

**Screening, Identifizierung und quantitative Analytik  
organischer Substanzen in aquatischen Kompartimenten**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Nicolas Heinzl**  
aus Hamburg

Hamburg 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1998 bis Dezember 2005 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hühnerfuß

Tag der Disputation 09.02.2006

## **Danksagung**

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke, danke ich herzlich für die Aufnahme in seine „wissenschaftliche Familie“ und die mehrjährige verantwortungsvolle Betreuung.

Sehr herzlich möchte ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für das freundschaftliche Klima und die schönen gemeinsamen Stunden innerhalb und außerhalb der Arbeitszeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stephan Franke, der mich nicht nur mit außerordentlicher Geduld, großer Kompetenz und viel Engagement in das Gebiet der organischen Spurenanalytik eingewiesen hat, sondern auch die Durchsicht des Manuskripts übernommen hat und mir ein Vorbild für wissenschaftlichen Anspruch gewesen ist.

Großer Dank geht an Frau Gaby Graack, deren freundliche und ausgeglichene Art für das Gelingen dieser Arbeit genauso wichtig war, wie ihre tatkräftige und engagierte Mitarbeit.

Für die kollegiale Zusammenarbeit im Umweltlabor und die wertvollen Gespräche danke ich Dr. Christiane Meyer, Herrn Dipl.-Chem. Michael Specht und Herrn Dipl.-Chem. Arndt Josupeit.

Herzlich danken möchte ich dem ISIS-Projekt-Team, Angelika, Arne, Dirk, Hans-Heinrich, Ulrike und besonders Ninja und Scarlett für die sehr gute Zusammenarbeit.

Meinem Freund und Vorgänger im Umweltlabor Dr. Jan Schwarzbauer danke ich für die fachlichen und motivierenden Gespräche auf den verschiedenen Berghütten der Alpen und Prof. Dr. Wolfgang Pfau für seine Englischkenntnisse. Den weiteren Mitgliedern der Bergtour- und „Berber-Crew“ danke ich für die sportliche Ablenkung. Für die vielen gemeinsamen Stunden in allen Lebenslagen danke ich Thorsten und Christian.

Der größte Dank gilt schließlich meinen Eltern und Schwestern, ohne die diese Arbeit nicht existieren würde. Meiner Mutter und Angelika danke ich besonders für den Erhalt meines leiblichen Wohls und meines Selbstbewusstseins bei gemeinsamen „Runden“.

*Das schönste Glück des denkenden Menschen ist,  
das Erforschliche erforscht zu haben und das  
Unerforschliche ruhig zu verehren.*

Johann Wolfgang von Goethe

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	1
<b>2. Themenstellung</b>	4
<b>3. Analytische Methodik</b>	6
3.1 Probenaufarbeitung von Sedimenten	7
3.1.1 Extraktion	7
3.1.2 Fraktionierung	10
3.1.3 Derivatisierung	12
3.2 Probenaufarbeitung von Grund- und Oberflächenwasser	13
3.3 Instrumentelle Analytik	15
3.4 Qualitative Analytik und Strukturaufklärung	15
3.5 Quantitative Analytik	17
<b>4. Strukturaufklärung und Identifizierung ausgewählter organischer Sediment- und Wasserinhaltsstoffe</b>	
4.1 Synthese von 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(methylen) bicyclo[2.2.1]hept-2-en	19
4.2 Synthese von 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan	21
4.3 Synthese von Dibromindolen	23
<b>5. Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen der Oder und ihrer Nebenflüsse</b>	
5.1 Charakteristik des Einzugsgebietes	26
5.2 Allgemeine Belastungssituation der Oder	28
5.3 Untersuchungsgebiet und –zeitraum	31
5.4 Screening organischer Substanzen im Odersystem	34
5.4.1 Sedimentinhaltsstoffe der Oder	35
5.4.2 Vergleich von Flusssedimenten und ausgetragenem Material	70

<b>6. Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen der Unteren Mulde</b>	
6.1. Charakteristik des Einzugsgebietes	75
6.2. Allgemeine Belastungssituation der Mulde	76
6.3. Untersuchungsgebiet und –zeitraum	78
6.4. Screening organischer Substanzen des unteren Muldesystems	81
6.4.1 Sedimentinhaltsstoffe	81
6.4.2 Inhaltsstoffe des Oberflächenwassers	92
6.4.3 Inhaltsstoffe des Grundwassers	105
<b>7. Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Sediment-Untersuchungen der Nord- und Ostsee (ISIS-Projekt)</b>	
7.1. Charakteristik des Einzugsgebietes	132
7.2. Allgemeine Belastungssituation von Nord- und Ostsee	133
7.3. Untersuchungsgebiet und –zeitraum	134
7.4. Screening der organischen Substanzen von Nord- und Ostsee	136
7.4.1 Biologische Testsysteme und Ergebnisse	136
7.4.2 Ergebnisse der Untersuchung von Rohextrakten	137
7.4.3 Ergebnisse der Untersuchung von GPC-Fractionen	138
7.4.4 Ergebnisse der Untersuchungen von HPLC-Fractionen	139
7.4.3 Ergebnisse der Unterfraktionierung	146
<b>8. Zusammenfassung</b>	156
<b>9. Summary</b>	163
<b>10. Experimenteller Teil</b>	
10.1 Reinigung von Glasgeräten und Lösungsmitteln	166
10.2 Probenaufarbeitung von Sedimenten	166
10.2.1 Extraktion	166
10.2.2 Fraktionierung	167
10.2.1 Derivatisierung	168

10.3	Probenaufarbeitung von Grund- und Oberflächenwasser	169
10.4	Instrumentelle Analytik	170
10.4.1	Gaschromatographie	170
10.4.2	Massenspektrometrie	171
10.5	Synthese und Charakterisierung von Referenzverbindungen	173
10.5.1	Synthese von 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(methylen)- bicyclo[2.2.1]-2-hepten (Endosulfan-Metabolit)	173
10.5.2	Synthese von Dibromindolen	174
10.5.3	5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan	176
<b>11.</b>	<b>Literaturhinweise</b>	<b>177</b>
<b>12.</b>	<b>Sicherheitshinweise</b>	<b>185</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AHTN	7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin
amu	atomic mass units
AOS	Adsorbierbare Organische Schwefelverbindungen
AOX	Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen
BPE	Bis(propyl)ether
BPI	base peak intensity
BSB	biologischer Sauerstoffbedarf
calc.	berechnet
CI <sup>+</sup>	Chemische Ionisation
COSY	correlation spectroscopy
DDD	2,2-Bis(chlorphenyl)-1,1-dichlorethan
DDE	2,2-Bis(chlorphenyl)-1,1-dichlorethen
DDT	2,2-Bis(chlorphenyl)-1,1,1-trichlorethan
DEHP	Bis-(2-ethylhexyl)phthalat
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EI <sup>+</sup>	Elektronenstoßionisation
EPA	Environmental Protection Agency (Amerikanische Umweltschutzbehörde)
eV	Elektronenvolt
FG	Feuchthgewicht
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie oder Gaschromatograph
GC/MS	Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer
gef.	gefunden
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HELCOM	Helsinki Commission
HHCB	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-[g]-2-benzopyran
I.O.P.	Internationales Oder-Projekt
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSO	Internationale Kommission zum Schutz der Oder
I.S.	Interner Standard
K <sub>ow</sub>	Octanol/Wasser-Koeffizient
LLE	liquid/liquid-extraction (Flüssig/Flüssig-Extraktion)
M <sup>+</sup>	Molekülion
MS	Massenspektrometrie oder Massenspektrometer
m/z	Masse/Ladung
2-MTB	2-Methylbenzothiazol
NMR	nuclear magnetic resonance
OSPAR	Oslo-Paris-Commission
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon
PCB	polychlorierte Biphenyle

PVC	Polyvinylchlorid
Rel. Int.	Relative Intensität
RP	reversed phase
RT	Retentionszeit
SIR	single ion recording
SPE	solid phase extraction (Festphasenextraktion)
Tab.	Tabelle
TBT	Tributylzinn
TeBT	Tetrabutylzinn
TEW	Tausend Einwohner
TIE-Verfahren	Toxicity Identification Evaluation
TMDD	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol
TOC	total organic carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff)
TXIB	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat
U/min	Umdrehungen pro Minute

## 1. Einleitung

Die rapide Entwicklung der industriellen Produktion in den letzten 150 Jahren hat zu einer großen Anzahl synthetischer Substanzen geführt, die auf verschiedenen Wegen in die aquatischen Ökosysteme gelangen. Neben der direkten Emission aus Produktionsanlagen gibt es verschiedene indirekte Eintragungspfade wie die atmosphärische Deposition, unzureichend geklärte kommunale Abwässer und die Nutzung des Gewässers als Transportweg. Organische Schadstoffe gehören zu den Belastungsfaktoren, die oftmals persistent und toxisch sind, sich in Gewässern, Sedimenten und Pflanzen akkumulieren und dadurch in die Nahrungskette gelangen können. Die Bandbreite der Substanzen ist dabei nicht nur auf die Vielzahl der kommerziellen Industrieerzeugnisse beschränkt, die bei Produktion, Verarbeitung, Anwendung und Entsorgung freigesetzt werden können, sondern umfasst auch die Neben- und Abfallprodukte und die aus diesen Stoffen entstehenden Metabolite. Darüber hinaus gelangen als biogener Eintrag durch die Stoffwechselaktivität von Organismen viele niedermolekulare organische Verbindungen in die aquatischen Kompartimente, so dass ein überaus komplexes Gemisch entsteht.

Die immense Anzahl anthropogener organischer Substanzen und Syntheseprodukte stehen einer geringen Zahl von Verbindungen gegenüber, deren (öko)toxikologische Daten – meist lediglich für ausgewählte Organismen – verfügbar sind. Dies legt die Vermutung nahe, dass es weitere bereits in die Umwelt emittierte Verbindungen gibt, deren Relevanz bisher nicht erkannt wurde. Dieser Umstand bildet den Kernpunkt der aktuellen Debatte in der Chemikalienpolitik, die über die Neuordnung der Registrierung, Bewertung und Zulassung chemischer Stoffe auf EU-Ebene entscheidet [1], um das Vorsorgeprinzip stärker in den Vordergrund zu stellen und damit einer weiteren Belastung der Umwelt vorzubeugen.

Sedimente sind ein bedeutsamer Teil eines aquatischen Systems und sind deshalb für die Charakterisierung und Bewertung von Belastungen durch organische Verbindungen, insbesondere anthropogener Quellen oder solche von toxikologischer Relevanz, unerlässlich. Lipophile Verbindungen zeigen eine hohe Adsorption an partikuläres Material, jedoch sind sie dort nicht endgültig der liquiden Phase entzogen, sondern können bei Veränderung der hydrodynamischen Bedingungen wieder remobilisiert werden. Damit bilden Sedimente prinzipiell Schadstoffsenken im aquatischen System; die Entwicklung zu späteren Schadstoffemittenten ist aber nicht ausgeschlossen [2]. Dies gilt insbesondere für

Ablagerungen, die nicht subaquatisch im meist anoxischen Milieu verbleiben, sondern z.B. durch Transport bei Überflutungen die Grundlage terrestrischer Böden bilden und dort in aerobem Milieu durch biologische Stoffwechselprozesse wieder mobilisiert werden können.

Sedimente stellen aufgrund ihrer variablen physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften eine sehr heterogene Matrix dar. Sie bestehen aus partikulärem anorganischen und organischen Material, welches sich vereinfacht in drei Hauptkomponenten einteilen lässt. Das Porenwasser nimmt mit 50-80 % das größte Volumen bei Oberflächensedimenten ein. Im Porenraum stehen die Mineralpartikel mit der Porenlösung durch Sorptions- und Lösungsvorgänge im Gleichgewicht, welches somit die Konzentrationen organischer Substrate maßgeblich steuert. Der anorganische Teil liegt bei etwa 30 % und resultiert aus der Erosion von terrestrischem Material. Klassifiziert wird der mineralische Anteil meistens durch die Korngrößenverteilung, die zu den Unterscheidungen zwischen Kies (63-2 mm Partikeldurchmesser), Sand (2-0,063 mm), Schluff (63-2  $\mu\text{m}$ ) und Ton (<2  $\mu\text{m}$ ) führen [3]. Die Partikelgrößen spielen neben dem Gehalt an organischem Kohlenstoff für die Sorptions- und Verteilungsprozesse eine wichtige Rolle. Die Anreicherung richtet sich dabei nach der vorhandenen Oberfläche, die bei abnehmender Partikelgröße zunimmt. Den kleinsten Anteil im Sediment (0,2-20 %) hat das organisch partikuläre Material, dessen Hauptbestandteile Biopolymere, Huminstoffe, Terpenoide, Fettsäuren und deren Ester, sowie natürliche Stoffwechselprodukte und Pigmente (Chlorophyllderivate, Carotinoide, Steroide) sind.

Insgesamt laufen die meisten Abbaureaktionen von organischen Substanzen durch Mikroorganismen in den ersten Zentimetern der oberen Sedimentschicht ab. Verantwortlich für die biochemische Degradation sind in den meist anaeroben Milieus hauptsächlich Bakterien. Alle Umwandlungen in diesem Bereich bei den Bedingungen von niedrigem Druck und Temperatur werden unter dem Begriff Diagenese zusammengefasst. Mit zunehmender Tiefe wächst der Nährstoffmangel, und der Porenraum verringert sich durch die Verdichtung des Sediments, wodurch sich die Bedingungen für Bakterien verschlechtern und die Abbaugeschwindigkeit langsamer wird. In den tieferen Schichten setzt bei höheren Drücken und Temperaturen die Inkohlung des organischen Materials ein, der sogenannten Catagenese, deren langsame chemische Reaktionen wie Aromatisierung oder Dehydrierung thermodynamisch stabile Produkte erzeugen. Die in den Oberflächensedimenten gefundenen Catageneseprodukte sind jedoch meist das Resultat eines

anthropogenen Eintrags durch petrogene Stoffe und die große Anzahl von synthetisch erzeugten Substanzen aus industriellen und kommunalen Quellen.

Bei gleichmäßiger Ablagerung von partikulärem Material kann über das Maß der Sedimenttiefe eine Korrelation zur Depositionszeit hergestellt werden. Sofern keine Durchmischung über Bioturbationsprozesse oder Strömungen und Aufschwemmungen vorliegen, kann mit Bohrkernen eine Analyse über weite Zeitabschnitte erfolgen. Aber auch die in dieser Arbeit ausschließlich untersuchten Oberflächensedimente (max. 10 cm) zeigen im Gegensatz zur dynamischen und variablen Konzentrationsentwicklung der Wassersäule einen integrativen Verlauf über Monate und Jahre.

Zur Charakterisierung der Belastungssituation aquatischer Systeme werden für eine grobe Übersicht häufig chemische Kollektivparameter wie Totaler Organischer Kohlenstoffgehalt (TOC), Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen (AOX), Adsorbierbare Organische Schwefelverbindungen (AOS) oder der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ermittelt. Schwankungen in der Zusammensetzung ergeben sich vor allem aus dem Anteil gewerblichen Abwassers, das sich in seiner Zusammensetzung erheblich von kommunalen Einleitungen unterscheidet [4]. Ein differenziertes Bild organischer Kontaminationen erhält man durch die Methoden der Einzelstoffanalytik. Aufgrund der hochkomplexen Stoffzusammensetzungen in realen Umweltproben, sind die analytischen Untersuchungen in der Regel auf vorgewählte Substanzen oder Substanzgruppen fokussiert, von denen man einen wesentlichen Anteil an der Belastung annimmt. Diese Auswahl wird meist aufgrund von Problemstoffverzeichnissen wie zum Beispiel der Liste prioritärer Schadstoffe der EG Wasserrahmen-Richtlinie getroffen. Nicht erfasst werden auf diese Weise neue industrielle Syntheseprodukte und deren Neben- und Abbauprodukte. Für eine möglichst vollständige Dokumentation des Kontaminationszustandes ist aber eine umfangreiche Bestandsaufnahme der organischen Inhaltsstoffe notwendig. Diese zeit- und arbeitsintensive Methode hat den Vorteil, dass nur so gebiets- und quellenspezifische Substanzen und Substanzmuster neben omnipräsenten Verbindungen zugeordnet werden können und diese nach Untersuchungen zur toxikologischen Relevanz gegebenenfalls in neue übergeordnete Schadstoffkataster Einzug erhalten bzw. als Leitsubstanzen für bestimmte Quellen in zukünftigen Untersuchungen dienen.

## 2. Themenstellung

Erstellt wurde diese Arbeit im Rahmen von drei Forschungsprojekten, die alle vom Bundesministerium für Bildung und Forschung unterstützt wurden.

Im International Odra Projekt (IOP) waren 11 polnische und deutsche Universitäten und Institutionen beteiligt zur allgemeinen Ermittlung der Schadstoffsituation entlang der Oder und seiner wichtigsten Zuflüsse. Die Aufgabe des Instituts für Organische Chemie der Universität Hamburg bestand hauptsächlich im Non-Target-Screening von Oberflächenwässern [5] und Sedimenten, wobei diese Dissertation sich der Analytik von Odersedimenten widmet.

Im ISIS-Projekt (Identifizierung sedimentgebundener Schadstoffe – Toxizitätsgeleitete Analytik) waren sechs biologisch und chemisch arbeitende Forschungsgruppen von drei Hamburger Institutionen beteiligt (Universität Hamburg, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie und die Bundesforschungsanstalt für Fischerei). Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen standen marine Sedimente aus Nord- und Ostsee, die sich im Vergleich mit Sedimenten der großen Zuflüsse von Nord- und Ostsee im allgemeinen durch eine geringere Belastung auszeichnen. Für die Kombination von chemischen und biologischen Verfahren wurde die sogenannte biotestgeleitete chemische Analytik angewendet, die auf dem TIE-Verfahren (Toxicity Identification Evaluation) beruht [6,7]. Hierbei werden chemische Fraktionierungsverfahren mit toxikologischen Tests so kombiniert, dass die biologischen Ergebnisse der Einzelfraktionen den Verlauf der weiteren Analyse bestimmen und die Identifizierung der toxikologisch relevantesten Verbindungen möglich wird.

Im dritten Forschungsvorhaben waren 31 verschiedene Gruppen von Institutionen, Behörden und Firmen an dem Ad-hoc Verbundprojekt „Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002“ beteiligt. Die eigene Aufgabe betraf die Analytik von organischen Schadstoffen in Wasser, Grundwasser und Sediment im Gebiet der unteren Mulde.

Die organischen Inhaltsstoffe von Wasserproben und in noch stärkerem Maße von Sedimentproben bilden ein überaus komplexes Substanzgemisch biogener, geogener und anthropogener Herkunft. Die Haupteintragspfade von anthropogenen Substanzen in limnische und fluvatile Kompartimente sind: Einleitungen von

gewerblichen und kommunalen Abwässern, Schifffahrtsbetrieb sowie Abfluss von landwirtschaftlich und urban genutzten Flächen. Für marine Proben gelten diese Pfade sowohl direkt als auch indirekt über die Einmündungen von Flüssen; hinzu kommt ein merklicher Eintrag von atmosphärischer Deposition, der insbesondere bei küstenfernen Standorten eine Rolle spielt. Grundwasser wird im allgemeinen durch die Infiltration von Oberflächengewässern gespeist. Im hier relevanten Fall der unteren Mulde haben sich in den letzten Jahren die regionalen hydrogeologischen Verhältnisse deutlich verändert, so dass stark kontaminiertes Grundwasser zur Belastung der Oberflächengewässer von Mulde und Spittelwasser beiträgt.

Das Erfassen von bekannten Verbindungen, deren Auftreten in aquatischen Kompartimenten bekannt und durch Internationale Kommissionen wie HELCOM, OSPAR, IKSO und IKSE in Monitoring-Programmen dokumentiert werden, kann nur ein Teil der umweltanalytischen Beschreibung sein. Schwerpunkt dieser Dissertation war es, eine möglichst detaillierte und umfassende Übersicht über die lipophilen organischen Inhaltsstoffe der untersuchten Proben zu erarbeiten. Die dafür verwendete Kombination von Kapillargaschromatographie und Massenspektrometrie ist eine leistungsfähige analytische Methodik, die eine Auftrennung eines breiten Substanzspektrums mit einer Detektion von hoher Empfindlichkeit gewährleistet. Durch die Identifizierung der einzelnen Komponenten und Substanzmuster können gebietspezifische Kontaminationen von ubiquitären Belastungen abgegrenzt, Quellen und Eintragungspfade ermittelt und somit Kenntnisse geliefert werden, die für eventuelle Sanierungskonzepte unerlässlich sind.

Besonderes Augenmerk wurde auf die Strukturaufklärung und Identifizierung von Substanzen gelegt, die bisher kaum Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen waren bzw. im Kontext der Umweltanalytik bislang unbekannt waren, da sich diese Substanzen oft durch ein quellentypisches Auftreten auszeichnen und somit als Leitsubstanzen für künftige Untersuchungen dienen können.

### 3. Analytische Methodik

Aussagen und Ergebnisse von Untersuchungen organischer Substanzen in Umweltproben beschränken sich häufig auf bestimmte Substanzklassen oder Einzelverbindungen, die auf der Basis bestehender Schadstoffverzeichnisse ausgewählt wurden. Ziele solcher Untersuchungen sind eine maximale Nachweisempfindlichkeit bzw. eine Optimierung der Bestimmungsgrenze für die betrachteten Analyten. Um diese Ziele zu erreichen werden nach validierten Methoden Trenn-, Reinigungs- und Derivatisierungsschritte durchgeführt, die zur Folge haben, dass weitere Substanzen die nicht im Fokus dieser Methoden stehen, oftmals einer Diskriminierung unterliegen, sodass Informationen über die untersuchte Probe verloren gehen.

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es, eine Beschreibung der Belastungssituation mit organischen Verbindungen in den jeweiligen Kompartimenten zu erstellen. Für die Non Target Analytik, die darauf abzielt, eine möglichst breite Palette organischer Substanzen zu erfassen, ohne ein vorheriges Wissen über die Analyten in der Probe zu haben, benötigt man analytische Methoden, die sowohl bei der Probenaufarbeitung als auch bei der instrumentellen Messung möglichst wenig Substanzklassen diskriminieren und für alle detektierten Verbindungen einen möglichst hohen Informationsgehalt liefern.

Eine vollständige analytische Non Target Methode zur Identifizierung unbekannter Substanzen umfasst folgende für die zuverlässige Identifizierung originärer Probenkomponenten gleichermassen wesentliche Schritte:

- (1) Kontaminationsfreie Probenahme.
- (2) Matrixabtrennung und Anreicherung organischer Substanzen durch unselektive Extraktion mit mehreren Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Um dabei Anreicherungen von Lösungsmittelverunreinigungen zu vermeiden, müssen Extraktionsmittel von hoher, durch Laborkontrollen bestätigter Reinheit, verwendet werden. Multiple Extraktionen und/oder ein Zusatz interner Standards dient der Überwachung der Effizienz der Extraktion.
- (3) Trennung des isolierten Substanzgemischs durch chromatographische Verfahren. Rohextrakte von Wasserproben sind häufig bereits für gaschro-

matographische Untersuchungen geeignet. Sedimentextrakte sind dafür in der Regel zu komplex und erfordern zuvor eine flüssigchromatographische Fraktionierung.

- (4) Analyse der Extrakte und Fraktionen durch GC und GC/MS. Ein Zusatz weiterer isotope markierter Standardsubstanzen dient der internen Instrumentenkontrolle und liefert den Bezug für Kalibrierungen mit internem Standard.
- (5) Prüfung der Analysendaten (gaschromatographische Retentionszeiten, Massenspektren, relative Mengenanteile) auf Konsistenz durch Vergleich mit Parallelproben, Lösungsmittelkontrollen und Verfahrens-Blanks.
- (6) Identifizierung/Zuordnung der analysierten bekannten Substanzen durch Vergleiche mit Massenspektrendatenbanken und Retentionsindex-Sammlungen oder durch Messung authentischer Referenzsubstanzen.
- (7) Vertiefte Auswertung der Massenspektren unbekannter Substanzen, Erarbeitung von Strukturvorschlägen. Suche in chemischen Datenbanken nach identischen oder ähnlichen Substanzen. Strukturbeweis durch Synthese oder authentische Vergleichssubstanz aus anderer Quelle.

Obwohl dieser Ansatz viele Informationen über ein breites Substanzspektrum liefert, ergeben sich aufgrund der methodischen Randbedingungen dennoch Einschränkungen. Stark polare und sehr leicht flüchtige Substanzen oder Verbindungen mit starken Wechselwirkungen zur Matrix (bound residues) sind nur unzureichend zu extrahieren. Außerdem müssen die Substanzen den Anforderungen der Gaschromatographie genügen, weshalb im wesentlichen nur thermostabile Verbindungen bis zu einem Molekulargewicht von ca. 500 amu erfasst werden.

## **3.1 Probenaufarbeitung von Sedimenten**

### **3.1.1 Extraktion**

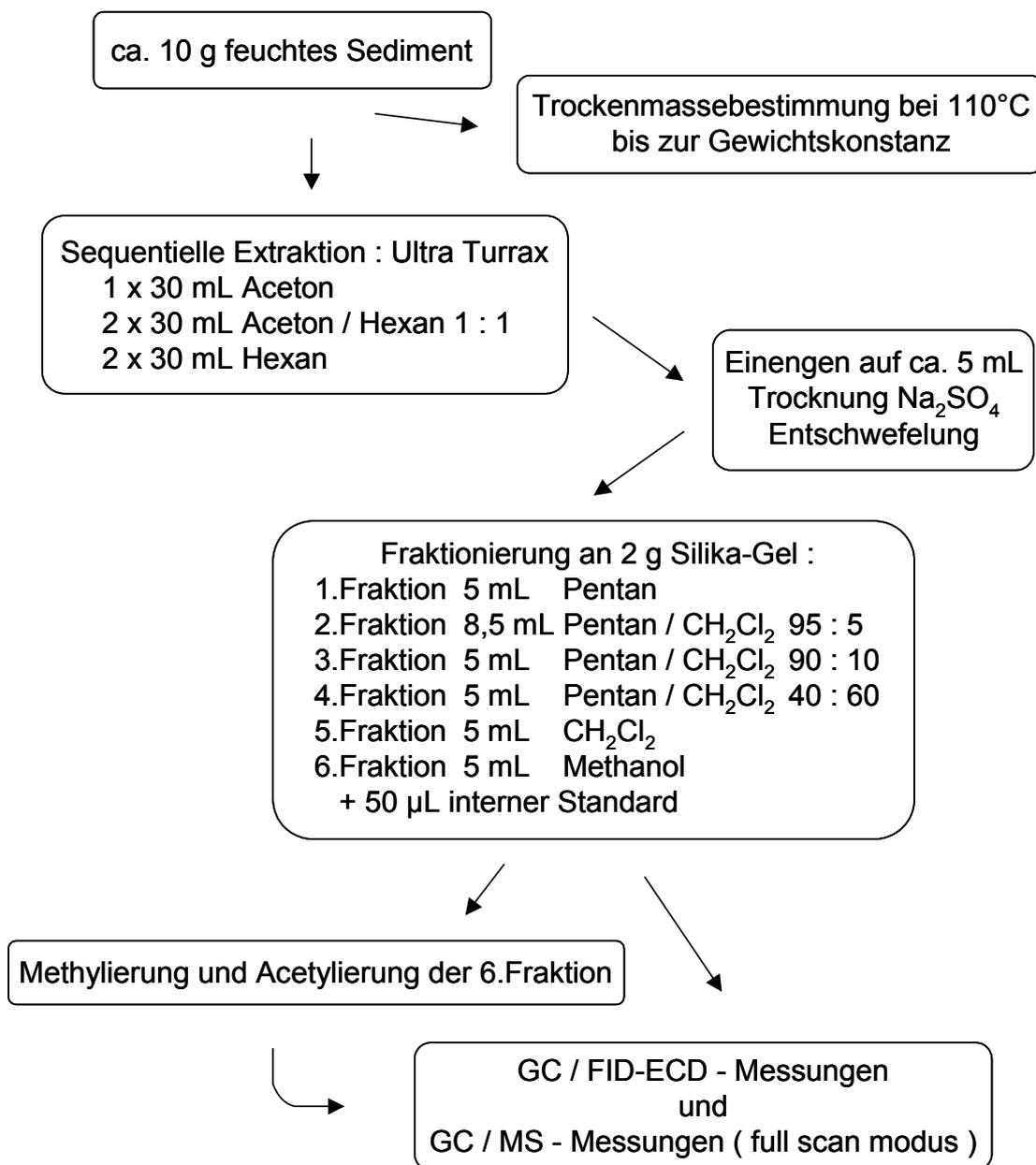
Für die Extraktion mittelflüchtiger, organischer Substanzen aus einer festen Probenmatrix finden sich mittlerweile in Standardwerken Methoden [8]. Die meisten dieser Methoden beruhen auf Flüssigextraktionen, die eine hohe Anreicherungs-effizienz, einfache Handhabung und geringe apparative Anforderungen auszeichnen. Der hohe Feuchtigkeitsgehalt von Sedimenten stellt das erste Problem bei der

Extraktion dar, denn bei Verwendung unpolarer Lösungsmittel ist keine zufriedenstellende Anreicherung der Zielverbindungen zu erreichen. Oftmals wird deshalb eine Gefriertrocknung mit anschließender Homogenisierung vor der Extraktion durchgeführt, um eine maximale Extraktionsausbeute zu erreichen. Nachteil dieser Methode ist der potentielle Verlust von leichtflüchtigen Verbindungen und die Diskriminierung von Substanzen mit hydrophileren Eigenschaften. Eine weitverbreitete Methode ist die Soxhlet-Extraktion, bei der das feuchte Sediment mit unpolaren und polaren Lösungsmitteln extrahiert wird. Nachteil dieser Methode ist wiederum der Verlust von leichtflüchtigen Verbindungen und zusätzlich die thermische Belastung, die zu ungewollten Umsetzungen von extrahierten Substanzen führen kann.

Eine Alternative bietet die in dieser Arbeit verwendete sequentielle Kaltextraktion unter Verwendung eines hochoberflächigen Dispergiergerätes (Ultra-Turrax), bei der mit verschiedenen Aceton/Hexan-Gemischen auch Verbindungen mit einem  $\log K_{OW}$ -Wert von 1 noch erfasst wurden. Wie in dem Schema der Abb. 3.1 (s.a. Kap.9.2) verfolgt werden kann, wird das Aceton des vereinigten organischen Extrakts bei 250 mbar am Rotationsverdampfer vorsichtig abdestilliert und die sich aufgrund der Nichtmischbarkeit mit Hexan bildende wässrige Phase in mehreren Stufen im Scheidetrichter abgetrennt. Nach vollständiger Abtrennung des Acetons wird das Vakuum auf 200 mbar reduziert und der Extrakt auf ca. 5 ml eingedampft. Dabei wird ohne Thermostatisierung gearbeitet, damit durch die entstehende Verdampfungskälte der Extrakt gekühlt wird und so wenig wie möglich an leichtflüchtigen Substanzen verloren geht. Der gelöste Rest Wasser wird durch Trocknung über eine mit wasserfreiem Natriumsulfat befüllte Pasteurpipette entfernt. Aufgrund der hohen mitextrahierten Anteile von Schwefel, der zumeist in den Ringmodifikationen S<sub>6</sub>, S<sub>7</sub> und S<sub>8</sub> vorliegt und bei den Messungen durch Überlagerungen in Gaschromatogrammen und Massenspektren erhebliche Störungen verursacht, erfolgt eine Schwefelabtrennung mit aktiviertem Kupferpulver, so dass der Schwefel als unlösliches Kupfersulfid entfernt wird.

Um einen Überblick der Effizienz der Extraktion zu erhalten, wurde während des ISIS-Projektes ein Methodenvergleich zwischen Soxhlet-Extraktionen mit feuchtem und luftgetrocknetem Sediment sowie der Ultra-Turrax-Methode durchgeführt.

Eine qualitative Analyse der Inhaltsstoffe zeigte nahezu keine Unterschiede bei den verschiedenen Extraktionen, aber es zeigte sich, dass bei Kaltextraktion deutlich weniger Lösungsmittelartefakte auftraten als bei thermischen Aufarbeitungen. Die höhere Ausbeute der Inhaltsstoffe bei Kaltextraktion wurde durch die Messung des extrahierten organischen Kohlenstoffs bestätigt, wobei die Extraktion des trockenen Sediments nur 71% und die Soxhlet-Extraktion mit feuchtem Sediment nur 58% des Anteils der Ultra-Turrax-Methode aufwies. Dieses Ergebnis fällt deutlich positiver aus gegenüber anderen Vergleichen [9,10], die von geringeren Vorteilen der Ultra-Turrax Methode berichten, und ist im Rahmen der vorhandenen Laborumstände eine Bestätigung der verwendeten Methode.



**Abb. 3.1** Schematische Darstellung der angewendeten Sediment-Extraktionsprozedur

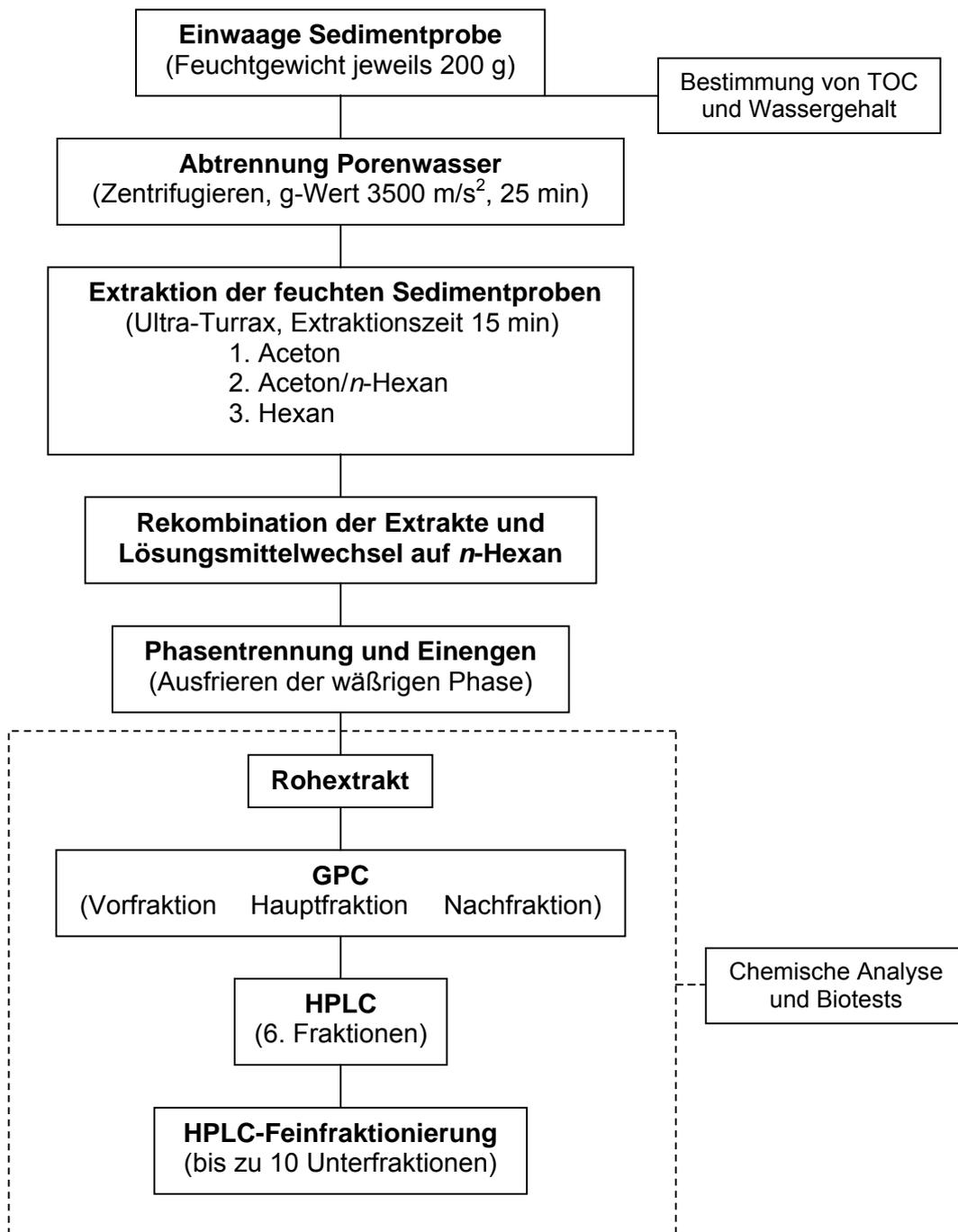
Die Probenahme von Sedimenten der Mulde lag vollständig in eigener Hand, so dass eine weitere Variante der Extraktionsmethode durchgeführt werden konnte, indem bereits vor Ort das zu extrahierende Sediment exakt eingewogen und mit einem Aceton/*n*-Hexan-Gemisch (v/v 1:9) versetzt wurde. Dies diente zur Verhinderung von möglichen Veränderungen durch Mikroorganismen bis zur endgültigen Aufarbeitung. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer leicht erhöhten Extraktionsausbeute durch die lange Einwirkungszeit, dieser Effekt wurde jedoch bei einer Vergleichsprobe nicht quantifiziert.

### **3.1.2. Fraktionierung**

Eine effektive Aufreinigung des gewonnenen organischen Extraktes ist Voraussetzung für die Detektion von organischen Spurenkomponenten, die in Sedimenten, Böden und ähnlichen Matrices lediglich im Bereich von einigen hundert ng/kg auftreten und von den meist biogenen Hauptkomponenten mit mehreren mg/kg überlagert werden. Diese Spurenstoffe sind trotz ihrer vergleichsweise geringen Konzentration von besonderem Interesse, da sie aufgrund ihrer Persistenz bzw. ihren toxikologischen Eigenschaften oft die Einschätzung über den Belastungsgrad bestimmen. Ohne eine weitere Anreicherung wären diese Verbindungen auch durch das empfindliche Meßsystem der GC/MS nicht zu erfassen, deshalb werden für die Auftrennung der Rohextrakte weitere Reinigungsschritte eingeführt. Die wichtigsten zur Anwendung kommenden flüssigchromatographischen Trennverfahren sind die High Performance Liquid Chromatography (HPLC) und die seit langem bekannte Trennung über Kieselgel- oder Aluminiumoxidphasen bei Normaldruck. Ein weiteres Verfahren zur Auftrennung ist die Gelpermeationschromatographie (GPC), die im Gegensatz zu den erstgenannten nicht auf der Trennung nach Polaritäten basiert, sondern auf einem Größenausschlussprinzip, bei dem die kleineren Moleküle aufgrund der Diffusion in die Poren einen größeren Weg zurücklegen und somit später eluieren als die größeren.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden die Sedimente aus der Oder und Mulde nach dem Schema in Abb. 3.1 über 2g Silikagelphasen mit sehr enger Korngrößenverteilung flüssigchromatographisch fraktioniert. Diese manuelle Methode führte bei einem geringen Laufmitteleinsatz zu reproduzierbaren Ergebnissen mit einer hohen Trennschärfe und einer überschaubaren Anzahl an Fraktionen. Die Sedimentproben aus

Nord- und Ostsee, die während des ISIS-Projektes untersucht wurden und deren Aufarbeitung in der Hand anderer Teilprojekte lag, wurden aufgrund der hohen Probenvolumina (jeweils 200 g) und dem Bestreben einer maximalen Reproduzierbarkeit einer angepassten Methode unterzogen, die in Abb. 3.2 skizziert ist. Der Hauptunterschied zur sonst verwendeten Aufarbeitungsprozedur lag in dem zusätzlichen Aufreinigungsschritt der GPC, die eine Abtrennung von Makromolekülen wie Huminstoffen und großen Steroiden in die Vorfraktion und die Abtrennung von Schwefel in die Nachfraktion zur Folge hatte.



**Abb. 3.2** Aufarbeitungsschema der Sedimentproben des ISIS-Projektes

Wegen der verwendeten Laufmittel-Mischung von Cyclohexan/Ethylacetat im Verhältnis 1 : 1 spielte bei der Elutionsreihenfolge neben der Molekülgröße auch die Polarität der Substanzen eine Rolle, so dass einige höherkondensierte PAH erst in der Nachfraktion eluierten. Um diese Zielanalyten nicht zu verlieren, wurde die Nachfraktion analog zur Standardmethode einem selektiven clean-up mit aktiviertem Kupferpulver unterzogen und vor der HPLC-Fraktionierung wieder mit der Hauptfraktion vereinigt. Die weitere Fraktionierung erfolgte mittels HPLC über eine mit Cyanopropyl-Einheiten modifizierte Kieselgelphase, die mit den Laufmitteln *n*-Hexan über Dichlormethan bis Methanol sechs Fraktionen steigender Polarität lieferte. Die Chromatographie über diese Normalphase entsprach im Allgemeinen der Trennung über Kieselgel bei Normaldruck, wobei die Aufteilung von Gruppen wie etwa den PAH bei gleicher Trennschärfe beim Normaldruckverfahren bezüglich einzelner Verbindungen einen weiteren Bereich über mehrere Fraktionen aufwies. Einige ausgewählte Fraktionen, die eine hohe Relevanz in der Biotestbatterie ergeben hatten, wurden ein weiteres Mal unterfraktioniert. Dazu wurde der Lösungsmittelgradient beibehalten, aber die Fraktionsgröße so verändert, dass 6-10 Unterfraktionen daraus resultierten.

### **3.1.3 Derivatisierung**

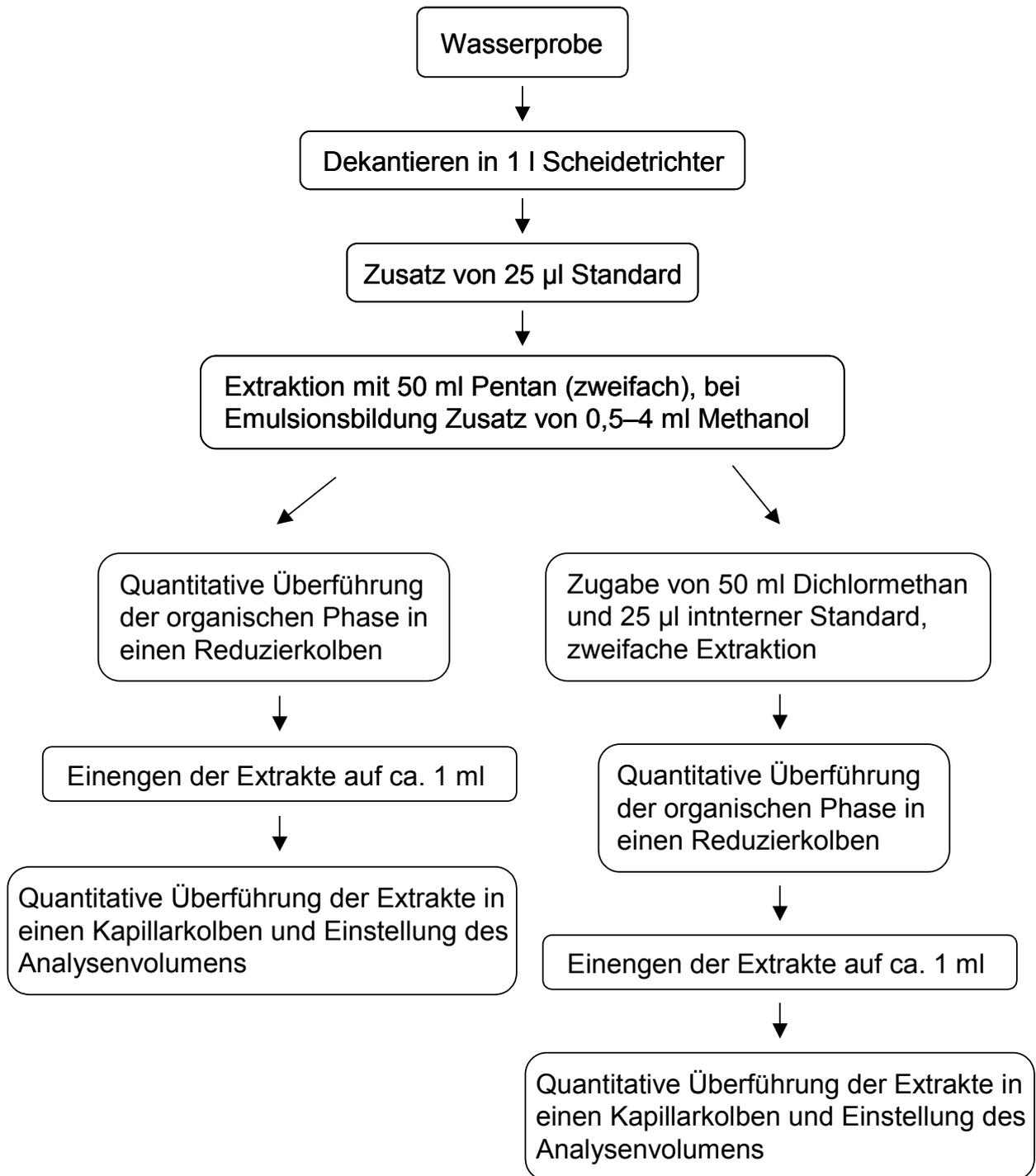
Die Limitierung der Analytik bei einer gaschromatographischen Untersuchung von Extrakten, die nach den beschriebenen Verfahren erhalten werden, liegt nicht nur im Bereich besonders leichtflüchtiger Verbindungen, die durch das Einengen verloren gehen, bzw. besonders schwerflüchtiger Substanzen, die mit der Gaschromatographie nicht zugänglich sind, sondern auch im Bereich stark polarer Verbindungen die starke Wechselwirkungen mit der stationären Phase des chromatographischen Systems aufweisen und deshalb kein genügend scharfes Elutionsverhalten zeigen. Der Einsatz von Derivatisierungstechniken ermöglicht es, durch Modifikation der polaren funktionellen Gruppen diese Stoffe ebenfalls zu erfassen. Für die Sedimentuntersuchungen wurden die polaren Methanolfractionen (6. Fraktion) grundsätzlich einer Methylierung und anschließend einer Acetylierung unterzogen. Durch die Methylierung wurden Carbonsäuren und stark acide Phenole in ihre Methylester oder -ether umgewandelt. Die zweite Derivatisierung wandelt die Hydroxygruppen weniger acider Verbindungen und Amine in die entsprechenden Acetate und Acetamide um. Der Nachteil von Derivatisierungs-

methoden ist der zusätzliche Einsatz von Reagenzien und Lösungsmitteln, der immer mit einer erhöhten Kontaminationsgefahr einhergeht.

### **3.2 Probenaufarbeitung von Grund- und Oberflächenwasser**

Die verschiedenen Methoden, die zur Anreicherung mittel- bis schwerflüchtiger Wasserinhaltsstoffe zur Verfügung stehen, lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen. Auf der einen Seite stehen die in den letzten Jahren an Bedeutung gewinnenden Festphasenextraktionen an modifizierten Kieselgelen [11,12], auf der anderen die verschiedenen Methoden der flüssig/flüssig-Extraktion. Die Vorteile der Festphasenextraktion liegen in dem sehr geringen Lösungsmittelverbrauch und der Möglichkeit, die Probenaufarbeitung zu automatisieren [13]. In der Arbeit von C. Meyer [5] ergaben sich jedoch bei methodischen Untersuchungen mit Reversed-Phase-Sorbentien (Octadecyl-Phasen) sowohl bei den Wiederfindungsraten, als auch bei der Trennschärfe und Kontamination mit siliciumorganischen (Silikone) Verbindungen Schwächen gegenüber der einfachen flüssig/flüssig-Extraktion mit Pentan und Dichlormethan. Aus diesem Grund wurde von einer Festphasenextraktion Abstand genommen und auf die in Abb. 3.3 dargestellte und im Labor seit langem praktizierte und überprüfte Methode zurückgegriffen [14,15].

Einstufige flüssig/flüssig-Extraktionen erreichen eine Extraktionsausbeute, die abhängig ist von dem substanzspezifischen Nernstschen Verteilungskoeffizienten und dem Mengenverhältnis der im System vorliegenden nicht mischbaren Phasen. Das Gleichgewicht für lipophile organische Verbindungen liegt ganz eindeutig auf der Seite des organischen Extraktionsmittels. Bei stärker polaren Substanzen ist dies jedoch nicht der Fall, und die Extraktion in eine unpolare organische Phase verläuft nur unzureichend. Deshalb werden durch die Anwendung einer sequentiellen Extraktion mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität auch Substanzen höherer Polarität teilweise erfasst. Da zuerst mit dem unpolaren Extraktionsmittel (*n*-Pentan) die Aufarbeitung begonnen wird, findet zusätzlich eine Fraktionierung mit relativ guter Trennschärfe statt. Die gesamte Aufarbeitungsprozedur ist dem Schema der Abb. 3.3 und im experimentellen Teil dem Kap. 9.3 zu entnehmen.



**Abb. 3.3** Schematische Darstellung der angewendeten Wasser-Extraktionsprozedur

### 3.3 Instrumentelle Analytik

Die gaschromatographische Trennung der Extrakte und Fraktionen erfolgte generell an unpolaren 30 m Kapillarsäulen mit chemisch gebundenen stationären Silikonphasen. Die Detektion fand entweder nach Eluatteilung mit einer parallel geschalteten FID/ECD-Kombination oder durch eine Kopplung mit einem Massenspektrometer statt. Die Messung der Proben mit der FID/ECD-Kombination diente in erster Linie zur Erfassung des Konzentrationsniveaus, es konnten jedoch durch die selektive und hochempfindliche Eigenschaft des ECD-Detektors auch zusätzlich Hinweise über chlorierte und schwefelhaltige Verbindungen in niedrigen Konzentrationen erhalten werden, die durch das simultan aufgenommene FID-Chromatogramm exakt zugeordnet werden konnten.

Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analysen zur Identifizierung von Probeninhaltsstoffen wurden mit einem doppeltfokussierenden VG 70-250 SE Massenspektrometer im niederaufgelösten full scan  $EI^+$ -Modus durchgeführt. Für spezielle Fragen der Strukturaufklärung wurden darüber hinaus Messungen bestimmter Proben bei hoher Auflösung (ca. 8000) wiederholt. Weiterhin stand für die GC/MS-Analysen ein VG-Plattform II Quadropol Massenspektrometer zur Verfügung. Für die quantitativen Bestimmungen bei einigen Oder-Sedimenten und einem Elbe-Mischsediment, das einem vergleichenden Ringversuch diente, wurde ein MSD Quadrupolmassenspektrometer verwendet. Einzelheiten zur instrumentellen Analytik und den Messbedingungen liefert Kap. 9.4 im experimentellen Teil.

### 3.4 Qualitative Analytik und Strukturaufklärung

Die bei der Strukturaufklärung einer unbekanntem Verbindung erzeugten Massenspektren unter  $EI^+$ -Bedingungen haben einen hohen Informationsinhalt. Anhand der charakteristischen Fragmentierung des Moleküls können strukturelle Untereinheiten und Funktionalitäten aus der Intensitätsverteilung der Fragmentionen abgeleitet werden. Weitere Hinweise erzeugen Heteroatome mit spezifischen Isotopenverteilungen wie z. B. Chlor, Brom, Schwefel und Zinn, die eindeutig an den entsprechenden Isotopenmustern zu erkennen sind.

Eine zweifelsfreie Identifizierung organischer Substanzen auf der Grundlage gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen beruht grund-

sätzlich auf der Übereinstimmung von Massenspektrum und Retentionszeit der zu identifizierenden Substanz mit den entsprechenden Daten von authentischem Referenzmaterial unter gleichen experimentellen Bedingungen oder wenn spezielle massenspektrometrische Analysen und Spektrenbibliotheken eine zweifelsfreie Zuordnung erlauben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Strukturvorschläge für eine Vielzahl von Verbindungen auf der Basis ihrer Massenspektren und unter Zuhilfenahme umfangreicher Spektrenbibliotheken [16,17] erarbeitet. Für einen Großteil dieser Verbindungen konnte kommerziell erhältliches bzw. von früheren Arbeiten vorhandenes Referenzmaterial zur Bestätigung genutzt werden. Wenn für die abschließende Verifizierung der erarbeiteten Strukturvorschläge kein Referenzmaterial zur Verfügung stand, wurden Verbindungen besonderes interessanter Strukturen bzw. besonders konzentriert auftretende Substanzen synthetisiert und deren Authentizität mittels NMR-Spektroskopie abgesichert. Die Absicherung aller postulierter Strukturen ist durch die Komplexität der organischen Extrakte auf diesem Wege mit einem vertretbaren Syntheseaufwand nicht zu bewältigen, so dass neben dem Vergleich mit authentischem Referenzmaterial andere Methoden zur Verifikation der aus den experimentellen Spektren abgeleiteten Strukturen herangezogen werden mussten.

Eine wertvolle Hilfe zur Absicherung von Strukturvorschlägen ergibt sich aus der Anwendung massenspektrometrischer Techniken wie Hochauflösung und Chemische Ionisation, die es erlauben, sowohl die Elementarzusammensetzung einzelner Fragmentationen als auch das nominale Molekulargewicht zu ermitteln. Wenn das Molekulargewicht und die Fragmentierung aus der vorgeschlagenen Struktur sinnvoll abzuleiten waren und andere, massenspektrometrisch nicht zu unterscheidende Isomere ausgeschlossen wurden, galt der Strukturvorschlag ebenfalls als verifiziert. Wenn der Fall eintrat, dass mehrere Isomere mit vergleichbaren massenspektrometrischen Eigenschaften vorhanden waren, konnte eine genaue Strukturzuordnung nur mit Hilfe von Retentionsindizes vorgenommen werden. Die gebräuchlichsten Retentionsindizes sind der für die temperaturprogrammierte Gaschromatographie modifizierte Kovats-Index [18] und der Index nach Lee [19]. Für solch eine Zuordnung ist es jedoch eine Voraussetzung, dass möglichst vergleichbare chromatographische Verhältnisse vorliegen.

### 3.5 Quantitative Analytik

Die quantitativen Analysen bei der Teilnahme eines Ringversuches und einiger ausgewählter Oder-Sedimentproben wurden als GC/MS-Bestimmungen im Selected-Ion-Recording-Modus (SIR) durchgeführt. Messgröße waren hierbei die Flächenintegrale von ein bis zwei für die Verbindung repräsentativen Fragmentationen. Die Kalibrierung des Messsystems erfolgte als externe 4-Punkt-Eichung mit Standardlösungen des betreffenden Analyten in dem zu erwartenden Konzentrationsbereich. Die quantitativen Daten wurden auf die Trockenmasse normiert; andere Normierungen auf z.B. TOC-Gehalt oder Korngröße wurden nicht vorgenommen, da die Trockenmasse nach wie vor die am weitesten verbreitete Normierungsgröße ist und andere Konzentrationsangaben immer kontrovers diskutiert werden (s.a. Kap.7.3, S. 135) [20,21,22]. Zur Korrektur der Verluste an Analyten über die Aufarbeitungsprozedur wurden die Wiederfindungsraten dreifach bestimmt. Die Ergebnisse des Ringversuches sind in Tab. 3.1 zusammengefasst und zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmungen mit den anderen beteiligten Laboratorien, wobei deren Anzahl zu gering ist, um wirklich einen belastbaren Mittelwert zu erhalten. Die großen Abweichungen bei Chlorbenzol und Naphthalin sind trotz der geringen Schwankung in der Wiederfindungsrate wahrscheinlich auf den Vorgang des Einengens zurückzuführen, da beide Verbindungen zu den leichtest flüchtigen im quantifizierten Pool zählen. Es wurden von dem Elbemischsediment noch weitere Substanzen aus dem Bereich der Pestizide quantifiziert, für die leider keine Werte anderer Labore vorlagen, so dass eine vergleichende Betrachtung unmöglich ist. Der hohe Mess- und Zeitaufwand für die beschriebene Quantifizierung ist bei der Anzahl der in dieser Arbeit untersuchten Proben nicht zu leisten. Deshalb wurde im allgemeinen nur eine Abschätzung der Mengenverhältnisse gegeben, die meist zur Einteilung in Kategorien von „schwach bis sehr stark belastet“ führte oder, wie im Fall der Wasserproben der Mulde, für ausgewählte Substanzen zu grob abgeschätzten Mengenangaben. Die Abschätzung berechnete sich aus dem Vergleich der Flächenintegrale von betrachteter Substanz und des in jeder Probe vorhandenen internen Standards ohne jegliche weitere Korrektur. Die angegebenen Werte sollen dementsprechend nur die Größenordnung bzw. die Konzentrationsverläufe verdeutlichen.

**Tab. 3.1.** Ergebnisse des Ringversuches, Wdf : Wiederfindungsrate, Wdf.-Sd. Standardabweichung der Wiederfindungsrate.

	Detektierte Ionen	Fraktion	Wdf	Wdf-Sd.	Anzahl d. Labore	Eigener Wert	Ringversuch
<b>Chlorbenzole</b>							
Chlorbenzol	112/114	1/2	45	9	2	2,3	7,7
1,3-Dichlorbenzol	146/148	1/2	80	18	2	6,7	8,6
1,4-Dichlorbenzol	146/148	1/2	81	18	2	6,5	3,9
1,2-Dichlorbenzol	146/148	1/2	79	22	2	19	39
1,3,5-Trichlorbenzol	180/182	1/2	89	11	2	3,1	4,6
1,2,4-Trichlorbenzol	180/182	1/2	80	9	2	61	39
1,2,3-Trichlorbenzol	180/182	1/2	70	8	2	1,5	1,4
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	214/216	1/2	91	16	3	6,9	4,7
1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	214/216	1/2	85	17	2	5,4	3,7
Pentachlorbenzol	250/252	1/2	95	18	3	2,6	3,2
Hexachlorbenzol	284/286	1/2	92	9	3	135	114
<b>PAH</b>							
Naphthalin	128	2/3	84	13	3	93	228
Acenaphthylen	152	2/3	64	2	2	10	12
Acenaphthen	154	2/3	63	3	3	39	37
Fluoren	166	3/4	109	7	4	125	127
Phenanthren	178	3/4	108	9	4	1203	1204
Anthracen	178	3/4	91	10	4	170	229
Fluoranthren	202	4/5	96	11	4	1618	1747
Pyren	202	4/5	93	11	4	1117	1456
Benzo[ <i>a</i> ]anthracen	228	4/5	98	1	4	811	763
Chrysen	228	4/5	102	5	4	890	762
Benzo[ <i>b</i> ]fluoranthren	252	4/5	97	3	3	835	527
Benzo[ <i>k</i> ]fluoranthren	252	4/5	99	2	3	835	443
Benzo[ <i>a</i> ]pyren	252	4/5	81	10	4	722	882
Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyren	138/276	4/5	93	3	4	399	776
Dibenzo[ <i>a,h</i> ]anthracen	139/278	4/5	91	1	4	175	152
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perylene	138/276	4/5	93	2	4	517	421
<b>PCB</b>							
PCB28	256/258	2/3	81	7	4	8,4	5,6
PCB52	290/292	2/3	82	6	4	13	10
PCB101	324/326	2/3	82	6	4	8,9	7,7
PCB118	324/326	2/3	83	7	4	4,1	5,7
PCB138	360/362	2/3	88	11	5	15	18
PCB153	360/362	2/3	83	9	5	18	15
PCB180	394/396	2/3	83	11	5	12	13
<b>Pestizide</b>							
$\alpha$ -HCH	217/219	4/5	105	19	2	19	11
$\beta$ -HCH und $\gamma$ -HCH	217/219	4/5	93	7	2	69	39
<i>o,p'</i> -DDE	316/318	4/5	98	4	3	18	9,4
<i>p,p'</i> -DDE	316/318	4/5	93	4	5	32	19
<i>o,p'</i> -DDD	235/237	4/5	92	16	4	49	29
<i>p,p'</i> -DDD und <i>o,p'</i> -DDT	235/237	4/5	107	24	3	61	49
<i>p,p'</i> -DDT	235/237	4/5	80	8	3	62	39

## 4. Strukturaufklärung und Identifizierung ausgewählter organischer Sediment- und Wasserinhaltsstoffe

Im folgenden Abschnitt soll die Strukturaufklärung von Verbindungen diskutiert werden, die bei den gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen dadurch aufgefallen waren, dass über ihre Struktur in Umweltproben bislang nicht berichtet worden war. Für eine eindeutige Identifizierung benötigt man authentisches Referenzmaterial, welches in den vorliegenden Fällen durch Synthesen der Verbindungen dargestellt wurde. Neben der Beschreibung von synthetischen Arbeiten und der Charakterisierung ihrer massenspektrometrischen Eigenschaften werden auch Überlegungen zu potentiellen Quellen für das Vorkommen der Substanzen in aquatischen Systemen dargelegt.

### 4.1 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(methylen)bicyclo[2.2.1]hept-2-en

Die Sedimente der Oder und ihrer Zuflüsse sind in einigen Gebieten stark mit Schadstoffen belastet, die Anzahl an unbekanntem, insbesondere chlorierten Schadstoffen ist dagegen sehr klein. Nur an dem Probenahmepunkt Frankfurt/Slubice (R 30) ist mit Endosulfansulfat der Hauptmetabolit des Insektizids Endosulfan nachzuweisen. In der gleichen Probe wurde eine ebenfalls hexachlorierte Verbindung detektiert, die weder den bekannten Abbauprodukten (der entsprechende Ether, Lacton oder Acetal) des Endosulfans noch anderen bekannten hexachlorierten Verbindungen entsprach. Aufgrund der selten anzutreffenden Chlorverbindungen lag ein struktureller Zusammenhang mit Endosulfan nahe und bei Erhaltung des Norbonangerüsts ist der Strukturvorschlag zum in Abb. 4.1 dargestellten Spektrum sinnvoll.

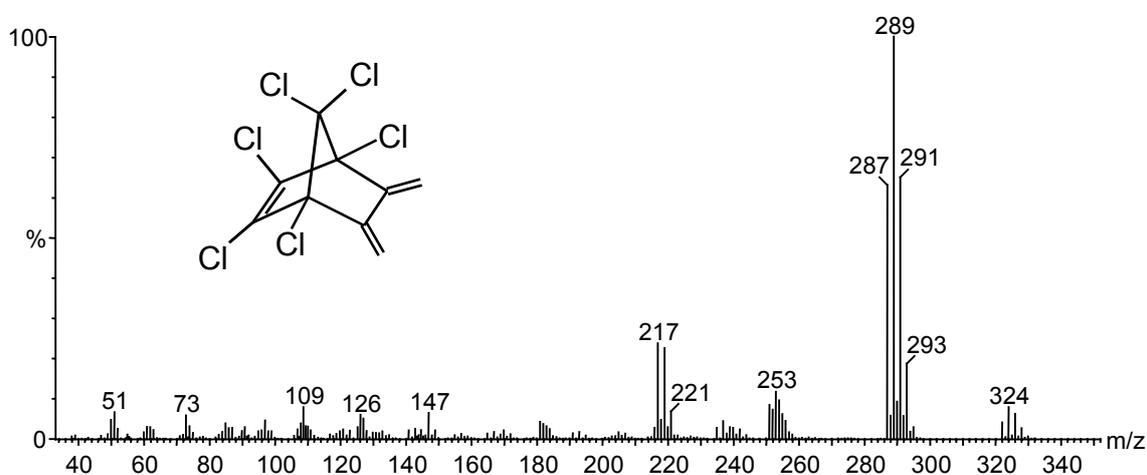
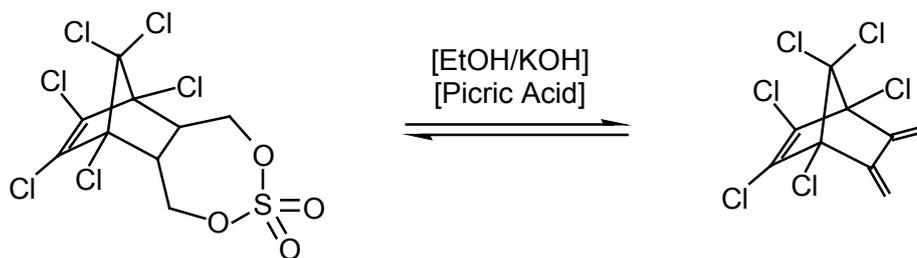


Abb. 4.1 Spektrum von 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(methylen)bicyclo[2.2.1]hept-2-en.

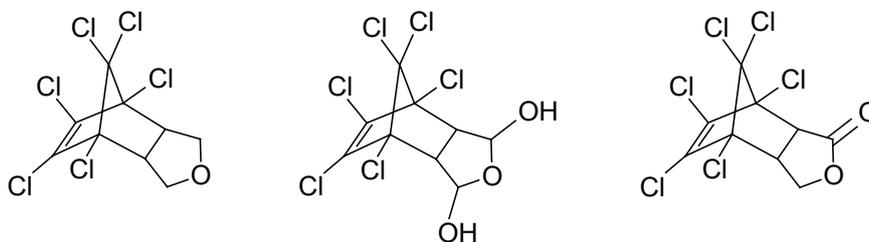
Die Fragmentierung ist geprägt durch die Abspaltungen von Cl bzw. HCl, so dass insbesondere die zweifach (um m/z 181) und vierfach (um m/z 253) chlorierten Fragmente nicht das typische Isotopenmuster zeigen. Die bei einem Norbonangerüst eigentlich zu erwartende Retro-Diels-Alder Spaltung, welche beim Endosulfansulfat die Hauptfragmentierung darstellt, ist bei diesem Metaboliten aufgrund der beiden Methylensubstituenten nicht zu beobachten. Bei der Synthese dieses Strukturvorschlags wurde im stark basischen Milieu aus kommerziell erhältlichem Endosulfansulfat Schwefelsäure eliminiert, wobei ein Zusatz von Pikrinsäure zur Vermeidung von Radikalreaktionen zugesetzt wurde.



**Abb. 4.2** Synthese von 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(methylen)bicyclo[2.2.1]hept-2-en.

Endosulfansulfat ist der Hauptmetabolit des Insektizids Endosulfan, der durch Oxidation daraus entsteht. Endosulfan ist 1956 als bienenungefährliches Insektizid von der Firma Hoechst in den Handel gebracht worden. Es ist ein Kontakt- und Fraßgift gegen saugende und beißende Insekten. Bei Ratten liegt der LD<sub>50</sub>-Wert bei 18mg/kg. Für Fische ist Endosulfan sehr toxisch (LC<sub>50</sub> 0,005-0.01 mg/l) [23,24].

Bisher bekannte Metabolite sind neben dem angesprochenen Endosulfansulfat die Verbindungen mit den analogen Strukturen des Endosulfanethers, -acetals und -lactons. Allerdings ist inzwischen in einer Untersuchung zum mikrobiellen Abbau von Endosulfan dieser Metabolit ebenfalls gefunden worden [25].



