

# Umweltgefährdung durch chlorierte Diphenylmethane (Ugilec 141)

## Chlorinated Diphenylmethane (Ugilec 141) – a new Dangerous Impact on the Environment

Andrea Poppe\*, Jörg Alberti\*, Henning Friege\* und Bernd Rönnefahrt\*\*

### Summary

In the coal mining industry polychlorinated biphenyls (PCB) have been substituted by tetrachlorinated monomethyl diphenylmethanes (commercial product: Ugilec 141). This class of compounds has a structure similar to PCB.

Because we detected Ugilec 141 in effluent water from coal mines, and sometimes also in used oils, we decided to look for the environmental behaviour of Ugilec 141 in comparison to PCB.

Therefore we performed investigations concerning Ugilec 141- and PCB-concentrations in effluent water from coal mines, in the river Lippe (water and sediment) and in fish from the river Lippe. We also studied the behaviour of Ugilec 141 under pyrolysis conditions, too.

Considering the results of our biological testings an estimation of the exotoxicological behaviour of both PCB and Ugilec 141 was possible. From this estimation follows that Ugilec 141 can not be a suitable PCB-substitute.

### Zusammenfassung

In zunehmendem Maße wurden ab 1984 polychlorierte Biphenyle (PCB) im Bergbaubereich durch das Handelsprodukt Ugilec 141 ersetzt. Bei diesem Ersatzstoff handelt es sich um ein Gemisch tetrachlorierter Diphenylmethane und damit um Verbindungen, die den PCB strukturell verwandt sind.

Da Ugilec 141 über Grubenwässer und Kohlewaschwässer in die Umwelt gelangt und auch im Altöl vereinzelt aufgetreten war, stellte sich die Frage nach der Umweltverträglichkeit dieses Ersatzstoffes, auch im Vergleich zu PCB.

Es wurden daher umfangreiche Untersuchungen zu den Ugilec- und PCB-Gehalten in Bergwerksabwässern, in der Lippe (Wasser und Sediment) und in Lippefischen sowie zum Pyrolyseverhalten durchgeführt. Die Berücksichtigung von Toxizitätsdaten ermöglichte eine vergleichende Einschätzung des Umweltverhaltens beider Stoffe mit dem Ergebnis, daß Ugilec 141 nicht als geeignetes Ersatzprodukt für PCB angesehen werden kann.

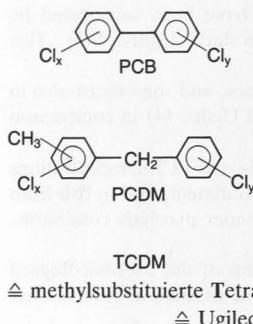
## 1 Einleitung

Die Verwendung polychlorierter Biphenyle (PCB) hat zu einer starken Belastung der Umwelt geführt. PCB sind außerordentlich persistent und akkumulieren im aquatischen Milieu dank ihrer hohen Fettlöslichkeit im Gewebe von Fischen und anderen Wasserlebewesen. Über die Nahrung wird somit auch der Mensch mit PCB massiv belastet.

\* Dr. Andrea Poppe, Dr. Jörg Alberti, Dr. Henning Friege, Landesamt für Wasser und Abfall NRW, Auf dem Draap 25, D-4000 Düsseldorf 1;

\*\* Bernd Rönnefahrt, Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Hamm, Sachsenweg 6, D-4700 Hamm 5.

Über verschiedene nationale und internationale Regelungen ist versucht worden, den Einsatz und die Verbreitung von PCB zurückzudrängen. Für die bisherigen Anwendungsbereiche der PCB stehen nunmehr Ersatzstoffe zur Verfügung [1]. Im Bergbaubereich werden tetrachlorierte, monomethylierte Diphenylmethane TCDM eingesetzt; von speziellem Interesse ist hier das Handelsprodukt Ugilec 141. Dieses Isomerengemisch wird zusammen mit Phosphorsäureestern als schwerentflammbarer Hydrauliköl vertrieben. Anhand des jährlichen PCB-Verbrauchs von ca. 1500 t im deutschen Steinkohlebergbau [2] läßt sich abschätzen, daß auch der Verbrauch des PCB-Ersatzstoffes nach abgeschlossener Substitution in ähnlicher Größenordnung liegen könnte.



