

## 6. Zusammenfassung

Die organische Fracht eines Oberflächengewässers ist ein komplexes Gemisch verschiedener Substanzen geogenen, biogenen und anthropogenen Ursprungs. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine detaillierte Übersicht über das Auftreten lipophiler organischer Fremdstoffe im Wasser der Oder und ihren Nebenflüssen zu erhalten. Einen weiteren Schwerpunkt stellte die enantioselektive Analytik chiraler Xenobiotika in verschiedenen Umweltkompartimenten dar.

Es wurden etwa 40 Proben aus der Oder, ihren Nebenflüssen, dem Stettiner Haff und der Pommerschen Bucht entnommen und gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert, wobei zur Strukturaufklärung auch spezielle Techniken wie Hochauflösungs-MS und Chemische Ionisation zum Einsatz kamen. Auf Grundlage der im Rahmen dieses Nontarget Screenings gewonnenen Ergebnisse ließen sich gebietstypische Kontaminationen erkennen und von ubiquitären Schadstoffen abgrenzen, die häufig in Oberflächengewässern auftreten. Besonderes Augenmerk wurde auf die Identifizierung neuer oder bisher nicht als Umweltkontaminanten in Erscheinung getretener Verbindungen gelegt. Zur Verifizierung von Strukturvorschlägen wurden Referenzverbindungen synthetisiert.

Um das für diese Zielsetzung erforderliche breite Spektrum organischer Substanzen erfassen zu können, wurden die Wasserproben mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion unter sequentiellm Einsatz von *n*-Pentan und Dichlormethan aufgearbeitet. In vergleichenden Vorversuchen an verschiedenen Elbewasserproben hat sich diese Methode gegenüber der Festphasen-Extraktion an RP<sub>18</sub>-Adsorbermaterial als überlegen erwiesen.

Als omnipräsente Fremdstoffe wurden im gesamten Odersystem Alkylphthalate und Alkylphosphate nachgewiesen, die als Weichmacher in einer Vielzahl industrieller Produkte eingesetzt werden. Neben den ubiquitär auftretenden Phthalsäureestern des *n*-Butanols, iso-Butanols und 2-Ethylhexanols wurden Di-(methylglycol)phthalat und Benzylbutylphthalat sowie Zitronensäuretriethylester und Bis-(2-ethylhexyl)adipat vereinzelt identifiziert. Weiterhin waren 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat und das Dispergier-Additiv 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol regelmässig im gesamten Odersystem nachweisbar.

Auch das Auftreten verschiedener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) ist auf den Eintrag diffuser Quellen zurückzuführen. Fluoranthen, Pyren, Benzofluoranthene und -pyrene konnten in nahezu allen Proben der Oder nachgewiesen werden, wobei der Nebenfluss Nysa Klodzka eine deutlich höhere Belastung

mit dieser Substanzklasse aufwies. Eine auf den direkten Eintrag von Mineralölen zurückzuführende Kontamination mit PAHs scheint aufgrund des geringen Anteils von Alkyl-Isomeren und des Fehlens der typischen, nicht alternierenden Alkanserie von Ölen nicht vorzuliegen. PAHs sind ubiquitär vorkommende Substanzen, deren Quelle in erster Linie unvollständige Verbrennungsprozesse von Mineralölprodukten sind.

Polycyclische Moschusersatzstoffe können als Indikatoren kommunaler Abwässer gewertet werden. In sämtlichen Proben waren Galaxolide und Tonalide präsent. Zudem konnte erstmals ein Oxidationsprodukt des Galaxolides, das Galaxolidon, identifiziert werden, das regelmässig etwa 30-40 % der Galaxolide-Konzentrationen erreicht. Phantolide und Chrysolide traten lediglich im Oberlauf der Oder auf. Weitere zur Parfümierung eingesetzte Substanzen sind Ambrettolide, Dihydroambrettolide und 4-Oxoisophoron, letzteres wurde im gesamten Flusssystem angetroffen.