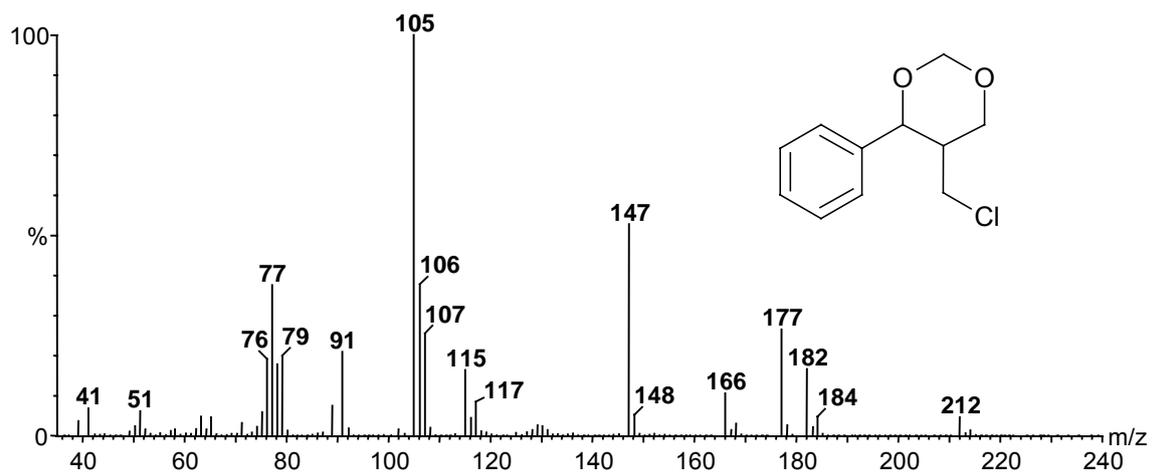
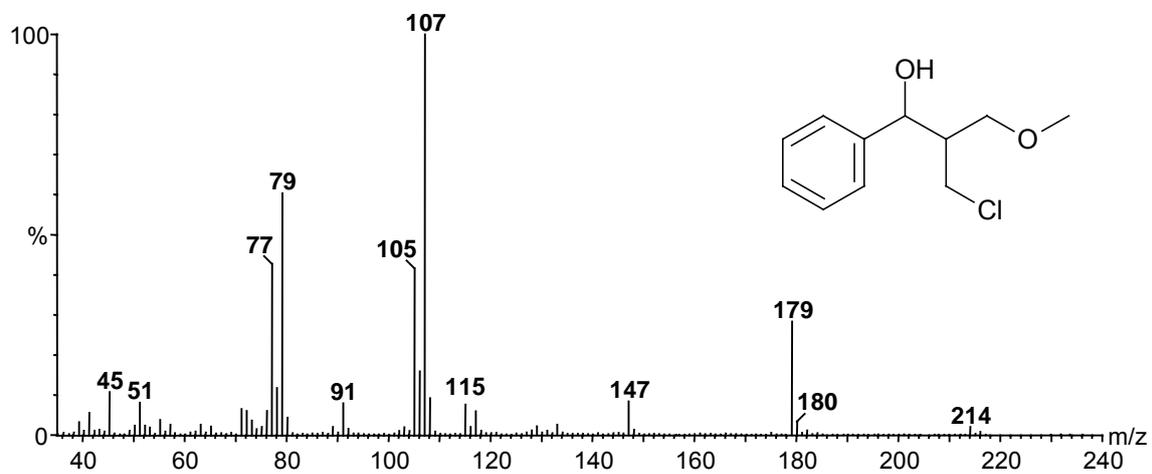
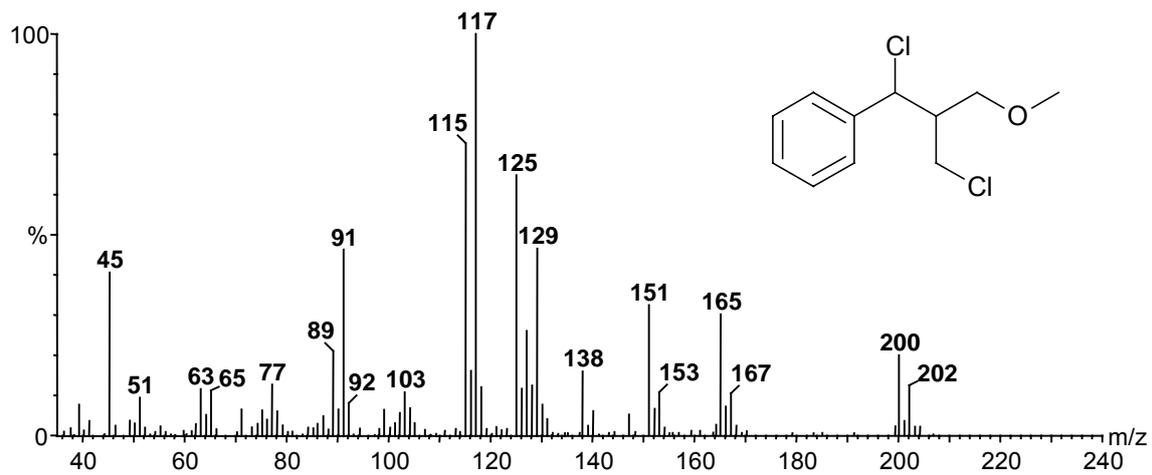
**Abb. 4.3** Endosulfanether, Endosulfanacetal und Endosulfanlacton

## 4.2 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan

Im Muldesystem sind in verschiedenen Bereichen chlorierte Derivate von 1-Phenylpropan gefunden worden, die trotz der strukturellen Verwandtschaft nie gemeinsam in einer Probe auftraten. Im Sediment von Mulde und Spittelwasser (MS 2,3,4, s.a. Kap. 6) trat 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-(methoxymethyl)propan auf, welches erstmals bereits 1997 [10] in Muldesedimenten entdeckt wurde. In einem Grundwasser der BVV-Brunnenreihe (MO 4) lag das bisher als Umweltkontaminante unbekannte 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan vor. Dieses konnte in geringer Konzentration auch im Oberflächenwasser der Mulde (MO 4,5) wiedergefunden werden. 1-Hydroxy-1-phenyl-2-methoxymethyl-3-chlorpropan wurde nur in Brunnen ca. 1 km nördlich der BVV-Brunnen in zwei verschiedenen Tiefen (5 und 10 m, MO 11,12) nachgewiesen.

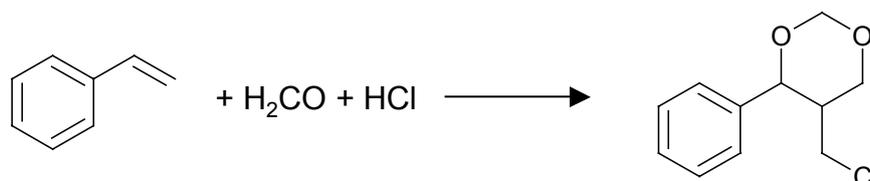
Die Ähnlichkeit der Strukturen spiegelt sich in den Massenspektren der Substanzen auf den ersten Blick nicht wieder (Abb.4.4). Ein Hauptunterschied in den oberen beiden Spektren ist der erste Fragmentierungsschritt aus dem Molekülion heraus. Während bei der dichlorierten Verbindung ausschließlich eine Methanolabspaltung zum Fragment  $m/z$  200 aus dem sehr schwachen Signal für das Molekülion  $m/z$  232 zu erkennen ist, bleibt diese Abspaltung bei der Hydroxyverbindung aus. Stattdessen wird das einzige Chloratom abgespalten ( $m/z$  179) bzw. eine  $\alpha$ -Spaltung liefert den Basepeak mit  $m/z$  107 des Benzylalkohol-Ions (entspricht  $m/z$  125 bei der Dichlorverbindung). Da sich diese beiden Verbindungen nur an einer Stelle unterscheiden, ist die wahrscheinlichste Erklärung die Stabilisierung der Methoxygruppe durch eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Hydroxygruppe, die einen „stabilen“ Sechsring bilden könnte und somit die Chlorabspaltung für die erste Fragmentierung bevorzugt sein würde. Nach diesem Schritt ist dagegen die Methanolabspaltung (mit Wasserstoff-Übertragung vom C-2) günstig, weil sich die verbleibende Ladung gut über die Propylgruppe stabilisieren lässt.

Bei der Dioxanverbindung scheint es keine Bevorzugung zwischen der Chlorabspaltung und der Formaldehyd-Extrusion zu geben, da beide in verschiedener Reihenfolge nacheinander ablaufen ( $m/z$  214  $\rightarrow$   $m/z$  177  $\rightarrow$   $m/z$  147 bzw  $m/z$  214  $\rightarrow$   $m/z$  182  $\rightarrow$   $m/z$  147). Die nachfolgende Abspaltung einer Propyleinheit ( $-C_3H_7$ ) führt zum Basepeak  $m/z$  105.



**Abb. 4.4** Massenspektren der chlorierten 1-Phenylpropan-Derivate,  
 oben : 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-(methoxymethyl)propan,  
 Mitte: 2-Chlormethyl-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol,  
 unten: 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan.

Technisch ist 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (u. a. ein mögliches Vorprodukt zur Synthese von 2-Chlormethyl-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol und 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan) aus Styrol, Formaldehyd und Salzsäure durch Prins-Reaktion unter speziellen Bedingungen darstellbar [26]. Wahrscheinlich haben entsprechende, in Bitterfeld-Wolfen durchgeführte Verfahren zur Emission aller drei Substanzen geführt. Die Bedingungen der hier angewandeten Synthese sind im Experimentellen Teil angegeben.



**Abb. 4.5** Synthese von 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan

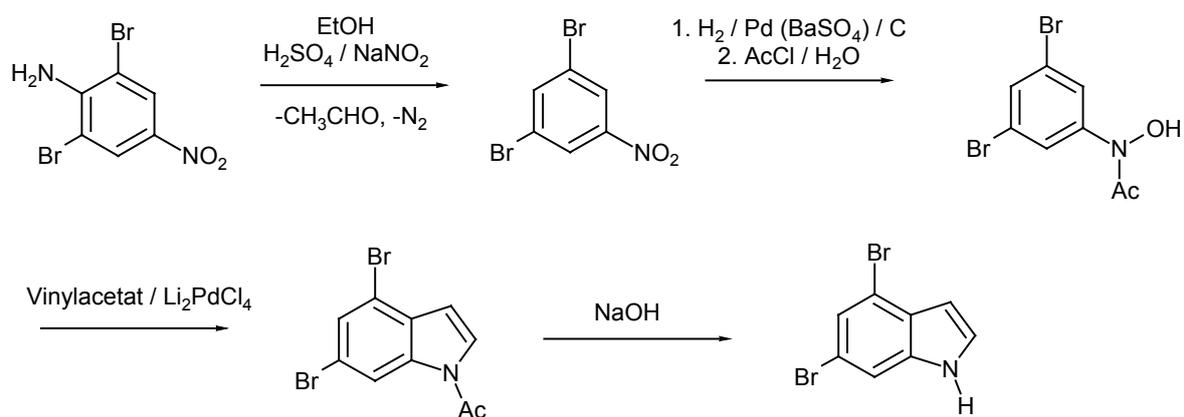
2-Chlormethyl-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol kann aus einem synthetischen Harz, das aus einem Styrol-Divinylbenzol Copolymer (Dowex 1x2 resin) besteht, extrahiert werden [27]. Dieses Harz wird zum einen als Bestandteil des verschreibungspflichtigen Medikaments Questran angewendet, zum Hauptanteil jedoch als basischer Anionen-Austauscher in der Chromatographie.

### 4.3 Dibromindole

Während man in limnischen und fluviatilen Gebieten bei halogenierten Verbindungen fast sicher von anthropogenen Einflüssen ausgehen kann, ist in marinen Gebieten die Möglichkeit, halogenierte biogene Substanzen anzutreffen, durch das Angebot an Bromid und Chlorid deutlich erhöht. Bei den Untersuchungen im ISIS-Projekt, die in Kapitel 7 ausführlich dargestellt werden, sind in Nordseeproben einige Dibromindole gefunden worden, deren Identifizierung in der Literatur durch fehlendes Referenzmaterial bisher nicht stattgefunden hat. Mit einem Spitzenwert von 110 µg/kg TM gehört ein Isomer zu den Hauptbestandteilen eines Sediments und übertrifft in der Konzentration die sonst üblicherweise im Vordergrund stehenden PAH Fluoranthen und Pyren deutlich. Da bei verschiedenen Toxizitätstests (Leuchtbakterientest und Fischei) von monobromierten Indolen und den untersuchten Proben ein Anteil an der Gesamttoxizität der jeweiligen Probe auszumachen war [28], ist die genaue Zuordnung der Strukturisomeren erforderlich. Das 4,6-Dibromindol ist mehrfach aus verschiedenen marinen Organismen isoliert worden [29,30], so dass zunächst dieses Isomer im Focus synthetischer Arbeiten

stand, um damit möglicherweise das Hauptisomer des Sediments aufklären zu können.

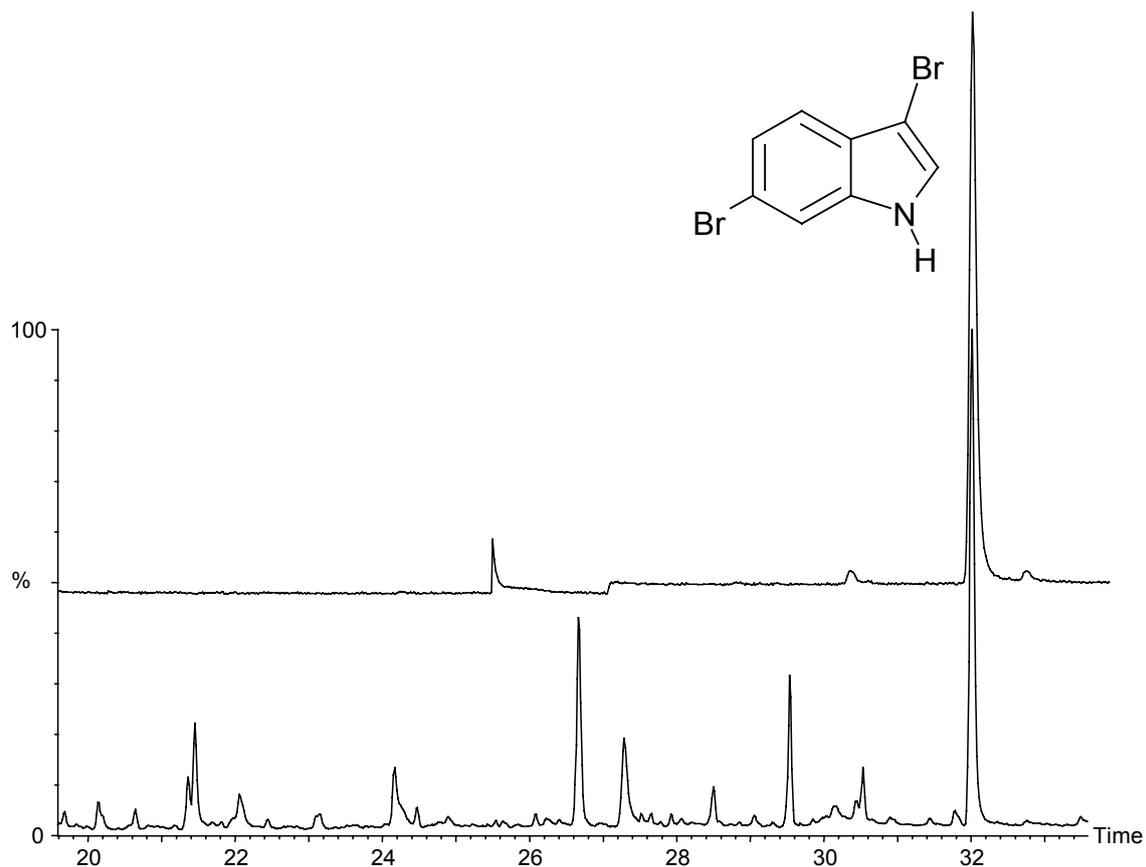
Bei der in Abb. 4.6 aufgeführten Synthese wird, ausgehend vom 2,6-Dibrom-4-nitroanilin, durch Nitrosierung und anschließende Abspaltung von Stickstoff eine Deaminierung erreicht. Die durch Hydrierung und Acetylierung des 3,5-Dibromnitrobenzols gebildete Acetylhydroxamsäure kann durch *O*-Vinylierung mit anschließender Hetero-Cope-Umlagerung und Kondensation zum acetylgeschützten Indol umgesetzt werden [31,32].



**Abb. 4.6** Synthese von 4,6-Dibromindol

Das synthetisierte 4,6-Dibromindol konnte zwar einem in der Nordsee gefundenem Isomer eindeutig zugeordnet werden, aber es besitzt eine um 25 s kürzere Retentionszeit als die gesuchte Hauptkomponente, so dass weitere Isomere dargestellt werden mussten.

Die kommerziell erhältlichen 4-, 5-, und 6-Monobromindole können durch die literaturbekannte Reaktion mit *N*-Bromsuccinimid [33] in die jeweils an Position 3 substituierten Dibromindole umgesetzt werden. Mit 3,6-Dibromindol konnte schließlich das Hauptisomer der Nordseeprobe eindeutig identifiziert werden (Abb.4.7). Im Rahmen einer Diplomarbeit [34] wurden weitere Bromindole synthetisiert, die zur Bestimmung von gaschromatographischen Retentionszeitindices herangezogen werden konnten (Tab. 4.1).



**Abb. 4.7** Vergleich einer Nordseesedimentprobe (NS 1, Fr. 5) mit dem Syntheseprodukt 3,6-Dibromindol.

**Tab. 4.1** Lineare Retentionsindices der synthetisierten Bromindole. Bestimmung durch ein co-injiziertes Alkanraster (Undecan bis Hexacosan, Reproduzierbarkeit  $\pm 1$  RI-Einheit)

Bromindol	Retentionsindex [RI]	Retentionszeit [min]
4,7-Dibromindol	1767	27,69
5,7-Dibromindol	1778	27,92
6,7-Dibromindol	1779	27,93
3,4-Dibromindol	1832	29,06
4,6-Dibromindol	1959	31,67
<b>3,6-Dibromindol</b>	<b>1978</b>	<b>32,15</b>
5,6-Dibromindol	1993	32,43
3,5-Dibromindol	1993	32,45
4,5-Dibromindol	2004	32,67
3,6,7-Tribromindol	2101	34,34
3,4,7-Tribromindol	2156	35,36
3,4,5-Tribromindol	2198	36,22
2,3,5,7-Tetrabromindol	2251	37,20

## **5. Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen der Oder und ihrer Nebenflüsse**

### **5.1 Charakteristik des Einzugsgebietes**

Die Oder (Odra) entspringt auf tschechischem Gebiet im mährischen Odergebirge, einem östlichen Ausläufer der Sudeten und bildet mit einer Länge von 855 km, einem Einzugsgebiet von 118.780 km<sup>2</sup> und einer mittleren Jahresabflussmenge von 18,5 Mrd. m<sup>3</sup>/a den sechstgrößten Süßwasserzufluss der Ostsee. Der größte Teil des Einzugsgebietes liegt mit 89 Prozent in der Republik Polen, zu sechs Prozent in der Tschechischen Republik und zu fünf Prozent in der Bundesrepublik Deutschland. Der Fluss entspringt in einer Höhe von 634 m ü. NN östlich von Olomouc (Olmütz) und bildet anfangs die Grenze zwischen Mähren und Schlesien, durchfließt das Becken von Ostrava (Ostrau), um bei der Stadt Chalupki (Annaberg) die Grenze Polens zu passieren und weiter in Richtung Wroclaw (Breslau) zu fließen. Bei der Einmündung der Nysa Klodzka (Glatzer Neiße) in die Oder endet nach 181 km der obere Oderlauf. Die Einteilung in Ober-, Mittel und Unterlauf erfolgt aufgrund der geomorphologischen und hydrologischen Merkmale des Stromes, die für die obere und mittlere Oder sowohl durch Hügel und Gebirgslandschaften als auch durch Niederungen gekennzeichnet sind. Der Mittellauf erstreckt sich durch das Slaska Tiefland, wobei auf einer Strecke von 186 km bis Brezeg Dolny die Oder kanalisiert ist, und ändert bei der Einmündung der Lausitzer Neiße (Nysa Luzycka) die großräumige Fließrichtung bei Ratzdorf (km 542) von Nordwest auf Nord, verläuft als deutsch-polnischer Grenzfluss und vereinigt sich bei Kostryzn (km 615) mit der Warta (Warthe), die den Beginn des unteren Oderlaufs darstellt. Dieser fließt entlang des eingedeichten Oderbruchs und teilt sich beim Wehr von Widuchowa (km 704) in die Odra Zachodnia (Westoder) die bis Mescherin weiterhin als Grenzfluss verläuft und die als Hauptarm anzusehende Odra Wschodnia (Ostoder). Nach der Vereinigung von West- und Ostoder bei Szczecin (km 740) mündet die Oder schließlich in das Zalew Szczecinski (Stettiner Haff), das über die drei Arme Peene, Swina und Dzwina in die Ostsee entwässert.

Die Oder ist ab Kedziernyn Kolze (Cosel) auf einer Länge von 724 km schiffbar, jedoch ist nur der letzte Teil von Szczecin über den Swina-Kanal für Seeschiffe geeignet. Der Binnenwassertransport nimmt international nur eine untergeordnete Rolle aufgrund der fehlenden Verbindungen mit anderen Flusssystemen ein.

Lediglich die Passage durch den Oder-Havel- und den Oder-Spree-Kanal ist möglich.

Änderungen im Oderabfluss sind eng mit dem Zufluss aus den Nebenflüssen verbunden. Auf tschechischem Gebiet befinden sich nur die beiden Nebenflüsse Opava (Oppa) und Ostravice (Ostrawitza), während auf polnischem Territorium 43 Nebenflüsse in die Oder münden. Die als mittelgroßer Fluss klassifizierte 808 km lange Warta ist der größte Nebenfluss der Oder und nimmt mit einem Einzugsgebiet von 54.529 km<sup>2</sup> ungefähr die Hälfte des gesamten Odereinzugsgebietes ein. Der Abfluss der Warta bestimmt maßgeblich die untere Oder und beträgt im langjährigen Mittel 224 m<sup>3</sup>/s, somit stellt sie etwa 40 % des Gesamtabflusses dar. Als Flachlandfluss mit einem geringen Gefälle der rechtsseitig in die Oder mündet, trägt die Warta durch eine Zeitverzögerung nur einen geringen Teil zur Scheitelbildung von Hochwasserwellen in der Oder bei, sie kann aber zu einer deutlichen Verlängerung der Hochwasserstände beitragen, wie es beim Hochwasser 1997 der Fall war.

Die Oderflut von 1997 wurde ausgelöst durch zwei kurz aufeinander folgende Starkregenereignisse (4.-8.7. und 18.-22.7.) im Bereich der Sudeten und Beskiden, die sowohl die Oder selbst als auch die linksseitig einfließenden Gebirgsflüsse und -bäche anschwellen ließen, so dass es zu der Flut kam, die 123 Menschen das Leben kostete und Schäden in Höhe von 3,5 Mrd. Euro verursachte. Die aufgetretenen Abflüsse im Unterlauf betragen in der Spitze bis zu 3500 m<sup>3</sup>/s, dies bedeutet eine nahezu siebenfache Zunahme gegenüber dem langjährigen Mittel von 523 m<sup>3</sup>/s. Positiven Einfluss auf die Abflussverhältnisse hatten diverse Speicherbecken im Einzugsgebiet der Oder die im Normalfall als Wasserressourcen intensiv genutzt werden und während des Hochwassers zur Abpufferung der Scheitelwelle dienten. Die Tab. 5.1 zeigt anhand von Durchflussdaten aus den Jahren 1951-1990 von drei Pegelprüfstellen, dass abgesehen von der Jahrhundertflut die Oder, die unter dem Einfluss eines gemäßigt kontinentalen Klimas steht, eine hohe Variabilität mit einer hohen Wasserführung bei Schneeschmelze und geringeren Abflüssen in den Sommermonaten besteht [35].

**Tab. 5.1** Abflussdaten [m<sup>3</sup>/s] der Jahre 1951-1990 an drei Pegelprofilen. HHQ: höchster beobachteter Abfluss; MHQ: mittl. Hochwasserabfluss; MQ: mittl. Abfluss; MNQ: mittl. Niedrigwasserabfluss; niedrigster beobachteter Abfluss; MHQ/MQ: Faktor des Anstiegs bei Hochwasser

Pegel	Fluss-km	HHQ	MHQ	MQ	MNQ	NNQ	MHQ/MQ
Chalupki	21	1050	403	42,3	8,94	4,22	9,5
Polecko	531	1680	828	263	108	52,3	3,1
Gozdowice	646	2322	1313	574	274	167	2,3

## 5.2 Allgemeine Belastungssituation der Oder

Vor der Gründung der Internationalen Kommission zum Schutz der Oder (IKSO) im April 1996 sind nahezu keine Daten zur Belastung der Oder verfügbar. Im polnischen Teil des Einzugsgebietes wird die Zahl der punktförmigen Einleiter mit Einfluss auf die Wasserqualität auf ca. 1700 geschätzt, von denen etwa 700 eine besonders große Qualitätsminderung bewirken können. Eine im Rahmen des "Sofortprogramms zum Schutz der Oder gegen Verunreinigungen" von der IKSO durchgeführte Bestandsaufnahme hat ergeben, dass die Einleitungen von 278 der erfassten Hauptnutzer die vorgegebenen Erfassungskriterien (Kommunen mit TEW > 20 und Industrieanlagen mit einer Abwasserableitung von über 1000 m<sup>3</sup>/d) erfüllen [35].

Die im Odereinzugsgebiet erfassten Abwassermengen von kommunalen und industriellen Nutzern sind in Tab. 5.2 zusammengefasst. Man erkennt beim Vergleich von Einzugsgebiet und Abwassereinleitungen eine leicht überproportionale Nutzung Tschechiens und eine Verschiebung auf die Seite der industriellen Abwässer der deutschen Einleiter, bei sonst ausgeglichenen Verhältnissen.

**Tab. 5.2** Vergleich der verschiedenen Abwässer und den entsprechenden Einzugsgebieten (1997).

Einleiter	Einzugsgebiet [%]	Abwasser Gesamt [Mio. m <sup>3</sup> /a]	Kommunale Abwässer		Industrielle Abwässer	
			[Mio.m <sup>3</sup> /a]	[%]	[Mio.m <sup>3</sup> /a]	[%]
Polen	89	1381	689	83	692,4	80
Tschechien	6	232	118,5	14	113	13
Deutschland	5	81	24,5	3	56,4	7
Gesamt 1997		1694	832		861,8	

Von der ausgewiesenen Gesamtabwassermenge im Odereinzugsgebiet werden nach dem Stand von 1997 ungefähr 15 % ohne jegliche Aufbereitung in die Vorfluter abgeleitet, 32 % nach mechanischer, 15 % nach chemischer und 39 % nach biologischer Reinigung in das Odersystem eingeleitet. Daraus resultieren für die Kollektivparameter, die maßgeblich sind für die Einstufung in die polnischen Gewässergüteklassen, die in Tab. 5.3 aufgeführten Werte und ihre Entwicklung durch die im Zuge des Sofortprogramms gebauten Kläranlagen [36]. Innerhalb dieses Programms wurden Kläranlagen für 86 kommunale und 52 industrielle Einleiter geplant. Von diesen Kläranlagen wurden bis zum Jahr 2000 bisher 60 (40/20) installiert, weitere sind in Bau, aber bei 23 (8/15) Kläranlagen wurde inzwischen von der Verwirklichung Abstand genommen.

Die Belastung mit abgeleiteten Verbindungen durch die polnischen, tschechischen und deutschen Industriebetriebe, ausgedrückt als CSB, liegt bei 33.945 t O<sub>2</sub>/a. Die größte CSB-Fracht von 38,8 % entfällt dabei auf Betriebe der chemischen Industrie und der Papierindustrie. Weitere emittierende Branchen sind Bergwerke (16,4 %), die Nahrungsmittelindustrie (14,1 %), die Koksindustrie (11,1 %), die Textilindustrie (2,3 %), die metallverarbeitende Industrie (1,0 %) wie weitere Branchen mit insgesamt 16,3 %.

**Tab. 5.3** Belastung des Odereinzugsgebiets mit den verschiedenen Frachten, BSB<sub>5</sub> : Biologischer Sauerstoffbedarf; N<sub>ges</sub>: Gesamtstickstoff; P<sub>ges</sub>: Gesamtphosphor; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; \* gerechnete Werte bei Erfüllung der Bauplanung.

Einleiter	BSB <sub>5</sub>	N <sub>ges</sub>	P <sub>ges</sub>	CSB
Polen	93,2 %	85,1 %	88,0 %	61,3 %
Tschechien	3,2 %	12,2 %	9,6 %	29,2 %
Deutschland	3,6 %	2,7 %	2,4 %	9,6 %
Gesamt 1997 [t/a]	102.080	28.471	4.697	33.945
Gesamt 2000 [t/a]	87.474	25.074	4.156	29.358
Gesamt 2003 [t/a]*	15.639	19.952	1.840	24.697

Ingesamt ist für den Oderverlauf bei der Einstufung in die polnischen Gewässergüteklassen I bis IV (gering bis übermäßig belastet) bisher nur eine geringe Verbesserung von 1997 bis 2000 zu erkennen, dies wird jedoch hauptsächlich durch den Phosphorgehalt bestimmt, denn bezüglich der anderen Parameter sind über den gesamten Verlauf der Oder die Werte für eine Einstufung in die Klassen I oder II ausreichend.

**Tab. 5.4** Einstufung der Oder in Gewässergüteklassen Stand 2000 (1997).

Einleiter	I	II	III	IV
Polen/BRD [%]	0	14(0)	56(60)	30(40)
Tschechien [%]	0	36(29)	32(36)	32(35)

Die Veränderung des Bildes der Gewässergüte bei der Klassifizierung durch wenige Kollektivparameter veranschaulicht bereits gut die Schwächen einer solch undifferenzierten Bewertung der Belastungssituation. Es sind keinerlei Aussagen über die Art der Kontaminanten möglich. Detailliertere Untersuchungen über

organische Schadstoffe in der Oder und ihren Nebenflüssen wurden nur vereinzelt durchgeführt und beschränken sich auf wenige, im umweltanalytischen Kontext häufig überwachte Verbindungen. So wurden chlororganische Pestizide und PCB im Oberflächenwasser der Oder in den Jahren 1988-1991 quantifiziert [37], und im Jahr 1992 wurden die Konzentrationen einiger Chlorphenole, Chlorbenzole und die Summe der EPA-PAH bestimmt [38]. In Bezug auf das Sediment sind erst im Zuge des IOP Veröffentlichungen entstanden, die sich eingehender mit der Belastungssituation beschäftigt haben [39,40,41]. Untersuchungen, die auf umfassendem Screening organischer Substanzen im Odersystem beruhen, finden sich außer in der vorliegenden Arbeit in den Dissertationen von C. Meyer (Wasserinhaltsstoffe) [5] und M. Specht (ebenfalls Sedimente) [42].

### 5.3 Untersuchungsgebiet und -zeitraum

Im Rahmen des internationalen Oder-Projektes (IOP) zur Charakterisierung der Schadstoffsituation des Odersystems wurden unter Beteiligung polnischer, tschechischer und deutscher Forschungsgruppen umfangreiche Beprobungskampagnen der Oder und ihrer Nebenflüsse durchgeführt. Die erste Probenahme erfolgte im August 1997 direkt nach dem Hochwasserereignis und umfasste 25 Proben an 15 Stationen am Oderlauf zwischen den Städten Raciborz und Kostrzyn sowie an den Nebenflüssen Nysa Klodzka, Warta und Strzegomka, einem Nebenfluss der Bystrzyca. An ausgewählten Stationen wurden neben den Sedimentproben aus dem Fluss (S), weitere Sedimentproben von ausgetragenem Material genommen, welches teils noch nass (N), in einigen Fällen bereits abgetrocknet (T) war.

Während der zweiten Beprobung im November 1997 wurden sieben Proben entlang des Unterlaufs der Oder und des Stettiner Haffs entnommen.

Die dritte, im Mai 1998 durchgeführte Beprobung erstreckte sich auf den gesamten Oderlauf von der tschechisch-polnischen Grenze bis zur Pommerschen Bucht. Nach der bisherigen Probenanzahl und der aufwendigen Aufarbeitung und Analyse der Proben, wurde bei dieser Kampagne eine strikte Auswahl getroffen und nur die fünf Stationen berücksichtigt, die aufgrund von Analysenergebnissen der ersten beiden Probenserien den höchsten Informationsgehalt versprachen.

Die vierte Kampagne im Juni 1999 erstreckte sich nochmals über den gesamten Oderverlauf. Dabei wurden fünf Punkte des Oderstroms sowie die Stationen der Strzegomka, die sich als äußerst stark belastet herausgestellt hat und die Warta Station nahe der Einmündung in die Oder beprobt.

In der Tabelle 5.5 sind in stromabwärts liegender Folge die Probenahmeorte verzeichnet, wobei die Nebenflüsse mit ihrem Eintritt in die Oder eingereiht wurden. Um die graphische Darstellung des Beprobungsgebietes (s. Abb. 5.1) übersichtlicher gestalten zu können, wurden die Probenahmepunkte mit einem Kürzel (R = Oder, T = Nebenfluss) versehen und bei großer geographischer Nähe zu einer Region zusammengefasst (z.B. R 2 für das Probenahmegebiet um Raciborz).

**Tab. 5.5** Übersicht über Probenahmepunkte an Oder (R) und Nebenflüssen (T) der verschiedenen Kampagnen; S: Flusssediment; N: ausgetragenes nasses Sediment; T: ausgetragenes abgetrocknetes Sediment.

<b>Probenkampagne August 1997</b>							
Probenahmepunkt	Gewässer / Ort	Fluss-km	Datum	Kennung	S	N	T
R 2	oberhalb von Raciborz		26.08.	O4A	X		
R 2	Raciborz-Miedonia	55	26.08.	O4B	X		
R 7	Opole	156	26.08.	O5	X		
T 9	Nysa Klodzka / Bardo		27.08.	O3A	X		
R 13	Wroclaw (bei Janowek)	268	26.08.	O9B	X	X	X
T 13	Strzegomka / Bogdaszowice		26.08.	O11A	X		
R 15	Brzeg Dolny	285	27.08.	O12		X	X
R 17	Scinawa	334	27.08.	O15S	X		
R 20	Brzeg Glogowski-Czerna	407	28.08.	O26B	X	X	X
R 26	Polecko	531	28.08.	O19A	X	X	X
R 29	Aurith-Urad	566	28.08.	O20A	X		X
R 30	Frankfurt/Slubice (Swiecko)	566	28.08.	O20B	X	X	X
T 32	Warta / Swierkocin	615	28.08.	O7A	X		
R 32	Kostrzyn-Kalensko	618	28.08.	O23	X		
R 33	Czelin	640	28.08.	O23	X		
<b>Probenkampagne November 1997</b>							
Probenahmepunkt	Gewässer / Ort	Fluss-km	Datum	Kennung	S	N	T
R 37	Friedrichsthal	665	17.11	-	X		
R 38	Mescherin	715	17.11	OR 38 ME	X		
R 40	Skosnica	730	17.11	OR 40 BS	X		
R 41	Szczecin	740	17.11	OR 41 SZ	X		
R 48	Roztoka Odranska		18.11	OR 48 RZ	X		
R 49	Zalew Szczecin, Brama IV		18.11	OR 49 B4	X		
R 52	Zalew Szczecin, Brama II		18.11	OR 52 B2	X		
<b>Probenkampagne Mai 1998</b>							
Probenahmepunkt	Gewässer / Ort	Fluss-km	Datum	Kennung	S	N	T
T 13	Strzegomka / Bogdaszowice		06.05.	OT 12 SB	X		
R 15	Brzeg Dolny	285	06.05.	OR 15 BD	X		
R 30	Frankfurt/Slubice (Swiecko)	566	07.05.	OR 30 FS	X		
R 47	Police		12.05.	OR 46 PC	X		
R 60	Zalew Szczecin, Brama I		14.05.	OR 60 B1	X		
<b>Probenkampagne Juni 1999</b>							
Probenahmepunkt	Gewässer / Ort	Fluss-km	Datum	Kennung	S	N	T
R 2	Raciborz-Miedonia	55	16.06.	OR 02 MA	X		
T 13	Strzegomka / Bogdaszowice		17.06.	OT 12 SB	X		
R 15	Brzeg Dolny	285	17.06.	OR 15 BD	X		
R 16	Malczyce	304	17.06.	OR 16 MA	X		
T 32	Warta / Kostrzyn		18.06.	OT 32 WA	X		
R 47	Police		22.06.	OR 47 PC	X		
R 60	Zalew Szczecin, Brama I		23.06.	OR 60 B1	X		

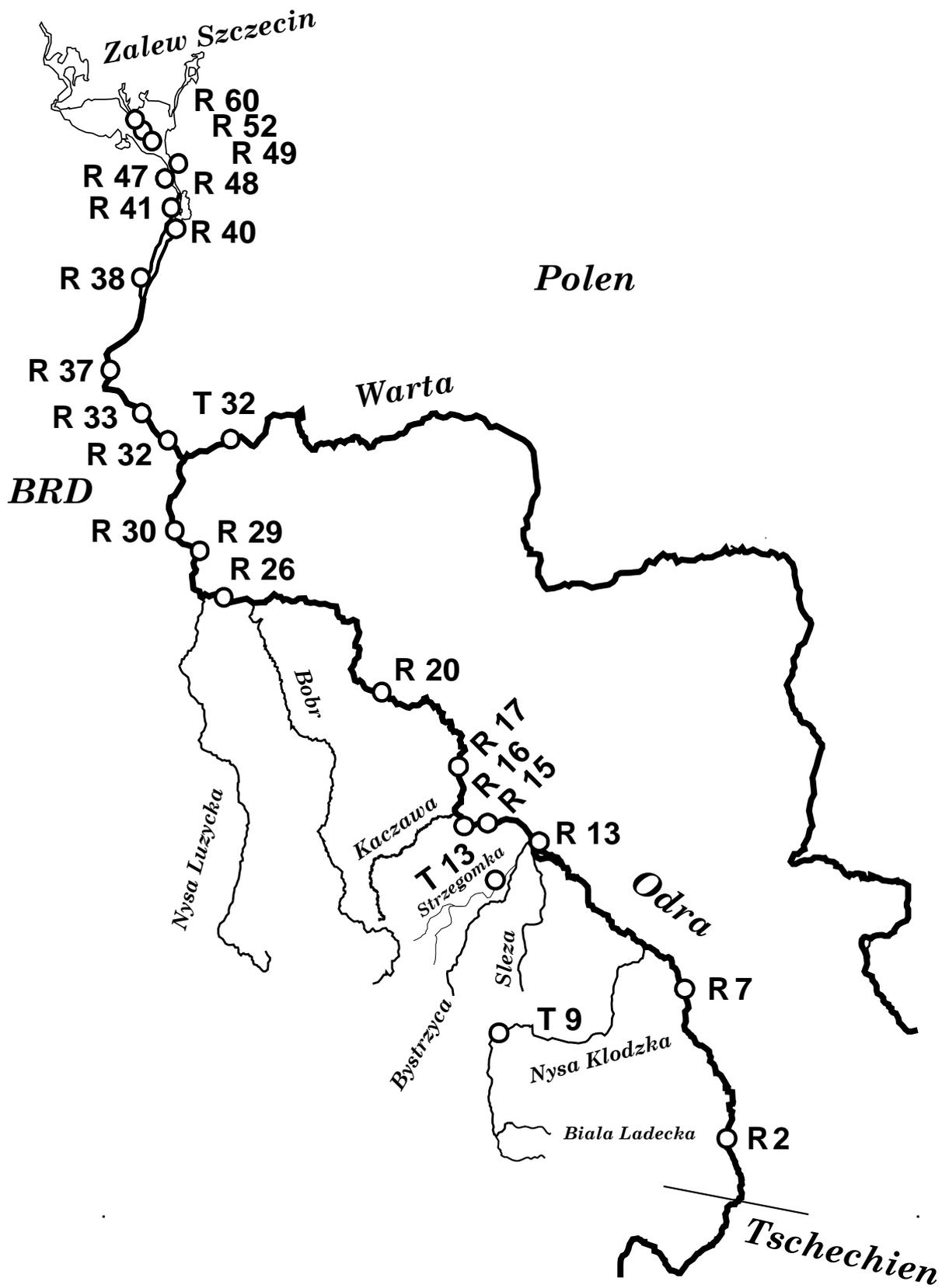


Abb. 5.1 Übersicht über die Probenahmepunkte an der Oder und ihren Nebenflüssen

## 5.4 Screening organischer Substanzen im Odersystem

In den folgenden Ausführungen wird das Auftreten lipophiler organischer Substanzen im Sediment des Odersystems beschrieben. Es soll dabei ein möglichst umfassendes Bild der Belastungssituation erstellt werden, wobei ein Schwerpunkt bei der Erkennung gebietstypischer Kontaminationen oder Substanzmuster und der Zuordnung von Herkunft und Eintragsrouten liegt. In der Regel wurden dabei ca. 200 bis 300 Sedimentinhaltsstoffe pro Probe identifiziert. Ergänzt werden die qualitativen Daten jeweils durch Abschätzungen der vorhandenen Mengen bzw. für einige ausgewählte Proben und Substanzen durch gemessene Konzentrationen, die analog zur Analytik des durchgeführten Ringversuchs bestimmt wurden. Eine separate Betrachtung über die Zusammensetzungen von Sedimentinhaltsstoffen im Vergleich mit ausgetragenen Material durch das Hochwasser 1997 erfolgt am Ende dieses Kapitels.

Die Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen der Sedimentinhaltsstoffe sind für die Untersuchungsgebiete nach Stoffgruppen oder ihren verwendungstechnischen Gemeinsamkeiten geordnet und in tabellarischer Form präsentiert. Dabei ist der am weitesten stromaufwärts gelegene Probenahmepunkt ganz links, der am weitesten stromabwärts gelegene ganz rechts in der Tabelle zu finden. Auf diese Weise können das erstmalige Auftreten einer Substanz im Oderlauf und Variationen im Substanzspektrum leichter erkannt werden. Größere Gruppen von homologen Verbindungen wurden teilweise zusammengefasst. Bei nicht eindeutig zugeordneten Isomeren bekannter Substanzen wurde in den meisten Fällen die Anzahl der Isomere angegeben. Kontaminationen bei der Probenbehandlung sind durch regelmäßige Überprüfungen durch Blanks ausgeschlossen. Es bleibt jedoch zu berücksichtigen, dass die Analysenvolumina so eingestellt wurden, dass die Hauptkomponenten eines Extrakts bei der massenspektrometrischen Detektion kein übersteuertes Signal liefern. Infolgedessen ist es möglich, dass eine Substanz in einer Konzentration im Bereich der Nachweisgrenze in einem Probensatz unter identischen apparativen Bedingungen nicht immer erfasst wird, weil die Extraktzusammensetzungen variieren.

In den Kopfzeilen der Tabellen sind die Kurzbezeichnungen der Probenahmeorte entsprechend der Tabelle 5.5 (S. 32) genannt. Die Lage dieser Punkte kann der Karte des Odersystems (Abb. 5.1) entnommen werden.

### 5.4.1 Sedimentinhaltsstoffe der Oder

Der natürliche Eintrag von organischem Material in die Sedimente stammt sowohl aus geogenen als auch aus biogenen Quellen. Potentielle geogene Quellen sind die Sedimentgesteine oder terrestrische Sedimente in der Nähe der Flussläufe, die durch Erosion und Oberflächenabfluss in die Flüsse gelangen. Der größte Teil des biogenen organischen Materials wird allochthon eingetragen und stammt aus Böden. Es besteht hauptsächlich aus makromolekularen Huminstoffen (Humin- und Fulvinsäuren), die durch Reaktionen aus tierischen und pflanzlichen Ausgangsstoffen entstehen [43]. Ein relativ kleiner Teil des biogenen Materials in Flüssen besteht aus autochthonem Material, das *in situ* von Flussplankton, Algen, höheren Wasserpflanzen, Mikroorganismen und Tieren gebildet wird [44].

Eine omnipräsente Verteilung in nahezu allen Sedimenten wiesen Diterpene mit acyclischer Struktur auf, die auf eine diagenetische Umwandlung des Phytols zurückzuführen sind. Phytol ist der Chlorophyllesterbestandteil in photosynthetisierenden Pflanzen und wird unter aeroben Bedingungen durch Oxidation mit anschließender Decarboxylierung und Hydrierung um eine Kohlenstoffeinheit zum Pristan verkürzt. Unter anoxischen Bedingungen führen Hydrierungen und Dehydrierungen zur Defunktionalisierung des Moleküls unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts. Von Eglington sind Untersuchungen zum Phytolabbau in aquatischen Systemen durchgeführt worden, die in dem vereinfachten Schema in Abb. 5.2 zusammengefasst sind [45].

Im Verlauf der Oder treten sowohl Diageneseprodukte des oxischen wie auch des anoxischen Abbaus auf, d.h. in den Oberflächensedimenten sind wechselnde Milieu-Bedingungen festzustellen. In wenigen Sedimenten, in denen nur Produkte eines Abbauweges dominant auftauchen bleibt dies ein lokales Phänomen.

Eine weitere Gruppe von Diterpenoiden sind tricyclische Verbindungen mit der Grundstruktur des 4-Methyl-7-isopropyldecahydro-phenanthrens. Ausgangsverbindung dieser Gruppe ist die Abietinsäure, ein Hauptbestandteil verschiedener Koniferenharze, die ebenfalls Anteile von Dehydroabietinsäure und Tetrahydroabietinsäure aufweisen. Diese biogenen Diterpene werden durch Decarboxylierung, Dehydrierung und Reduktionen in die defunktionalisierten Diageneseprodukte Dehydroabietin, Dehydroabietan, Tetrahydroreten und Reten umgewandelt (Abb. 5.3), wobei diese Reaktionen für ein anoxisches Milieu in Sedimenten typisch sind.

Tetrahydroreten und Reten gelten allerdings auch als Produkte von catagenischen Prozessen und können daher ebenfalls aus fossilem Material stammen, was eine petrogene Belastung indizieren würde. Besonders hohe Anteile an defunktionalisierten und aromatisierten Verbindungen dieser Gruppe lassen sich bei Opole (R7) und in der Nysa Klodzka (T9) für den Oberlauf und ab Aurith (R29) inklusive der Warta für den Unterlauf nachweisen.

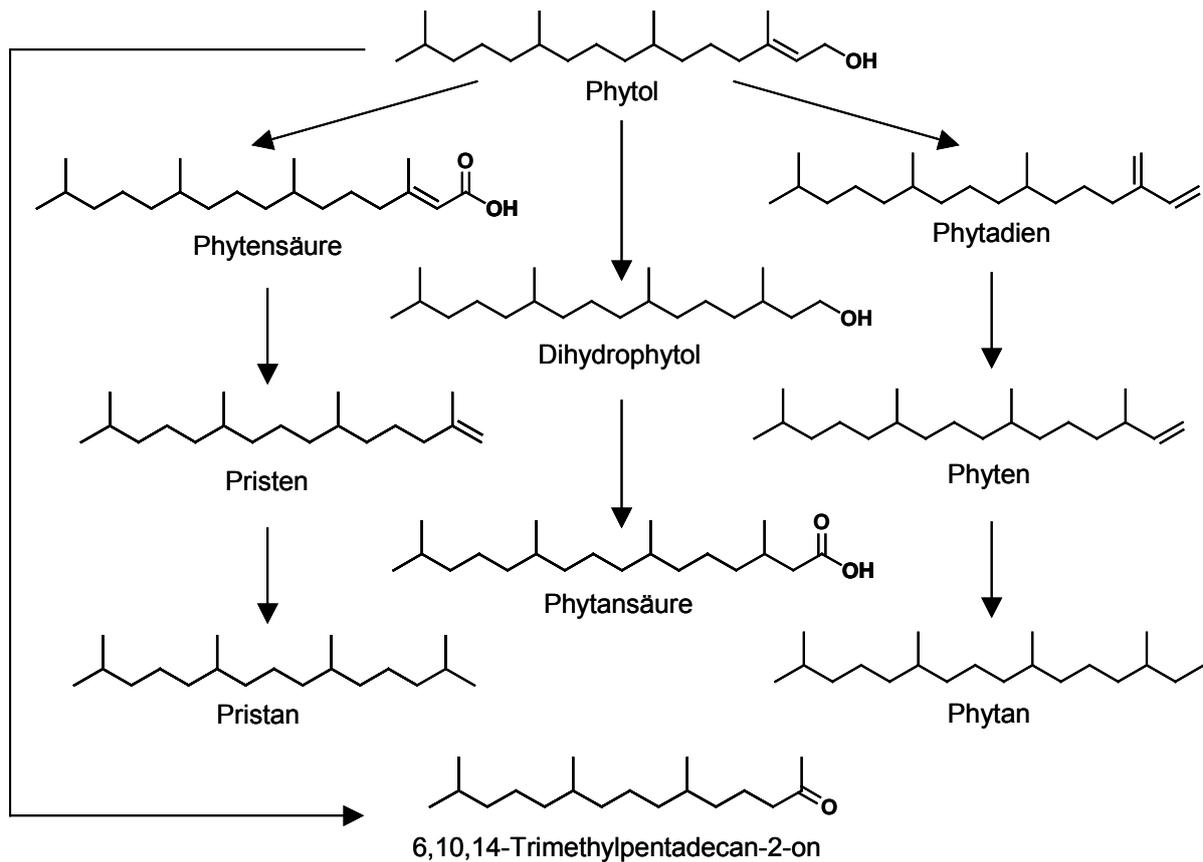
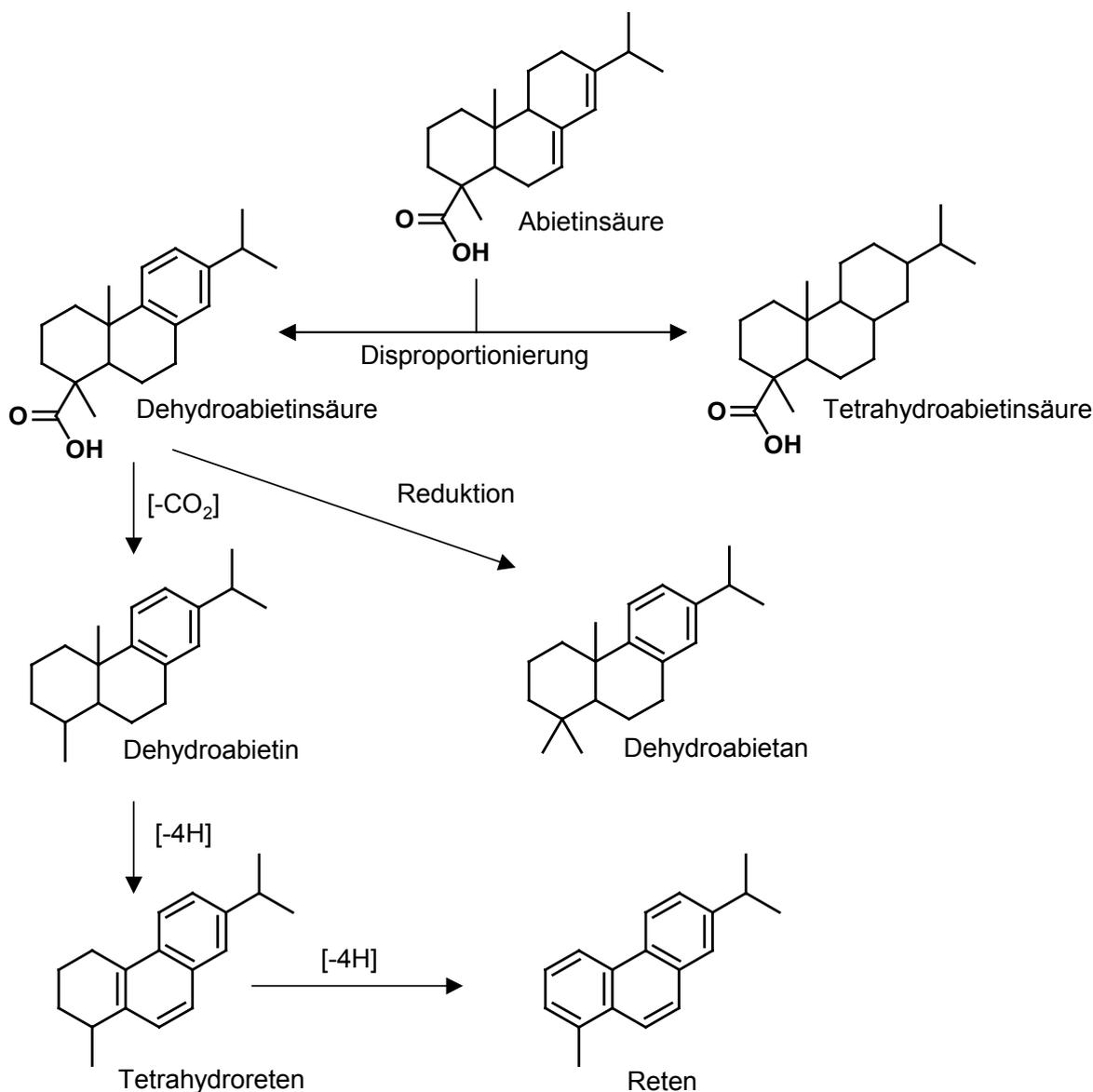


Abb. 5.2 Schema des Phytolabbaus [45]

Ein weiterer Hinweis, dass die tricyclischen Diterpene nicht vollständig aus einem natürlichen Eintrag stammen, ist die industrielle Bedeutung des aus Kieferharzen gewonnenen und bei der Papierherstellung anfallenden Kollophoniums. Technisch genutzt wird ein durch Erhitzen mit Schwefel an Dehydroabietinsäure angereichertes und Abietinsäure armes Gemisch, das in Form der Natrium- oder Kaliumsalze breite Anwendung als Emulgatoren bei der Herstellung von Tieftemperaturkautschuk findet. Der Prozess der Disproportionierung von Abietinsäure führt neben Dehydroabietinsäure unter anderem auch zur Tetrahydroabietinsäure. Diese beiden Produkte sind in den Sedimenten oftmals die prominentesten Vertreter tricyclischer Diterpene. Besonders deutlich ist dieses

Verhältnis an den Standorten Brzeg Dolny (R15), Polecko (R26), auf der Strecke um Stettin (R40-48), sowie in der Strzegomka (T13), bei der im Jahr 1998 sogar ausschließlich diese beiden Verbindungen nachgewiesen wurden.



**Abb. 5.3** Abbauege der Abietinsäure

Eine weitere Gruppe, die biogen geprägt ist, aber auch Aussagen über anthropogene Einflüsse zulässt, sind die Steroide. In praktisch allen Proben ist ein Muster von C<sub>27</sub>- bis C<sub>29</sub>-Steroiden zu erkennen, die aufgeteilt in den Fraktionen 2 mit den defunktionalisierten Verbindungen (Kohlenwasserstoffen) und Fraktion 6 als an Position 3 substituierte Ketone und Alkohole (als derivatisierte Acetate detektiert) nachzuweisen sind. Die Steroide der Ergostan- (C<sub>28</sub>) und Stigmastanreihe (C<sub>29</sub>) sind pflanzlichen Ursprungs, während die Cholestanreihe (C<sub>27</sub>) tierischen bzw. anthro-

pogenen Ursprungs ist.  $5\alpha H$ -Cholestanol und  $5\alpha H$ -Cholestanon sind zusammen mit  $5\beta H$ -Cholestanol und  $5\beta H$ -Cholestanon geeignet, die Beeinträchtigung aquatischer Systeme durch fäkalbelastete Einleitungen abzuschätzen. Die  $5\alpha H$ -Stanole und Stanone, deren Ringe A und B *trans* verknüpft sind und deren Wasserstoff an Position 5 sich demnach auf der „Rückseite“ des Moleküls befindet, entstehen durch mikrobielle Diagenese. Die  $5\beta H$ -Stanole und Stanone mit *cis*-verknüpften Ringen und dem Wasserstoff auf der „Vorderseite“ werden hingegen durch intestinale Mikroorganismen gebildet [46], so dass hohe Beiträge an  $5\beta H$ -Isomeren einen deutlichen Hinweis auf unzureichend geklärte kommunale Abwässer geben. An den meisten Stellen der Oder lag das Verhältnis  $5\beta H/5\alpha H$  bei den Proben von 1997 im Bereich 8-11 zu 1 und indiziert somit einen sehr hohen Anteil an kommunalen Abwässern. Dieses Verhältnis sinkt in den Proben der Jahre 1998 und 1999 auf ca. 6 : 1 und zeigt somit erste Erfolge der verbesserten und neugebauten Klärwerke der letzten Jahre. Die in den letzten Proben bestehenden Belastungen mit kommunalen Abwässern entsprechen annähernd denen der Elbe aus den Jahren 1992/1993 [10].

Eine eng verwandte, aber bisher selten beobachtete Substanzgruppe sind die analogen Thiosterole, deren Ionenspektren und Spektren im Vergleich zu  $5\alpha H$ -Cholesterol in Abb. 5.4 dargestellt sind. In der bisher einzigen Veröffentlichung wurden diese drei Thiosterole in marinen Proben in einem ähnlichen Verhältnis gefunden [47]. Da die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung im Gegensatz zur Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung nahezu unpolar ist, eluieren die Thiosterole bei der Fraktionierung bereits in der zweiten Fraktion, die Sterole erst in der sechsten.

Die Massenspektren der Thiosterole zeigen ähnliche Fragmentierungen wie  $5\alpha H$ -Cholesterol. Durch das Isotopenmuster des Molekülions mit einer vergleichsweise hohen Intensität des  $M^{+2}$  Ions, wird die Anwesenheit eines Schwefelatoms indiziert. Der Hauptfragmentierungsschritt beim Cholesterol ist die Abspaltung des D Rings (5-Ring), der zu den Fragmenten  $m/z$  233 und 248 führt und in den Spektren der Thiosterole entsprechend um 16 amu auf  $m/z$  249 bzw. 264 verschoben ist. Die aus dem Fragment  $m/z$  233 folgende Wasserabspaltung auf  $m/z$  215 ist bei den Thiosterolen zwar ebenfalls zu erkennen ( $-H_2S$ ,  $m/z$  215), steht aber in Konkurrenz zur Schwefelextrusion ( $-S$ ,  $m/z$  217). Eine weitere Fragmentierung von  $m/z$  233 ist die Abspaltung des C-Rings auf  $m/z$  165, die in den Thioverbindungen entsprechend  $m/z$  181 liefert.

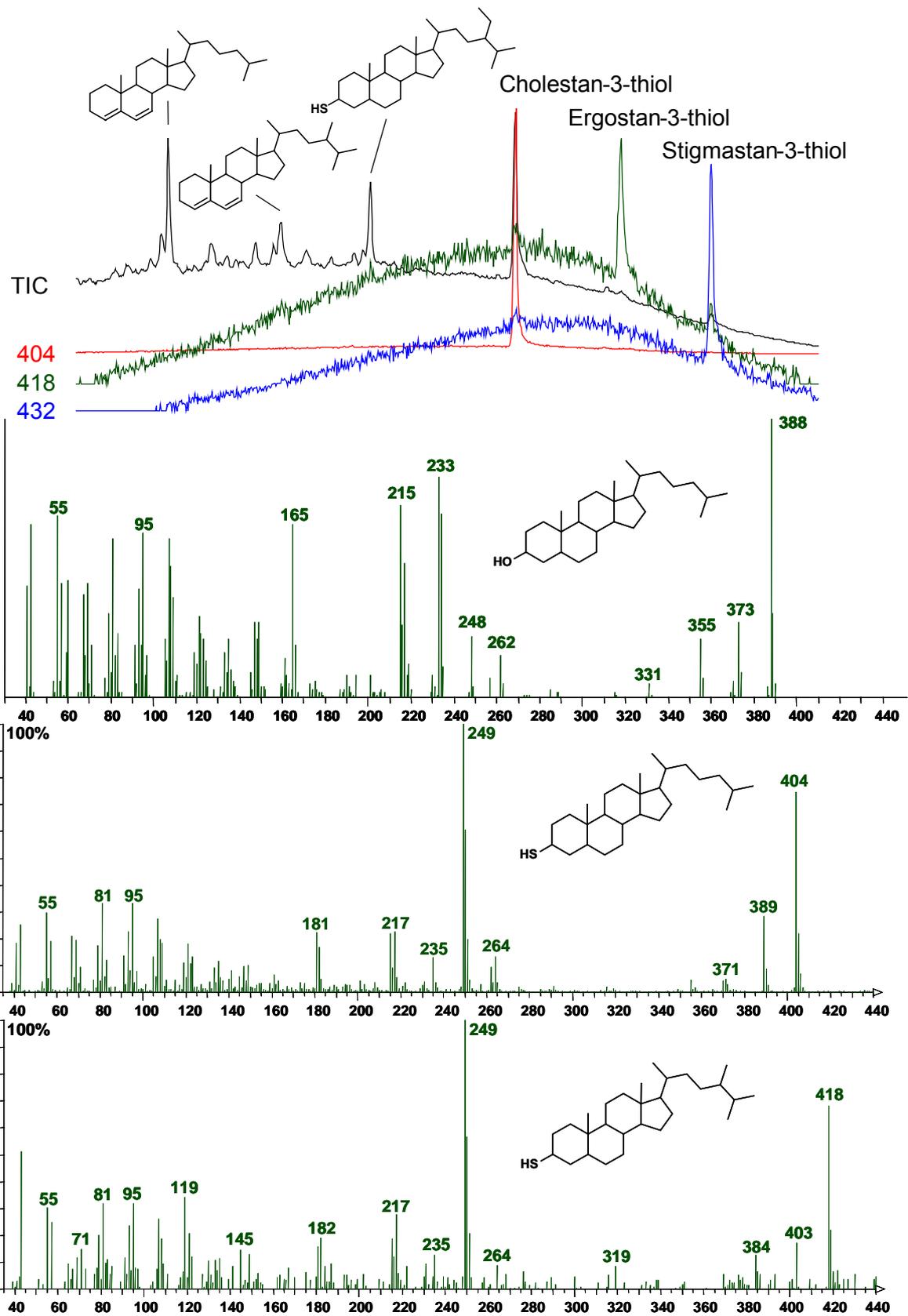


Abb. 5.4 Ionenspuren m/z 404, 418, 432 und Massenspektren der Thiosterole im Vergleich zu  $5\alpha H$ -Cholestan-3-ol, neben 3,5-Cholestadien, 3,5-Ergostadien und 3,5-Stigmastadien

Der Ursprung dieser Gruppe von Thiosterolen ist noch nicht eindeutig geklärt. Es wird jedoch vermutet, dass in schwefelreichen Sedimenten unter anoxischen Bedingungen eine Umsetzung von Sterolen zu den entsprechenden Thiolen stattfindet [47]. Die Abwesenheit von Isomeren, die sowohl in der Literatur als auch bei den untersuchten Proben festzustellen ist, wird bisher als Indiz für die selektive Umsetzung von  $5\alpha H$ -Sterolen gedeutet.

Das Auftreten dieser Thiosterole ist im Verlauf der Oder auf wenige Bereiche beschränkt. Erstmals im Verlauf der Oder treten sie bei Wroclaw (R13), stärker bei Brzeg Dolny (R15) auf, um an den folgenden flussabwärts gelegenen Stationen allmählich weniger zu werden. Kleine Beiträge des Mercaptocholestanols sind noch im deutsch-polnischen Grenzgebiet und in der Warta, im Stettiner Haff jedoch nicht mehr nachzuweisen.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind eine Verbindungsklasse, die zum einen biogenen Ursprung hat, darüber hinaus jedoch auch als Indikator für mineralölbedingte Belastungen herangezogen werden kann. Dies ist möglich aufgrund der verschiedenen Intensitätsmuster der unterschiedlichen Quellen. Biogene Muster zeichnen sich durch das alternierende Auftreten der  $n$ -Alkane über einen weiten Bereich aus, bei denen die ungradzahligen Kettenlängen dominant sind und meistens zwei Maxima bei  $n$ -Heptadecan und  $n$ -Heptacosan aufweisen [48]. Diese Verteilung ergibt sich aus den anfangs beschriebenen Einträgen von Pflanzen und aquatischen Organismen. Petrogene Muster zeigen im Gegensatz dazu eine ausgeglichene Intensitätsverteilung in der Abfolge der  $n$ -Alkane, mit zum Teil hohen Beiträgen an mehrfach verzweigten und cyclischen Alkanen die gaschromatographisch nicht mehr vollständig getrennt werden können [49]. Als Quotient der Konzentration von ungradzahligen zu gradzahligen  $n$ -Alkanen beschreibt der sogenannte CPI-Index (Carbon Preference Index) den Einfluss von petrogenen Immissionen, wobei mineralölbürtige Gemische einen Wert um 1 besitzen und biogen geprägte Proben durch Werte im Bereich zwischen 3 bis 8 gekennzeichnet sind [50]. Die untersuchten Proben aus dem Jahr 1997 zeigen an vielen Stellen durch niedrige Werte zwischen 1,5 und 2 einen bedeutenden Anteil an petrogenen Immissionen. Die Proben des Oberlaufs und die Messpunkte Brzeg Dolny (R15), Strzegomka (T13) und Polecko (R26) bilden in dieser Hinsicht Schwerpunkte für das mittlere und obere Odereinzugsgebiet. Die Probe der Warta zeigt mit einem Wert von ca. 6 keinen sichtbaren Einfluss. Trotzdem sind im Unterlauf der Oder nur drei Proben (R38, R40, R48) nicht im Bereich zwischen 1,5

und 2,5. Die Proben aus den Jahren 1998 und 1999 zeigen bezüglich des CPI-Index ein verbessertes Bild. Lediglich die Bereiche des mit Seeschiffen befahrbaren Teils der Oder von Stettin bis zum Swina Kanal am Ende des Stettiner Haffs zeigen nach wie vor Werte zwischen 1,5 und 2. Alle weiteren Proben haben Werte von mindestens 3.

Dass eine deutliche Verbesserung der Sedimentqualität im Zeitraum des Projektes stattgefunden hatte, kann bei Betrachtung von PAH nicht aufrecht erhalten werden. PAH sind sowohl von der Anzahl an Verbindungen als auch von den jeweils auftretenden Mengen her in allen Proben die bestimmenden Kontaminanten. Der wesentlichste Teil dieser polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist auf die Verwendung von Mineralölen und Mineralölprodukten zurückzuführen. Sie werden bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe in Heizungen, Kraftwerken und Kraftfahrzeugmotoren gebildet und gelangen durch trockene sowie nasse Deposition in die Gewässer. Daneben gibt es noch lokale Einträge beispielsweise durch die Kohleindustrie. Während des Hochwassers sind durch die Überschwemmung von Heizöl- und Kraftstofftanks an vielen Stellen zusätzliche direkte Einträge vorgekommen. Allgemein werden laufend relativ große Mengen PAH freigesetzt, so dass sie in der Umwelt ubiquitär verteilt sind.

Die Schädlichkeit einzelner PAH beruht hauptsächlich auf ihren carcinogenen Eigenschaften. Die amerikanische Umweltbehörde (EPA) hat die 16 am häufigsten auftretenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den sogenannten EPA-PAH zusammengefasst, welche in den meisten Monitoring-Programmen beobachtet werden und auch im Verlauf dieses Projektes quantifiziert wurden. Sieben Substanzen dieser EPA-PAH werden als carcinogene Stoffe für den Menschen angesehen [51], und für alle 16 Substanzen ist zumindest ein mutagenes Potential nachgewiesen worden [52].

Die Tabelle 5.6 zeigt die quantitativen Daten von zwei Oder-Standorten und den beiden Nebenflüssen Strzegomka und Warta aus dem Jahr 1999. Für die ökotoxikologische Bewertung von Schadstoffgehalten in aquatischen Sedimenten gibt es bisher keinen allgemeingültigen Standard. Nach einer Studie des Landes Bremen [53] wurde anhand von Benzo[*a*]pyren und Fluoranthen eine Einteilung in drei Klassen vorgenommen (Tab. 5.7), die für die Klasse 1 keine ökotoxikologische Schädwirkung erwarten lässt. Bei Sedimenten mit Schadstoffgehalten der Klasse 2

**Tab. 5.6** Quantitative Daten [ $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM] von 4 Oderproben (1999). TVO-PAH: nach der Trinkwasser-Verordnung zu prüfen,  $\Sigma$ : Summenangabe aufgrund teilweise unzureichender gaschromatographischer Trennung, IARC International Agency for Research on cancer (+ mögliche und wahrscheinliche Humancarcinogene, ++ sehr starke).

	R2	T13	R16	T32	TVO-PAH	IARC
<b>Chlorbenzole</b>						
1,3-Dichlorbenzol	4,9	14	21	0,8		
1,4-Dichlorbenzol	14	32	36	5,3		
1,2-Dichlorbenzol	5,9	3,6	30	2,4		
1,3,5-Trichlorbenzol	0,2			<0,2		
1,2,4-Trichlorbenzol	1,7	6,0	11	8,2		
1,2,3-Trichlorbenzol	0,8			<0,2		
$\Sigma$ 1,2,3,5- + 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	0,5			2,6		
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	4,4			2,1		
Hexachlorbenzol	0,2	1,4	0,9			
<b>PAH</b>						
Naphthalin	950	2200	560	780		+
Acenaphthylen	70	480	60	25		
Acenaphthen	600	750	400	190		
Fluoren	470	800	360	180		
Phenanthren	1450	3600	1150	360		
Anthracen	700	1150	370	100		
Fluoranthren	2800	5600	3300	570	X	
Pyren	2150	4500	1700	430		
$\Sigma$ Benzo[a]anthracen + Chrysen	1800	4300	2250	530		++/-
$\Sigma$ Benzo[b]fluoranthren + Benzo[k]fluoranthren	1450	5500	1950	900	X/X	+/+
Benzo[a]pyren	940	2800	850	200	X	++
Indeno[1,2,3-cd]pyren	470	1150	470	110		+
Dibenzo[a,h]anthracen	70	270	100	45	X	++
Benzo[g,h,i]perylen	510	1100	460	200	X	
<b>PCB</b>						
PCB28	0,3	2,2				
PCB52	<0,2					
PCB101	<0,2					
PCB118	<0,2					
PCB153	2,3			8,6		
PCB138	2,6			9,7		
PCB180	0,8	0,3		0,7		
<b>Pestizide</b>						
$\alpha$ -HCH	<0,2			<0,2		
$\beta$ -HCH	<0,2			<0,2		
$\gamma$ -HCH	<0,2			<0,2		
<i>o,p'</i> -DDE						
<i>p,p'</i> -DDE	0,2	8,0		3,6		
<i>o,p'</i> -DDD	1,9	3,0		2,6		
$\Sigma$ <i>p,p'</i> -DDD + <i>o,p'</i> -DDT	4,3	3,4		8,5		
<i>p,p'</i> -DDT	7,2			7,8		
Aldrin				23		
Methylbromofos				13		
Ethylbromofos				23		
Chlorfenvinfos	3,7			12		
Summe TVO-PAK	5770	15270	6660	1915		

sind solche Wirkungen bereits möglich. Für Werte in Sedimenten, die der Klasse 3 entsprechen, ist das Auftreten von Schadwirkungen wahrscheinlich. Die Auswahl der Verbindungen beruht im Fall von Benz[*a*]pyren auf dem hohen carcinogenen Potential und bei Fluoranthen auf der Tatsache, dass diese Substanz meistens den dominantesten Vertreter dieser Gruppe stellt. Von der ARGE ELBE wird eine Zielvorgabe für Sedimente bezüglich der Summe von sechs in der Trinkwasserverordnung beschriebenen PAH angegeben. Diese liegt bei 500 µg/kg TM [54]. Diese Zielvorgabe wird in keiner Probe des gesamten Projektes annähernd erreicht. Die vergleichsweise schwach mit PAH belastete Wartaprobe zeigt noch einen Wert, der viermal höher ist als die Zielvorgabe, und die extrem belastete Strzegomka übertrifft den Wert um das Dreißigfache.

