP in soils, II. The relationship between the degradation of PCP and the properties of soils, and the identification of the degradation products of PCP, Soil Sci. Plant Nutr. **21**, 405-414.
- Lagas, P. (1988), Sorption of chlorophenols in the soil, Chemosphere **17**, 205-216.
- Lahaniatis, E.S. (1984), 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.
- Larsen, R.V., G.S. Born, W.V. Kessler, S.M. Shaw, D.C. van Sickle (1975), Placental transfer and teratology of pentachlorophenol in rats, Environ. Lett. **10**, 121-128.
- Laurent, A. (1841), Recherches sur l'indigo, Ann. Chim. Phys. **3**, 371 und 462.
- Lee, M.D., J.T. Wilson, C.H. Ward (1984), Microbial degradation of selected aromatics in a hazardous waste site, in: Developments in industrial microbiology, Vol. 25, Society for Industrial Microbiology, Arlington, 557-565.
- Liste § 4a GefStoffV (1994), Liste der gefährlichen Stoffe und Zubereitungen nach § 4a GefStoffV i.d.F. vom Mai 1994, Bundesanzeiger, Nr. 113, 6439.
- Liu, D., K. Thomson, W.M.J. Strachan (1981), Biodegradation of pentachlorophenol in a simulated aquatic environment, Bull. Environ. Contam. Toxicol. **26**, 85-90.
- Lu, P.-Y., R.L. Metcalf, L.K. Cole (1978), The environmental fate of ¹⁴C-pentachlorophenol in laboratory model ecosystems, in: Rao, K. R. (Hrsg.), Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology, New York, London, Plenum Press, 53-63.
- Madden, M., M. Tittlebaum (1983), Biological treatability of PCP wastewater, J. Environ. Health **A 18**, 583-596.
- Malisch, R. (1994), Determination of PCDD/PCDF in PCP-contaminated leather samples, Organohalogen Compounds, Eco-Infirma Press, Bayreuth, Volume 19, 73-76.
- McIntyre, G.T., N.N. Hatch Jr., S.R. Gelman, T.J. Peschman (1986), Design and performance of a groundwater treatment system for toxic organics removal, J. Water Poll. Contr. Fed. **58**, 41-46.
- Merz, V., W. Weith (1872), Über die Eigenschaften von Pentachlorphenol, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 458-463.
- Mikesell, M.D., S.A. Boyd (1986), Complete reductive dechlorination and mineralization of pentachlorophenol by anaerobic microorganisms, Appl. Environ. Microbiol. **52**, 861-865.
- Mikesell, M.D., S.A. Boyd (1988), Enhancement of pentachlorophenol degradation in soil through induced anaerobiosis and bioaugmentation with anaerobic sewage sludge, Environ. Sci. Technol. **22**, 1411-1414.
- Moos, L.P., E.J. Kirsch, R.F. Wukasch, C.P.L. Grady Jr. (1983), Pentachlorophenol biodegradation-I, Water Res. **17**, 1575-1584.

- Müller, E. (1982), Beeinträchtigung der Gewässer durch Pentachlorphenol, Mitt. 21 a. d. Bundesamt für Umweltschutz, Bern, 12.
- Murthy, N.B.K., D.D. Kaufman, G.F. Fries (1979), Degradation of pentachlorophenol (PCP) in aerobic and anaerobic soil, J. Environ. Sci. Health **B 14**, 1-14.
- Narang, A.S., C.A. Vernoy, G.A. Eadon (1983), Evaluation of Nielsen-Kryger steam distillation technique for recovery of phenols from soil, J. Assoc. Off. Anal. Chem. **66**, 1330-1345.
- NATO (1988a), 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.
- NATO (1988b), 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 (1988c), Pilot study on international information exchange on dioxins and related compounds, Report No. 172: Emission of dioxins and related compounds from combustion and incineration sources, August 1988.
- Nkedi-Kizza, P., P. Suresh, C. Rao, A.G. Hornsby (1987), Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils, Environ. Sci. Technol. **21**, 1107-1111.
- Olie, K., M. v. d. Berg, O. Hutzinger (1983), Formation and fate of PCDD and PCDF from combustion processes, Chemosphere **12**, 627-636.
- Ottow, J.C.G. (1982), Pestizide - Belastbarkeit, Selbstreinigungsvermögen und Fruchtbarkeit von Böden, Landwirt. Forsch. **35**, 238-256.
- Pankow, J.F., R.L. Johnson, J.E. Houck, S.M. Brillante, W.J. Bryan (1984), Migration of chlorophenolic compounds at the chemical waste disposal site at Alkali Lake, Oregon - 1. site description and ground-water flow, Ground Water **22**, 593-601.
- 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.
- Pierce, R.H., Jr., D.M. Victor (1978), The fate of pentachlorophenol in an aquatic ecosystem, in: Rao, K. R. (Hrsg.), Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology, New York, London, Plenum Press, 41-52.
- Pignatello, J.J., M.M. Martinson, J.G. Steiert, R.E. Carlson, R.L. Crawford (1983), Biodegradation and photolysis of pentachlorophenol in artificial freshwater streams, Appl. Environ. Microbiol. **46**, 1024-1031.
- Quellmalz, E. (1994), Das neue Chemikaliengesetz - Handbuch der gefährlichen Arbeitsstoffe, Weka-Verlag, Kissing.
- Rappe, C. (1980), Chlorinated aromatic compounds containing oxygen, in: Hutzinger (Hrsg.), Handbook Environ. Chem., Vol. 3, Part A, 157-179.
- Reiner, E.A., J.P. Chu, E.J. Kirsch (1978), Microbial metabolism of pentachlorophenol, in: Rao, K. R. (Hrsg.), Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology, Plenum Press, New York - London, 67-81.
- Renner, G., W. Mücke (1986), Transformation of pentachlorophenol, Toxicol. Environ. Chem. **11**, 9-29.