**Bild 1.** Strukturformeln der PCB und TCDM.

Ein Vergleich der Strukturen der PCB und TCDM (s. Bild 1) macht deutlich, daß gleiche Strukturmerkmale vorhanden sind. Der wesentliche Unterschied ist in der zusätzlichen Methylenbrücke zwischen den Phenylresten zu sehen.

Angesichts der Überschneidungen in den Strukturmerkmalen stellte sich die Frage, ob sich die TCDM gegenüber den PCB tatsächlich durch eine deutlich verbesserte Umweltverträglichkeit auszeichnen, wie dies von der Herstellerfirma angeführt wurde [3]. Denn nur wenn dies gewährleistet wäre, würde der Einsatz der TCDM bzw. von Ugilec 141 eine sinnvolle Alternative darstellen. Daher wurden von uns Untersuchungen zur Ermittlung der Ugilec 141-Gehalte in Bergwerksabwässern der Zechen in NRW, in den Vorflutern dieser Einleitungen sowie in den Vorflutersedimenten und in Fischen durchgeführt.

Da bei der Verbrennung von PCB Substanzen aus der Klasse der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane entstehen, stellte sich auch hier die Frage nach einem ähnlichen Verhalten der TCDM. Dies ist vor dem Hintergrund einer Entsorgung von z. B. unzulässigerweise mit Ugilec 141 vermischem Altöl oder von Flotationskohle durch Verbrennung von großem Interesse. Anhand der Ergebnisse der o. g. Untersuchungen soll unter Berücksichtigung einiger Biotestergebnisse versucht werden, die Umweltverträglichkeit von Ugilec 141 im Vergleich zu PCB abzuschätzen.

## 2 Methoden

### 2.1 Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Wasser

#### 2.1.1 Probenvorbereitung

##### 2.1.1.1 Extraktion

1000 ml Wasser werden mit 50 ml Hexan 5 Minuten bei 11 000 Umdrehungen pro Minute mit dem Turrax gerührt. Die Hexanphase wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und auf 1 ml eingeengt.

##### 2.1.1.2 Clean-up

Der Extrakt wird (analog [4]) mit 1 ml Reagenz (Zubereitung nach [5]) und 1 ml Isopropanol versetzt und etwa 1 min geschüttelt. Sollte der dabei entstehende Niederschlag wieder verschwinden, wird so oft mit jeweils 0,5 g Natriumsulfit versetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr löst.

Nach Hinzufügen von 5 ml destilliertem Wasser wird nochmals 2 min geschüttelt, dann die Hexanphase abgetrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Zur weiteren Aufarbeitung des Extraktes wird eine Florisilsäulenchromatographie durchgeführt. Eine Glassäule von 50 cm Länge und 0,5 cm Innendurchmesser wird bis zu einer Höhe von 15 cm mit Florisil (Korngröße 100 bis 200 mesh, 2 h bei maximal 600 °C geglüht) gefüllt und mit 20 ml i-Octan vorgespült.

Der Hexanextrakt wird auf die Säule aufgebracht und nach dem Einziehen mit i-Octan/Toluol (95/5, Volumenanteile) eluiert. Die ersten 7 ml werden in einem Zentrifugenglas, Nennvolumen 10 ml, aufgefangen und auf 2 ml eingeengt.

Bemerkung: Sollte die Probe bei der Florisilsäulenchromatographie „durchbrechen“, muß das Eluat noch einmal auf 1 ml eingeengt und die Operation wiederholt werden.

#### 2.1.2 GC-Analyse

Der Extrakt wird, z. B. unter folgenden Bedingungen, gaschromatographisch untersucht:

2.1.2.1 Detektor: ECD

2.1.2.2 Detektortemperatur: 300 °C

2.1.2.3 Injektortemperatur: 240 °C

2.1.2.4 Trennsäulen: 2 Säulen verschiedener Polarität z. B. 25 m DB 1- oder 50 m SE-54-Quarzkapillarsäule (Filmdicke: 0,20 bis 1 µm)  
und 25 m DB 17- oder 25 m OV 17-Quarzkapillarsäule (Filmdicke: 0,20 bis 1 µm)

2.1.2.5 Temperaturprogramm: 10 min isotherm bei 130 °C, aufheizen auf 270 °C mit einer Heizrate von 5 °C min<sup>-1</sup>; 45 min isotherm bei 270 °C

### 2.1.2.6 Probenaufgabe: autosampler

### 2.1.2.7 split: 1 : 20

### 2.1.2.8 make-up Gas: 20 ml Ar/CH<sub>4</sub> (90/10)

### 2.1.2.9 Trägergas: Ar/CH<sub>4</sub> (90/10) (1 bar Vordruck)

Bemerkung: Die Bedingungen der gaschromatographischen Analyse 2.1.2 werden nur als Beispiel angeführt, sie müssen immer wieder, abhängig von der Säule, die in Betrieb ist, optimiert werden.

