

Aus dem Institut für Geographie und Geoökologie
der Akademie der Wissenschaften der DDR
Direktor: Prof. Dr. sc. H. Lüdemann

Menschliche Gewebe und Organe als Indikatoren territorialer Schadstoffbelastungen

II. Auf den Spuren des Eintrages von Hexachlorbenzen in die Umwelt

Von Emanuel Heinisch

Mit 2 Abbildungen und 16 Tabellen

(Eingegangen am 1. September 1981)

1. Einleitung

In der zweiten Hälfte der sechziger Jahre fand man bei Untersuchungen über die Anwesenheit, die Persistenz oder den Metabolismus von Chlorkohlenwasserstoff-Insektiziden vor allem in biologischen Substraten eine Substanz, die mit zunehmender Verbesserung der analytischen Arbeitsmethoden als Hexachlorbenzen, im folgenden HCB genannt, identifiziert werden konnte. Da man über Insektizide arbeitete und bekannt war, daß HCB als Komponente fungizider Saatgutbeizmittel in vielen Ländern auf den Markt gelangt, schlug man die Verbindung sehr schnell den „Pestiziden“ zu. Schließlich wurde im Zusammenhang mit diesem – wie sich bald herausstellte ubiquitären – Vorkommen von HCB, eine in den Jahren 1956 bis 1958 in der Türkei aufgetretene und bis dahin kaum sonderlich beachtete Massenvergiftung publik. Hier waren etwa 3000 Menschen an Porphyria cutanea tarda, der „türkischen Porphyrie“ erkrankt. Die Sterblichkeitsrate lag bei etwa 10 %. Als Ursache wurde – viel zu spät – der Genuß von Brot und Backwaren ermittelt, die – entgegen allen Vorschriften und gesetzlichen Regelungen – aus zu Saatzwecken bestimmten und daher gebeiztem Getreide hergestellt worden waren. Als Beizmittel war, was gar nicht so häufig geschieht, das damals gelegentlich als mindertoxischer Quecksilber-Ersatz genannte HCB verwendet worden. Als dieser Tatbestand allgemein bekannt wurde, schien die Kategorisierung von HCB als Pestizid perfekt, und in der Tat wird bis etwa Mitte der siebziger Jahre der Wirkstoff im internationalen Schrifttum durchweg und von da ab noch überwiegend als Pestizid oder, in selteneren Fällen, als Fungizid bezeichnet.

Erstaunlich, wenn auch zunächst nur für wenige Spezialisten, die eine Vorstellung über den ungefähren mengenmäßigen Einsatz von HCB in der Landwirtschaft hatten, war die Tatsache, daß die sich häufenden Arbeiten über die Kontamination vor allem der biotischen Anteile von Ökosystemen eine Grundtendenz erkennen ließen:

- hauptsächlich in terrestrischen Ökosystemen liegen die Kontaminationsraten für HCB etwa in der gleichen Größenordnung wie die des Σ DDT (Summe aller Isomere und Metabolite von DDT) und des Σ HCH (Summe aller Isomere des HCH).

Dieser Trend soll im folgenden Abschnitt an einigen ausgewählten Beispielen demonstriert werden.

2. Kontamination biotischer und abiotischer Substrate mit HCB im Vergleich mit anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen

Als eine der ersten Arbeiten, in der die Kontamination von biologischem Material mit HCB, dem DDT- und dem HCH-Spiegel an die Seite gestellt wurde, soll die Studie von Luquet u. Mitarb. (1974) genannt werden, in der entsprechende Untersuchungen über Humanmilch in ausgewählten Städten Frankreichs vorgenommen wurden. Aus den in der Tabelle Nr. 1 zusammengetragenen Ergebnissen ist eine klare Bestätigung der im ersten Abschnitt genannten Grundtendenz einer Kontamination von HCB und Σ DDT in etwa der gleichen Größenordnung zu entnehmen. Daß ungefähr zwei- bis fünfmal soviel Σ DDT als HCB gemessen wurde, wird in späteren Übersichtsarbeiten noch bestätigt werden. Etwas aus dem gewohnten Rahmen herausfallend, sind die hohen Σ HCH-Werte. Hier macht sich der Einsatz von technischem HCH in Frankreich bis in die siebziger Jahre bemerkbar.

Noch mehr zur Seite des HCB verschoben zeigen sich in den Tabellen Nr. 2 und 3 die Kontaminationsraten von Greifvögeln. Sind schon die Absolutwerte an Σ DDT und HCB in ihrer Höhe spektakulär, so kann man sie allenfalls noch mit dem hohen Stoffumsatz und den geringen Ausscheidungsquoten erklären. Die Tatsache, daß das HCB z. T. in größeren Konzentrationen vorliegt als Σ DDT und der Wirkstoff nahezu durchweg in um 2 Zehnerpotenzen größeren Mengen anfällt als Σ HCH, ist mit landwirtschaftlichen Anwendungen allein nicht mehr zu erklären. Hierfür spricht auch noch eine weitere Tatsache. Würde der HCB-Spiegel ausschließlich auf die Aufnahme gezeigten Saatgutes zurückzuführen sein, dann sollten besonders hoch mit HCB kontaminierte Proben auch viel Quecksilber enthalten und umgekehrt. Tatsächlich zeigt die Tabelle Nr. 4 aber völlig diffuse HCB : Hg = Relationen. Aber auch im Fett- und Muskelgewebe von freilebendem Wild wurde in der BRD von Koss und Manz (1976)

Tabelle 1. Rückstände von HCB, HCH und DDT in den Gesamtlipiden von Humanmilch ausgewählter Städte Frankreichs in den Jahren 1969 bis 1973 nach Luquet u. Mitarb. (1974)

Stadt	Rückstände [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]			Relationen	
	HCB	Σ HCH	Σ DDT	Σ HCH:HCB	Σ DDT:HCB
Lille	1,50	1,51	3,40	1,0	2,3
Bordeaux	0,67	1,52	3,41	2,3	5,1
Lyon	1,00	2,12	3,41	2,1	3,4
Paris	1,06	1,69	3,92	1,6	3,7
Rouen	1,22	1,76	2,58	1,4	2,1
Straßbourg	0,78	1,24	2,16	1,6	2,7

Tabelle 2. Chlorkohlenwasserstoffe im Depotfett einiger Greifvögel in Westfalen nach Acker und Schulte (1971)

Art	[$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] im extrahierten Fett			Relationen	
	HCB	Σ HCH	Σ DDT	Σ HCH:HCB	Σ DDT:HCB
Waldohreulen ¹	13	0,7	5,9	0,05	0,45
Waldohreulen ²	210	13,8	197	0,06	0,94
Sperber ³	78	1,5	7,5	0,02	0,1

¹ Depotfett aus 2 Tieren mit wenig Fett (etwa 0,5 bis 1 g/Tier)

² Depotfett aus 3 Tieren mit wenig Fett (etwa 0,5 bis 1 g/Tier)

³ Depotfett aus 2 Tieren mit relativ viel Fett (etwa 10 g/Tier)

Tabelle 3. Chlorkohlenwasserstoffe und Quecksilber in Greifvogeleiern aus Westfalen nach Bednarek u. Mitarb. (1975)

Art	Eier	[mg · kg ⁻¹] im extr. Fett der Eier			[mg · kg ⁻¹] Hg im Ei-inhalt	Relationen		
		HCB	∑HCH	∑DDT		∑HCH:HCB	∑DDT:HCB	HCB:Hg
Sperber	10	156	8,4	259	0,41	0,05	1,66	380
Habicht	4	151	3,1	31	0,06	0,02	0,21	2516
Turmfalke ohne Bochum	2	11,4	0,6	12	0,15	0,05	1,05	76
Turmfalke aus Bochum	1	82	1,0	83	0,17	0,01	1,01	412
Baumfalke	1	48	0,8	118	0,25	0,02	2,46	192
Schleiereule	1	10,5	2,6	14	0,04	0,25	1,33	262
Wiesenweihe	1	4,1	11,1	37	0,03	2,71	9,02	137

Tabelle 4. Chlorkohlenwasserstoffe in Dorschleber sowie Dorsch- und Heringsgonaden der Ostsee nach Huschenbeth (1977)

Substrat	Zahl der Proben	Durchschnittswerte [mg · kg ⁻¹]			Relationen	
		HCB	∑HCH	∑DDT	∑HCH:HCB	DDT:HCB
Dorschleber	4	0,185	0,12	11,6	0,65	62,7
Dorschrogen	1	0,01	0,02	3,7	2,0	370
Heringsrogen	2	0,01	0,01	0,2	1,0	20

sowie in Österreich von Jarc u. Mitarb. (1977) HCB in Mengen nachgewiesen, wie sie in etwa von DDT bekannt sind.