**Tab. 5.7** Ökotoxikologische Einteilung der Schadwirkungen in Sedimenten

	Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3
Benz[ <i>a</i> ]pyren	<180	180-1800	>1800
Fluoranthen	<250	250-2500	>2500

In der Klassifizierung nach der Bremer Studie erreicht die Wartaprobe die Klasse 2, die beiden Oderproben die Klasse 3, wobei das Benz[*a*]pyren als Kriterium für die Klasse 2 ausreichen würde und das Sediment der Strzegomka eindeutig in der dritten Kategorie liegt, so dass von Schädigungen für aquatische Organismen ausgegangen werden kann.

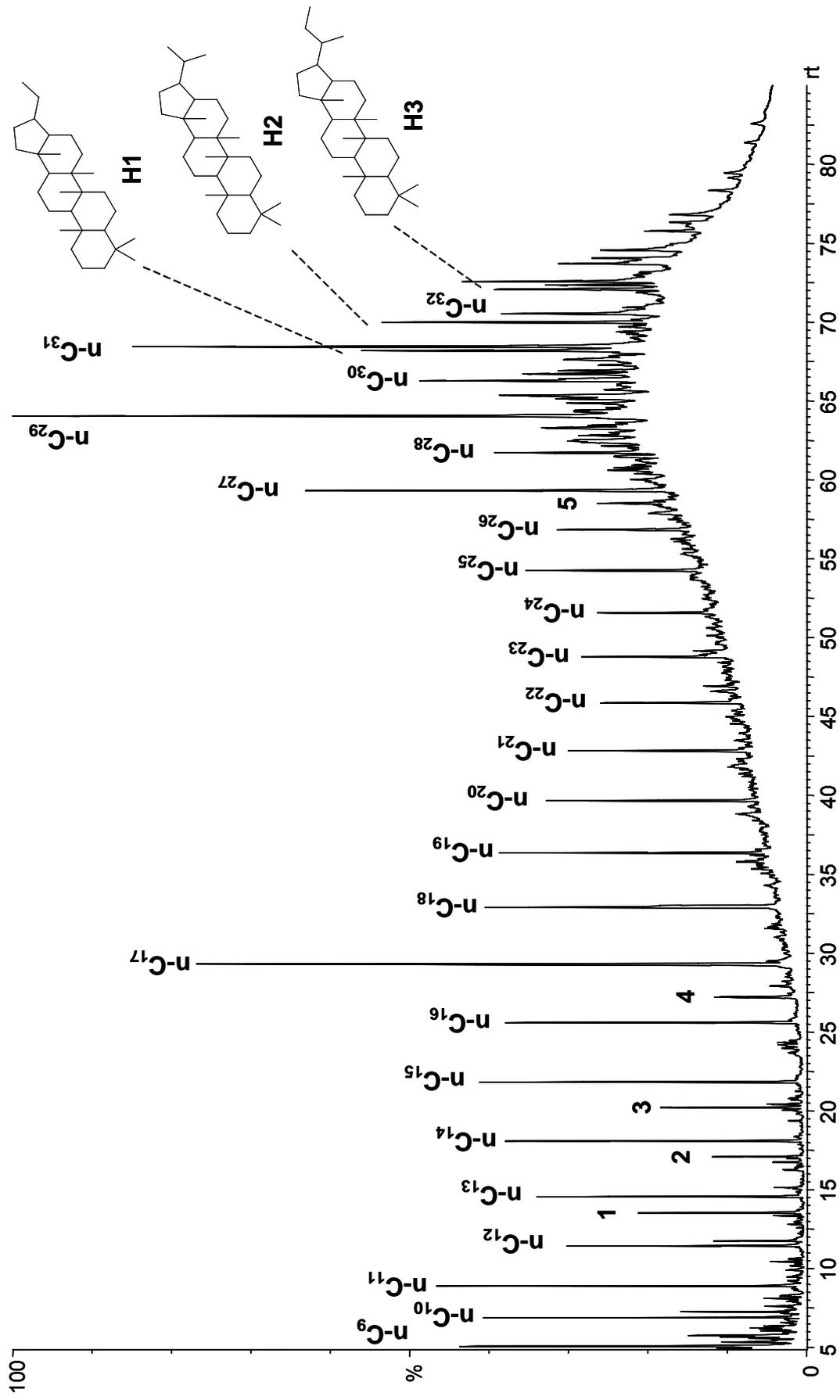
Zur Charakterisierung der Verteilungsmuster von PAH gibt es mittlerweile eine Vielzahl von Untersuchungen, die möglichst genau die jeweiligen Quellen zu ergründen versuchen. Die in diesem Projekt untersuchten Proben zeigten in ihren jeweiligen Mustern an den unterschiedlichen Standorten nur geringe Varianzen, so dass nur auf wenige Auswertemethoden hingewiesen werden soll.

Die Konzentrationsverhältnisse von Phenanthren zu Anthracen und Fluoranthen zu Pyren können anhand der Vergleiche mit z.B. fabrikfrischen und gebrauchten Motorölen oder Aerosolmessungen in Beziehung gesetzt werden. Ein Phen./Anth.-Quotient von 50 besitzt ein rein fossiles Substanzgemisch, wie es in frischen Motorölen zu finden ist, bei gebrauchten Motorölen sinkt der Quotient auf Werte um 3, die auch in Sedimenten in der Nähe zu Ballungszentren gefunden werden [55,56,57]. Dies deckt sich mit den eigenen Untersuchungen, die im Allgemeinen Quotienten im Bereich zwischen 2 und 4 aufwiesen. In Bezug auf das

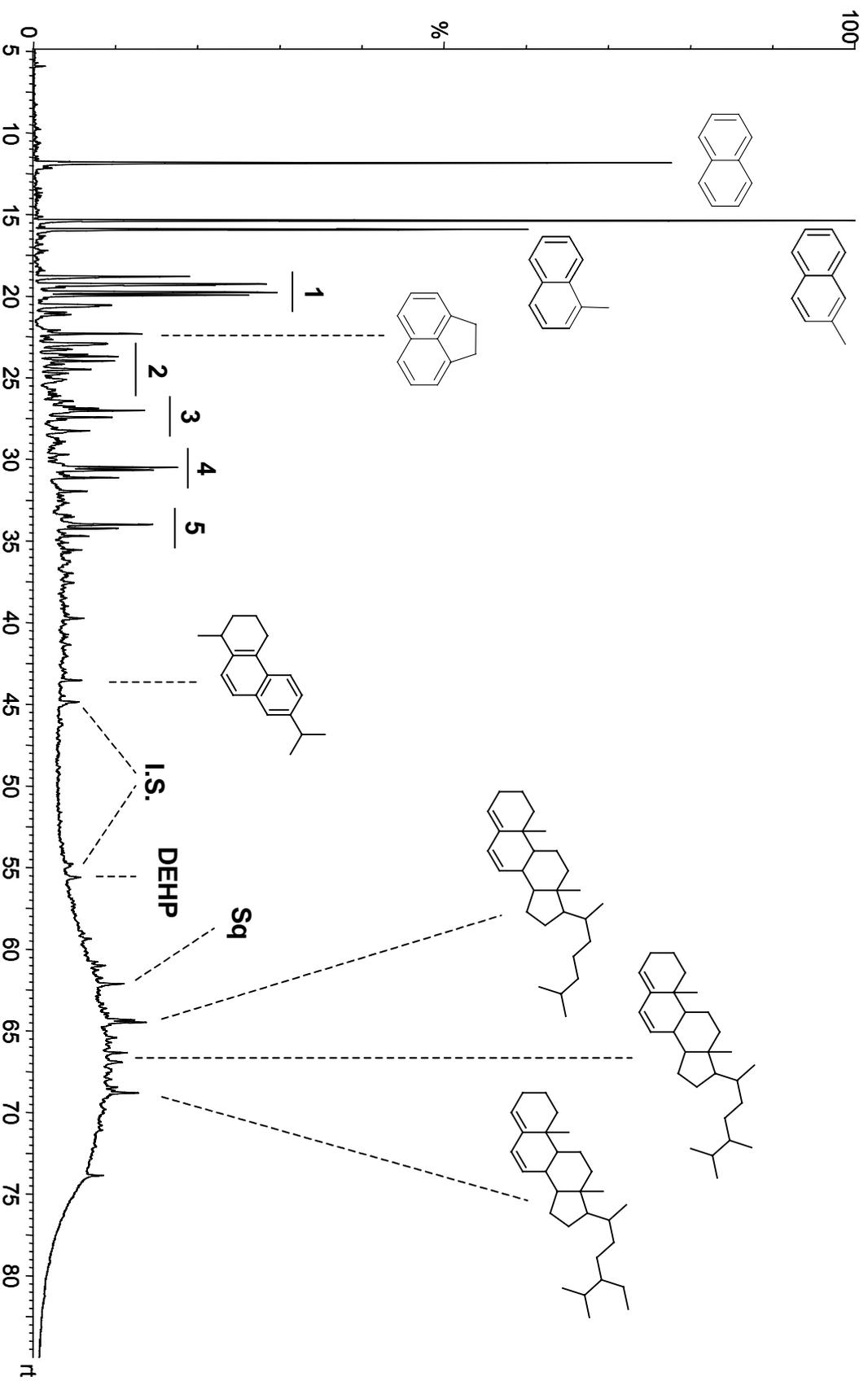
Fluoranthen/Pyren-Verhältnis gibt es Angaben zu möglichen Verbrennungsquellen. Werte von KFZ-Emissionen liegen bei  $\sim 0,5$ , die Verbrennung von Holz bei  $\sim 1$  und Immissionen von Kohle bei  $\sim 1,5$ . Die Abschätzung der Mengenverhältnisse ist durch das leicht unterschiedliche Elutionsverhalten während der Fraktionierung und die Aufsummierung über zwei Fraktionen mit einer erhöhten Ungenauigkeit behaftet (Abb.5.5). Trotzdem kann festgestellt werden, dass bei keiner Probe das Verhältnis eindeutig auf die Seite von Pyren verschoben ist, sondern der Quotient mindestens bei 1 liegt. Aus den bisherigen Hinweisen lässt sich demnach ein hoher Beitrag der PAH-Belastung in der Oder durch pyrogene Einträge ableiten, die möglicherweise am stärksten geprägt sind durch Emissionen von Kohleverbrennungen. Dabei wird neben der direkten Immission von Verbrennungsabgasen ins aquatische System der Oberflächenabfluss von urbanen Regionen durch die vorherige atmosphärische Deposition einen großen Anteil ausmachen. Ein weiterer Hinweis auf große Anteile von pyrogenen Quellen ist der Schwerpunkt des PAH-Musters bei drei- bis fünfkernigen Verbindungen. Trotz teilweise hoher Konzentrationen alkylierter drei- bis fünfkerniger PAH erreichen diese nicht die Gehalte der Grundkörper.

Ein anderes Bild stellt sich im Bereich Naphthaline dar: sowohl beide Methylnaphthaline als auch die Summe der Dimethylnaphthaline übertreffen an einigen Stationen die Konzentration des Naphthalins deutlich. Dies macht deutlich, dass ebenfalls Kraftstoffe zur Belastung beitragen. Besonders ausgeprägt ist dieser Einfluss an den Stationen, die einen niedrigen CPI-Index im Jahr 1997 aufwiesen. Die Konzentrationsverhältnisse bei den Naphthalinen blieben jedoch auch in den Jahren 1998 und 1999, im Gegensatz zur Alkanverteilung, bestehen.

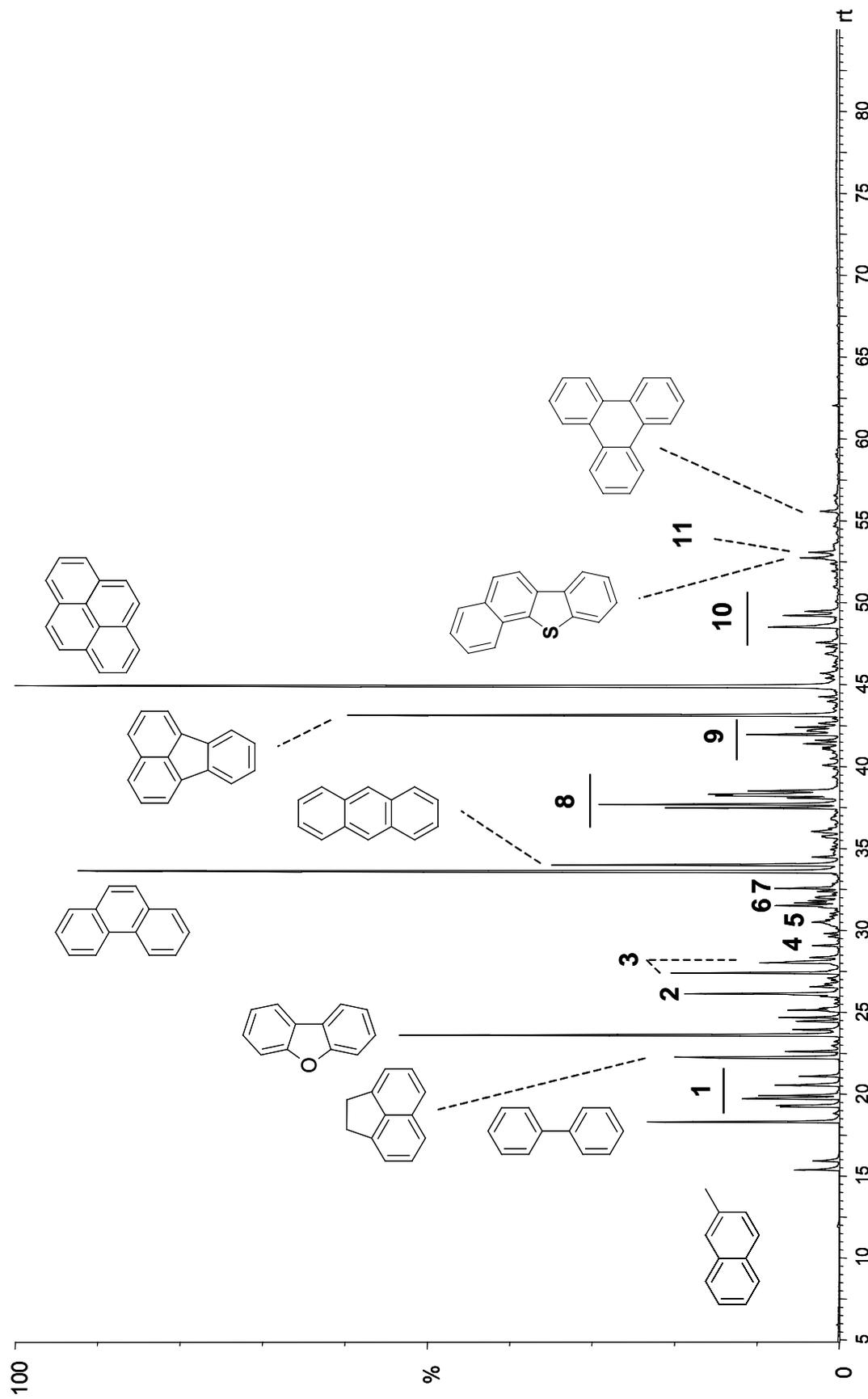
In deutlich geringeren Konzentrationen sind mit der Gruppe der PAH die aromatischen Heterocyclen vergesellschaftet. Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-PAH treten meist mit den Strukturtypen benzo- und naphtho-anellierter Furane, Thiophene und Carbazole auf, die jeweils von den methyl- und ethylsubstituierten homologen Verbindungen begleitet werden.



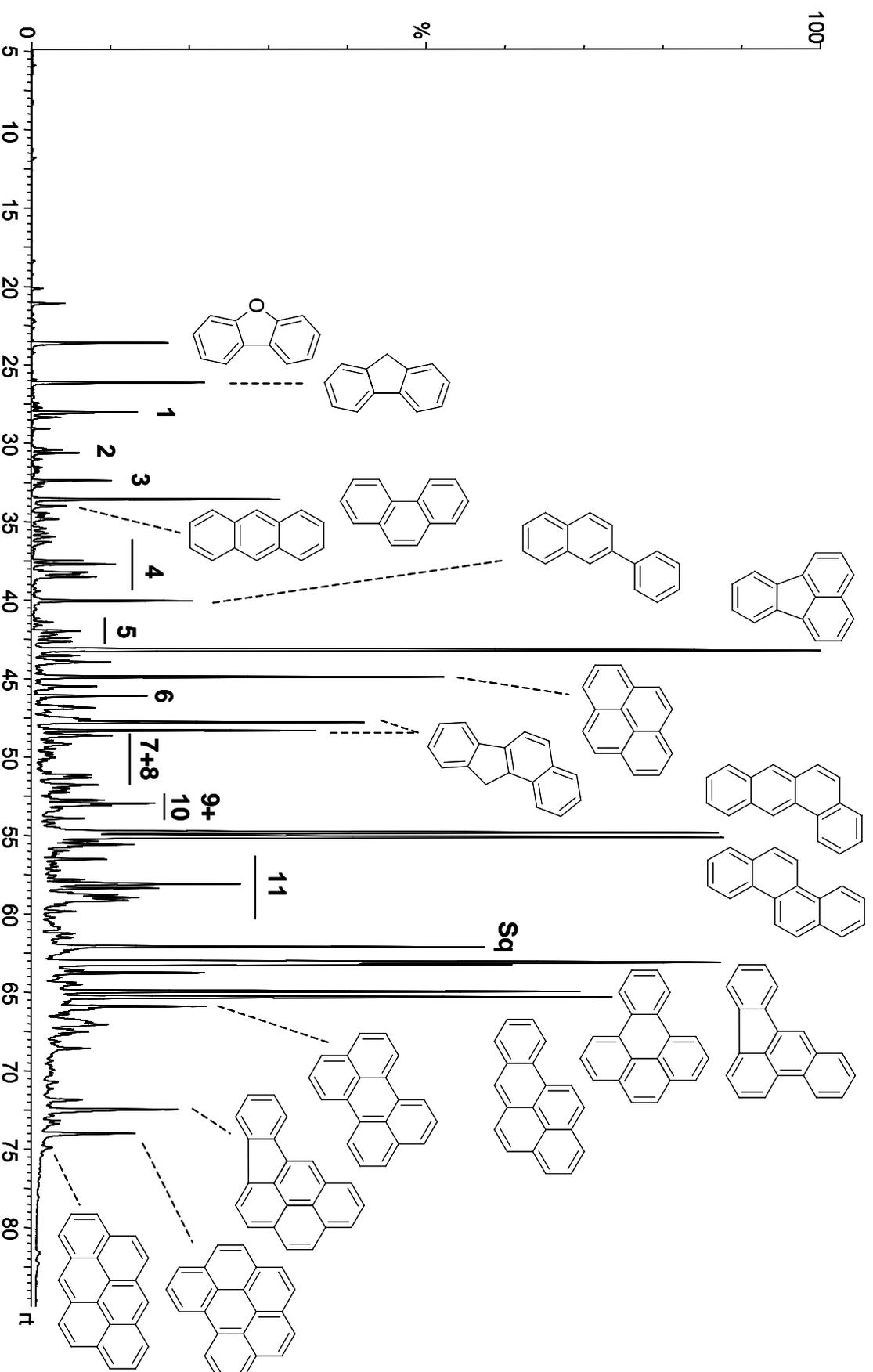
**Abb. 5.5** Fraktion 1 Oder-Sediment Strzegomka (T13,1998), *n*-Alkane, 1 Dimethylundecan, 2 2,6,10-Trimethyl-dodecan, 3 Trimethyltridecan, 4 2,6,10-Trimethylpentadecan, 5 5 $\beta$ -Norhopan, H1  $\alpha$ -Cholestan, H2  $\alpha$ -Norhopan, H3  $\alpha$ -Homohopan



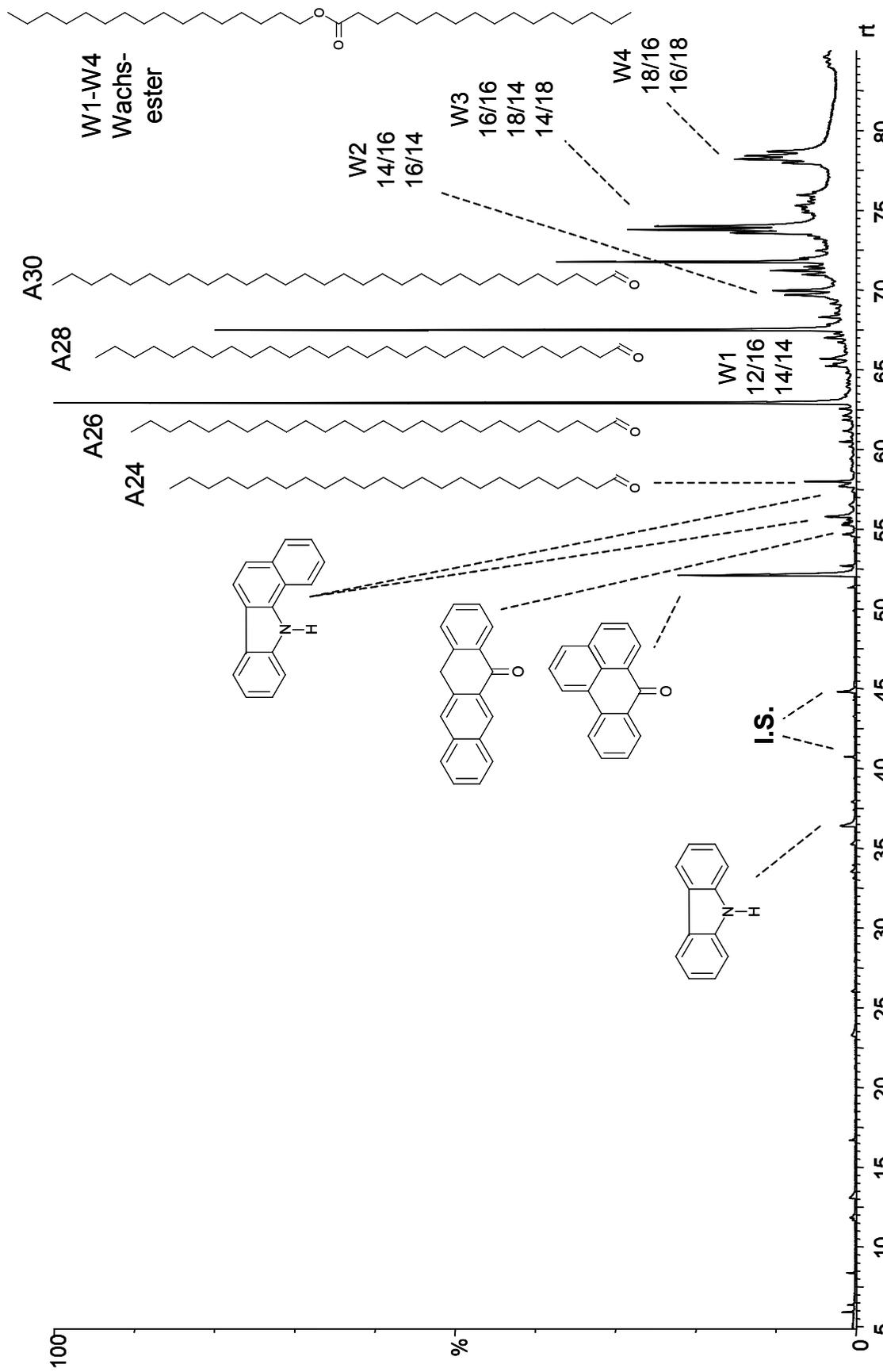
**Abb. 5.6** Fraktion 2 Oder-Sediment Strzegomka (T13, 1998), 1 Dimethylnaphthaline, 2 Trimethylnaphthaline, 3 Phenylundecane (6 Isomere), 4 Phenyldecane (6 Isomere) 5 Phenyltridecane (7 Isomere), I.S. Interner Standard, Sq Squalen



**Abb. 5.7** Fraktion 3 Oder-Sediment Strzegomka (T13, 1998), 1 Methylnaphthalene, 2 Fluoren, 3 Methylindibenzofuran, 4 C4-Biphenyl, 5 Methylfluoren, 6 Dimethylbenzofuran, 7 Dibenzothiophen, 8 Methylphen./-anth., 9 Dimethylphen./-anth., 10 Methylfluoranthen./-pyren, 11 Benz[ghi]fluoranthen.

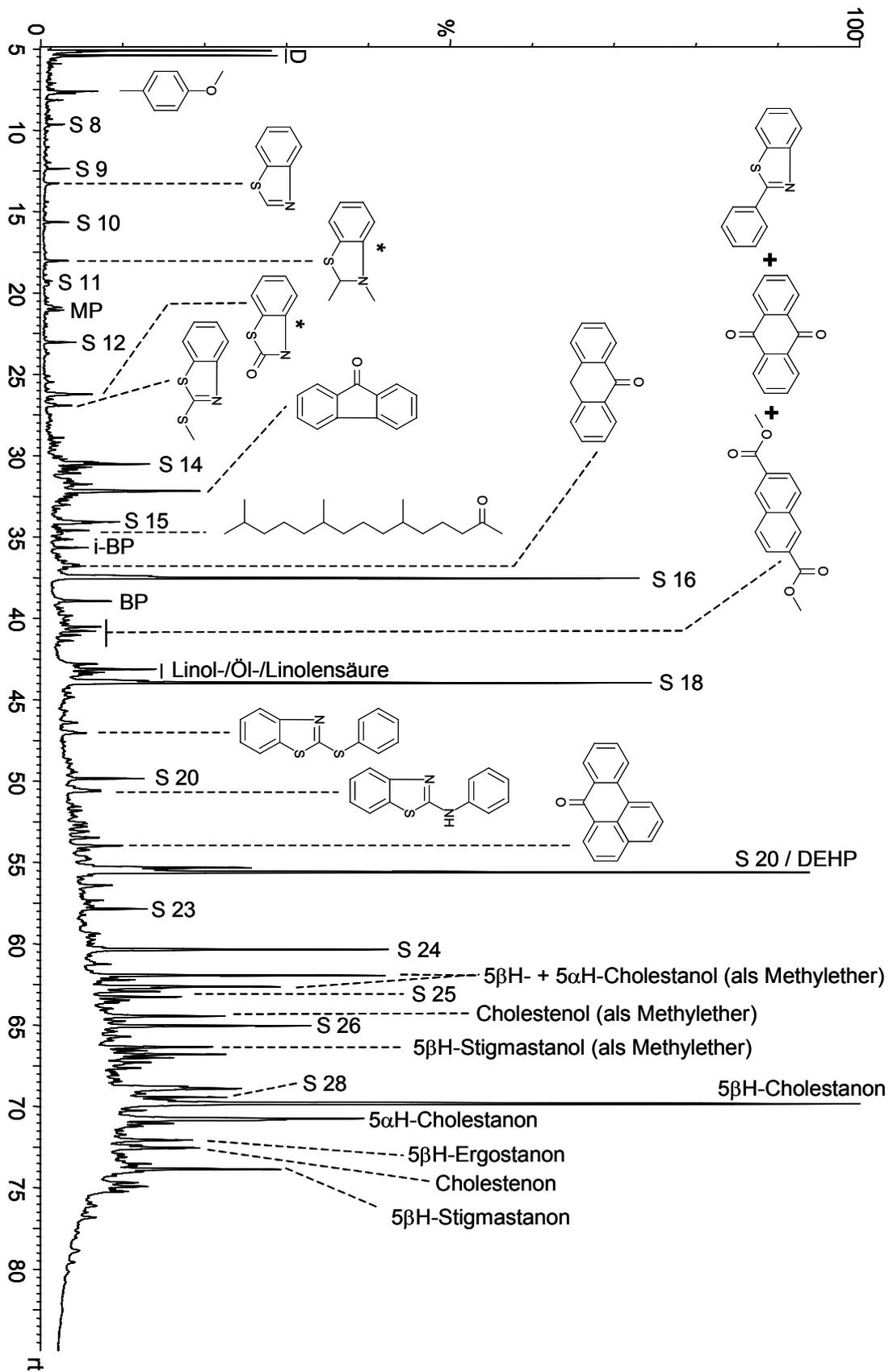


**Abb. 5.8** Fraktion 4 Oder-Sediment Strzegomka (T13,1998), 1 Methylidibenzofuran, 2 Methylfluoren, 3 Dimethylbenzofuran, 4 Methylphen./-antr., 5 Dimethylphen./-antr., 6 Benzonaphthofuran, 7 Methylfluoranthen./-pyren, 8 Methylbenzonaphthofuran, 9 Dimethylfluoranthen./-pyren, 10 Benzfluoren, 11 Methylbenzo[a]anth./-chrysen.



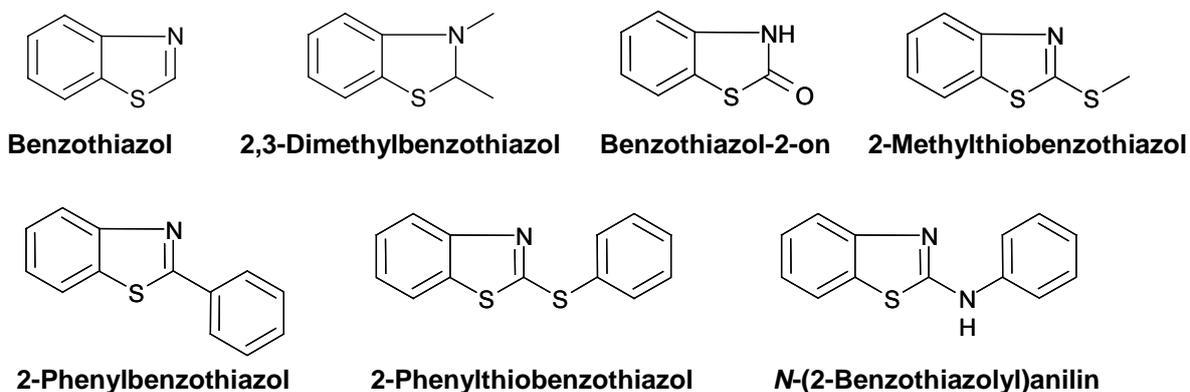
**Abb. 5.9** Fraktion 5 Oder-Sediment Strzegomka (T13,1998), 1 Methylinaphthaline, 2 Fluorene, 3 Methylidibenzofuran, 4 C4-Biphenyl, 5 Methylfluorene, 6 Dimethylbenzofuran, 7 Dibenzothiophen, 8 Methylphen./-anth., 9 Dimethylphen./-anth., 10 Methylfluoranthene./-pyren, 11 Benz[ghi]fluoranthene.

**Abb. 5.10** Fraktion 6 Oder-Sediment Strzegonka nach Derivatisierung (T13, 1998), D Derivatisierungsartefakte, S(x) *n*-Carbonsäure als Methyl ester detektiert, MP Metylphtalal, i-BP *iso*-Butylphtalal, BP *n*-Butylphtalal, \* nur aufgrund des Bibliotheksspektrums zugeordnet.



In den Abbildungen 5.5 bis 5.10 sind die Chromatogramme der sechs Fraktionen für den Standort Strzegomka (T13) zusammengestellt. Bei vielen der angesprochenen Substanzgruppen besitzt die Strzegomka Maximalkonzentrationen für das gesamte Odersystem, so dass man in Bezug auf organische Schadstoffe von der höchsten Kontamination im untersuchten Odereinzugsgebiet sprechen kann.

In der 6. Fraktion (Abb. 5.10) befinden sich unter anderem auch Benzothiazole. Im Sediment wurden sieben verschiedene Benzothiazole in geringen bis mittleren Konzentrationen gefunden, von denen das Benzothiazol-2-on und das 2,3-Dimethylbenzothiazol nur aufgrund der sehr guten Übereinstimmung mit den Bibliotheksspektren zugeordnet wurden. Die weiteren konnten mit Hilfe der Resultate der Wasseranalytik eindeutig identifiziert werden [5].

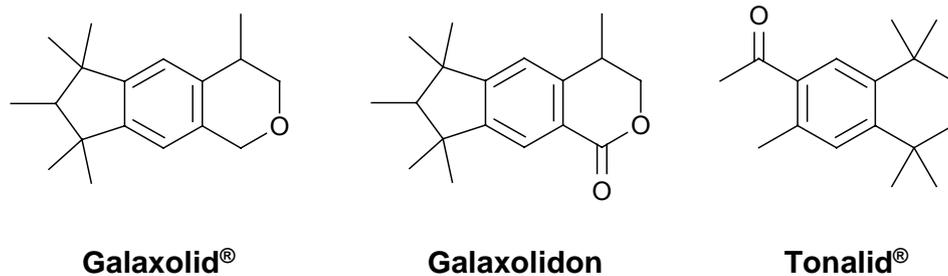


**Abb. 5.11** Benzothiazol-Derivate im Sediment

Entsprechend den Verhältnissen im Oberflächenwasser wurden die Benzothiazol-Derivate erst im Jahr 1998 gefunden, 1997 ist nicht eine einzige Verbindung dieser Substanzklasse nachzuweisen. Im Wasser der Strzegomka treten Benzothiazole mit insgesamt 17 verschiedenen Substanzen als herausragende Verunreinigungen auf. Als Quelle für Benzothiazole ist die Verarbeitung von Kautschuk anzusehen, bei der diese Substanzen in großem Umfang als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt werden. Schwefel, das mit Abstand am meisten verwendete Vulkanisiermittel, reagiert relativ träge, sodass trotz hoher Dosierungen, hoher Temperaturen und langer Vulkanisationszeiten nur unbefriedigende Vernetzungsausbeuten erzielt werden. Durch den Einsatz von Beschleunigern wird das Verfahren wirtschaftlicher, die Vulkanisate haben verbesserte Festigkeits- und Alterungseigenschaften, und durch die herabgesetzten Temperaturen lassen sich organische Farbstoffe anstelle

der früher ausschließlich verwendeten anorganischen Pigmente zusetzen [58]. Thiazolbeschleuniger, worunter Derivate des 2-Mercaptobenzothiazols verstanden werden, bilden quantitativ und wirtschaftlich die bedeutendste Klasse organischer Vulkanisationsbeschleuniger und decken etwa 80 % des Bedarfs. Sie sind für nahezu alle Kautschuke einsetzbar und werden hauptsächlich bei der Herstellung technischer Gummiartikel wie Bereifungen, Transportbänder, Dichtungen und Gummibänder verwendet. Durch die technische Anwendung in Autoreifen ist durch deren Abrieb auf den Straßen ein Eintrag über den Oberflächenabfluss von urbanen Gebieten in die Gewässer denkbar. Die Strzegomka besitzt allerdings ein vergleichsweise kleines Einzugsgebiet und dürfte demnach nicht das beobachtete Maximum dieser Verbindungsgruppe darstellen, es ist eher davon auszugehen, dass ein Kautschuk verarbeitender Betrieb oder ein Synthesewerk für Vulkanisierungsmittel ansässig ist, dessen Abwasser in den Fluss geleitet wird. Im Abwasser derartiger Betriebe sind Benzothiazol-Derivate nachgewiesen worden [59,60]. 2-Methylthiobenzothiazol ist die einzige Verbindung dieser Klasse die als Gewässerkontaminante vor diesem Projekt bereits beschrieben wurde [61,62] und in geringen Mengen eine weitere Verbreitung im Odersystem besitzt, so dass möglicherweise diffuse Einträge in die Sedimente erfolgen können. Die anderen Verbindungen sind teilweise noch niedrig konzentriert in der nächstgelegenen Probe zu finden und verschwinden im weiteren Verlauf ganz.

Für kommunale Abwassereinleitungen können verschiedene Indikatoren herangezogen werden. Im Bereich der Riech- und Aromastoffe wurden die synthetischen Moschusersatzstoffe Galaxolid (HHCB) und Tonalid (AHTN) regelmäßig nachgewiesen und in einigen Proben zusätzlich der im Wasser erstmals eindeutig identifizierte Oxidationsmetabolit Galaxolidon. Die technische Anwendung von Galaxolid und Tonalid liegt hauptsächlich im Zusatz zu Seifen, Weichspülern und anderen Reinigungsmitteln. Durch ihren verbreiteten Gebrauch sind sie allerdings fast zu den ubiquitär vorhandenen Substanzen zu zählen. Erhöhte Werte dieser Substanzen wurden in den Proben des Oberlaufs um Racibor (R2) gefunden.



**Abb. 5.12.** Synthetische Geruchsstoffe in Sedimenten des Odersystems

Lineare Alkylbenzole (LAB, Phenylalkane) sind ebenfalls Markersubstanzen, die als Isomerengemisch der Kettenlängen zwischen  $C_{10}$  und  $C_{14}$  in fast allen Proben nachgewiesen wurden. Das Verteilungsmuster ist in den verschiedenen Sedimenten relativ konstant (Abb. 5.6) und zeigt eine Dominanz der zentral substituierten Phenylalkane, die die höchste Persistenz aufweisen, da der Abbau dieser Isomere erschwert ist [63]. Phenylalkane sind die synthetischen Vorstufen linearer Alkylbenzolsulfonate (LAS), der am intensivsten genutzten anionischen Tensidgruppe, die durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit Chloralkanen dargestellt werden. Eine anschließend nicht quantitativ ablaufende Sulfonierung hat zur Folge, dass LAB permanente Begleitstoffe in Waschmitteln sind und somit über die kommunalen Abwässer in die Umwelt gelangen. Durch die geringe Wasserlöslichkeit ( $\log K_{OW} > 7$ ) sorbieren Phenylalkane zu einem höheren Anteil im Sediment nah am Emittenten. Dies erklärt auch die Beobachtung von höheren Gehalten in den Proben die direkt (Ratibor, Opole, Wrocław, Frankfurt, Szczecin) oder in der Nähe von größeren Städten (Lubin → Scinawa R17) entnommen wurden.

Phthalate werden Kunststoffen, denen elastische Eigenschaften verliehen werden sollen, in mehr oder weniger hoher Konzentration (bis zu 40%) zugesetzt. Sie wirken dabei als so genannte äußere Weichmacher, da sie mit dem Kunststoff keine chemische Bindung eingehen. Aufgrund der fehlenden chemischen Bindung können die Phthalate wieder relativ leicht aus dem Kunststoff herausgelöst werden bzw. allmählich heraus migrieren. 90% der Phthalate werden als Weichmacher verwendet, kommen aber auch in vielen anderen Bereichen zum Einsatz. Sie dienen als Trägersubstanzen für Duftstoffe in Parfums, Deodorants und anderen Körperpflegemitteln, sind Komponenten in Nagellacken und Haarsprays, werden als Formulierungsmittel in Pestizidanwendungen, als industrielle Lösemittel, Schmierstoffe und als Additive in der Textilindustrie verwendet [64].

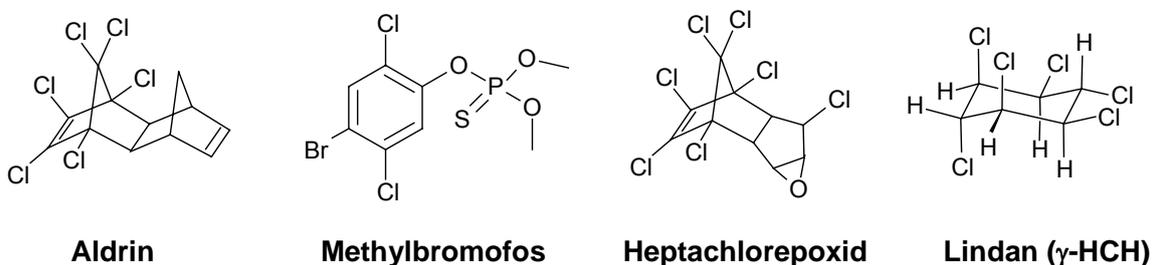
Di-*n*-butylphthalat (DBP) ist ein zugelassener Hilfsstoff in Arzneimitteln (magensaftresistente Verkapselung) [65]. Viele dieser Arzneimittel werden besonders zur Anwendung während der Schwangerschaft und Stillzeit, bei Kindern- und Kleinkindern und zur Behandlung chronischer Beschwerden empfohlen. DBP wird zur Zeit in 64 Präparaten verwendet (Rote Liste 2005 Arzneimittelverz.). DBP und Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) werden von der EU auf Grundlage der vorhandenen tierexperimentellen Studien in Kategorie 2 "fortpflanzungsgefährdend" eingestuft (2003/36/EG). Bereits 1999 wurden die meisten Phthalate in bestimmten Spielzeugen und Babyartikeln verboten (1999/815/EG). 2004 wurde das Verbot auf alle Spielzeug- und Babyartikel ausgeweitet (2004/781/EG). Ebenfalls 2004 folgten das Verbot in kosmetischen Mitteln sowie die eingeschränkte Verwendung in anderen Produkten wie Farben und Klebstoffen (2004/93/EG). In PVC-Produkten werden Phthalate weiterhin großvolumig eingesetzt. In Medizinprodukten dient DEHP ebenfalls weiterhin als Weichmacher eingesetzt, und in Arzneimitteln bleibt DBP als Hilfsstoff zulässig.

Dimethyl- und Diethyl-Phthalate wurden in den Sedimentproben häufig angetroffen, Butylphthalate (i-DBP, DBP) und DEHP waren in jeder Probe nachzuweisen. Die Vermeidung von Kontakten der Fraktionen bzw. des verwendeten Lösungsmittels mit jeglichen Kunststoffen ist bei der Aufarbeitung und Messung nicht vollständig möglich (Septen, Dichtungen von Verschlüssen etc.), so dass DBP's und DEHP auch als Laborkontaminanten auftreten können. Deshalb wurde in den abschließenden Tab. 5.8-5.10 (S.56ff) von der Aufnahme der Phthalate mit Ausnahme der *iso*-Octyl- und *iso*-Nonylphthalate abgesehen wurde. Diese Isomergemische konnten als eingeschleppte Substanzen ausgeschlossen werden und treten auch in den untersuchten Proben nur in dem Gebiet von Ratibor (R2) auf. Gleiches gilt für den Weichmacher Di-*iso*-octyladipat, der neben dem Oberlauf auch in wenigen Proben um Szczecin nachgewiesen werden konnte.

Zu den Vorgängern der beschriebenen Weichmacher zählen polychlorierte Biphenyle (PCB), die allerdings ebenfalls als Isolierflüssigkeit in Transformatoren und Kondensatoren, als Flammschutzmittel und in Hydraulikölen einen noch weiteren Anwendungsbereich hatten [66]. Die nachgewiesene carcinogene Wirkung von PCB-Gemischen im Tierversuch im Zusammenhang mit der hohen Persistenz und einem hohen Biokonzentrationsfaktor, führte 1989 zu einem Herstellungsverbot und zum Verbot, diese in den Verkehr zu bringen [67]. Im Allgemeinen gelten die Isomere der PCB als ubiquitär verteilt. Dies kann im Odersystem zwar bestätigt

werden, die Belastungen sind an den meisten Stellen jedoch als gering einzustufen. Höhere Beiträge sind in der ansonsten weniger belasteten Warta und auf der Strecke zwischen Szczecin und dem Stettiner Haff zu beobachten.

Eine ebenfalls als ubiquitär geltende und aufgrund ihrer Persistenz und Toxizität inzwischen verbotene Substanz ist das DDT mit seinen Metaboliten (in Malariagebieten wird die Anwendung geduldet). Auf das Abbauverhalten wird in Kap. 6.4.1 (S.83) näher eingegangen. Die Konzentrationen sind oftmals gering und beschränken sich in einigen Fällen auf den Hauptmetaboliten *p,p'*-DDE. Es ist jedoch auffällig, dass erhöhte Werte der DDT-Gruppe immer einhergehen mit dem Auftreten weiterer Pestizide wie Aldrin, Methyl- und Ethylbromofos, sowie Heptachlorepoxid und den Isomeren von HCH (u.a. Lindan). Es ist davon auszugehen, dass die Pestizide durch die Anwendung in der Landwirtschaft eingetragen werden und nicht wie im Fall der Mulde (Kap. 6) durch Produktionsanlagen. Erhöhte Werte der Pestizide lagen in der Nysa Klodzka (T9), bei Opole (R7) im Bereich des Oberlaufs und an verhältnismäßig vielen Stellen im deutsch-polnischen Grenzgebiet vor. Dies liegt wahrscheinlich an dem Umstand der langen Anwendung von DDT in der ehemaligen DDR, wo es unter dem Handelsnamen Hylotox 59 bis 1989 verwendet wurde.



**Abb. 5.13** Pestizide in Oder Sedimenten

Ein einmaliges Auftreten von *N,N*-Diethyl-*m*-toluamid (DEET), welche als Repellent hauptsächlich gegen Stechmücken eingesetzt wird, ist ungewöhnlich und könnte darauf hindeuten, dass ein Teilnehmer an der Probenahme bei Aurith (R32) die Probe vor Ort verunreinigt hat und diese Substanz somit nicht repräsentativ für die Belastung am Ort ist.

**Tab. 5.8** Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Sedimentinhaltsstoffe des Ober- und Mittellaufs der Oder aus den Jahren 1997, 1998 und 1999; R Oderlauf; T Nebenfluss; Konzentration niedrig (+) bis extrem hoch (++++); n.a. nicht analysiert (aufgrund fehlender Derivatisierung der Proben die quantitativ analysiert wurden); \* Strukturvorschlag.

Substanz / Station (Jahr)	97 R2A	97 R2	99 R2	97 R7	97 T9C	97 R13	97 T13	98 T13	99 T13	97 R15	98 R15	99 R15	99 R16	97 R17	97 R20	97 R26	97 R29	97 R30
<b>Alkylphenole und Derivate</b>																		
<i>p</i> -Octylphenole (OP)			n.a	+			++	+	+		+	n.a	n.a			+		
<i>p</i> -Nonylphenole (NP)		++	n.a	+++		++	+	+	++	++	++	n.a	n.a	++	+	++		++
NP ethoxylate (NPEO)	+	+	n.a	+						+		n.a	n.a					
NPEO carboxylate (NPEC)			n.a									n.a	n.a		+			
<b>Phenylalkane (<math>\phi</math>-Alkane)</b>																		
$\phi$ -Decan, 2-, 3-, 4-, 5-		++	+	++		++	+	+	+	+++	++	++	+	+++	++	++	+	++
$\phi$ -Undecan, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-		+++	+++	+++		+++	+	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++
$\phi$ -Dodecan, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-		+++	+++	+++		+++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++
$\phi$ -Tridecan, 2-, 3-, 4-, 5-		++	+++	+++		+++	+	+++	+++	++	++	++++	+++	++	+++	++	+	+++
$\phi$ -Tetradecan, 4-, 5-, 6-		+	+	+		+	+	+	+	++	+	++	+	+	+	+		+
<b>Phthalate, Adipate</b>																		
<i>iso</i> -Octyl-, <i>iso</i> -Nonylphthalate	++	+	+															
Di- <i>iso</i> -octyladipat	++	+++	+				+											
<b>Aliphatische Kohlenwasserstoffe</b>																		
<i>n</i> -Decan bis <i>n</i> -Tetraoctan	++	++	+++	++		+++	++	+++	++	++	++	++	++	++	+++	++	++	++
<b>Aldehyde and Ketone</b>																		
<i>n</i> -Octanal bis <i>n</i> -Dotriacontanal			++	++		+++	++	++	+	++	++	+	+	++	+	++	++	++
<i>n</i> -2-Octanon bis <i>n</i> -2-Octacosanon			+	+		++	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+

Substanz / Station (Jahr)	97 R2A	97 R2	99 R2	97 R7	97 T9C	97 R13	97 T13	98 T13	99 T13	97 R15	98 R15	99 R15	99 R16	97 R17	97 R20	97 R26	97 R29	97 R30
<b>Carbonsäuren</b>																		
<i>n</i> -Decan- <i>n</i> -Dotriacontansäure	+	+++	n.a	++	++	+++	++	++	++	++	+++	n.a	n.a	++	++	++	+++	++
Palmitoleinsäure		+	n.a	+	++	++	+	+	+	++	++	n.a	n.a	+	+	++	+	++
Ölsäure		++	n.a	+	++	++	++	++	++	+++	++	n.a	n.a	++	++	++	++	++
Linolsäure		++	n.a	+	++	++	+	+	+	++	+	n.a	n.a	+	+	++	+	++
Linolensäure			n.a		+	+	+	+	+	+	+	n.a	n.a	+	+	+	+	+
<i>iso</i> -Pentadecansäure		++	n.a	+	+++	+++	++	++	++	+++	+++	n.a	n.a	++	++	++	++	++
<i>anteiso</i> -Pentadecansäure		++	n.a	+	+++	+++	++	++	++	+++	+++	n.a	n.a	++	++	++	++	++
<i>iso</i> -Hexadecansäure		+	n.a		+	+	+	+	+	++	++	n.a	n.a	+	+	+	+	+
<i>anteiso</i> -Hexadecansäure		++	n.a		+	+	+	+	+	++	++	n.a	n.a	+	+	+	+	+
<i>iso</i> -Heptadecansäure		++	n.a		+	+	+	+	+	++	++	n.a	n.a	+	+	++	++	++
<i>anteiso</i> -Heptadecansäure		++	n.a		+	+	+	+	+	++	++	n.a	n.a	+	+	++	++	++
<i>iso</i> -Octadecansäure		+	n.a				+	+	+	+	+	n.a	n.a			+	+	+
<i>anteiso</i> -Octadecansäure		+	n.a		+	+	+	+	+	+	+	n.a	n.a			++	++	++
<i>iso</i> -Nonadecansäure		+	n.a		+	+	++	++	++	+	+	n.a	n.a	+	+	++	++	++
<i>anteiso</i> -Nonadecansäure		+	n.a		+	+	++	++	++	+	+	n.a	n.a	+	+	++	++	++
<i>iso</i> -Eicosansäure		+	n.a		+	+	+	+	+	+	+	n.a	n.a	+	+	+	+	+
<i>anteiso</i> -Eicosansäure		+	n.a		+	+	+	+	+	+	+	n.a	n.a	+	+	+	+	+
<i>iso</i> -Heneicosansäure		+	n.a		+	+	+	+	+	+	+	n.a	n.a	+	+	+	+	+
<i>anteiso</i> -Heneicosansäure		+	n.a		+	+	+	+	+	+	+	n.a	n.a	+	+	+	+	++
<b>Synthetische Moschusduftstoffe</b>																		
Galaxolid	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+
Galxolidon			+				+		+	+					+			
Tonalid	++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+

Substanz / Station (Jahr)	97 R2A	97 R2	99 R2	97 R7	97 T9C	97 R13	97 T13	98 T13	99 T13	97 R15	98 R15	99 R15	99 R16	97 R17	97 R20	97 R26	97 R29	97 R30
<b>Terpenoide</b>																		
Pristan	++	+++	++	++	+	++	++	++	+++	++	+++	++	+++	+	+++	++	++	++
Phyten		+	+	+	+				+	+	+		+	+	+	+	++	++
Phytan	++	++	++	++	++	+	+	+	++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++
Phytadien		+	+	++	++		++	++	++	+	++	+	++	+	++	+	++	++
Abietinsäure	+	n.a.	n.a.	n.a.	+	++	+	+	++	+	++	n.a.	n.a.	+	+	++		++
Dehydroabietinsäure	++	n.a.	n.a.	n.a.	+	++	+	+	++	++	+++	n.a.	n.a.	+	+	+++	++	++
Tetrahydroabietinsäure	+	n.a.	n.a.	n.a.	+	++	+	+	++	++	++	n.a.	n.a.	+	+	++	++	+++
Dehydroabietin	+	++	++	+	+	++	+	+	++	+	++	+	+	+	++	+	+	+
Tetrahydroreten	+	++	++	++	++	+	+	+	++	++	+++	+	++	++	++	+	++	++
Reten	+	++	++	++	++	+	+	+	++	++	++	+	+	+	++	+	++	++
Dehydroabietan	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	++	+	+++	++
6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanon	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	+++	++	+++	++	+++	++	++	++
Squalen	+++	++	++	+++	+	+++	++	+++	++	++	+++	+++	+++	++	+++	++	+++	+++
Cholesterol		n.a.	n.a.	n.a.	++	+++	++	++	+++	+	+++	n.a.	n.a.	+++	++	+++	+++	+++
5 $\alpha$ H -Cholestan-3 $\beta$ -ol		n.a.	n.a.	n.a.	++	++	++	++	++	+	++	n.a.	n.a.	+	++	+++	++	++
5 $\beta$ H -Cholestan-3 $\beta$ -ol		n.a.	n.a.	n.a.	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	n.a.	n.a.	+++	++	++	++	++
5 $\alpha$ H -Cholestanon		+++	+++	+++	+	++	++	++	+	++	++			+	++	+	+	+
5 $\beta$ H -Cholestanon		++	++	++	+++	+++	+++	+++	++	++	++			++	++	+	++	+
5 $\alpha$ H -Ergostan-3 $\beta$ -ol		n.a.	n.a.	n.a.	+	++	+	+	+	+	+	n.a.	n.a.	+	+	++	+	+
5 $\beta$ H -Ergostan-3 $\beta$ -ol		n.a.	n.a.	n.a.	+	++	+	+	+	++	++	n.a.	n.a.	+	+	+	+	+
5 $\alpha$ H -Ergostanon		++	++	++	+	++	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+
5 $\beta$ H -Ergostanon		+	+	+	++	++	++	++	++	+	+			++	+	+	+	+
5 $\alpha$ H -Stigmastan-3 $\beta$ -ol		n.a.	n.a.	n.a.	+	++	+	+	+	+	+	n.a.	n.a.	+	++	+++	++	++
5 $\beta$ H -Stigmastan-3 $\beta$ -ol		n.a.	n.a.	n.a.	+	+++	++	++	++	++	+++	n.a.	n.a.	++	++	++	++	++
5 $\alpha$ H -Stigmastanon		++	++	++	++	++	++	++	++	++	+++			+	++	+	++	+
5 $\beta$ H -Stigmastanon		++	++	++	++	++	++	++	++	++	+++			++	++	+	++	+
Stigmastan-3 $\beta$ -ol		n.a.	n.a.	n.a.	+++	+++	++	++	++	+	++	n.a.	n.a.	+++	++	++	+++	++

Substanz / Station (Jahr)	97 R2A	97 R2	99 R2	97 R7	97 T9C	97 R13	97 T13	98 T13	99 T13	97 R15	98 R15	99 R15	99 R16	97 R17	97 R20	97 R26	97 R29	97 R30	
<b>PAH (Anzahl d. Isomere)</b>																			
Naphthalin	+	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	+++
Methyl-naphthaline (2)		++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+	+	+++
Me <sub>x</sub> -Naphthaline		++	+++	+	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++	+++	++	++	+		+++
Acenaphthen		+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++	+	+++	+	+		+
Acenaphthylen		++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++	+	++	+	+		+
Indan		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	++	++	+	+	+		+
Me <sub>x</sub> -Indane		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	++	++	++
Biphenyl		+++	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++
Fluoren		++	+++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Fluorenon		+++	+		++	++	++	++	++	++	++	+	+++	++	+	+	+	+	+
Phenanthren		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Me <sub>x</sub> -Phenanthrene		++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+++	++	++	++	+	++	++
Anthracen		++	+++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Fluoranthren		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Pyren		+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzfluoren		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Me <sub>x</sub> -Pyrene		+	+++	+	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Benzo[ <i>c</i> ]phenanthren		+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Benzanthracen		++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzofluoranthene (3)	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benz[ <i>e</i> ]pyren		++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benz[ <i>a</i> ]pyren		++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Dibenzanthracen		+	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Dibenzpyren		++	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++

Substanz / Station (Jahr)	97 R2A	97 R2	99 R2	97 R7	97 T9C	97 R13	97 T13	98 T13	99 T13	97 R15	98 R15	99 R15	99 R16	97 R17	97 R20	97 R26	97 R29	97 R30
<b>O-PAH</b> (Anzahl d. Isomere)																		
Diphenylether			+	+	+++	++++	+++	+++	++	++	++	+	++	+	+	+	+++	+++
Dibenzofuran		+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Methyldibenzofurane (3)		+	++	++	+++	+++	+++	++	+	+++	+++	+	+	+	++	++	++	++
Benzonaphthofurane (3)	+	++	++	++	+++	+++	+++	++	+	+++	+++	+	+	+	++	++	+	+
<b>N-PAH</b>																		
3-Methylindol		+	+	+	++	+++	+++	++	+	+++	+++	+	+	+	++	++	+	++
9H-Carbazol	++	+++	+	+	+++	+++	+++	++	++	+++	+++	+	+	+	++	++	+	++
Methylcarbazole		+	+	+	++	+++	+++	++	+	+++	+++	+	+	+	++	++	+	++
<b>S-PAH</b>																		
Dibenzothiophen		+	+++	+	+	+	+++	++	+	+++	+++	+	+	++	+	+	+	+
Methyldibenzothiophen		+	+	+	++	+++	+++	+	+	+++	+++	+	+	++	++	++	+	++
Benzonaphthothiophen			++	++	++	+++	+++	++	+	+++	+++	+	+	+	++	++	+	+
Dinaphthothiophen		+	+	+	+	++	+++	+	+	+++	+++	+	+	+	++	++	+	+
<b>Alkylbenzole</b>																		
Xylol		+	+	++	+	+	++	++	++	++	++		+	++	+	+	+	+
Ethylbenzol	+	+	+	++	+	+	++	++	++	++	++		+	++	+	+	+	+
Propylbenzol	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	+
Ethylmethylbenzol	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	+
Trimethylbenzole	+	++	++	++	+	+	++	++	++	++	++		+	++	+	+	+	+
Diethylbenzole	+	+	+	+	+	+	++	++	++	++	++		+	++	+	+	+	+
Methylpropylbenzol	+	+	+	++	+	+	++	++	++	++	++		+	++	+	+	+	+
Ethylmethylbenzol	+	+	+	++	+	+	++	++	++	++	++		+	++	+	+	+	+
C <sub>x</sub> -Benzole		+	++	+	+	+	++	++	++	++	++	+	++	+	+	+	+	+

Substanz / Station (Jahr)	97 R2A	97 R2	99 R2	97 R7	97 T9C	97 R13	97 T13	98 T13	99 T13	97 R15	98 R15	99 R15	99 R16	97 R17	97 R20	97 R26	97 R29	97 R30
<b>Sulfide</b>																		
Di- <i>iso</i> -propyldisulfid	+++	+++		+	++	+						+	+	++	++	++	+++	+++
Hexylmethyldisulfid		+										+	+				+	
Dipropyltrisulfid	+	++			+							+	+				++	++
<b>Benzothiazole</b>																		
Benzothiazol							+		n.a.		+	n.a.	n.a.					
2,3-Dimethylbenzothiazol *						+	+		n.a.		+	n.a.	n.a.					
Benzothiazol-2-on *						++	++		n.a.		+	n.a.	n.a.					
2-Methylthiobenzothiazol						++	++		n.a.		+	n.a.	n.a.					+
2-Phenylbenzothiazol						++	++		n.a.		+	n.a.	n.a.					
2-Phenylthiobenzothiazol						++	++		n.a.		+	n.a.	n.a.					
<i>N</i> -(2-Benzothiazolyl)anilin						++	++		n.a.		+	n.a.	n.a.					
<b>Chlorierte Verbindungen (Anz. Iso.)</b>																		
Bis(chlorpropyl) ether (2)										++	+	+	+			+	+	+
Chlorbenzol	+	+	+		+	+			+	++	+	+	++	+	+	+		
Dichlorbenzole (3)	+	+	+		+	+	+		+	++	+	+	++	+	+	+		
Trichlorbenzole	+	+	+		+	+			+	++	+	+	++	+	+	+		
Chloronaphthalin										+			+	+	+	+		
Dichloronaphthalin										+			+	+	+	+		
Cl <sub>5</sub> -PCBs (5)			+				+			+			+	+	+	+	+	+
Cl <sub>6</sub> -PCBs (7)		+	+	+	+		+			+			+	+	+	+	+	+
Cl <sub>7</sub> -PCBs (4)		+	+	+	+		+			+			+	+	+	+	+	+
Cl <sub>8</sub> -PCBs		+	+		+		+			+			+	+	+	+	+	+
Cl <sub>9</sub> -PCBs							+			+			+	+	+	+	+	+



**Tab. 5.9** Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Sedimentinhaltsstoffe des Unterlaufs der Oder aus den Jahren 1997, 1998 und 1999; R Oderlauf; T Nebenfluss; Konzentration niedrig (+) bis extrem hoch (++++); n.a. nicht analysiert (aufgrund fehlender Derivatisierung der Proben die quantitativ analysiert wurden); \* Strukturvorschlag.

Substanz / Station (Jahr)	97 T32	99 T32	97 R32	97 R33	97 R37	97 R38	97 R40	97 R41	98 R47	99 R47	97 R48	97 R49	97 R52	98 R60	99 R60
<b>Alkylphenole und Derivate</b>															
<i>p</i> -Octylphenole (OP)		n.a													
<i>p</i> -Nonylphenole (NP)	+	n.a			++	+	++	+	+++	+	++	+	++		
NP ethoxylate (NPEO)		n.a							+						
NPEO carboxylate (NPEC)		n.a							+						
<b>Phenylalkane (<math>\phi</math>-Alkane)</b>															
$\phi$ -Decan, 2-, 3-, 4-, 5-	++	+	++	+	++	++	++	++	++	+	++	++	+		
$\phi$ -Undecan, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-	++	++	++	+	++	+++	+++	++	+++	++	+++	+++	++		
$\phi$ -Dodecan, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-	++	++	+++	++	++	+++	+++	++	+++	++	+++	+++	++		
$\phi$ -Tridecan, 2-, 3-, 4-, 5-	+	++	++	+	++	++	++	++	+++	++	+++	+++	++		
$\phi$ -Tetradecan, 4-, 5-, 6-	+		+	+	++			+							
<b>Phthalate, Adipate</b>															
<i>iso</i> -Octyl-, <i>iso</i> -Nonylphthalate										+					+
Di- <i>iso</i> -octyladipat															
<b>Aliphatische Kohlenwasserstoffe</b>															
<i>n</i> -Decan bis <i>n</i> -Tetraatriacontan	++	+++	++	++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
<b>Aldehyde and Ketone</b>															
<i>n</i> -Octanal bis <i>n</i> -Dotriacontanal	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++
<i>n</i> -2 -Octanon bis <i>n</i> -2-Octacosanon	+	+	+	+	+	++	++	+	++	++	+	+	+	+	+

Substanz / Station (Jahr)	97 T32	99 T32	97 R32	97 R33	97 R37	97 R38	97 R40	97 R41	98 R47	99 R47	97 R48	97 R49	97 R52	98 R60	99 R60
<b>Carbonsäuren</b>															
<i>n</i> -Decan- <i>n</i> -Dotriacontansäure	+++	n.a	++	++	+++	++	+++	+++	++	+++	+++	+++	++	++	+++
Palmitoleinsäure	++	n.a	+	+	++		++	++	+	++	++	++		+	++
Ölsäure	++	n.a	++	++	++		++	++	+	++	++	++		+	+++
Linolsäure	+	n.a	++	++	+		++	+	+	+	+	+		+	++
Linolensäure	+	n.a	+	+	+		++	+	+	+	+	+		+	++
<i>iso</i> -Pentadecansäure	++	n.a	+	++	++	+	++	++	+	++	++	++		++	++
<i>anteiso</i> -Pentadecansäure	++	n.a	++	++	++	+	++	++	+	++	++	++		++	++
<i>iso</i> -Hexadecansäure	+	n.a	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+
<i>anteiso</i> -Hexadecansäure		n.a	+	+		+		+	+						
<i>iso</i> -Heptadecansäure	++	n.a	+	++	+	+	++	+	+	+	++	++		+	++
<i>anteiso</i> -Heptadecansäure	++	n.a	++	++	+	+	++	+	+	+	++	++		+	++
<i>iso</i> -Octadecansäure	+	n.a	++	++		+	++	+	+	+	+	+			
<i>anteiso</i> -Octadecansäure		n.a	+	+		+		+	+						
<i>iso</i> -Nonadecansäure	+	n.a	+	+		+	+	+	+	+	+	+		+	+
<i>anteiso</i> -Nonadecansäure		n.a	+	+		+	+	+	+	+	+	+		+	+
<i>iso</i> -Eicosansäure	+	n.a	+	+	+		+	+	+	+	+	+		+	+
<i>anteiso</i> -Eicosansäure		n.a						+							
<i>iso</i> -Heneicosansäure	+	n.a	+	+	+		+	+	+	+	+	+		+	+
<i>anteiso</i> -Heneicosansäure	+	n.a	+	+	+		+	+	+	+	+	+		+	+
<b>Synthetische Moschusduftstoffe</b>															
Galaxolid				+		+	+	+	+					+	
Galxolidon							+	+	+					+	
Tonalid						+	+	+	+						+

Substanz / Station (Jahr)	97	99	97	R32	97	R33	97	R37	97	R38	97	R40	97	R41	98	R47	99	R47	97	R48	97	R49	97	R52	98	R60	99	R60		
	T32	T32	R32	R32	R33	R37	R38	R37	R38	R40	R41	R40	R41	R47	R47	R47	R47	R47	R48	R49	R52	R60	R60	R60	R60	R60				
<b>Terpenoide</b>																														
Pristan	++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
Phyten	++	++	++	++	+	++	+++	++	+++	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
Phytan	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	
Phytadien	++	+++	++	++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	
Abietinsäure	+	n.a			++	++		++			++	++	++	++	+	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+		
Dehydroabietinsäure	++	n.a	++	+++	+++	++		++			++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++		
Tetrahydroabietinsäure	+	n.a	++		++	++		++			++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+		
Dehydroabietin	++	++	++	++	++	+++	++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
Tetrahydroreten	++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
Reten	+	++			+	+	++	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
Dehydroabietan	+	++	+++	++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanon	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
Squalen	++	+++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Cholesterol	+++	n.a	++	++	++	++	+	++	+	++	++	++	++	++	n.a.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
5 $\alpha$ H -Cholestan-3 $\beta$ -ol	++	n.a	++	++	++	++	+	++	+	++	++	++	++	++	n.a.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++	
5 $\beta$ H -Cholestan-3 $\beta$ -ol	+++	n.a	++	++	++	+	+	+	+	++	++	++	++	++	n.a.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
5 $\alpha$ H -Cholestanon	++	++	+	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
5 $\beta$ H -Cholestanon	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
5 $\alpha$ H -Ergostan-3 $\beta$ -ol	+	n.a	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	n.a.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
5 $\beta$ H -Ergostan-3 $\beta$ -ol	++	n.a	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	n.a.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
5 $\alpha$ H -Ergostanon	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
5 $\beta$ H -Ergostanon	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
5 $\alpha$ H -Stigmastan-3 $\beta$ -ol	++	n.a	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
5 $\beta$ H -Stigmastan-3 $\beta$ -ol	+++	n.a	++	++	+	+	++	+	++	++	++	++	++	++	n.a.	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
5 $\alpha$ H -Stigmastanon	++	+	++	++	+	+	++	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
5 $\beta$ H -Stigmastanon	++	+	++	++	+	+	++	+	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	
Stigmastan-3 $\beta$ -ol	+++	n.a	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	n.a.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

Substanz / Station (Jahr)	97 T32	99 T32	97 R32	97 R33	97 R37	97 R38	97 R40	97 R41	98 R47	99 R47	97 R48	97 R49	97 R52	98 R60	99 R60
<b>PAH (Anzahl d. Isomere)</b>															
Naphthalin	+	+++			++	+++	++	++	+++	++	++	+++	++	++	++
Methyl-naphthaline (2)	+	++		++	++	+++	++	++	++	++	++	+++	++	++	++
Me <sub>x</sub> -Naphthaline	+	++		++	++	++	++	++	++	++	++	+++	++	++	++
Acenaphthen		++			+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Acenaphthylen		+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Indan		+													
Me <sub>x</sub> -Indane		+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Biphenyl	+	+			++	+++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Fluoren	+	++			++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Fluorenon		+		+		+	+	+	+	+	+	+		+	+
Phenanthren	+	++			++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Me <sub>x</sub> -Phenanthrene	+	+		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Anthracen	+	+++		+	++	+++	++	++	+++	+++	++	++	++	+++	+++
Fluoranthen	++	+++		++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Pyren	++	+		++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	+++	+++	++	++
Benzfluoren	+	+		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Me <sub>x</sub> -Pyrene	+	++		+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Benzo[ <i>c</i> ]phenanthren		++		++	+++	++	++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzanthracen		++		+++	+++	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzofluoranthene (3)	++	+++		+++	+++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benz[ <i>e</i> ]pyren	+	++		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Benz[ <i>a</i> ]pyren	+	++		++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Dibenzanthracen	+	+		++	+	++	++	++	++	++	+	++	++	++	+
Dibenzpyren		+		++	+	+	++	++	++	+	+	+	+	+	+







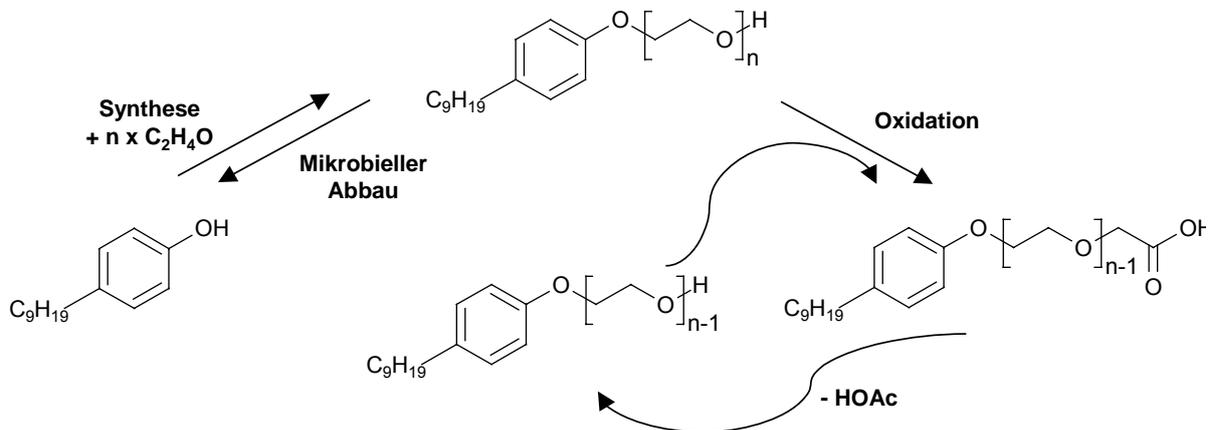
## 5.4.2 Vergleich von Flusssedimenten und ausgetragenen Material

Während des Hochwassers 1997 sind Flusssedimente auf terrestrisches Gebiet ausgetragen worden. Um einen ersten Einblick auf das dort vorherrschende Belastungsniveau und eventuell veränderte Abbaumechanismen zu erhalten, wurden an vier Stellen der Oder neben dem normalen Flusssediment (S) noch weitere Proben von augenscheinlich ausgetragenen Sediment beprobt. Dabei wurde in zwei Kategorien unterschieden, zum einen in nach wie vor feuchtes Sediment (N) und zum anderen in weiter ausgetragenes und bereits getrocknetes Sediment (T).

