

**Effekt-gerichtete Analytik organischer Schadstoffe und
ihrer Transformationsprodukte in Trinkwassersystemen
von Megastädten, am Beispiel Karachi, Pakistan**

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
am Department Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Markus Scheurell

Universität Hamburg

2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2003 bis September 2009 unter der Betreuung von Prof. Dr. H. Hühnerfuss am Institut für Organische Chemie des Department Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Hühnerfuss

2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. W. Francke

Tag der Disputation: 01.03.2013

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1. Die Situation in den Entwicklungsländern	3
1.2. Effekt-gerichtete Analytik	5
1.2.1. Konzept der Effekt-gerichteten Analytik	6
1.2.2. Historischer Überblick und Stand der Forschung	9
1.2.3. Möglichkeiten und Grenzen Effekt-gerichteter Analytik	10
1.3. Zielsetzung	13
2. METHODENENTWICKLUNG	15
2.1. Probenahme	15
2.2. Extraktion	16
2.3. Fraktionierung mit HPLC	18
2.3.1. Fraktionierung des <i>n</i> -Hexan Extrakts mittels NP-HPLC	18
2.3.2. Fraktionierung des Methanol Extrakts mittels RP-HPLC	19
2.4. Derivatisierung des RP-HPLC Aliquots	20
2.5. Instrumentelle Analytik	21
2.6. Der Leuchtbakterientest	23
2.6.1. Biochemie des Leuchtbakterientests	24
2.6.2. Vorteile und Grenzen des Leuchtbakterientests	26
2.7. Methodenschema	29
2.8. Methodvalidierung und Qualitätssicherung	29
2.8.1. Auswahl der Standardsubstanzen	30
2.8.2. Normierungs- und Surrogatstandards	38
2.8.3. Wiederfindungsraten	40
2.8.4. Kriterien und Vorgehensweise bei der semi-quantitativen Abschätzung	46
2.8.5. Hintergrundbelastung	48
2.8.6. Qualitätssicherung im Leuchtbakterientest	48
3. ORGANISCHE XENOBIOTIKA IM TRINKWASSERSYSTEM VON KARACHI, PAKISTAN	50
3.1. Charakteristik des Untersuchungsgebietes	51
3.2. Pharmazeutika und Inhaltsstoffe von Körperpflegemitteln	58
3.2.1. PPCP in den Proben aus Karachi	61
3.2.2. PPCP im Trinkwasser von Karachi	80
3.2.3. PPCP in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi	82
3.2.4. PPCP-Transformationsprodukte	85
3.3. Pestizide	99
3.3.1. Pestizide in den Proben aus Karachi	101
3.3.2. Pestizide im Trinkwasser von Karachi	118
3.3.3. Pestizide in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi	120

3.4. Industriechemikalien	124
3.4.1. Industriechemikalien in den Proben aus Karachi	125
3.4.2. Industriechemikalien im Trinkwasser von Karachi	160
3.4.3. Industriechemikalien in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi	175
3.5. Desinfektionsnebenprodukte	188
3.5.1. Desinfektionsnebenprodukte im Trinkwasser von Karachi	190
4. BEWERTUNG DER ERGEBNISSE	200
4.1. Die Kontaminationssituation im Trinkwassersystem von Karachi	201
4.1.1. Die Situation im Stadtgebiet von Karachi	201
4.1.2. Die Oberflächengewässer außerhalb von Karachi	213
4.1.3. Das Trinkwasser von Karachi	220
4.1.4. Fazit	227
4.2. Methodische Aspekte der Effekt-gerichteten Analytik	231
4.2.1. Reduzierung der Komplexizität	232
4.2.2. Priorisierung der Einzelfractionen	233
4.2.3. Capacity building	245
4.2.4. Fazit	246
5. IDENTIFIZIERUNG NEUER KONTAMINANTEN MITTELS MASSENSPEKTROMETRIE	250
5.1. PPCP	252
5.2. Pestizide	268
5.3. Industriechemikalien	272
5.4. Desinfektionsnebenprodukte	289
6. ZUSAMMENFASSUNG	293
7. SUMMARY	296
8. EXPERIMENTELLER TEIL	299
8.1. Reinigung von Materialien und Geräten	299
8.2. Probenaufarbeitung	299
8.2.1. Probenahme	299
8.2.2. Probenvorbereitung	299
8.2.3. Vorbereitung der Kartuschen	300
8.2.4. Festphasenextraktion	300
8.2.5. Trocknung und Elution	301
8.3. Aufarbeitung der HPLC-Fractionen	301
8.4. Derivatisierung mit Methylchlormethanoat (MCM)	302
8.5. Instrumentelle Analytik	302
8.5.1. Verwendete Geräte	302
8.5.2. Trennsäulen und Methoden	303
8.5.3. Auswertung	305