Ein außerordentlich differenziertes und offenbar recht deutliches Abbild des Eintrages von HCB und anderen Chlorkohlenwasserstoffen zeigen die Konzentrationen der Wirkstoffe im aquatischen Milieu. So kann man z. B. in der Tabelle Nr. 4 in Dorschleber weitaus mehr Σ DDT als HCB feststellen, was sicherlich auf den bis Anfang der siebziger Jahre nahezu kontinuierlichen Zufluß dieses Wirkstoffes in die Ostsee über die durch intensiv landwirtschaftlich genutzte Gebiete fließenden Ströme Elbe, Oder, Weichsel u. a. m. zurückzuführen sein dürfte. Demgegenüber ist die Kontamination mit HCB vergleichsweise gering, wie die Untersuchungen von Huschenbeth (1977) zeigen. Die gleichfalls geringen Σ HCH-Werte dürften mit der in den Anliegerländern nahezu ausschließlichen Anwendungen von γ -HCH (Lindan) zu erklären sein; dieser Wirkstoff verfügt über eine, verglichen mit DDT oder HCB, relativ hohe Wasserlöslichkeit, wird demnach aus dem tierischen Organismus schneller eliminiert und neigt weniger zur Akkumulation in lipoiden Medien.

Der fehlende Eintrag von DDT in die Nordsee und die Norwegische See spiegelt sich in recht ausgeglichenen Σ DDT : HCB = Relationen in der Dorschleber aus diesen Gewässern wieder, wie aus der in der Tabelle Nr. 5 zusammengefaßten Arbeit von Brevik u. Mitarb. (1978) entnommen werden kann. Jedoch scheint in diesen Gewässern auch der HCB-Spiegel höher zu sein, worauf die im Vergleich zur Ostsee höheren HCB-Werte in der Dorschleber hinweisen.

Tabelle 5. Chlorkohlenwasserstoffe in Dorschleber aus der Nordsee bzw. der Norwegischen See nach Brevik u. Mitarb. (1978)

Fangplatz	Zahl der Proben	Durchschnittswerte [mg·kg ⁻¹]			Relation Σ DDT:HCB
		HCB	Σ DDT	PCB *	
Frederikstad	13	0,73	0,5	4,8	0,68
Drobak	10	0,24	1,9	7,5	7,92
Kristiansand	10	2,29	0,1	0,8	0,04
Stavanger	12	0,04	0,3	1,0	7,5
Trondheim	10	0,08	0,6	1,9	7,5

* PCB = Polychlorierte Biphenyle

In der Tabelle Nr. 6 ist der von Wegman und Greve (1978) gemessene zeitliche Verlauf der Kontamination der niederländischen Rhein-Arme Lek und Waal von 1970 bis 1975 aufgezeichnet. Zu vermerken ist hierbei, daß sich die Konzentrationen von HCB, α - und γ -HCH in diesen Jahren, trotz Schwankungen, insgesamt nur unwesentlich änderten. Eine ganz andere Situation zeigt sich bei dem Endosulfan; hier wurden nach der Havarie Ende der sechziger Jahre offenbar restriktive Maßnahmen ergriffen, die sich in einem deutlichen Absinken der Kontaminationswerte widerspiegeln. Auf diesen Umstand wird hier deshalb besonders hingewiesen, weil wir in einem späteren Teil dieser Arbeit das Postulat vertreten werden, daß dies nur bei Stoffen mit ausschließlich einem abgegrenzten Einsatzgebiet und demzufolge mit nur einer klar ermittelbaren – und auch kontrollierbaren – Eintragsquelle möglich ist, was z. B. für das Insektizid Endosulfan zutrifft.

Wir haben daher in ersten Analysen versucht, Wasserproben aus Vorflutern zu untersuchen, oberhalb derer sich in nahezu jedem Falle industrielle Einleiter, wie chemische oder pharmazeutische Fabriken und Betriebe der Holzverarbeitung befinden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle Nr. 7 zusammengefaßt. Neben den genannten

Tabelle 6. HCB, HCH und Endosulfan im Wasser der niederländischen Rhein-Arme 1970 bis 1975 [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$] nach Wegman und Greve (1978)

Jahr d. Probe- nahme	Zahl d. Proben	HCB max.	α -HCH		γ -HCH		Endosulfan max.	
			mittelw.	max.	mittelw.	max.		
1970	45	0,39	0,08	0,26	0,14	0,16	0,08	0,40
1971	52	0,52	0,14	0,48	0,16	0,34	0,10	0,25
1972	52	0,37	0,13	0,57	0,16	0,28	0,11	0,03
1973	52	0,55	0,08	0,45	0,19	0,42	0,12	0,10
1974	50	0,39	0,10	0,60	0,22	0,33	0,13	0,02
1975	44	0,21	0,06	0,21	0,06	0,14	0,04	0,02

Tabelle 7. HCB-Konzentrationen in Durchschnittsproben einiger Oberflächengewässer der DDR nach Koch (1979)

Ort der Probenahme	Zeit	HCB-Konzentration [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$]
Müggelsee	Dezember 1978	0,5
Havel (Oranienburg)	Januar 1979	1,6
Havel (Oranienburg)	Februar 1979	2,0
Elster (Gera)	März 1979	0,8
Saale (oberh. Jena)	März 1979	0,5
Schwarza (Blankenburg)	März 1979	0,8
Schwarza (Blankenburg)	April 1978	0,2
Schwarza (Schwarza)	April 1978	0,5
Schwarza (unterh. Blankenb.)	April 1978	0,5

Tabelle 8. Chlorkohlenwasserstoffe in 1483 Proben landwirtschaftlich genutzter Böden aus 37 Staaten der USA; Probenahme 1972, nach Carey u. Mitarb. (1979)

Wirkstoff	Positive Proben		Rückstände [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]		bezogen auf Tr.Gew. arithm. Mittel
	Zahl	%	min.	max.	
Aldrin	129	8,7	0,01	13,28	0,03
Chlordan	117	7,9	0,01	7,89	0,05
DDT	314	21,2	0,01	29,45	0,22
Dieldrin	403	27,2	0,01	6,18	0,04
HCB	11	0,7	0,01	0,44	0,01
PCNB	3	0,2	0,22	2,61	0,01
Campechlor	76	5,1	0,22	46,58	0,24
Trifluralin	81	5,5	0,01	1,86	0,01

HCB-Konzentrationen konnten durchweg auch Chlorphenole (hauptsächlich Trichlorphenole und flüchtige Organhalogene, wie Trichloräthen und Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen werden. Den vielleicht deutlichsten Überblick zum landwirtschaftlich bedingten HCB-Eintrag sollen die in der Tabelle Nr. 8 wiedergegebenen Werte der Kontamination von 1483 Proben landwirtschaftlich genutzter Böden aus 37 Staaten der USA vermitteln, die einer Publikation von Carey u. Mitarb. (1979) entnommen sind. Mit Ausnahme von PCNB und Trifluralin handelt es sich hier um Wirkstoffe mit etwa vergleichbarer Persistenz, so daß sich die Werte zu einem Vergleich anbieten. Die

außerordentlich geringe Zahl von 0,7 % der positiven Proben mit einem Mittelwert von weniger als 0,01 ppm machen die höchst untergeordnete Rolle des HCB innerhalb des landwirtschaftlichen Pflanzenschutzes mehr als deutlich.