Für die meisten Verbindungen wurden keine großen Unterschiede zwischen den verschiedenen Sedimenten eines Standortes erfasst. An vielen Stellen ist eine Verdünnung der Kontaminanten im trockenen Sediment festzustellen. Teilweise entgegengesetzt ist der Trend bei den biogenen Verbindungen, wie den Aldehyden und ungeradzahligen Alkanen, die beim trockenen Sediment steigende Konzentrationen zeigen und somit auch den CPI-Index von 2-3 auf Werte von 6-7 ansteigen lassen. Eine Ausnahme bildet das trockene Sediment bei Polecko (R26 T), das sich durch eine höhere PAH-Belastung als das ursprüngliche Sediment und damit einhergehendem niedrigen CPI-Index ( $< 1,5$ ) auszeichnet. Ebenfalls erhöht bzw. überhaupt vorhanden sind PCB mit der breitesten Verteilung an Chlorierungsgraden, die im Odersystem gefunden wurde. An diesem Standort ist von einer lokalen terrestrischen Kontamination auszugehen, die möglicherweise durch Überflutung eines Mineralöltanks entstand. Dafür spräche auch der sehr hohe Anteil an  $C_1$ - und  $C_2$ -substituierten niederen Aromaten gegenüber den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen.

Die in Sedimenten regelmäßig zu findenden *p*-Octyl- und *p*-Nonylphenole (NP) bilden sowohl die synthetischen Ausgangsprodukte als auch die natürlichen Abbauprodukte von Octyl- bzw. Nonylphenoethoxylaten (NPEO). NPEO sind nichtionische Tenside, die bei der Emulsionspolymerisation, als Industriereiniger, Textilmittelhilfsstoff oder in der Agrarindustrie Anwendung findet [68]. Die Herstellung der NPEO verläuft über die Addition von Ethoxyeinheiten an das NP durch Ethylenoxid unter basischer Katalyse bei hohen Temperaturen und Drücken. Die herrschenden Bedingungen steuern dabei die Anzahl der eingeführten Ethoxyeinheiten ( $n=1-100$ ). Der Metabolismus verläuft als sukzessiver Abbau der Ethoxyeinheiten durch Mikroorganismen, dabei entstehen unter aeroben Bedingungen durch Oxidation als Zwischenprodukt die entsprechenden Carbon-

säuren (NPEC). Bei Austragung der Sedimente treten mehrere Effekte auf, die das Abbauverhalten verändern. Zum einen können NP photochemisch vergleichsweise schnell abgebaut werden, andererseits kommt die mikrobielle Degradation der NPEO bei ausgetragenen Sediment zum Erliegen, so dass sich speziell in den trockenen Sedimenten eine Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse zu NPEO/NPEC einstellt.



**Abb. 5.14** Herstellung und Abbau von Nonylphenolethoxylat

Die toxikologischen Wirkungen von NP sind für aquatische Organismen sowohl im Bereich der akuten Toxizität (LC<sub>50</sub>: 0,1-1 mg/l f. versch. aquatische Organismen) als auch im Bereich der endokrinen Wirkung vorhanden [69]. Dies führte zunächst in die Einordnung in die europäische Liste der prioritären Schadstoffe und seit Nov. 2003 zu einem Verbot der Herstellung von NP/NPEO (EG 204/03).

Eine Addition der Kontaminanten von Sedimentinhaltsstoffen und Substanzen, die bereits im terrestrischen Material vorhanden waren und bei der Probenahme teilweise mit beprobt wurden, wird bei Pestiziden beobachtet. Während im Sediment meist nur geringe Mengen an DDT-Metaboliten nachzuweisen waren, steigen die Mengen über nasses zum trockenem Sediment deutlich an. Es steigt ebenfalls die Anzahl der verschiedenen identifizierten Pestizide. Dies zeigt sich besonders deutlich an der Station Frankfurt/Slubice (R30), bei der nicht nur die häufig anzutreffenden Pestizide Aldrin, Heptachlorepoxid, Methyl- und Ethylbromofos nachzuweisen waren, sondern zusätzlich das im Odersystem nur an dieser Stelle anzutreffende Endosulfansulfat und mit 1,2,3,4,7,7,-Hexachloro-5,6-bis(methylen)bicyclo[2.2.1]hept-2-en ein strukturell verwandter Schadstoff, der ein Metabolit des Insektizids Endosulfan sein dürfte. Die Identifizierung dieses bisher noch unbekanntes Metaboliten ist bereits in Kap. 4 beschrieben worden.

**Tab. 5.9** Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Sedimentinhaltsstoffe der Oder aus dem Jahren 1997, S Flusssediment, N nasses Sediment T trockenes Sediment R Oderlauf; T Nebenfluss; Konzentration niedrig (+) bis extrem hoch (++++); n.a. nicht analysiert (aufgrund fehlender Derivatisierung der Proben die quantitativ analysiert wurden).

Substanz / Station (Jahr)	R13			R20			R26			R30		
	O9AS	O9AN	O9AT	O26	O26	O26	O19A	O19A	O19A	O20B	O20BN	O20B
<b>PAH (Anzahl d. Isomere)</b>												
Naphthalin	+++	++	+	+++	+++	+	+++	+	+++	+++	++	+++
Methylnaphthaline (2)	+++	++	+	++	+++	+	+++	++	+++	+++	++	+++
Me <sub>x</sub> -Naphthaline	+++	++	+	++	++	+	++	++	+++	+++	++	++
Acenaphthen	++++	+++	++	++	+++	+++	+	+++	++++		+++	++
Acenaphthylen	++	+	+	+	+	+	+	++	++	+	+	++
Indan	+	+		+			+		++	+	+	+
Me <sub>x</sub> -Indane	+			+	+		+	+	++	++	+	+
Biphenyl	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+++	++	++	++
Fluoren	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	+++	+++	+++	+++
Fluorenon	++	+++	+++	+			+	+	++	+	+	++
Phenanthren	++++	++++	++++	+++	++++	++++	+++	++	+++	+++	+++	++++
Me <sub>x</sub> -Phenanthrene	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++	++	++	++
Anthracen	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++
Fluoranthen	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	+++	++++	+++	++++	++++
Pyren	++	++	++	++	++	++	++		++	++	++	++
Benzfluoren	+			++	+	+	++	+++	++	++	++	++
Me <sub>x</sub> -Pyrene	+			++	++	++	++	+++	++	++	++	++
Benzo[ <i>c</i> ]phenanthren	++	+	+	+++	++	++	++	+++	+++	++	+++	+++
Benzanthracen	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzo[ <i>fluoranthene</i> (3)	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzo[ <i>e</i> ]pyren	++	++	++	+++	++	++	+++	+++	+++	++	++	+++
Benzo[ <i>a</i> ]pyren	++	++	++	+++	++	++	+++	+++	+++	++	++	+++
Dibenzanthracen	++	++	++	++	+	+	++	++	++	+	++	++
Dibenzopyren	++	++	++	++	+	+	++	++	++	++	++	++
<b>N-PAH</b>												
3-Methylindol							+					
9 <i>H</i> -Carbazol	+	++	++	++	+		++	++	++	++	++	++
Methylcarbazole				+	+		+		+		+	++
<b>O-PAH (Anzahl d. Isomere)</b>												
Diphenylether			+				+	+	++		++	++
Dibenzofuran	++++	+++	+++	+++	+++	+++	++++	+++	++++	+++	+++	++
Methyldibenzofurane (3)	+++	++	+	+++	++	++	++	+++	++	++	++	++
Benzonaphthofurane (3)	+++	++	++	++	+	+	++	++	+		++	+
<b>S-PAH</b>												
Dibenzothiophen	+			+			++	+++	+++	+	++	++
Methyldibenzothiophen				+			+++	+	++	+++	+	++
Benzonaphthothiophen	++			++	+++	+++	+		++	+		++
Dinaphthothiophen				+	+	+	+			+		+
<b>Alkylphenole und Derivate</b>												
<i>p</i> -Octylphenole (OP)							+					
<i>p</i> -Nonylphenole (NP)	++	+	++	+	+	+	++	+		++	++	
NP ethoxylate (NPEO)		+							+		+	+
NPEO carboxylate (NPEC)			+	+	+	+			+		+	++
<b>Phenylalkane (<math>\phi</math>-Alkanes)</b>												
$\phi$ -Decan, 2-, 3-, 4-, 5-	++	+	+	++	+		++	+	++	++	++	+
$\phi$ -Undecan, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-	+++	+	+	+++	++		+++	++	+++	+++	+++	++
$\phi$ -Dodecan, 2-,3-,4-,5-,6-	++++	++	+	+++	++		++	++	+++	+++	+++	++
$\phi$ -Tridecan, 2-, 3-, 4-, 5-	++++	++	+	+++	++		++	++	+++	+++	+++	++
$\phi$ -Tetradecan, 4-, 5-, 6-	+			+	+		+		+	+	+	

Substanz / Station (Jahr)	R13			R20			R26			R30		
	O9AS	O9AN	O9AT	O26	O26	O26	O19A	O19A	O19A	O20B	O20BN	O20B
<b>PAH (Anzahl d. Isomere)</b>												
Naphthalin	+++	++	+	+++	+++	+	+++	+	+++	+++	++	+++
Methylnaphthaline (2)	+++	++	+	++	+++	+	+++	++	+++	+++	++	+++
Me <sub>x</sub> -Naphthaline	+++	++	+	++	++	+	++	++	+++	+++	++	++
Acenaphthen	++++	+++	++	++	+++	+++	+	+++	++++		+++	++
Acenaphthylen	++	+	+	+	+	+	+	++	++	+	+	++
Indan	+	+		+			+		++	+	+	+
Me <sub>x</sub> -Indane	+			+	+		+	+	++	++	+	+
Biphenyl	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++	+++	++	++	++
Fluoren	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	+++	+++	+++	+++
Fluorenon	++	+++	+++	+			+	+	++	+	+	++
Phenanthren	++++	++++	++++	+++	++++	++++	+++	++	+++	+++	+++	++++
Me <sub>x</sub> -Phenanthrene	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+++	++	++	++
Anthracen	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++
Fluoranthen	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	+++	++++	+++	++++	++++
Pyren	++	++	++	++	++	++	++		++	++	++	++
Benzfluoren	+			++	+	+	++	+++	++	++	++	++
Me <sub>x</sub> -Pyrene	+			++	++	++	++	+++	++	++	++	++
Benzo[ <i>c</i> ]phenanthren	++	+	+	+++	++	++	++	+++	+++	++	+++	+++
Benzanthracen	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benzofluoranthene (3)	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Benz[ <i>e</i> ]pyren	++	++	++	+++	++	++	+++	+++	+++	++	++	+++
Benz[ <i>a</i> ]pyren	++	++	++	+++	++	++	+++	+++	+++	++	++	+++
Dibenzanthracen	++	++	++	++	+	+	++	++	++	+	++	++
Dibenzpyren	++	++	++	++	+	+	++	++	++	++	++	++
<b>N-PAH</b>												
3-Methylindol							+					
9 <i>H</i> -Carbazol	+	++	++	++	+		++	++	++	++	++	++
Methylcarbazole				+	+		+		+		+	++
<b>O-PAH (Anzahl d. Isomere)</b>												
Diphenylether			+				+	+	++		++	++
Dibenzofuran	++++	+++	+++	+++	+++	+++	++++	+++	++++	+++	+++	++
Methyldibenzofurane (3)	+++	++	+	+++	++	++	++	+++	++	++	++	++
Benzonaphthofurane (3)	+++	++	++	++	+	+	++	++	+		++	+
<b>S-PAH</b>												
Dibenzothiophen	+			+			++	+++	+++	+	++	++
Methyldibenzothiophen				+			+++	+	++	+++	+	++
Benzonaphthothiophen	++			++	+++	+++	+		++	+		++
Dinaphthothiophen				+	+	+	+			+		+
<b>Alkylphenole und Derivate</b>												
<i>p</i> -Octylphenole (OP)							+					
<i>p</i> -Nonylphenole (NP)	++	+	++	+	+	+	++	+		++	++	
NP ethoxylate (NPEO)		+							+		+	+
NPEO carboxylate (NPEC)			+	+	+	+			+		+	++
<b>Phenylalkane (<math>\phi</math>-Alkanes)</b>												
$\phi$ -Decan, 2-, 3-, 4-, 5-	++	+	+	++	+		++	+	++	++	++	+
$\phi$ -Undecan, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-	+++	+	+	+++	++		+++	++	+++	+++	+++	++
$\phi$ -Dodecan, 2-,3-,4-,5-,6-	++++	++	+	+++	++		++	++	+++	+++	+++	++
$\phi$ -Tridecan, 2-, 3-, 4-, 5-	++++	++	+	+++	++		++	++	+++	+++	+++	++
$\phi$ -Tetradecan, 4-, 5-, 6-	+			+	+		+		+	+	+	

Substanz / Station (Jahr)	R13			R20			R26			R30		
	O9AS	O9AN	O9AT	O26	O26	O26	O19A	O19A	O19A	O20B	O20BN	O20B
<b>Sulfide</b>												
Di- <i>iso</i> -propyldisulfid	+			++			++	+	+	+++		
Hexylmethyldisulfid												
Dipropyltrisulfid							+			++		
<b>Phthalate, Adipate</b>												
<i>iso</i> -Octyl-, <i>iso</i> -Nonylphthalate								+	+		+	+
Diisooctyladipat												
<b>Chlorierte Aromaten</b>												
Chlorbenzol	+			+			+	+		+		
Dichlorbenzole (3)	+			+			++	+	+	+		
Trichlorbenzole	+			+			+	+	+	+		+
Chlornaphthalin				+			+		++			++
Dichlornaphthalin				+			+		++	++		++
<b>PCB (Anzahl d.Isomere)</b>												
Cl <sub>4</sub> -PCBs (3)			+							+		
Cl <sub>5</sub> -PCBs (5)			+							+		
Cl <sub>6</sub> -PCBs (7)			+							+	+	+
Cl <sub>7</sub> -PCBs (4)			+							+	+	
Cl <sub>8</sub> -PCBs										+		
Cl <sub>9</sub> -PCBs										+		
Cl <sub>10</sub> -PCB										+		
<b>Pestizide und Metabolite</b>												
<i>o,p'</i> -DDE							+		+	+	++	++
<i>p,p'</i> -DDE				+			+		+	+	++	++
<i>o,p'</i> -DDD					+	+			+	++	+	
<i>p,p'</i> -DDD					+	+				+	+	
<i>o,p'</i> -DDT					+	+				+	+	
<i>p,p'</i> -DDT					+	+				+	+	
<i>p,p'</i> -Dichlorbenzophenon	+	+	++	++	+++		+	++		++	++	++
HCH-Isomere									+	+	+	+
Aldrin									+	++	++	++
Methylbromofos									+	+	++	++
Ethylbromofos									+	++	++	++
Heptachlorepoxyd									+	++	++	++
Endosulfansulfate												++
1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(methylene)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene												++

## 6. Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen der Unteren Mulde

### 6.1. Charakteristik des Einzugsgebietes

Die Mulde besitzt zwei verschiedene Quellbereiche im Erzgebirge und ist mit einem Gesamteinzugsgebiet von 7400 km<sup>2</sup> der viertgrößte Nebenfluss der Elbe (Tab. 6.1). Die im Westergebirge entspringende Zwickauer Mulde, vereinigt sich nach 166 km bei Sermuth mit der Freiburger Mulde (102 km, mittleres Erzgebirge) zur Vereinigten Mulde. Es folgt auf 124 km ein windungsreicher Flussverlauf, der bei Dessau linksseitig in die Elbe mündet.

**Tab. 6.1** Einzugsgebiete der größten Nebenflüsse und der Elbe [14]

Wasserlauf	Einzugsgebiet [km <sup>2</sup> ]	mittleres Wasserdargebot [m <sup>3</sup> /s]	Elbe-Kilometer
Moldau	28090		
Mulde	7400	73	259,6
Saale	24079	115	290,7
Elbe/Barby	94060	558	295,5
Havel	24096	115	438,0
Elbe/Cuxhaven	148268	877	727,7

Der untersuchte Bereich beschränkt sich auf die Untere Mulde, die letzten 43 km der nach dem Ablauf des Muldestausees, der als großes Sedimentationsbecken wirkt und erst seit 1975 durch Umleitung der Mulde in den Tagebau Muldenstein entstand. In diesem ca. 500 km<sup>2</sup> großen Einzugsgebiet der Unteren Mulde entwickelten sich durch das Vorkommen von Braunkohle bereits 1839 erste industrielle Aktivitäten. Nach Ansiedelung von Brikettfabriken, Keramikfabriken und der Stahlindustrie, folgte ab 1893 die energieaufwendige Chemische Industrie mit Fabriken für Seifen, Papier, Farben und Textilien, die 1925 mit der großen Fusion zur IG Farben (BASF, Bayer, Hoechst, AGFA) zusammengefasst wurde. Nach dem zweiten Weltkrieg gingen aus der zerschlagenen IG Farben auf diesem Gebiet die Bitterfelder Kombinate für Chemie und Elektrochemie (CKB/EKB) hervor, die insbesondere in der Chlorchemie den bedeutendsten chemieindustriellen Standort der damaligen DDR bildeten. Die zahlreichen Restlöcher des Tagebaus wurden vielfach als Deponien für Gemenge von Chemieabfällen und Aschen

genutzt, welche nur teilweise durch Basisabdichtung vom Grundwasseraquifer getrennt wurden und somit stark zur bedenklichen Situation des Grundwassers im Bereich des Chemieparks beigetragen haben. Auch die Mulde und Elbe wurden durch die Abwässer des Chemieparks, die über Schachtgraben und Spittelwasser mit der Mulde verbunden sind, direkt mit vielen Schadstoffen belastet.

Nach der politischen Wende 1989 hatten viele Produktionsanlagen durch veraltete Maschinen und der Neuausrichtung auf den westlichen Weltmarkt Wettbewerbsnachteile, die zur Schließung vieler Produktionsanlagen führten, so dass bereits 1991 40 von ehemals 90 Produktionsanlagen geschlossen waren. [70] Nach Sanierungsmaßnahmen von Betriebsflächen und staatlichen Förderungen ist es gelungen, 350 Betriebe neu anzusiedeln (50 in der Produktion), die für über 10.000 Arbeiter Beschäftigung stellen.

## **6.2. Allgemeine Belastungssituation der Mulde**

Sowohl die Freiburger- als auch die Zwickauer Mulde zeichnen sich durch die Erzabbaugebiete und ihre damit verbundenen Einträge an anorganischen Verbindungen aus. Die Freiburger Mulde ist durch sehr hohe Beiträge von Silber, Arsen, Cadmium, Blei und Zink geprägt, die alle zu einer Einstufung in die höchsten Belastungsklassen 5-7 (stark bis extrem belastet) der  $I_{geo}$ -Klassifizierung bzw. LAWA-Klassifizierung (III, IV) bei den Flusssedimenten führen.

In der Zwickauer Mulde werden die höchsten Belastungsgrade in diesen Klassifizierungen durch die Elemente Arsen, Cadmium und Uran erreicht. Die Konzentrationen nahezu aller anorganischen Schadstoffe sinkt nach dem Zusammenfluss von Freiburger- und Zwickauer Mulde im Verlauf der Vereinigten Mulde, in vielen Fällen jedoch zu wenig, um eine Verbesserung in der Klassifizierung zu erreichen.

Die Publikationen über die Schadstoffbelastung der Mulde sind seit 1990 zahlreich und zeigen insbesondere in Bezug auf die anorganische Belastung ein umfassendes Bild. Die Beschreibung von organischen Schadstoffen in der Mulde ist wesentlich unvollständiger und beschränkt sich problemorientiert meist auf die Vereinigte Mulde bzw. oftmals auf einen Probenahmepunkt bei Dessau nahe der Einmündung in die Elbe. Eine Übersicht über bisher veröffentlichte Artikel zur organischen

Belastung findet sich in der nachfolgenden Tabelle 6.2. Die Arbeiten zeigen, dass die hohen Belastungen an organischen Schadstoffen nicht nur für das Einzugsgebiet der Mulde ein Problem darstellen, sondern für die Mulde spezifische Schadstoffe mitunter bis in den Ästuarbereich der Elbe weiterverfolgt werden konnten.

**Tab. 6.2** Zusammenfassung von Untersuchungen der organischen Belastung in Sediment und Wasser der Mulde.

	Untersuchungszeitraum	Untersuchtes Substanzspektrum	Literatur
Sediment	1989-1992	Butylzinnverbindungen	[71,72,73]
	1990-1991	Methylquecksilber	[74]
	1991-1995	HCB, PCB, PAH	[75]
	1994	PCDD/F	[76,77]
	1989-1993	Chlorierte Di- und Triphenylmethane	[78]
	1994-1995	<i>n</i> -Alkane, PAH, chlorierte Kohlenwasserstoffe	[79]
	1989-1999	DDX	[80]
	2002	HCH, PAH, DDX	[81]
	1998	Alkylphenole	[82]
	1989-1993	Dinaphthylsulfone	[83]
	2002	Alkylphenole	[84]
	Wasser	1989-1992	Butylzinnverbindungen
1990-1991		Methylquecksilber	[74]
1990-1993		Alkylphosphate	[85,86]
1994		PCDD/F	[76,77]
1992-1994		Non Target	[87]
1989-1999		Chlorierte Benzole, DDX	[80]
2002		HCH, PAH, DDX	[81]
1998		Alkylphenole	[71]

### 6.3. Untersuchungsgebiet und -zeitraum

Alle Proben von Sedimenten, Oberflächen- und Grundwässern, die in der Abb. 6.1 gekennzeichnet und in der Tab. 6.3. aufgeführt sind, wurden im Rahmen des BMBF-Projekts „Schadstoffuntersuchungen nach dem Hochwasser vom August 2002 – Ermittlung der Gefährdungspotentiale an Elbe und Mulde“ gesammelt und auf ihre organischen Inhaltsstoffe untersucht. Die Beschränkung auf den unteren Teil der Vereinigten Mulde und deren Mündungsbereich in die Elbe wurde vor dem Hintergrund vorliegender Untersuchungen der im vorigen Kapitel erwähnten Literatur, und auf Basis der vorgegebenen Rahmenbedingungen des Projektes (Feb.2003 – Feb. 2004) getroffen.

Die Sedimente wurden mit Hilfe einer ausziehbaren Aluminiumstange, an der ein ca. 100 ml fassender Edelstahlriegel befestigt war, von der Oberfläche des Gewässergrundes entnommen. Bei der Elbe wurden Mischproben aus dem Ablagerungsbereich von Bühnenfeldern entnommen. Die Sedimente der Mulde und des Spittelwassers waren zum überwiegenden Teil sandig bis kiesig, so dass feinkörniges Sediment nur in den wenigen Stillwasserzonen bzw. im Fall des Spittelwassers von der Oberfläche einer Schlammbank beprobt werden konnte.

Aliquote (5 – 15 g) der Mischproben wurden jeweils sofort im Gelände in speziell dazu angefertigte Schliffgläser mit NS 29 Schliffstopfen und Teflondichtring eingewogen und mit 30 ml *n*-Hexan/Aceton 9/1 (v/v) versetzt. Weiteres Sediment (je 2 Proben) wurde in 250 ml Schraubdeckelgläser mit teflonbeschichteten Deckeldichtungen als Rückstellprobe und für die Bestimmung von Trockengewicht, TOC- und TC-Gehalt abgefüllt. Die Proben wurden bis zur Verwendung bei 4 °C dunkel gelagert.

Wasserproben wurden den Gewässern in 1 l Steilbrustflaschen mit Schliffstopfen, die zur Probenahme an einer ausziehbaren Aluminiumstange eingespannt wurden, in einiger Entfernung vom Ufer aus Tiefen von ca. 0,5 – 1 m entnommen. Die Proben wurden wie die Sedimente bis zur Verwendung bei 4 °C dunkel gelagert.

Die Grundwasserproben und Daten zur Tiefenangabe wurden dankenswerterweise von Dr. H. Weiß vom Umweltforschungszentrum Halle-Leipzig bzw. Dr. S. Ertl vom Institut für Biogeochemie der Universität Hamburg zur Verfügung gestellt.

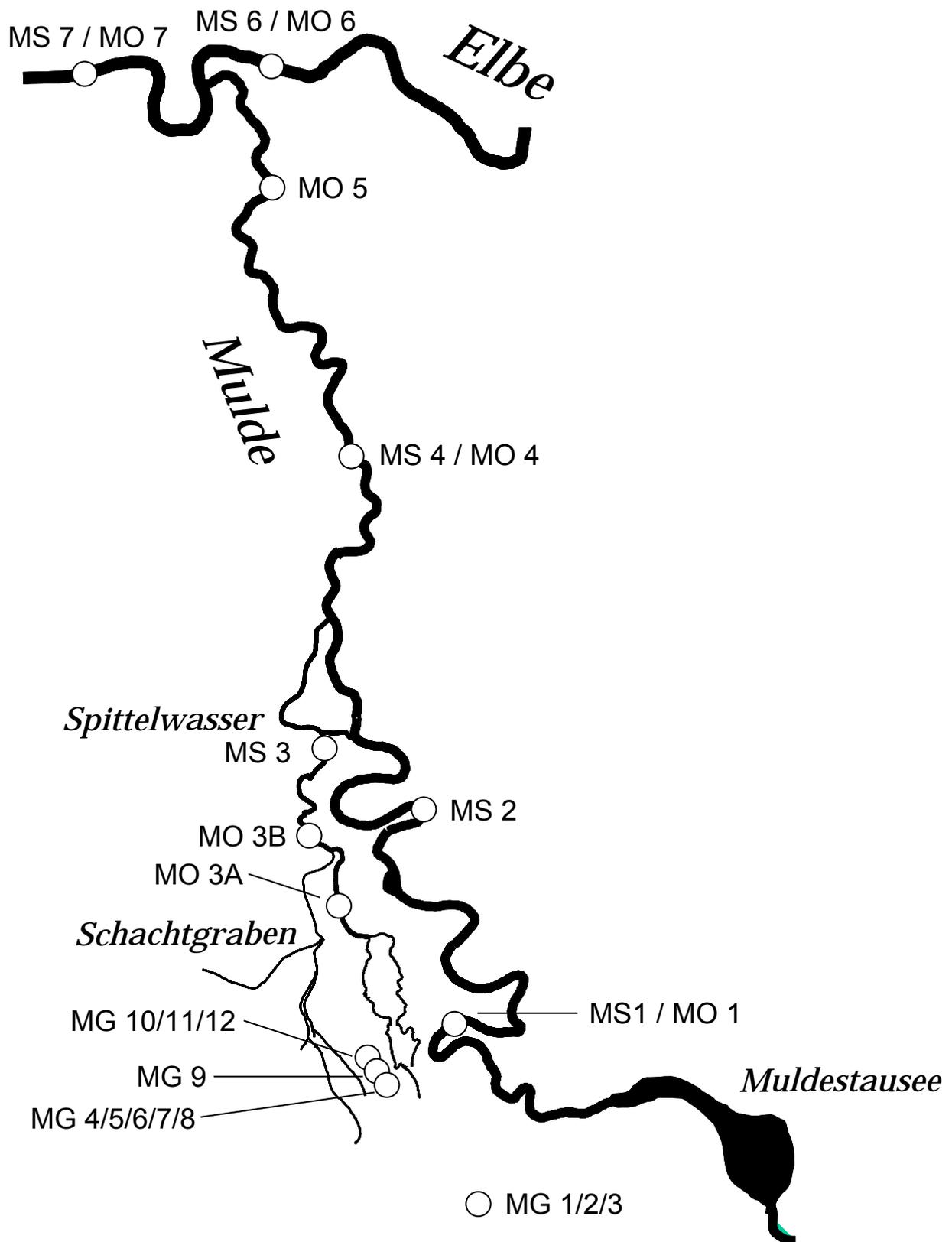


Abb. 6.1 Übersicht über die Probenahmepunkte im Bereich der Vereinigten Mulde

**Tab. 6.3.** Untersuchte Proben von Sedimenten, Oberflächen- und Grundwässern

- a.) Zulauf Brunnen 5, langer Horizontalfilter  
 b.) Stufe 1 C Brunnen 2, langer Horizontalfilter  
 c.) Stufe OXY Brunnen 3, langer Horizontalfilter  
 d.) Filterlänge 1 m

Probe	Projekt-Kenn.	PROBEORT	TYP	Datum	Entnahmetiefe
<b>Sediment</b>					
MS 1	VM81MS	Muldenstein	Vereinigte Mulde	15. Apr. 03	Oberfläche
MS 2	VM9RA2	Alt-Jessnitz	Vereinigte Mulde	15. Apr. 03	Oberfläche
MS 3	VM23SP	Raghun-Libehna	Spittelwasser	15. Apr. 03	Oberfläche
MS 4	VM91AB	Dessau-Toerten (Niesau)	Vereinigte Mulde	15. Apr. 03	Oberfläche
MS 6	E256RO	Rosslau	Elbe	14. Apr. 03	Oberfläche
MS 7	E268BR	Brambach	Elbe	14. Apr. 03	Oberfläche
MS 8	E602FL	Fliegenberg	Elbe	15. Apr. 03	Oberfläche
<b>Oberflächenwasser</b>					
MO 1	VM81MW	Muldenstein	Vereinigte Mulde	30. Sep. 03	0,5-1,0 m
MO 3A	OW56	Jessnitz	Spittelwasser	30. Sep. 03	0,5-1,0 m
MO 3B	OW57	Jessnitz	Spittelwasser	30. Sep. 03	0,5-1,0 m
MO 4	VM91AB	Dessau-Toerten (Niesau)	Vereinigte Mulde	30. Sep. 03	0,5-1,0 m
MO 5	VM101	Dessau	Vereinigte Mulde	30. Sep. 03	0,5-1,0 m
MO 6	E256RO	Rosslau	Elbe	30. Sep. 03	0,5-1,0 m
MO 7	E268BR	Brambach	Elbe	30. Sep. 03	0,5-1,0 m
<b>Grundwasser</b>					
MG 1	B 05 BH <sup>a</sup>	Safiraglände-Bitterfeld	Grundwasser	19. Jun. 03	ca. 22 m
MG 2	B 02 1C Ablauf <sup>b</sup>	Safiraglände-Bitterfeld	Reinigungsanlage	19. Jun. 03	ca. 22 m
MG 3	B 03 OXY AB <sup>c</sup>	Safiraglände-Bitterfeld	Reinigungsanlage	19. Jun. 03	ca. 22 m
MG 4	BVV 515	Bitterfeld-Wolfen	Grundwasser	3. Jul. 03	7,3-10,3 m
MG 5	BVV 514	Bitterfeld-Wolfen	Grundwasser	3. Jul. 03	21,4-24,4 m
MG 6	BVV 513	Bitterfeld-Wolfen	Grundwasser	7. Jul. 03	16,9-19,9 m
MG 7	BVV 512	Bitterfeld-Wolfen	Grundwasser	3. Jul. 03	11,1-14,1 m
MG 8	BVV 511 <sup>d</sup>	Bitterfeld-Wolfen	Grundwasser	3. Jul. 03	30,1-31,1 m
MG 9	BVV 473	Wolfen	Grundwasser	3. Jul. 03	7,0 -10,0 m
MG 10	SafWolf 1B/02	Wolfen	Grundwasser	17. Jun. 03	2,6-5,6 m
MG 11	SafWolf 1A/01	Wolfen	Grundwasser	17. Jun. 03	8,0-11,0 m
MG 12	SafWolf 1/00	Wolfen	Grundwasser	17. Jun. 03	24,0-27,0 m

## 6.4. Screening organischer Substanzen des unteren Muldesystems

### 6.4.1. Sedimentinhaltsstoffe

Drei der insgesamt sieben Sedimentproben stammen direkt aus dem 43 km langen Verlauf der Mulde zwischen Muldestausee und Einmündung in die Elbe, eine Probe wurde aus dem bekanntermaßen stark belasteten Spittelwasser genommen und zwei weitere aus dem Elbverlauf wenige Kilometer vor und nach dem Zufluss der Mulde, sowie eine Sedimentprobe aus dem Tidebereich der Elbe bei Fliegenberg.

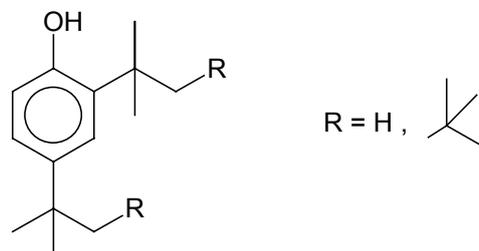
Die Bindung organischer Substanzen ans Sediment wird durch vorhandene organische Geopolymere, messbar durch den TOC-Wert und den Gehalt feinkörnigen Materials, stark beeinflusst. Die untersuchten Sedimente waren mit TOC-Gehalten zwischen 1,1 und 1,8 % des Trockengewichts in dieser Hinsicht vergleichbar, lediglich das südlichste Muldesediment (MS 1) mit nur 0,4 % TOC unterschied sich hier deutlich.

**Tab. 6.4.** Total Organic Carbon (TOC) und Total Carbon (TC) bezogen auf den Trockenrückstand (TR) der Sedimente (TR bezogen auf Feuchtgewicht, % FG). \*zum Vergleich: durch Trocknung der Extraktionsrückstände erhaltene Werte.

Ortskennung	TOC [% TR]	TC [% TR]	TR [% FG]	*Einwaage [g]	*TR [% FG]
MS 1	0,4	0,7	69,3	13,3	66
MS 2	1,7	1,8	33,1	12,6	33
MS 3	1,8	1,9	16,1	7,3	16
MS 4	1,1	1,1	51,7	13,3	43
MS 6	1,8	1,8	41,5	10,6	38
MS 7	1,6	1,7	31,4	13,3	25
MS 8	1,3	1,5	52	7,3	43

Die Zusammenfassung der identifizierten Verbindungen zu Stoffklassen ist in Tab. 6.6 (S.88 ff) dargestellt, wobei auf die Verbindungen biogenen und geogenen Ursprungs verzichtet worden ist. Neben den omnipräsenten Verteilungsmustern an aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Phenylalkanen, Alkylbenzolen, PAH und Hetero-PAH, auf die bereits in den vorhergehenden Kapiteln eingegangen worden ist, zeichnen sich diese Proben durch eine Vielzahl an bisher nicht betrachteten Verbindungen aus.

Die Probe MS 1 enthielt, bedingt durch den grobkörnigen Charakter des Sediments und somit niedrigen TOC-Gehalt, die deutlich geringsten Belastungen an organischen Kontaminanten. Als Hauptkomponenten wurden die biogenen aliphatischen Aldehyde der Kettenlängen C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub>, bei einem Maximum von C<sub>26</sub> identifiziert. Die Anzahl an chlorierten Verbindungen beschränkte sich hierbei auf kleine Mengen chlorierter Benzole (mono-, di-, penta-, hexa-), sowie DDT mit den bekannten Metaboliten DDE, DDD und Dichlorbenzophenon. Das in allen Sedimenten identifizierte Tetrabutylzinn war in dieser Probe nur in Spuren nachzuweisen. Als Abbauprodukte von Octylphenolethoxylaten (APEO) bekannt, traten 3 Alkylphenole des in Abb. 6.2 (R = H, R = H, *tert*-butyl, R = *tert*-butyl) gezeigten Strukturtyps auf, die in den folgenden Proben nicht mehr nachgewiesen wurden.

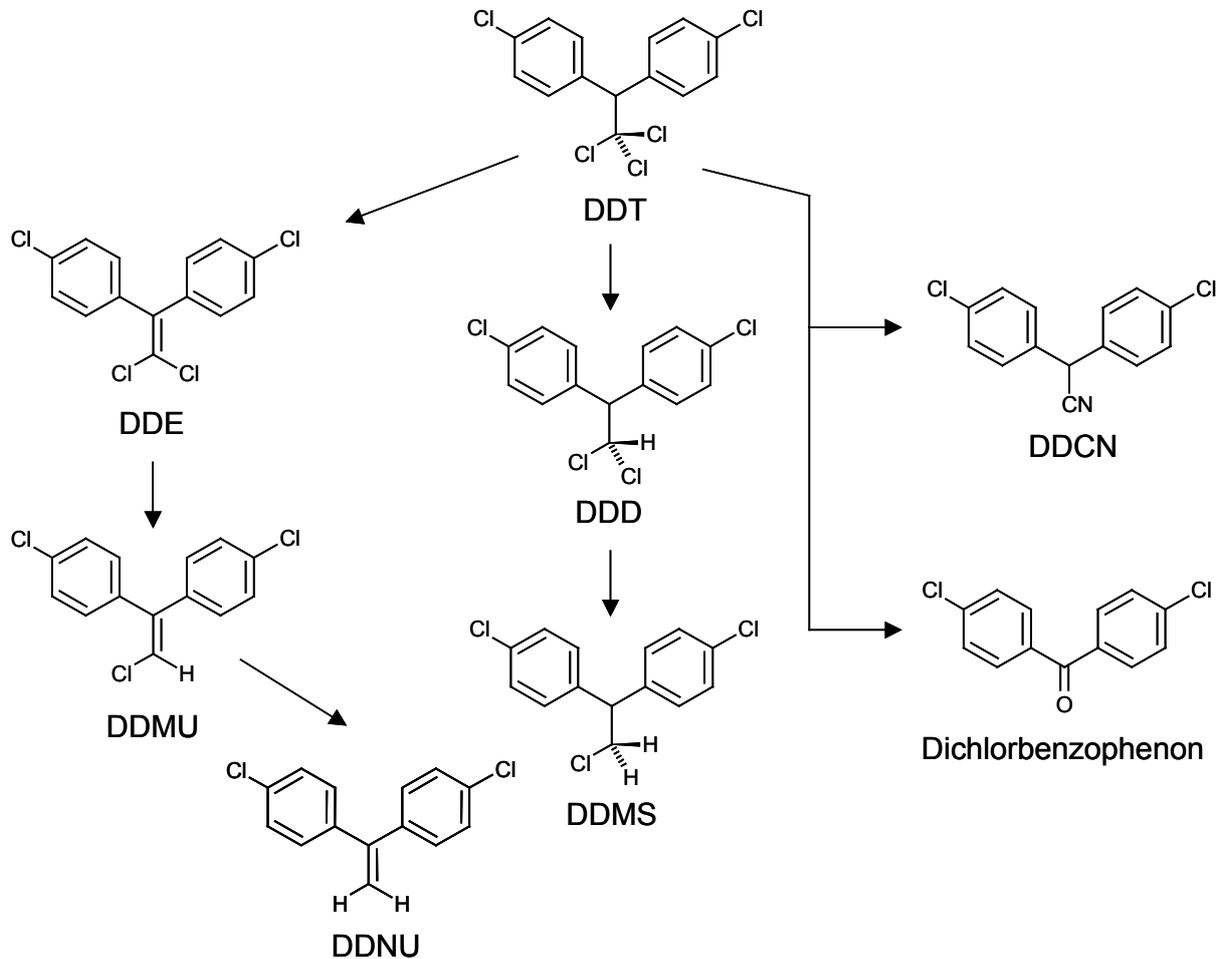


**Abb. 6.2** Strukturtyp von nachgewiesenen Alkylphenolen

Die nächste flussabwärts folgende Probe MS 2, die noch vor dem Zufluss des Spittelwassers liegt, zeigt bereits eine erhebliche Zunahme an organischen Schadstoffen. Die Gehalte an Phenylalkanen und PAH lagen bei mindestens 10-fach höheren Werten gegenüber MS 1. Bezüglich der Kontamination mit chlorierten Pestiziden beschränkte sich der Beitrag des HCH auf das  $\alpha$ -Isomer, während die Präsenz aller bekannter DDT Metabolite und deren sehr hohe Gehalte nicht auf die typische ubiquitäre Verteilung durch die ehemals weltweite Anwendung hinweist, sondern auf einen massiven Eintrag des technischen Produkts aus ehemaligen Anlagen der Bitterfelder Kombinate bzw. aus den nahegelegenen Deponien. Die Strukturen der gefundenen Substanzen und die Metabolisierung werden in Abb. 6.3 gezeigt.

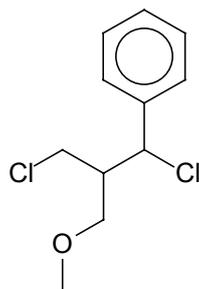
Andere Hauptkomponenten dieses Sediments waren Tetrabutylzinn, Chlorbenzol, die drei isomeren Dichlorbenzole, Xylole, Methyl-Ethylbenzole, Diethylbenzole, Styrol und Ethylvinylbenzol sowie Tetrabutylzinn. Auf die Vielzahl der in geringeren Mengen bzw. im Spurenbereich vorhandenen, überwiegend 2-3fach chlorierten Aromaten (weitere Chlorbenzole, Chlortoluole, Chlorxylole, Chlor-

styrole, Chlornaphthaline, Chloranisole, Chloraniline, Chlordiphenylether), auf die hier nicht im einzelnen eingegangen wird, sei hingewiesen.



**Abb.6.3** DDT-Metabolite im Sediment der Probe MS 2

Eine bisher nur als Schadstoff der Mulde bekannte Substanz [10] ist das 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan (Abb. 6.4). Die beiden Diastereomere der Verbindung treten mit einem Konzentrationsbereich auf, der insgesamt ungefähr dem von Chlorbenzol und *m*-Dichlorbenzol entspricht.



**Abb. 6.4** 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan

Alkylsulfonsäurearylester wurden im Sediment der Mulde bereits 1993 identifiziert, und es wurde festgestellt, dass die Untere Mulde eine wesentliche Quelle dieser Substanzen darstellt [88]. In der Probe MS 2 befand sich auch jetzt ein komplexes Gemisch aus ca. 40 Phenyl- und 70 Kresylestern mit Alkylkettenlängen der Sulfonsäuren zwischen 12- und 18-Kohlenstoffatomen, die sich durch GC/MS mit Hilfe selektiver Fragmentchromatogramme auftrennen und im Fall der Phenylester, wie in Abb. 6.5 illustriert, auch den einzelnen Isomeren zuordnen ließen.

Das Mengenverhältnis von Phenyl- zu Kresylestern lag bei ca. 1:5, und bereits einzelne Isomere stellten mit mg/kg-Konzentrationen (vergleichbar mit den Gehalten einzelner PAH und DDT-Metabolite) Hauptkomponenten der Kontamination mit organischen Substanzen dar. Dieses Mengenverhältnis (Phe./Kre. 1:5) ist umgekehrt zum 1993 beobachteten (4:1), was zwei mögliche Schlüsse zulässt. Zum einen eine Umstellung im Produktionsverfahren, verbunden mit einem anderen Eintrag nach 1993 oder einen erheblichen Unterschied im zeitlichen Verlauf des biologischen Abbaus, der dann bei den Kresylestern deutlich langsamer sein müsste. Weitere Metabolismusstudien, könnten diese Frage klären helfen [89]. Industrielle Produkte die diese Alkylsulfonsäurephenylester enthalten, werden unter dem Handelsnamen „Mesamoll“ bzw. „Weichmacher ML“ vertrieben und dienen als äußerst hydrolysebeständige Weichmacher für PVC, Nitrocellulose-Lacke und verschiedene Dichtmassen. Der Herstellungsprozeß verläuft über eine zweistufige Synthese, bei der zunächst in einer Chlorsulfonierung Alkanengemische der Kettenlängen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> zu den entsprechenden Alkansulfonylchloriden umgesetzt werden, wobei eine statistische Isomerenverteilung entsteht. Anschließend wird mit Phenol verestert. Phenyl-/Kresylester-Gemische bilden sich entsprechend, wenn Phenol/Kresol-Gemische dabei eingesetzt werden.

Die Sedimentprobe MS 3 stammt aus dem Spittelwasser nur ca. 100 m entfernt von der Verbindung mit der Mulde. Dieses Sediment erwies sich als ausserordentlich belastet mit chlororganischen Substanzen. Neben den bereits genannten Gruppen von Chloraromaten (besonders 3- bis 8-fach chlorierte Styrole, Chlornaphthaline, Dichlornaphthaline, 2,3,4,5-Tetrachloranisol, Pentachloranisol, 2,4'-Dichlor-4-hydroxydiphenylether, Chloraniline, Dichloraniline und sämtliche Chlorbenzole, Chlortoluole) waren die Gehalte von HCH-Isomeren (überwiegend das  $\alpha$ - und  $\beta$ -neben dem  $\gamma$ -Isomer) und DDT mit seinen Metaboliten noch höher als im Muldesediment. Darüber hinaus traten chlorierte Butene und Butadiene, hauptsächlich

1,1,3,4-Tetrachlorbutadien, 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-1, 1,1,2,3,4- und 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien auf, bei denen die Identifizierung aufgrund von Literaturdaten [90] der Spektren und Retentionszeiten getroffen werden konnte.

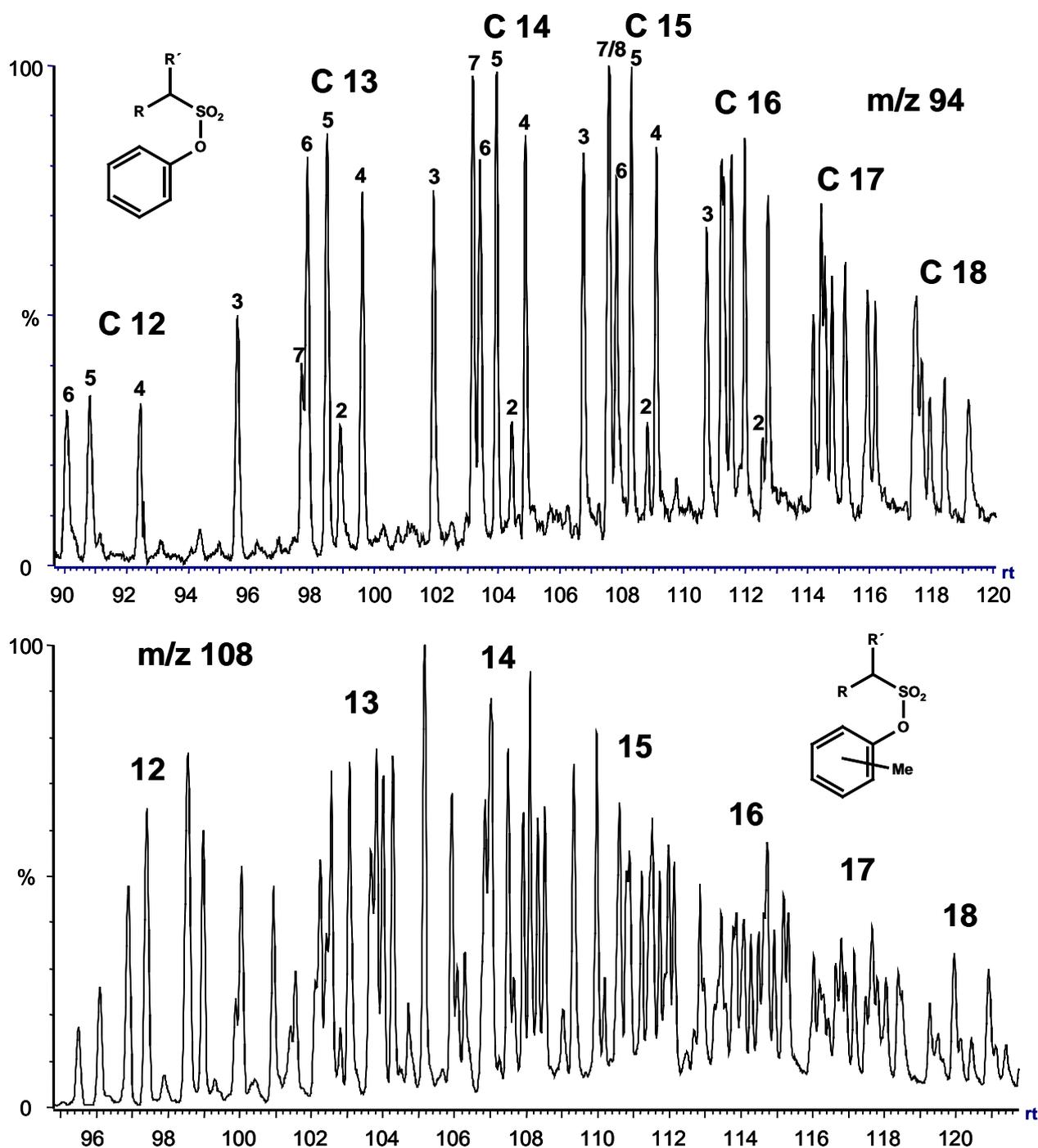


Abb. 6.5 Ionenspurchromatogramme von Alkylsulfonsäurephenyl- und -kresylestern (MS 2)

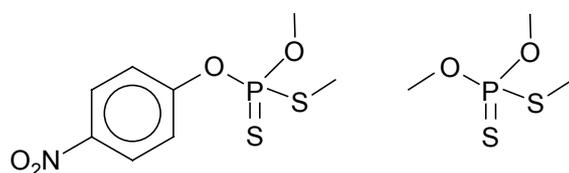
Einen sehr hohen Beitrag an der Schadstoffbelastung liefert in dieser Probe das Tetrabutylzinn (TTBT), welches als Vorstufe für di- und trialkyl Zinnverbindungen (DBT, TBT) dient und auch in der Umwelt zu diesen Substanzen metabolisiert

wird. Zinnorganische Verbindungen zählen aufgrund ihrer bioziden Wirkung zu den stärksten Giften für aquatische Organismen und sind für die meisten Anwendungen inzwischen Europaweit verboten. Um die Dimension der Tetrabutylzinnbelastung einschätzen zu können, ist in Tab. 6.5 eine grobe quantitative Abschätzung getroffen worden. Die entsprechenden Di- und Tributylstannane, deren Nachweis eine spezielle Target-Analytik erfordert, wurden hier nicht untersucht, sind aber zumindest im Spittelwasser mit hoher Wahrscheinlichkeit weitere Problemstoffe.

**Tab. 6.5** Abschätzung der Tetrabutylzinn-Gehalte in den Sedimenten

	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 6	MS 7	MS 8
Tetrabutylzinn [µg/kg TM]	< 0,5	500	> 10.000	1.000	10	200	200

Abgesehen von PAH und Phenylalkanen bildeten als nicht halogenierte Schadstoffe Diethylbenzole, Styrol, Ethylstyrole und Divinylbenzole Hauptkomponenten, die alle im Bereich der Kunststoffindustrie Verwendung finden. Auch nachgewiesene aromatische Amine wie Diphenylamin, Methyldiphenylamine und Phenyl-naphthylamin werden in der Kunststoff- und Farbstoffindustrie verwandt, so zum Beispiel das Phenyl-naphthylamin als Alterungsschutzmittel (Antioxidant) für Elastomere, die aus Dienen hergestellt werden. Ferner wurden Diphenylether und Dibenzylether nachgewiesen, die zwar als Weichmacher dienen, im Fall des Diphenylethers, aber durchaus auch als Produktionsrückstand der viel betriebenen Phenolsynthese eingetragen worden sein könnte. Methylparathion und *O,O,S*-Trimethyldithiophosphat, die ebenfalls im Spittelwasser gefunden wurden, zählen zur Gruppe der Pestizide, wobei *O,O,S*-Trimethyldithiophosphat als Ausgangsstoff für verschiedene Insektizide wie Malathion und Dimethoat dient.



**Abb. 6.6** Methylparathion und *O,O,S*-Trimethyldithiophosphat

Das Spittelwasser-Sediment enthielt wie das Muldesediment MS 2 ebenfalls 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan (Abb. 6.4). Phenyl- und Kresylester aliphatischer Sulfonsäuren kamen demgegenüber an dieser nur ca. 1,6 km von der Entnahmestelle des Muldesediments MS 2 gelegenen Beprobungsstelle lediglich in Spuren vor.

Ungefähr 4,5 km nach der Mündung des Spittelwassers liegt die Sedimententnahmestelle MS 4, deren Schadstoffmuster sich trotz des hohen Belastungsgrades nicht einfach „additiv“ zu den beiden stromaufwärts gelegenen Sedimenten MS 2 und 3 verhält. Ein deutlicher Rückgang der Belastung ist bei Methylparathion und den Alkylsulfonsäurearylestern zu beobachten, während das oben beschriebene 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan (Abb. 6.4) etwas stärker vertreten war. Der im Spittelwasser-Sediment vorhandene 2,4'-Dichlor-4-hydroxydiphenylether (Triclosan) sowie 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-1 und 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien traten hier ebenfalls auf, während viele Chloraromaten aus den stromaufwärts gelegenen Sedimenten MS 2 und 3 weniger leicht detektierbar waren. Am deutlichsten sieht man den Einfluss des Spittelwassers an den erhöhten Gehalten von Tetrabutylzinn und HCH-Isomeren, welche ein ähnliches Muster wie das Spittelwassersediment aufweisen (überwiegend das  $\alpha$ - und  $\beta$ - neben dem  $\gamma$ -Isomer).

Die untersuchten Elbesedimente werden anhand geeignet erscheinender Substanzen auf ihre Beeinflussung durch verfrachtetes Muldesediment betrachtet. Dazu können elbetypische Haloether [91,92] und als anthropogene Marker für die Untere Mulde Tetrabutylzinn, Alkylsulfonsäurearylester sowie 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan dienen. Das Sediment MS 6 (Roßlau, Elbe Strom-km 256) ca. 2 km vor der Muldemündung zeigte die stärksten Belastungen bei Phenylalkanen und PAH. Tetrachlorierte Bis(propyl)ether und im Vergleich zum Muldesediment MS 2 geringe Mengen von Alkylsulfonsäurearylestern waren nachzuweisen, während Tetrabutylzinn lediglich in geringen Mengen und 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan nicht festgestellt werden konnte. Nach dem Zusammenfluss mit der Mulde (MS 7, Brambach, Elbe Strom-km 268, ca. 5 km nach der Muldemündung) blieb der Anteil von tetrachlorierten Bis(propyl)ethern annähernd konstant. Ein leichter Anstieg von Alkylsulfonsäurearylestern war besonders auf die Zunahme des Anteils von Kresylestern zurückzuführen. Die Kontamination mit Tetrabutylzinn nahm drastisch zu. 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan wurde in Spuren gefunden.

**Tab. 6.6** Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Sedimentinhaltsstoffe der Mulde; Konzentration niedrig (+) bis extrem hoch (+++).

Substanz	Mulde				Elbe	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 6	MS 7
1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan		+	+	++		+
Bis(1,3-dichlorpropyl)ether					+	+
Bis(2,3-dichlorpropyl)ether					+	+
1,3-Dichlorpropyl-2',3'-dichlorpropylether					+	+
Tetrabutylzinn	+	++	+++	++	+	++
<i>O,O,S</i> -Trimethyldithiophosphat			+			
2,4-Dichlor-4'-hydroxydiphenylether			+			
<b>Pestizide</b>						
2,4-Dichlor-4'-nitrodiphenylether (Nitrofen)			+			
Methylparathion			++	+		
<b>HCH-Gruppe</b>						
$\alpha$ -HCH		+	++	+		
$\beta$ -HCH			++	+		
$\gamma$ -HCH			++	+		
$\delta$ -HCH			+			
<b>DDT-Gruppe</b>						
2,4'-DDE		+	++			
4,4'-DDE	+	++	++	+	+	+
2,4'-DDD	+	+	++	+	+	+
4,4'-DDD	+	++	++	++	+	
2,4'-DDT	+	+	+	+	+	
4,4'-DDT	+	+	+	+		+
2,4'-Dichlorbenzophenon	+	+	+	+		
4,4'-Dichlorbenzophenon	+	++	++	+	+	+
2,4'-DDMU		++	+			
4,4'-DDMU		++	+			
2,4'-DDMS		+	+			
4,4'-DDMS		+	+	+		
2,4'-DDNU		+	+			
4,4'-DDNU			+			
2,4'-DDCN		+	+			
4,4'-DDCN		++	+	+		
<b>Chlorbutadien/Chlorethane</b>						
Hexachlorethan			+	+		
1,1,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien			+		+	+
1,1,4,4-Tetrachlor-1,3-butadien			+		+	+
1,1,2,4,4-Pentachlor-1,3-butadien			+			
1,1,2,3,4-Pentachlor-1,3-butadien			+	+		
1,1,2,4,4-Pentachlor-1-buten			+	+		
Hexachlor-1,3-butadien		+	+	+	+	+

Substanz	Mulde				Elbe	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 6	MS 7
<b>Chlorierte Benzole/Alkylbenzole</b>						
Chlorbenzol	+	++	++	+	+	+
Dichlorbenzole	+	++	++	++	+	+
Trichlorbenzole		+	+	+	+	+
Tetrachlorbenzole		+	+	+	+	+
Pentachlorbenzol	+	+	+	+	+	+
Hexachlorbenzol	+	+	++	+	+	+
Chlortoluole		+	++	+		
Dichlortoluole		+	+	+		
Dichlorxylole			+	+		
Trichlorstyrole		+	+	+		
<b>Chlorstyrole</b>						
Tetra-, Penta-, Hexachlorstyrole			+			
Heptachlorstyrole		+	+		+	
Octachlorstyrol		+	+		+	
<b>Chlornaphthaline</b>						
Chlornaphthaline		+	+			
Dichlornaphthaline			+			
<b>Chlorbiphenyle</b>						
Heptachlorbiphenyle			+			
Octachlorbiphenyle		+	+			
<b>Chloranisole/Chlordiphenylether</b>						
Trichloranisole		+				
2,3,4,5-Tetrachloranisol			+	+		
Pentachloranisol		+	+	+		
Trichlordiphenylether		+				
<b>Chlorthiophene</b>						
Chlorthiophen		+				
<b>Chloraniline</b>						
Chloraniline		+	+			
Dichloraniline		+	+	+		
<b>Phenylalkane</b>						
Phenylundecane		+	+	+	++	++
Phenyldodecane	+	++	+	+	++	++
Phenyltridecane	++	++	+	+	++	++

Substanz	Mulde				Elbe	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 6	MS 7
<b>Aromatische Ether/Amine</b>						
Diphenylether		++	++	++		
Dibenzylether		+	+	+		
Dibenzofuran, Methyldibenzofuran	+	++	++	++	+	++
Dibenzothiophen		+	+	+		
<i>N,N</i> -Diphenylamin			+			
<i>N</i> -Methyl- <i>N,N</i> -diphenylamin			+			
<i>N</i> -Naphthyl- <i>N</i> -phenylamin			+			
<b>Bisalkylphenole</b>						
2,4-Bis( <i>tert.</i> -butyl)phenol	+					
2,4-( <i>tert.</i> -butyl- <i>tert.</i> -octyl)phenol	+					
2,4-Bis( <i>tert.</i> -octyl)phenol	+					
<b>Alkylsulfonsäurephenylester</b>						
Dodecylsulfonsäurephenylester		+++	+	+	+	+
Tridecylsulfonsäurephenylester		+++	+	+	+	+
Tetradecylsulfonsäurephenylester		+++	+	+	+	+
Pentadecylsulfonsäurephenylester		+++	+	+	+	+
Hexadecylsulfonsäurephenylester		+++	+	+	+	
Heptadecylsulfonsäurephenylester		+++		+		
Octadecylsulfonsäurephenylester		+++		+		
<b>Alkylsulfonsäurekresylester</b>						
Dodecylsulfonsäurekresylester		+++	+	+	+	+
Tridecylsulfonsäurekresylester		+++	+	+	+	+
Tetradecylsulfonsäurekresylester		+++	+	+	+	+
Pentadecylsulfonsäurekresylester		+++	+	+	+	+
Hexadecylsulfonsäurekresylester		+++	+	+	+	
Heptadecylsulfonsäurekresylester		+++		+	+	
Octadecylsulfonsäurekresylester		+++		+		
<b>Alkylbenzole</b>						
Styrol	+	+	++	++		
Xylol	+	+	++	+	+	
C <sub>3</sub> -Benzole	+	+	++	++	+	
C <sub>4</sub> -Benzole	+	++	+++	++	+	
C <sub>5</sub> -Benzole		+	++	+		

Substanz	Mulde				Elbe	
	MS 1	MS 2	MS 3	MS 4	MS 6	MS 7
<b>PAH</b>						
Naphthalin	+	++	+++	++	+	+
Inden	+	+	+	+		
Methylinden	+	+	+	+		
Indan		+	+	+		
Methylindan		+	+	+		
Naphthalin	+	++	++	++	++	++
1-Methylnaphthalin	+	++	++	+	++	++
2-Methylnaphthalin	+	++	++	+	++	++
Biphenyl	+	++	+	++		++
Methylbiphenyl	+	+	+	++		
Dimethylbiphenyl	+	+	+	+		
Acenaphthylen		++	+	+	+	+
Acenaphthen	+	++	+	+	+	+
C <sub>2</sub> -Naphthalin	+	++	++	++	++	++
C <sub>3</sub> -Naphthalin	+	++	+	+	+	++
C <sub>4</sub> -Naphthalin	+	++	+	+	+	+
Fluoren	+	++	+	+	+	
Methylfluoren	+	+	+			
Phenylnaphthalin	+	+	+			
Phenanthren	+	++	++	++	++	++
Anthracen	+	+	++	++	+	+
Methylphenanthren (-anthracen)	+	++	+	+	+	+
4,5-Methylenphenanthren	+	++	+	+	+	+
C2-Phenanthren (-anthracen)	+	+	+	+		
Fluoranthren	+	++	++	++	++	++
Pyren	+	++	++	++	++	++
Methylpyren	+	+	+	+	+	+
Dimethylpyren	+	+	+	+	+	+
Benzanthracen	+	++	++	++	++	++
Chrysen	+	++	++	++	++	++
Benzo[x]fluoranthren (x=j,b)	+	++	++	++	++	++
Benzo[k]fluoranthren	+	+	+	+	+	+
Benzo[e]pyren	+	+	+	+	+	+
Benzo[a]pyren	+	+	+	+	+	+
Perylen	+	+	+	+	+	+
Dibenzofuran	+	++	++	++	+	++
Methyldibenzofuran	+	++		+		
Dibenzothiophen		+	+	+		
Carbazol	+	+		+	+	+

## 6.4.2. Inhaltsstoffe des Oberflächenwassers

Die Auswahl der Probenahmeorte an Mulde und Elbe entsprach im wesentlichen denen der Sedimentbeprobung. Lediglich beim Spittelwasser wurde vom früheren Sedimententnahmeort abgewichen, da sich nach Erfahrungsaustausch mit Prof. Dr. P. Wycisk (Geol./Halle) besonderes Interesse an Wasserproben ober- und unterhalb des Schachtgrabenzuflusses zum Spittelwasser ergeben hatte.

In Bezug auf die große Überflutung der Elbe und Mulde im August 2002 sind 13 Monate später naturgemäß keine akuten Auswirkungen zu untersuchen. Das entlang der Mulde, aus dem Spittelwasser und der Elbe entnommene Flusswasser wies große Unterschiede der Belastung durch organische Schadstoffe auf. Sofern die bei dieser Untersuchung, die quasi eine Momentaufnahme der Wasserbelastung zum Zeitpunkt der Probenahme liefert, festgestellten Substanzen mit Flutereignissen in Verbindung gebracht werden können, handelt es sich um mittel- bis langfristig wirksame Flutfolgen, wie z.B. ein verstärkter Sickerwasserzufluss aus kontaminierten Flächen oder ein veränderter hydrologischer Gradient im Untergrund, der allerdings ebenfalls durch Flutung von Restlöchern ausgelöst werden kann. In Abstromrichtung der Gewässer betrachtet, ergab sich folgende Charakterisierung der Kontamination durch organische Substanzen, die am Ende dieses Abschnitts nochmals in tabellarischer Form (Tab. 6.7) zusammengefasst ist.

Das Wasser der Mulde an der Stelle MO 1 zeichnet sich ebenso wie das Sediment desselben Probenahmeortes durch eine vergleichsweise geringe organische Belastung aus. Eine Ausnahme bildeten Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat (TCPP) und Bis(1-chlor-2-propyl)-2-chlor-1-propylphosphat, sowie geringer konzentrierte Alkyl- und Alkoxyalkylphosphate (Abb. 6.7). Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Flammschutzmittel, die Bestandteile von Lacken, Schmiermitteln, Teppichen, Gehäusen elektronischer Geräte und Polstermöbeln sind [93].