8.6. Ökotoxikologische Methoden	306
8.6.1. Geräte und Materialien	306
8.6.2. Probenvorbereitung und Durchführung	306
8.6.3. Berechnung der prozentualen Hemmung	307
8.7. Verwendete Chemikalien	308
9. LITERATUR	319
10. ANHANG	352

Abkürzungsverzeichnis

BtMG	Betäubungsmittelgesetz
CA	Concentration Addition
CPI	Chlorphenylisocyanat
CV	Coefficient of Variation
2,4-D	2,4-Dichlorphenoxyethansäure
DBP	Disinfection By-Product
DBPP	Dibutylphenylphosphat
DCPI	Dichlorphenylisocyanat
DDD	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan
DDE	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen
DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan
DIN	Deutsches Institut für Normung
DPBP	Diphenylbutylphosphat
EC ₅₀	50 % Effect Concentration
EDA	Effect-Directed Analysis
EU	Europäische Union
FAO	Food and Agriculture Organization
FDA	Food and Drug Administration
FMN	Flavin Mononucleotid
GC	Gas Chromatography
GEMS	Global Environmental Monitoring System
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
GPC	Gelpermeation Chromatography
HAA	Halogenierte Ethansäure (Haloacetic Acid)
HAK	Halogeniertes Keton (Haloketone)
HAN	Halogeniertes Acetonitril (Haloacetonitrile)
HCH	Hexachlorcyclohexan
HPV	High Production Volume
IA	Independent Action
ISO	International Standards Organization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IWRM	Integrated Water Resource Management
JMP	Joint Monitoring Programme
KITE	Korangi Industrial and Trading Estate
KWSB	Karachi Water and Sewerage Board
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC	Liquid Chromatography
LC ₅₀	50% Lethal Concentration
LITE	Landhi Industrial and Trading Estate
LOD	Limit of Detection
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration

LOQ	Limit of Quantification
MCM	Methylchlormethanoat
MCPA	Methyl-chlorphenoxyethansäure
MDG	Millenium Development Goal
mgd	mega gallons daily
MS	Mass Spectrometry
NEQS	National Environmental Quality Standards
NGO	Non-Governmental Organization
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOM	Natural Organic Matter
NP-HPLC	Normal Phase High Performance Liquid Chromatography
NSAID	Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug
OPP	Orangi Pilot Project
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PARC	Pakistan Agricultural Research Council
PBO	Piperonyl Butoxid
PBT	Persistence, Bioaccumulation and Toxicity
PCB	Polychloriertes Biphenyl
PNEC	Predicted No Effect Concentration
POP	Persistent Organic Pollutant
PPCP	Pharmaceuticals and Personal Care Products
PRI	Pesticide Research Institute
PTFE	Polytetrafluorethylen
REACH	Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals
ROS	Reactive Oxygen Species
RP-HPLC	Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography
SAICM	Strategic Approach to International Chemicals Management
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorphenoxyethansäure
TBxP	Tris-[Butoxyethyl]phosphat
TCEP	Tris-[2-chlorethyl]phosphat
TCiPP	Tris-[2-chlor- <i>iso</i> -propyl]phosphat
TCnPP	Tris-[2-chlor- <i>n</i> -propyl]phosphat
TDCPP	Tris-[2,3-dichlor- <i>iso</i> -propyl]phosphat
THM	Trihalomethan
TiBP	Tri- <i>iso</i> -butylphosphat
TIE	Toxicity Identification Evaluation
TnBP	Tri- <i>n</i> -butylphosphat
TPP	Triphenylphosphat
TPPO	Triphenylphosphinoxid
TU	Toxic Unit
UBA	Umweltbundesamt
UN	United Nations
UNEP	United Nations Environment Programme