Ebenfalls auf Belastungen durch kommunale Abwässer deutet das Auftreten isomerer Nonylphenole hin. Dieser in besonderem Maße unterhalb von Wrocław auftretende Verbindungstyp ist auf den Einsatz entsprechender Nonylphenolpolyglykolether zurückzuführen, die als nichtionische Tenside eingesetzt werden. Phenylalkane, deren Auftreten in Oberflächengewässern besiedelter Gebiete ebenfalls keine Besonderheit darstellt, sind im Ober- und Mittellauf der Oder regelmäßig nachzuweisen, während im Unterlauf und im Stettiner Haff die Konzentrationen meist unterhalb der Erfassungsgrenze liegen.

Aus der Gruppe der Steroide wurden Koprostanol (5 $\beta$ -Cholestan-3 $\beta$ -ol) und Koprostanon als Indikatoren für die Einleitung unzureichend geklärter kommunaler Abwässer nachgewiesen. Die typischen Pflanzensteroid Sitosterin und Stigmasterol traten in vergleichbaren Konzentrationen auf. Squalen, ein Steroid-Precursor, ist in nahezu allen Proben nachzuweisen und deutet eine gewisse biologische Aktivität im Wasser an. Insgesamt sind die Anteile biogener Substanzen in allen untersuchten Proben relativ gering.

Die Dichlormethanextrakte der Proben aus Nysa Klodzka und Biala Ladecka zeichnen sich durch hohe Konzentrationen von 1-(2-Butoxyethoxy)ethanol aus. Weiterhin konnten Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaethylenglykoldimethylether identifiziert werden, welche als technische Lösungsmittel und Dispergatoren in der Cellulosefolien-, Papier- und Leimindustrie verwendet werden.

Die Strzegomka, ein Nebenfluss der Bystrzyca, ist durch verschiedene Benzothiazol-Derivate hochbelastet. Es konnten insgesamt 17 Verbindungen dieser Klasse in zum Teil erheblichen Konzentrationen identifiziert werden. 2-Methylthio-benzothiazol (2-MTB), 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol, 2-(Methylsulfonyl)-benzothiazol sowie *N*-Cyclohexyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid gehören zu den prominentesten Inhaltsstoffen. In der Oder selbst ist lediglich 2-MTB durchgängig vertreten. Als Quelle für Benzothiazole ist die Verarbeitung von Kautschuk anzusehen, bei der diese Substanzen in großem Umfang als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt werden. Weiterhin sind die Proben von Estern der Thiocarbamidsäure und Dithiocarbamidsäure dominiert, wobei die Phenylester in besonders hohen Konzentrationen auftraten. *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäuremethylester und *N,N*-Dimethyldithiocarbamidsäuremethylester ließen sich auch in der Oder nach der Einmündung der Strzegomka bis in den Unterlauf verfolgen. Die Strzegomka ist mit weiteren schwefelhaltigen Verbindungen wie Methylphenylsulfoxid, Methylphenylsulfon, Diphenylsulfon sowie *N*-Butylbenzolsulfonamid und *N*-Cyclohexylmethansulfonamid kontaminiert. Aus der Gruppe der Pharmaka ließen sich verschiedene Substanzen identifizieren. Als Quelle kommen sowohl kommunale Abwässer als auch Emissionen aus der Arzneimittelfabrikation in Frage. Carbamazepin, Temazepam, Pentoxifyllin, Propyphenazon sowie Dioxopyramidon, ein Oxidationsprodukt des im Handel nicht mehr erhältlichen Aminophenazons, konnten in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. In der Oder ist Carbamazepin regelmäßig nachweisbar; Pentoxifyllin trat ausschließlich im Oberlauf auf.

Alkylierte Chinoline werden über den Nebenfluss Strzegomka in die Oder eingetragen, während Chinoxaline bei Wroclaw erstmalig in Erscheinung treten. Dimethylchinoxalin ist im gesamten Mittellauf nachweisbar.

Die Oder ist vom Probenahmepunkt Wroclaw an stark mit 3,5-Diethyl-4-*n*-propyl-tetrahydropyran-2-on kontaminiert. Diese hier erstmals als Umweltkontaminante beschriebene Verbindung tritt als Gemisch der Stereoisomere bereits im Oberlauf in geringen Konzentrationen auf, gehört ab Wroclaw stets zu den Hauptkomponenten und ist bis in die Pommersche Bucht nachweisbar. Quelle ist vermutlich ein technisches Verfahren zur Darstellung von 2-Ethylhexanol, einem der wichtigsten Alkohole für die Veresterung von Phthal- und Adipinsäure zur Herstellung von Weichmachern, bei dem das Lacton als Nebenprodukt anfällt. Die hohen Konzentrationen, in denen das Lacton bei Wroclaw und Brzeg Dolny auftritt, lassen punktuelle Emissionsquellen vermuten.