## 2.1.3 Auswertung

Die Auswertung erfolgt mit externem Standard. Es wurden folgende Einzelkomponenten analysiert:

PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180.

Bestimmungsgrenze: 0,01 µg/l pro Einzelkomponente.

## 2.2 Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Feststoffen

(z. B. Sedimenten)

### 2.2.1 Probenvorbereitung

Vor Durchführung der Untersuchung wird der Trockenrückstand der Probe nach [6] bestimmt.

#### 2.2.1.1 Extraktion

20 g der für die Bestimmung des Trockenrückstandes getrockneten Probe (im Trockenschrank bei 105 ± 2 °C über Nacht bzw. bis zur Gewichtskonstanz) werden im Soxhlet-Extraktor ca. 20 h mit Hexan extrahiert.

Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer vorsichtig auf 1 ml eingeengt.

#### 2.2.1.2 Clean-up: nach 2.1.1.2

### 2.2.2 GC-Analyse: nach 2.1.2

### 2.2.3 Auswertung: nach 2.1.3

Bestimmungsgrenze: 1 µg/kg TM pro Einzelsubstanz

### 2.3 Bestimmung von tetrachlorierten Diphenylmethanen (z. B. Ugilec 141 und BP-Olex SF-D 0207) in Wasser

2.3.1 Probenvorbereitung: siehe 2.1.1

2.3.2 GC-Analyse: siehe 2.1.2

2.3.3 Auswertung:

Weil die Isomere der TCDM-Gemische noch nicht einzeln erhältlich sind, ist eine Quantifizierung nur über den Vergleich einzelner ausgewählter Peaks des Handelsproduktes mit entsprechenden Peaks der Proben möglich. Dazu sollen für jede Säule solche Peaks ausgewählt werden, bei denen keine Überlagerung mit polychlorierten Biphenylen zu beobachten ist. Die Auswertung erfolgt durch Hochrechnung für jedes von 4 bis 5 gut trennbaren Isomeren und anschließende Mittelwertbildung.

Bestimmungsgrenze: 0,1 µg/l

### 2.4 Bestimmung von tetrachlorierten Diphenylmethanen

(z. B. Ugilec 141 und BP-Olex SF-D 0207) in Feststoffen (z. B. Sedimenten)

2.4.1 Probenvorbereitung: siehe 2.2.1

2.4.2 GC-Analyse: siehe 2.1.2

2.4.3 Auswertung: siehe 2.3.3

Bestimmungsgrenze: 10 µg/kg TM

### 2.5 Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und tetrachlorierten Diphenylmethanen in Fischen

Wegen der ähnlichen Eigenschaften von TCDM und polychlorierten Biphenylen konnte auf in der PCB-Analytik bewährte Verfahren zur Probenvorbereitung zurückgegriffen werden.

Das Muskelfleisch der Fische wurde einer Säulenextraktion nach [7] unterzogen. Ein Teil des Extraktes wurde zur Fettgehaltsbestimmung des Fischfleisches verwendet. Die Reinigung des Fettes erfolgte mittels Gel-Chromatographie nach [8]. Die Extrakte wurden mittels GC-MS wie folgt analysiert:

Gaschromatograph HP 5880, gekoppelt mit Massenspektrometer HP 5970

MS-Bedingungen: Selektive Ionen für TCDM: m/z = 283, 285, 322.

Dwell time: 100 ms

GC-Bedingungen: 25 m Fused-Silica-Kapillare, belegt mit Methy-Silicon mit 5 % Phenyl, chemisch gebunden

Säulenvordruck: 0,7 bar

### Probenaufgabe: Splitless

Temperaturprogramm: 1 min 50 °C, 25 °/min auf 160 °C, 5 °/min auf 240 °C

Da relativ starke Unterschiede zwischen dem ursprünglichen Peakmuster und dem in Fischen beobachtet werden, ist es notwendig, möglichst alle Peaks zur Quantifizierung heranzuziehen, um dem wahren Gehalt an Ugilec 141 möglichst nahe zu kommen. Es wird der Mittelwert aus den Einzelwerten gebildet.