UNICEF	United Nations Children's Fund
UQN	Umweltqualitätsnorm
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultraviolett
VOC	Volatile Organic Chemical
WHO	World Health Organization
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
YES	Yeast Estrogen Screening

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Vergleich chemischer und biologischer Untersuchungsansätze	7
Abb. 2:	Schematische Darstellung des Effekt-gerichteten Analytikansatzes	8
Abb. 3:	Mechanismus der Derivatisierungsreaktion mit MCM, am Beispiel 4'-Hydroxy-diclofenac	21
Abb. 4:	Reaktionszyklus der Biolumineszenz in <i>Vibrio fischeri</i>	25
Abb. 5:	Schema einer Leuchtbakterienzelle	27
Abb. 6:	Schematische Übersicht über die entwickelte Effekt-gerichtete Analyse-methode	29
Abb. 7:	Strukturen der als Normierungsstandards verwendeten Verbindungen	39
Abb. 8:	Strukturen der als Surrogatstandards verwendeten Verbindungen	40
Abb. 9:	Probenahmestationen außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	52
Abb. 10:	Probenahmestationen innerhalb des Stadtgebietes von Karachi	55
Abb. 11:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Mefenaminsäure, Ibuprofen, Diclofenac und Naproxen in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	63
Abb. 12:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Fluorbiprofen, Ketoprofen, Carbamazepim und Propyphenazon in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	66
Abb. 13:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Triclosan, Phenacetin, Phenalgen, Propylparaben und Benzylparaben in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	69
Abb. 14:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Lidocain, Crotamiton und Ketamin in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	72
Abb. 15:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Methaqualon, Phenobarbitol, Glutethimid und Diazepam in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	75
Abb. 16:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Koffein und Nikotin in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	78
Abb. 17:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Ibuprofen, Fluorbiprofen, Mefenaminsäure, Naproxen, Propyphenazon und Carbamazepim in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	83
Abb. 18:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Koffein, Nikotin, Crotamiton, Bayrepelsäure und Propylparaben in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	84
Abb. 19:	Verhältnisse von Ibuprofen zu seinen Metaboliten in den Proben aus Karachi im Vergleich mit anderen Untersuchungen und der Exkretion beim Menschen	89
Abb. 20:	Verhältnisse von Naproxen zu seinem Metaboliten in den Proben aus Karachi im Vergleich mit anderen Untersuchungen und der Exkretion beim Menschen	90
Abb. 21:	Verhältnisse von Mefenaminsäure zu ihrem Metaboliten in den Proben aus Karachi im Vergleich mit der Exkretion beim Menschen	93
Abb. 22:	Verhältnisse von Diclofenac zu seinen Metaboliten in den Proben aus Karachi im Vergleich mit anderen Untersuchungen und der Exkretion beim Menschen	95
Abb. 23:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von MCPA, 2,4-D, Atrazin und Chlorpyrifos in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	102