- Rippen, G. (1995), Handbuch der Umweltchemikalien, Physikalisch-chemische und ökotoxikologische Daten ausgewählter chemischer Stoffe, Ecomed-Verlagsgesellschaft, Landsberg, München.
- 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.
- Rosner, G. (1987), Gesundheitsgefährdung durch PCP und PCP-spezifische Dioxine, Staub - Reinhalt. Luft **47**, 198-203.
- Roskamp, E. (1982), PCP in der Umwelt, Berlin, 22.
- Roth, R., G. Scholz, H.-J. Jürgens (1988), Process for PCDD and PCDF removal from contaminated soil, in: Wolf, K., W.J. van den Brink, F.J. Colon (Hrsg.), Contaminated Soil '88, Kluwer Academic Publishers, 819-825.
- Rotard, W., Christmann, W., Knoth, W. (1990), Paper sludge deposits - highly contaminated with PCDD/PCDF, Organohalogen Compounds, Volume 4, 375-380.
- Rott, B., S. Nitz, F. Korte (1979), Microbial decomposition of sodium pentachlorophenolate, J. Agric. Food Chem. **27**, 306-310.
- Ruchay-Asschuß (1982), Gewässerbelastung in der Bundesrepublik Deutschland durch Pentachlorphenol (PCP), Stellungnahme zur Richtlinie 76/464/EWG und zum Rhein-Chemie-Übereinkommen, Entwurf vom 8.1.1982.
- Saber, D.L., R.L. Crawford (1985), Isolation and characterization of Flavobacterium strains that degrade pentachlorophenol, Appl. Environ. Microbiol. **50**, 1512-1518.
- Salkinoja-Salonen, M.S., R. Hakulinen, R. Valo, J. Apajalahti (1983), Biodegradation of recalcitrant organochlorine compounds in fixed film reactors, Wat. Sci. Tech. **15**, 309-319.
- Salkinoja-Salonen, M.S., R. Valo, J. Apajalahti, R. Hakulinen, L. Silakoski, T. Jaakkola (1984), Biodegradation of chlorophenolic compounds in wastes from wood-processing industry, in: Klug, M.J., C.A. Reddy (Hrsg.), Current perspectives in microbial ecology, American Society for Microbiology, Washington DC.
- Sandermann Jr., H., D. Scheel, T. v.d. Trenck (1984), Use of cell cultures to study the metabolism of environmental chemicals, Ecotoxicol. Environ. Saf. **8**, 167-182.
- Schellenberg, K., C. Leuenberger, R.P. Schwarzenbach (1984), Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials, Environ. Sci. Technol. **18**, 652-657.
- Scheunert, I., Z. Qiao, F. Korte (1986), Comparative studies of the fate of atrazine-¹⁴C and pentachlorophenol-¹⁴C in various laboratory and outdoor soil-plant systems, J. Environ. Sci. Health **B 21**, 457-485.
- Schlottmann, U. (1989), Pentachlorphenolverbotsverordnung (PCP-V), UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. **3**, 9.