Wir haben den – leider nur sehr flüchtigen – Versuch unternommen, die seit ihrer Einführung als Insektizid bzw. Fungizid weltweit angewandten Mengen an DDT und HCB abzuschätzen. Für das DDT ist dies insofern nicht ganz einfach, als seit den globalen DDT-Verboten, der Wirkstoff zwar noch weiter eingesetzt wird – die Seuchenbekämpfung vor allem in tropischen Ländern dürfte ohne DDT kaum auskommen – die entsprechenden Zahlen aber, wenn überhaupt, nur sporadisch publiziert werden. Wenn wir daher als Produktionszahl für den Wirkstoff, seit seiner Einführung im Jahre 1942 bis zur Gegenwart, eine Zahl von etwa 5 Millionen Tonnen annehmen, ist dies zwar eine Spekulation, aber eine, die den Realitäten recht nahe kommen sollte. Noch spekulativer wäre eine Bezifferung der in der Landwirtschaft eingesetzten HCB-Mengen. Hierzu sind nur sehr wenige Hinweise publiziert worden, vielleicht auch deshalb, weil sich hierfür nur wenige Spezialisten interessierten. Für die USA wird ein Wirkstoffverbrauch 1971 von 6,8 t (Anonym 1973) sowie von 210 t „als Weichmacher bei Styrol- und Nitrosokautschuk für Autoreifen und als Getreidefungizid zur Saatgutbehandlung“ (Quinlivan u. Mitarb. 1977) angeführt. In Italien sollen nach Leoni u. D'Arca (1976) von 1966 bis 1972 jährlich 60 t HCB-enthaltende Präparate mit nicht genanntem Wirkstoffanteil verbraucht worden sein. Für die DDR haben wir aus der Anwendung von Falisan HB-Trockenbeize für die siebziger Jahre einen jährlichen Wirkstoff-Verbrauch von etwa 1,5 t errechnet (Heinisch 1978). Aus diesen wenigen und z. T. nicht ganz eindeutigen Hinweisen sowie aus eigenen Erkenntnissen können wir als begründete Schlußfolgerung formulieren:

- Das Verhältnis der in die Umwelt eingetragenen DDT-Menge zu dem in der Landwirtschaft, also unter kontrollierbaren Bedingungen angewandten HCB liegt in einem Bereich von etwa 1000 : 1.

Da, wie hier gezeigt, die Kontaminationsraten für beide Wirkstoffe – vor allem im Terrestrischen Milieu – einander sehr ähnlich sind, sollte nunmehr an einem geeigneten Indikator die reale territoriale Kontaminationsrate der beiden Wirkstoffe ermittelt werden. Wie bereits in einer früheren Arbeit – Heinisch (1981) – angekündigt, eignen sich hierfür in besonderem Maße Humanlipide. In dem folgenden Abschnitt wird daher eine Auswertung des internationalen Schrifttums zur Kontamination von menschlichem Substanzfett und Humanmilch mit HCB und anderen Chlorkohlenwasserstoffen in einigen europäischen Ländern und eine Feinanalyse der Bezirke der DDR mit HCB im Vergleich zu HCH und DDT vorgestellt werden.

3. Vergleichende Kontamination von Humanlipiden mit HCB und anderen Chlorkohlenwasserstoffen

In den Tabellen Nr. 9 und Nr. 10 haben wir die Ergebnisse einer Literaturrecherche über die Kontamination von Humanlipiden – Depotfett und Gesamtlipide von Humanmilch – von Einwohnern einiger europäischer Staaten mit HCB, HCH und DDT zusammengetragen. Die Quotienten HCH : HCB und DDT : HCB wurden errechnet, hauptsächlich um die Mengen-Relationen, in denen diese Verbindungen in den jeweiligen Medien vorliegen, deutlich werden zu lassen. Eine genauere Betrachtung der Ergebnisse läßt einige Schwerpunkte erkennen.

Die Kontamination der Humanlipide weist in bezug auf die drei untersuchten Wirkstoffe verschiedene Trends auf. Sowohl im Depotfett wie auch in der Humanmilch sind hinsichtlich des DDT-Spiegels in den einzelnen Ländern zwar Unterschiede zu vermerken, diese sind aber nicht sehr auffällig. Die relativ geringen Kontaminations-

Tabelle 9. Chlorkohlenwasserstoffe im menschlichen Depotfett einiger europäischer Länder

Land	Zeit	n*	Rückstände [mg · kg ⁻¹]			Relationen		Literaturhinweise
			HCB	∑HCH	∑DDT	∑HCH:HCB	∑DDT:HCB	
SFR Jugoslawien	1976	45	0,11	0,23	7,74	2,1	70,4	Jan u. Zelenko (1978)
Slowakische SR	1973/75	—	5,2	0,45	—	0,09	—	Szokolay u. Mitarb. (1977)
Österreich	1971/72	32	1,9	0,2	5,8	0,11	3,05	Pesendorf u. Mitarb. (1973)
DDR	1976	14	0,215	0,59	6,5	2,7	30,2	Engst (1980)
Schweiz	1971/72	12	1,9	0,9	5,4	0,47	2,8	Zimmerli u. Marek (1973)
Italien	1973/74	28	0,49	1,1	9,7	2,24	19,8	Leoni u. Mitarb. (1977)
Spanien	1975	32	0,66	1,04	8,8	1,6	13,3	Saez u. Mitarb. (1977)
	1977	40	1,01	—	4,5	—	4,6	Pozo Lora u. Mitarb. (1978)
Belgien	1975	60	1,36	0,76	8,3	0,56	6,1	Dejonckheere u. Mitarb. (1977)
	1977	73	0,97	0,28	4,9	0,29	5,1	Van Haver u. Mitarb. (1978)
BRD (Münster)	1968	20	6,3	0,54	3,3	0,09	0,52	Acker u. Schulte (1970)
	1969	55	5,4	0,46	4,7	0,08	0,87	Acker u. Schulte (1971)
	1970	93	4,8	—	4,3	—	0,9	Schulte (1971)
BRD LD**	1973	282	5,6	0,99	5,8	0,18	1,03	Acker u. Schulte (1974)
BRD (Esslingen)	1975	25	4,5	—	4,9	—	1,09	Weller (1977)
BRD (Stadt Hagen)	1977	50	2,98	—	2,3	—	0,77	Müller u. Schröder (1978)
Norwegen (Oslo)	1975	10	0,15	—	0,76	—	5,1	Bjorseth u. Mitarb. (1977)
	1975/76	48	0,24	—	1,92	—	8,0	Brevik u. Bjerck (1978)

* n = Zahl der Proben; ** LD = Landesdurchschnitt

Tabelle 10. Chlorkohlenwasserstoffe in den Gesamtlipiden von Humanmilch einiger europäischer Länder

Land	Zeit	n*	Rückstände [mg · kg ⁻¹]			Relationen		Literaturhinweise
			HCB	∑HCH	∑DDT	∑HCH:HCB	∑DDT:HCB	
VR Ungarn	1975/76	21	0,20	0,52	3,55	2,6	17,75	Ari (1978)
ČSSR (Bratislava)	1973/76	—	3,47	—	—	—	—	Szokolay u. Mitarb. (1977)
	1975	—	5,3	—	—	—	—	Mahelová u. Mitarb. (1977)
DDR	1976	10	0,21	0,22	2,38	1	11,3	Engst u. Knoll (1978)
	1979	225	0,92	0,31	2,97	0,34	3,2	Hesse u. Mitarb. (1981)
Schweiz	1971	50	1,0	0,15	5,5	0,15	5,5	Schüpbach u. Egli (197)
	1978	50	0,54	0,36	3,0	0,67	5,5	
Italien	1976	16	2,07	1,39	6,38	0,67	3,1	Miano u. Mitarb. (1978)
Frankreich	1972	—	1,50	2,64	—	1,76	—	Luguet u. Mitarb. (197)
	1973	—	0,98	1,71	3,24	1,74	3,3	
Niederlande	1972	50	0,91	0,36	3,29	0,4	3,6	Wegman u. Greve (1974)
BRD (Münster)	1969/70	43	5,3	0,57	3,8	0,11	0,7	Acker (1974)
	1975	85	2,65	0,68	3,5	0,26	1,3	Schulte u. Acker (1975)
BRD (Bayern)	1974	137	1,8	1,07	4,82	0,59	2,7	Rappl u. Waiblinger (1975)
BRD (Stadt Hagen)	1977	64	1,85	—	1,99	—	1,1	Müller u. Schröder (1978)
Schweden (Stockholm)	1972	59	0,14	0,22	2,61	1,57	18,6	Westöö u. Noren (1978)
	1974	15	0,22	0,12	2,27	0,54	10,3	
	1976/77	97	0,11	0,13	1,85	1,18	16,8	