## 3 PCB und Ugilec 141 in Zechenabwässern und im Gewässer

### 3.1 PCB und Ugilec 141 in Zechenabwässern

Es wurden die Grubenwässer und die Kohlewaschwässer von insgesamt 66 Schachtanlagen des Steinkohlebergbaus in NRW auf ihre Ugilec 141- und PCB-Gehalte untersucht.

Im Jahr 1986 wurden insgesamt vier Probenahmen im Rahmen der Eigenüberwachung und eine Probenahme im Rahmen der behördlichen Überwachung durchgeführt. Aus der Vielzahl der Meßergebnisse der behördlichen Überwachung, deren Ergebnisse mit denen der Eigenüberwachung korrelieren, lassen sich die in Tabelle 1 aufgeführten Konzentrationsbereiche für die PCB- und Ugilec 141-Gehalte ermitteln.

**Tabelle 1.** PCB- und Ugilec 141-Gehalte im Grubenwasser und im Kohlewaschwasser des Steinkohlebergbaus NRW.

µg/l	Grubenwasser	Kohlewaschwasser
PCB ( $\Sigma 6$ )	<0,01 – 5,4	<0,01 – 0,27
Ugilec 141	<0,1 – 65	<0,1 – 6,0

Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen:

a) Im Gruben- als auch im Kohlewaschwasser sind im Mittel höhere Ugilec 141-Gehalte vorhanden. (1986 war die Umstellung von PCB auf Ugilec 141 weitgehend vollzogen.)

b) Die Gehalte beider Substanzgruppen sind in der Regel in den Grubenwässern höher als in den Kohlewaschwässern.

Die z. T. beträchtlichen Konzentrationsunterschiede (z. B. Ugilec 141-Gehalte im Grubenwasser) scheinen mit dem Feststoffanteil der Proben zu korrelieren, d. h. je höher der Feststoffgehalt in den Proben, desto höher waren in der Regel auch die ermittelten Ugilec 141- und PCB-Gehalte. Hier zeigt sich die aus der Struktur beider Substanzgruppen ableitbare Tendenz zur Adsorption an Feststoffen. Dies zeigen auch die nachfolgend vorgestellten Daten.

### 3.2 PCB und Ugilec 141 im Gewässer

Am Beispiel der Lippe als Vorfluter für Einleitungen des Steinkohlebergbaus wird deutlich, daß PCB und Ugilec 141 im Wasser in kaum meßbaren Konzentrationen (<0,01 µg/l)

**Tabelle 2.** PCB- und Ugilec 141-Gehalte in Wasser und Sediment der Lippe (Meßkampagne vom Februar/April 1987).

Lippe km	22,1		84,9		103,9		134,9	
Substanz	Wasser ( $\mu\text{g/l}$ )	Sediment ( $\mu\text{g/kg TM}$ )	Wasser ( $\mu\text{g/l}$ )	Sediment ( $\mu\text{g/kg TM}$ )	Wasser ( $\mu\text{g/l}$ )	Sediment ( $\mu\text{g/kg TM}$ )	Wasser ( $\mu\text{g/l}$ )	Sediment ( $\mu\text{g/kg TM}$ )
PCB - 28	<0,01	260	<0,01	86	<0,01	96	<0,01	3,0
PCB - 52	<0,01	120	<0,01	46	<0,01	53	<0,01	1,8
PCB - 101	<0,01	85	<0,01	27	<0,01	36	<0,01	2,0
PCB - 153	<0,01	210	<0,01	46	<0,01	69	<0,01	11
PCB - 138	<0,01	80	<0,01	17	<0,01	23	<0,01	5,0
PCB - 180	<0,01	70	<0,01	12	<0,01	19	<0,01	4,0
PCB ( $\Sigma 6$ ) $\times$ 5	<0,01	4100	<0,01	1200	<0,01	1500	<0,01	130
Ugilec 141	<0,1	<10	<0,1	3500	<0,1	2800	<0,1	<10

vorkommen, jedoch im Sediment in deutlich erhöhten Konzentrationen vorliegen (s. Tabelle 2). Die Werte bei Lippe km 134,9 geben die Hintergrundbelastung des Wassers und des Sediments wieder.<sup>1)</sup>

Entsprechende Untersuchungen an Rhein, Rur und Ibbenbürener Aa erbrachten ähnliche Ergebnisse.