- Schmidt, K., U. Schöttler, N. Zullei-Seibert, H. Krutz (1983), Die Ausbreitung von Stoffen im Grundwasser unter besonderer Berücksichtigung chemischer und biologischer Einflußgrößen, in: DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 34, Eschborn 1983, 197-224.
- Schmidt, J. (1987), Aquifer decontamination for toxic organics - ville Mercier - Quebec, Canada, in: NATO/CCMS Pilot Study, Demonstration of remedial action technologies for contaminated land and groundwater, 16-20 März 1987, 51-62.
- Schwarzenbach, R.P., J. Westall (1981), Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater - laboratory sorption studies, Environ. Sci. Technol. **15**, 1360-1364.
- Schwarzenbach, R., W. Giger, E. Hoehn, K.H. Schellenberg, J. Schneider (1983a), Das Verhalten halogenierter 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.
- Seip, H.M., J. Alstad, G.E. Carlberg, K. Martinsen, R. Skaane (1986), Measurement of mobility of organic compounds in soils, Sci. Total Environ. **50**, 87-101.
- Sievers, S., P. Friesel (1988), Soil contamination patterns of chlorinated organic compounds - looking for the source, Chemosphere,
- Sikora, L.J., D.D. Kaufman, M.A. Ramirez, G.B. Willson (1982), Degradation of pentachlorophenol and pentachloronitrobenzene in a laboratory composting system, in: Shultz, D.W. (Hrsg.), Land disposal of hazardous waste, US-EPA Rpt. EPA-600/9-82-002, Cincinnati, 372-382.
- Smith, B.D., R. Srivastava (1986), Thermodynamic data for pure compounds, Part B: halogenated hydrocarbons and alcohols, Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo.
- Speitel Jr., G.E., C.-J. Lu, M. Turakhia, X.-J. Zhu (1989), Biodegradation of trace concentration of substituted phenols in granular activated carbon columns, Environ. Sci. Technol. **23**, 68-74.
- Stanlake, G.J., R.K. Finn (1982), Isolation and characterization of a pentachlorophenol-degrading bacterium, Appl. Environ. Microbiol. **44**, 1421-1427.
- Suzuki, T. (1977), Metabolism of pentachlorophenol by a soil microbe, J. Environ. Sci. Health **B 12**, 113-127.
- Suzuki, T. (1983a), Methylation and hydroxylation of pentachlorophenol by Mycobacterium sp. isolated from soil, J. Pesticide Sci. **8**, 419-428.
- Suzuki, T. (1983b), Metabolism of pentachlorophenol (PCP) by soil microorganisms, Bull. Nation. Inst. Agr. Sci. **38**, 69-120.
- Tabak, H.H., S.A. Quave, C.I. Mashni, E.F. Barth (1981), Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds, J. Water Poll. Contr. Fed. **53**, 1503-1518.
- 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.
- 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.

- Thompson, G.E., H. Husain, J. Parry, W.L. Wardrop, P.J. Gilbride (1978), Hydrogeological control and clean-up of soil and groundwater contaminants at Northern Wood Preservers, Ltd., in : Proceedings of the Ontario Industrial Waste Conference, Toronto, Juni 18-21, Winnipeg, Manitoba, Engineering Consultants, 250-268.
- Thuma, N.K., P.E. O'Neill, S.G. Brownlee, R.S. Valentine (1983), Project summary: Microbial degradation of selected hazardous materials - pentachlorophenol, hexachlorocyclopentadiene, and methyl parathion, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/S2-83-117, Cincinnati, December 1983.
- v.d. Trenck, K.T., Ruf, J. (1995), Begründung der Orientierungswerte für Grundwasser der Verwaltungsvorschrift in Baden-Württemberg, Vortrag auf Kongreß 32 "Grundwassersanierung" im Rahmen des Umwelttechnologieforums UTECH Berlin 1995, IWS-Schriftenreihe, Band 23, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 85-111.
- Trevors, J.T. (1982), Effect of temperature on degradation of pentachlorophenol by *Pseudomonas* species, *Chemosphere* **11**, 471-475.
- TRGS 900 (1995), Arbeitsschutz - Gefahrstoffe - Neufassung der TRGS 900 und 905 (Technische Regeln für Gefahrstoffe; Bundesarbeitsblatt 4/1995, 47ff) i.d.F. vom November 1995, BArbBl. 11/1995, 55.
- TRGS 900 (1995), Neufassung der TRGS 905 (Technische Regeln für Gefahrstoffe), Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe vom April 1995 (Bundesarbeitsblatt 4/1995, 70ff) in der Fassung der Bekanntmachung des BMA vom 15.8.1995, BArbBl. 10/1995, 46.
- TrinkwV (1990), Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung -TrinkwV) vom 12. Dezember 1990, BGBl. I, 2613-2629.
- Uhl, S., P. Schmid, C. Schlatter (1986), Pentachlorophenol in man, *Arch. Toxicol.* **58**, 182-186.
- UBA (1976), Umweltbundesamt, Gefährliche Stoffe in Sonderabfällen, Materialien 3/76.
- UBA (1987), Umweltbundesamt, Zusammenfassende Darstellung des Standes des Wissens und der einschlägigen Regelungen, 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, 185-228.
- UM und SM B-W (1993), Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Ministeriums für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen, Gemeinsames Amtsblatt des Landes B-W vom 30.11.1993, Nr. 33, 115-1123
- Valo, R., M. Salkinoja-Salonen (1986), Bioreclamation of chlorophenol-contaminated soil by composting, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **25**, 68-75.
- Valo, R., V. Kitunen, M. Salkinoja-Salonen, S. Räisänen (1984), Chlorinated phenols as contaminants of soil and water in the vicinity of two Finnish sawmills, *Chemosphere* **13**, 835-844.
- Van Duin, P.J., J. Van Erkel, D. Schmal, P.J. van den Driest (1986), Electrochemical treatment of rinsing water from extractive soil cleaning, in: Assink, J.W., W.J. van den Brink (Hrsg.), Contaminated soil, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht - Boston - Lancaster, 891-894.
- Van Ommen, B., P.J. Van Bladeren, J.H.M. Temmink, L. Blader, F. Müller (1986), The microsomal oxidation of hexachlorobenzene to pentachlorophenol: effect of inducing agents, in: Morris, C.R., J.R.P. Cabral, Hexachlorobenzene: Proceedings of an international symposium, IARC Scientific Publications No. 77, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1987, 323-324.