* n = Zahl der Proben

raten für Stockholm und Oslo sind nicht überraschend und gelten für alle drei Wirkstoffe. Größere Differenzen werden bei der Betrachtung der Σ HCH-Werte sichtbar, sind zumeist aber auch relativ leicht zu erklären. In Frankreich wird traditionell sehr viel Lindan eingesetzt und wurde bis Anfang der siebziger Jahre auch technisches HCH angewandt. Von Italien und Spanien war uns das bisher nicht bekannt; die hohen Werte sprechen dafür. Demgegenüber ist für das HCB eine Schwankungsbreite bei Depotfett von 0,11 (SFRJ 1976) bis 6,3 (Münster 1968) und bei Humanmilchfett von 0,11 (Stockholm 1976/77) bis 5,3 (Münster 1969/70 bzw. Bratislava 1975) zu verzeichnen. Eine so große Breite ist ganz gewiß nicht durch unterschiedlich intensiven Gebrauch von HCB-enhaltenden Saatgutbeizmitteln zu erklären.

Bei den in der Tabelle Nr. 11 zusammengefaßten HCB-Kontaminationsspiegeln der Humanmilch in den Bezirken der DDR zeichnen sich drei deutliche Maxima ab. Es sind dies Gera (0,051), Magdeburg (0,049) und Neubrandenburg (0,046). Könnte man den hohen Wert von Magdeburg noch mit dem Rüben- und Weizenanbau in diesem Bezirk und der Produktionsstätte von Falisan-HB-Universal-Trockenbeize, dem einzigen in der DDR zugelassenen und angewandten HCB enthaltenden Pflanzenschutzmittel erklären, so sind die Kontaminationswerte der Bezirke Gera und Neubrandenburg mit dem Anbau dieser Kulturen und somit einem gezielten Eintrag von HCB nicht zu begründen. Insgesamt kann also aus den Untersuchungen über die HCB-Kontamination von Humanlipiden im Vergleich zu entsprechenden Werten für die Insektizide DDT und HCH gefolgert werden, daß

- der Eintrag von HCB in die Umwelt durch Anwendung des Wirkstoffes als Saatgutbeizmittel („Pestizid“) in der Landwirtschaft nur einen sehr kleinen Teil der tatsächlichen Zufuhr in die Ökosphäre darstellen kann.

In dem folgenden Abschnitt sollen die uns bisher bekannt gewordenen Quellen der HCB-Kontamination dargestellt werden.

Tabelle 11. HCB, HCH und DDT in der Humanmilch (bezogen auf Gesamtmilch) in den Bezirken der DDR (außer Halle, Probenahme 1979) nach Hesse u. Mitarb. (1981)

Bezirk	n*	Rückstände [mg·kg ⁻¹]				Relationen	
		HCB	Σ HCH	Σ DDT	PCB	Σ HCH:HCB	Σ DDT:HCB
Rostock	10	0,034	n. n.	0,114	0,030	—	3,35
Schwerin	5	0,020	0,096	0,091	0,040	4,8	4,55
Neubrandenburg	40	0,046	0,011	0,106	0,050	0,2	2,3
Potsdam	34	0,017	0,005	0,111	0,035	0,3	6,5
Berlin	13	0,036	0,006	0,100	0,011	0,2	2,8
Frankfurt	21	0,012	0,008	0,130	0,137	0,7	10,8
Magdeburg	10	0,049	n. n.	0,107	0,035	—	2,2
Cottbus	10	0,027	n. n.	0,109	0,001	—	4,0
Dresden	9	0,020	n. n.	0,084	0,012	—	4,2
Karl-Marx-Stadt	11	0,025	n. n.	0,076	0,037	—	3,0
Gera	45	0,051	0,007	0,120	0,015	0,1	2,3
Erfurt	10	0,024	n. n.	0,081	0,002	—	3,4
Suhl	7	0,025	n. n.	0,048	0,019	—	1,9
DDR	225	0,033	0,011	0,107	0,033	0,3	3,2

* n = Zahl der Proben

4. Die Quellen der Kontamination und ihre mengenmäßige Bedeutung

Wie bei allen anderen Pflanzenschutzmitteln ist die Anwendung von HCB in der Pflanzenproduktion an eine ganze Reihe von Auflagen gebunden, die z. B. auf die angewandte Menge und die Kulturen, bei denen es zugelassen ist (Weizen, Gerste, Beta-rüben), gerichtet sind und die ihren letzten Ausdruck finden in den maximal zulässigen Rückstandswerten des Wirkstoffes in Lebensmitteln. Über diese erfolgt in der DDR auch die wichtigste Kontrolle zur Einhaltung der Restriktionen für die Landwirtschaft. Es muß jedoch bezweifelt werden, ob die bei diesen Kontrollaktivitäten gefundenen Rückstandswerte tatsächlich ausschließlich auf den Pflanzenschutz zurückzuführen sind. Neben diesem gezielten und kontrollierten Eintrag kann HCB auf den folgenden Wegen in die Ökosphäre gelangen.

- Bei der Produktion und Anwendung von HCB außerhalb des kontrollierten Bereichs als Saatgutbeizmittel.
- Beim Anfall bzw. der Behandlung HCB enthaltender Abprodukte in der chemischen Industrie.
- Als Verunreinigung anderer Chemieprodukte.
- Durch unkontrollierte Bildung von HCB in der Ökosphäre im Verlaufe abiotischer Prozesse.
- Durch spontane biotische Bildung von HCB als Metabolit von Hexachlor-cyclohexan.

Die Produktion von HCB – z. B. durch Behandlung inaktiver HCH-Isomere mit Sulfurylchlorid oder durch Rückgewinnung aus HCB enthaltenden Abprodukten – dürfte infolge des hohen Dampfdruckes der Verbindung kaum gänzlich ohne HCB-Verluste in die Atmosphäre zu gestalten sein.

Die Anwendungsbereiche von HCB scheinen recht vielfältig zu sein. So dient die Verbindung als Ausgangsstoff zur Produktion des weltweit angewendeten Holzschutzmittels Pentachlorphenol – mit jährlichen globalen Verbrauchsraten von etwa 50 000 t, in den USA wurden nach Mumma und Lawless (1975) 1975 allein 28 000 t hergestellt – sowie zur Gewinnung von Pentachlorthiophenol, einem Weichmacher in der Kautschukindustrie.

Auch wird das HCB direkt als Weichmacher für PVC sowie für Styrol- und Nitrosokautschuk (Quinlivan u. Mitarb. 1977), ferner als Flammschutzmittel bei verschiedenen Kunststoffen verwendet. Weiterhin ist HCB Bestandteil ziviler und militärischer (Gorst 1977) pyrotechnischer Erzeugnisse, z. B. von Leucht- und Nebelkerzen, wo es als Chlorgeber und auf diese Weise als Farbverstärker wirkt (Schneider 1980). Es liegt auf der Hand, daß gerade bei den zuletzt genannten Einsatzbereichen mit zahlenmäßigen Angaben oder Restriktionen zu ökotoxikologischen Rücksichten nicht zu rechnen ist. Schließlich wird in der Literatur HCB noch als Flußmittel bei der Aluminium-Herstellung und als Hilfsstoff bei der Porositätskontrolle von Graphit-Anoden genannt; weiterhin erscheint die Verbindung in Schmierstoffen (Quinlivan u. Mitarb. 1977).