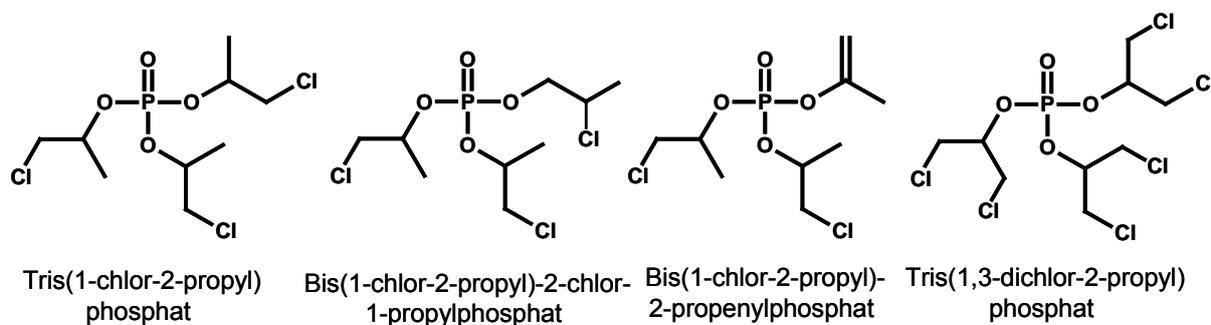
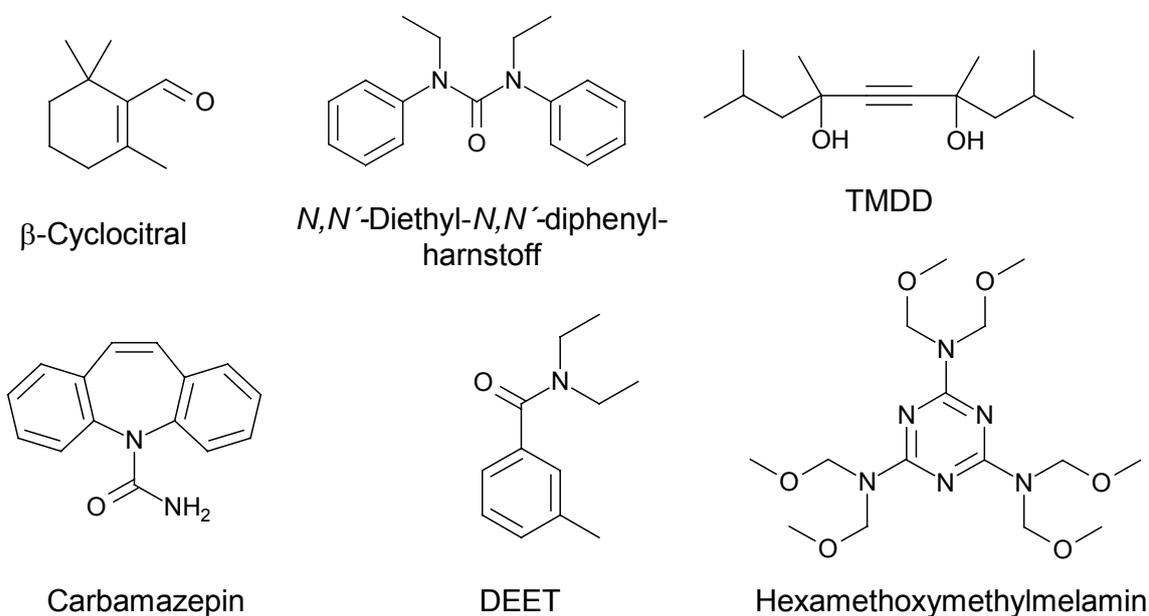


Abb. 6.7 Chlorpropylphosphate im System der unteren Mulde

Neben der flammhemmenden Wirkung zeichnen sich die organisch substituierten Triphosphate auch durch ihre Verwendung als Weichmacher aus und werden daher durch diese Doppelfunktion oft als Plastikadditive eingesetzt.

Andere unerwartete Hauptkomponenten waren 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD) und  $\beta$ -Cyclocitral. TMDD wird in Reinigungsmitteln und in Farben als Dispersionsmittel eingesetzt [94]. Das Monoterpenoid  $\beta$ -Cyclocitral ist zwar als Naturstoff bekannt, da die Probe keine anderen biogenen Substanzen in ähnlicher Menge enthielt, ist jedoch ein industrieller Eintrag als wahrscheinlich anzusehen. Viele Monoterpene werden in signifikanten Mengen in technisch verwendeten etherischen Ölen in der Geruchsstoffindustrie zur Parfümierung von Seifen, Detergenzien, Kosmetika und anderen Haushaltsprodukten eingesetzt [95]. In geringerer Menge traten weitere synthetische Geruchsstoffe wie 4-Oxoisophoron, Tonalid (AHTN), Galaxolid (HHCB) und dessen Oxidationsprodukt Galaxolidon sowie ein weiteres, noch unidentifiziertes Oxidationsprodukt polycyclischer Moschusduftstoffe auf (Abb. 6.9). Wasserproben, die in den Sommermonaten genommen werden, enthalten häufig *N,N*-Diethyl-*m*-toluamid (DEET), das als Allround-Repellent gegen Stechmücken, Zecken, Wanzen und andere Artropoden in Sprays und Lotionen Verwendung findet.



**Abb. 6.8** Auswahl an Inhaltsstoffen der Probe MO 1

Hinzuweisen ist auf *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff (S.93), das Psychopharmakon Carbamazepin, das in der Tierzucht zur Stresskontrolle eingesetzt wird und das zu den Aminoplasten gehörende 2,4,6-Tris(*N,N*-bis(methoxymethyl)-amino)-1,3,5-triazin (Hexamethoxymethylmelamin, ein Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt), das zur Herstellung von Laminaten und Formteilen wie Elektroisolierteilen (Stecker, Schalter, Schaltelemente) und als Einbrennlack verwendet wird [96]. An Pestiziden wurde das Triazinherbizid Terbutylazin nachgewiesen, während das flussabwärts in großer Menge gefundene Prometrin nicht vorkam.

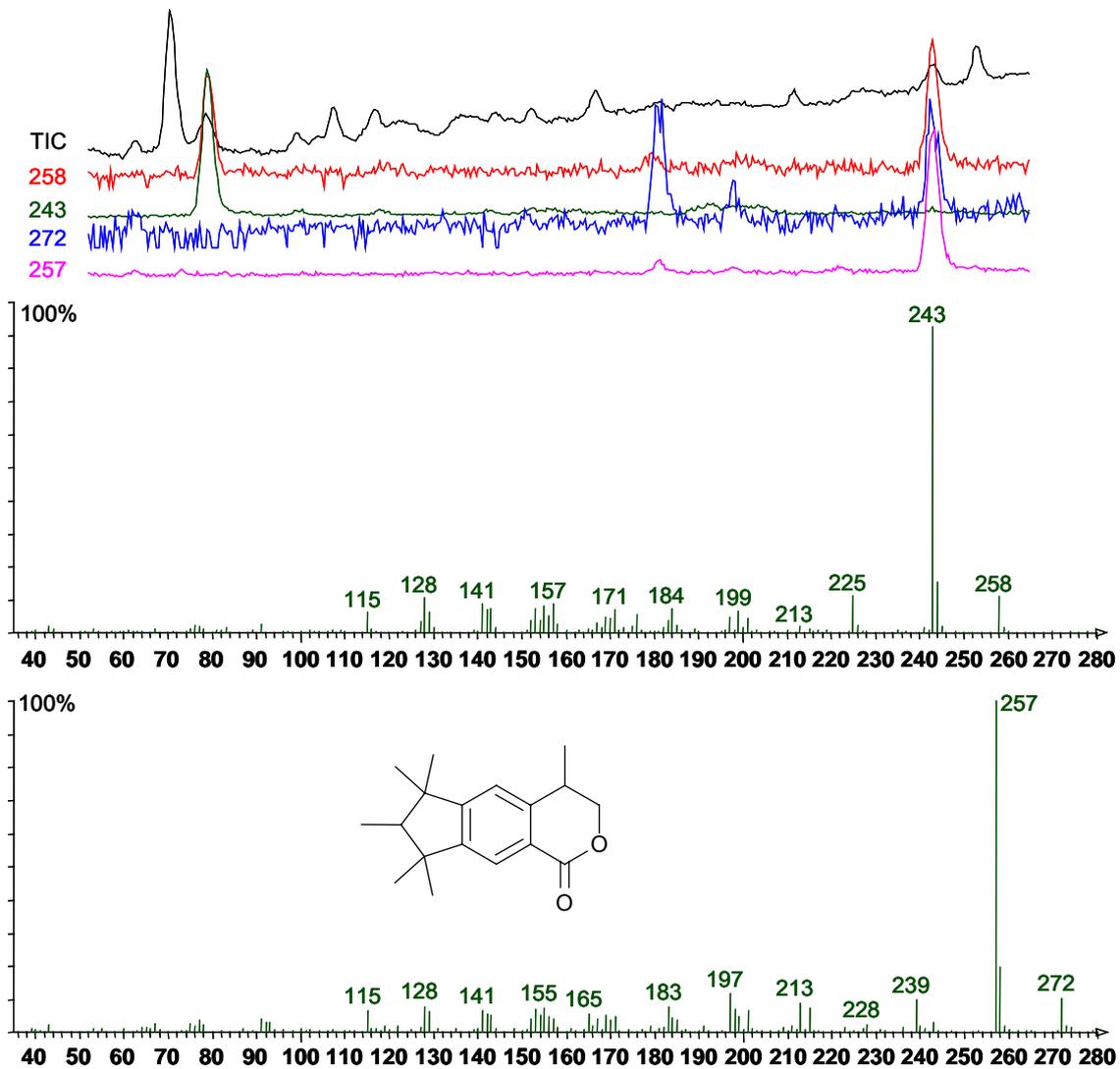
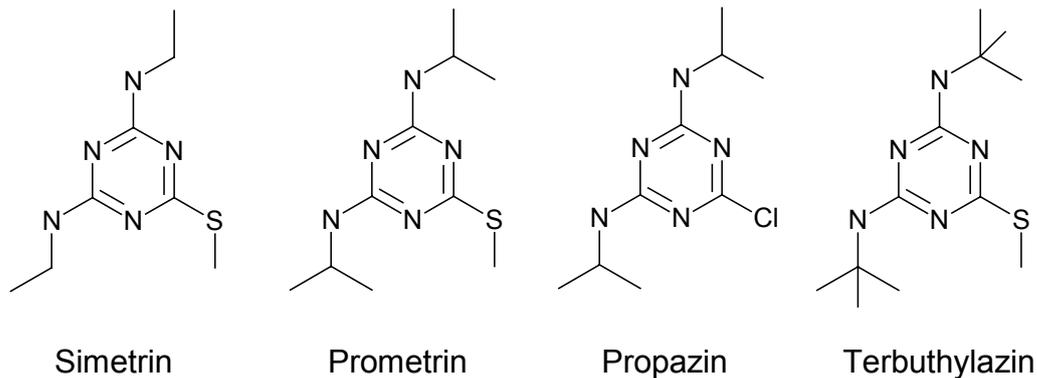


Abb. 6.9 Ionenspurten und Massenspektren von Galaxolidon und einer unbekanntem Verbindung

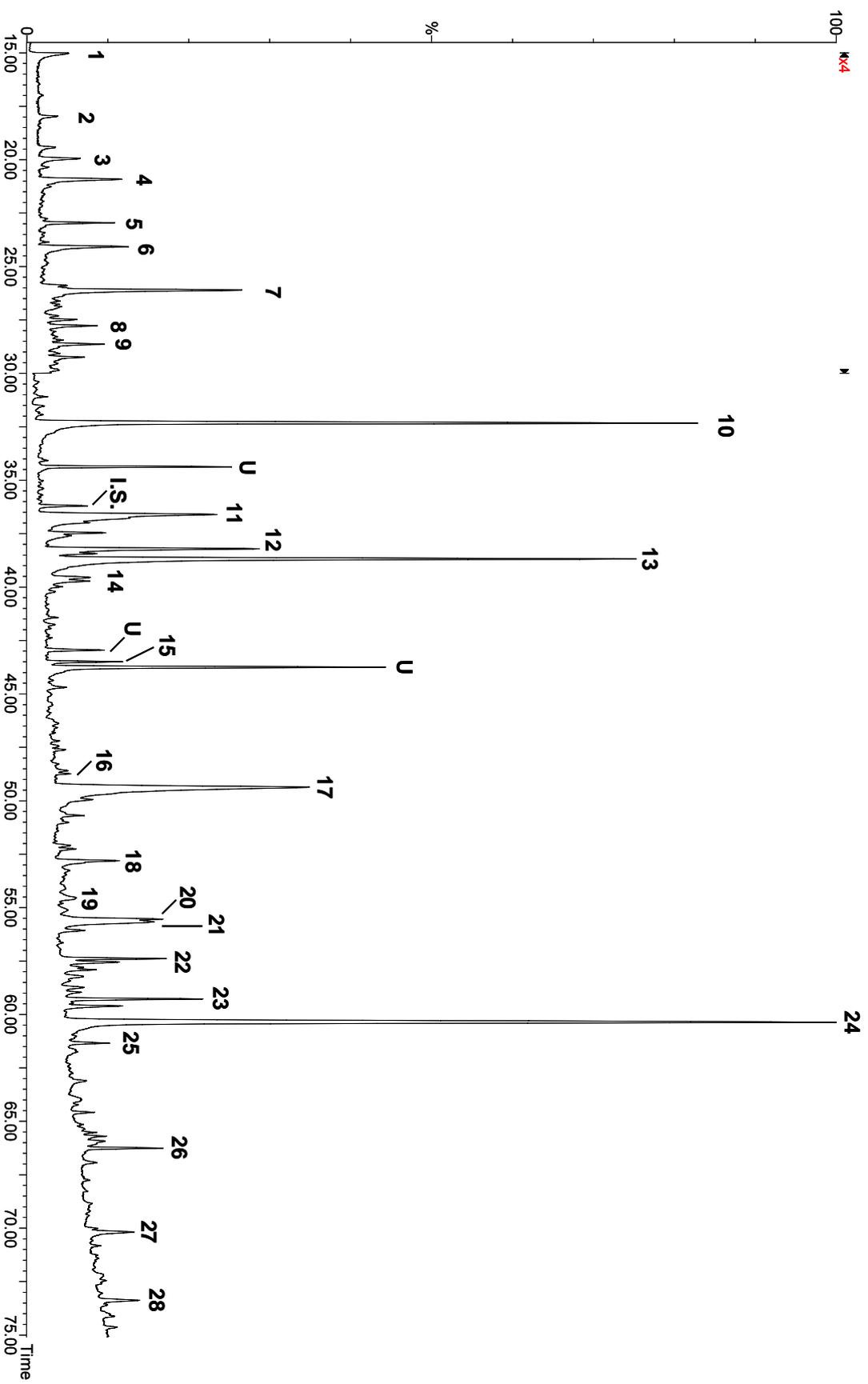
Die Spittelwasserprobe MO 3A, die noch vor dem Zufluss des Schachtgrabens liegt, unterschied sich im Schadstoffprofil so deutlich von der Muldeprobe MO 1, dass im Bereich der anthropogenen Stoffe nur in wenigen Fällen eine Übereinstimmung zu entdecken war. Es bestand eine Kontamination mit Chlorbenzolen, HCH-Isomeren, den Triazinherbiziden Simetrin und besonders Prometrin (Abb 6.10); Terbuthylazin trat nicht auf. Coffein, das häufiger in Gewässern gefunden wird, wurde ebenfalls beobachtet



**Abb. 6.10** Triazinherbizide im unteren Muldesystem.

Die Probe MO 3B des Spittelwassers, die nur ca. 1 km flussabwärts und 450 m nach dem Zufluss des Schachtgrabens lag, zeigte eine außerordentliche Belastung mit organischen Substanzen. Viele zusätzliche Verbindungen waren in extremer Menge in das Gewässer gelangt, wie auch die hohe Belastung der entsprechenden Sedimentprobe MS 3 belegt, so dass in diesem Gebiet das Vorkommen äußerst ergiebiger Schadstoffquellen angenommen werden muß.

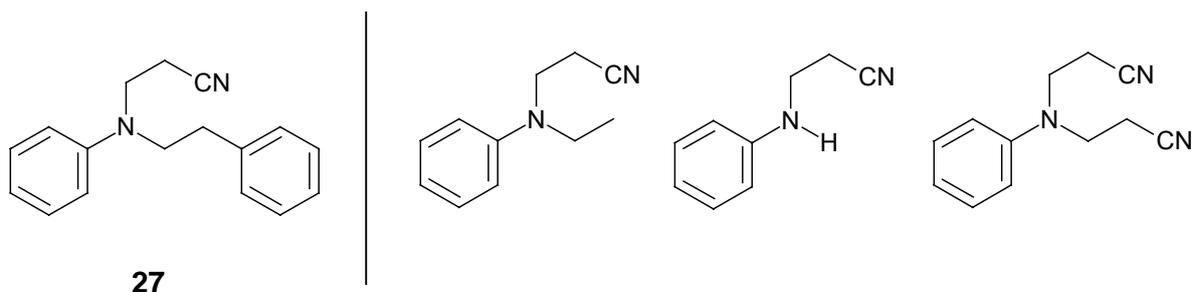
Einen Eindruck von dem im Wasser vorliegenden Substanzgemisch, in dem die Anteile gewöhnlich immer sichtbarer, biogener Verbindungen vernachlässigbar waren, vermittelt Abb. 6.11.



**Abb. 6.11** Totalionenstromchromatogramm des Pentanextrakts der Wasserprobe MO 3B (Ausschnitt 15 – 75 min, 15 – 30 min 4 × verstärkt).  
 Zur Substanzzuordnung vgl. Tab.6.7, 26: *n*-Octadecansäuremethylester, U : unbekannte Substanz, I.S. : Interner Standard

Die stickstoffhaltigen chlorierten Aniline **7**, **11** und Nitrobenzole **10**, **12**, **13**, **14** gehören zu den Hauptkomponenten. Aniline dienen als Zwischenprodukte bei der Synthese von Farbstoffen, Arzneimitteln und einer Reihe von kommerziellen Pestiziden. Ein ähnliches Anwendungsspektrum liegt auch bei den stark giftigen und vermutlich kanzerogenen Chlornitrobenzolen vor, die von der Europäischen Union in die Liste der „priority pollutants“ aufgenommen wurden [97]. In der Probe liegen 2-Chlornitrobenzol und 4-Chlornitrobenzol etwa im Verhältnis 10:1 vor, während bei der Nitrierung von Chlorbenzol ein Isomerenverhältnis von 65 % *para*, 34 % *ortho* und 1 % *meta* gebildet wird. Dies deutet möglicherweise auf unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten hin, die beim *para*-Isomer teilweise über das Hydroxylamin und anschließender Bamberger-Umlagerung zum 4-Chlor-2-hydroxyanilin verläuft und dementsprechend bei einem *ortho*-Substituenten behindert wäre [98].

Eine weitere Verbindung die wahrscheinlich aus dem Bereich der Farbstoffe stammt, ist *N*-2-Cyanoethyl-*N*-(2-phenyl)ethylanilin **27**. In früheren Untersuchungen zur Kontamination der Unteren Mulde mit organischen Schadstoffen waren verschiedene Cyanoethylaniline identifiziert worden [87], die als Kupplungskomponenten in der Synthese von Azofarbstoffen verwendet wurden [99,100] und in Abb. 6.12 mit der bisher nicht identifizierten Substanz strukturell verglichen werden können.



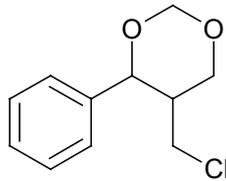
**Abb. 6.12** Neu (**27**) und früher identifizierte Cyanoethyl-aniline

Weitere stickstoffhaltige Verbindungen dieser Probe sind *N,N*-Diphenyl-*O*-ethylcarbammat **22**, *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenyl-harnstoff **23** und 2-Methyl-benzothiazol **17**, wobei die Menge des Methylbenzothiazols als ungewöhnlich hoch einzustufen ist.

Aus der Stoffgruppe der Pestizide kommen DDT, sämtliche bekannten DDT-Metabolite, alle HCH-Isomere sowie die Triazine Propazin und in hoher Konzentration (150 µg/l) Prometrin **24** vor.

Weitere Hauptkomponenten dieser Probe waren Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat **20**, Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat **28**, Di- und Trichlorbenzole **3**, **4**, **9** und die flüchtigen OHV 1,1,2,2-Tetrachlorethan **1** und Pentachlorethan **2**. Gleichfalls zu den Hauptkomponenten zählten verschiedene unbekannte (**U**), zum Teil chlorierte Substanzen für die bisher kein schlüssiger Strukturvorschlag erarbeitet werden konnte.

Muldeabwärts am Punkt MO 4 war der zu erwartende Einfluss des Spittelwassers auf die Wasserqualität bedingt erkennbar, besonders an dem in der Mulde neu vertretenen Prometrin **24**, *N,N*-Diphenyl-O-ethylcarbammat **22**, 2-Methylthiobenzothiazol **17** und flüchtigen OHV. Spuren von *N*-2-Cyanoethyl-*N*-(2-phenyl)-ethylanilin **27** waren ebenfalls nachzuweisen, während stickstoffhaltige Chloraromaten – eine Hauptbelastung des Spittelwassers – nicht nennenswert auftraten. Insgesamt waren diese Verbindungen, die aus dem Spittelwasser stammen im Chromatogramm (Abb. 6.13) nicht so dominant wie in der Probe zuvor. Die Belastung mit HCH und Chlorpropylphosphaten (Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat **20**, Bis(1-chlor-2-propyl)-1-chlor-3-propyl-phosphat **31**) hatte gegenüber dem mit diesen Substanzen schon stark kontaminierten Spittelwasser nochmals deutlich zugenommen, so dass hier zusätzliche Quellen zu vermuten sind. Dies wird auch durch die Tatsache unterstützt, dass an dieser Stelle erstmals 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan, ein Formaldehydacetal (Abb. 6.13) im Muldewasser identifiziert werden konnte. Die Substanz, deren Kohlenstoffgerüst und Funktionalisierung dem des 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan **64** aus den Sedimenten der Mulde und des Spittelwassers (vgl. Abb. 6.4, S.99) entspricht, war als Umweltkontaminante bisher unbekannt. Die Identifizierung der Verbindung und die Strukturverwandschaft mit 1-Hydroxy-3-chlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan **109** und 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan wurde bereits in Kap. 4.2 dargestellt.



**Abb. 6.13** 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (**64**).

Der oberstromige Einfluss der Mulde zeigte sich durch die schon am Punkt MO 1 auffälligen Mengen an den Substanzen  $\beta$ -Cyclocitral **29** und TMDD **30** sowie Spuren von DEET. Ansonsten sind in der Probe die für Oberflächengewässer üblichen biogenen Substanzen, langkettige Ester und Carbonsäuren vorhanden (Abb. 6.14: MO 4 und Abb. 6.15: MO 5).

In der flussabwärts gelegenen Probe MO 5 veränderte sich das Kontaminationspektrum der Mulde nur unwesentlich. Insbesondere blieben HCH-Isomere (**18**, **21**) und Chlorpropylphosphate (**20**, **31**, **32**) weiterhin überragende Hauptkomponenten der Wasserbelastung. Mit Bis(1-chlor-2-propyl)-2-propenylphosphat **32** (Abb. 6.15) konnte im Muldewasser ein bisher unbekanntes Chlorpropylphosphat identifiziert werden.

Der Einfluss des Muldewassers auf die Elbe wurde anhand der Wasserproben MO 6 (Roßlau, Elbe Strom-km 256, ca. 2 km vor der Muldemündung) und MO 7 (Brambach, Elbe Strom-km 268, ca. 5 km nach der Muldemündung) untersucht und ist durch das Auftreten von  $\alpha$ -HCH und den angesprochenen Chlorpropylphosphaten nach dem Zusammenfluss mit der Mulde besonders dokumentiert.

Erwähnt sei, dass in der Elbe Bis(dichlorpropyl)ether (vgl. auch Elbsediment), trotz großer Anstrengungen deren Emission zu senken, nach wie vor leicht detektierbar waren. Ihr Auftreten kann auf technische Epichlorhydrinprozesse zur Epoxidation niederer Olefine an tschechischen Industriestandorten zurückgeführt werden [15]. Diese Haloether besitzen ein carcinogenes Potential [101] und geben deshalb Anlass zur Besorgnis.

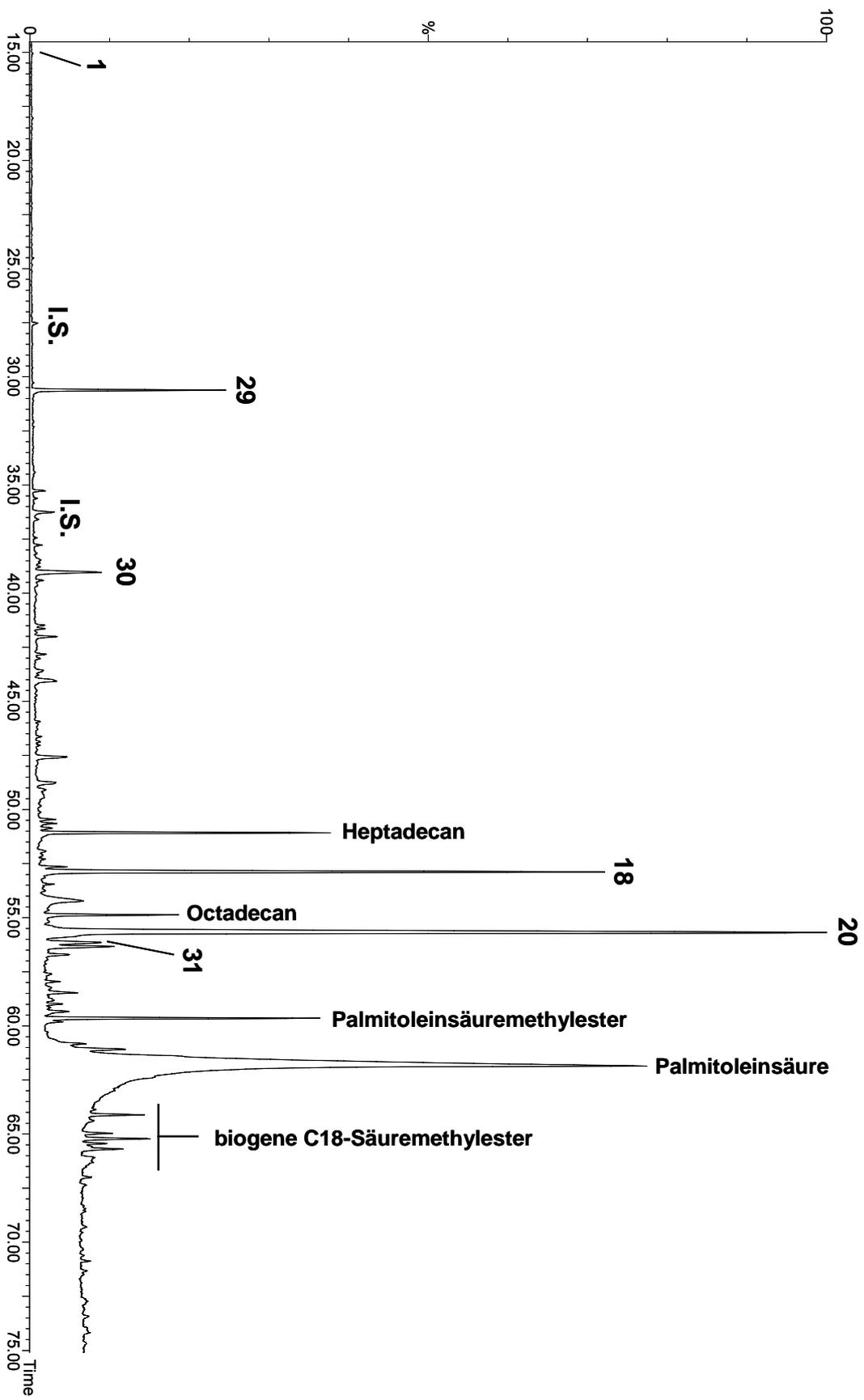
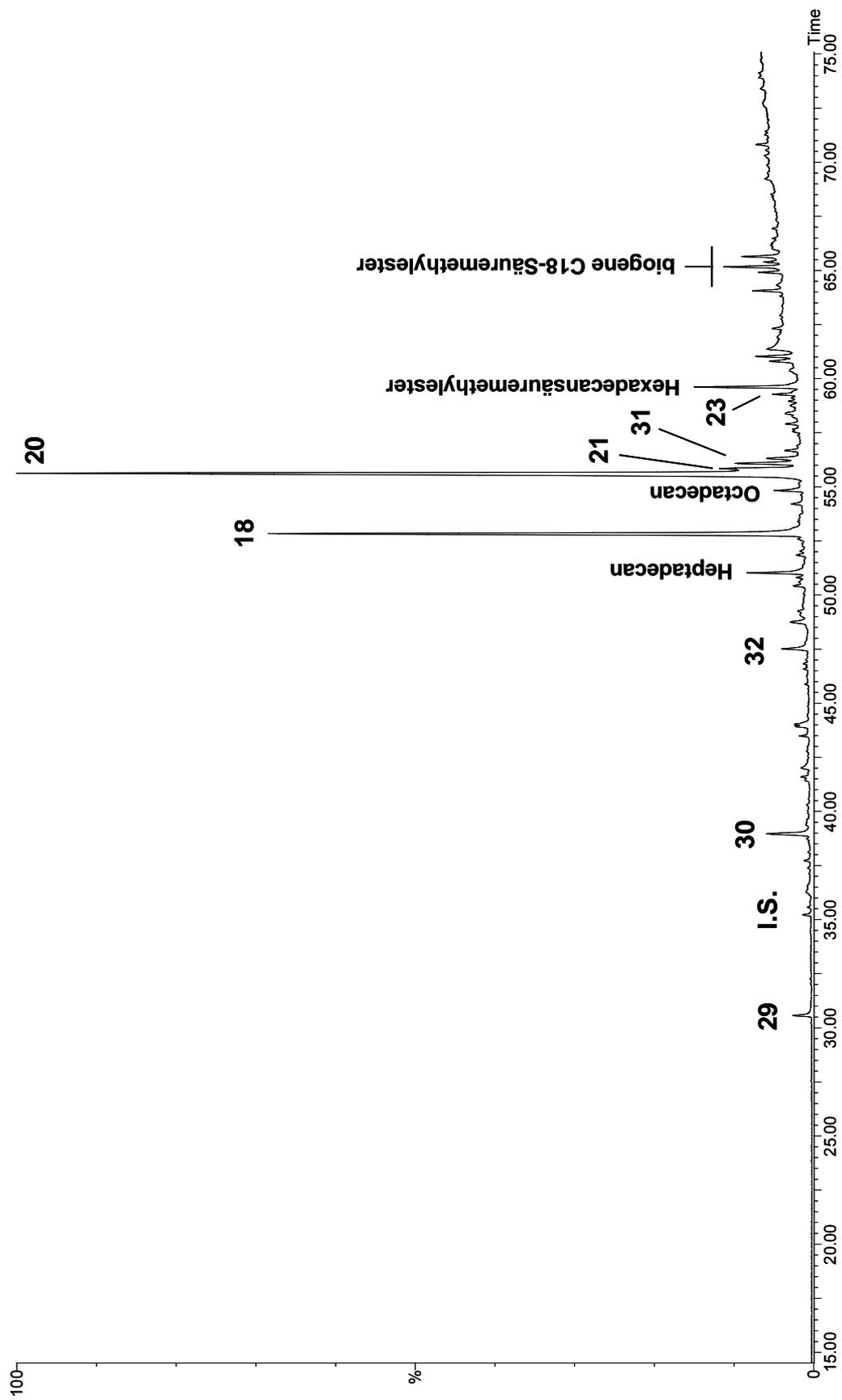


Abb.6.14 GC/MS-Chromatogramm des Pentanextrakts der Wasserprobe MO 4



**Abb. 6.15** GC/MS-Chromatogramm des Pentanextrakts der Wasserprobe MO 5

**Tab. 6.7** Organische Schadstoffe in Wasser von Mulde (MO 1,4,5), Spittelwasser (MO 3 A,B) und Elbe (MO 6,7). Die Anordnung der Spalten von links nach rechts entspricht der Fliessrichtung der Mulde. Das Spittelwasser erreicht die Mulde zwischen MO 1 und MO 4, der Schachtgraben das Spittelwasser zwischen MO 3A und MO 3B. Auf die Angabe biogener Aldehyde und Carbonsäuren sowie omnipräsenter Alkane, Phthalate, BTX-Aromaten und PAH wurde verzichtet. Die Zahlenangaben bei ausgewählten Komponenten bedeuten die mit Hilfe interner Standardsubstanzen geschätzte Grössenordnung der Konzentration in µg/l; + bedeutet vorhanden, keine Mengenangabe. (Die Substanz Id-Nr. bezieht sich auf die Abb. in diesem Kap.)

Substanz / Substanzklasse	Id-Nr.	MO 1	MO 3A	MO 3B	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7
5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan	16				+	+		
Tetrabutylzinn				+				
<i>O,O,S</i> -Trimethyldithiosphat				+				
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD)	30	+		+	+	+		
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-di- <i>iso</i> -butyrat (TXIB)		+		+		+		
<b>Terpenoide Substanzen</b>								
4-Oxoisophoron	29	+						
β-Cyclocitral		+			+	+		
β-Ionon			+	+	+	+	+	+
Methyldihydrojasmonat				+				
Dihydroactinidiolid				+	+	+	+	+
6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on			+	+	+	+		+
<b>Polycyclische Moschus-Duftstoffe</b>								
Galaxolid		+	+	+	+	+		
Tonalid		+		+	+	+		
Galaxolidon		+		+	+	+		
<b>Arom. Ketone/Ether/Sulfone</b>								
Diphenylether			+	+				
Diphenylsulfon			+	+		+		
Acetophenon		+		+				
Benzophenon		+						
9 <i>H</i> -Fluoren		+						
<b>Harnstoffderivate/Benzamide/Carbam</b>								
<i>N,N</i> -Diethyl- <i>m</i> -toluamid (DEET)		+			+			
<i>N,N</i> -Diphenyl- <i>O</i> -ethylcarbam	22		+	+	+	+		
<i>N,N'</i> -Diethyl- <i>N,N'</i> -diphenylharnstoff	23	+	+	+	+	+		+
<b>Heterocyclen</b>								
2-Methyl-2 <i>H</i> -1,2,3-Benzotriazol		+						
Benzothiazol		+						
2-Methylthiobenzothiazol	17		+	+	+	+	+	+
Carbamazepin		+						
Coffein			+					

Substanz / Substanzklasse	Id-Nr.	MO 1	MO 3A	MO 3B	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7
<b>Aniline</b>								
N-Ethylanilin				+				
N-2-Cyanoethyl-N- (2-phenyl)- ethylanilin	27			+	+	+		
2-Chloranilin	7			+				
3-Chloranilin				+				
4-Chloranilin				+				
2,6-Dichloranilin				+				
2,4-Dichloranilin	11			+				
2,5-Dichloranilin				+				
2,3-Dichloranilin				+				
<b>Nitrobenzole</b>								
Nitrobenzol	6			+				
2-Methylnitrobenzol				+				
3-Methylnitrobenzol	8			+				
4-Methylnitrobenzol				+				
4-Chlornitrobenzol				+				
2-Chlornitrobenzol	10			50				
2,5-Dichlornitrobenzol				+				
2,4-Dichlornitrobenzol	12			50				
3,4-Dichlornitrobenzol	13			150				
2,3-Dichlornitrobenzol	14			+				
<b>Alkylphosphate</b>								
Triethylphosphat						+		
Tri- <i>iso</i> - butylphosphat	15	+	+	+	+	+	+	+
Tri- <i>n</i> - butylphosphat		+	+	+	+	+	+	+
Bis(1-chlor-2-propyl)-2- propenylphosphat	32				+	+		
Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat	20	+		+	50	50		+
Bis(1-chlor-2-propyl)-1-chlor-3- propylphosphat	31	+		+	+	+		+
Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat	27			+	+	+		
Tris(2-butoxyethyl)phosphat		+		+				
Triphenylphosphat				+				
<b>Halogenalkane</b>								
1,1,2-Trichlorethen				+	+	+		
1,1,2,2-Tetrachlorethen		+		+	+	+		+
1,1,2-Trichlorethan				+				
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1			+	+	+		
Pentachlorethan	2			+				
Hexachlorethan	5			+				
1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien				+				
( <i>E</i> )-1,1,2,3,4-Pentachlor-1,3-butadien				+				
( <i>Z</i> )-1,1,2,3,4-Pentachlor-1,3-butadien				+				
Hexachlor-1,3-butadien				+				
<b>Haloether</b>								
Bis(1,3-dichlor-2-propyl)ether							+	+
Bis(2,3-dichlor-1-propyl)ether							+	+
1,3-Dichlor-2-propyl-2,3-dichlor-1- propylether							+	+

Substanz / Substanzklasse	Id-Nr.	MO 1	MO 3A	MO 3B	MO 4	MO 5	MO 6	MO 7
<b>Chlorbenzole/Chlornaphthaline</b>								
Chlorbenzol		+	+	+	+	+		+
1,3-Dichlorbenzol			+	+				
1,4-Dichlorbenzol	<b>3</b>		+	+				
1,2-Dichlorbenzol	<b>4</b>		+	+				
1,3,5-Trichlorbenzol				+				
1,2,4-Trichlorbenzol	<b>9</b>			+				
1,2,3-Trichlorbenzol				+				
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol				+				
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol				+				
Pentachlorbenzol				+				
Hexachlorbenzol				+	+	+		
Trichlorstyrole				+				
Chlornaphthaline				+				
<b>HCH-Gruppe</b>								
$\alpha$ -HCH	<b>18</b>	+	+	+	20	20		+
$\beta$ -HCH				+	+	+		
$\gamma$ -HCH	<b>21</b>		+	+	+	+		
$\delta$ -HCH			+	+	+	+		
$\epsilon$ -HCH				+	+	+		
<b>DDT-Gruppe</b>								
2,4-DDD				+				
4,4-DDD				+				
2,4-DDT				+				
4,4-DDT				+				
2,4-DDCN				+				
4,4-DDCN				+				
2,4-Dichlorbenzophenon				+				
4,4-Dichlorbenzophenon				+				
<b>Triazine</b>								
Terbutylazin		+						
Simetrin			+					
Propazin	<b>19</b>			+				
Prometrin	<b>24</b>		+	150	+	+		
2,4,6-Tris( <i>N,N</i> -bis(methoxymethyl)amino)triazin		+						

### **6.4.3. Inhaltsstoffe des Grundwassers**

Viele der untersuchten Grundwässer waren charakterisiert durch außerordentlich hohe Belastungen mit nur wenigen, regional sehr unterschiedlich auftretenden organischen Schadstoffen. Neben diesen in laufenden Messprogrammen bereits gut dokumentierten Hauptkomponenten lagen oft andere, bisher nicht bekannt gewordene Substanzen als Neben- oder Spurenverunreinigungen vor. Schadstoffgehalte, die im folgenden für einige Substanzen angegeben werden (Tab. 6.8 bis 6.10, S.111 f, S.120 f, 129 f), basieren auf begründeten, durch die verwendeten internen Standards ermöglichten Schätzungen, die jeweils Größenordnungen verdeutlichen sollen und nicht mit Resultaten exakter quantitativer Bestimmung gleichgesetzt werden dürfen. Für Qualitätsbewertungen, die an reinem Grundwasser oder Trinkwasser orientiert, Entscheidungen unterstützen sollen, kann es im übrigen nicht von Belang sein, ob ein Grenzwert um 4 oder 5 Zehnerpotenzen überschritten wird (z.B. MG 10, Chlorbenzol ca. 70000-fach über dem Qualitätsziel 1 µg/l der EG-Richtlinie 76/464/EWG).

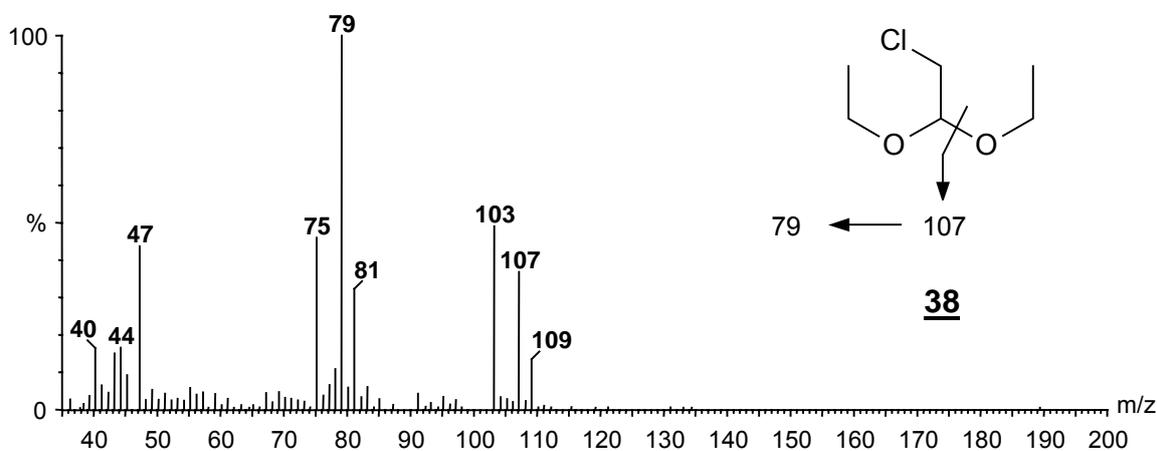
Die 12 analysierten Grundwasserproben entstammten sehr unterschiedlichen, westlich des Muldetals und in Nord-Südrichtung annähernd parallel dazu gelegenen Brunnen mit maximalen Distanzen von ca. 2 – 6 km zur Mulde (Abb. 6.1, S.79). In dem hydrogeologisch heterogenen Gebiet sind die Brunnen in Tiefen zwischen ca. 3 und 30 m unter Geländehöhe in verschiedenen Wasserkörpern verfiltert (Tab. 6.3, S.80) und werden im folgenden Abschnitt aufgrund ihrer örtlichen Lage in drei Gruppen eingeteilt.

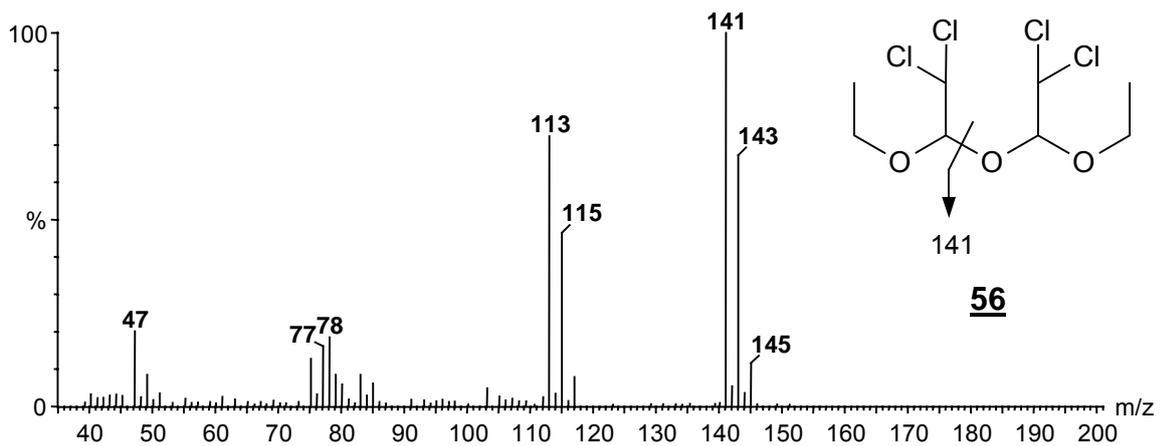
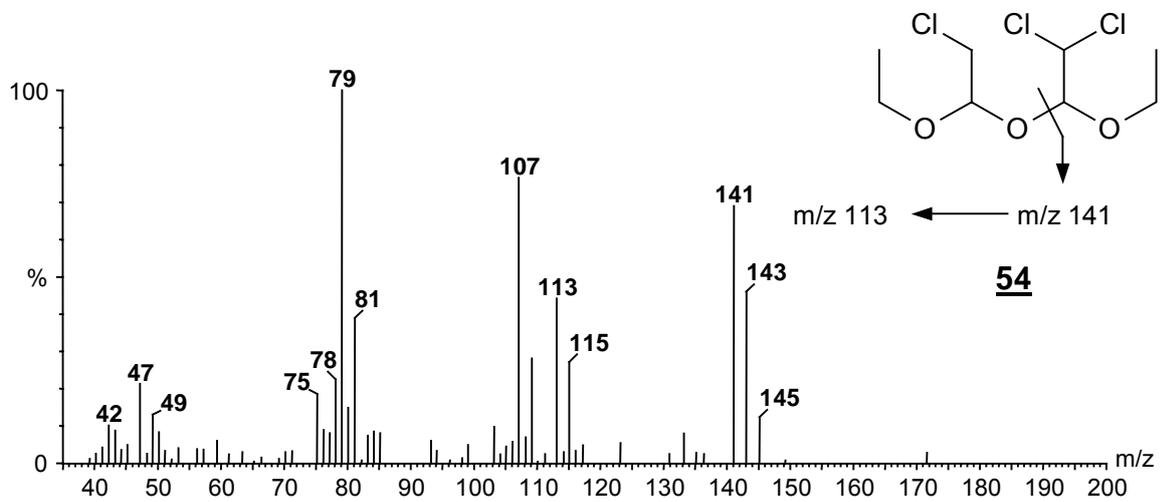
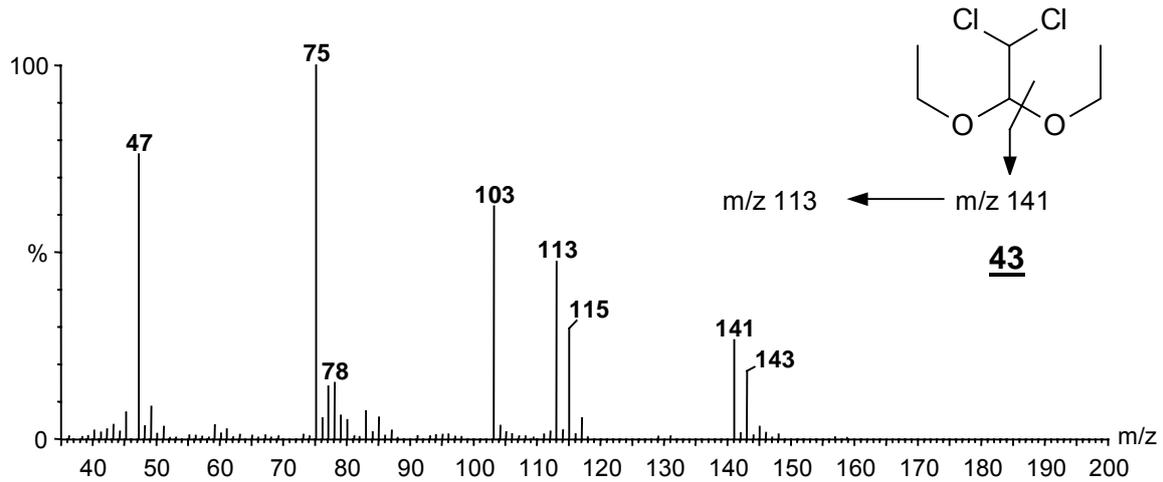
#### **SAFIRA-Pilotanlage**

Die Brunnenschächte der SAFIRA-Pilotanlage (ca. 6 km westlich des Muldestausees und ca. 1 km westlich des Sees Goitsche) erhalten Grundwasser aus Horizontalfiltern, die in ca. 22 m Tiefe im Wasserkörper des gleichen quartären Grundwasserleiters liegen und daher alle das gleiche Wasser fördern. Das Grundwasser wurde am Zulauf des Brunnens B 05 beprobt (MG 1); das Wasser aus den Brunnen B 03 und B 02 war in den dort installierten Reinigungsstufen mit einem Oxydationskatalysator (MG 2) bzw. durch Aktivkohleadsorption und anaerob mikrobiellen Umsatz (MG 3) behandelt worden. Eine auf wesentliche Substanzen beschränkte Übersicht über die in den drei Proben identifizierten Schadstoffe liefert Tab. 6.8, wo auch halbquantitative Schätzungen der Konzentrationen einiger Schadstoffe angegeben sind.

## MG 1:

Das anaerobe, stark H<sub>2</sub>S-haltige Grundwasser an dieser südlichsten Entnahmestelle im Untersuchungsgebiet war extrem mit Chlorbenzol kontaminiert. In der Konzentration folgten *p*- und *o*-Dichlorbenzol sowie Tris(*isopropyl*)phosphat. Bedeutende Nebenkomponenten waren Chlorthiophen, Chlortoluol, *m*-Dichlorbenzol, *o*- und *p*-Chlorphenol, Dibutylether, Ethylbenzol und Ethylkresol. Darüber hinaus konnten als grundwasserrelevante Schadstoffe in µg/l-Konzentrationen vorliegende, neue Ethylacetale des Chlor- und Dichlorethanol identifiziert werden. Mit Ausnahme des kommerziell erhältlichen 1,1-Dichlor-2,2-diethoxyethans **43** wurden die in Abb. 6.16 vorgestellten Verbindungen durch nieder- und hochaufgelöste EI<sup>+</sup>-Massenspektren identifiziert. Allgemein sind für chlorierte Etheracetale oftmals wie in diesem Fall keine Molekülionen detektierbar. Alle vier Verbindungen zeigen jeweils die Fragmente der beiden möglichen α-Spaltungen, die bei Verlust der Ethoxygruppe zu dem Fragment m/z 107 bzw. m/z 141 führt und bei Abspaltung der Chlormethyl-/Dichlormethyl-Gruppe zu m/z 103, wobei die Trioxo-Acetale keine entsprechenden Fragmente dieser Art zeigen. Nach α-Spaltungen folgen Onium-Spaltungen unter Übertragung eines Wasserstoffatoms, die zum Verlust von jeweils 28 amu (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) führen. Wenn im ersten Schritt die Chlormethylgruppe abgespalten wurde, ist diese Onium-Spaltung zweimal möglich (m/z 103 → m/z 75 → m/z 47). Die in den Abbildungen 6.16 gezeigten Acetale 4-Dichlormethyl-6-chlormethyl-3,5,7-trioxanonan **54** und 4,6-Bis(dichlormethyl)-3,5,7-trioxanonan **56**, besitzen jeweils zwei stereogene Zentren, die zu Enantiomeren und Diastereomeren führen. Die Diastereomeren-Paare werden im Chromatogramm der Abb. 6.18 getrennt und bestätigen somit die Strukturzuordnung.

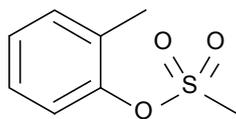




**Abb. 6.16:** Chlorethylacetale im Grundwasser bei der SAFIRA-Pilotanlage

Erstmals wurde hier auch Methansulfonsäure-*o*-kresylester **55** beobachtet, der möglicherweise nur einen Vertreter einer Reihe von Phenyl- und Kresylestern kurzkettiger (Methan-, Ethan-, Propan-) Sulfonsäuren darstellt. Der Strukturbeweis

für diese in der Probe nur gering konzentrierten Homologen war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.



**55**

**Abb. 6.17** Methansulfonsäure-*o*-kresylester

Auf die chemische Verwandtschaft dieser Substanzen mit langkettigen Alkylsulfonsäurearylestern, die im Muldesediment in teilweise sehr hohen Konzentrationen vorkommen, sei hingewiesen.

### MG 2:

Das Ablaufwasser aus der Stufe der katalytischen Oxidation des Brunnens B 03 der Pilotanlage erwies sich im Vergleich mit dem Grundwasser MG 1 als praktisch unverändert hoch belastet. Überraschend war, dass oxymethylierte Chlor- und Dichlorphenole sowie thiomethyliertes Phenol (2-(Methylthio)phenol) und Dichlorbenzol (2-(Methylthio)dichlorbenzol) hier auftraten, die im ursprünglichen Grundwasser nicht nachgewiesen worden waren. Entsprechendes galt für *n*-Butylsulfonamid, Indol, Benzothiazol, 2-Methylthiobenzothiazol und einige Alkylphosphat- und Alkylphthalat-Weichmacher (Tab. 6.8, S. 111). Die Übertragung von Oxymethylgruppen und bei hohem Sulfid-Angebot auch Thiomethylgruppen auf halogenierte Aromaten ist denkbar, die Ursache (katalytische Oxidation oder Mikroorganismen, auf deren Aktivität das Indol evtl. hindeutet) jedoch nicht bekannt.

### MG 3.:

Demgegenüber war die Wasserbelastung beim Ablauf der Aktivkohlestufe des Brunnens B 02 wesentlich zurückgegangen (vgl. Abb. 6.18, 6.19) und nur noch geringe Mengen an Chlorbenzolen und einigen weiteren Schadstoffen festzustellen. Auch die sehr geringen Werte von Phthalaten beweisen neben den durchgeführten Blanks, dass eine Laborkontamination auf ein Minimum reduziert werden konnte.

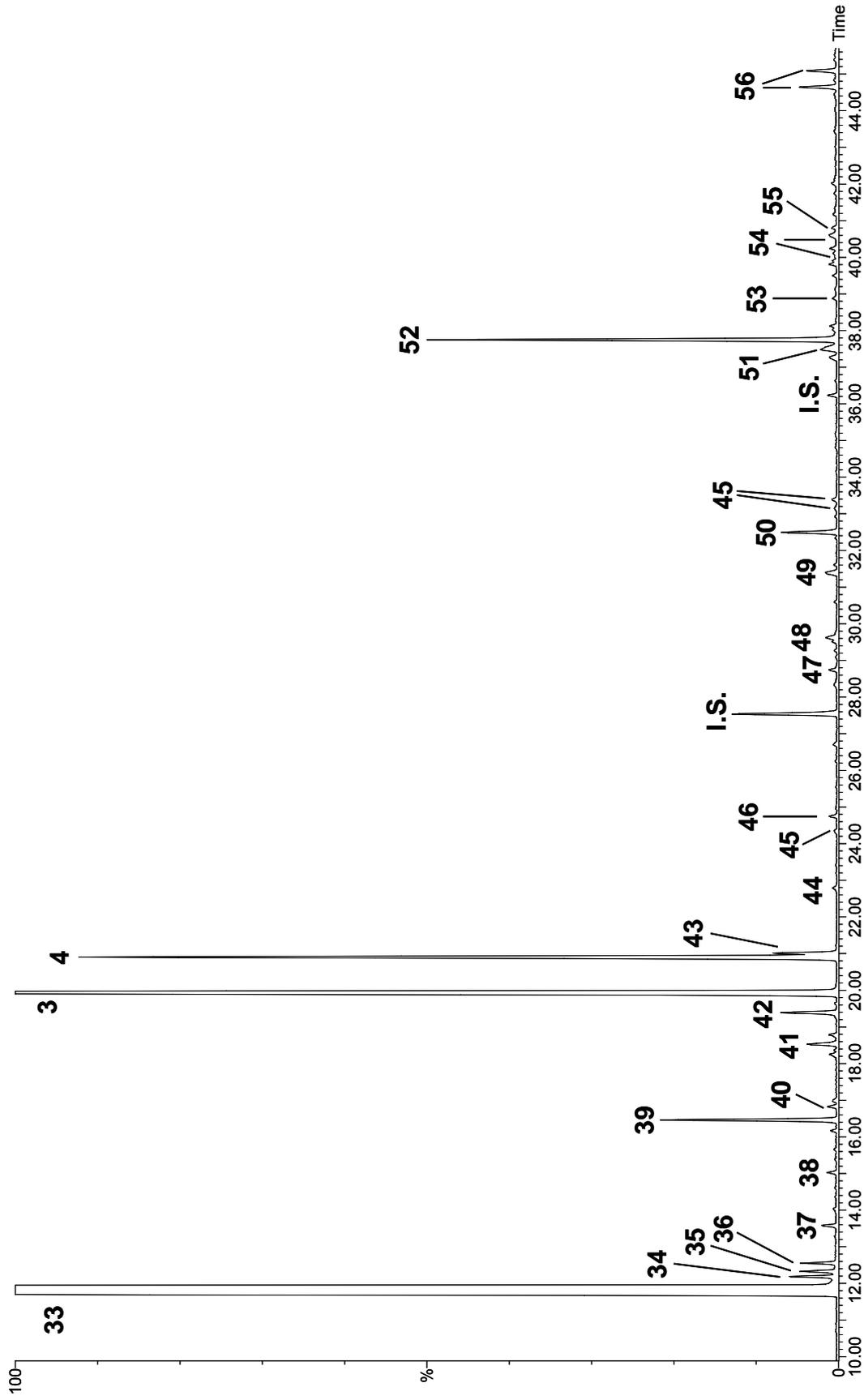


Abb. 6:18 Chromatogramm des Pentanextrakts MG 1, Zulauf SAFIRA Brunnen 05; I.S.: interne Standards, Substanzzuordnung Tab. 6.10

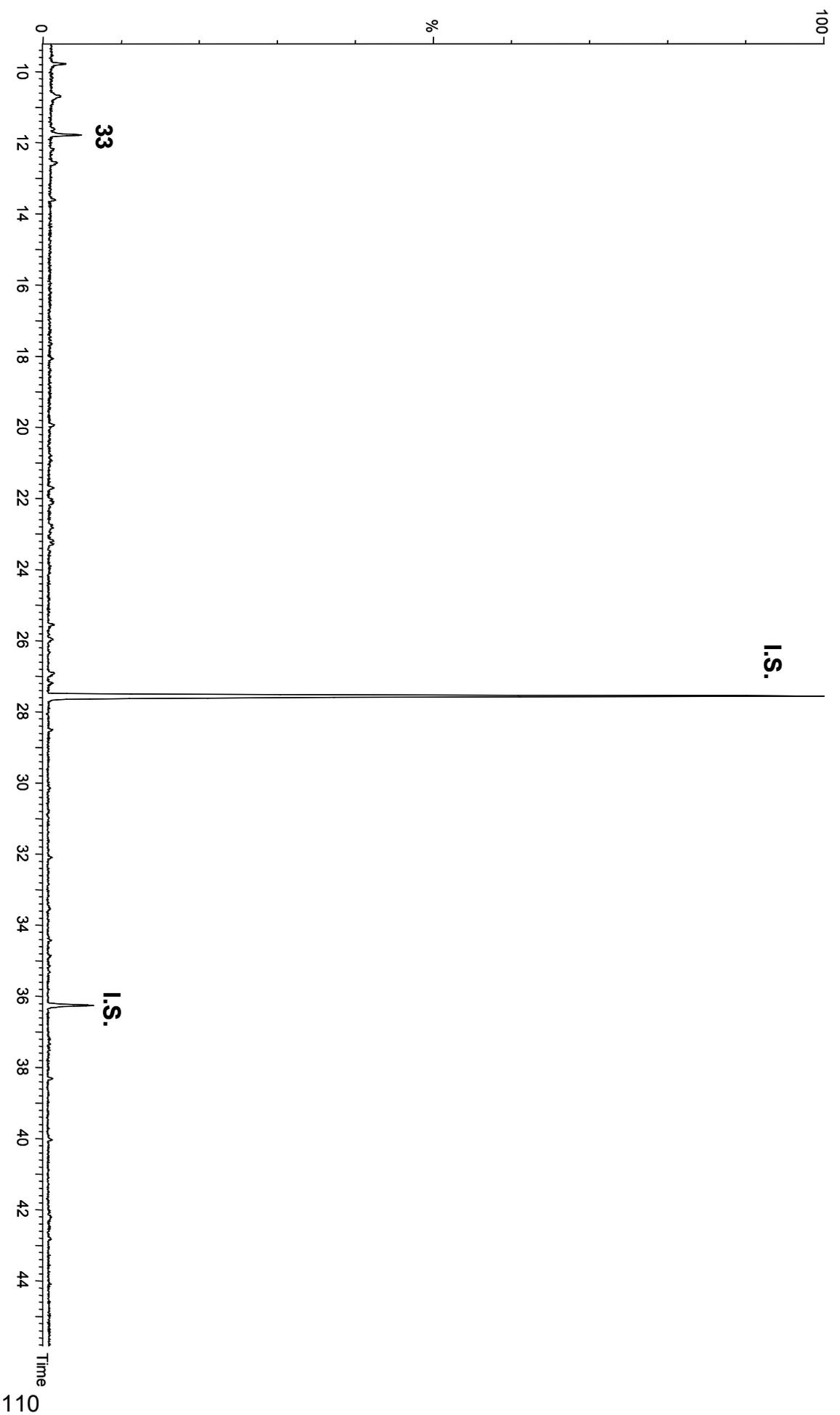


Abb. 6:19 Chromatogramm des Pentanextrakts MG 3, Ablauf der Aktivkohlestufe, I.S.: interne Standards

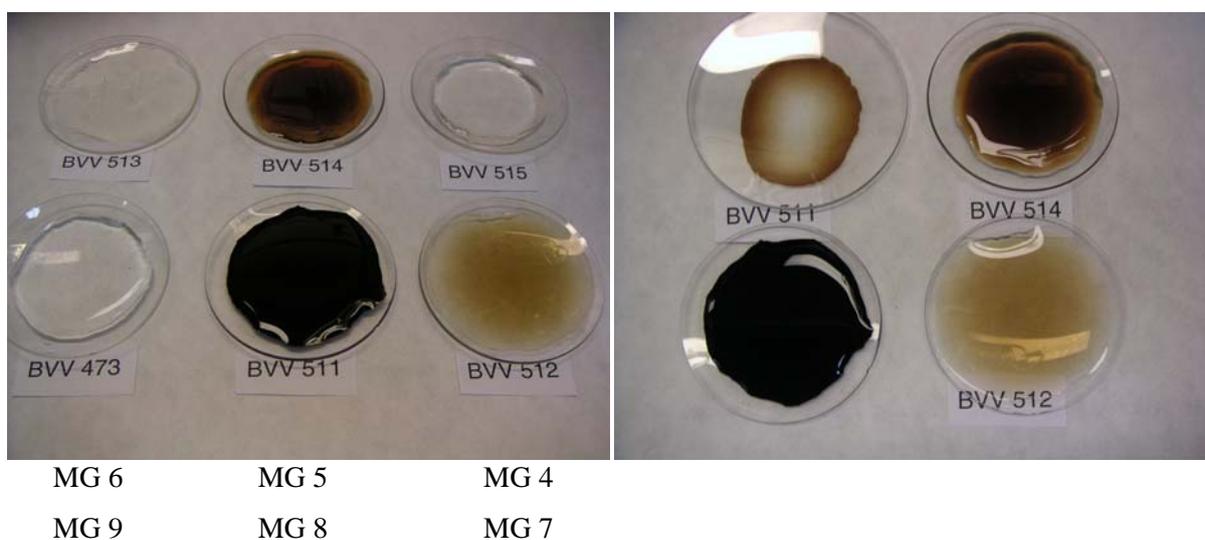
**Tab. 6.8:** Organische Schadstoffe im Wasser der SAFIRA-Pilotanlage aus Pentan- und Dichlormethan-Extrakt Die Zahlenangaben bei ausgewählten Komponenten bedeuten die mit Hilfe interner Standardsubstanzen geschätzte Grössenordnung der Konzentration in µg/l; XXX symbolisiert extrem hohe Belastungen.

Substanz	Id-Nr.	MG 1	MG 2	MG 3
<b>Arom. Kohlenwasserstoffe</b>				
Toluol			+	+
Ethylbenzol	34	10	10	+
Xylole	37	+	+	+
<b>Ether/Ketone</b>				
Dibutylether	36	10	10	
<b>Chlorierte Acetale</b>				
1-Chlor-2,2-diethoxyethan	38	+	+	
1,1-Dichlor-2,2-diethoxyethan	43	20	20	
4-Dichlormethyl-6-chlormethyl-3,5,7-trioxanonan (2 Diast.)	54	+		
4,6-Bis(dichlormethyl)-3,5,7-trioxanonan (Diast. 1)	56	50	10	
4,6-Bis(dichlormethyl)-3,5,7-trioxanonan (Diast. 2)	56	50	10	
<b>Halogenierte Aromaten</b>				
Chlorbenzol	33	XXX	XXX	+
1,3-Dichlorbenzol	42	10	10	
1,4-Dichlorbenzol	3	200	500	+
1,2-Dichlorbenzol	4	100	20	+
2-Chlortoluol	39	20	30	
4-Chlortoluol	40	+	+	
Chlorthiophen	35	20	20	
Brombenzol		+		
Chloracetophenon		+		
1-Chlorphenylethanol	49	+		
Dichlorbenzylalkohol	51	+		
2-(Methylthio)dichlorbenzol			+	
<b>Phenole</b>				
Phenol		+	+	
Trimethylphenol	48	+	+	
Ethylkresol	50	+	+	
2-(Methylthio)phenol			+	
2-Chlorphenol	41	+	+	
4-Chlorphenol	47	+	+	
Chlorkresole	45	+	+	
Dichlorphenole		+	+	
Methoxychlorphenole			+	
Methoxydichlorphenole			+	

Substanz	Id-Nr.	MG 1	MG 2	MG 3
<b>Sulfone/Sulfonsäurederivate</b>				
<i>n</i> -Butylsulfonamid			+	
Methansulfonsäure- <i>o</i> -kresylester	<b>55</b>	+		
4-Chlorphenyl-methylsulfon		+		
4,4'-Chlorphenylsulfon		+		
<b>DDT-Gruppe</b>				
2,4'-Dichlorbenzophenon		<b>2</b>	<b>2</b>	
4,4'-Dichlorbenzophenon		<b>10</b>	<b>10</b>	
2,4'-Dichlorbenzhydrol		+	+	
4,4'-Dichlorbenzhydrol		+	+	
2,4'-DDA-Methylester		+	+	
4,4'-DDA-Methylester		+	+	
2,4'-DDD		+		
4,4'-DDD		+		
2,4'-DDT		+		
4,4'-DDT		+		
<b>Heterocyclen</b>				
2-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran	<b>46</b>	+	+	
1,4-Benzodioxan		+		
Indol			+	
Methylbenzotrinitril		+	+	
Benzothiazol			+	
2-Methylthiobenzothiazol			+	
<b>Alkylphosphate</b>				
Triethylphosphat		+		
Tri- <i>iso</i> -propylphosphat	<b>52</b>	<b>100</b>	<b>50</b>	
Tri- <i>n</i> -propylphosphat	<b>53</b>	+		
Tributylphosphat			+	
Tris(chlorpropyl)phosphat			+	
Tris(2-chlorethyl)phosphat				+
Triphenylphosphat				+
<b>Alkylphthalate</b>				
Dimethylphthalat			+	
Diethylphthalat			++	
Di- <i>iso</i> -butylphthalat			+	+
Di- <i>n</i> -butylphthalat			+	+
Bis(2-ethylhexyl)phthalat			+	+

## BVV-Brunnenreihe (Bitterfelder Vermögensverwaltung Chemie)

Nördlich der SAFIRA-Pilotanlage wurde Grundwasser aus einer im Abstand von ca. 2,5 – 3 km von der Mulde parallel zum Muldetal gelegenen Brunnenreihe untersucht, die auf dem Gelände des ehemaligen Chemie-Kombinats lagen. In Südost-Nordwestrichtung betrachtet (MG 4 – MG 9), liegen die Brunnenfilter bei Geländehöhen zwischen ca. 74 und 77 m NN in Tiefen von ca. 8, 22, 18, 12, 30 und 8 m unter Gelände (vgl. Tab. 6.3) in unterschiedlich belasteten Wasserkörpern. Den großen Unterschied zwischen den Grundwasserproben vermittelt Abb. 6.20.



**Abb. 6.20** Färbungen der Grundwässer MG 4 – MG 9, Projekt-Kennz. s.a. Tab. 6.3

Die Färbung der braun – tiefschwarz gefärbten Wässer (Bild rechts, die Probe BVV 511/MG 8 ist hier auch in dünner Schicht dargestellt), blieb bei pH 13 im Wasser gelöst, war bei pH 1 fällbar und ging nach Abtrennung teilweise mit Ethanol wieder in Lösung. Huminsäure aus huminsäurereicher Weichbraunkohle (Lignite), die in diesem Gebiet vorkommt, kann die Ursache der Färbung sein, jedoch enthalten Schwelabwässer aus der Braunkohleverschwelung, die lange eine Rohstoffbasis der chemischen Industrie hier war, ebenfalls vergleichbare hochmolekulare huminsäureartige Substanzen [102,103]. Obgleich der Huminsäuregehalt bei den drei betroffenen Brunnen mit der Brunnentiefe zunahm, zeigte MG 6 (BVV 513), der sowohl geographisch als auch in der Filtertiefe zwischen MG 5 und MG 7 liegt, keine Braunfärbung durch Huminsäure.

Die deutlich gewordene starke Heterogenität im Grundwasser prägte sich auch durch die kleinräumig sehr unterschiedlichen chemischen Verunreinigungen der

teilweise extrem belasteten Wässer aus (MG 7, MG 8: flüchtige Organohalogenverbindungen, MG 5 – MG 7: Chlorphenole). Eine Übersicht über die in den sechs Proben identifizierten Schadstoffe liefert Tab. 6.9 (S. 120). Aus methodischen Gründen – Aufkonzentrierung der Extrakte im Vakuum – werden flüchtige OHV erst ab Trichlorethen wiedergefunden.

#### MG 4 (Tiefe 7,34 m -10,34 m):

Unter den organischen Substanzen im Grundwasser aus dem südlichsten der untersuchten BVV-Brunnen waren besonders die grosse Anzahl von chlorierten Benzolen, die HCH-Kontamination, chlorierte Acetale, *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff, Diphenylsulfon sowie das bereits im Muldewasser identifizierte 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan auffällig, die im einzelnen jedoch nicht das extreme Konzentrationsniveau anderer BVV-Brunnen erreichten.

#### MG 5 (Tiefe 21,44 m - 24,44 m):

Der Brunnen, der dunkelbraunes Wasser lieferte, befindet sich in einem stark mit Chlorphenolen belasteten Wasserkörper. Die Gehalte der Chlorphenole stiegen in Richtung MG 6 deutlich an. Ansonsten zeigte diese Probe die geringste Schadstoffvielfalt.