- Verschueren, K. (1977/83), Handbook of environmental data on organic chemicals, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1. Auflage, 1977, 2. Auflage, 1983.
- Vinten, A.J.A., B. Yaron, P.H. Nye (1983), Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles, *J. Agric. Food Chem.* **31**, 662-664.
- Walker, A., R. Allen (1984), Influence of soil and environmental factors on pesticide persistence, in: BCPC Monograph No. 27, Symposium on Soils and Crop Protection Chemicals, 89-100.
- Wall, A. J., Stratton, G. W., (1994), Arsenic effects on the bacterial degradation of Pentachlorophenol, *Chemosphere* **28**, 559-566.
- Watanabe, I. (1973a), Decomposition of pesticides by soil microorganisms, special emphasis on the flooded soil condition, *Japan Agr. Res. Quart.* **7**, 15-18.
- Watanabe, I. (1973b), Isolation of pentachlorophenol decomposing bacteria from soil, *Soil Sci. Plant Nutr.* **19**, 109-116.
- Watanabe, I. (1978), Pentachlorophenol (PCP) decomposing activity of field soils treated annually with PCP, *Soil Biol. Biochem.* **10**, 71-75.
- Weilandt, E. (1988), Wäsche kontaminierter Böden, in: Thome-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.), Altlasten 2, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin, 787-789.
- Weiss, U.M., P. Moza, I. Scheunert, A.U. Haque, F. Korte (1982a), Fate of pentachlorophenol-¹⁴C in rice plants under controlled conditions, *J. Agric. Food Chem.* **30**, 1186-1190.
- Weiss, U.M., I. Scheunert, W. Klein, F. Korte (1982b), Fate of pentachlorophenol-¹⁴C in soil under controlled conditions, *J. Agric. Food Chem.* **30**, 1191-1194.
- Westall, J.C., C. Leuenberger, R.P. Schwarzenbach (1985), Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenols, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 193-198.
- WHO (1987), Environmental health criteria 71: pentachlorophenol, World Health Organization, Geneva.
- WHO (1993), Guidelines for drinking-water quality, Vol. 1, Recommendation, 2nd edition, World Health Organization, Geneva.
- Williams, P.L. (1982), Pentachlorophenol - an assessment of the occupational hazard, *Americ. Ind. Hygiene Assoc. J.* **43**, 799-810.
- 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., U. Juhl, W. Butte (1985), DNA damaging properties and cytotoxicity in human fibroblasts of tetrachlorohydroquinone, a pentachlorophenol metabolite, *Mutation Research* **145**, 71-75.
- Wong, A.S., D.G. Crosby (1978), Photolysis of pentachlorophenol in water, in: Rao, K. R. (Hrsg.), Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology, New York, London, Plenum Press, 19-25.
- Wong, A.S., D.G. Crosby (1981), Photodecomposition of pentachlorophenol in water, *J. Agric. Food Chem.* **29**, 125-130.
- Wyllie, J.A., J. Cabica, W.W. Benson, J. Yoder (1975), Exposure and contamination of the air of employees of a pentachlorophenol plant, *Pesticides Monitoring J.* **9**, 150-153.