Naturgemäß sind wir nicht in der Lage, für alle diese Einsatzbereiche eine technologische Erklärung zu geben – die auch in der zitierten Literatur zumeist nicht gegeben wird –, dies war nicht unsere Aufgabe. Es dürfte aber feststehen, daß die hier genannten Verwendungsmöglichkeiten direkt oder indirekt einen Eintrag von HCB in die Ökosphäre darstellen und daß die Verbindung auch dort, wo sie scheinbar fest eingeschlossen ist, wie in PVC und anderen Plasten oder Elasten oder in Schmierstoffen, aufgrund ihrer außerordentlichen chemischen Stabilität und der großen Neigung sich auszubreiten, doch in Umweltmedien oder Nahrungsketten Eingang findet. Wieweit

Tabelle 12. Eintragsquellen von HCB in die Umwelt (1):
Anwendung der Verbindung als:

- Ausgangsstoff zur Herstellung des Holzschutzmittels Pentachlorphenol
- Ausgangsstoff zur Herstellung des Weichmachers Pentachlorthiophenol
- Weichmacher und flammhemmender Zusatz bei Plasten, Elasten und Schmierstoffen
- Bestandteil pyrotechnischer Erzeugnisse wie Leucht- und Nebelkerzen
- fungizides Saatgutbeizmittel
- Grundchemikalie in Forschung und Technik, z. B. zur Porositätskontrolle von Graphitanoden, als Flußmittel bei der Aluminiumherstellung

dies den Realitäten entspricht, zeigen Untersuchungen von Schlüter und Steinwandter (1976), die bei Analysen von Getreideproben große Schwankungen in den HCB-Werten feststellen. Eine nähere Betrachtung ergab, daß innerhalb eines Polyäthylenplastiksack-Inhaltes ein eindeutiger Konzentrationsanstieg von der Probenmitte zum Probenrand zu verzeichnen war. Diese und weitere von den Autoren angestellte Ermittlungen zeigten, daß die Polyäthylenwand, die bis zu einem ppm HCB enthielt, den Wirkstoff an das Getreide abgab und so für die Kontamination des Getreides verantwortlich war.

Eine sicherlich ebensogroße Bedeutung als Eintragsquelle hat die Entstehung von HCB als Abprodukt. So werden chlorierte aliphatische oder olefinische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel oder als Grundstoffe für chemische Reaktionen weltweit in großen Mengen benutzt und demzufolge auch hergestellt. Eine mengenmäßig sehr wichtige Reaktion zur Herstellung der Verbindungen ist nach Mumma und Lawless (1975) die „Chlorolyse“; hierbei werden z. B. Methan oder Äthan bei pyrolytischen Temperaturen (650–700 °C), die Bruchstücke der Ausgangsstoffe produzieren, mit Chlor zur Reaktion gebracht. Je nach dem Ausgangsprodukt entstehen Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthen, Hexachloräthan, Hexachlorbutadien sowie in jedem Falle ein 20–80 % HCB enthaltender Teer.

Der HCB-Anfall beträgt bei diesem Verfahren 2,5–5 kg/t Perchloräthen, 0,5–1 kg/t Trichloräthen und 0,2–0,4 kg/t Tetrachlorkohlenstoff (Mumma und Lawless 1975). Auch bei der Herstellung von Äthylchlorid bei 500 °C fallen teerartige Rückstände mit einem HCB-Gehalt von etwa 100 ppm an. Bei der elektrolytischen Chlor-Produktion im Diaphragmaverfahren aus NaCl-Laugen werden die Graphitanoden durch „Abbrand“ verbraucht (1 kg Graphit/200 kg NaCl). Auch hierbei fällt HCB an, das bei der Reinigung des Chlorgases in Mengen von 0,1 bis 0,2 kg/t Cl₂ als Teer erscheint. Schließlich soll noch der von Lunde und Bjorseth (1977) beschriebene HCB-Anfall bei der Magnesium-Produktion genannt werden. Hierbei wird aus Magnesiumoxid zunächst wasserfreies Magnesiumchlorid unter Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel hergestellt. Das Magnesium entsteht dann durch Elektrolyse des Magnesiumchlorids, wobei Graphitelektroden verwendet werden. Bei beiden Prozessen gelangen Kohle und Chlor bei hohen Temperaturen zur Reaktion; hierbei werden chlorierte Kohlewasserstoffe – unter ihnen HCB – gebildet. Wie sich dieser Prozeß in dem HCB-Blutspiegel niederschlägt, wird in der Tabelle Nr. 13 demonstriert.

Die so gebildeten, zumeist teerartigen Abprodukte gelangen entweder auf Spezialdeponien für toxische Stoffe, oder sie werden in speziellen Anlagen bei Temperaturen von mehr als 800 °C verbrannt. Im günstigsten Falle werden sie in dem gleichen Betrieb zur Rückgewinnung des HCB wieder aufbereitet. Daß es vor allem am Transportwege zu den Sonderdeponien und den Verbrennungsanlagen zu teilweise erheblichen Kontaminationen vor allem der an den Weg grenzenden Gebiete und ihrer Bewohner kommt, konnten Burns und Miller (1975) an dem erhöhten HCB-Blutspiegel der Anwohner eines solchen Transportweges in Louisiana, USA, nachweisen. Dort

Tabelle 13. HCB-Gehalt im Blut [$\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$] verschieden hoch exponierter Personen nach Lunde und Bjorseth (1977)

n^*	min.	max.	Durchschnitt
1. nichtexponierte Einzelpersonen			
9	0,19	2,49	1,04
2. Beschäftigte einer Polyvinylchlorid-Anlage			
9	0,56	3,10	1,54
3. Beschäftigte einer Magnesium-Produktionsanlage			
17	4,75	158,62	29,61

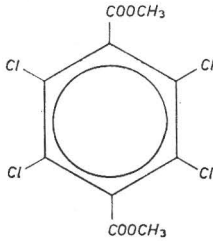
* n = Zahl der Probanden

produzierte eine chemische Fabrik Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff, wobei ein teerartiges Abprodukt, genannt „hex waste“ mit einem HCB-Gehalt bis zu 35 % anfiel. In der Umgebung des Betriebes mußten 1972 20 000 Rinder aus dem Verkehr gezogen und z. T. notgeschlachtet werden, was zu einem Verlust von 380 000 Dollar führte (Quinlivan u. Mitarb. 1977). Zugleich wurde dabei erstmals ein größerer Kreis von Umweltforschern durch diesen Vorfall auf die Bedeutung nichtlandwirtschaftlicher HCB-Quellen als Kontaminationsursachen aufmerksam. Insgesamt wird von Quinlivan u. Mitarb. (1977) für die USA aus der Produktion von Chlorkohlenwasserstoff-Lösungsmitteln ein jährlicher Anfall von 23 655 t HCB enthaltender Abprodukte mit einem HCB-Gehalt von 2650 t veranschlagt, wobei die Autoren sich durchaus bewußt sind, daß sie nur einen Teil der Produzenten in den USA erfaßt haben und daß die Angaben der Hersteller, auf denen diese Bilanz basiert, subjektiv sind und eher nach unten hin korrigiert wurden. In der gleichen Literaturquelle wird für die USA ein industrieller Gesamtanfall von jährlich 4305 t errechnet; demgegenüber machen sich die 210 t, die als „Weichmacher bei Styrol- und Nitrosokautschuk für Autoreifen und als Getreidefungizid zur Saatgutbehandlung“ verwendet werden, recht bescheiden aus.