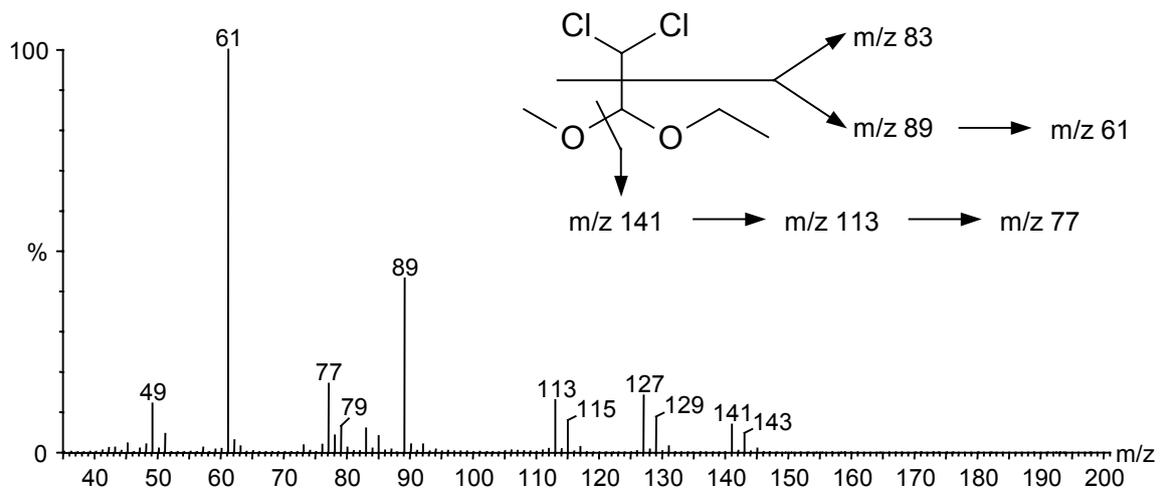
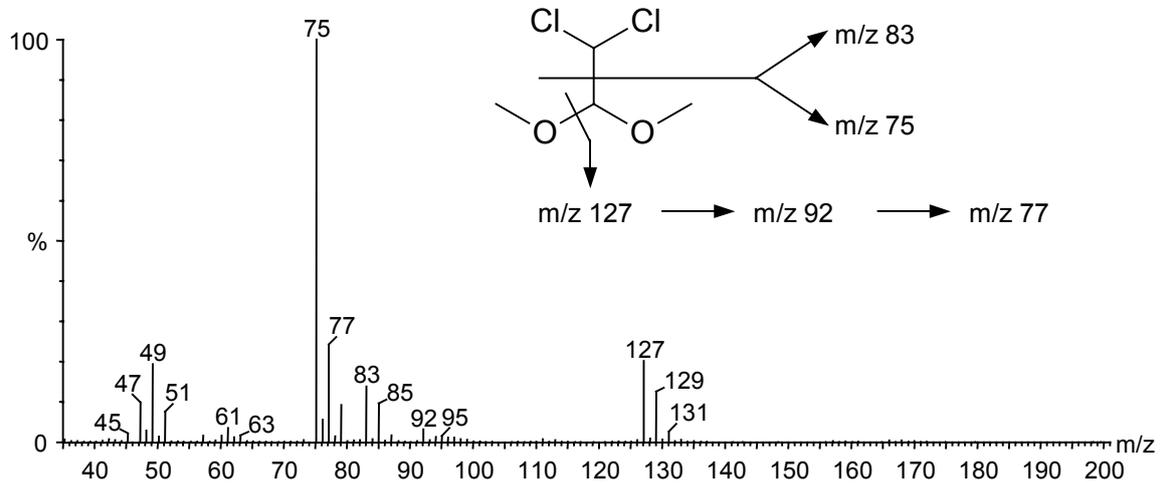
#### MG 6 (Tiefe 16,87 m -19,87 m):

Gegenüber dem hochbelasteten Brunnen MG 5 traten zusätzlich Tri- und Tetrachlorethan und -ethen auf, und die Chlorphenolmenge nahm nochmals erheblich zu. Das extrem chlorphenolartig, brenzlich riechende Wasser war nicht erkennbar huminsäurehaltig und ungefärbt. Die hepatoxischen Chlorphenole dienen in reiner Form als Desinfektionsmittel, fallen in der Industrie aber hauptsächlich als Zwischenprodukte für Arzneimittel und in der Farbstoffindustrie an [104].

#### MG 7 (Tiefe 11,07 m -14,07 m):

Die Zusammensetzung des bräunlichen Wassers zeichnete sich im Vergleich zu MG 6 durch weiterhin hohe Tri- und Tetrachlorethan und -ethen Mengen aus, während der Gehalt an Chlorphenolen abnahm. Besonders in dieser Probe war die Vielfalt an weiteren, meist chlorierten, organischen Substanzen, wie z.B. *o*-Chlorbenzaldehyd, Chlornaphthaline, chlorierte und hydroxylierte Diphenylether,

Dichlorbenzophenon, Thiophenthiol und Diphenylsulfon. Im Grundwasser des Brunnens MG 7 wurden erneut Dichlorethylacetale (vgl. SAFIRA-Brunnen MG 1) identifiziert, diesmal jedoch keine Bisacetale, sondern Dimethyl- (Abb. 6.21 oben), Methyl/Ethyl- (Abb. 6.21 unten) und Diethylacetale (Abb. 6.16) des Dichloracetaldehyd, sowie 2,2-Dichlorethanol.



**Abb. 6.21:** Chlorethylacetale im Grundwasser (BVV-Brunnen)

Das Massenspektrum von 1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyethan zeigt die erwarteten Fragmente der möglichen  $\alpha$ -Spaltungen mit m/z 83 und m/z 75 bei Abspaltung der Dichlormethyl-Gruppe und entsprechend m/z 127 bei Abspaltung einer Methoxy-Einheit. Aus dem Kation m/z 127 spaltet sich wahrscheinlich zunächst ein Chloratom (m/z 92) und anschließend eine Methylgruppe (m/z 77) ab. Denkbar wäre allerdings auch, dass eine  $\text{CH}_3\text{OCl}$ -Einheit aus dem nicht sichtbaren Molekülion nach Umlagerung verloren geht. Beim 1,1-Dichlor-2-methoxy-2-

ethoxyethan laufen die jeweils anlogenen Fragmentierungen wie bei den Dimethoxy- bzw. Diethoxyverbindungen (Abb. 6.16) ab, wobei die Onium-Spaltung, die unter Verlust einer Ethen-Einheit das Fragment m/z 61 bildet, bevorzugt erscheint.

Die Gehalte an Acetalen (1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyethan **117** > 1,1-Dichlor-2-methoxy-2-ethoxyethan **61** > 1,1-Dichlor-2,2-diethoxyethan **62**, vgl. Abb. 6.24, S.119) lagen in der Größenordnung von Chlorbenzol **33** und Trichlorethan **58**, die von Dichlorethanol (Dichlormethanfraktion) noch erheblich darüber. In dem wie MG 7 relativ flach (ca. 8 m) verfilterten Brunnen MG 4 traten die drei Acetale im umgekehrten Mengenverhältnis auf, und 2,2-Dichlorethanol fehlte vollständig. MG 9 (ca. 8 m) enthielt in Spuren 1,1-Dichlor-2,2-diethoxyethan. Das 1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyethan konnte darüber hinaus in MG 6 (ca. 18 m) und in Spuren im tiefsten Brunnen MG 8 (ca. 30 m) nachgewiesen werden. Bis-Acetale und Monochlorethylacetale, wie im Grundwasser bei der SAFIRA-Pilotanlage (Abb. 6.16, S.107) anwesend, lagen im Wasser der BVV-Brunnen nicht vor. Obwohl sich demnach die Chlorethylacetalmuster der beiden Areale deutlich unterscheiden, stammen die Substanzen aus den gleichen chemischen Prozessen.

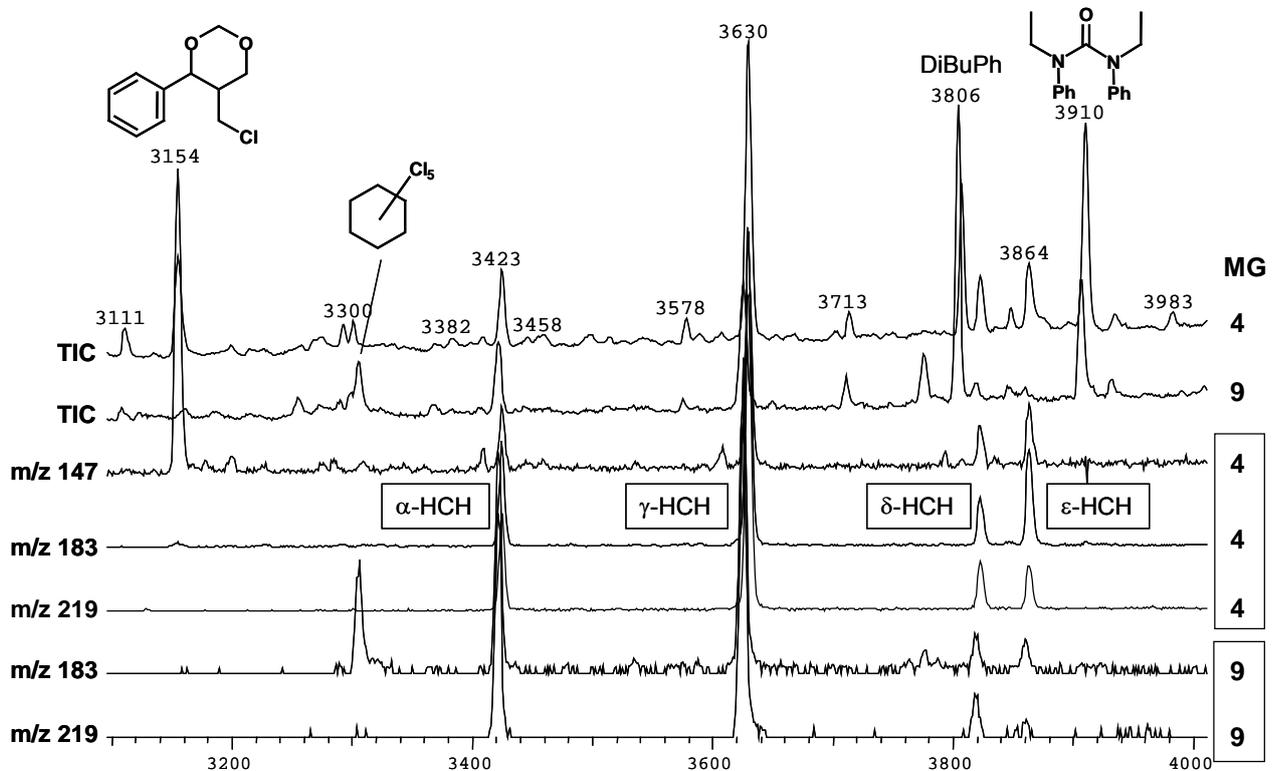
#### MG 8 (Tiefe 30,05 m -31,05 m):

Das tiefschwarze Wasser (s. o.) wies extrem hohe Mengen Tri- und Tetrachlorethen auf. Wegen seiner hervorragenden fettlösenden Eigenschaften, der Flüchtigkeit, Nichtbrennbarkeit und im Vergleich zu Tetrachlormethan geringeren Toxizität ist Trichlorethen eines der gebräuchlichsten Reinigungs-, Entfettungs- u. Extraktionsmittel gewesen, z.B. in der Metall-Industrie, in der optischen und Glas-Industrie, beim Chemisch-Reinigen und in der Textilbearbeitung. Aufgrund der 2. VO zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes von 1990 darf Trichlorethen nicht beim Betrieb von Chemischreinigungs- und Textilausrüstungsanlagen sowie von Extraktionsanlagen eingesetzt werden. Hauptsächlich tritt Trichlorethen als chemisches Zwischenprodukt in vielen organischen Synthesen in Erscheinung. Chlorphenole, die in den Proben zuvor dominierten, kamen hingegen nicht mehr vor. Neben Spuren von Chlorbenzolen waren Thiophenthiol, die Terpene Fenchon, Campher, Borneol, Carvenon (alle auch in MG 7) sowie mit 1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyethan **117** eines der Acetale (vgl. MG 4 und 7) vertreten.

MG 9 (Tiefe 6,96 m-9,96 m):

Das ähnlich wie MG 4, gemessen an den Verhältnissen in Bitterfeld-Wolfen, hier nicht so extrem kontaminierte Grundwasser (Chlorbenzole, Chloraniline) enthielt *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff **70**, der auch in MG 7 und MG 4 vorkam (vgl. Tab. 6.9) und *N,N*-Diphenyl-*O*-ethylcarbammat, das nirgends sonst im Grundwasser, jedoch im Flusswasser aufgetreten war. In Beziehung zu den enthaltenen höher chlorierten Benzolen ist die auffällige HCH-Kontamination zu sehen (s. u.).

Im Gegensatz zum Grundwasser bei der SAFIRA-Pilotanlage südlich der BVV-Brunnen, das u. a. deutlich mit Substanzen der DDT-Gruppe jedoch nicht erkennbar mit HCH belastet war (vgl. Tab. 6.8), trat in den BVV-Wässern aus der DDT-Gruppe lediglich 4,4'-Dichlorbenzophenon als Spurenkomponente auf. Eine HCH-Kontamination des Grundwassers konnte bei MG 4 ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -HCH) und auf niedrigerem Konzentrationsniveau bei MG 9 (Pentachlorcyclohexan,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -HCH) beobachtet werden (vgl. Abb. 6.22), wobei die HCH-Muster der Brunnen sehr ähnlich sind und genau dem des Wassers (MO 3) nicht jedoch dem des Sediments aus dem Spittelwasser entsprechen. Die übrigen untersuchten BVV-Brunnen wiesen keine erkennbare HCH-Belastung auf.



**Abb. 6.22** Totalionenstrom- und Ionenspurchromatogramme (Ausschnitte) der Wasserproben MG 4 und MG 9.

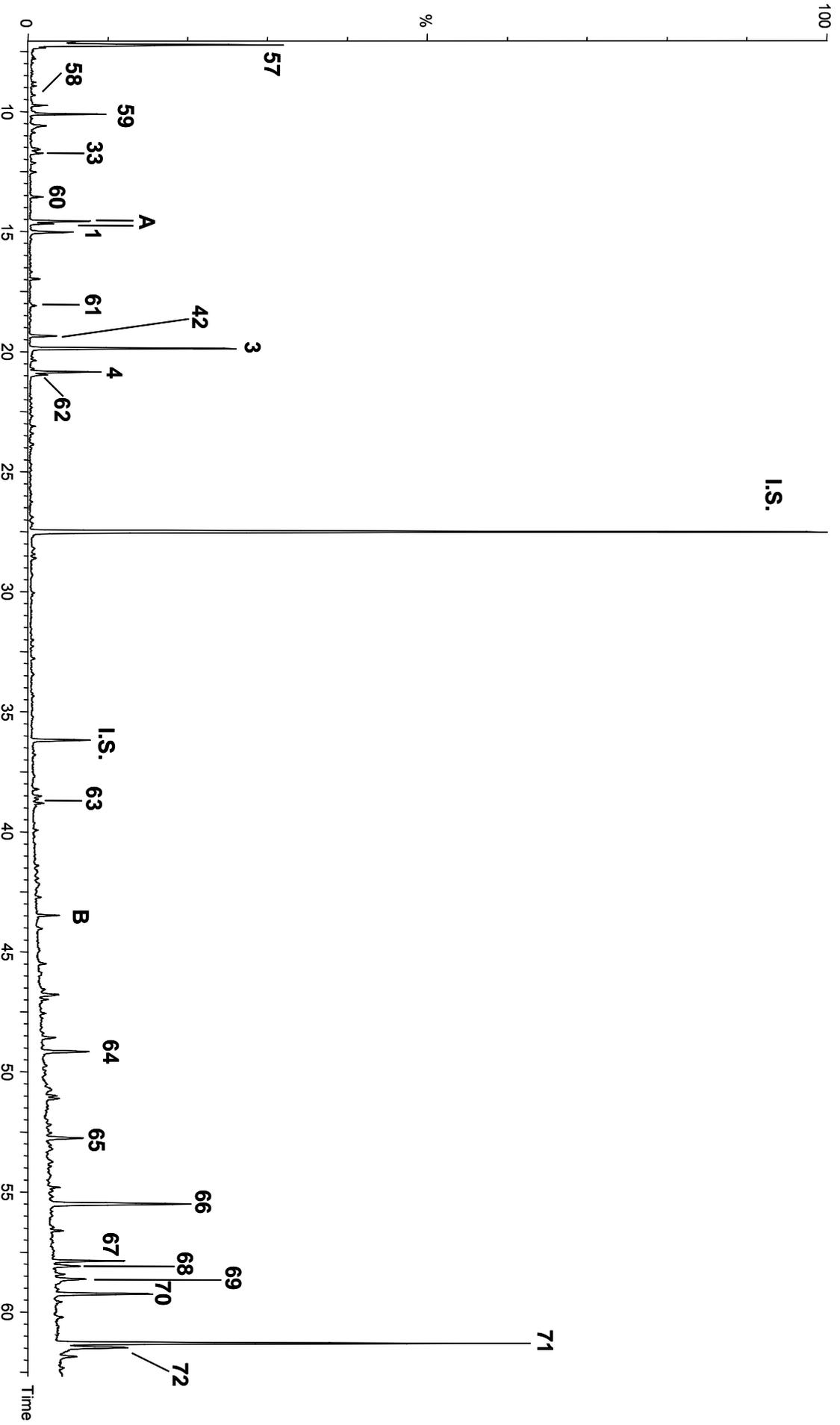
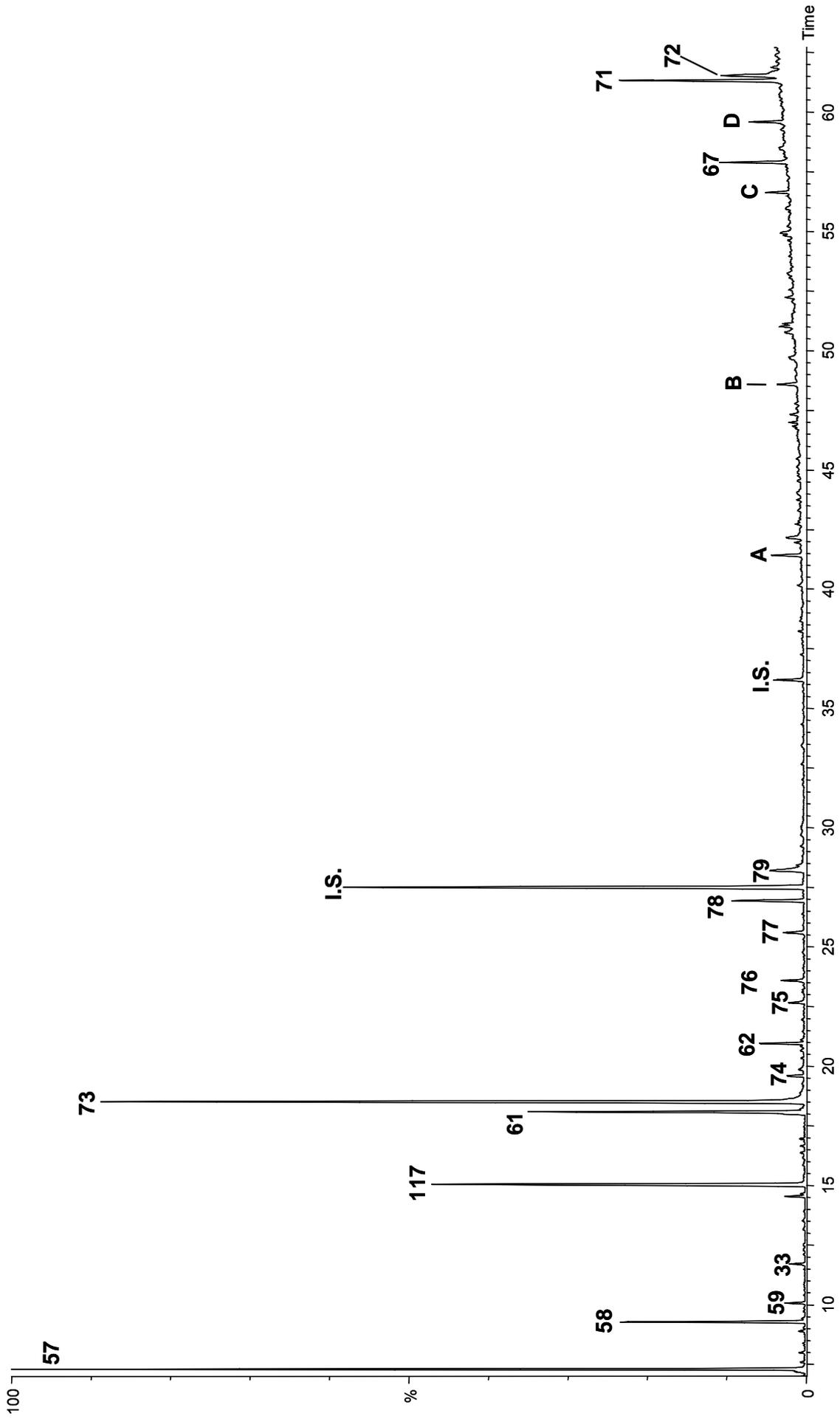


Abb. 6.23 Chromatogramm des Pentanextrakts der Probe MG 4, A: Cyclischer Ether (M 128, 2 Isomere), B TBP; I.S.: Interne Standards



**Abb. 6.24** Chromatogramm des Pentanextrakts der Probe MG 7, A: BHT; B: Methyltetradecanoat; C: 6,10,14-Trimethylpentadecan-2-on;

D: Methylhexadecanoat; I.S.: Interne Standards

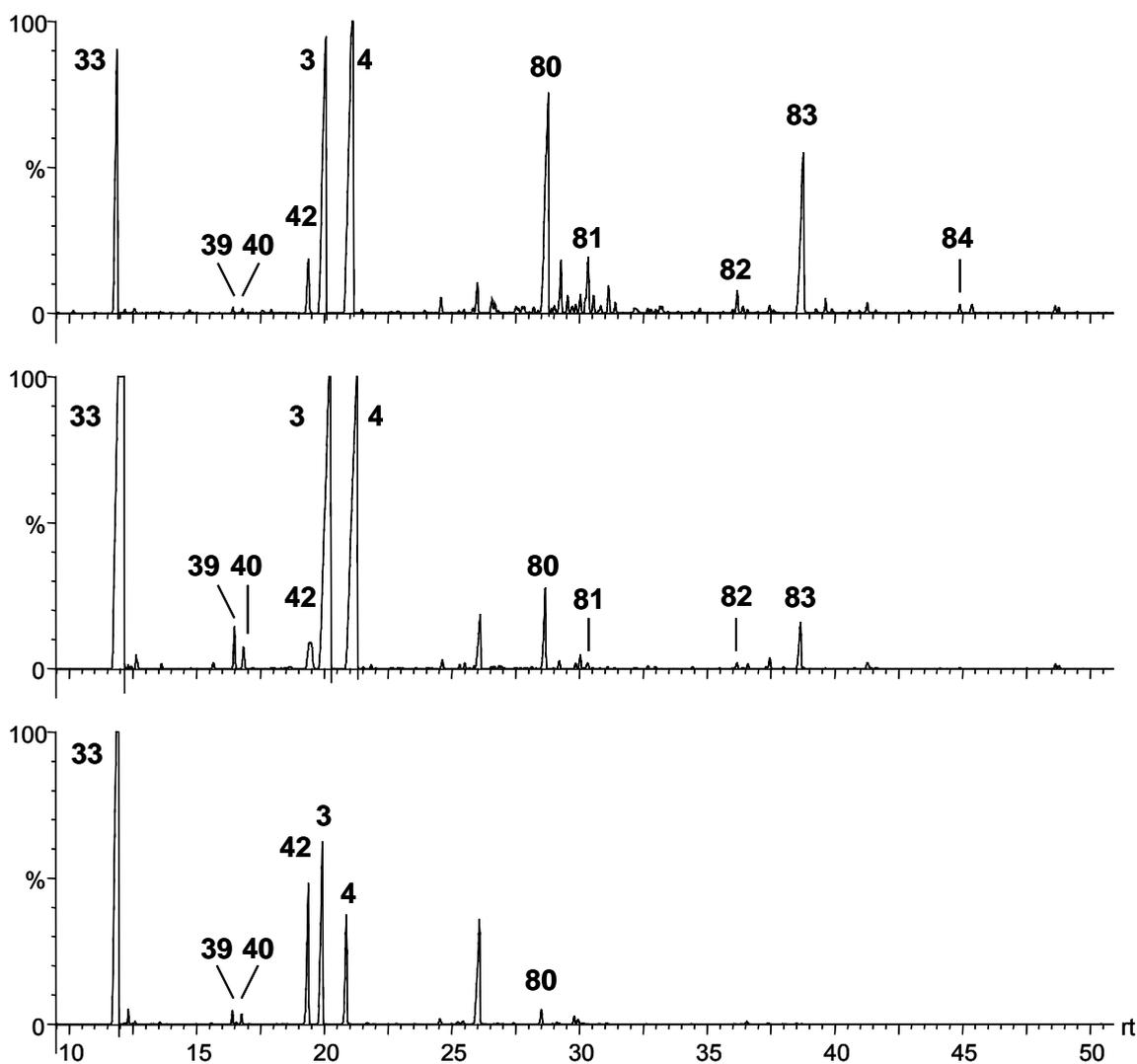
**Tab. 6.9** Organische Schadstoffe im Wasser der BVV-Brunnen. Die Zahlenangaben bei ausgewählten Komponenten bedeuten die mit Hilfe interner Standardsubstanzen geschätzte Grössenordnung der Konzentration in µg/l, XXX symbolisiert extrem hohe Belastungen.

Substanz	Id-Nr.	MG 4	MG 5	MG 6	MG 7	MG 8	MG 9
<b>Terpene</b>							
Fenchon	76				+	+	
Campher	78				+	+	
Borneol					+	+	
Carvenon					+	+	
<b>Arom. Kohlenwasserst.</b>							
Toluol			+		+	+	+
Xylole		+			+	+	+
Styrol	60	+		+	+	+	+
Naphthalin					+		
2-Methylbenzofuran		+	+	+	+		
<b>Arom. Ald./Ket./Ester</b>							
Benzaldehyd		+				+	
2-Chlorbenzaldehyd	77				1		
Benzoessäuremethylester						+	
Salicylsäuremethylester						+	
Acetophenon	75	+	+	+	+	+	+
Hydroxyacetophenon						+	
Chloracetophenon					+		
Methylbenzanthron					+		
<b>Phenole/Phenolester</b>							
Thiophenthiol	74				+	+	
Phenol			+	+			
Kresol			+		+		
2-Chlorphenol	73	+	XXX	XXX	XXX		
4-Chlorphenol			XXX	XXX	XXX		
2,4-Dichlorphenol	79	+	XXX	XXX	XXX		
2,6-Dichlorphenol		+	XXX	XXX	XXX		
2,4,6-Trichlorphenol			+	XXX	+		
Chlorkresole			+	+	+		
Dichlormethylphenole				+	+		
Chlorbromphenol				+			
Dichlorbromphenol				+			
Hydroxychlorphenol					+		
Hydroxybiphenyl					+		
Dichlorhydroxydiphenylether					+		
Trichlorhydroxydiphenylether					+		
<b>Arom. Amine/Harnstoffderiv.</b>							
Chloranilin							+
Dichloranilin		+			+		+
4,4'-Diocetylphenylamin			+				
N,N'-Diphenyl-O-ethylcarbammat							+
N,N'-Diethyl-N,N'-diphenylharnstoff	70	+			+		+

Substanz	Id-Nr.	MG 4	MG 5	MG 6	MG 7	MG 8	MG 9
<b>Sulfone/ Sulfonsäurederiv.</b>							
Dimethylsulfit			+		+	+	
Diphenylsulfon	72	+		+	+		
<b>Alkylphthalate/Adipate</b>							
Diethylphthalat		+					+
Di- <i>iso</i> -butylphthalat	67	+	+		+	+	+
Di- <i>n</i> -butylphthalat	71	+	+		+	+	+
Bis(2-ethylhexyl)phthalat		+	+	+	+	+	+
Bis(2-ethylhexyl)adipat		+			+		+
<b>Flüchtige OHV</b>							
Trichlorethen	57	+	+	10	20	XXX	
Tetrachlorethen	59	+	+	5	1	XXX	
1,1,2-Trichlorethan	58	+		30	5		
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1	+		20	1		
<b>Chlorierte Acetale/Alkohole</b>							
2,2-Dichlorethanol					100		
1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyethan	117	+		+	10	+	
1,1-Dichlor-2-methoxy-2-ethoxyethan	61	+			5		
1,1-Dichlor-2,2-diethoxyethan	62	+			1		+
<b>Halogenierte Aromaten</b>							
5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan	64	+					
Chlorbenzol	33	+	+	+	1	+	+
Chlortoluole		+					
1,3-Dichlorbenzol		+		+	+		+
1,4-Dichlorbenzol		+		+	+	+	+
1,2-Dichlorbenzol		+		+	+	+	+
1,3,5-Trichlorbenzol		+					
1,2,4-Trichlorbenzol		+			+		+
1,2,5-Trichlorbenzol		+			+		
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		+			+		
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol		+			+	+	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	63	+			+		+
Pentachlorbenzol		+					+
Chlornaphthalin					+		
<b>DDT-Gruppe</b>							
4,4'-Dichlorbenzophenon		+			+		
<b>HCH-Gruppe</b>							
Pentachlorcyclohexan							+
$\alpha$ -HCH	65	+					+
$\beta$ -HCH							
$\gamma$ -HCH	66	+					+
$\delta$ -HCH	68	+					
$\epsilon$ -HCH	69	+					

## SafiraWolf Brunnen

Die eng benachbarten Brunnen SafWolf der Proben MG 10, MG 11 und MG 12 sind, ca. 1 km nördlich von MG 9 und 2,5 km von der Mulde entfernt, in Tiefen von ca 25, 10 und 3 m unter der Geländeoberfläche verfiltert (vgl. Tab. 6.3). Damit bot sich die Gelegenheit, an diesem Standort die Tiefenverteilung organischer Substanzen im Grundwasser aufzunehmen.

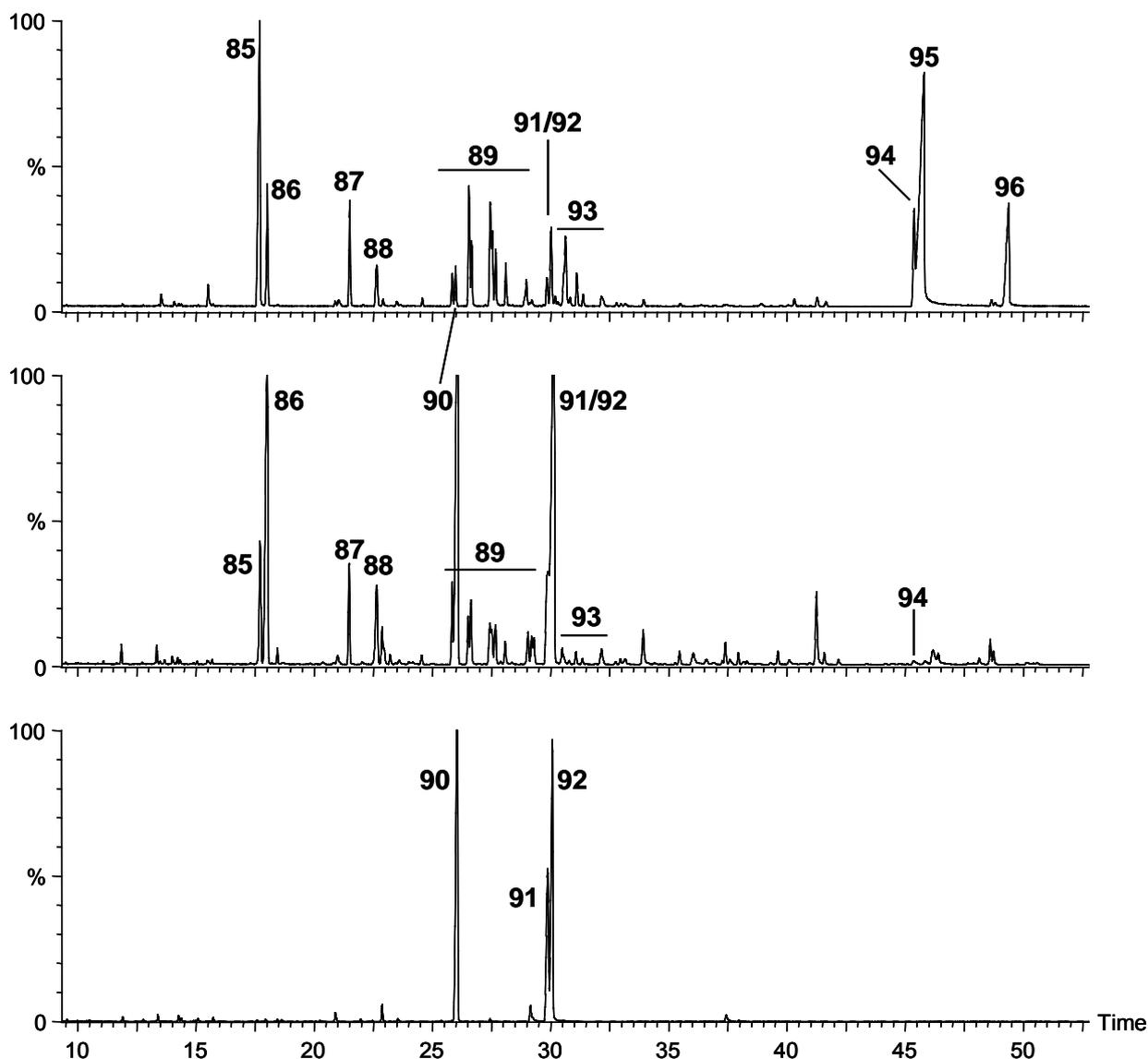


**Abb. 6.25** GC/MS-Chromatogramme (Ausschnitt) von Pentanextrakten der Wasserproben MG 10 (Tiefe 3 m), MG 11 (10 m) und MG 12 (25 m), von oben

Das aus diesen Brunnen erhaltene, klare, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Grundwasser zeichnete sich durch – auch für anaerobes Grundwasser - extrem hohe Schwefelgehalte aus, so dass der Schwefel beim Einengen der Extrakte kristallin ausfiel. Die Wässer wiesen außerordentlich hohe Verunreinigungen mit Chlor-, Dichlor-, Trichlor-, Tetrachlorbenzolen sowie Chloranilinen auf. Darüber hinaus

identifizierte Neben- und Spurenverunreinigungen sind in der Tab. 6.10 (S. 129) aufgeführt, wobei ergänzend halbquantitative Abschätzungen der Konzentration vieler Komponenten angegeben sind. Abb. 6.25 verdeutlicht die Veränderung der Wasserbelastung durch weniger polare Schadstoffe mit zunehmender Tiefe, bei der die Hauptkomponenten die hier gekennzeichneten Mono- bis Pentachlorbenzole sind.

Die Gehalte an Chlorbenzol **33**, Dichlorbenzol **42**, **3**, **4** und Chlortoluol **39**, **40** stiegen zunächst mit zunehmender Tiefe an, während bei Tri- (**80**, **81**), Tetra- (**82**, **83**) und Pentachlorbenzolen **84** eine Abnahme der Konzentration zu beobachten war. In großer Tiefe herrschte neben Chlorbenzol ein nahezu ausgeglichenes Verhältnis der Dichlorbenzole vor; die Gehalte der übrigen Chlorbenzole waren deutlich gesunken.



**Abb. 6.26:** GC/MS-Chromatogramme (Ausschnitt) von Dichlormethanextrakten der Wasserproben MG 10 (Tiefe 3 m), MG 11 (10 m) und MG 12 (25 m), von oben

Für die polaren organischen Wasserinhaltsstoffe, die im Dichlormethanextrakt enthalten sind liefert die Abb. 6.26 eine entsprechende Darstellung. Im Einzelnen lagen hier kompliziertere Konzentrationsverläufe vor. Die Hauptkomponenten Phenol **85**,  $\beta$ -Naphthol **94**, *p*-Nitrophenol **95** und *p*-Nitroanilin **96** sowie Alkylphenole **89**, **93** im oberflächennahen Grundwasser nahmen mit der Tiefe schnell ab. Anilin **86** zeigte ein Konzentrationsmaximum in der mittleren Tiefe, und die drei isomeren Chloraniline **90**, **91**, **92** waren in hoher Konzentration bis in die größte Tiefe vorgedrungen.

Die beiden vergleichenden Abbildungen der Proben täuschen aufgrund der beschriebenen Extremwerte über die große Anzahl weiterer Schadstoffe hinweg, die sämtlich Gehalte im  $\mu\text{g/l}$ -Bereich besitzen und somit von Qualitätszielen der Behörden (EG, LAWA, IKSE) für Gewässer die meist unter  $1 \mu\text{g/l}$  liegen, weit entfernt sind. Um diese Konzentrationsverhältnisse zu verdeutlichen, ist exemplarisch in Abb. 6.27 die Probe MG 11 im Hinblick auf die „geringer“ konzentrierte Schadstoffe nochmals dargestellt. Viele der Kontaminanten sind in Umweltproben eher selten anzutreffen, wie zum Beispiel Brombenzol **97** und Bromchlorbenzole, die aus dem Bereich der Flammenschutzmittel stammen könnten. Die chlorierten Thiophene könnten ihren Ursprung einerseits als Abfallprodukte bei der Chlorbleiche von Papier haben [105] oder auch aus der Produktion von Halbleitern stammen, bei denen Polythiophene eingesetzt werden [106] und deren chlorierte Monomere als Edukte benötigt werden.

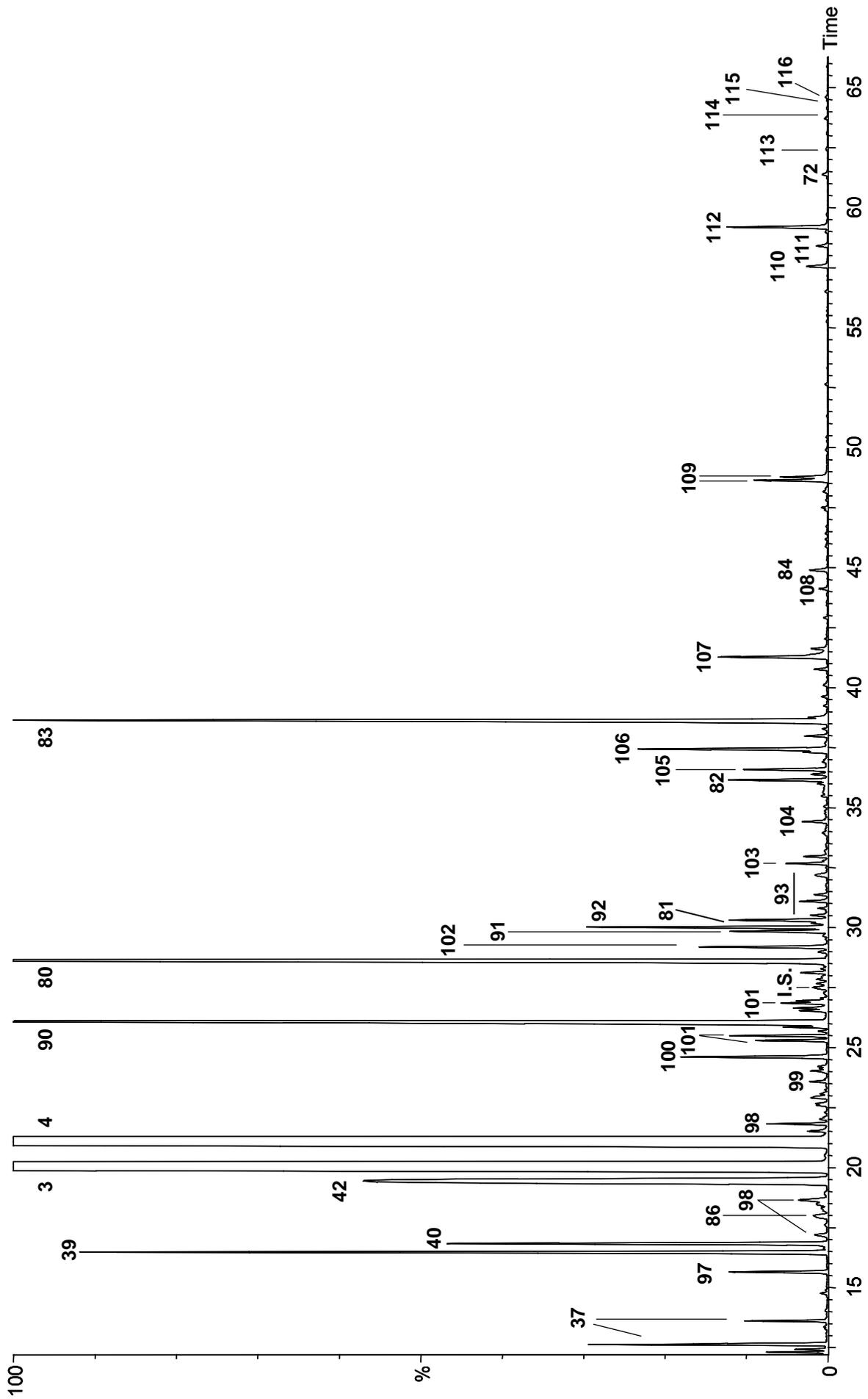


Abb. 6.27 GC/MS-Chromatogramm (Ausschnitt) von Pentanextrakten der Wasserprobe MG 11

Diphenylharnstoffderivate bilden eine weitere Gruppe an Schadstoffen, von der mit *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff **112** nur der prominenteste Vertreter öfters in Umweltproben angetroffen wird. Diese als Centralit I (Diethyl-), Centralit II (Dimethyl-) und Centralit III (Methylethyldiphenylharnstoff) bekannten Substanzen dienen als Stabilisatoren für Sprengstoffgemische auf Cellulosenitrat- und Nitroglycerinbasis [107].

In der Probe finden sich jedoch noch weitere Verbindungen dieser Gruppe, von denen drei Massenspektren in Abb. 6.28 aufgeführt sind. Zwei Verbindungen sind Monochlorierungsprodukte von Centralit I und II, wobei der chlorierte Diethylharnstoff bereits früher identifiziert wurde [14] und das analoge Produkt von Centralit I anhand einer für die *ortho*-Stellung typischen Abspaltung eines Chlorradikals, die möglicherweise durch die Ausbildung eines Aziridinium-Ions gefördert wird, als *ortho*-Isomer zugeordnet wurde.

Zwei weitere Harnstoffderivate weisen gegenüber Centralit I ein um 28 Masseneinheiten höheres Molekulargewicht auf. Hochauflösungsmassenspektren zeigten, dass es sich um Homologe handelt, bei denen eine Ethyleinheit durch eine C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Einheit ersetzt ist. Die früher eluierende Verbindung zeigt als erste Fragmentierung die Abspaltung einer Ethylgruppe, die in allen anderen Ethylharnstoffen nicht auftritt, deshalb ist für diese Verbindung eine *sec*-Butylgruppe als wahrscheinlich anzunehmen. Das später eluierende Isomer (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> oder *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) wurde bereits früher [14] in Industrieabwasser nachgewiesen.

Die technische Synthese erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von *N*-Ethylanilin mit Phosgen in Gegenwart einer Base [108], bei der die beobachteten Derivate denkbare Nebenprodukte sein könnten.

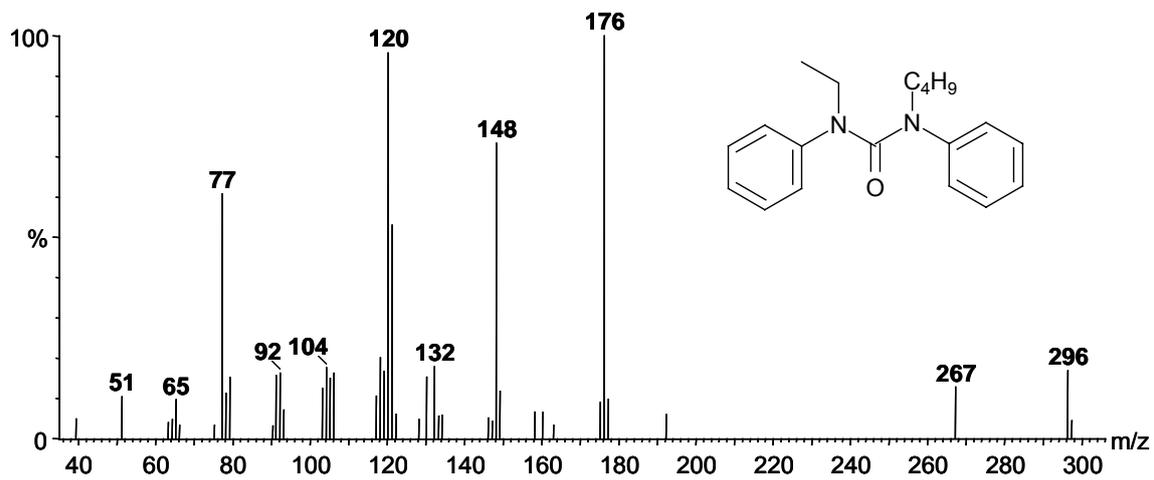
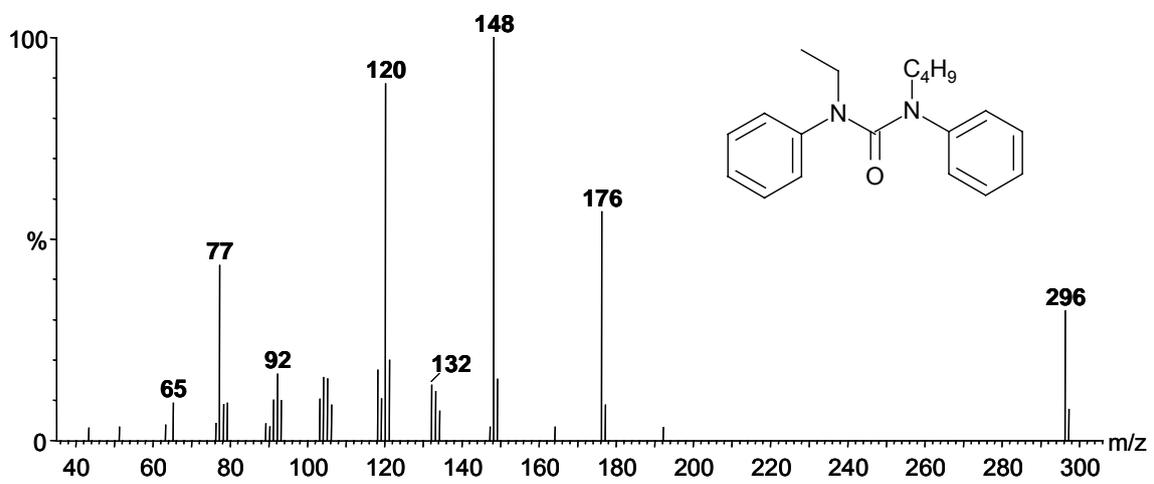
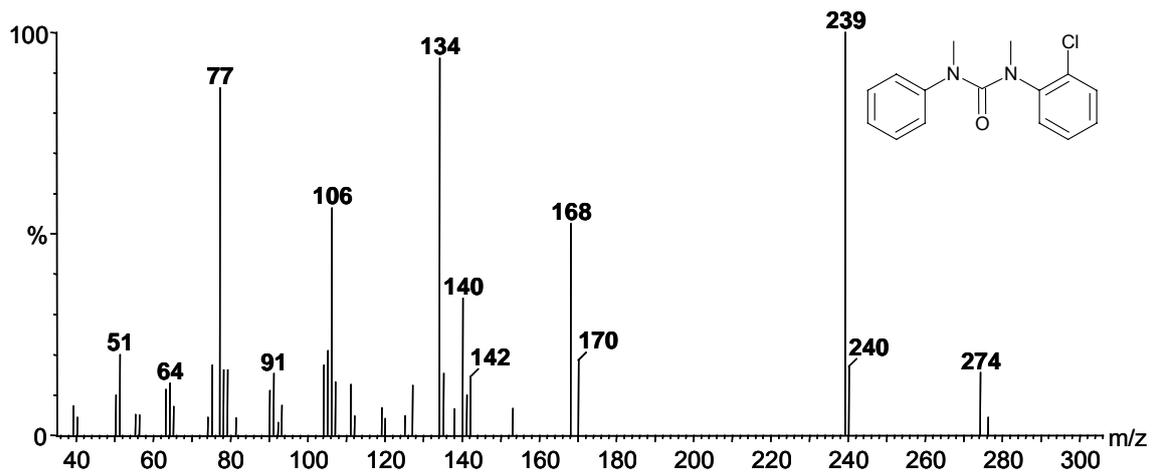
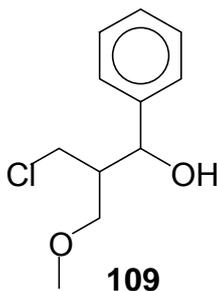


Abb. 6.28 Massenspektren von Harnstoffderivaten

Ein als Umweltkontaminante bisher nicht beschriebener Schadstoff wurde als 2-Chlormethyl-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol **109** charakterisiert. Die Verbindung unterscheidet sich lediglich durch Austausch eines Chloratoms gegen eine Hydroxygruppe von dem im Sediment von Mulde und Spittelwasser identifizierten 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan. Es liegen aufgrund der zwei stereogenen Zentren auch bei dieser Verbindung zwei gaschromatographisch getrennte Diastereomere vor. Die mögliche Quelle und die Strukturverwandschaft zu weiteren Schadstoffen wurde in Kap. 4 besprochen.



**Abb. 6.29** 2-Chlormethyl-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol

Weitere Schadstoffe der drei Proben diesen Standortes, die sich meist der Farbstoff- und Pestizidindustrie zuordnen lassen sind in der Tab. 6.10 aufgeführt.

**Tab. 6.10:** Organische Schadstoffe im Wasser der SafWolf-Brunnen. Die Zahlenangaben bedeuten die mit Hilfe interner Standardsubstanzen geschätzte Größenordnung der Konzentration in µg/l, + bedeutet vorhanden, keine Mengenangabe

SafWolf Brunnen	Id-Nr.	MG 10	MG 11	MG 12
Cyclohexanol		+		
<i>p</i> -Chinon		+		
Naphthalin	<b>102</b>	900	300	30
Diphenylether		+		
Dimethylphthalat		+	+	
2-Chlormethyl-3-methoxy-1-phenyl-1-propanol	<b>109</b>	300	200	
<b>Flüchtige OHV</b>				
1,1,2-Trichlorethen		+	+	
Tetrachlorethen		+		+
1,1,2,2-Tetrachlorethan				+

SafWolf Brunnen	Id-Nr.	MG 10	MG 11	MG 12
<b>Halogenierte Aromaten</b>				
Chlorbenzol	<b>33</b>	6.000	70.000	15.000
2-Chlortoluol	<b>39</b>	100	1.000	200
3-Chlortoluol		+	+	+
4-Chlortoluol	<b>40</b>	100	500	150
Dichlortoluole	<b>101</b>	100	250	80
Trichlortoluole	<b>104</b>	+	+	
1,3-Dichlorbenzol	<b>42</b>	1.000	2.000	3.000
1,4-Dichlorbenzol	<b>3</b>	9.000	35.000	4.000
1,2-Dichlorbenzol	<b>4</b>	15.000	30.000	2.000
1,2,4-Trichlorbenzol	<b>80</b>	8.000	3.000	300
1,2,3-Trichlorbenzol	<b>81</b>	1.000	200	+
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		50	20	
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	<b>82</b>	500	50	+
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	<b>83</b>	5.000	2.000	+
Pentachlorbenzol	<b>84</b>	150	50	
Chlorbiphenyl	<b>108</b>		+	
Brombenzol	<b>97</b>	10	200	10
Bromchlorbenzole			+	
Bromdichlorbenzole		+	+	
Bromtrichlorbenzole		+	+	
Chlorthiophen		20	50	200
Dichlorthiophene	<b>98</b>	10	150	20
Trichlorthiophene	<b>100</b>	300	300	+
Tetrachlorthiophen	<b>103</b>	60	70	+
<b>HCH-Gruppe</b>				
$\alpha$ -HCH		+	+	
$\beta$ -HCH		+	+	
$\delta$ -HCH		+	+	
<b>Phenole</b>				
Phenol	<b>85</b>	2.500	300	+
Thiophenol	<b>99</b>	+	+	
2-Phenoxyethanol		+		
2-Methylphenol	<b>87</b>	500	300	
4-Methylphenol	<b>88</b>	300	200	
C <sub>2</sub> -Phenole	<b>89</b>	4.000	700	80
C <sub>3</sub> -Phenole	<b>93</b>	2.000	350	30
4-Ethyl-2-ethoxyphenol		+	+	
2-Chlorphenol		10	50	10
3-Chlorphenol		20	100	100
4-Chlorphenol		40	150	20
Dichlorphenole		+	40	+
Chlorkresole		50	200	
2-Naphthol	<b>94</b>	500	50	+

<b>SafWolf Brunnen</b>	<b>Id-Nr.</b>	<b>MG 10</b>	<b>MG 11</b>	<b>MG 12</b>
<b>Aniline</b>				
Anilin	<b>86</b>	700	1.000	10
2-Methylanilin		50	200	100
3-Methylanilin		+	+	+
4-Methylanilin		+	+	+
2-Chloranilin	<b>90</b>	700	4.000	5.000
3-Chloranilin	<b>91</b>	300	600	1.000
4-Chloranilin	<b>92</b>	800	2.500	2.000
2,6-Dichloranilin		+	+	+
2,4-Dichloranilin		100	30	+
2,5-Dichloranilin	<b>105</b>	50	150	+
2,3-Dichloranilin	<b>106</b>	150	500	50
3,5-Dichloranilin			+	
3,4-Dichloranilin	<b>107</b>	300	500	20
<i>N</i> -Phenylformamid			+	
<i>N</i> -2-Chlorphenylformamid			+	
<i>N</i> -3-Chlorphenylformamid		+	+	
<i>N</i> -4-Chlorphenylformamid		+	+	
1-Chlor-4-benzylidenaminobenzol			+	
<b>Nitroaromaten</b>				
Nitrobenzol		40		
4-Nitrophenol	<b>95</b>	4.000		
2-Nitroanilin		50		
4-Nitroanilin	<b>96</b>	1.300		
<b>Harnstoffderivate</b>				
<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -diphenylharnstoff	<b>110</b>	60	50	
<i>N</i> -Ethyl- <i>N'</i> -methyl- <i>N,N'</i> -diphenylharnstoff	<b>111</b>	40	30	
<i>N,N'</i> -Diethyl- <i>N,N'</i> -diphenylharnstoff	<b>112</b>	50	200	+
<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N</i> -(2-chlorphenyl)- <i>N'</i> -phenylharnstoff	<b>113</b>		+	
<i>N</i> -Ethyl- <i>N'</i> -(1-methylpropyl)- <i>N,N'</i> -diphenylharnstoff	<b>114</b>		+	
<i>N,N'</i> -Diethyl- <i>N</i> -(2-chlorphenyl)- <i>N'</i> -phenylharnstoff	<b>115</b>		+	
<i>N</i> -Ethyl- <i>N'</i> -butyl- <i>N,N'</i> -diphenylharnstoff	<b>116</b>		+	

## **7. Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Sediment-Untersuchungen der Nord- und Ostsee (ISIS-Projekt)**

In die marine Umwelt der Nord- und Ostsee gelangen sowohl durch direkte Einträge als auch über die Flüsse und die Atmosphäre eine große Anzahl chemischer Verbindungen [109,110]. Die Frage nach der toxikologischen Wirkung dieser Stoffe im Ökosystem ist nur ansatzweise geklärt. Für die meisten an marinen Organismen beobachteten Effekte konnte bis auf wenige Ausnahmen keine kausale Zuordnung zu den auslösenden Schadstoffen gemacht werden. Welche Stoffe für den beobachteten Effekt verantwortlich sind, ist daher in der Regel nicht bekannt.

Eine Möglichkeit chemische Verbindungen mit toxischen Effekten in Beziehung zu setzen, ist das „ Toxicity Identification Evaluation“ (TIE)-Konzept, welches vor knapp 20 Jahren für Abwasser-Untersuchungen entwickelt wurde [111,112]. Hierbei werden chemische Fraktionierungsschritte mit toxikologischen Tests so kombiniert, dass die biologischen Ergebnisse der Einzelfraktionen den Verlauf der weiteren chemischen Analyse leiten und die Identifizierung der toxikologisch wirksamen Substanzen möglich werden.

Vergleichbar ist dieses Konzept auch mit der Ermittlung der sogenannten Risikoquotienten in der EU-Chemikalienbewertung, die allerdings auf rein rechnerischen Daten beruht und durch einen Vergleich Umweltkonzentrationen mit ermittelten Effekten von Einzelstoffen im Labor in Zusammenhang bringt. Durch die komplexe Zusammensetzung der Sedimente ist die Zuordnung von Substanzen, die toxikologische Effekte auslösen, in realen Umweltproben schwierig. Zu der Herausforderung der Identifizierung von Substanzen kommen die Kombinationswirkungen, die im Vergleich zu den Einzelsubstanzen in der Mischung zu additiven oder abschwächenden Effekten führen können.

Bei diesem interdisziplinären ISIS-Projekt (Identifizierung sedimentgebundener Schadstoffe - Toxizitätstestgeleitete Analytik) an dem sechs biologisch und chemisch arbeitende Forschungsgruppen von drei Hamburger Institutionen beteiligt waren, lagen die verschiedenen Aufarbeitungsschritte in jeweils einer Hand, um die Äquivalenz der Extrakte für alle Gruppen zu sichern. Die Unterschiede in der Aufarbeitung zu den Sediment-Untersuchungen in den anderen Abschnitten dieser Arbeit sind im Kap. 3.2 aufgeführt.

## 7.1 Charakteristik des Einzugsgebietes

Die Nordsee ist ein flaches Randmeer des Atlantik, deren Begrenzungen nach Süden durch den Ärmelkanal, im Osten durch Skagerrak und Kattegat zur Ostsee und nach Norden durch den arktischen Ozean gegeben sind. Im Südosten der Nordsee liegt die Deutsche Bucht mit dem größten Wattenmeergebiet der Erde. Die durchschnittliche Tiefe der Nordsee liegt im Süden bei ca. 50 m und steigt nach Norden hin auf ca. 200 m, mit der tiefsten Stelle in der Norwegischen Rinne bei 725 m. Im Untergrund der Nordsee wurden in den sechziger Jahren Öl- und Gasvorkommen entdeckt, die trotz vergleichsweise hoher Produktionskosten aufgrund der hohen Qualität des Öls und der politischen Stabilität der Region ausgebeutet werden und nach aktuellem Stand (Juli 2005) zu 1125 Offshore-Anlagen führten. Die wichtigsten Zuflüsse der Nordsee vom Kontinent sind Maas, Rhein, Ems, Weser und Elbe, einen weiteren wichtigen Zufluss bildet die Themse von der britischen Insel [113].

Die Nordsee hat sich bereits vor ca. 350 Mio. Jahren ausgebildet und ist somit ein geologisch altes Meer. Die Ostsee hingegen gilt als junges Meer, da der Bildungsprozess erst gegen Ende der letzten Eiszeit vor ca. 12.000 Jahren stattfand. Die Ostsee besitzt mit vielen Süßwasserzuflüssen, einer geringen Verdunstungsrate und nur einem schmalen Kontakt über den Skagerrak zur Nordsee einen geringen Salzgehalt der im westlichen Teil unter großen wetterbedingten Schwankungen bei ungefähr 20 g/l liegt und nach Osten hin auf ca. 8 g/l abfällt. Die Nordsee hat mit durchschnittlich 34 g/l einen Salzgehalt, der nur gering unter dem von offenen Meeren liegt. Die Flusswasserzufuhr der Ostsee liegt bei 440 Km<sup>3</sup>/a und teilt sich hauptsächlich auf Oder, Weichsel, Memel, Düna, Torneälven und Newa auf. Durch den geringen Meerwasseraustausch gilt die Ostsee als größtes Brackwassermeer der Welt [114].

## 7.2 Allgemeine Belastungssituation von Nord- und Ostsee

Die Anrainerstaaten haben durch Teilnahme und Unterstützung der „Oslo-Paris-Commission“ (OSPAR) [115] und der „Helsinki-Commission“ (HELCOM) [116] einen Beitrag zur Überwachung der Nord- und Ostsee mit umweltgefährdenden Chemikalien geleistet. Beide Organisationen erstellen regelmäßige Monitoringprogramme, in denen auf anorganischer Seite die Belastung mit den 13 wichtigsten Metallen und auf organischer Seite eine Auswahl der „persistent organic pollutants“ (POP's) erstellt wird. Diese Auswahl beschränkt sich jedoch auf die 16 EPA-PAH und die aus der Erfahrung heraus wichtigsten Pestizide, PCB's und organischen Zinnverbindungen. Seit Jahrzehnten als Problemstoffe bekannt, repräsentieren diese die gegenwärtige Belastungssituation jedoch nur unvollkommen, wenn man in Betracht zieht, dass weltweit mittlerweile ca. 100.000 organische Substanzen im täglichen Gebrauch sind und jährlich auf dem Markt bis zu 1000 synthetische Komponenten hinzu kommen [117].

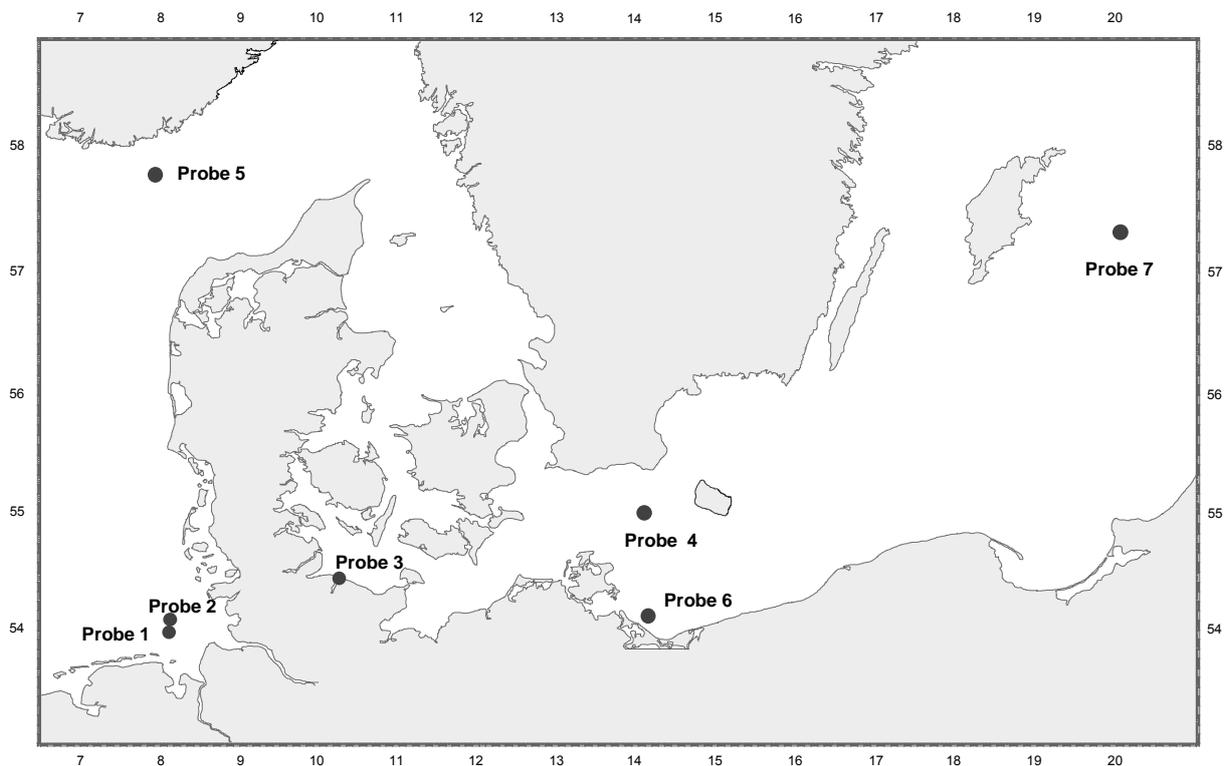
Es gab in den vergangenen Jahren weitere Berichte über den Belastungszustand mit organischen Verbindungen in Sedimenten der Nord- und Ostsee, die aber ebenfalls oft nur ein kleines ausgewähltes Substanzspektrum betrachten. Eine Übersicht bietet Tab. 7.1.

**Tab. 7.1** Literaturhinweise über organische Sedimentbelastungen von Nord- und Ostsee

Probegebiet	Publiziert	Untersuchtes Substanzspektrum	Ref.
Nordsee	1991	PCB, HCB, DDT, Dieldrin	[118]
Nordsee	1995	Nitroaromaten	[119]
Nordsee	1996	<i>O,O,O</i> -Trimethylthiophosphat, <i>O,O,S</i> -Trimethyldithiophosphat	[120]
Nordsee	1997	Non-Target	[121]
Nordsee	1998	Chlornitrobenzole	[122]
Nordsee	1998	Dichloraniline	[123]
Nordsee	1998	Synth. Moschus-Duftstoffe	[124]
Nordsee	2000	Non-Target	[125]
Nordsee	2001	Irgarol, Synth. Moschus-Duftstoffe	[126]
Nordsee	2004	Polybromierte Diphenylether	[127]
Ostsee	1980	Chlorierte Pestizide	[128]
Ostsee	1999	PCB, PAH	[129]
Ostsee	2001	PCB	[130]
Ostsee	2001	PAH	[131]
Ostsee	2002	PCDD, PCDF, PCB	[132]
Ostsee	2003	Pestizide, PCB, PBDE, Octyl-/Nonylphenole	[133]
Nord-/Ostsee	2003	Pestizide, Chlornitrobenzole, Bromindole, Duftstoffe	[28]
Nord-/Ostsee	2005	Non Target	[134]

### 7.3 Untersuchungsgebiet und –zeitraum

Während des Projektes ist in den Jahren 2000 und 2001 jeweils eine Probenahme-fahrt durchgeführt worden, bei denen insgesamt 7 Sedimente entnommen wurden. Die Proben ISIS 1 und 2 stammen aus der Deutschen Bucht. Bei der Probe ISIS 5 handelte es sich um ein Tiefensediment aus der Norwegischen Rinne. Die Ostseeproben wurden aus der Kieler Bucht (ISIS 3), aus dem Arkona Becken (ISIS 4), aus der Pommerschen Bucht (ISIS 6) und aus dem Gotlandtief (ISIS 7) entnommen.



**Abb. 7.1** Sedimentprobenahmegebiet der Nord- und Ostsee

Die beiden Proben aus großen Tiefen wurden mittels eines zweikernigen Gemini-Corers entnommen. Dieses Verfahren hat den Vorteil einer turbulenzfreien Probenahme, da ein definiertes Einsinken möglich ist, während bei sehr feinem Sediment der üblicherweise verwendete Kastengreifer beim Einsinken die Oberfläche bereits zerstören könnte. Die Analyse der Sedimentparameter, die in Tab. 7.2 aufgeführt sind, verdeutlichen die teilweise erheblichen Unterschiede in den Sedimentcharakteristika.

**Tab. 7.2** Sedimentbegleitparameter der Proben ISIS 1-7, die jeweils in einem separaten Aliquot der Proben bestimmt wurden : K-Gr. = Kasten-Greifer, G-Cor. = Gemini-Corer, TC = Gesamtkohlenstoff, TOC = Gesamter organischer Kohlenstoff, WG = Wassergehalt.

Probe	Zeitraum	Schicht [cm]	Wassertiefe [m]	Gerät	Position	TC [%]	TOC [%]	WG [%]
ISIS 1	Mai '00	0-2	22	K-Gr.	54°00`N 08°05`E	2,46	0,82	36,62
ISIS 2	Mai '00	0-2	20	K-Gr.	54°04`N 08°05`E	3,44	1,49	53,75
ISIS 3	Mai '00	0-4	16	K-Gr.	k.A.	5,39	4,79	61,2
ISIS 4	Aug. '01	0-2	49	K-Gr.	55°01`N 14°04`E	5,41	5,23	81,4
ISIS 5	Aug. '01	0-4	510	G-Cor.	57°46`N 07°56`E	3,53	2,22	68,3
ISIS 6	Aug. '01	0-2	16	K-Gr.	54°05`N 14°08`E	0,23	0,21	21,9
ISIS 7	Aug. '01	0-4	247	G-Cor.	57°18`N 20°03`E	11,06	10,78	95,8

Die Angaben von organischen Analysenwerten erfolgt in dieser Arbeit grundsätzlich bezogen auf Trockenmasse. Aufgrund des als sicher angenommenen Zusammenhangs zwischen der substanzspezifischen Lipophilie und der Anreicherung in der organischen Fraktion des Sedimentes werden Analyseergebnisse organischer Verbindungen öfters auf den TOC-Gehalt normiert. Allerdings ist das Sorptionspotential von Sedimenten in verschiedenen Ablagerungsgebieten mitunter stark unterschiedlich. Anteile, die das Adsorptionsverhalten steigern, sind z.B. Ruß oder Huminsäuren. Dies führt wiederum zu einer schlechteren Vergleichbarkeit. Es gibt Ansätze, durch Einbeziehung weiterer Sedimentparameter wieder zu einer besseren Vergleichbarkeit der Sedimente zu kommen [135], aber bei der Abhängigkeit von vielen Messgrößen ist die Gefahr, durch statistische und systematische Fehler ein falsches Bild zu erzeugen deutlich erhöht, insbesondere, wenn die Anzahl der Proben, wie in diesem Projekt, relativ gering ist. Die von den anderen Teilprojekten ermittelten Ergebnisse der Toxizitätstests beruhen auf Dosis-Wirkungskurven, so dass mit den Konzentrationsangaben, bezogen auf die Trockenmasse, die maximal wirksame Menge einer bestimmten Substanz angegeben wird.