- Zeddel, A., Majcherczyk, A., Hüttermann, A., Wiedmann, T., Ballschmiter, K., Fiedler, H., McLachlan, M. (1994), Die Rolle von Weißfäulepilzen bei Abbau und Neubildung von chlororganischen Verbindungen in Festphasensystemen, *Organohalogen Compounds* **18**, 89-100.
- Zietz, E., K. Dumpert, J. Römbke (1987), Effects of pentachlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol on a soil ecosystem - I. application and residue analysis, *Sci. Total Environ.* **61**, 153-165.
- Zober, A., K.H. Schaller, K. Goßler, H.J. Krekeler (1981), Pentachlorophenol und Leberfunktion: Eine Untersuchung an beruflich belasteten Kollektiven, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **48**, 347-356.
- Zoeteman, B.C.J., E. de Greef, F.J.J. Brinkmann (1981), Persistency of organic contaminants in groundwater - lessons from soil pollution in the Netherlands, *Sci. Total Environ.* **21**, 187.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entstehung der Verunreinigungen	9
Abbildung 2: Darstellung von PCP	16
Abbildung 3: Massenstrom für PCP und PCP-Na in der Bundesrepublik Deutschland, 1984 (UBA, 1987)	28
Abbildung 4: Verteilung von PCP im Körper des Menschen in Abhängigkeit vom Expositionsweg (Williams, 1982 entnommen aus UBA, 1987)	33
Abbildung 5: Umwandlung von PCP in Pflanzen	34
Abbildung 6: Abbauwege des PCP in Tieren	36
Abbildung 7: Abbauwege von PCP in verschiedenen Organismen	37
Abbildung 8: Bildung von ClgDD bei der Bestrahlung einer PCP-Na-Lösung (Choudhry et al., 1986)	60
Abbildung 9: Entstehung von PCDD bei der Pyrolyse-Reaktion des technischen PCP (Draper et al., 1988)	62
Abbildung 10: Menge der gebildeten Dioxine aus a) Kohlenstoff und b) PCP in einer Modellflugasche	63
Abbildung 11: Metabolische Stufen des mikrobiellen Abbauprozesses von PCP	65
Abbildung 12: Verschwinden von PCP aus verschiedenen Aquarien (Boyle et al., 1980)	69
Abbildung 13: Adsorptionsisotherme des PCP (Boksee P 1, E _t B _v) (Fränzle et al., 1982)	81
Abbildung 14: Bodenkundliche Kenngrößen des Untersuchungsprofils Boksee P 1 (Fränzle, 1984)	82
Abbildung 15: Bodenkundliche Kenngrößen des Untersuchungsprofils Bucken P 1 (Fränzle, 1984)	83
Abbildung 16: Adsorbierte PCP-Menge bei Adsorptionsversuchen mit einer Ausgangskonzentration von 48 mg/l (Fränzle, 1984)	84
Abbildung 17: pH-Werte nach Durchführung der Adsorptionsversuche mit PCP (Fränzle et al., 1982)	85
Abbildung 18: Verteilungskoeffizienten (log K _p) für fünf chlorierte Phenole an neun Böden (Lagas, 1988)	88
Abbildung 19: Octanol/Wasser-Verteilung des PCP	90
Abbildung 20: Berechnete versus experimentell ermittelte Verteilung zwischen anorganischer und organischer Phase für 2,4,5-Trichlorphenol (pK _a =6,94) und PCP (pK _a =4,75) als Funktion des pH-Wertes (Farrington und Westall, 1986)	91
Abbildung 21: Elutionskurven für PCP in zwei verschiedenen Böden (Breitung, 1988)	93
Abbildung 22: Konzentrationsprofile in den Böden (Breitung, 1988)	95
Abbildung 23: Mögliche Strukturen von Hybridverbindungen aus Syringasäure und PCP (Bollag und Liu, 1985 entnommen aus Engelhardt et al., 1986)	97
Abbildung 24: Probennahme-Standorte auf den Geländen der Sägewerke A und B	98
Abbildung 25: PCP-Adsorption an Partikeln bei verschiedenen Konzentrationen (Kim und Maier, 1987)	101
Abbildung 26: Interceptionswerte aus der linearen Regression D gegen Q (Mittelwerte mit Standardabweichungen von ± 10 %) für verschiedene Sorbenten (vgl. Tabelle 46) (Schellenberg et al., 1984)	103
Abbildung 27: Ausmaß der Grundwasserkontamination (Schmidt, 1987)	105
Abbildung 28: Hydrogeologischer Querschnitt (Schmidt, 1987)	106

Abbildung 29: Konzentrations-Isoplethen chlorierter Phenole im Grundwasser des Alkali-Lake-Gebietes	107
Abbildung 30: Felduntersuchungsgebiet und Probenahmestellen des Versuchsgeländes im unteren Glattal (Schwarzenbach et al., 1983a)	109
Abbildung 31: Vergleich von fünf <i>Flavobacterium</i> -Stämmen auf ihre Fähigkeit ^{14}C -PCP zu $^{14}\text{CO}_2$ zu metabolisieren; die Nummern benennen unterschiedliche Stämme (Saber und Crawford, 1985).....	117
Abbildung 32: Abbau von PCP im Boden durch bodenbürtige (Control) oder inokulierte Bakterien unter Laborbedingungen bei 30 °C (Edgehill und Finn, 1983a)	118
Abbildung 33: Mineralisation von ^{14}C -PCP durch ein <i>Flavobacterium</i> in den Böden eins, zwei und drei.....	119
Abbildung 34: Einflüsse verschiedener Faktoren auf die ^{14}C -PCP-Mineralisation in Boden drei durch ein <i>Flavobacterium</i>	120
Abbildung 35: Abbau von PCP im Deponieboden vier durch mehrere Inokulationen mit einem <i>Flavobacterium</i>	121
Abbildung 36: Freundlich-Isothermen für die Adsorption von PCP an Aktivkohle bei verschiedenen pH-Werten (vgl. Tabelle 56) (Dobbs und Cohen, 1980).....	127