Tabelle 14. Eintragsquellen von HCB in die Umwelt (2): Anfall als Abprodukt bei der:

- Herstellung von Tetrachloräthen (Perchloräthen), Trichloräthen und Tetrachlorkohlenstoff durch Chlorolyse aliphatischer Kohlenwasserstoffe
- Produktion von Vinylchlorid (Äthenylchlorid) durch Pyrolyse von Äthendichlorid
- Chloralkalielektrolyse im Diaphragma-Verfahren
- Magnesiumproduktion aus Magnesiumoxid

Als dritter Komplex des unkontrollierten HCB-Eintrages in die Ökosphäre sollen hier die Verunreinigungen anderer Chemieprodukte, hauptsächlich von Agrochemikalien und Holzschutzmitteln genannt werden. Bei der Herstellung des Fungizids Pentachlornitrobenzol (PCNB, Quintozen), des Herbizids Dimethyltetrachlorterephthalat (Abb. Nr. 1), der Triazinherbizide und dem Heyachlorcyclopentadien, einem Ausgangsstoff zur Produktion der polychlorierten Cyclodien-Insektizide, fällt als Nebenprodukt HCB an. Diesen Verunreinigungen, die z. B. bei den Triazinherbiziden weniger als 1 ppm, bei Quintozen und Dacthal bis zu 10 % (bezogen auf den Wirkstoff) ausmachten, wurde zunächst kein besonderer Augenmerk zugebilligt. Dies änderte sich, als man die ökotoxischen Eigenschaften des HCB erkannte und diesen Wirkstoff stärkeren Restriktionen aussetzte, die bis zum Anwendungsverbot in einigen Ländern reichten. Seit Anfang der siebziger Jahre werden die Präparate entweder nach anderen



2,3,5,6 - Tetrachlor - terephthalsäuredimethylester

Chlorthal - methyl

Abb. 1. 2,3,5,6-Tetrachlor-terephthalsäure dimethylester: Chlorthalmethyl

Verfahren hergestellt, bei denen weniger HCB anfallen soll, oder sie werden gereinigt. Hierbei wird allerdings das Problem verlagert (und konzentriert), da dann Abprodukte mit einem HCB-Gehalt bis zu 85 % anfallen (Mumma und Lawless 1975). Kotzias u. Mitarb. (1978) untersuchten 1978 zwei Chargen von technischem Pentachlornitrobenzol auf den HCB-Gehalt. Das Produkt der Firma Schuchardt (München) enthielt 2,7 und die Probe der Firma EGA-Chemie (Steinheim) 4,5 % HCB. Dieses Problem scheint also daraus noch nicht aus der Welt gebracht zu sein.

Tabelle 15. Eintragsquellen von HCB in die Umwelt (3):
Verunreinigungen anderer Chemieprodukte mit HCB, wie z. B.:

- des Fungizids Pentachlornitrobenzol (Quintozen, PCNB)
- des Herbizids Dimethyltetrachlorterephthalat (Dacthal)
- der Triazin-Herbizide
- dem Hexachlorcyclopentadien, einem Ausgangsstoff zur Herstellung der Cyclodien-Insektizide
- Pentachlorphenol enthaltenden Holzschutzmitteln

Daß nicht nur ausschließlich Agrochemikalien mit HCB kontaminiert sind, zeigen Ermittlungen von Arnold (1976), der u. a. verschiedene Holzschutzmittel auf ihren HCB-Gehalt analysierte. Den Produkten war kein HCB zugefügt worden, d. h., die gefundenen Werte sind Verunreinigungen, die vermutlich mit dem Pentachlorphenol eingeschleppt wurden. Bei 15 untersuchten Anstrichmitteln konnte in sechs Chargen kein HCB gefunden werden, die anderen enthielten 0,1 bis 1,95 ppm HCB. Eine Holzlasur war mit 0,42, eine Imprägnier-Grundierung mit 1,21 und ein Mineralöl mit 1,20 ppm HCB kontaminiert. 17 untersuchte Siloanstrichmittel zeigten Werte von 0,002 bis 0,16, im Durchschnitt 0,034 ppm HCB.

Tabelle 16. Eintragsquellen von HCB in die Umwelt (4):
abiotische und biotische Bildung von HCB in der Ökosphäre

- durch Pyrolyse von Pentachlorphenol, polychlorierten Biphenylen und dem Insektizid Mirex
- als Metabolit von Lindan

Sind die als Verunreinigungen eingetragenen HCB-Mengen größenordnungsmäßig in etwa abschätzbar und diese Quelle durch Veränderungen der Technologien zumindest prinzipiell zu beseitigen, so sind die beiden zuletzt zu nennenden Komplexe, die völlig unkontrollierte, spontane HCB-Bildung durch abiotische oder biotische Pro-

zesse aufzeigen, weder abzuschätzen noch abzustellen. Nach unserem Wissen handelt es sich hier um einen sehr selten vorkommenden Vorgang, bei dem ein chemisches Artefakt in der Ökosphäre gebildet wird und als Kontaminant in Erscheinung tritt. Bereits bei etwa 25 Jahre zurückliegenden Arbeiten beobachteten Sandermann u. Mitarb. (1957), daß bei der bei 300 °C erfolgenden Pyrolyse des Holzschutzmittels Pentachlorphenol neben Octachlordibenzodioxin in hoher Ausbeute „Perchlorbenzol“, also HCB entsteht. In der Abbildung Nr. 2 wird das Schema des Prozesses dargestellt, soweit es die HCB-Bildung betrifft. Aus zwei Mol Pentachlorphenol entsteht unter Wasserabspaltung Dekachlordiphenyloxid, das durch HCl in Pentachlorphenol und HCB gespalten wird. Der für diesen Vorgang notwendige Chlorwasserstoff wird aus der Parallelreaktion geliefert, bei der das Oktachlordibenzodioxin entsteht. Daß dieser Prozeß nicht nur akademisches Interesse verdient, zeigt die bereits erwähnte globale jährliche Produktionszahl von etwa 50 000 t Pentachlorphenol, das vorwiegend zu Holzschutzzwecken verwendet wird. Auch dürfte das von Lakaniatis u. Mitarb. (1977) beobachtete Vorkommen von HCB in Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen sicherlich mit dieser pyrolytischen Reaktion in Zusammenhang zu bringen sein. Nach Engst u. Mitarb. (1977) ist aber auch anzunehmen, daß polychlorierte Biphenyle (PCB's) bei pyrolytischen Prozessen HCB liefern. Und schließlich ist noch die Arbeit von Holloman u. Mitarb. (1975) zu erwähnen, der beim Erwärmen des Insektizids Mirex der Zusammensetzung Dodecachloroctahydro-1,3,4-metheno-H-cyclobuta (cd) pentalen auf 550 °C mit 72 % Ausbeute HCB erhielt.

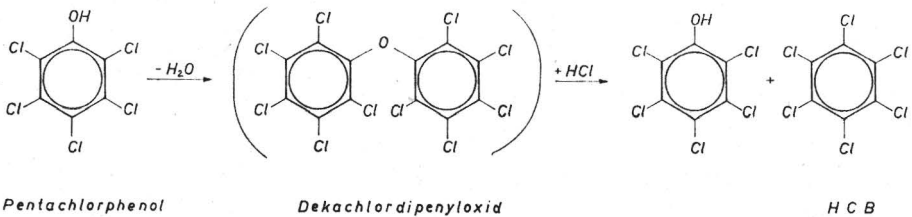


Abb. 2. Bildung von HCB durch Pyrolyse von Pentachlorphenol

Eine nahezu unbegrenzte Quelle des HCB-Eintrages in die Umwelt eröffnet sich durch die Bildung des Wirkstoffes im Verlaufe des Metabolismus von Hexachlorcyclohexan (HCH). Das γ -Isomere von HCH (Lindan) spielt in der Insektenbekämpfung vor allem seit den weltweiten DDT-Verboten eine große Rolle, die in der nächsten Zukunft kaum zu schmälern sein dürfte. Insofern ist die Beobachtung, die nach unseren Kenntnissen erstmals von Engst u. Mitarb. (1974) gemacht wurde, daß im Verlaufe des Metabolismus von Lindan HCB entsteht, in ihrer Bedeutung gar nicht zu überschätzen. Ohne daß einer der genannten Autoren auf den Mechanismus der Reaktion eingehen würde, beschrieben zuerst Engst u. Mitarb. (1974) die HCB-Produktion aus Lindan durch eine Schimmelpilzkultur, ferner im Urin (Engst u. Mitarb. 1976 a) und im Blut (Engst u. Mitarb. 1978) von professionell mit HCH exponierten Menschen und nach Tierversuchen mit Ratten (Engst u. Mitarb. 1976 b). Kohli u. Mitarb. (1976 a und 6) identifizierten HCB als Metaboliten von Lindan in Salat und im Boden. Besonderes Interesse wandte diesem Prozeß Steinwandter zu, der vor allem die Praxis-Bedeutung der HCB-Bildung aus Lindan durch Versuche an mit Lindan behandeltem Gras nachweisen konnte (Steinwandter 1976 a und 1976 b).