#### 4 PCB und Ugilec 141 in Fischen

Die Belastung der Lippe mit PCB und Ugilec 141 im Bereich der Zecheneinleitungen macht vor dem Hintergrund der geringen Wasserlöslichkeit der Substanzgruppen und ihrer guten Fettlöslichkeit eine Anreicherung der Stoffe in Wasserlebewesen wahrscheinlich.

Die Tabelle 3 zeigt ausgewählte Daten von Ugilec 141- und PCB-Gehalten in Fischen, die im März 1986 am gleichen Standort gefangen wurden. Die Angabe der „ $(\Sigma 6) \times 5$ “ für PCB erfolgte auch hier, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den Ugilec 141-Werten zu gewährleisten. Die Daten machen deutlich, daß überall dort, wo eine hohe Belastung mit PCB besteht (Rotauge, Zander), auch eine recht hohe Ugilec 141-Belastung vorliegt.

Umgekehrt wird bei einer relativ niedrigen PCB-Belastung (Karpfen) auch eine relativ niedrige Ugilec 141-Konzentration ermittelt.

Diese Daten zeigen, daß sowohl PCB als auch Ugilec 141 aufgrund ihrer guten Fettlöslichkeit bioakkumulierbar sind.

**Tabelle 3.** PCB- und Ugilec 141-Gehalte in Fischen aus der Lippe.

Fisch	Fettgehalt (%)	PCB (mg/kg)*						Ugilec 141 (mg/kg)*
		-28	-52	-101	-153	-138	-180	
Zander	3,7	1,33	3,27	2,45	0,70	0,64	0,22	43
Rotauge	1,1	0,12	0,52	0,33	0,08	0,07	0,02	5,7
Flußbarsch	0,7	0,05	0,23	0,21	0,07	0,06	0,02	3,2
Karpfen	0,7	0,03	0,05	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,5
								0,1

\* bezogen auf eßbaren Anteil

#### 5 Pyrolyse von Ugilec 141

Pyrolyseexperimente im Labormaßstab [9] unter Sauerstoffüberschub und Temperaturen von 450 °C, 600 °C bzw. 750 °C im geschlossenen System haben gezeigt, daß auch aus Ugilec 141 PCDF im mg/kg-Maßstab entstehen. Ferner wurden PCDD nachgewiesen, allerdings gegenüber den PCDF in deutlich geringeren Konzentrationen. Der Chlorierungsgrad der PCDD/PCDF lag in keinem Fall (Bestimmungsgrenzen: Mono- bis HeptaCDF: jeweils 1 mg/kg, Mono- bis HexaCDD: jeweils 1 mg/kg; OCDF: 5 bis 23 mg/kg,

<sup>1)</sup> Die Summe aus den Konzentrationen der sechs PCB multipliziert mit dem Faktor „5“ wurde nur angegeben, um einen besseren Vergleich mit den Ugilec 141-Konzentrationen zu ermöglichen.

1234678-HeptaCDD: 6 mg/kg; OCDD 8 mg/kg) über dem Chlorierungsgrad des Ausgangsstoffes.

Somit existieren auch beim Pyrolyseverhalten von Ugilec 141 Parallelen zum PCB, da aus PCB bei Pyrolyse ebenfalls die PCDF in höherer Ausbeute als die PCDD entstehen, wobei der Chlorierungsgrad der gebildeten PCDD und PCDF ebenfalls nicht den des Eduktes übersteigt [10].

## 6 Biotestergebnisse

Mit Ugilec 141 und Clophen A 30, dem PCB, das hauptsächlich im Bergbau eingesetzt wird, haben wir einige Biotests durchgeführt (s. Tabelle 4).

**Tabelle 4.** Vergleich der Biotestergebnisse von Clophen A 30 und Ugilec 141.

Biotest	Clophen A 30	Ugilec 141
Bakterientoxizität [11]	Kein Effekt	Kein Effekt
Algrentoxizität [12]	Hemmung der Zellvermehrung	Keine Hemmung
akute Fischtoxizität [13]	ohne Befund	ohne Befund
Daphnientoxizität [14]		
– (EC 100)	420 µg/l	520 µg/l
– (EC 50)	190 µg/l	180 µg/l
– (EC 0)	53 µg/l	60 µg/l
– Hemmung der Reproduktion [15, 16]	ab 5 µg/l	ab 5 µg/l

Anhand der Daten in Tabelle 4 läßt sich feststellen, daß sich Ugilec 141 und Clophen A 30 unter den Testbedingungen ähnlich verhalten.