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemische Identität von Pentachlorphenol (PCP) und Pentachlorphenol-Natrium (PCP-Na)	4
Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften von PCP und PCP-Na.....	7
Tabelle 3: Verunreinigungen (mg/kg PCP) in verschiedenen technischen PCP-Produkten (WHO, 1987)	10
Tabelle 4: Zusammensetzung von technischem PCP und PCP-Na des Werkes Rheinfelden (Dynamit Nobel AG) (BUA, 1986): phenolische Verbindungen -	11
Fortsetzung Tabelle 4: nichtphenolische Verunreinigungen -	12
Fortsetzung Tabelle 4: nichtphenolische Verunreinigungen -	13
Tabelle 5: Physikalisch-chemische Daten zu Begleitstoffen von technischem PCP (BUA, 1986).....	14
Tabelle 6: Hersteller für PCP und PCP-Na	15
Tabelle 7: Herstellung und Auslandshandel von PCP und PCP-Na (in t pro Jahr) für einige europäische und nordamerikanische Länder (WHO, 1987; ECDIN, 1989)	17
Tabelle 8: Herstellung und Auslandshandel von PCP und PCP-Na (in t pro Jahr) für die Bundesrepublik Deutschland	18
Tabelle 9: PCP- und PCP-Na-Konsum (t pro Jahr) in einigen europäischen und amerikanischen Staaten (WHO, 1987; ECDIN, 1989).....	20
Tabelle 10: Verbrauch von PCP und PCP-Na (t pro Jahr) in der Bundesrepublik Deutschland (BUA, 1986)	20
Tabelle 11: PCP-Verbrauch in der Bundesrepublik; aufgeschlüsselt nach Anwendungsgebieten (Angerer, 1987)	22
Tabelle 12: Phenolische und nichtphenolische Inhaltsstoffe von "Gesamtabfällen" aus der PCP-Produktion (Spülmethanol, Aktivkohle und andere Abfälle) und Filterschlamm aus der PCP-Na-Produktion (BUA, 1986)	25
Tabelle 13: Art und Menge der ungefähr quantifizierbaren Einleitungen von PCP in Oberflächengewässer in Deutschland (Fischer, 1987).....	27
Tabelle 14: Verbindungen, die zu PCP metabolisiert werden können (Crosby, 1981; WHO, 1987).....	29
Tabelle 15: Vorkommen von PCP in Umweltproben.....	31
Tabelle 16: Metabolite des PCP in Mensch und Tier (Renner und Mücke, 1986).....	35
Tabelle 17: Biokonzentrationsfaktoren in aquatischen Spezies (BUA, 1986)	39
Tabelle 18: PCP-Konzentrationen in verschiedenen Spezies eines Modell-Ökosystems (Lu et al., 1978 entnommen aus BUA, 1986)	40
Tabelle 19: Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Algen (BUA, 1986)	42
Tabelle 20: Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Invertebraten (BUA 1986).....	44
Tabelle 21: Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Fische (BUA, 1986)	46
Tabelle 22: Akute Toxizität von PCP und PCP-Na gegen Wirbeltiere.....	47
Tabelle 23: NEL (No-effect level) für PCP bei verschiedenen Toxizitätstests (BUA, 1986) ..	50
Tabelle 24a: Bestimmungsmethoden und Probenvorbereitung (Rippen, 1988).....	56
Tabelle 24b: Bestimmungsmethoden und Probenvorbereitung (Rippen, 1988)	57
Fortsetzung Tabelle 24	58
Tabelle 25: PCDD im Pyrolysat von PCP und PCP-Na (BUA, 1986)	62
Tabelle 26: Metabolite des mikrobiellen Abbaus von PCP (BUA, 1986).....	66
Tabelle 27: Zum PCP-Abbau befähigte Mikroorganismen	73
Tabelle 28: Vorkommen von PCP in Bodenproben	75