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Kontamination der Ökosphäre mit HCB und insbesondere des wichtigsten Nahrungskettengliedes Mensch bzw. seiner Lipide, in denen größenordnungsmäßig

etwa gleiche Konzentrationsbereiche an HCB, wie an DDT und seinen Metaboliten, weltweit nachgewiesen werden, zeigt, daß HCB-Mengen in die Ökosphäre eingetragen werden, die den Einsatz von HCB als fungizides Saatgutbeizmittel um ein Vielfaches übersteigen. Als Eintragsquellen von HCB wurden durch eine Literaturrecherche die Verwendung der Substanz in der chemischen Technik, den Anfall von HCB enthaltenden Abprodukten, die Anwendung von mit HCB verunreinigten Chemieprodukten sowie die Entstehung von HCB in der Ökosphäre durch abiotische und spontane biotische Prozesse ermittelt. Aus diesem Sachverhalt werden die folgenden Schlußfolgerungen gezogen:

- Es ist nicht korrekt, von HCB ohne Einschränkungen als von einem „Pestizid“ zu sprechen, da die mengenmäßige Bedeutung des Saatgutbeizmittels HCB, verglichen mit den anderen Einsatzbereichen bzw. Eintragsquellen außerordentlich gering ist.
- Die Verwendung von HCB in der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion ist der einzige kontrollierbare und vielfach auch kontrollierte Eintrag des Wirkstoffes in die Ökosphäre.
- Das Insektizid DDT konnte mit Aussichten auf einen (wenn auch späten) Erfolg verboten werden, da es nur einen Anwendungsbereich hat und seine Produktion daher kontrollierbar ist. Mit dem HCB zu leben werden wir lernen müssen, so lange wir uns der chemischen Industrie bedienen wollen.

Schrifttum

- Acker, L.: Zur Kontamination der Muttermilch mit chlorierten Kohlenwasserstoffen. Der Kinderarzt H. 10 (1974) ohne Seitenangabe.
- Acker, L., und E. Schulte: Über das Vorkommen von chlorierten Biphenylen und Hexachlorbenzol neben chlorierten Insektiziden in Humanmilch und menschlichem Fettgewebe. Naturwissenschaften 57 (1970) 497.
- Acker, L., und E. Schulte: Zum Vorkommen von Hexachlorbenzol und polychlorierten Biphenylen neben chlorierten Insektiziden in menschlichem Gewebe und in Humanmilch. Ernährungsforschung 16 (1971) 559–567.
- Acker, L., und E. Schulte: Chlorkohlenwasserstoffe im menschlichen Fett. Naturwissenschaften 61 (1974) 32.
- Anonym: Environmental contamination from hexachlorbenzene. U. S. Department of Agriculture, Office of toxic substances. Report 1973.
- Ari, L.: Level of chlorinated hydrocarbon remnants in native, pasteurized and lyophilized breast milk (Orig. ungar.). Egészségtudomány 22 (1978) 38–44.
- Arnold, R.: Untersuchungen über die Ursachen hoher Hexachlor-(HCB)-Werte in Milch. Bayer. Landw. Jahrb. 55 (1978) 963–977.
- Bednarek, W., W. Hausdorf, U. Jörissen, E. Schulte und W. Wegener: Über die Auswirkungen der chemischen Umweltbelastung auf Greifvögel in zwei Probeflächen Westfalens. J. Ornithol. 116 (1975) 181–194.
- Bjorseth, A., G. Lunde und E. Dybing: Residues of persistent chlorinated hydrocarbons in human tissues as studied by neutron activation analysis and gas chromatography. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18 (1977) 581–587.
- Brevik, E. M., und J. E. Bjerk: Organochlorine compounds in Norwegian human fat and milk. Acta pharmacol. et toxicol. 43 (1978) 59–63.
- Brevik, E. M., J. E. Bjerk und N. J. Kveseth: Organochlorines in codfish from harbours along the Norwegian coast. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 20 (1978) 715–720.
- Burns, J. E., und F. M. Miller: Hexachlorobenzene contamination: Its effects in a Louisiana population. Arch. Environ. Health 30 (1975) 44–48.

- Carey, E. C., J. A. Gowen, Han Tai, W. G. Mitchell und G. B. Wiersma: Pesticide residue levels in soils and crops from 37 states, 1972 - national soils monitoring program (IV). *Pestic. Monit. Journ.* **12** (1979) 209-229.
- Dejonckheere, W., W. Steurbaut, R. Verstraeten und R. H. Kips: Residues of organochlorine pesticides in human fat in Belgium. *Mededeel. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent* **42** (1977) 1839-1847.
- Engst, R., und R. Knoll: Rückstände von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Humanmilch. *Pharmazie* **27** (1978) 526-531.
- Engst, R., R. M. Macholz und M. Kujawa: Metabolismus von Lindan. Abbau von Lindan durch Schimmelpilzkulturen. Unkonjugierte Metabolite. *Nahrung* **18** (1974) 737-745.
- Engst, R., R. M. Macholz und M. Kujawa: Nachweis von Metaboliten des Hexachlorcyclohexan im menschlichen Urin. *Z. ges. Hyg. Grenzgeb.* **22** (1976 a) 205-208.
- Engst, R., R. M. Macholz, M. Kujawa, H. J. Lewerenz und R. Plass: The metabolism of lindane and its metabolites gamma-2,3,4,5,6-pentachlorocyclohexene, pentachlorobenzene and pentachlorophenol in rats and the pathways of lindanemetabolism. *J. Environ. Sci. Health B* **11** (1976 b) 95-101.
- Engst, R., R. M. Macholz und M. Kujawa: Zur Kontamination der Umwelt mit Hexachlorbenzol. *Nahrung* **21** (1977) 231-234.
- Engst, R., R. M. Macholz und M. Kujawa: Metaboliten von Hexachlorcyclohexanisomeren (HCH) im menschlichen Blut. *Pharmazie* **33** (1978) 109-111.
- Engst, R.: Zentralinstitut für Ernährung der AdW der DDR: Persönliche Mitteilung (1980).
- Gorst, A. G.: *Pulver und Sprengstoffe*. Berlin 1977.
- Heinisch, E.: Biogeochemische Kreisläufe persistenter organischer Verbindungen, dargestellt am Hexachlorbenzol. **20 N** (1978) 1-67.
- Heinisch, E.: Menschliche Gewebe und Organe als Indikatoren territorialer Schadstoffbelastungen. I. Möglichkeiten und Grenzen. *Hercynia N. F.* **18** (1981) 233-242.
- Hesse, V., T. Gabrio, E. Kirst und W. Plennert: Untersuchungsergebnisse von 200 Muttermilchproben aus der DDR 1979. *Kinderärztliche Praxis* 1981 im Druck.
- Holloman, M. E., B. R. Layton, M. V. Kennedy und C. R. Swanson: Identification of the major thermal degradation products of the insecticide Mirex. *J. Agric. Food Chem.* **23** (1975) 1011-1012.
- Huschenbeth, E.: Überwachung der Speicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Fisch. *Arch. Fisch Wiss.* **28** (1977) 173-186.
- Jan, J., und V. Zelenko: Hlorovani uglovodonici (pesticidi i PCB) u masnom tkivu stanovnika Slovenie. *Hrana i ishrana* **19** (1978) 138-142.
- Jarc, H., O. Ruttner, T. Humpelstetter und W. Krocza: Orientierende Untersuchungen zur Pestizidbelastung von Wildtieren und Haustieren in Österreich. *Die Fleischwirtschaft* **1977**, 1868-1869.
- Koch, R., *Bezirkshygiene-Institut Gera: Persönliche Mitteilung* 1979.
- Kohli, J., I. Weisgerber und W. Klein: Balance of conversion of ¹⁴C-lindane in lettuce in hydroponic culture. *Pesticide Biochem. Physiol.* **6** (1976 a) 91-97.
- Kohli, J., I. Weisgerber, W. Klein und F. Korte: Contributions to ecological chemistry. CVII. Fate of lindane-14-C in lettuce, endives and soil under outdoor conditions. *J. Environ. Sci. Health B* **11** (1976 b) 23-27.
- Koss, G., und D. Manz: Residues of hexachlorobenzene in wild mammals in Germany. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **15** (1976) 186-191.
- Kotzias, D., Lathaniatis, D. Bienik und F. Korte: Nebenprodukte im käuflichen Pentachlornitrobenzol. *Chemosphere* **1978** 503-507.
- Lathaniatis, E. S., H. Parlar und F. Korte: Über das Vorkommen chlorierter Kohlenwasserstoffe in Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen. *Chemosphere* **1977** 11-16.
- Leoni, V., und S. U. D'Arca: Experimental data and critical review of the occurrence of hexachlorobenzene in the Italian environment. *Sci. Total Environ.* **5** (1976) 253-272.