Weitere für Einleitungen der in dieser Region ansässigen chemischen Industrie indikative Verbindungen sind Dichloranisole, Dichlorbenzole, chlorierte Butadiene sowie verschiedene chlorierte Ether, die als Nebenprodukte bei Chlorhydrinverfahren anfallen. Chlorierte Alkylphosphate, die als Flammwidrig-Additive in Kunststoffen eingesetzt werden, treten in zum Teil sehr hohen Konzentrationen auf, wobei Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat die Hauptkomponente darstellt. Weiterhin konnten Tris-(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat sowie die Alkyl-Aryl-Derivate Bis-(2-chlorethyl)phenylphosphat und Bisphenyl-(2-chlorethyl)phosphat identifiziert werden. Die bei Wroclaw bzw. Brzeg Dolny in die Oder emittierten Substanzen sind in deren Mittellauf zum Teil bis zum Probenahmepunkt Frankfurt/Oder zu beobachten. Nach Einmündung von Nysa Luzycka und Warta ändert sich das Substanzspektrum in der Oder nur geringfügig, da diese beiden Nebenflüsse mit organischen Verbindungen relativ unbelastet sind. Im Unterlauf, im Stettiner Haff und der Pommerschen Bucht setzt sich der Konzentrationsrückgang aufgrund der zunehmenden Verdünnung fort. Punktuelle Emissionsquellen sind hier nicht festzustellen.

Aus der Gruppe der Pestizide sind die Herbizide Atrazin und Alachlor regelmäßig in der Oder nachweisbar. Die Herbizide Metolachlor, Terbutylazin und Ethofumesat sowie das Insektizid Diazinon sind in vereinzelt Proben präsent.

Die Strukturaufklärung der hier erstmalig identifizierten Verbindungen ist in einem gesonderten Abschnitt dargestellt. Es handelt sich um verschiedene Benzothiazol-derivate, den Galaxolide-Metaboliten Galaxolidon und 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on. Es wurden die massenspektrometrischen Eigenschaften diskutiert, der synthetische Zugang beschrieben sowie mögliche Quellen für das Auftreten dieser Substanzen in der Oder und gegebenenfalls in weiteren Oberflächengewässern aufgezeigt. Aufgrund seiner Bildung dürfte Galaxolidon in Flüssen besiedelter Einzugsgebiete ein omnipräsenter Wasserinhaltsstoff sein. 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on wurde auch in Proben aus Elbe und Lippe nachgewiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene chirale Umweltkontaminanten, die aufgrund ihrer starken Verbreitung in aquatischen Ökosystemen oder ihrer (öko-)toxikologischen Bedeutung eine Rolle spielen, hinsichtlich ihres Vorkommens und ihrer Enantiomerenverhältnisse untersucht. Es handelt sich dabei um die polycyclischen Moschusersatzstoffe Galaxolide (HHCB) und Tonalide (AHTN), chlorierte Bis(propyl)ether und  $\alpha$ -Hexachlorcyclohexan. Neben der Wasserphase von Elbe und Nordsee waren auch Anreicherungen in verschiedenen aquatischen

Organismen, Humangewebeproben und Muttermilch Gegenstand der Untersuchungen. Die Analysen dieser Proben wurden mittels Kapillargaschromatographie in Kombination mit hochauflösender Massenspektrometrie durchgeführt, wobei die Enantiomerentrennung an modifizierten Cyclodextrinphasen erfolgte.

Es konnte gezeigt werden, dass die Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide im Gewebe aquatischer Organismen enzymatischen Metabolisierungsprozessen unterliegen. Am deutlichsten zeigt sich dies in der Diskriminierung des (4*S*/7*S*)-HHCB in einer Karausche-Probe (*Carassius carassius*) auf ER-Werte von 0.1. Das zweite Enantiomerenpaar liegt ebenfalls nicht als Racemat vor; (4*S*/7*R*)-HHCB ist gegenüber (4*R*/7*S*)-HHCB um die Hälfte zurückgegangen. Auch Tonalide zeigt deutliche Verschiebungen im Enantiomerenverhältnis. Die metabolische Aktivität der verschiedenen Spezies ist unterschiedlich groß. Es lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Lipidgehalt des Gewebes und den Konzentrationen der polycyclischen Moschusersatzstoffe feststellen.