Tabelle 29: Eigenschaften der untersuchten Böden (Kilzer et al., 1979)	77
Tabelle 30: Verflüchtigungsraten von PCP (Konzentration 50 ppb) aus Wasser, Sand, Lehm und Humus in den ersten beiden Stunden nach der Applikation (Kilzer et al., 1979)	77
Tabelle 31: Adsorption/Desorption von PCP an standardisierten Böden (Korte und Freitag, 1984 entnommen aus BUA, 1986)	78
Tabelle 32: PCP-Verteilung ($\mu\text{g}/\text{kg}$ FG) in den Böden zweier Sägewerke in unterschiedlicher Entfernung von den Behandlungsbecken (Valo et al., 1984)	80
Tabelle 33: Eigenschaften der untersuchten Böden (Lagas, 1988).....	85
Tabelle 34: $\log K_f$ - und N-Werte der Freundlich-Isothermen für fünf chlorierte Phenole an den untersuchten Böden (Lagas, 1988)	87
Tabelle 35: Extraktion von PCP aus Tonmineralen (Breitung, 1988).....	88
Tabelle 36: Eigenschaften der verwendeten Böden (Seip et al., 1986)	91
Tabelle 37: Bedingungen und Ergebnisse der Elutionsversuche mit PCP (Breitung, 1988)....	92
Tabelle 38: Eigenschaften der verwendeten Böden (Breitung, 1988)	94
Tabelle 39: Diffusionskoeffizienten D von PCP in wäßrigen Systemen mit unterschiedlichen Böden (Breitung, 1988)	95
Tabelle 40: Gehalte gebundener Rückstände von PCP in verschiedenen Böden	96
Tabelle 41: PCP-Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{l}$) in Grundwasserproben im Bereich zweier Sägewerke (Valo et al., 1984)	99
Tabelle 42: Vorkommen von PCP in Grund- und Trinkwasserproben	100
Tabelle 43: Transport- und Sorptionsverhalten organischer Substanzen in Relation zu stoffspezifischen Größen (Schmidt et al., 1983)	100
Tabelle 44: Zusammensetzung des Jordan Aquifer-Sandes (Kim und Maier, 1987).....	101
Tabelle 45: Eigenschaften der untersuchten Sorbenten (Schellenberg et al., 1984).....	102
Tabelle 46: Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten K_p und K_{OC} für nichtdissoziiertes PCP an verschiedenen natürlichen Sorbenten (Schellenberg et al., 1984)	102
Tabelle 47: Wanderungsweg (X) in Metern (m) und relative Retentionsfaktoren (R_f) für das Alkali-Lake-Boden/Wasser-System ($\text{pH} = 10$).....	108
Tabelle 48: Jahresmittelwerte der PCP-Konzentrationen sowie des DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) im Versuchsgelände "Glatt" (Schwarzenbach et al., 1983a).....	110
Tabelle 49: Untersuchung von Sickerwasser der Deponie Karsau auf Leitkomponenten (Hagenmaier, 1987 entnommen aus NATO, 1988a)	113
Tabelle 50: Vorkommen von PCP in Sickerwasser- und Sickeröl-Proben	113
Tabelle 51: Organische Verunreinigungen im Filterschlamm aus der PCP-Na-Produktion ..	115
Tabelle 52: Abbau von PCP durch Stamm ATCC 33790 bei Inokulation einer Freilandbodenparzelle (Edgehill und Finn, 1983a)	118
Tabelle 53: Eigenschaften der verwendeten Böden (Crawford und Mohn, 1985)	119
Tabelle 54: PCP-Konzentrationen in Abwässern vor und nach der Reinigung.....	124
Tabelle 55: Adsorption von PCP an Aktivkohle bei unterschiedlichen pH-Werten	127
Tabelle 56: Adsorptionskapazitäten von Aktivkohle für PCP (Dobbs und Cohen, 1980).....	128
Tabelle 57: TWA- bzw. TLV-Werte in $\text{mg PCP}/\text{m}^3$ Luft.....	131

Indexverzeichnis

L

Literatur

Pentachlorphenol (PCP) 144

P

Pentachlorphenol (PCP)