Untersuchungen zur Abbaubarkeit und zur subakuten Fischtoxizität stehen noch aus. Bezuglich der chronischen Toxizität liegen nur lückenhafte Informationen vor. Möglicherweise ist die Metabolisierbarkeit des Ugilec 141 infolge der Methylengruppe zwischen den aromatischen Ringen besser, so daß die für die DNS-Intercalierung wichtige Coplanarität der aromatischen Ringe verloren geht und somit Ugilec 141 bezüglich der chronischen Toxizität positiver als PCB bewertet werden könnte.

## 7 Schlußfolgerung

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß trotz der sich für Ugilec 141 aus den Biotestergebnissen abzeichnenden leichten Verbesserung der Umweltverträglichkeit insgesamt ein den PCB vergleichbares Umweltverhalten gegeben ist. Daher ist Ugilec 141 kein geeigneter PCB-Ersatzstoff.

Aufgrund dieser Einschätzung strebt der Steinkohlebergbau in NRW einen vollständi-

gen Verzicht auf den Einsatz schwerentflammbarer, chlorierter Hydraulikflüssigkeiten an. Voraussichtlich bis zum Jahr 1990 soll auch der Einsatz von Ugilec 141 durch Verwendung halogenfreier Flüssigkeiten sowie durch Einsatz flüssigkeitsfreier Techniken abgeschlossen sein.

Über eine Verwendung von polychlorierten Diphenylmethanen in der Elektroindustrie liegen uns derzeit keine gesicherten Erkenntnisse vor.

## Literatur

- [ 1] Ersatzstoffe für in Kondensatoren, Transformatoren und als Hydraulikflüssigkeiten im Untertagebergbau verwendete polychlorierte Biphenyle, Texte 40/86, Hrsg: Umweltbundesamt Berlin, Berlin 1986.
- [ 2] Rauhut, A.: PCB-Problematik aus abfallwirtschaftlicher Sicht. Müll- und Abfallbeseitigung, Hrsg: Kumpf, W., Maas, K., Straub, H., Hösel, G., Schenkel, W., 8596, 63. Lieferung, 1982.  
Nach einer aktuellen Mitteilung des Landesoberbergamtes NW liegt der Verbrauch für das Jahr 1987 bei rd. 700 t.
- [ 3] Berger, N.: Technical performances of PCB and some substitutes for electrical applications. PCB-Seminar-Proceedings, Scheveningen, 28. – 30. September 1983, 192–204 (1983).
- [ 4] DIN 51 527, Teil 1 (Mai 1987), Abschnitt 9.1.2.1.
- [ 5] DIN 51 527, Teil 1 (Mai 1987), Abschnitt 9.1.2.2.
- [ 6] DIN 38 414, Teil 2 (November 1985).
- [ 7] Beck, H. u. Mathar, W.: Analysenverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCB-Einzelkomponenten in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsblatt 28, 1–12 (1985).
- [ 8] Specht, W. u. Tillkes, M.: Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. Fresenius Z. Anal. Chem. 301, 300–307 (1980).
- [ 9] Theisen, J. u. a.: Bestimmung von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDFs) und Dibeno(p)-dioxinen (PCDDs) in Pyrolysaten aus monomethyl-substituierten polychlorierten Diphenylmethanen (Me-PCDMs). VDI-Bericht 634, in Vorbereitung.
- [10] Buser, H. u. Rappe, C.: Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of individual PCB isomers. Chemosphere 3, 157–174 (1979).
- [11] Robra, K.-H.: Bewertung toxischer Inhaltsstoffe aus ihrer Inhibitorwirkung auf die Substratoxidation von Pseudomonas, Stamm Berlin, mit Hilfe polarographischer Sauerstoffmessungen. Wasser und Abwasser 117, 80–86 (1976).
- [12] DIN 38 412, Teil 9 (April 1986).
- [13] DIN 38 412, Teil 15 (Juni 1986).
- [14] DIN 38 412, Teil 11 (Oktober 1982).
- [15] Daphnia sp., Acute Immobil and Reproduction Test. OECD Guideline for Testing of Chemicals, 202 (1983).
- [16] Verlängerter Toxizitätstest bei Daphnia magna. Vorläufiger Verfahrensvorschlag des Umweltbundesamtes, Berlin (1984).