Auch in humanem Gewebe werden die Moschusersatzstoffe angereichert und metabolisiert. In den untersuchten Proben waren das (4*R*/7*R*)-HHCB-Stereoisomer und das Enantiomerenpaar (4*S*/7*R*)/(4*R*/7*S*)-HHCB im Vergleich zu (4*S*/7*S*)-HHCB deutlich unterrepräsentiert, wobei (4*R*/7*S*)-HHCB zum Teil das am stärksten verringerte Stereoisomer darstellt. Das Enantiomerenverhältnis des Tonalides weicht in allen untersuchten Proben signifikant vom racemischen Wert ab.

Im Fisch- und Humangewebe spielen sich offensichtlich unterschiedliche Prozesse ab. Während in den Fisch-Proben (4*S*/7*S*)-HHCB das am stärksten diskriminierte Stereoisomer ist, liegen in den Humanproben mit reduziertem (4*R*/7*R*)-HHCB-Gehalt genau gegensätzliche Verhältnisse vor. Auch das Enantiomerenpaar (4*S*/7*R*)-HHCB und (4*R*/7*S*)-HHCB wird in den Fisch-Proben augenscheinlich anders verstoffwechselt als in den Humanproben. Tonalide zeigt sowohl in den Biotapproben als auch den Humanproben eine Diskriminierung des zweiteluierenden Enantiomers.

Weiterhin wurden die Konzentrationsverläufe und Enantiomerenverhältnisse chlorierter Bis(propyl)ether, welche mit dem Abwasser einer tschechischen Epichlorhydrinanlage in die Elbe eingeleitet werden, im Längsprofil der Elbe, in der Nordsee und im Nordatlantik untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationen der Isomeren mit ein oder zwei *n*-Propylgruppen mit größerer Distanz zur Elbmündung stärker absinken als die der Isomeren mit zwei iso-Propyl-Einheiten, wodurch sich Verschiebungen der Isomerenverhältnisse ergeben. Dieser

Konzentrationsrückgang ist auf enantioselektive Metabolisierungen einzelner Stereoisomere zurückzuführen. In der Mehrzahl der untersuchten Proben ist die Konzentration von (+)-1,3,2',3'-BPE auf bis zu 60 % der des (-)-Enantiomers gesunken. Deutlichere Abweichungen vom racemischen Verhältnis zeigen sich für 2,3,2',3'-BPE. Das (-)-(S,S')-Enantiomer ist stark reduziert. Es werden ER-Werte bis zu 5.3 erreicht, d.h. (-)-(S,S')-2,3,2',3'-BPE ist auf etwa 20 % der Konzentration des (+)-(R,R')-Enantiomers zurückgegangen. Für die verzweigten Isomere 1,1'-BPE und 1,3,1'-BPE war eine enantioselektive Diskriminierung nicht nachzuweisen, 1,2'-BPE zeigt leichte Verschiebungen gegenüber dem racemischen Verhältnis.

Hexachlorcyclohexan (HCH) wurde in Nordseewasser enantioselektiv analysiert. Signifikante Abweichungen der Enantiomerenverhältnisse des  $\alpha$ -HCH vom Racemat konnten nicht festgestellt werden.

Darüber hinaus wurden im Rahmen der Untersuchung der Nordseeproben Tetrabutylzinn sowie die Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide quantitativ bestimmt. Tetrabutylzinn wurde an drei Stationen im Bereich der Elbmündung nachgewiesen. Die Moschusersatzstoffe traten in sämtlichen Proben des Untersuchungsgebietes auf, wobei sie in der Elbe bei Stade erwartungsgemäß am höchsten konzentriert waren. Entlang der dänischen Küste sanken die Werte, aber noch im Nordmeer wurden 60 pg/l Galaxolide detektiert. Die Konzentrationen des Tonalides bleiben in den meisten Proben um den Faktor 2-3 hinter denen des Galaxolides zurück, zeigen aber eine ähnliche Verteilung.