## 7.4 Screening der organischen Substanzen von Nord- und Ostsee

Im Verlauf des Projektes sind 96 Fraktionen der sieben Proben auf den verschiedenen Stufen der Fraktionierungsmethode und zur Methodenentwicklung analysiert worden (Abb. 7.2 u. Kap. 3.1). Dabei ist bei den verschiedenen Proben anhand der Ergebnisse der Biotestbatterie insbesondere für die aufwendige vierte Stufe jeweils eine Auswahl getroffen worden. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt nach den einzelnen Aufarbeitungsstufen. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen, ist in den folgenden Abschnitten auf einzelne Substanzlisten zugunsten einer Gesamtliste am Ende dieses Kapitels verzichtet worden. In diese Liste fließen ebenfalls Ergebnisse von Quantifizierungen anderer Teilprojekte mit ein.

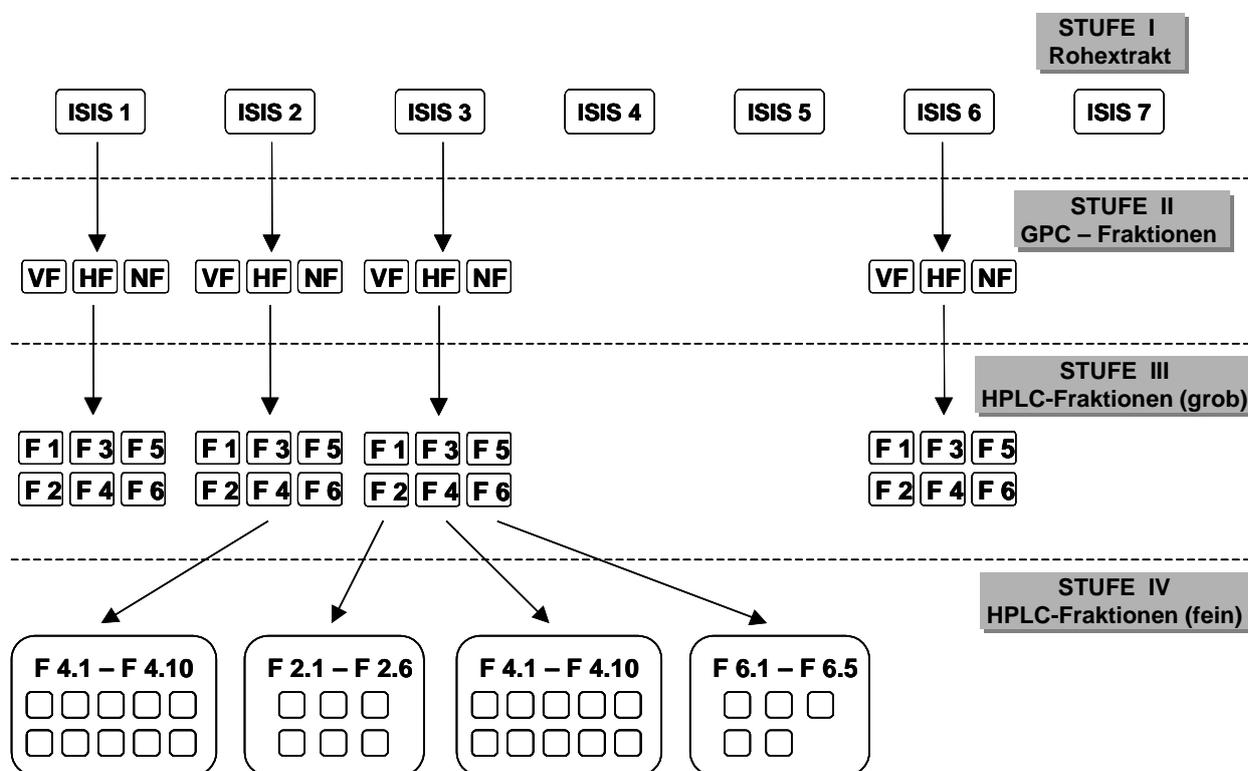


Abb. 7.2 Untersuchungsstufen und Fraktionierungsverfahren der ISIS-Probenextrakte 1-7.

### 7.4.1 Biologische Testsysteme und Ergebnisse

Die Aufgabe der biologischen Teilprojekte bestand in der Anwendung einer Reihe von Biotestsystemen zur Erfassung verschiedener spezifischer Wirkungen (z.B. Embryotoxizität, Genotoxizität, hormonelle Wirksamkeit, Mutagenität, Neuro-

toxizität, oxidativer Stress und Zytotoxizität) sowie allgemeiner Toxizität (z.B. mit dem Leuchtbakterien-Test und Hitzeschockproteinen) auf die Sedimentextrakte und die daraus hergestellten Fraktionen. Die Tests repräsentieren verschiedene Ebenen biologischer Organisation. Dies schließt sowohl Testsysteme auf molekular-biologischer und zellulärer als auch auf organismischer Ebene ein. Die Mehrheit der auf höherem biologischem Organisationsniveau (zellulär bis organismisch) angesiedelten Tests setzt aquatische Organismen oder deren Zellen ein. Die eingesetzten Tests sind in Tab. 7.3 zusammengefasst.

**Tab. 7.3** Eingesetzte biologische Testsysteme, ihre Vor- und Nachteile sowie positiver Response im Testsystem bei den Extrakten aus Stufe I bis IV.

Wirkung	Biologisches Testsystem	Nachteile	Vorteile	Response Stufe I - III	Response Stufe IV
hormonell	Luciferase-Reporter-Gen-Assay	②	⑦	ja	nein
Ah-Rezeptor aktiv	Luciferase-Reporter-Gen-Assay	②	⑦	ja	ja
mutagen	Arabinose-Resistenztest ohne S9 Aktivierung	②	⑦	ja	nein
mutagen	Arabinose-Resistenztest mit S9 Aktivierung	②	⑦	ja	nein
embryotoxisch	Fischei-Test (Zebrafisch) Mortalität und letale Missbildungen	①	⑤	ja	nein
embryotoxisch	Fischei-Test (Zebrafisch) nicht letale Missbildungen	①	⑤	ja	ja
genotoxisch	Comet-Assay	②		ja	ja
neurotoxisch	Acetylcholinesterase-Hemmtest	①	⑥ ⑦	ja	ja
proteotoxisch	Hitzeschock Proteine	②		ja	ja
oxidativer Stress	Glutathion	④	⑥ ⑦	ja	ja
screening	Leuchtbakterientest	④	⑥	ja	ja

①: großer Probenmengenbedarf  
 ②: überlagernde Zytotoxizität  
 ③: Zeitfenster für Effekt variiert

④: Test ist schwefelsensitiv  
 ⑤: mehrere Endpunkte

⑥: einfach und schnell  
 ⑦: spezifische Testantwort

## 7.4.2 Ergebnisse der Untersuchung von Rohextrakten

Zunächst wurde mit der Nordseeprobe ISIS 1 ein Methodenvergleich durchgeführt, bei dem nach der in Kap. 3.2 beschriebenen Extraktion ein weiterer Methanol-Nachextrakt gewonnen wurde. Dieser Methanolextrakt enthielt neben einer großen Anzahl von natürlichen Fettsäuren einige Amine und Amide. Es wurden in den

Biotests jedoch wenig bis keine Effekte gemessen, so dass bei den folgenden Proben auf diesen Methanolextrakt verzichtet wurde.

In den untersuchten Aceton/*n*-Hexan-Rohextrakten ist als Hauptmerkmal der hohe Anteil an Schwefel zu beobachten, der einen weiten Bereich in den Chromatogrammen überdeckt und eine Auswertung erschwert. Auch in den nicht betroffenen Bereichen ist die Überlagerung von Peaks durch die hohe Anzahl von Verbindungen so groß, dass das Hauptziel der Messungen von Rohextrakten deshalb eine Verfolgung von Laborkontaminanten und Lösungsmittel-Artefakten für die folgenden Aufarbeitungsstufen war. Die Hauptkomponenten in den Proben waren unter anderem Alkane, freie Fettsäuren mit einer Dominanz von Hexadecan- und Octadecansäure, einige Steroide und Hopanoide, sowie die in der Regel am stärksten auftretenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Fluoranthene und Pyren.

Aufgrund der Tatsache, dass auch einige Biotests (Leuchtbakterien und Glutathion) eine hohe Schwefel-Sensitivität besitzen, wurde bei den ISIS Proben 4 bis 7 bereits auf der ersten Stufe zur Schwefelabtrennung ein Kupfer-Clean-up Schritt eingesetzt, der bei den ersten drei Proben nur bei den GPC-Nachfraktionen (Stufe II) angewendet wurde.

### **7.4.3 Ergebnisse der Untersuchung von GPC-Fraktionen (Stufe II)**

Die Ergebnisse vieler Biotests wiesen für die GPC-Vorfraktionen der Proben ISIS 2 und 3 schwache Effekte aus. Bei der Analyse konnten qualitativ keine Unterschiede zwischen den beiden Proben festgestellt werden. Auch in der Quantität der einzelnen Substanzen sind meist nur geringe Unterschiede auszumachen. So ist die Gruppe der Phenylalkane, die als Nebenprodukt bzw. erstes Abbauprodukt von linearen Alkylbenzolsulfonaten vorkommt (Verwendung als Zusätze in Detergenzien), in der Ostseeprobe ISIS 3 etwas stärker vertreten als in der Nordseeprobe ISIS 2. Die Isomerenverteilung dieser Gruppe entspricht in beiden Proben dem erwarteten Muster [63,136]. Die am Ende dieses Kapitels in Tab. 7.3 weiter angegebenen Inhaltsstoffe sind fast ausschließlich biogenen Ursprungs, nur die gleichmäßige Konzentrationsverteilung der niederen Alkane von Dodecan bis Docosan deutet noch auf einen petrogenen Eintrag hin. Einen deutlichen Hinweis auf toxikologisch relevante Verbindungen konnten die GPC-Vorfraktionen jedoch nicht geben.

Die GPC-Hauptfraktion wurde in den nächsten Aufarbeitungsstufen weiter fraktioniert und wird daher nachfolgend diskutiert.

Die GPC-Nachfraktion der Probe ISIS 3 enthielt neben Schwefel keine der Probe zugehörigen Verbindungen, sondern nur einige wenige durch die Extraktions- bzw. Laufmittel verursachten Verunreinigungen. Trotzdem wiesen die Biotests teilweise hohe Effekte dieser Fraktion auf. Diese begründen sich somit auf den in diesen Aliquoten enthaltenen Schwefel, eventuelle Laborkontaminanten oder gaschromatographisch nicht analysierbare Substanzen. Aufgrund der geringen Aussagekraft, wurde in den folgenden Proben die GPC-Nachfraktion zunächst einem Schwefel clean-up mit aktiviertem Kupferpulver unterzogen. Daraufhin zeigten sich in diesen Proben keine oder nur schwache Effekte, die möglicherweise auf die noch in Spuren vorhandenen Benzfluoranthene und Benzpyrene zurückzuführen waren.

#### **7.4.4 Ergebnisse der Untersuchungen von HPLC-Fractionen (Stufe III)**

Hauptsächlich durch den hohen biogenen Anteil, aber auch bei den anthropogenen Einflüssen zeigten sich im Substanzspektrum vielfach Übereinstimmungen zwischen den verschiedenen Probenahmeorten [125,137].

In der ersten HPLC-Fraktion traten unpolare Alkane und alicyclische Verbindungen auf, die in den meisten Fällen nicht vollständig von der Hauptfraktion abgetrennt wurden. Hopanoide waren in der dritten Aufarbeitungsstufe grundsätzlich kaum noch vertreten, während die Substanzen der Pregnan-, Diasteran- und Steranreihe etwas mehr in der ersten HPLC-Fraktion zu finden waren. Die decarboxylierten Metabolite der Abietinsäure, Dehydroabietin und Tetrahydroreten traten nur in der ersten Fraktion auf, während das Reten als geringfügig polarere Substanz erst in der zweiten HPLC-Fraktion eluierte.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sind in allen sieben Proben zur Hauptbelastung zu zählen. Ihr Vorkommen erstreckt sich über die Fraktionen 2 bis 5, wobei eine Substanz jeweils in höchstens zwei benachbarten Fraktionen auftritt. In der Fraktion 2 befanden sich die zwei- bis vierkernigen Aromaten sowie deren methylierte und höheralkylierte Homologe. Auch die Sauerstoff und Schwefel enthaltenen Heteroaromaten, wie Dibenzofuran, Dibenzothiophen mit den entsprechenden Homologen fanden sich in dieser Fraktion wieder.

Zur Verdeutlichung der Anzahl an verschiedensten PAH ist in Abb. 7.3 die zweite Fraktion der Ostseeprobe vor Kiel dargestellt. In diesen Fraktionen, die in mehreren Tests als toxisch erkannt wurden und für die im Fall der Probe ISIS 3 aus der Kieler Bucht die weitere Unterfraktionierung (Stufe IV) durchgeführt wurde, sind überwiegend die bekannten prioritären Schadstoffe der Umwelt-Überwachungsprogramme enthalten (hauptsächlich die EPA-PAH und PCB). Für einzelne dieser gefundenen PAH ist bereits seit langem bekannt, dass sie mutagene oder genotoxische Wirkungen hervorrufen können [138]. Deutliche Effekte im Ara-Test auf Mutagenität und dioxinähnliche Wirkungen über den Ah-Rezeptor-Assay bestätigen diese Korrelation[139].

Die höheren PAH mit fünf und sechs Ringen waren in der dritten Fraktion zu finden. Auch einige oxidierte PAH wie Benzanthron und Fluorenon traten in dieser Fraktion auf, waren aber ebenso in der vierten Fraktion anzutreffen. Die stickstoffhaltigen Aromaten eluierten als polare Vertreter dieser Gruppe in den Fraktionen 4 und 5. Beim Vergleich der Proben fällt zunächst die sehr hohe PAH-Belastung der Kieler Bucht (ISIS 3) auf. Die weiteren Ostseeproben aus dem Arkona Becken, der Pommerschen Bucht und dem Gotlandtief (ISIS 4, 6, 7) waren zwar deutlich geringer belastet, jedoch immer noch stärker als die Probe vom Skagerrak und die beiden Nordseeproben. Zusätzlich zur reinen Mengenabschätzung kann aber festgestellt werden, dass die Proben Arkona Becken, Skagerrak und Gotlandtief (4, 5, 7) einen verhältnismäßig höheren Anteil an 5-6-Ringaromaten besitzen. Auch der Anteil an oxidierten Vertretern, die grundsätzlich sehr niedrige Konzentrationen aufwiesen, ist bei diesen Proben etwas stärker ausgeprägt. Diese Charakteristik könnte darauf deuten, dass bei den küstenfernen Proben bzw. weit entfernt von größeren Zuflüssen ein höherer Beitrag aus pyrogenen Quellen vorlag.

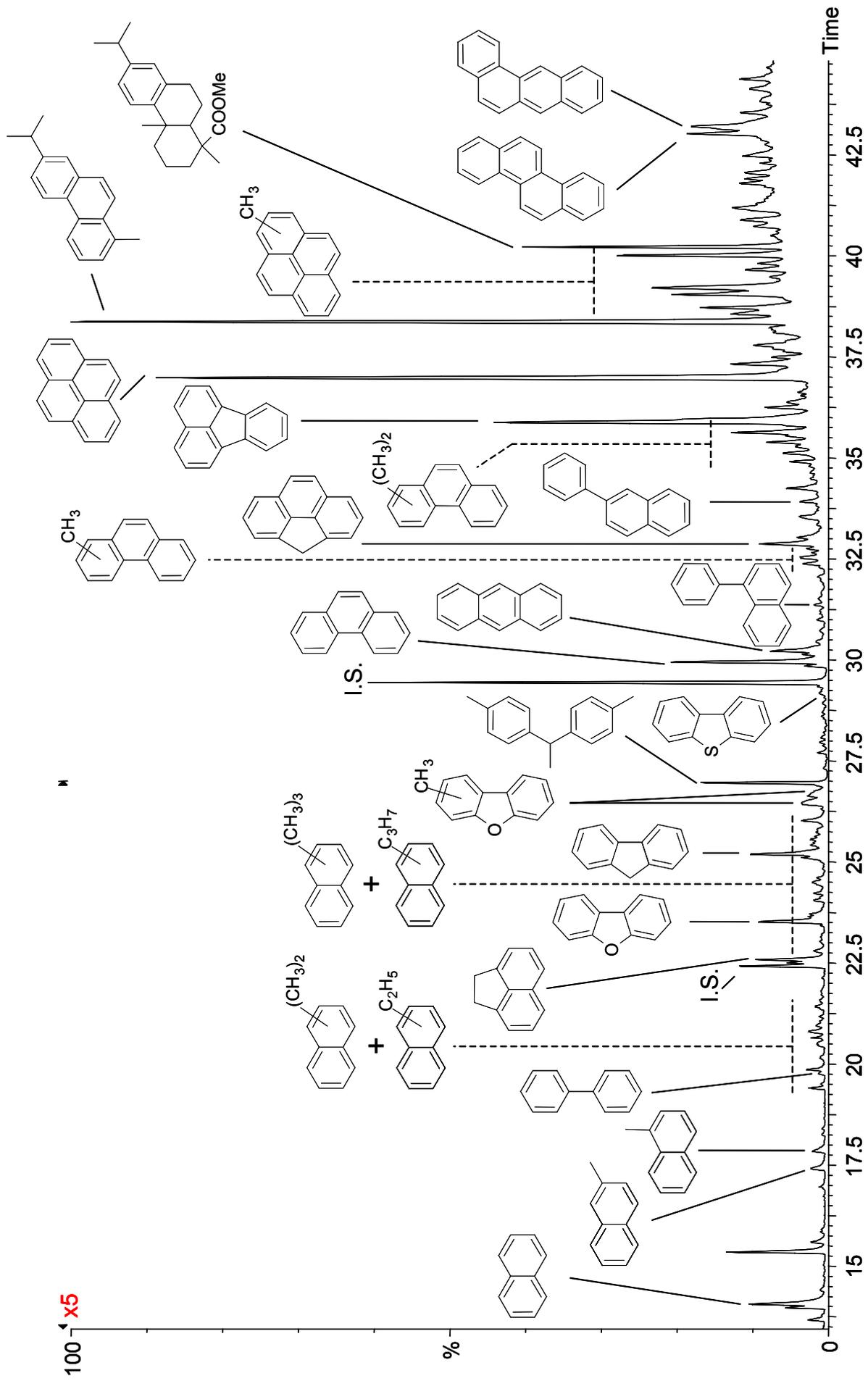


Abb. 7.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Probe ISIS 2 (Kieler Bucht, Fraktion 2), Bereich bis 27,5 min 5-fach verstärkt, I.S.: Interner Standard

Neben den Verbindungen aus biogenen und petrogenen Quellen wurden ebenfalls Substanzen aus anthropogenen Quellen identifiziert. Hierzu gehören als Weichmacher die in der vierten Fraktion eluierenden Phthalate, welche zwar als Laborkontaminanten bekannt sind, aber nach parallel laufenden Blindwertversuchen als Probeninhaltsstoffe gesichert sind. Die Problematik der Labor-kontamination ist in diesem Projekt aus zwei Gründen besonders relevant, da eine sehr große Menge an Probengut extrahiert und fraktioniert werden mußte, um für alle Teilprojekte ausreichende Mengen identischer Extrakte zu erhalten. Dies bedingte einen großen Lösungsmiteleininsatz der teilweise zu Aufkonzentrierungs-raten von über 10.000 führte. Weiterhin sind die verschiedenen Aufarbeitungsschritte in mehreren Labors durchgeführt worden, die alle eine unterschiedliche Hintergrundbelastung für die Extrakte bedeuten können. Durch Blindwertversuche über alle einzelnen Arbeitsschritte sowie über die Gesamtmethode ist jedoch eine gute Absicherung gegenüber falsch positiven Befunden möglich.

In Abb. 7.4 (S.144) ist erkennbar, dass die mit einem \* gekennzeichneten Labor-kontaminanten bereits auf der dritten Stufe deutliche Spuren im Chromatogramm hinterlassen. In diesem Fall handelt es sich um höher alkylierte Verbindungen bzw. Dimere des Weichmachers BHT (butyliertes Hydroxytoluol), um 4,4'-Dichlor-diphenylsulfon und um cyclische Siloxane.

Weitere Weichmacher, die zu den Probeninhaltsstoffen zählen, sind Di-*iso*-butyl-adipat und der in hohen Konzentrationen nur in ISIS 1 zu findende Methylene-bis-thioglykolsäurebutylester (Abb. 7.4). Dieser Ester wird unter anderem unter dem Namen Vulkanol 88<sup>®</sup> vertrieben und dient der Verbesserung zur Tieftemperatur-flexibilität von Nitril- und Chloroprenkautschuk. In den beiden Nordseeproben der Deutschen Bucht ist außerdem das Flammenschutzmittel Tris(2-chlorethyl)phosphat in erheblichen Mengen nachzuweisen.

Aus dem Bereich der Duftstoffe konnten die synthetischen Moschusersatzstoffe Tonalid<sup>®</sup>, Galaxolid<sup>®</sup> und dessen Metabolit Galaxolidon (s.a. Kap. 5.4) in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. 4-Oxoisophoron (2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion) und 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester (UV-Schutz) werden ebenfalls in der Duftstoff- und Kosmetikindustrie eingesetzt und konnten in fast allen Proben identifiziert werden.

Ein weiterer Hinweis auf anthropogene Einflüsse ist ein hohes Verhältnis von Koprostanon zu Cholestanon (Vgl. Kap. 5.4.1, S. 37f ). Bei den vorliegenden Proben lag das Verhältnis meist bei 1: 2 und damit ausnahmslos auf der Seite von Cholestanon, so dass im Vergleich zu Sedimentproben der Oder (Verhältnis bis zu 11:1) die Belastung an kommunalen Abwässern als vorhanden, aber niedrig anzusehen ist.

Der eindeutigste Unterschied beim Vergleich der Proben liegt bei den bromorganischen Verbindungen, die in der Nordsee teilweise zu den Hauptvertretern zählten und im Gegensatz dazu in der Ostsee nur selten nachgewiesen werden konnten. In den Fraktionen 4 bis 6 eluierten die verschiedenen Bromphenole und Bromindole, welche insbesondere bei der Nordseeprobe ISIS 1 durch sehr hohe Konzentrationen von 4-Bromphenol (Fr. 5) und 3,6-Dibromindol (Fr. 4) auffielen (Abb.7.4). Dieser regionale Unterschied ist in Zusammenhang mit der geringeren Salinität der Ostseeproben ein erster Hinweis auf einen biogenen Ursprung.

Zahlreiche marine Organismen wie etwa Algen, Würmer, Bakterien, Korallen, Schnecken und Schwämme [140,141,142] enthalten halogenorganische insbesondere bromorganische Verbindungen, die die Organismen zur Verteidigung unter anderem als Fraßhemmer einsetzen. Einen guten Überblick über die neusten Entwicklungen in der marinen Naturstoffchemie bietet die umfassende MarinLit Datenbank [143]. Bromphenole mit den verschiedensten Alkyl- und Aryl-Substituenten zählen zu den Hauptvertretern von halogenierten organischen Verbindungen in der marinen Umwelt. Auch die unsubstituierten Mono- bis Tribromphenole sind in verschiedenen Würmern und Algen nachgewiesen worden [144,145].

Das 2,4,6-Tribromphenol kommt zwar als Naturstoff vor, doch wird es sowohl als Flammschutzmittel, wie auch als Fungizid industriell genutzt. Zusammen mit verschiedenen bromierten Diphenylethern, die ebenfalls als Flammschutzmittel eingesetzt werden, konnte das 2,4,6-Tribromphenol in einer schwedischen Studie im Klärschlamm auch aus anthropogenen Quellen identifiziert werden [146].

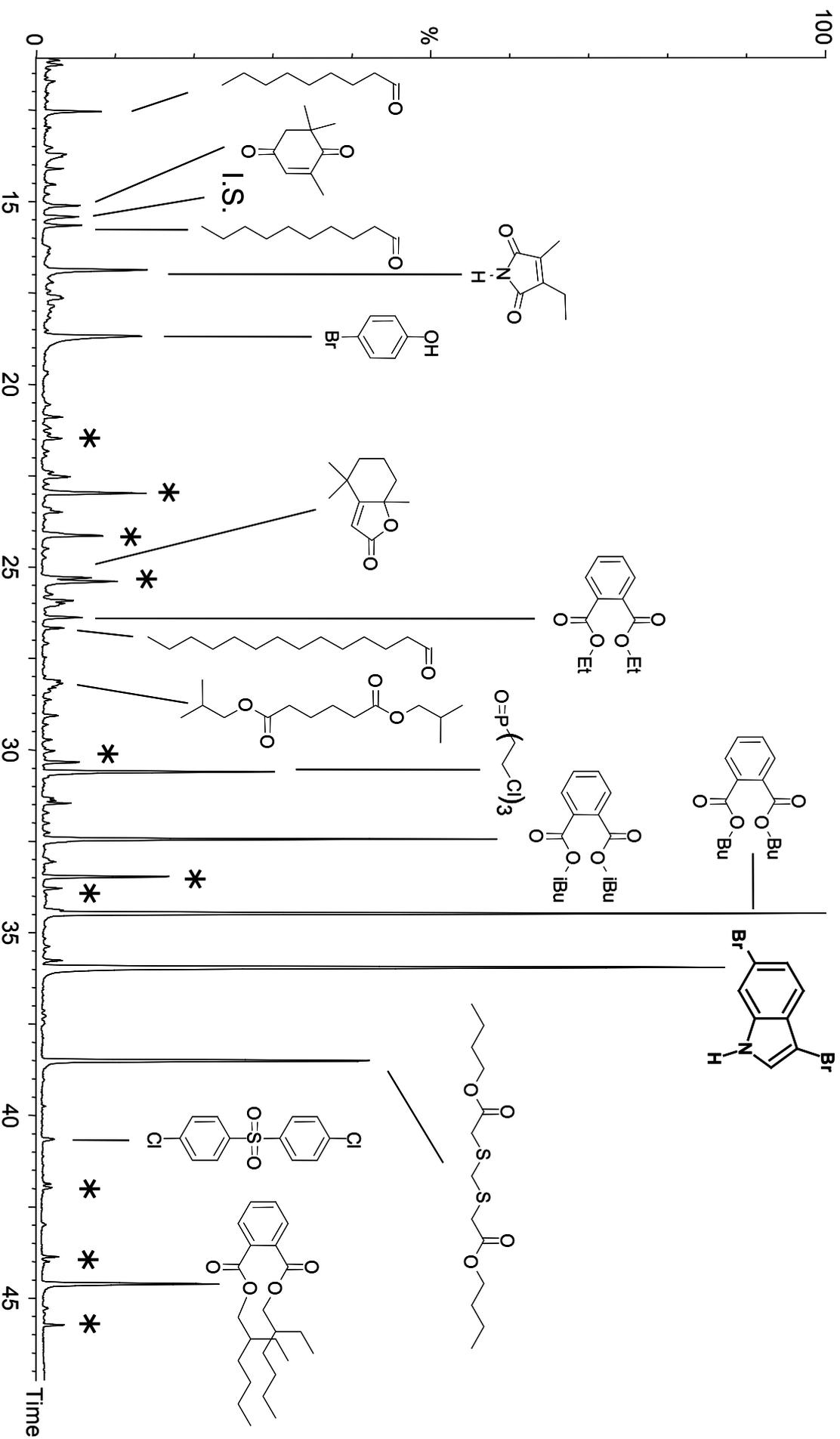


Abb. 7.4 Chromatogramm der Probe ISIS 1 (Deutsche Bucht), Fraktion 4, \* : Laborkontaminanten (BHT-Derivate und Silikonverbindungen)

Bei den teilweise auch in den Ostseeproben vorhandenen Spuren von Monobromindolen wurden die 4- und 6-Bromisomere als Inhaltsstoffe identifiziert. Zur Identifizierung der drei vorkommenden Dibromindole wurden die in Kap. 4.3 (S.24) aufgeführten Synthesen durchgeführt.

In den vorliegenden Proben konnte in Bezug auf die hohen Konzentrationen der bromierten Verbindungen bei ISIS 1 ein plausibler Beitrag zur Toxizität angenommen werden. Dies verdeutlicht die Tab. 7.4, in der ein Vergleich der Konzentrationen im Sediment zu den Effektkonzentrationen im Leuchtbakterientest hergestellt wird. Im Fischeitest konnten ebenfalls die verschiedenen Missbildungen (fehlende Pigmentierung und Dottersacködem) die der Probenextrakt verursachte mit den Tests der Reinsubstanzen in Verbindung gebracht werden [147]. Im Fall des Dibromindols sind allerdings die Tests mit dem in der Probe nur in Spuren vorkommenden 4,6-Isomer durchgeführt worden und nicht mit 3,6-Dibromindol, der später identifizierten Hauptkomponente.

**Tab.7.4** Vergleich der Konzentrationen von 4-Bromphenol und 4,6-Dibromindol im Sediment ISIS 1 und im Test eingesetzter Probenextrakte mit der Effektkonzentration im Leuchtbakterientest [28].

- a.) semiquantitative Werte
- b.) Die Konz. ergibt sich durch den Einsatz von unterschiedlichen TM-Äquivalenten/Probe (1:27 kg TM/L )
- c.) Verdünnungsfaktor 200

	Gehalt in ISIS-Proben [ng/g TM] <sup>a</sup>	Konz. Im unverdünnten Extrakt <sup>b</sup> [mg/l DMSO]	Resultierende Höchst- Konz. im Test <sup>c</sup> [mg/l Test.-Lsg.]	EC <sub>20</sub> -Wert der Reinsubstanz [mg/l]
4-Bromphenol	360	10	0,05	0,2
4,6-Dibromindol	110	3	0,015	0,4

#### 7.4.5 Ergebnisse der Unterfraktionierung (Stufe IV)

Es wurden insgesamt vier Fraktionen der Stufe III durch eine erneute HPLC-Trennung in Unterfraktionen aufgeteilt.

ISIS 2 10 Unterfraktionen der vierten Fraktion (4.1-4.10)

ISIS 3 6 Unterfraktionen der zweiten Fraktion (2.1-2.6)

10 Unterfraktionen der vierten Fraktion (4.1-4.10)

5 Unterfraktionen der sechsten Fraktion (6.1-6.5)

Bei den Fraktionen 2.1 bis 2.6 der Kieler Probe ( ISIS 3) konnte eine Aufteilung der Substanzen über die Fraktionen festgestellt werden, jedoch nicht mit überzeugender Trennschärfe. Jede identifizierte Verbindung konnte mindestens in zwei Fraktionen nachgewiesen werden, und einige wenige Substanzen, die in der Stufe III nur als Spuren zu finden waren, konnten nach der weiteren Unterteilung nicht wiedergefunden werden. Vorteilhaft war hingegen, dass PCB in den ersten drei Fraktionen 2.1 bis 2.3, mit klarem Schwerpunkt auf 2.2, von den PAH (2.4 bis 2.6) getrennt werden konnten.

Der Verdünnungseffekt, der bereits bei den Fraktionen 2.1 bis 2.6 zu erkennen war, war bei den Fraktionen 4.1 bis 4.10 noch deutlich stärker ausgeprägt. Dies führte dazu, dass sich nahezu alle Substanzen über vier oder mehr Fraktionen verteilten und sich somit in den einzelnen Fraktionen oft nahe der Nachweissgrenze befanden. Daher wurden bei den Toxizitätstests nur noch in Einzelfällen schwache Effekte beobachtet, die nicht (wie erhofft) einzelnen Substanzen zuzuordnen waren. Erschwerend kam hinzu, dass sich durch die benötigte hohe Aufkonzentrierung der Laufmittel das Verhältnis von Probensubstanzen zu Lösungsmittelkontaminanten auf die Seite der Kontaminanten verschob.

Ein ähnliches Bild zeigte sich auch für die Unterfraktionen 4.1-4.10 der Nordseeprobe ISIS 2 bei denen die beobachteten geringen Effekte einhergingen mit dem Auftreten von 3,6-Dibomindol. Sowohl im Fall des Dibromindols als auch bei den weiteren Versuchen, eine Zuordnung zwischen Effekten und einzelnen Substanzen zu finden, stellte sich bei den Einzelstoffprüfungen heraus, dass für keinen geprüften Stoff die Konzentration in der vierten Stufe annähernd in einem effektauslösenden Bereich lag.

Die schwachen bis mittleren Effekte für die polare sechste Fraktion der dritten Stufe verringerten sich mit der weiteren Fraktionierung zwar etwas, blieben mit einer Ausnahme (Comet-Assay-Tests) aber auf die letzte Unterfraktion 6.5 beschränkt. Die einzige Verbindung, die ausschließlich in dieser Fraktion nachgewiesen wurde, war eine sehr geringe Menge von Phenyllessigsäure, die aufgrund von zeitlichen Beschränkungen nicht mehr in das Probenet der Einzelstoffprüfungen aufgenommen werden konnte.

Die eingehend untersuchte Probe der Station Kieler Bucht (ISIS 3) ist nach Bewertung von PAH und PCB Konzentrationen die am stärksten belastete Probe aus dem vorhandenen Probenet. Trotzdem ist es insgesamt nicht gelungen, in der vierten Fraktionierungsstufe eine klare Abhängigkeit zwischen Effekten und Substanzen zu finden. Der ambitionierte Ansatz, das TIE-Konzept auf marine Proben anzuwenden, muss in Bezug auf die vierte Aufarbeitungsstufe als gescheitert angesehen werden. Für zukünftige Projekte, die dieses Konzept aufgreifen, sollte insbesondere die Aufarbeitung verändert werden, um den Lösungsmiteleinsetz auf ein Minimum zu beschränken. Eine Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid wäre zum Beispiel eine mögliche Lösung, wobei die notwendige Probenmenge eine groß dimensionierte Anlage erforderlich macht. Auf die Gelpermeations-Chromatographie kann gänzlich verzichtet werden, wenn eine Entschwefelung mit aktiviertem Kupferpulver auf den gesamten Probenextrakt angewendet wird und man den Nachteil von theoretisch möglichen Reaktionen des Kupfers mit Inhaltsstoffen in Kauf nimmt. Die folgende Fraktionierung in 6 Extrakte gibt wie im Fall der Dibromindole oftmals genügend Hinweise auf relevante Stoffe. Eine abschließende Feinfraktionierung sollte dementsprechend auf die jeweils in Verdacht geratene Substanz optimiert sein.

**Tab.7.5** Identifizierte organische Inhaltsstoffe der ISIS Proben 1-7; VF: GPC-Vorfraktion (Stufe II, nur ISIS 2&3); MeOH: Methanol-Nachextrakt (nur ISIS 1); n.b.: nicht bestimmt; Konzentration: x Spur; + gering; ++ mittel-hoch; +++ hoch-sehr hoch, PCB: Nummern der Ballschmitter-Isomere.

Substanz	Frakt.	Isom.	ISIS 1	ISIS 2	ISIS 3	ISIS 4	ISIS 5	ISIS 6	ISIS 7
<b>Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone &amp; Säuren</b>									
<i>n</i> -Dodecan bis <i>n</i> -Tetratriacontan	VF		n.b.	++	++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2,5-Hexandiol	MeOH		++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<i>n</i> -Hexadecan bis <i>n</i> -Octacosanol	VF		n.b.	++	++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<i>n</i> -Tetradecan bis <i>n</i> -Octacosanal	VF		n.b.	+	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<i>n</i> -Tricosan-2-on bis <i>n</i> -Triacontan-2-on	VF		n.b.	x	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Phenyllessigsäure	6		-	x	x	x	-	-	-
2-Ethylhexansäure	5		+	x	-	-	-	-	-
<i>n</i> -Octan- bis <i>n</i> -Nonacosansäure	VF		n.b.	++	++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<i>iso</i> -Dodecan- bis <i>iso</i> -Eicosansäure	VF		n.b.	+	+	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
anteiso-Tridecan- bis anteiso-Eicosansäure	VF		n.b.	+	+	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Palmitoleinsäure	VF		n.b.	++	++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Linolensäure	VF		n.b.	x	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Linolsäure	VF		n.b.	x	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ölsäure	VF		n.b.	++	++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Arachidonsäure	VF		n.b.	+	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<b>Hopanoide</b>									
Trisnorhopan	VF (1)	1	(x)	x (x)	x (x)	(x)	(x)	(x)	(x)
Bisnorhopan	VF (1)	1	(x)	x (x)	x (x)	(x)	(x)	(x)	(x)
Norhopan	VF (1)	2	(x)	+	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)
Hopan	VF (1)	2	(x)	+	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)
Homohopan	VF (1)	2	(x)	+	(x)	(x)	(x)	(x)	(x)
Bishomohopan	VF (1)	2	(x)	x (x)	x (x)	(x)	(x)	(x)	(x)

Substanz	Frakt.	Isom.	ISIS 1	ISIS 2	ISIS 3	ISIS 4	ISIS 5	ISIS 6	ISIS 7
<b>Terpenoide Verbindungen &amp; Degradationsprodukte</b>									
$\alpha$ -Pinen	1/2		+	+	x	x	x	x	x
$\Delta$ -3-Carene	2		+	+	+	-	x	x	-
Limonen	2		+	-	x	x	x	x	x
Ionon	2		+	-	x	x	x	x	x
$\beta$ -Ionon	3/4		+	+	+	+	x	x	+
Dehydroabietinsäure	6		x	+	++	x	x	+	x
Dehydroabietin	1		x	x	x	-	-	x	x
Dehydroabietan	1		-	x	x	-	-	x	-
Tetrahydroreten	1		x	x	x	-	-	x	-
Reten	2		-	x	x	-	x	x	x
Phytan	VF		n.b.	x	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Pristan	VF		n.b.	x	+	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Phyten	VF		n.b.	x	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Phytadien	VF		n.b.	-	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Phytol	VF		n.b.	+	++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
6,10,14-Trimethyl-pentadecan-2-on	6		x	x	x	+	+	x	+
Squalen C30H50	VF		n.b.	++	++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
acyclisch C25H42	VF		n.b.	+	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
acyclisch C15H26	VF		n.b.	x	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Cyclisch C15H24	VF		n.b.	x	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<b>Steroide</b>									
Cholestanon	VF/3/4		++	++	++	++	++	+	++
Koprostanon	VF/3/4		+	+	+	+	+	+	+
Cholestenon	VF/3/4		x	++	+	+	+	x	x
Ergostenon	VF/3/4		x	x	x	+	x	x	-
Ergostanon	VF/3/4	2	x	x	x	+	x	x	-

Substanz	Frakt.	Isom.	ISIS 1	ISIS 2	ISIS 3	ISIS 4	ISIS 5	ISIS 6	ISIS 7
Stigmastenon	VF/3/4		+	+	+	+	x	+	x
Stigmastanon	VF/3/4	2	x	x	+	+	x	+	x
Cholestan	VF/1	2	+	x	+	x	x	x	-
Cholesten	VF/1	1	x	x	x	x	x	x	x
Ergostan	VF/1	2	x	x	x	x	x	x	x
Ergosten	VF/1	1	x	x	-	x	-	-	-
Stigmastan	VF/1	2	x	x	x	x	x	-	-
Stigmasten	VF/1	1	+	x	x	x	+	x	x
<b>Phenylalkane</b>									
C <sub>3</sub> -Benzole	2	4	x	x	x	x	x	x	x
C <sub>4</sub> -Benzole	2	7	+	-	x	x	x	x	x
2-,3-,4-,5-,6-Phenylundecan	VF		n.b.	x	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2-,3-,4-,5-,6-Phenylidodecan	VF		n.b.	x	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2-,3-,4-,5-,6-Phenyltridecan	VF		n.b.	x	x	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<b>PAH</b>									
Inden	2		x	-	x	-	-	x	-
Naphthalin	2		+	+	++	+	+	++	+
Methylnaphthalin	2	2	+	+	++	+	+	++	+
Biphenyl	2		+	+	++	+	+	+	+
Acenaphthylen	2		x	x	+	x	x	x	x
Acenaphthen	2		x	+	++	x	x	+	x
Methylbiphenyl	2	2	x	x	x	x	x	x	x
C <sub>3</sub> -Naphthalin	2	8	x	x	+	x	x	+	x
Fluoren	2		x	++	+++	++	+	++	++
Phenyl-naphthalin	2	2	+	+	++	+	+	+	+
Phenanthren	2		+	++	+++	+	++	++	+
Anthracen	2		x	+	+++	x	+	+	x

Substanz	Frakt.	Isom.	ISIS 1	ISIS 2	ISIS 3	ISIS 4	ISIS 5	ISIS 6	ISIS 7
Methylphenanthren (-anthracen)	2	4	+	+	+	x	+	+	+
4,5-Methylenphenanthren	2		+	+	++	+	+	+	+
C <sub>2</sub> -Phenanthren (-anthracen)	2	9	+	+	+	+	+	+	+
Fluoranthren	2		++	+++	++++	+++	+++	+++	+++
Pyren	2		++	+++	++++	+++	+++	+++	+++
C <sub>4</sub> -Phenanthren	2		x	x	+	x	x	x	x
Methylpyren	2	7	+	+	+	+	+	+	+
Dimethylpyren	2	8	+	+	+	x	+	x	+
Benzantracen	2		+	++	+++	++	+	+	+
Chrysen	2		+	++	+++	+	+	+	+
Binaphthyl	2	2	x	x	+	x	x	x	x
Benzo[x]fluoranthren (x=j,b)	2/3	2	++	++	+++	++	++	++	++
Benzo[k]fluoranthren	2/3		x	x	++	+	+	+	+
Benzo[e]pyren	2/3		+	++	+++	++	++	++	++
Benzo[a]pyren	2/3		+	++	+++	++	++	++	++
Perylen	2/3		x	x	+	+	+	+	+
Indeno[1,2,3-cd]pyren	2/3		x	++	++	+	++	+	++
Benz[ <i>g,h,i</i> ]perylene	2/3		+	+	++	+	++	+	++
5-Phenyl- <i>o</i> -terphenyl	2/3		x	+	-	x	x	-	-
<b>N-PAH</b>									
3-Methylchinolin	2		-	-	x	-	-	-	-
Carbazol	4/5		x	x	+	x	+	x	x
Methylcarbazol	4/5		-	-	x	-	x	x	x
Benzoccarbazol	4/5		-	x	+	x	x	x	x
<b>S-PAH</b>									
Dibenzothiophen	2		x	+	x	x	x	x	-
Methyldibenzothiophen	2	3	x	x	x	x	x	x	-
Benzonaphthothiophen	2	5	x	x	+	x	x	x	-

Substanz	Frakt.	Isom.	ISIS 1	ISIS 2	ISIS 3	ISIS 4	ISIS 5	ISIS 6	ISIS 7
<b>O-PAH</b>									
Dibenzofuran	2		+	+	++	+	+	++	+
Methyldibenzofuran	2	2	+	+	+	+	+	+	+
Benzonaphthofuran	2	2	+	+	++	+	+	+	+
<b>Oxidierete PAH</b>									
Anthron	3/4		-	-	-	-	+	x	x
Benzanthron	3/4		x	x	x	x	x	x	x
Xanthon	3/4		-	x	-	-	x	-	-
9,10-Anthracenquinon	3/4		x	-	x	x	+	-	+
9,10-Phenanthrenquinon	3/4		-	-	-	-	-	-	-
Methyl-9,10-anthracenquinon	3/4		-	x	-	-	x	-	-
Fluoren-9-on	3/4		-	x	-	x	+	-	+
Cyclopenta[def]phenanthren-4-on	3/4		-	-	-	-	x	-	x
9,12-Naphthacenquinon	3/4		-	-	-	-	x	-	x
Benzanthracenquinon	3/4		-	-	-	-	x	-	x
<b>Duftstoffe &amp; UV-Protoktoren</b>									
HHCb-Lacton (Galaxolidon)	4/5		x	x	x	x	x	x	x
AHTN (Tonalid)	2/3		x	x	x	x	x	x	x
HHCb (Galaxolid)	2/3		x	x	x	x	x	x	x
ATI (Traseolid)			-	-	-	-	-	-	-
Oxoisophoron	3/4		+	x	+	x	x	+	x
4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester	5/6		x	x	-	+	x	x	x
<b>Pestizide &amp; Metabolite</b>									
<i>p,p'</i> -DDE	2/3		x	x	-	x	x	-	+
<i>p,p'</i> -DDD	2		-	x	-	x	-	-	+
<i>p,p'</i> -DDT	2		x	x	-	+	+	x	+

Substanz	Frakt.	Isom.	ISIS 1	ISIS 2	ISIS 3	ISIS 4	ISIS 5	ISIS 6	ISIS 7
<i>p,p'</i> -Dichlorbenzophenon			-	-	-	-	-	-	x
Hexachlorbenzol			x	x	x	x	x	x	x
<i>trans</i> -Nonachlor			-	x	x	-	-	-	x
$\alpha$ -HCH	2		-	x	x	-	x	-	x
$\gamma$ -HCH	2		-	x	-	-	-	-	-
Dieldrin			-	-	-	x	x	x	+
Pendimethalin	5		-	x	-	-	-	-	-
<b>Chlorierte Aromaten</b>									
Dichlorbenzol	2	3	x	x	x	x	-	x	-
Trichlorbenzol	2		-	x	-	x	-	x	-
Dichlor-naphthalin	2		-	x	-	-	-	-	x
Dichloranthracen	2		x	x	-	x	x	-	x
2,5-Dichloranilin	3		x	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trichloranilin	2		-	x	-	-	-	-	-
Trichlorbiphenyl (PCB 28/31)	2	2	x	x	+	x	x	x	x
Tetrachlorbiphenyl (PCB 52)	2	2	x	x	+	x	x	x	x
Pentachlorbiphenyl (PCB 101/105/118)	2	3	x	+	+	x	x	x	x
Hexachlorbiphenyl (PCB 138/153/156)	2	6	x	+	++	x	x	x	x
Heptachlorbiphenyl (PCB 180)	2	7	x	x	+	x	x	x	+
Octachlorbiphenyl	2		-	-	-	-	-	-	x
<b>Bromierte Verbindungen</b>									
4-Bromphenol	4/5/6		+++	+	-	-	+	-	-
Dibromphenol	4/5/6		x	x	x	-	++	-	-
4-Bromindol	4/5/6		x	-	-	-	-	-	-
6-Bromindol	4/5/6		x	-	-	-	-	-	-
3,4-Dibromindol	4/5/6		-	-	-	-	x	-	-
3,6-Dibromindol	4/5/6		+++	-	-	-	-	-	-
4,6-Dibromindol	4/5/6		x	x	-	x	x	-	-

Substanz	Frakt.	Isom.	ISIS 1	ISIS 2	ISIS 3	ISIS 4	ISIS 5	ISIS 6	ISIS 7
<b>Sulfide</b>									
Dimethyltrisulfid	2/3/4		-	x	x	-	-	x	-
Methylpentyldisulfid	3/4		-	x	x	-	-	x	-
Benzothiazol	4		x	x	x	x	x	x	x
2-Methylthiobenzothiazol	6		+	-	-	-	-	-	-
Methylen-bis-thioglykolsäurebutylester	4/5		+++	+	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<b>Amine &amp; Amide</b>									
Methylethylmaleimide	4/5		++	+ / VF+	-	-	-	-	-
Methylvinylmaleimide	4/5		+	-	-	-	-	-	-
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	MEOH		++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	MEOH		+	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Formylpiperidine	MEOH		++	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Acetyl-piperidine	MEOH		+	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<i>N</i> -Acetyl-morpholin	6		++	VF+ / +	-	-	-	-	-
<i>N,N'</i> -Diethyl- <i>N,N'</i> -diphenylharnstoff	4		-	x	-	-	-	-	-
Pentadecanamid	6		-	-	-	-	x	-	-
Hexadecanamid	6		-	-	-	x	x	-	-
Heptadecanamid	6		-	-	-	-	x	-	-
Octadecanamid	6		-	-	x	x	x	-	x
<b>Phosphorverbindungen</b>									
Tris-(2-chlorethyl)phosphat	4/5		+++	+	x	x	x	x	x
Triphenylphosphat	4		x	x	x	-	x	x	x
Triäthylphosphat	4		-	x	-	-	-	-	-

Substanz	Frakt.	Isom.	ISIS 1	ISIS 2	ISIS 3	ISIS 4	ISIS 5	ISIS 6	ISIS 7
<b>Weichmacher</b>									
Methylbutylphthalat	4		x	x	x	x	x	x	x
Diethylphthalat	4		++	x	+	x	x	+	x
Di- <i>iso</i> -butylphthalat	4		+++	++	++	++	++	+++	++
Di- <i>n</i> -butylphthalat	4		+++	++	++	++	+++	+++	++
DEHP	4		+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Octyl-/Nonylphthalate	4	30	x	x	-	-	-	-	-
Benzylbutylphthalat	4		-	x	+	x	x	-	x

## 8. Zusammenfassung

Neben Schwermetallen spielen organische Schadstoffe eine entscheidende Rolle zur Bewertung von Kontaminationen in der Umwelt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in verschiedenen aquatischen Kompartimenten ein möglichst umfassendes Bild über die Belastung mit organischen Schadstoffen zu ermitteln. Sedimente binden durch ihre hohe Adsorptionskapazität einen beträchtlichen Anteil des organischen Materials, wobei insbesondere lipophile Substanzen große Anreicherungsraten erreichen und ein höchst komplexes Gemisch von biogenen, geogenen und anthropogenen Substanzen bilden, das vor der gaschromatographischen Analyse eine Aufteilung in mehrere Fraktionen unverzichtbar macht. Sowohl in Oberflächengewässern als auch in Grundwasserproben ist die Anzahl der Substanzen geringer, und die notwendige Aufteilung kann auf zwei Fraktionen beschränkt werden.

Die durchgeführten analytischen Arbeiten gliedern sich in folgende Untersuchungsabschnitte:

1. Unselektive, aber effiziente Aufarbeitungsprozedur für die Analyse lipophiler organischer Inhaltsstoffe in Sediment- und Wasserproben (Extraktion, Fraktionierung, ggf. Derivatisierung).
2. Qualitative Analysen mit gaschromatographischen und gaschromatographisch-massenspektrometrischen Methoden zur Identifizierung organischer Verbindungen.
3. Weiterführende spektroskopische Untersuchungen zur Strukturaufklärung und Charakterisierung bislang unbekannter Inhaltsstoffe (GC/HRMS, indirekt auch NMR).
4. Synthetische Arbeiten zur Verifizierung postulierter Strukturvorschläge und zur Herstellung von Referenzmaterial.
5. Quantitative Analysen zur Bestimmung ausgewählter Schadstoffe durch selektive gaschromatographisch-massenspektrometrische Verfahren hoher Empfindlichkeit (GC/MS selected ion recording, SIR).

Die Arbeit wurde durch die Mitarbeit an drei BMBF-geförderten Projekten thematisch mitbestimmt (International Odra Project – IOP, Mulde „ad-hoc“ Projekt, Biotestgeleitete Fraktionierung von Sedimenten - ISIS).

Im International Odra Project wurden 44 Sedimentproben aus der Oder und ihren Nebenflüssen entnommen. Es wurde eine kurze Übersicht über hydro-morphologische Charakteristika des Einzugsgebietes und der derzeitige Wissensstand über organische Kontaminationen in der Oder gegeben.

Um die Zielsetzung der Erfassung eines breiten Spektrums organischer Substanzen zu erfüllen, dabei eine effiziente Anreicherung und somit möglichst gute Nachweisempfindlichkeiten zu erreichen, wurde zur Abtrennung der Analyten von der Feststoffmatrix eine sequentielle Hexan/Aceton-Extraktion unter Einsatz eines hochtourigen Dispergiergerätes verwandt. Nach Entschwefelung, Trocknung und Einengung des Extraktes schloss sich eine flüssigchromatographische Trennung an aktiviertem Silica-Gel an, die zu sechs Fraktionen aufsteigender Polarität führte. Um besonders polare Substanzen, die ein schlechtes chromatographisches Verhalten zeigen, besser analysieren zu können, wurden die sechsten Fraktionen zunächst einer Methylierung mit Diazomethan und anschließend einer Acetylierung mit Acetanhydrid unterzogen, so dass Säure- und Alkoholfunktionen in Ester-Derivate überführt wurden, die eine deutlich bessere chromatographische Elution zeigten.

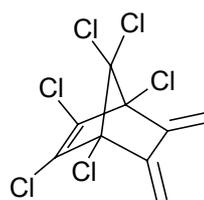
Die Auswertung der Screening-Analysen und quantitativen Bestimmungen im Odersystem zeigt neben einem Pool an biogenen Substanzen eine hohe omnipräsente Belastung mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren dominanteste Vertreter der Gruppe der sogenannten EPA-PAH angehören, obwohl teilweise hohe Beiträge an methyl- und ethylsubstituierten Homologen und Vertretern von Heterocyclischen PAH das Substanzspektrum dieser Gruppe erheblich erweitern. Anhand von bestimmten Verteilungsmustern und Konzentrationsverhältnissen einzelner Verbindungen (z.B. Phenanthren/ Anthracen) konnte aufgezeigt werden, dass als Quelle der Belastung zu großen Anteilen pyrogene Einträge verantwortlich sind, die vermutlich durch die atmosphärische Deposition und anschließenden Oberflächenabfluss im Oder-einzugsgebiet zustande kommt. An einigen Punkten konnten zusätzlich Einflüsse von mineralölbedingten Belastungen ausgemacht werden. Die PAH-Belastungen im Odersystem führen bei ökotoxikologischer Bewertung zu Einteilungen in Klassen, die Schäden im Ökosystem möglich erscheinen oder sogar erwarten lassen.

Der problematischste Zustand im Odersystem liegt in dem Nebenfluss Strzegomka und der im Oderverlauf nächstfolgenden Station bei Brzeg Dolny vor. In der Strzegomka wurde eine Gruppe von Benzothiazolen gefunden, die auf eine lokale Einleitung eines Kautschuk verarbeitenden Betriebes oder ein Synthesewerk für

Vulkanisierhilfsmittel hindeuten, denn diese Substanzen werden in großem Umfang als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet. Die Verbreitung dieser Verbindungsgruppe bleibt auf die Strzegomka und Brzeg Dolny beschränkt. Einzig 2-Methylthiobenzothiazol besitzt eine weitere Verbreitung. Dies ist aber wahrscheinlich nicht auf eine punktuelle Einleitung zurückzuführen, sondern durch den Automobilreifenabrieb auf den Straßen, der durch Niederschläge abgewaschen und in die Oder getragen wird.

Erhöhte Mengen an Leitsubstanzen für kommunale Abwässer wurden erwartungsgemäß in der Nähe von Ballungszentren gefunden. Indikatoren sind Phenylalkane, synthetische Duftstoffe wie die polycyclischen Moschusersatzstoffe Galaxolid und Tonalid, sowie das Diastereomerenverhältnis von Steroiden. Die Anzahl von chlorierten Verbindungen, die aufgrund ihrer oftmals relevanten toxikologischen Eigenschaften besonders im Fokus der Umweltanalytik stehen, ist gering und verteilt sich hauptsächlich auf die Gruppen PCB und Pestizide. Beide Gruppen zeigen keine extremen Belastungen an, wobei PCB etwas höhere Werte in der Warta und im Bereich des Stettiner Haffs aufweisen und die Beiträge an Pestiziden in Regionen mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung steigen. Dies ist verstärkt bei Proben von ausgetragenen Sedimenten zu beobachten, die wahrscheinlich bei der Probenahme mit Anteilen von terrestrischem Material versetzt waren. In dem ausgetragenen Sediment der Probe Frankfurt/Slubice konnte neben dem einmaligem Auftreten von Endosulfansulfat mit 1,2,3,4,7,7-Hexachloro-5,6-bis(methylen)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en ein bisher unbekannter Metabolit des Endosulfans identifiziert werden.

1,2,3,4,7,7-Hexachloro-5,6-bis(methylen)-  
bicyclo[2.2.1]hept-2-en



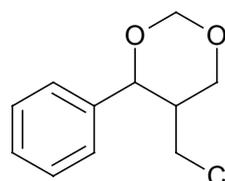
Im zweiten Themenkomplex wurden 6 Sedimentproben, 7 Oberflächenwasser- und 12 Grundwasserproben aus dem unteren Muldesystem und der angrenzenden Elbe untersucht. Während die Sedimentproben eher ein integratives Zeitprofil der Belastung darstellen, zeigen Proben von Oberflächengewässern den aktuellen Stand der Belastung, wobei grundsätzlich das Problem auftritt, dass unter Umständen eine untypische Belastungssituation erfasst wird.

Neben den omnipräsenten Verteilungsmustern an biogenen Substanzen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Phenylalkanen, Alkylbenzolen, PAH und

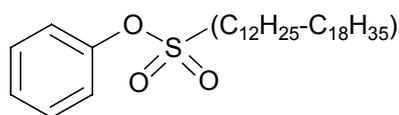
Hetero-PAH, zeichnen sich die Proben der Mulde durch eine Vielzahl bisher nicht betrachtete sowie neuer Verbindungen aus.

Im Sediment ist die am weitesten flussaufwärts gelegene Probe mit Abstand am geringsten belastet. Bereits am Probenahmeort MS 2 sind extreme Beiträge von DDT und allen bekannten Metaboliten nachzuweisen, die nicht auf eine typische ubiquitäre Verteilung durch die ehemals weltweite Anwendung hinweist, sondern auf einen massiven Eintrag des technischen Produkts aus ehemaligen Anlagen der Bitterfelder Kombinate bzw. aus den nahegelegenen Deponien. Des weiteren kommen viele ein- und mehrfach chlorierte aromatische Verbindungen (Benzole, Naphthaline, Styrole, Aniline etc.) vor, von denen hier nur das 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan als bisher selten beobachtete Kontaminante herausgestellt werden soll.

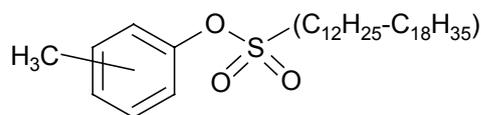
1,3-Dichlor-1-phenyl-  
2-methoxymethylpropan



Besonders hoch an diesem Ort ist die Belastung an einem Isomeren-Gemisch an Alkylsulfonsäurearylestern (ca. 40 Phenyl- und 70 Kresylester) von denen einzelne Isomere im Bereich mg/kg TM vorliegen und die in der Industrie als hydrolysebeständige Weichmacher Verwendung finden. Beim Vergleich der Verhältnisse von Phenyl- zu Kresylestern tritt gegenüber Proben aus dem Jahr 1993 eine Umkehr auf (aktuell 1 : 5), die auf eine deutlich höhere Persistenz der Kresylester schließen lässt.



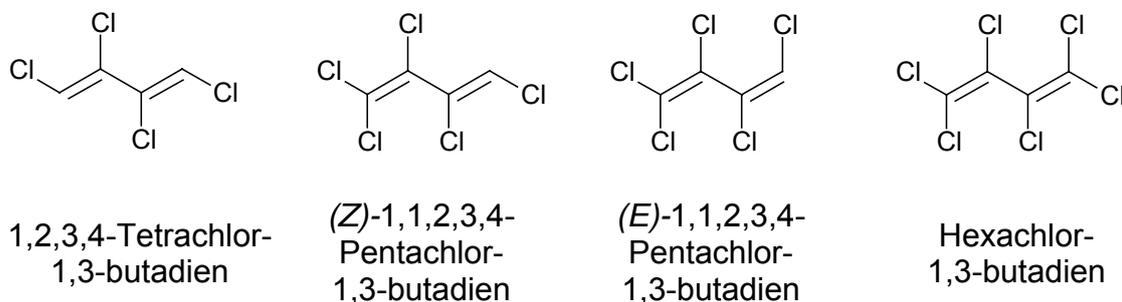
Alkylsulfonsäurephenylester



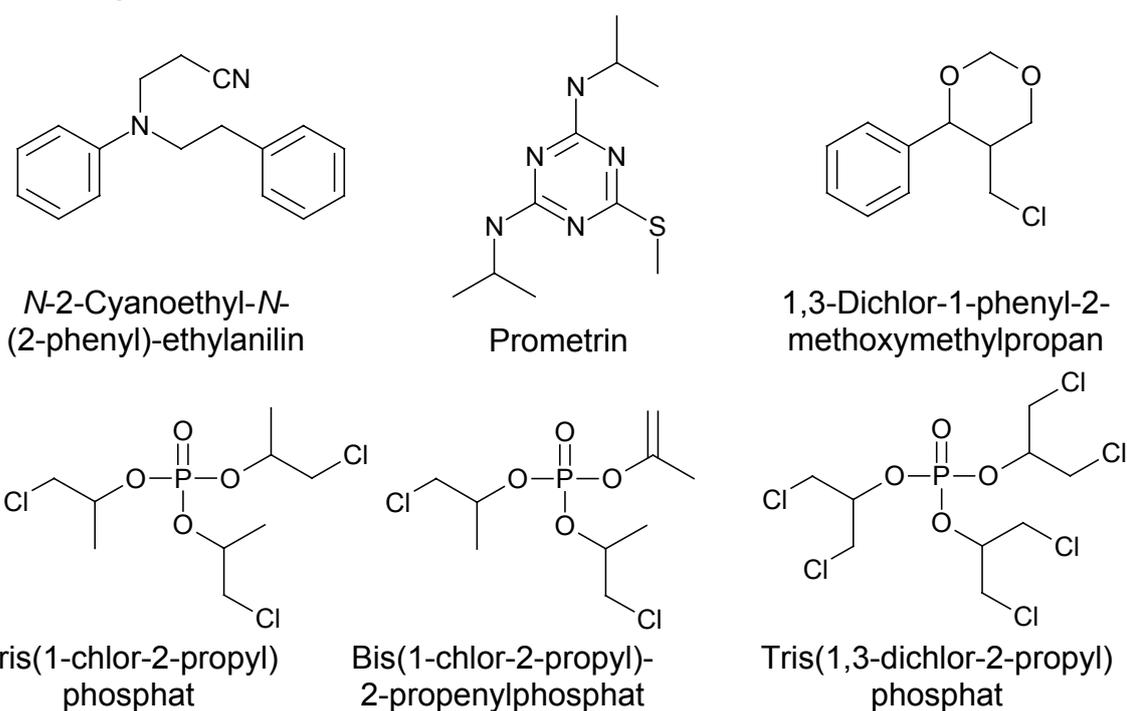
Alkylsulfonsäurekresylester

Das Spittelwasser diente früher für Teile des Chemiekombinats direkt als Abwasserkanal. Im Sediment zeigt sich dies durch noch höhere Werte der DDT Belastung und ebenfalls extrem hohe Werte für Isomere des HCH. Erweitert wird das Schadstoffspektrum durch hochchlorierte Butadiene, Tetrabutylzinn mit einem abgeschätzten Wert von 10 mg/kg TM und viele weitere Verbindungen. Die meisten dieser Substanzen stammen aus der Industrie von Farbstoffen, Kunststoffen oder Pestiziden. Im weiteren Verlauf der Mulde ist zwar eine Addition der

Substanzspektren der vorherigen Proben nachzuweisen, jedoch sind Mengen bezüglich vieler Schadstoffe rückläufig. Durch die beiden Elbproben ist der Einfluss der Mulde auf die Elbe nachzuweisen. Es liegt jedoch ein erheblicher Verdünnungseffekt vor, der die Belastung im Vergleich zur Mulde deutlich absenkt.

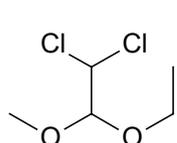


Die Proben des Oberflächenwassers zeigen ein ähnliches Bild des Belastungsprofils. Das Spittelwasser ist geprägt von chlorierten Anilinen und Nitrobenzolen sowie dem Herbizid Prometrin. Aus der Gruppe der Triazine sind ebenso Simetrin und Propazin vorhanden. Die Pestizide werden erweitert durch die Gruppen von DDT und HCH. Aus dem Bereich der Kupplungskomponenten für Azofarbstoffe konnte im Vergleich zu 1993 mit *N*-2-Cyanoethyl-*N*-(2-phenyl)-ethylanilin eine neue Umweltkontaminante bestimmt werden. Die detektierten Chlorpropylphosphate treten in der Mulde genauso wie weitere nachgewiesene Schadstoffe teilweise in noch höheren Konzentrationen auf als im Spittelwasser. Dies lässt demnach auf weitere Quellen von Schadstoffen schließen. In der Mulde wurde 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan erstmals identifiziert. Dies ist ein Formaldehydacetal welches starke strukturelle Verwandtschaft mit verschiedenen Verbindungen aus dem Sediment und Grundwasser aufweist.

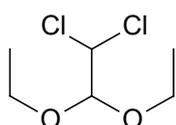


Die 12 analysierten Grundwasserproben entstammten sehr unterschiedlichen, westlich des Muldetals und in Nord-Südrichtung annähernd parallel zu Bitterfeld-Wolfen gelegenen Brunnen mit maximalen Distanzen von ca. 2 – 6 km zur Mulde. Sie lassen sich in drei Gruppen einteilen.

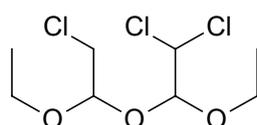
Die erste Gruppe bilden drei Proben von der SAFIRA-Pilotanlage, von denen zwei nach Reinigungsstufen (Oxidationskatalysator und Aktivkohle) entnommen wurden. In der Zulaufprobe sind die Hauptkomponenten chlorierte Benzole. Bei den weiteren Schadstoffen ist es anhand der Massenspektren gelungen, eine bisher nicht beschriebene Gruppe an chlorierten Ethylacetalen nachzuweisen. Die Probe im Ablauf des Oxidationskatalysators erwies sich als praktisch unverändert hoch belastet und enthielt sogar zusätzlich einige schwefelhaltige Schadstoffe. Im Gegensatz dazu ist die Probe beim Ablauf des Aktivkohlefilters als fast unbelastet einzustufen.



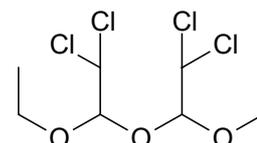
1,1-Dichlor-  
2-methoxy-  
2-ethoxyethan



1,1-Dichlor-2,2-  
diethoxyethan

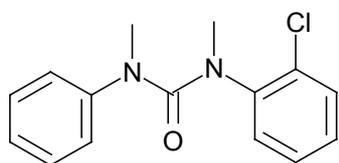


4-Dichlormethyl-  
6-chlormethyl-  
3,5,7-trioxanonan

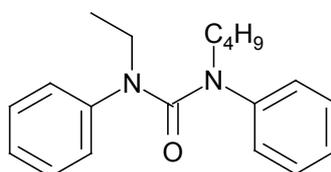


4,6-Bis(dichlormethyl)-  
3,5,7-trioxanonan

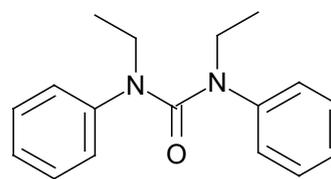
Die 6 Grundwasserproben der BVV-Brunnen, die auf dem Gelände des ehemaligen Chemiekombinats liegen, zeichnen sich aus durch starke Kontaminationen mit Chlorbenzolen, Chlorphenolen, tri- und tetrachloriertem Ethan und Ethen. Weitere interessante Schadstoffe sind am Stickstoff unterschiedlich substituierte Diphenylharnstoffe, sowie weitere Dichlorethylacetale.