Abb. 24:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von SWEP, Propoxur und Carbofuran in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	106
Abb. 25:	Enzymatischer Abbau der Pyrethroid-Pestizide Permethrin und Bifentrin durch Mikroorganismen im aquatischen Bereich	108
Abb. 26:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Permethrinsäure, Bifentrinsäure und Piperonyl-Butoxid in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	109
Abb. 27:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Endosulfan-Lacton, 2,6-Dichlor- und 4-Chlorphenylisocyanat in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	115
Abb. 28:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 2,6-Dichlorphenylisocyanat, Endosulfan-Lacton, Permethrinsäure und Atrazin in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	119
Abb. 29:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von SWEP, Endosulfan-Lacton, Permethrinsäure und Atrazin in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	121
Abb. 30:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Organophosphate und 1,3-Dibrompropan in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	126
Abb. 31:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1-Brom-3-iodpropan, 1,3-Diiodpropan, Surfynol sowie der Summe aller nachgewiesenen Chlorbenzole in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	133
Abb. 32:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Brombenzol, 1-Aminoanthrachinon sowie der Summe aller nachgewiesenen Chloraniline in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	138
Abb. 33:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Bromchlor- und Bromaniline sowie der Chlor- und Bromanisoole in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	142
Abb. 34:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1,4-Dibrombenzol und Hexachlorbutadien in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	145
Abb. 35:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Bisphenol A, 4-Chlor-3-methylphenol und 4-Chlor-3,5-dimethylphenol in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	147
Abb. 36:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Chlor- und Bromphenole, chlorierten Benzoessäuren und chlorierten Phenylethansäuren in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	151
Abb. 37:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 5-Chlor-, 6-Brom-5-chlor- und 5,6-Dibrombenzoxazolone in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	157
Abb. 38:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Brombenzol und 1,3-Dibrompropan in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	161
Abb. 39:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1-Brom-3-iodpropan, 1,3-Diiodpropan und der Summe der nachgewiesenen Organophosphatverbindungen in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	163
Abb. 40:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1,4-Dibrombenzol und der Summe aller nachgewiesenen Chlorbenzole sowie der halogenierten Aniline und Anisoole in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	166

Abb. 41:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren sowie von Bisphenol A und Surfynol in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	170
Abb. 42:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summen aller nachgewiesenen Chlorphenylethansäuren, Chlor- und Bromphenolen sowie von Hexachlorbutadien in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	173
Abb. 43:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Brombenzol und 1,3-Dibrompropan in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	176
Abb. 44:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1-Brom-3-iodpropan, 1,3-Diiodpropan sowie der Summe aller Chlorbenzole in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	178
Abb. 45:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1,4-Dibrombenzol, der Summe aller halogenierten Aniline und Anisole und Hexachlorbutadien in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	180
Abb. 46:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller Organophosphate und Chlorbenzoesäuren sowie von Surfynol in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	182
Abb. 47:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller Chlorphenole sowie von 2,4,6-Tribromphenol, Bisphenol A und 3,4,5-Trichlorphenylethansäure in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi	186
Abb. 48:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Bromoform, Bromchloriodmethan, Chlordiiodmethan und Dibromiodmethan in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	191
Abb. 49:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Iodoform, Bromdiiodmethan, Bromdichlormethan und Dibromchlormethan in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	194
Abb. 50:	Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Dibromchloracetonitril, Dichlornitromethan und Hexachlorcyclopentadien in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi	197
Abb. 51:	Darstellung der Gesamtkonzentrationen der in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi nachgewiesenen DBPs	199
Abb. 52:	Darstellung der Gesamtschadstoffkonzentrationen in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	202
Abb. 53:	Darstellung der Gesamtschadstoffkonzentrationen in den Proben außerhalb des Stadtgebiets von Karachi	214
Abb. 54:	Darstellung der Gesamtschadstoffkonzentrationen in den Trinkwasserproben aus Karachi	221
Abb. 55:	Darstellung eines repräsentativen Totalionenstromchromatogramms eines Festphaseneluats (a); Darstellung eines repräsentativen Totalionenstromchromatogramms einer HPLC-Fraktion (b)	233
Abb. 56:	Darstellung der Toxizitätsergebnisse von Probe 21 (oben) sowie der Totalionenstromchromatogramme der Fraktionen 1 (a) und 4 (b)	234
Abb. 57:	Darstellung der Toxizitätsergebnisse von Probe 16 (oben) sowie der Totalionenstromchromatogramme der Fraktionen 1 (a), 6 (b) und 3 (c)	238
Abb. 58:	Darstellung der Toxizitätsergebnisse von Probe 19 (oben) sowie der Totalionenstromchromatogramme der Fraktionen 1 (a) und 4 (b)	241
Abb. 59:	Darstellung der typischen Muster der Toxizitätsergebnisse der verschiedenen Probenarten: Abwasser (a), innerstädtisches Oberflächengewässer (b), Oberflächengewässer außerhalb von Karachi (c) und Trinkwasser (d)	242