- Lconi, V., d'Alessandro de Luca und M. Bioca: Aggiornamento di dati sulla presenza dei pesticidi clororganici nei tessuti adiposi umani. *Nuovi Annali d'Igiene e Microbiologia* **28** (1977) 15-24.
- Lunde, G., und A. Bjorseth: Human blood samples as indicators of occupational exposure to persistent chlorinated hydrocarbons. *Sci. Total Environ.* **8** (1977) 241-246.
- Luquet, F. M., J. Goursaud und J. Casalis: Les résidus de pesticides organochlorés dans les laits animaux et humains. *Lait* **54** (1974) 269-301.
- Mahelová, E.; J. Uhnák und M. Sackmauerová: Rezidua hexachlorbenzénu (HCB) v Životnom prostredí. *Čs. Hyg.* **22** (1977) 279-285.
- Miano, A., F. Ciotti, R. Rocuzzi und G. C. Biasini: Gli insetticidi nel latte materno. *Minerva Pediatrica* **30** (1978) 533-534.
- Müller, B., und H. Schröder: Biozide in menschlichem Fettgewebe und Muttermilch, *Ernährungs-Umschau* **7** (1978) 205-209.
- Mumma, C. E., und E. W. Lawless: Task 1 - Hexachlorobenzene and hexachlorobutadiene pollution from chlorcarbon processes. US-Environmental Protection Agency Report Nr. 530 - 3 - 75 - 003, Washington, D. C. 1975.
- Pesendorfer, H., I. Eichler und E. Glofke: Orientierende Untersuchungen über Rückstände an DDT, anderen Organochlorpestiziden und PCBs in Humanfettproben. *Wiener Klin. W.schr.* **85** (1973) 218-225.
- Pozo Lora, R., A. Herrera Marteache, L. M. Polo Vilar, M. Jordal Vilarejo, J. Mallol Escobar und G. Polo Vilar: Presence of the synthetic fungicide, hexachlorobenzene, in human fatty tissues in Spain. Part I. *Rev. Sanid. Hig. Publica* **52** (1978) 1145-1150.
- Quinlivan, S. C., M. Ghassemi und T. V. Leshendok: Sources, characteristics and treatment and industrial wastes containing hexachlorobenzene. *J. Hazardous Materials* **1** (1977) 343-359.
- Rappl, V., und W. Waiblinger: Rückstände chlorierter Kohlenwasserstoffe in Muttermilch. *Dt. med. W.schr.* **100** (1975) 228-238.
- Sáez, J. M., T. Albi und A. Vioque: Contaminación de la problación de Andalucía por residuos de insecticidas clorados II. *Grasas y Acietes* **28** (1977) 11-22.
- Sandermann, W., H. Stockmann und R. Casten: Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols. *Ber. dt. chem. Ges.* **90** (1957) 690-692.
- Schlüter, H., und H. Steinwandter: Neuere Untersuchungen zur Auffindung möglicher HCB-Kontaminationsquellen. *Landwirtschaftliche Forschg.* **1976** Sonderheft 33/II. 216-222.
- Schneider, W.: Forschungsstelle für Chemische Toxikologie der AdW, persönliche Mitteilung 1980.
- Schüpbach, M. R., und H. Egli: Organochlorpestizide und polychlorierte Biphenyle in Muttermilch. *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.* **70** (1979) 451-463.
- Schulte, E.: Beiträge zur Analytik der Rückstände von chlorierten Kohlenwasserstoffen insbesondere von polychlorierten Biphenylen und über ihr Vorkommen im Fettgewebe des Menschen und in Humanmilch. *Dissertation, Universität Münster* 1971.
- Schulte, E., und L. Acker: Rückstände an chlorierten Kohlenwasserstoffen in Frauenmilch aus dem Münsterland 1975. In: *Autorenkollektiv (Deutsche Forschungsgemeinschaft): Rückstände in Frauenmilch, Situation und Bewertung.* Boppard 1978.
- Steinwandter, H.: Zum Lindanmetabolismus an Pflanzen, I. Bildung von Hexachlorbenzol. *Chemosphere* **1976 a** 119-125.
- Steinwandter, H.: Beiträge zum Lindanmetabolismus in der Ökosphäre. *Landwirtschaftliche Forschg. Kongreßband* **1976 b** Sonderheft 33/II. 208-215.
- Szokolay, A., J. Uhnák und A. Madarič: Porovnanie relativnej kumulacie hexachlorbenzénu s izomérmí hexachlór-cyclohexanu v živočišných potravinách. *Čs. Hyg.* **22** (1977) 468-473.
- Van Haver, W., A. Vandezande und L. Gordts: Organochlorpesticiden in het menselijk vetweefsel. *Belg. Arch. Soc. Gneeskunde, Hyg., Arbeids-gneeskunde Gerichtel. Gneesk.* **36** (1978) 147-155.

- Wegman, R. C. C., und P. A. Greve: Levels of organochlorine pesticides and inorganic bromides in human milk. Mededeel. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent **39** (1974) 1301-1310.
- Wegman, R. C. C., und P. A. Greve: Organochlorines, cholinesteraseinhibitoren and aromatic amines in Dutch water samples, september 1969 - december 1975. Pestic. Monit. Journ. **12** (1978) 149-162.
- Weller, G.: Vergleichende Untersuchungen über den Rückstandgehalt von chlorierten Kohlenwasserstoff-Pestiziden in verschiedenen menschlichen Organen. Dissertation Univ. Hohenheim 1977.
- Westöö, G., und K. Noren: Organochlorine contaminants in human milk, Stockholm 1967 bis 1977. Ambio **7** (1978) 62-64.
- Zimmerli, B., und B. Marek: Die Belastungen der schweizerischen Bevölkerung mit Pestiziden. Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. **64** (1973) 459-479.

Prof. Dr. rer. nat. habil. E. Heinisch
Akademie der Wissenschaften der DDR
Institut für Geographie und Geoökologie
Bereich ökologisch-ökonomische Systeme
DDR - 1199 Berlin-Adlershof
Rudower Chaussee 5