*N,N'*-Dimethyl-  
*N*-(2-chlorphenyl)-  
*N'*-phenylharnstoff



*N*-Ethyl-*N'*-butyl-  
*N,N'*-diphenylharnstoff



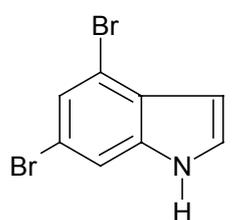
*N,N'*-Diethyl-  
*N,N'*-diphenylharnstoff

Die eng benachbarten drei Brunnen SafWolf sind ca. 1 km nördlich von den BVV-Brunnen und 2,5 km von der Mulde entfernt in verschiedenen Tiefen verfiltrert. Damit bot sich die Gelegenheit, an diesem Standort die Tiefenverteilung

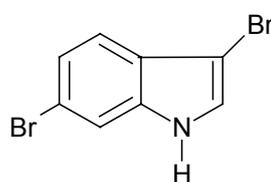
organischer Substanzen im Grundwasser aufzunehmen. Die Wässer wiesen außerordentlich hohe Verunreinigungen mit chlorierten Benzolen und Chloranilinen auf, und es konnten für die verschiedenen auftretenden Gruppen unterschiedliche Muster und Konzentrationsmaxima festgestellt werden.

Insgesamt ist das System der unteren Mulde nach wie vor sehr stark durch organische Schadstoffe belastet, und die Tatsache, dass dies auch auf das Oberflächenwasser zutrifft, deutet auf einen Eintrag von extrem kontaminiertem Grundwasser hin. Durch hydrogeologische Veränderungen (Bewässern von Restlöchern, veränderte Wasserentnahme) ist nicht auszuschließen, dass sich dieser Effekt in den nächsten Jahren verstärkt.

Im dritten Themenkomplex dieser Arbeit wurde im ISIS-Projekt Non-Target-Screening unter dem Konzept der biotestgeleiteten Analytik durchgeführt. Die biotestgeleitete Fraktionierung von 7 Sedimentproben aus Nord- und Ostsee führte zu unterschiedlichen Fraktionierungsstufen, bei der nur Teile von zwei Proben die Feinfraktionierung mittels HPLC erreichten. Aus verschiedenen methodischen Gründen konnte letztlich jedoch kein kausaler Zusammenhang zwischen Substanz und Toxizität hergestellt werden, so dass nur Verdachtsmomente gegenüber einzelnen Verbindungen deutlich wurden. Die chemische Analytik, die Gegenstand des ISIS Teils der vorliegenden Arbeit war, führte jedoch zur Strukturaufklärung von Dibromindolen, für die in zwei Testsystemen ein Zusammenhang zwischen Gesamttoxizität der Probe und Toxizität einer Einzelkomponente plausibel erschien. Diese und weitere synthetische Arbeiten zur Darstellung von Referenzmaterial, wurden in einem gesonderten Kapitel beschrieben.



4,6-Dibromindol



3,6-Dibromindol

## 9. Summary

For the evaluation of environmental contamination organic pollutants are most important next to heavy metals. The aim of this thesis was to gain an insight into the load of organic pollutants in different aquatic compartments. Sediments bind organic material with high adsorption capacity, and in particular lipophilic substances reach considerable accumulation rates. A highly complex mixture of biogenic, geogenic and anthropogenic substances is formed and a separation into several fractions is necessary prior to gaschromatographic analysis. In surface water as well as in ground water the organic fraction is less complex, and solvent-extracts can be analysed directly without further separation.

The work was thematically influenced by three BMBF funded projects (International Odra Project – IOP, Mulde “ad-hoc” project, bioassay-directed fractionation of sediments – ISIS).

In the International Odra Project, evaluation of screening analyses of 44 sediment samples and quantitative determinations showed a pool of biogenic substances and a high, omnipresent load of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Odra system. Among these, most prominent were the so-called EPA-PAHs, although methyl- and ethyl substituted homologues and heterocyclic PAHs were frequently observed. Certain distribution patterns and concentration ratios of specific compounds (e.g., phenanthrene/anthracene) indicated that pyrogenic entries contributed considerably resulting from atmospheric deposition and surface run-off into the Odra system. In addition, at some sampling locations the influence of mineral oil contamination was observed. The PAH load in the Odra system requires an ecological-toxicological classification, where damages are possible or expected in the ecological system.

The most problematic situation in the Odra system was observed in the tributary Strzegomka and at the downstream Odra probing site, Brzeg Dolny. In the Strzegomka river benzothiazoles were found which point towards entry from a local industrial source. The spreading of benzothiazole derivatives was limited to the Strzegomka river and to Brzeg Dolny. Only 2-methylthiobenzothiazole was observed throughout the Odra system, probably not from a point source, but resulting from atmospheric deposition and surface run-off (e.g. automobile tyre abrasion on the streets, washed by rain and carried into the Odra river).

The number of chlorinated compounds, often with relevant toxicological properties, was low and included primarily PCB and pesticides. Both groups showed no

extreme loads, PCB were detected at a little higher values in the Warta river and in the area of the Szezecin lagoon while increased levels of pesticides were observed in regions with intensive agriculture and at sampling locations with dry flood sediments which were probably mixed with terrestrial material. An up to now unknown metabolite of endosulfan (1,2,3,4,7,7-hexachloro-5,6-bis (methylene)-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene) was identified in the dry sediment of a sample from Frankfurt/Slubice.

During the Mulde “ad-hoc” Project 6 sediment samples, 7 surface water samples and 12 ground water samples from the Lower Mulde river area and the Elbe river were analysed. Apart from the ubiquitous distribution patterns of biogenic compounds, aliphatic hydrocarbons, phenylalkanes, alkylbenzenes, PAH and hetero-PAH, the samples of the Mulde river contained a large number of substances that have been neglected or not analysed before or were entirely new pollutants.

A sediment sample close to the Mulde reservoir (most upstream in this work) was least contaminated. In the next downstream sampling locations and in the Spittelwasser river extreme entries of mono and poly-chlorinated compounds (benzenes, naphthalenes, styrenes, anilines, butadienes, HCH etc.), isomeric alkylsulfonic acid arylesters, tetrabutyl stannane and DDT with all known metabolites were detected. The DDT contamination did not indicate a typical ubiquitous background contamination caused by the formerly worldwide application of DDT but pointed towards a massive entry of the technical product from former production sites of the Bitterfeld chemical plants or from close-by refuse dumps. Especially 1,3-dichloro-1-phenyl-2-methoxymethylpropane is mentioned here as a contaminant rarely observed so far.

The influence of the Mulde river on the Elbe river contamination was reflected by a considerable dilution effect which lowered the load in comparison to the Mulde river.

The samples of the surface water showed a similar picture of the contamination profile. The Spittelwasser is dominated by chlorinated anilines and nitrobenzenes, as well as the herbicide prometrin. From the group of the triazines, simetrin and propazin were detected while the pesticides included DDT and HCH. Compared with samples from 1993, coupling components for azodyes were found again. In addition *N*-2-cyanoethyl-*N*-(2-phenyl)ethylaniline was found as a new environmental contaminant. Chloropropylphosphates and other pollutants appeared also in the Mulde river but some were observed at higher concentrations as compared to the Spittelwasser, indicating that there exists another source of pollutants in this area. In

the Mulde river 5-chloromethyl-4-phenyl-1,3-dioxane was identified for the first time. This is a formaldehydacetel with strong structural similarity to other substances from the sediment and ground water.

The twelve ground water samples showed strong contaminations with chlorobenzenes, chlorophenols, tri- and tetrachlorinated ethanes and ethenes. Other notable pollutants were substituted diphenylureas, as well as chlorinated acetals, which have not been described as environmental contaminants until now.

In conclusion, the Lower Mulde river area is still loaded very heavily with organic pollutants, and the contamination patterns of the surface water points to an entry of extremely contaminated ground water. It cannot be excluded that this contamination may increase during the next years by hydrological changes (watering of rest holes, changed water withdrawal).

In the third subject of this thesis non-target-screening was guided by bioassay-directed fractionation in the ISIS-Project. The bioassay-directed fractionation of 7 sediment samples from the North Sea and the Baltic Sea led to different fractionation steps. While for different methodical reasons no exact correlation between substances and toxic effects could be obtained, several compounds were tentatively linked to toxic effects. However, chemical analyses led to the identification of dibromoindole isomers, which seemed to be responsible for at least part of the toxicity of north sea samples in two biological tests systems.

## 10. Experimenteller Teil

### 10.1. Reinigung von Glasgeräten und Lösungsmitteln

Das für analytische Arbeiten eingesetzte *n*-Pentan, *n*-Hexan und Aceton wurde über 80 cm Füllkörperkolonnen mit einem Rücklaufverhältnis von ca. 5:1 destilliert. Dichlormethan und Methanol wurde in den Reinheitsspezifikationen „zur Rückstandsanalytik“ und „zur Chromatographie“ (Fa. Merck) eingesetzt. Die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel wurde chargenweise überprüft, indem 50 ml des Lösungsmittels auf ein Volumen von 50  $\mu$ l eingengt und davon 1  $\mu$ l gaschromatographisch mit FID- und ECD-Detektion analysiert wurde.

Sämtliche Probengefäße und Geräte, die mit dem Probenmaterial in Kontakt kamen, wurden nach ihrer Reinigung im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser gespült, bei 100 °C getrocknet und verschlossen aufbewahrt. Unmittelbar vor ihrer Benutzung wurden sie mit destilliertem Aceton und *n*-Hexan gespült.

### 10.2. Probenaufarbeitung von Sedimenten

#### 10.2.1. Extraktion

Das kühl und dunkel gelagerte feuchte Sediment wurde in Mengen von ca. 5 g in ein Zentrifugenglas eingewogen und mit einer Beschleunigung von  $\sim 2800 \text{ m/s}^2$  zentrifugiert. Das überstehende Wasser wurde abdekantiert und die Probe im Zentrifugenglas fünfmal mittels eines Ultra Turrax Dispergiergerätes (T25/18G Fa. IKA) jeweils für 3 min mit folgenden Lösungsmitteln extrahiert:

- 1.) 30 ml Aceton
- 2.) 30 ml Aceton/*n*-Hexan 1:1 v/v
- 3.) 30 ml Aceton/*n*-Hexan 1:1 v/v
- 4.) 30 ml *n*-Hexan
- 5.) 30 ml *n*-Hexan

Für die Proben der Mulde, die bereits im Gelände mit 30 ml Aceton/*n*-Hexan 1:9 (v/v) versetzt worden waren, ergab sich hieraus ein zusätzlicher Extraktionsschritt. Nach jedem Extraktionsschritt wurde die Probe zentrifugiert ( $\sim 2800 \text{ m/s}^2$ ) und das Zentrifugat durch Abdekantieren in einem Scheidetrichter gesammelt.

Abgeschiedenes Wasser wurde abgetrennt und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und 250 mbar am Rotationsverdampfer um die Hälfte abdestilliert. Nach einer erneuten Abtrennung der wässrigen Phase wurde der organische Extrakt bei 200 mbar auf ca. 5 ml reduziert, über eine mit 0,5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllte Pasteurpipette in einen 50 ml Reduzierkolben filtriert, der Scheidetrichter fünfmal mit ca. 1 ml *n*-Hexan nachgespült und die Spüllösungen ebenfalls über die Pipette filtriert. Nach Einengen auf 2 ml, anschließender Zugabe von aktiviertem Kupferpulver und Behandlung im Ultraschallbad für 15 min, wurde der Rohextrakt über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt.

Das aktivierte Kupferpulver zur Ausfällung des Schwefels wurde jeweils frisch durch Waschen von Kupferstaub mit konzentrierter Salzsäure, Wasser, Aceton und *n*-Hexan hergestellt.

Die Aufarbeitung der Nord- und Ostseeproben im ISIS-Projekt wurde zentral für alle beteiligten Gruppen im Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie vom Teilprojekt P -Probenahme und Probencharakterisierung- durchgeführt. Die Extraktion verlief analog zu der eben beschriebenen, jedoch ergab sich durch die Einwaage von 200 g feuchten Sediments eine Anpassung der Lösungsmittelmengen, Extrahier- und Zentrifugierzeiten sowie der Abtrennung der wässrigen Phase durch Ausfrieren.

### 10.2.2 Fraktionierung

Der im Reduzierkolben auf 0,5 ml eingeeengte Extrakt wurde auf eine mit 2 g aktiviertem Silicagel (Partikelgröße Ø 40 µm, Porengröße Ø 4 nm, Baker) gefüllte Mikrosäule des Typs Bakerbond SPE (Borosilicate glass column, 8,0 ml, Baker) aufgetragen, dreimal mit 0,5 ml *n*-Pentan nachgespült und mit den folgenden Eluenten fraktioniert:

1. Fraktion 5 ml *n*-Pentan
2. Fraktion 8,5 ml *n*-Pentan/Dichlormethan 95 : 5 v/v
3. Fraktion 5 ml *n*-Pentan/Dichlormethan 90 : 10 v/v
4. Fraktion 5 ml *n*-Pentan/Dichlormethan 40 : 60 v/v
5. Fraktion 5 ml Dichlormethan
6. Fraktion 5 ml Methanol

Nach der jeweiligen Zugabe eines Standardgemisches wurden die ersten fünf Fraktionen auf das Analysevolumen von 50  $\mu\text{l}$  eingengt. Für den internen Standard wurden deuterierte PAH ( $\text{D}_8$ -Naphthalin 2,2  $\text{ng}/\mu\text{l}$ ,  $\text{D}_{10}$ -Fluoren 2,2  $\text{ng}/\mu\text{l}$ ,  $\text{D}_{10}$ -Phenanthren 2,2  $\text{ng}/\mu\text{l}$ ,  $\text{D}_{10}$ -Pyren 3,0  $\text{ng}/\mu\text{l}$ ,  $\text{D}_{12}$ -Benz(a)anthracen 2,0  $\text{ng}/\mu\text{l}$  und  $\text{D}_{12}$ -Perylen 2,0  $\text{ng}/\mu\text{l}$ ) verwendet.

Die sechsten Fraktionen wurden jeweils einer Methylierung und Acetylierung unterzogen.

### 10.2.3 Derivatisierung

Methylierung (Variante 1) :

In einer speziellen Destillationsapparatur (MNNG Diazomethane-generation apparatus, Aldrich) wurde 0,5g *N*-Nitrosomethylharnstoff tropfenweise mit 40%-iger Kalilauge bis zum Stillstand der Gasentwicklung versetzt. Das entstehende Diazomethan kondensierte bei  $-78^\circ\text{C}$  in 1 mL einer Hexanvorlage. Zu den methanolischen 0,5 ml eisgekühlten Sedimentextrakten wurden jeweils 200  $\mu\text{L}$  Diazomethanlösung gegeben, nach 15 min Kühlung wurde die Probe auf Raumtemperatur gebracht.

Methylierung (Variante 2) :

In einen Dreihalskolben mit Septum werden ca. 0,5g Diazald mit 2-3 ml 2-(2-methoxyethoxy)ethanol gelöst. Anschließend wird tropfenweise mit 40%-iger Kalilauge bis zum Stillstand der Gasentwicklung versetzt. Das entstehende Diazomethan kondensierte bei  $-78^\circ\text{C}$  in 1 mL einer Hexanvorlage. Überschüssiges Diazomethan wurde zur Entsorgung in eine verdünnte Essigsäure Lösung geleitet. Zu den 0,5 ml eisgekühlten methanolischen Sedimentextrakten wurden jeweils 200  $\mu\text{L}$  Diazomethanlösung gegeben. Nach 15 min Kühlung wurde die Probe auf Raumtemperatur gebracht.

Acetylierung (Variante 1):

Bei dieser Variante wird der Methanol/Hexan-haltige Sedimentextrakt bis zur Trockene eingengt, mit 200  $\mu\text{l}$  Acetanhydrid und 100  $\mu\text{l}$  Pyridin versetzt, für eine halbe Stunde bei  $30^\circ\text{C}$  mit Ultraschall behandelt und anschließend über eine 1g Mikro-Silicagelsäule (Innen  $\varnothing$  14 mm, Höhe 8 cm, Silicagel durchschnittl. Partikelgröße 40  $\mu\text{m}$ , Porengröße 6 nm) gereinigt. Als Laufmittel dient Dichlormethan, so

daß man eine Fraktion von 8 ml erhält, die auf ein Analysenvolumen von 50 µl eingeengt wird.

#### Acetylierung (Variante 2) [148]

Die Methanol/Hexan-haltige Fraktion wird auf wenige µl eingeengt, mit 10 ml gereinigtem Wasser aufgenommen, mit 0,5 g Kaliumhydrogencarbonat und 2 ml Dichlormethan versetzt und 10 min im Scheidetrichter geschüttelt. Danach wird der Lösung 100 µl Acetanhydrid zugesetzt und weitere 10 min geschüttelt. Zum Abschluß wird dem Gemisch 0,5 g Kaliumchlorid beigefügt und nochmals 10 min geschüttelt. Das Dichlormethan wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit weiteren 2 ml Dichlormethan extrahiert (je 10 min). Die vereinigten organischen Phasen werden über eine mit Natriumsulfat gefüllte Pasteurpipette getrocknet und auf das erforderliche Analysenvolumen eingeengt.

Diese zweite Variante ist vom Arbeitsaufwand praktikabler und weist aufgrund der Abwesenheit von Pyridin eine deutlich bessere Eignung für gaschromatographische Analysen auf. Für Verbindungen, die nicht im Retentionszeitbereich des Pyridins liegen, sind zwischen den beiden Varianten nach Testversuchen keine Unterschiede festzustellen.

### **10.3. Probenaufarbeitung von Grund- und Oberflächenwasser**

Die 1 l Wasserproben wurden zunächst von den am Boden vorhandenen Schwebstoffen in einen Scheidetrichter dekantiert und mit 25 µl methanolischer Lösung eines Internen Standards versetzt. Anschließend wurde zweimal mit 50 ml *n*-Pentan für jeweils 50 min auf einer Schüttelmaschine (Fa. IKA) bei 200 mod/min extrahiert. Bei Ausbildung einer Emulsion wurden je nach Stärke der Emulsion 0,5-4 ml Methanol zugesetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Die vereinigten Pentanextrakte wurden bei Raumtemperatur und 400 mbar am Rotationsverdampfer auf ca. 1 ml eingeengt, in einen 3 ml Kapillarkolben überführt und vor der gaschromatographischen Messung auf ein Analysenvolumen von 100 µl eingestellt. Je nach Belastungsgrad wurde das Analysenvolumen vor der Messung mittels GC/MS auf bis zu 25 µl am Rotationsverdampfer verringert.

Das mit Pentan extrahierte Wasser wurde erneut mit 25 µl internem Standard versetzt und zweimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die einzigen Unterschiede zur Extraktion mit Pentan bestanden in der Schüttelfrequenz (170

mod/min) und dem Druckunterschied (300 mbar) beim Abziehen des Lösungsmittels. Einen Überblick über den Ablauf der gesamten Extraktion gibt Abbildung 3.2 in Kapitel 3.2 (S.14).

## 10.4. Instrumentelle Analytik

### 10.4.1. Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden im wesentlichen an fused silica-Kapillarsäulen mit unpolaren Trennphasen durchgeführt. Zur Detektion wurde eine FID-ECD-Kombination mit vorgeschaltetem Eluateiler, verschiedene Quadrupol- sowie ein Sektorfeld-Massenspektrometer verwendet. Die jeweiligen Gerätekombinationen und die apparativen Parameter sind nachfolgend in tabellarischer Form aufgeführt.

#### Gaschromatographie mit FID-ECD:

Gaschromatograph:	Mega Series HRGC 5300 (Carlo Erba Instruments)
Injektor:	Split-Splitless-Injektion, Injektortemperatur 280 °C, Splitless-Zeit 45 sec, Splitverhältnis ca. 1:45
Trärgas:	Wasserstoff
Eluateilung:	Elatstromteiler (Gerstel), Teilungsverhältnis FID:ECD 1.2:1
Detektoren:	FID-40 (Elektrometer EL 480) ECD-40 (ECD 400 Control modul), <sup>63</sup> Ni-ECD im constant current mode mit 1.0 nA bei 300 °C
Integrator:	D-2500 Chromato-Integrator (Merck-Hitachi)
Trennsäule:	BPX-5 fused silica, 30 m 0.22 mm I.D., 0.25 µm Filmdicke
Temperaturprogramm:	60 °C (3 min isotherm) bis 300 °C mit 3 °C/min

## 10.4.2 Massenspektrometrie

### Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Gaschromatograph:	HP 5980
Injektor:	on column-Injektor
Trägergas:	Helium
Trennsäule:	BPX5 fused silica, 60 m, InnenØ 0,25 mm, 0,25 µm Filmdicke
Temp.-Prog.:	60°C (3 min isotherm) bis 300°C mit 5°C/min

### Massenspektrometer (Quadrupol VG Platform II, Fisons):

Ionisation:	EI <sup>+</sup> , 70eV
Scan-Zeit:	0,7 s/scan
Quellentemperatur:	200°C
Massenbereich:	35-500 amu, im selected ion monitoring mode, SIM

### Massenspektrometer (HP MSD):

Ionisation:	EI <sup>+</sup> , 70eV
Scan-Zeit:	0,7 s/scan
Quellentemperatur:	200°C
Massenbereich:	35-620 amu

### Massenspektrometer (VG 70-250 SE)

Ionisation:	EI <sup>+</sup> , 70eV
Scan-Zeit:	0,9 s/Dekade
Quellentemperatur:	200°C
Massenbereich:	35-500 amu

Alle qualitativen massenspektrometrischen Untersuchungen wurden als GC/MS-Analysen durchgeführt. Niederaufgelöste EI<sup>+</sup>-Massenspektren der Extraktinhaltsstoffe wurden entweder mit einem Vacuum Generators (VG 70-250 SE) Sektorfeld Massenspektrometer bei einer Auflösung von 1.000 oder mit einem Quadrupol Massenspektrometer (VG Platform II, Fisons) aufgenommen. Hochaufgelöste EI<sup>+</sup>-Massenspektren wurden bei ausgewählten Proben zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einzelner Substanzen bei einer Auflösung von 10.000 mit

Perfluorkerosin (PFK) als Referenzsubstanz unter sonst identischen Bedingungen aufgenommen.

Quantitative Analysen von Oder-Sedimenten wurden mit einer Quadrupol GC/MS-Kopplung HP 5970 mass selective detector MSD (Hewlett Packard) im SIM-Modus durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit externen Standardlösungen als Dreipunkt-Eichung. Als Referenzverbindungen dienten käufliche Reinsubstanzen. Die registrierten Ionen und das Auftreten der Substanzen in den unterschiedlichen Fraktionen sind in Tabelle 10.1 aufgeführt.

Substanz	detektierte Ionen	Fraktion	Substanz	detektierte Ionen	Fraktion
<b>Chlorbenzole</b>			<b>PCB</b>		
Chlorbenzol	112,114	1,2	PCB28	256,258	1,2
1,3-Dichlorbenzol	146,148	1,2	PCB52	290,292	1,2
1,4-Dichlorbenzol	146,148	1,2	PCB101	324,326	1,2
1,2-Dichlorbenzol	146,148	1,2	PCB118	324,326	1,2
1,3,5-Trichlorbenzol	180,182	1,2	PCB153	360,362	1,2
1,2,4-Trichlorbenzol	180,182	1,2	PCB138	360,362	1,2
1,2,3-Trichlorbenzol	180,182	1,2	PCB180	394,396	1,2
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	214,216	1,2	<b>Pestizide</b>		
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	214,216	1,2	$\alpha$ -HCH	217,219	3,4
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	214,216	1,2	$\beta$ -HCH	217,219	3,4
Pentachlorbenzol	250,252	1,2	<i>g</i> -HCH	217,219	3,4
Hexachlorbenzol	284,286	1,2	<i>o,p'</i> -DDE	316,318	3,4
<b>PAH</b>			<i>p,p'</i> -DDE	316,318	3,4
Naphthalin	128	1,2	<i>o,p'</i> -DDD	235,237	3,4
Acenaphthylen	152	2,3	<i>p,p'</i> -DDD	235,237	3,4
Acenaphthen	154	2,3	<i>o,p'</i> -DDT	235,237	3,4
Fluoren	166	2,3	<i>p,p'</i> -DDT	235,237	3,4
Phenanthren	178	2,3	Simazin	186,201	5,6
Anthracen	178	2,3	Atrazin	200,215	5,6
Fluoranthen	202	3,4	Propazin	229,231	5,6
Pyren	202	3,4	Fenithrothion	260,277	5,6
Benzo[a]anthracen	228	3,4	Malathion	125,127,173	5,6
Chrysen	228	3,4	Aldrin	263,265	5,6
Benzo[b]fluoranthen	252	3,4	Bromofos (methyl)	125,331	5,6
Benzo[k]fluoranthen	252	3,4	Bromofos (ethyl)	357,359	5,6
Benzo[a]pyren	252	3,4	Chlorfenvinfos	267,269	5,6
Indeno(1,2,3- <i>cd</i> )pyren	138,276	3,4	Heptachlor epoxid (isom. B)	353,355	5,6
Dibenzo[a,h]anthracen	139,278	3,4	Terbutylazin	214,216	5,6
Benzo[g,h,i]perylene	276	3,4	Endrin	263,265	5,6
			<i>o,p'</i> -Methoxychlor	121,227	5,6
			<i>p,p'</i> -Methoxychlor	227	5,6

**Tab.10.1** Detektierte Ionen und Angabe der Fraktion für die quantifizierten Substanzen.

## 10.5 Synthese und Charakterisierung von Referenzverbindungen

Alle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Merck, Fluka, Aldrich und Lancaster in der Qualität „zur Synthese“ bezogen und soweit nicht anders vermerkt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden, falls erforderlich, nach bekannten Methoden absolutiert.

Für dünnenschichtchromatographische Untersuchungen wurde Kieselgel 60 F<sub>254</sub> auf Aluminium (Fa. Merck) verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht, Jod oder Sprühreagenzien wie z.B. Anisaldehyd/Eisessig/Schwefelsäure.

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AMX 400 (400 MHz für <sup>1</sup>H und 100.62 MHz für <sup>13</sup>C) aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm und ist auf  $\delta = 0$  für Tetramethylsilan bezogen. Für die Signalformen werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett) bs (breites Singulett). Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale erfolgte durch DEPT-Spektroskopie: CH<sub>3</sub> (q), CH<sub>2</sub> (t), CH (d) und C<sub>quartär</sub> (s). Zudem wurden <sup>1</sup>H <sup>1</sup>H-COSY- und <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C-COSY-Experimente zur Strukturaufklärung durchgeführt.

Die Massenspektren der synthetisierten Referenzsubstanzen wurden in der Regel auf dem unter 8.4. beschriebenen Quadrupol-Massenspektrometer (VG Platform II, Fisons) erzeugt und in tabellarischer Form angegeben, wobei Ionen mit relativen Intensitäten unter 2 % nur in Einzelfällen aufgeführt sind. Die in den vorhergehenden Kapiteln abgebildeten Massenspektren wurden mit Hilfe eines Sektorfeld-Massenspektrometers gemessen. Daher können geringe Unterschiede zu den tabellierten Ionenintensitäten auftreten.

### 10.5.1 Synthese von 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(methylen)-bicyclo[2.2.1]-2-hepten (Endosulfan-Metabolit)

In einem 10 ml Kolben wurden 2 ml ethanolische 85%ige KOH mit ca. 1 mg Pikrinsäure vorgelegt und mit 8 mg Endosulfansulfate versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Die Reinigung des Produktes wurde über eine 1 g Silicagel Säule vorgenommen (3 Fraktionen: Laufmittel: 2 x 4ml Hexan und 4 ml Dichlormethan). In der zweiten Fraktion wurde das Produkt sauber erhalten [149].

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 5,58 (d, 2H, 8-H, 9-H, J<sub>8,8'</sub> = J<sub>9,9'</sub> = 1,5 Hz), 5,72 (d, 2H, 8'-H, 9'-H, J<sub>8,8'</sub> = J<sub>9,9'</sub> = 1,5 Hz)

MS (70 eV) :

m/z(%) 326 (6), 324 (8), 322 (4), 293 (18), 292 (5), 291 (62), 290 (8), 289 (100), 288 (5), 287 (60), 256 (4), 255 (6), 254 (9), 253(11), 252 (7), 251(8), 237 (4), 221 (6), 219 (4), 218 (4), 217 (21), 182 (3), 181 (4), 147 (6), 127 (4), 126(5), 109 (6), 108 (3), 97 (4), 85 (3), 73 (4), 51 (5), 50 (4).

## 10.5.2 Synthese von Dibromindolen

### Synthese von 3,5-Dibromnitrobenzol

Eine Lösung von 300 mL EtOH, 30 mL konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 30 g (102mmol) der Anilinkomponente wurden unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und über eine Periode von 10 min lang mit 20 g Natriumnitrit versetzt. Nach 3 h Kochen unter Rückfluss wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in Eiswasser geschüttet. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: 26,93 g (96 mmol) entspricht 94 % Ausbeute, dunkler oranger Feststoff

MS-Daten (70eV):

m/z(%) 283 (19), 281 (39), 279 (21), 253 (4), 251 (9), 249 (5), 237 (17), 235 (32), 233 (17), 225 (6), 223 (12), 221 (6), 172 (4), 170(5), 156 (18), 155(12), 154 (18), 153 (11), 91 (4), 76 (7), 75 (100), 74 (77), 73 (15), 63 (14), 62 (8), 61(7), 50 (12).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz CDCl<sub>3</sub>) : δ [ppm] 8,00 (t, 2H, J = 2,0 Hz, 2-H, 6-H), 8,33 (d, 1H, J = 2,5 Hz, 4-H).

### Synthese von N-(3,5-Dibromphenyl)acetohydroxamsäure

Eine Lsg. Von 2,5 g (8,9 mmol) 3,5-Dibromnitrobenzol, 30 mL THF, 0,3 g NH<sub>3</sub> (25%) und 0,6 g DMSO wird bei Raumtemperatur in einem Autoklaven bei 30 bar über 0,5 g Pd/C (BaSO<sub>4</sub>) hydriert. Nach 15 min ist die H<sub>2</sub>-Aufnahme abgeschlossen. Der Katalysator wird abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wird in 30 mL THF aufgenommen, mit 0,9 g

Natriumhydrogencarbonat und 2 mL Wasser versetzt. Unter Rühren werden bei 0°C 0,68 g (8,9 mmol) AcCl zugetropft. Dann wird 30 min gerührt, auf Eis gegossen und mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ester abgezogen.

Ausbeute : 2,15 g (7 mmol) entspricht 76 % Ausbeute, dunkelgelbes Öl

#### Synthese von 1-Acetyl-4,6-dibromindol

Ein Gemisch aus 1,38 g (4,5 mmol) *N*-(3,5-Dibromphenyl)acetohydroxamsäure, 0,6 g Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> und 100 mL Vinylacetat wird 14 h bei 55°C gerührt. Anschließend mit Essigester verdünnt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft.

Ausbeute : 0,58 g (1,9 mmol) entspricht 43 % Ausbeute, gelbes Öl

MS-Daten (70eV):

m/z(%) 319 (9), 317 (21), 315 (10), 293 (8), 291 (5), 278 (4), 277 (42), 276 (9), 275 (78), 274 (6), 273 (41), 253 (13), 251 (26), 249 (15), 197 (4) 196 (16), 195 (7), 194 (16), 193 (3), 170 (5), 116 (5), 115 (31), 114 (16), 91 (8), 88 (11), 87 (23), 86 (9), 82 (14), 80 (14), 79 (9), 78 (6), 77 (4), 76 (4), 75 (5), 74 (5), 63 (16), 62 (13), 45 (12), 44 (88) ), 43 (100), 42 (17), 41 (13), 40 (46).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz CDCl<sub>3</sub>) : δ [ppm] 2,65 (s, Ac), 6,68 (d, 1H, J = 3,5 Hz, 3-H), 7,45 (d, 1H, J = 3,5 Hz, 2-H), 7,60 (d, 1H, J = 2,0 Hz, 5-H), 8,63 (d, 1H, J = 2,0 Hz, 7-H).

#### Synthese von 4,6-Dibromindol

Zu einer Lösung von 0,58 g (1,9 mmol) **4** in 20 mL MeOH werden 0,08 g (2 mmol) NaOH gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird auf Eis gegossen, ausgerührt, abfiltriert und an der Ölpumpe getrocknet. Anschließend erfolgt eine Reinigung über Kieselgel mit Petrolether/Essigester (10:1) als Laufmittel.

Ausbeute : 0,42 g (1,54 mmol) entspricht 81 % Ausbeute, gelbes Öl

m/z(%) 278 (4), 277 (50), 276 (10), 275 (100), 274 (7), 273 (51), 197 (3), 196 (23), 195 (6), 194 (24), 138 (5), 137 (10), 136 (5), 116 (5), 115 (48), 114 (9), 98 (4), 97 (4), 88 (10), 87 (13), 86 (6), 63 (5), 62 (9), 61 (4), 57 (16), 44 (12), 40 (6).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  [ppm] 6,57 (t, 1H,  $J = 3,0$  Hz, 3-H), 7,23 (t, 1H,  $J = 3,0$  Hz, 2-H), 7,43 (d, 1H,  $J = 2,0$  Hz, 5-H), 7,49 (d, 1H,  $J = 2,0$  Hz, 7-H), 8,33 (br, NH).

### Synthese von 3,6-Dibromindol

Zu einer Lösung von 20 mg (0.1 mmol) 6-Bromindol in 2 ml Chloroform wurden unter Rühren im Eisbad 15 mg (0,1 mmol) *N*-Bromsuccinimid gegeben und eine halbe Stunde lang weitergerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Rückstand aus Succinimid abfiltriert und Chloroform nachgespült. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, eine Bestimmung der Ausbeute und eine weitere Reinigung wurde nicht durchgeführt.

MS-Daten (70eV):

$m/z(\%)$  278 (5), 277 (48), 276 (11), 275 (100), 274 (7), 273 (51), 197 (7), 196 (42), 195 (9), 194 (41), 169 (7), 167 (8), 138 (6), 137 (13), 136 (6), 116 (7), 115 (50), 114 (18), 98 (6), 97 (6), 89 (4), 88 (20), 87 (21), 86 (11), 85 (6), 65 (4), 63 (11), 62 (19), 61 (8), 57 (30), 50 (8), 43 (3).

### **10.5.3 Synthese von 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan**

Zu einer Lösung von 10 ml Styrol (0,1 mol) und 6 g Paraformaldehyd (0,2 mol) wurden ca. 4 ml konz. HCl zugetropft und die Lösung 42 h lang unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde mit  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und über Kieselgel mit Petrolether/Essigester (15:1) als Laufmittel gereinigt.

MS-Daten (70eV):

$m/z(\%)$  214 (2), 212 (4), 184 (3), 182 (12), 177 (20), 166 (7), 147 (30), 117 (11), 116 (6), 115 (21), 107 (31), 106 (48), 105 (100), 91 (18), 89 (6), 79 (12), 78 (10), 77 (21), 76 (12), 75 (4), 51 (4), 41 (7).

## 11. Literaturhinweise

- [1] J. Ahlers, B. Schwarz-Schulz, H.-C. Stolzenberg, *Z. Umweltchem. Ökotox.*, **2001**, 13, 2, 75-78.
- [2] W. Calmano, U. Förstner, *Wasserwirtschaft-Wassertechnik* **1991**, 4, 134-136.
- [3] A. Hollerbach, *Grundlagen der organischen Geochemie*, Springer Verlag, Berlin-New York, **1985**.
- [4] D. Borchard, *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie Bd. 3B*, R. Guderian, G. Gunkel (Hrsg.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **2000**.
- [5] C. Meyer, *Screening, Identifizierung und enantioselektive Analytik organischer Substanzen in Oberflächengewässern*, Dissertation, Universität Hamburg, 2001.
- [6] D. Schuetzle, J. Lewtas, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 11, 1960-1975.
- [7] G.T. Ankley, L.P. Burkhard, *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, 23, 12, 1438-1443.
- [8] K. Camman (Hrsg.) *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2001**, 52, 3.39-3.56.
- [9] T.A.T. Aboul-Kassim, B.R.T. Simoneit: *Pollutant-Solid Phase Interactions, The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, **2001**, 54-60.
- [10] J. Schwarzbauer, *Screening, Identifizierung und quantitative Analytik organischer Substanzen in Sediment und Schwebstoff des Elbesystems*, Dissertation, Universität Hamburg, **1997**.
- [11] G. Font, J. Manes, J.C. Molto, Y. Pico, *J. Chromatogr.* **1993**, 692, 135-161.
- [12] M.-C. Hennion, V. Pichon, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 576-884.
- [13] N.C. Fladung, *J. Chromatogr.*, **1995**, 692, 21-26.
- [14] S. Hildebrandt, *Organische Wasserinhaltsstoffe des Elbesystems – Non-Target-Screening und Spurenanalytik*, Dissertation, Universität Hamburg, **1995**.
- [15] S. Franke, *Gaschromatographische und Massenspektrometrische Analyse organischer Substanzen in Elb-, Spülfeld- und Grundwasser*, Dissertation, Universität Hamburg, **1990**.
- [16] F.W. Mc Lafferty, D.B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley & Sons, New York **1989**.
- [17] K. Pflieger, H.H. Maurer, A. Weber, *Mass Spectral Data and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and their Metabolites*, 2<sup>nd</sup> ed., VCH Weinheim **1992**.
- [18] H. Van den Dool, P. D. Kratz, *J. Chromatogr.* **1963**, 11, 463-471.

- [19] M. L. Lee, D. L. Vassilaros, C. M. White, M. Novotny, *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 768-773.
- [20] B. Schneider, K. Weiler, *Environ. Technol. Letters* **1984**, *5*, 345-256.
- [21] R. Knickmeyer, H. Steinhart, *Dt. Hydrogr. Z.* **1989**, *42*, 43-59.
- [22] H. Hellmann, *Dt. Gewässerkundl. Mitteil.* **1991**, *35*, 46-52.
- [23] R. Wegler, *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York *Bd.1*, **1970**, 154-162.
- [24] H.J. Sayer, *Bull. Entomol. Res.*, **1960**, *50*, 371-386.
- [25] T.D. Sutherland, K.M. Weir, M.J. Lacey, I. Horne, R.J. Russel, J.G. Oakeshott, *J. Appl. Microbiol.* **2002**, *92*, 541-548.
- [26] L. Cerveny, A. Marhoul, V. Ruzicka, *Chemicky Prumysl*, **1980**, *30(3)*, 127-31.
- [27] J.S. Tou, J.G. Kostelc, M. R. Schittler, B. N. Violand, *Organic Process Research & Development*, **2003**, *7*, 750-753-
- [28] N. Reineke, *Biotestgeleitete Analytik von ökotoxikologisch relevanten organischen Substanzen in Sedimentextrakten von Nord- und Ostsee*, Dissertation, Universität Hamburg, **2003**.
- [29] K.A. Maruya, *Chemosphere*, **2003**, *53(6)*, 593-600.
- [30] S. Ovenden, R. Capon, *J. Nat. Prod.*, 1999, *62*, 1246-1249.
- [31] F. Dumont, G. Slegers, *Bull. Soc. Belg.*, **1995**, *104*, 505-507.
- [32] P. Martin, *Helv. Chem. Acta.*, **1988**, *71*, 344-347.
- [33] H. G. Lindwall, J. Bandes, I. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, *53*, 317-318.
- [34] A. Josupeit, *Synthese und Identifizierung von Bromindolen*, Diplomarbeit, Universität Hamburg **2005**.
- [35] *Sofortprogramm der Internationalen Kommission zum Schutz der Oder gegen Verunreinigungen 1997-2002*, Arbeitsgruppe 1, Wroclaw **1998**.
- [36] *Stand und Bewertung des Sofortprogramms zum Schutz der Oder gegen Verunreinigung 1997-1999*, Wroclaw **2000**.
- [37] J. Dabrowski, A. Silowiecki, E. Heinisch, S. Wenzel-Klein, in: *Schadstoffatlas Osteuropa*, E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein (Hrsg.), ecomed Verlag, Landsberg / Lech **1994**, 19-24.
- [38] *Fachbeiträge des Landesumweltamtes Brandenburg, Ökologische und laboranalytische Grundlagen, "Eine Zusammenfassung, Auswertung und Bewertung des vorhandenen Informationsmaterials über die Oder und ihre deutschen Nebenflüsse"*, **1996**
- [39] *The International Odra Project, 2. Interim Report, Annual Report* **1998**.

- [40] A.-K. Meyer (Hrsg.), *Die Belastung der Oder – Ergebnisse des Internationalen Oderprojekts (IOP)*, ISBN-Nr: 3-924330-54-9, Hamburg, **2002**.
- [41] Diverse Autoren, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **1999**, 27(5).
- [42] M. Specht, *Non Target Screening organischer Substanzen in Sedimenten und mikrobieller Abbau aromatischer Verbindungen*, Dissertation, Universität Hamburg, **2006**.
- [43] D.L. Macalady, J.F. Ranville in : *Perspectives in Environmental Chemistry*, D. L. Macalady (Hrsg.), Oxford University Press, New York, **1998**, 512 ff.
- [44] V.E. Artemyev, *Geochemistry of Organic Matter in River Systems*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **1996**, 190 ff.
- [45] B.M. Didyk, B.R.T. Simoneit, S.C. Brassell, G. Eglington, *Nature* **1978**, 272, 216-221.
- [46] M.T.R. Subbiah, M.C. Naylor, J. Schuhmacher, B.A. Kottka, *Experientia* **1974**, 30, 249-250.
- [47] A. Louati, B. Elleuch, P. Sandra, F. David, A. Saliot, J. Dagaut, J. Oudot, *J. Microcol. Sep.* **2001**, 13, 90-95.
- [48] G. Eglington, R.J. Hamilton, *Science*, **1967**, 156, 1322-1335.
- [49] P.A. Comet, G. Eglington, *Geol. Soc. Spec. Pub.*, **1987**, 26, 99-117.
- [50] A.P. Tulloch, In: *Chemistry and Biochemistry of natural waxes*, P.E. Kolattukudy (Hrsg.), Elsevier, **1976**, 235-287.
- [51] TRGS 905, *Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe*.
- [52] J. van Genderen, M.N. Mons, J.A. van Leerdam: *Inventory and toxicological evaluation of organic micropollutants. Association of River Waterworks – RIWA* (Hrsg.), Amsterdam **2000**.
- [53] M.H. Rieß, H. Wefers, In: Meier H., Weigel H.-P. *Gewässergütebericht des Landes Bremen*, Freie Hansestadt Bremen (Hrsg.), Bremen, **1995**.
- [54] ARGE-Elbe, *Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994 – 1999*. Hrsg. Wassergütestelle Hamburg, **2000** 65-73.
- [55] R.J. Pancirov, R.A. Brown, *Conf. On Prevention and Control of Oil Pollution*, **1975**, 103-113.
- [56] B.D. McVeety, R.A. Hites, *Atmos. Environ.*, **1988**, 22, 511-536.
- [57] P.M. Gschwend, R.A. Hites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1981**, 45, 2359-2367

- [58] H.-W. Engels in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5<sup>th</sup> Ed., A 23, VCH Weinheim **1995**, 367-376.
- [59] A. Puig, P. Ormad, P. Roche, J. Sarasa, E. Gimeno, J. L. Ovelleiro, *J. Chromatogr.*, **1996**, A 733, 511-522.
- [60] G. A. Jungclauss, L. M. Games, R. A. Hites, *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1894-1896.
- [61] D. Janssen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 20-24.
- [62] K. Bester, H. Hühnerfuss, W. Lange, N. Theobald, *Sci. Total Environ.* **1997**, 207, 111-118.
- [63] H. Takada, R. Ishiwatari, *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, 24, 86-91.
- [64] D.F. Cadogan, *ICI Chemicals and Polymers*, In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Elektronisches Medium.
- [65] H. M. Koch, J. Müller, H. Drexler und J. Angerer: *Umweltmed. Forsch. Prax.*, **2005** 10(2), 144-146.
- [66] Georg Thieme Verlag KG, Elektronisches Medium, [www.thieme-chemistry.com](http://www.thieme-chemistry.com).
- [67] *Verordnung zur Anpassung der Gefahrstoffverordnung an die EG-Richtlinie 98/24/EG und andere EG-Richtlinien vom 23.12.2004 (BGBl. I, S. 3758)*.
- [68] T. Tanghe, W. Dhooge, W. Verstraete, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1999**, 65(2), 746-751.
- [69] D. Villeneuve, A.L. Blankenship, J.P. Giesy, *Environ. Toxicol. Chem.* **2000**, 19 (11), 2835-2843.
- [70] T. Ihl, In: *Bitterfeld/Wolfen als Beispiel für den Wandel einer Industrieregion in den neuen Bundesländern*, E. Banzhaf (Hrsg.), UFZ-Bericht 6, **1999**, 1-55.
- [71] R.D. Wilken, E. Jantzen, J. Kuballa, *Fres. J. Anal. Chem.*, **1994**, 350(1-2), 77-84.
- [72] J. Kuballa, M.V.M. Desai, R.D. Wilken, *Appl. Org. metal. Chem.*, **1995**, 9(7), 629-38.
- [73] E. Jantzen, R.D. Wilken, In: *Sediments and Toxic Substances*, W. Calmano, U. Foerstner (Hrsg.), Springer Verl., Berlin, Germany **1996**, 245-270.
- [74] H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Vom Wasser* **1994**, 82, 163-73.
- [75] P. Heininger, J. Pelzer, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **1998**, 26(4), 218-225.
- [76] M. Wilken, F. Walkow, E. Jager, B. Zeschmar-Lahl, *Chemosphere* **1994**, 29(9-11), 2237-2252.
- [77] F. Walkow, M. Wilken, U. Neef, In: *Chemistry, Man and Environment: The Seveso Accident 20 Years on Monitoring, Epidemiology and Remediation*, A. Ballarin-Denti, (Hrsg.) Publisher: Elsevier Science B.V., Amsterdam, Neth, **1999**, 167-175.
- [78] J. Schwarzbauer, S. Franke, W. Francke, *Fres. J. Anal. Chem.*, **1999**, 365(6), 529-536

- [79] O.P. Heemken, B. Stachel, N. Theobald, B.W. Wenclawiak, Arch. Environ. Contam. Toxicol., **2000**, 38(1), 11-31.
- [80] E. Heinisch, A. Kettrup, I. Gebefuegi, D. Martens, W. Bergheim, S. Wenzel, GSF-Bericht **2001**, 09.
- [81] W. Brack, R. Altenburger, F. Dorusch, A. Hubert, M Moeder, P. Morgenstern, S. Moschuetz, S. Mothes, K. Schirmer, R. Wennrich, K.D. Wenzel, G. Schüürmann, Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung **2002**.
- [82] B. Stachel, U. Ehrhorn, O.P. Heemken, P. Lepom, H. Reincke, G. Sawal N. Theobald, Environ. Poll. **2003**, 124(3), 497-507.
- [83] J. Schwarzbauer, S. Franke, Chemosphere, **2003**, 51(9), 973-981.
- [84] B. Stachel, E. Jantzen, W. Knoth, F. Krueger, P. Lepom, M. Oetken, H. Reincke, G. Sawal, R. Schwartz, S. Uhlig, J. Environ. Sci. Health, **2005**, A40(2), 265-287.
- [85] J. Germanus, Tenside, Surfactants, Detergents, **1993**, 30(6), 427-34.
- [86] J. Germanus, P. Krings, N. Stelter, Acta Hydrochim. Hydrobiol. **1995**, 23(6), 289-97.
- [87] S. Franke, S. Hildebrandt, J. Schwarzbauer, M. Link, W. Francke, Fres. J. Anal. Chem. **1995**, 353(1), 39-49.
- [88] S. Franke, J. Schwarzbauer, W. Francke, Fres. J. Anal. Chem. **1998**, 360, 580-588.
- [89] J.P. Hintner, P. Fortnagel, S. Franke, W. Francke, S. Schmidt, Res. Microbiol., **2005**, 156, 656-662.
- [90] D.F. Gurka, R. Titus, Anal. Chem., **1996**, 68,4221-4227.
- [91] S. Franke, S. Hildebrandt, W. Francke, K. Bester, H. Hühnerfuß, R. Gatermann, Mar. Poll. Bull., **1998**, 36, 546-551.
- [92] S. Franke, W. Francke, N. Heinzl, S. Hildebrandt, W.A. König, C. Meyer, M. Specht, N. Theobald, Dt. Hydrogr. Z., **1998**, Suppl. 8, 39-50.
- [93] ARGE-Elbe Bericht, *Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbe-Nebenflüssen im Zeitraum 1994-1999*, **2000**.
- [94] M. Ash, I. Ash, *Concise Encyclopedia of Industrial Chemical Additives*, Verl. Hodder & Stoughton.
- [95] J.C. Leffingwell, *Carotenoids as Flavor & Fragrance Precursors*, Elektronisches Medium, <http://www.leffingwell.com/caroten.htm>.
- [96] H. Spoor, Angew. Makromol. Chem. **1968**, 4(1), 142-167.
- [97] K.-G. Malle, Z. Wasser Abwasser Forsch. **1984**, 17, 75-81.
- [98] E. Katsivela, V. Wray, D.H. Pieper, R.M. Wittich, Appl. Environ. Microbiol. **1999**, 65(4), 1405-1412.

- [99] W. Hepp, W. Specht, E. Weise, F. Kleine, G. Borchhardt, D. Raschke, Ger. Offen. DE 4,109,801 (Cl. C09B31/043), 1992; Chem. Abstr. **1993**, *118*, 118:82829u.
- [100] D. M. Desai, R. G. Patel, V. S. Patel, Indian J. Fibre Text. Res. **1992**, *17*, 144-152.
- [101] S.C. Jaschke, G. Neurath, S. Franke, W. Pfau, Fres. Environ. Bull., **2003**, *12(6)*, 613-618.
- [102] P.M. Becker, E. Weißbrodt, G. Martinus, U. Stottmeister, In: *Mikrobiologie des Grund- und Trinkwassers*, B. Weigert (Hrsg.), Berlin, **1996**.
- [103] U. Stottmeister, E. Weißbrodt, J. Tittel, Biol. unser. Z., **2002**, *32*, 276-284.
- [104] H. Marquardt, S.G. Schäfer, *Lehrbuch der Toxikol.*, BI Wissenschaftsverlag, **1994**.
- [105] B. McKague, M.-C. Kolar, K.P. Kringstad, Environ. Sci. Technol. **1989**, *23*, 1126-1129.
- [106] S. Allard, *Synthese und Strukturierung von funktionalisierten Oligothiophenen*, Dissertation, Universität Mainz, **2002**.
- [107] N.R. Ayyangar, A.R. Chowdhary, U.R. Kalkote, A.A. Natu, Chem. Ind. (London), **1988**, *19*, 599-600.
- [108] A. Wahl, Bull. Soc. Chim. **1934**, *47*, 594.
- [109] J.-P. Ducrotoy, M. Elliott, V.N. de Jonge, Mar. Pollut. Bull. **2000**, *41*, 5-23.
- [110] G. Rheinheimer, Naturwissenschaften **1998**, *85*, 318-329.
- [111] D. Schuetzle, J. Lewtas, Anal. Chem. **1986**, *58(11)*, 1960-1975.
- [112] G.T. Ankley, L.P. Burkhard, Environ. Sci. Technol. **1989**, *23(12)*, 1438-1443.
- [113] <http://de.wikipedia.org/wiki/Nordsee>.
- [114] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ostsee>.
- [115] OSPAR Commission for the protection of the Marine Environment of the North-East-Atlantic, Elektronisches Medium, <http://www.ospar.org>.
- [116] Helsinki Commission, Baltic Marine Environment Protection Commission, Elektronisches Medium, <http://www.helcom.fi/>.
- [117] M. Zeemann, C. M. Auer, R. G. Clements, J. V. Nabholz, R. S. Boethling, Environ. Res., **1995**, *3 (3)*, 179-184.
- [118] J. Lohse, Water Sci. and Technol., **1991**, *24(10)*, 107-13.
- [119] R. Gatermann, H. Hühnerfuss, G. Rimkus, M. Wolf, S. Franke, Mar. Pollut. Bull., **1995**, *30*, 221-227.
- [120] R. Gatermann, K. Bester, S. Franke, H. Hühnerfuss, Chemosphere, **1996**, *32*, 1907-1918.

- [121] O. Heemken, *Optimierung der überkritischen Fluidextraktion und der beschleunigten Lösemittelextraktion für Untersuchungen zu Eintrag und Verteilung organischer Kontaminanten in der Nordsee*, Dissertation, Siegen, **1997**.
- [122] K. Bester, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, W. Lange, N. Theobald, *Environ. Pollut.* **1998**, *102*, 163-169.
- [123] K. Bester, S. Biselli, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, W. Lange, N. Theobald, *Chemosphere*, **1998**, *36(9)*, 1973-1983.
- [124] K. Bester, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, W. Lange, N. Theobald, *Wat. Res.*, **1998**, *32*, 1857-1863.
- [125] J. Schwarzbauer, R. Littke, V. Weigelt, *Org. Geochem.*, **2000**, *31*, 1713-1731.
- [126] S. Biselli, *Entwicklung einer analytischen Methode zum Nachweis von ökotoxikologisch relevanten organischen Problemstoffen in Sedimenten und Biota unter besonderer Berücksichtigung von Irgarol, synthetischen Moschusduftstoffen und deren Transformationsprodukten*, Dissertation, Universität Hamburg, **2001**.
- [127] S. Voorspoels, A. Covaci, J. Maervoet, P. Schepens, *J. Environ. Monit.*, **2004**, *6(11)*, 914-918.
- [128] C. Osterroht, V. Smetacek, *Mar. Ecol.*, **1980**, *2(1)*, 27-34.
- [129] H. Pettersen, J. Axelman, D. Broman, *Chemosphere*, **1998**, *38(5)*, 1025-1034.
- [130] J. Konat, G. Kowalewska *Sci. Environ.*, **2001**, *280(1-3)*, 1-15.
- [131] G. Witt, T. Leipe, K.C. Emeis, *Environ. Sci. and Technol.* **2001**, *35(8)*, 1567-1573.
- [132] P. Isosaari, H. Kankaanpää, J. Mattila, H. Kiviranta, M. Verta, S. Salo, T. Vartiainen, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36(12)*, 2560-2565.
- [133] E. Brorstrom-Lunden, J. Sternbeck, M. Remberger, L. Kaj, A. Palm, E. Junedahl, I. Cato, *WFD priority substances in sediments from Stockholm and the Svealand coastal region., IVL Report*, 2003, *B 1538*, 1-82.
- [134] S. Biselli, N. Reineke, N. Heinzl, U. Kammann, S. Franke, H. Hühnerfuss, N. Theobald, *J. Soils and Sediments*, **2005**, *5(3)*, 171-181.
- [135] R. M. Burgess, S.A. Ryba, M. G. Cantwell, J.L. Gundersen, *Wat. Res.*, **2001**, *35(18)*, 4390-4404.
- [136] R.P. Eganhouse, *Int. J. Anal. Chem.*, **1986**, *26*, 241-263.
- [137] J.R. Marlow, P. Farrimond, A. Rosell-Méle, *Proc. ODP Sci. Results*, **2001**, *175*, 1-26.
- [138] H. Marquardt, S.G. Schäfer, *Lehrbuch der Toxikol.*, BI Wissenschaftsverlag, **1994**.

- [139] U. Kammann, S. Biselli, N. Reineke, W. Wosniok, D. Danischewski, H. Hühnerfuss, A. Kinder, A. Sierts-Herrmann, N. Theobald, H.H. Vahl, M. Vobach, J. Westendorf, H. Steinhart, *J Soils & Sediments*, **2005**, 5(3), 171-181.
- [140] U. Papke, *Identifizierung und Synthese biologisch aktiver Substanzen aus aquatischen Organismen*, Dissertation, Universität Hamburg, **1997**.
- [141] S. Sölter, *Identifizierung und Synthese von Naturstoffen aus borealen Schwämmen*, Dissertation, Universität Hamburg, **2004**.
- [142] K. Fehler, *Isolierung und Strukturaufklärung von marinen Sekundärmetaboliten aus Kaltwasserschwämmen und Korallen*, Dissertation, Universität Hamburg, **2005**.
- [143] J. W. Blunt, MarinLit, University of Canterbury, New Zealand, Electronic Medium, <http://www.chem.canterbury.ac.nz/marinlit/marinlit.shtml>.
- [144] F. R. Whitfield, M. Drew, F. Helidoniotis, D. Svoronos, *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, 47, 4756-4762.
- [145] F. R. Whitfield, F. Helidoniotis, J. Shaw, D. Svoronos, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47, 2367-2373.
- [146] K. Öberg, K. Warman, T. Öberg, *Chemosphere*, **2002**, 48, 805-809.
- [147] *ISIS – Identifizierung sedimentgebundener Schadstoffe: Toxizitätsgeleitete Analytik, BMBF-Projekt F0271A-C, Hamburg*, Abschlussbericht, **2003**.
- [148] A. Alfieri, G. Crawford, I. Ahmad, *A. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1989**, 72(5), 760-765.
- [149] P.E. Hoch, J.M. Clegg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5413-5417.

## 12. Sicherheitshinweise

Die folgende Liste beinhaltet die Verbindungen und Lösungsmittel, die in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden. Soweit vorhanden, sind die Gefahrstoffe mit den jeweiligen Gefahrgutkennzeichnungen sowie R- und S-Sätzen versehen worden. Eine Erklärung der Gefahrgutkennzeichnungen und der R- und S-Sätze findet sich im Anschluss an die Tabelle.

Neue, hier synthetisierte Verbindungen, für die keine Sicherheitshinweise existieren, sind als gefährlich einzustufen. Kontaminationen der Umwelt mit diesen Stoffen sind zu vermeiden. Diese Verbindungen sind in der Tabelle nicht mitaufgeführt.

Substanzname	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
<u>Lösungsmittel</u>			
Aceton	F	11	9-16-23-33
Chloroform	X <sub>n</sub>	22-38-40- 48/20/22	36/37
Dichlormethan	X <sub>n</sub>	40	23-24/25-36/37
Diethylether	F <sup>+</sup>	12-19	9-16-29-33
Essigsäureethylester	F	11	16-23-29-33
<i>n</i> -Hexan	F, X <sub>n</sub>	11-48/20	9-16-24/25-29-51
Methanol	F, T	11-23/25	7-16-24-45
<i>n</i> -Pentan	F	11	9-16-29-33
Petrolether		12-23/25- 36/37/38	16-3/7-26-36
Pyridin	F, X <sub>n</sub>	11-20/21/22	26-28
<u>Reagenzien</u>			
Acetylchlorid	C,F	11-14-34	9-16-26-45
Ammoniumchlorid		22-36	22
N-Bromsuccinimid	X <sub>n</sub>	22-36/37/38	?
Diazald	X <sub>n</sub> ,X <sub>i</sub>	23/24/25	26
Diazomethan	T	45	45-53
Dibromnitroanilin		20/21/22- 36/37/38	26-36
Endosulfansulfat	T	24/24-36-50/53	28-36/37-45-60-

Substanzname	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
			61
Kaliumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Natriumhydrogensulfat		34-37	26-36/37/39-45
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Natriumnitrit	T,O	8-25-50	45-61
Natriumsulfat		36/37/38	26-36
Natriumsulfit		22-36/38-40	22-26-36
Paraformaldehyd	X <sub>n</sub>	20/22-36/37/38-40-43	
Pikrinsäure	C,E	2-4-23/24/25	(1/2)-28-35-37-45
Salzsäure	C	34-37	(1/2)-26-45
Schwefelsäure	C	35	26-30-45
Styrol	X <sub>n</sub>	10-20-36/38	2-23
Vinylacetat	F	11	16-23-29-33
Wasserstoff	F+	12	9-16-33

### Gefahrensymbole

- E:** Explosionsgefährlich.  
**O:** Brandfördernd.  
**F:** Leichtentzündlich.  
**F<sup>+</sup>:** Hochentzündlich.  
**T:** Giftig.  
**T<sup>+</sup>:** Sehr giftig.  
**C:** Ätzend.  
**X<sub>n</sub>:** Gesundheitsschädlich.  
**X<sub>i</sub>:** Reizend.  
**N:** Umweltgefährlich.

### **R - Sätze**

#### **Hinweis auf besondere Gefahren**

- R 1 Im trockenen Zustand explosionsgefährlich.  
R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.  
R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquelle besonders explosionsgefährlich.  
R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.  
R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig.  
R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.  
R 7 Kann Brand verursachen.  
R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.  
R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.

R 10	Entzündlich.
R 11	Leichtentzündlich.
R 12	Hochentzündlich.
R 14	Reagiert heftig mit Wasser.
R 15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R 17	Selbstentzündlich an der Luft.
R 18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger / leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
R 19	Kann explosionsgefährliche Peroxide bilden.
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R 21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R 23	Giftig Beim Einatmen.
R 24	Giftig bei Berührung mit der Haut.
R 25	Giftig beim Verschlucken.
R 26	Sehr Giftig beim Einatmen.
R 27	Sehr Giftig bei Berührung mit der Haut.
R 28	Sehr Giftig beim Verschlucken.
R 29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R 30	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R 31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R 32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R 33	Gefahr kumulativer Wirkungen.
R 34	Verursacht Verätzungen.
R 35	Verursacht schwere Verätzungen.
R 36	Reizt die Augen.
R 37	Reizt die Atmungsorgane.
R 38	Reizt die Haut.
R 39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R 40	Irreversibler Schaden möglich.
R 41	Gefahr ernster Augenschäden.
R 42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R 43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R 44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.
R 45	Kann Krebs erzeugen.
R 46	Kann vererbare Schäden verursachen.
R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei länger Exposition.
R 49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R 51	Giftig für Wasserorganismen.
R 52	Schädlich für Wasserorganismen.
R 53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 54	Giftig für Pflanzen.
R 55	Giftig für Tiere.
R 56	Giftig für Bodenorganismen.
R 57	Giftig für Bienen.
R 58	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R 59	Gefährlich für die Ozonschicht.
R 60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
R 64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R 65	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

## Kombinationen der R-Sätze

R 14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 15/29	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
R 20/21	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 20/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 21/22	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 23/24	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 26/27	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 26/28	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 27/28	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut.
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R 37/38	Reizt die Atmungsorgans und die Haut.
R 39/23	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 39/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 39/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens beim Verschlucken.
R 39/23/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 39/23/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 39/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/26	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 39/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 39/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R 39/26/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 39/26/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 39/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/26/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 40/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 40/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 40/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R 40/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 40/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 40/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 40/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
R 48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.

- R 48/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R 48/20/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R 48/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
- R 48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 48/23/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

## S - Sätze

### Sicherheitsratschläge

- S 1 Unter Verschuß aufbewahren.
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S 3 Kühl aufbewahren.
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten.
- S 5 Unter... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
- S 5.1 Unter Wasser aufbewahren.
- S 5.2 Unter Petroleum aufbewahren.
- S 5.3 Unter Paraffinöl aufbewahren.
- S 6 Unter... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
- S 6.1 Unter Stickstoff aufbewahren.
- S 6.2 Unter Argon aufbewahren.
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten.
- S 8 Behälter trocken halten.
- S 9 Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- S 14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 14.1 Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten.
- S 14.2 Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
- S 14.3 Von Eisen fernhalten.
- S 14.4 Von Wasser und Laugen fernhalten.
- S 14.5 Von Säuren fernhalten.

- S 14.6 Von Laugen fernhalten.
- S 14.7 Von Metallen fernhalten.
- S 14.8 Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten.
- S 14.9 Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
- S 14.10 Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.
- S 14.11 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S 15 Vor Hitze schützen.
- S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S 22 Staub nicht einatmen.
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S 23.1 Gas nicht einatmen.
- S 23.2 Dampf nicht einatmen.
- S 23.3 Aerosol nicht einatmen.
- S 23.4 Rauch nicht einatmen.
- S 23.5 Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (Vom Hersteller anzugeben).
- S 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- S 28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S 8.3 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.
- S 8.4 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S 8.5 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
- S 8.6 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S 8.7 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen.
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S 35.1 Abfälle und Behälter müssen durch Behandeln mit 2%-iger Natronlauge beseitigt werden.
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen.
- S 40.1 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen (Material vom Hersteller angeben).
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S 42 Bei Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen und ... (geeignete Bezeichnungen vom Hersteller anzugeben).
- S 43 Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: " Kein Wasser verwenden").
- S 43.1 Zum Löschen Wasser verwenden.
- S 43.2 Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S 43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S 43.4 Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.

- S 43.6 Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S 43.7 Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S 43.8 Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S 48 Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben).
- S 49 Nur in Originalbehälter aufbewahren.
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S 50.1 Nicht mischen mit Säuren.
- S 50.2 Nicht mischen mit Laugen.
- S 50.3 Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen.
- S 51 Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- S 56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S 59 Information zur Wiederverwendung/ Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder das Etikett vorzeigen.

#### **Kombinationen der S-Sätze**

- S 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S 3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S 3/9 Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 3/9/14 An einem kühlen, gut belüfteten Ort entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/9/14.1 An einem kühlen, gut belüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S 3/9/14.2 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen aufbewahren.
- S 3/9/14.3 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S 3/9/14.4 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.5 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S 3/9/14.6 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.7 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S 3/9/14.8 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 3/14 An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 7/47 Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren ( vom Hersteller anzugeben).
- S 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.
- S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S 29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen

- Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 36/39 Bei er Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

Erklärung :

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, den 10.02.06

---

(Unterschrift)

Erklärung :

Hiermit erkläre ich, dass ich bisher keine weiteren Promotionsversuche unternommen habe.

Hamburg, den 10.02.06

---

(Unterschrift)

## Publikationen

N. Reineke, S. Biselli, S. Franke, W. Francke, N. Heinzl, H. Hühnerfuss, H. Iznaguen, U. Kammann, N. Theobald, M. Vobach, W. Wosniok, Brominated indoles and phenols in marine sediment and water extracts from the North and Baltic Sea – concentrations and effects

Arch. Environ. Contam. Toxicol. (2006) - in press.

S. Franke, N. Heinzl, M. Specht, W. Francke, Identification of Organic Pollutants in Waters and Sediments from the Lower Mulde River Area, Acta hydrochim. hydrobiol. 33 (2005) 519-542.

S. Biselli, N. Reineke, N. Heinzl, U. Kammann, S. Franke, H. Hühnerfuss, N. Theobald, Bioassay-directed fractionation of organic extracts of marine surface sediments from the North and Baltic Sea - Part I: Determination and identification of organic pollutants J Soils & Sediments 5 (2005) 171 – 181.

S. Francke, N. Heinzl, M. Specht, W. Francke, Organische Schadstoffe im Gebiet der Unteren Mulde – Non Target Screening : Analytik von Wasser, Grundwasser und Sediment – Ergebnisse und Konsequenzen, In: Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002, W. Geller, K. Ockenfeld, M. Böhme, A. Knöchel (Hrsg.), [www.ufz.de/data/HWEnd1333.pdf](http://www.ufz.de/data/HWEnd1333.pdf), 2004, 206-223.

N. Heinzl, S. Franke, W. Francke, ISIS - Identifizierung sediment-gebundener Schadstoffe : Toxizitätstest-geleitete Analytik, Abschlussbericht, 2003, Hamburg, 63-73.

W. Francke, S. Franke, C. Meyer, N. Heinzl, M. Specht, Die Belastung der Oder – Ergebnisse des Internationalen Oderprojekts (IOP), 2002, 50-57, ISBN-Nr. 3-924330-54-9.

S. Franke, C. Meyer, N. Heinzl, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, G. Rimkus, W.A. König, and W. Francke, Enantiomeric Composition of the Polycyclic Musks HHCB and AHTN in Different Aquatic Species, Chirality 11 (1999) 795 – 801.

## **Lebenslauf**

### Persönliche Daten

Name: Nicolas Heinzl  
Geburtsdatum: 26.11.1968 in Hamburg  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Beschäftigungsverhältnisse

Jan 2003 – Feb. 2004      Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF Ad-hoc-Projekt  
„Elbe Hochwasser August 2002“  
Jan 2000 – Dez. 2002      Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF  
Forschungsvorhaben „ISIS - Identifizierung  
sedimentgebundener Schadstoffe : Toxizitätstest-geleitete  
Analytik“  
Aug. 1998 – Dez. 1999      Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF  
Forschungsvorhaben „International Odra Project“

### Studienverlauf

9. Feb. 2006                  Disputation  
Mrz.. 1998 – Jan. 2006      Dissertation : „Screening, Identifizierung und quantitative  
Analyse organischer Substanzen in aquatischen  
Kompartimenten“, im Arbeitskreis W. Francke,  
Universität Hamburg  
Feb. 1997 - Nov. 1997      Diplomarbeit : „Synthese von Bis(1,3-dichlor-2-propyl)ether  
und (4S,7RS)-Galaxolid als Referenzsubstanzen häufiger  
Schadstoffe in Ökosystemen“ im Arbeitskreis W. Francke,  
Universität Hamburg  
Dez. 1996                      Diplomhauptprüfung  
Feb. 1993                      Diplomvorprüfung  
Okt. 1990                      Immatrikulation an der Universität Hamburg im Studiengang  
Chemie

### Ersatzdienst

Sep. 1988 - Apr. 1990      Ableistung des Zivildienstes

### Schulausbildung

Juni 1988                      Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife  
1979 - 1988                  Besuch des Heilwig-Gymnasiums in Hamburg  
1975 - 1979                  Besuch der Carl-Cohn-Volks- und Realschule in Hamburg