Abbau durch Stamm ATCC 33790 .. 118

Abbau im Boden 71

Abbau im Boden durch Bakterien 118

Abbau im Deponieboden 121

Abbau im Wasser..... 67

Abbau in Pflanzen 74

Abbau in Sedimenten..... 70

Abbauwege in Organismen..... 37

Abbauwege in Tieren..... 36

Abfallbehandlung 129

Abfallzusammensetzung/Begleitsubstanzen..... 114

abiotischer Abbau 59

Abwasser- und Sickerwasserbehandlung 125

Adsorption an Aktivkohle 126

Adsorption an Partikeln 101

Adsorption/Desorption an Böden 78

Adsorptionsisotherme 81

Adsorptionskapazitäten von Aktivkohle 127

Adsorptionsversuche 83, 84

akute Toxizität 40

akute Toxizität gegen Wirbeltiere 46

Analytik 53

andere Abbau-Methoden 122

andere höher chlorierte phenolische Verbindungen und Phenoxyphenole 53

Anwendung, Höchstmengen in Lebens- und Genußmitteln 134

Anwendungsformen..... 23

Anwendungsgebiete..... 18

Aufnahme, Wirkungsmechanismen und Metabolismen 33

Auswaschverhalten 89, 115

Bestimmungsmethoden und Probenvorbereitung 55

Bestrahlung 60

Bioakkumulation 38

Biokonzentrationsfaktoren in aquatischen Spezies 38

biologische Methoden 117

biologischer Abbau 64

Blut..... 49

Boden 61

Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV, 1994)..... 135

chemische Identität 4

Chlorbenzole, PCB und polychlorierte Diphenylether (PCDPE)..... 54

Chlorierung in Wasser 28

Chlorphenole..... 53

chronische Toxizität..... 48

Darstellung 16

Diffusion 93

Diffusionskoeffizienten im Boden 95

Diffusionskoeffizienten in wäßrigen Systemen 95

Einleitungen Oberflächengewässer 27

Einstufung/Kennzeichnung 137

Elutionskurven 93

Elutionsversuche 92

Embryotoxizität..... 51

Empfehlungen 141

Extraktion aus Tonmineralen 88

Felduntersuchung 109

Flavobacterium-Stämme 117

Freundlich-Isothermen 87, 126

gebundene Rückstände..... 96

Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge..... 137

Gefahrstoffverordnung 137

GefStoffV 137

Grund- und Trinkwasser 99

Grund- und Trinkwasserproben 99

Haut und Schleimhäute 48

Hersteller..... 15

Herstellung und Auslandshandel 17

Herstellung, Beseitigung 132

Hydrolyse 59

Inhaltsstoffe..... 25

Interceptionswerte 103

Invertebraten 43

Kanzerogenität 51

Konsum 20

Konzentrationen im Versuchsgelände Glatt..... 110

Konzentrationen in Grundwasserproben	98	Pyrolyse- und Verbrennungsverhalten	62
Konzentrationen in verschiedenen Spezies	40	Pyrolyse-Reaktion	62
Konzentrations-Isoplethen im Grundwasser	107	Regelungen im Ausland	139
Konzentrationsprofile in Böden	94	Reinigungs- und Sanierungsmethoden	117
Lagerung, Transport	134	R-Sätze (Hinweise auf besondere Gefahren)	137
Leber	48	Rückstände in Böden	96
Literatur	144	Schutz- und Bekämpfungsmaßnahmen, Erste Hilfe (ECDIN, 1989)	138
Massenstrom	28	Sickerwasser der Deponie Karsau	112
maximale Arbeitsplatzkonzentration	131	Sickerwasser- und Sickeröl-Proben ..	113
Mensch	48	Sorption	77, 100
Metabolisierung	29	Sorptionswerte	92
Metabolite des mikrobiellen Abbaus ..	65	S-Sätze (Sicherheitsratschläge)	137
Metabolite in Mensch und Tier	35	Stoffidentifikation	4
mikrobielle Abbauprozesse	64	Straftaten	136
mikrobieller Abbau	64	Strukturen von Hybridverbindungen ..	96
Mikroorganismen	41, 72	Teratogenität	51
Modellflugasche	63	Toxizität	40
Modellgewässer	59	Toxizität gegen Algen	41
Mutagenität	50	Toxizität gegen Fische	45
Nachweis	54	Toxizität gegen Invertebraten	43
natürliche Gewässer	60	Toxizitätstests	49
natürliche Quellen	29	Transport- und Sorptionsverhalten ..	100
Nervensystem	49	TWA- bzw. TLV-Werte	131
nichtphenolische Verbindungen (Verunreinigungen)	53	Umwandlungsprodukte in Pflanzen ..	34
Niere	48	Umweltkontamination	24
Octanol/Wasser-Verteilung	90	Verbote	136
organische Verunreinigungen im Filterschlamm	115	Verbrauch	20
PCP-Konzentrationen in Abwässern	123	Verbrauchsmengen	20
Pentachlorphenolverbotsverordnung (PCPV)	135	Verflüchtigungsraten aus Wasser, Sand, Lehm und Humus	77
Persistenz	97	Verhalten in der ungesättigten Zone ..	75
Pflanzen	41	Verlagerung im Grundwasser	104
Photolyse	59	Verteilung im Körper des Menschen ..	33
physikalische und chemische Eigenschaften	6	Verteilung in Böden	79
physikalische und chemische Eigenschaften von Begleitstoffen ..	14	Verteilungskoeffizienten	102
polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane	54	Verteilungskoeffizienten an Böden ..	87
Probenvorbereitung	54	Verunreinigungen	9
Produktion, Weiterverarbeitung, Anwendung und Beseitigung	24	Volatilität	76
Produktionsmengen	17	Vorkommen im Grundwasser	98
Produktionswege	15	Vorkommen im Abwasser	123
Pyrolysat	62	Vorkommen in Bodenproben	75
		Vorkommen in Deponien bzw. Deponienbereichen	112
		Vorkommen in der Umwelt	30
		Vorkommen in Umweltproben	30
		Wanderungsweg und relative Retentionsfaktoren	108

Wirbeltiere	45
Wirkung auf das Immunsystem	52
Wirkungen auf verschiedene Organismen.....	33
Zusammenfassung	143
Zusammensetzung	10