Abb. 60:	Darstellung abweichender Muster der Toxizitätsergebnisse einer von außerhalb Karachis stammender Oberflächengewässerprobe (a) und einer Trinkwasserprobe (b)	244
Abb. 61:	Massenspektren von Fluorbiprofen als MCM-Derivat	253
Abb. 62:	Massenspektren von Methaqualon	254
Abb. 63:	Massenspektren von Glutethimid	255
Abb. 64:	Massenspektren von Phenobarbitol	256
Abb. 65:	Massenspektren von Lidocain	257
Abb. 66:	Massenspektren von Crotamiton	258
Abb. 67:	Massenspektren von 8-Chlorcarbazol-1-yl-ethansäure als MCM-Derivat	260
Abb. 68:	Massenspektren von 5-Hydroxy-diclofenac als MCM-Derivat	261
Abb. 69:	Massenspektren von 4'-Hydroxy-diclofenac als MCM-Derivat	262
Abb. 70:	Massenspektren von 4'-Hydroxy-diclofenac (a; Station 1) und von 3'-Hydroxy-diclofenac (b; Station 1) als MCM-Derivate. Vergleich der signifikanten Einzelionenströme zueinander und zum Totalionenstrom (c)	264
Abb. 71:	Massenspektren von 6-O-Desmethylnaproxen als MCM-Derivat	265
Abb. 72:	Massenspektren von 3-Hydroxy-mefenaminsäure	266
Abb. 73:	Massenspektren von Hydroxy-ibuprofen als MCM-Derivat	267
Abb. 74:	Massenspektren von Permethrinsäure als MCM-Derivat	269
Abb. 75:	Massenspektren von Bifentrinsäure als MCM-Derivat	270
Abb. 76:	Massenspektren von Endosulfan-lacton	271
Abb. 77:	Massenspektren von 5-Chlorbenzoxazol-2-on	272
Abb. 78:	Massenspektren von 6-Brom-5-chlorbenzoxazol-2-on	273
Abb. 79:	Massenspektren von 5,6-Dibrombenzoxazol-2-on	274
Abb. 80:	Massenspektren von 5-Bromindolin-2-on	275
Abb. 81:	Massenspektren von 6-Chlorquinazolin-2,4-dion	276
Abb. 82:	Massenspektren von N-Methylquinazolin-2,4-dion	277
Abb. 83:	Massenspektren von Diethyl-2,4,6-trimethylpyridin-3,5-dicarboxylat	278
Abb. 84:	Massenspektren von Diethyl-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarboxylat	279
Abb. 85:	Massenspektren von 1,3-Dibrompropan	280
Abb. 86:	Massenspektren von 1-Brom-3-iodpropan	281
Abb. 87:	Massenspektren von 1,3-Diiodpropan	283
Abb. 88:	Massenspektren von 4-Brom-2-chloranilin	284
Abb. 89:	Massenspektren von 2,6-Dibrom-4-chloranilin	285
Abb. 90:	Massenspektren von 4-Brom-2,6-dichloranilin	286
Abb. 91:	Massenspektren von 3-Brom-4-chloranisol	288
Abb. 92:	Massenspektren von Chlordiidmethan	289
Abb. 93:	Massenspektren von Bromdiiodmethan	290
Abb. 94:	Massenspektren von Iodoform	291

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht über die ausgewählten Pestizid-Standardverbindungen	32
Tabelle 2:	Übersicht über die ausgewählten Industriechemikalien-Standardverbindungen	35
Tabelle 3:	Übersicht über die ausgewählten PPCP-Standardverbindungen	37
Tabelle 4:	Ergebnisse der über die Gesamtmethode ermittelten Wiederfindungsraten	43
Tabelle 5:	Ergebnisse der ermittelten Wiederfindungsraten für den Arbeitsschritt der Volumenreduktion mit dem TurboVap-Evaporator	44
Tabelle 6:	Ergebnisse der ermittelten Wiederfindungsraten für den Arbeitsschritt der Rückextraktion	45
Tabelle 7:	Ergebnisse der ermittelten Wiederfindungsraten für den Arbeitsschritt der Volumenreduktion unter einem Stickstoffstrom	45
Tabelle 8:	Konzentrationen der nachgewiesenen PPCP in den Trinkwasserproben aus Karachi	80
Tabelle 9:	Konzentrationen von Ibuprofen und seinen Metaboliten in den Proben aus Karachi	87
Tabelle 10:	Konzentrationen von Naproxen und seinen Metaboliten in den Proben aus Karachi	91
Tabelle 11:	Konzentrationen von Mefenaminsäure und ihrem Metaboliten in den Proben aus Karachi	92
Tabelle 12:	Konzentrationen von Diclofenac, seinen Metaboliten und Photo-transformationsprodukten in den Proben aus Karachi	97
Tabelle 13:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Organophosphatverbindungen	127
Tabelle 14:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Chlorbenzole	135
Tabelle 15:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Chloraniline	140
Tabelle 16:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Bromchlor- und Bromaniline sowie der Chlor- und Bromanisoole	143
Tabelle 17:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Chlor- und Bromphenole	152
Tabelle 18:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren und Chlorphenylethansäuren	155
Tabelle 19:	Konzentrationen der halogenierten Indolinone und Quinazolindione sowie der Pyridin-Derivate in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	159
Tabelle 20:	Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen Organophosphate	164
Tabelle 21:	Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen Chlorbenzole	167
Tabelle 22:	Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen halogenierten Aniline	168
Tabelle 23:	Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen halogenierten Anisoole	169
Tabelle 24:	Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren	171

Tabelle 25:	Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen Chlorphenylethansäuren und der halogenierten Phenole	174
Tabelle 26:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen Chlorbenzole	179
Tabelle 27:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen halogenierten Aniline und Anisole	181
Tabelle 28:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen Organophosphate	183
Tabelle 29:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren	184
Tabelle 30:	Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen Chlorphenole	186
Tabelle 31:	Gesamtkonzentrationen der Schadstoffklassen in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi	203
Tabelle 32:	Gesamtkonzentrationen der Schadstoffklassen in den Proben außerhalb des Stadtgebiets von Karachi	215
Tabelle 33:	Gesamtkonzentrationen der Schadstoffklassen in den Trinkwasserproben aus Karachi	222
Tabelle 34	Gegenüberstellung der Toxizitätsergebnisse der Fraktionen des Methanol- und des <i>n</i> -Hexaneluats von Probe 21 und einiger in besonders hohen Konzentrationen nachgewiesener Schadstoffe	236
Tabelle 35	Gegenüberstellung der Toxizitätsergebnisse der Fraktionen des Methanoleluats von Probe 16 und 40 und einiger in besonders hohen Konzentrationen nachgewiesener Schadstoffe	239
Tabelle 36	Liste aller verwendeten Chemikalien, Standards und Referenzsubstanzen	308

1. Einleitung

Wasser ist die Grundlage allen Lebens auf der Erde, und damit stellt der Schutz dieser wichtigsten Ressource auch für zukünftige Generationen eine der größten Herausforderungen dar. Zugang zu Wasser adäquater Qualität ist nicht nur eine Grundvoraussetzung für die Gesundheit und die sozio-ökonomische Entwicklung der menschlichen Gesellschaft, sondern ein grundlegendes Menschenrecht^[1]. Trotzdem verfügen über eine Milliarde Menschen über keinen Zugang zu einer sicheren Trinkwasserversorgung oder adäquate sanitäre Einrichtungen. Dadurch sterben jedes Jahr mehr Menschen mittel- und unmittelbar als an bewaffneten Konflikten^[2]. Die Vereinten Nationen haben daher in ihren „Millennium Development Goals (MDGs)“ die Ermöglichung des Zugangs zu sicherem Wasser für alle Menschen, zumindest aber die Halbierung der Anzahl derjenigen ohne Zugang bis 2015, sowie die nachhaltige Nutzung der Wasserressourcen zu einem der grundlegenden Ziele erklärt^[3]. So wird auch erstmalig anerkannt, dass insbesondere die Lösung wasserbezogener Probleme, zu denen neben Trinken auch die Produktion von Nahrungsmitteln und die Körperhygiene zählen, eine Grundlage zur Inangriffnahme anderer in den MDGs formulierter, armutsbezogener Ziele schafft. Denn erst nach Befriedigung primärer, die Lebensgrundlage sichernder Bedürfnisse wird die Lösung nachgeschalteter Probleme (z.B. Bildungsdefizit, Geschlechtergleichstellung) möglich^[2]. Unter dem Begriff „nachhaltige Nutzung“ der Wasserressourcen wird auch der Schutz aquatischer Ökosysteme mit in den Vordergrund gestellt. Aquatische Ökosysteme sollen nicht länger als bloße Behältnisse zur Wasserlagerung betrachtet werden. Vielmehr wird die komplexe Struktur dieser Ökosysteme betont, deren Schutzbedürftigkeit als solche anerkannt wird, da ohne ein funktionierendes Ökosystem als Grundlage eine Versorgung mit Wasser nicht möglich ist. Dazu zählt der Erhalt wichtiger Funktionen, wie z.B. die Selbstreinigungskraft von Oberflächengewässern durch ein größtenteils noch unverstandenes Zusammenspiel einer intakten Flora und Fauna^[4].

Mit dem Anstieg und der sozio-ökonomischen Weiterentwicklung der Weltbevölkerung entsteht ein immer höherer Bedarf an Wasser. So steigt der Wasserverbrauch seit den 1990er Jahren mit doppelter Geschwindigkeit, gemessen am Bevölkerungsanstieg. Diese Entwicklung fordert eine immer höhere Zuteilung an Wasser für den Hausgebrauch, die Landwirtschaft und die Industrie. Daraus resultiert ein steigender ökologischer Druck auf die aquatische Umwelt^[5,6]. Besonders in dem sich entwickelnden Teil der Welt stellen Verschmutzungen mikrobiologischer oder chemischer Art ein immer größeres Problem dar^[1,7]. Es ist inzwischen erwiesen, dass außer in besonders trockenen Gebieten wie der Sahelzone die Wasserknappheit oder die viel diskutierte Wasserkrise keinesfalls quantitativer Natur ist, wie man vermuten könnte, sondern ausschließlich qualitativer Natur ist^[8,9]. Große Qualitätsprobleme entstehen durch den Eintrag kommunaler Abwässer, intensiver Nutzung von Düngern und Pestiziden in der Landwirtschaft sowie der Einleitung industrieller Abwässer, welche alle außerhalb der Industrienationen und einiger Schwellenländer ohne weitere Behandlung zurück in

die Oberflächengewässer geleitet werden. Bezug nehmend auf diese Erkenntnisse, wurden 2005 Leitlinien wie „Integratives Wasserressourcen Managements (IWRM)“ und „Wassereffizienzplanung“ als essentieller Bestandteil jeglicher nationaler oder regionaler Entwicklungsstrategien in die Liste der MDGs aufgenommen^[2,4,10,11].

Seit der Verabschiedung der Agenda 21 in Rio de Janeiro und dem Johannesburg Summit der Vereinten Nationen wurden viele Strategiepapiere und Ansätze zur Lösung wasserqualitätsbezogener Probleme unter dem Dach verschiedener UN-Teilorganisationen, wie der UNEP, der WHO und UNICEF verabschiedet. Die Implementierung dieser Pläne resultierte in einer Vielzahl von internationalen Abkommen, wie z.B. der Rotterdam Konvention^[12], dem Stockholmer Übereinkommen zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs)^[13] und dem Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM)^[14] als politische Rahmenstrukturen zur Erreichung der Ziele des „Johannesburg Plan of Implementation“. Im Hinblick auf die Probleme der Verschmutzung der aquatischen Umwelt und die Wichtigkeit integrativen Monitorings, also der kombinierten Untersuchung von Exposition (chemische Parameter) und Wirkung (ökotoxikologische Parameter) wurden eigene Institutionen gegründet und spezielle Programme installiert. Zu den wichtigsten gehören das „GEMS/Water Programm (Global Environmental Monitoring System)“ der UNEP, dem einzigen Programm innerhalb der UN, welches ausschließlich mit dem Monitoring und dem Assessment von anthropogenen Kontaminanten in der aquatischen Umwelt befasst ist^[5,15]. Weitere Programme unter Berücksichtigung zusätzlicher Wasserqualitätsparameter sind u.a. der „Water Safety Plan“ der WHO^[16], das „Joint Monitoring Programme (JMP)“ unter dem Dach von UNICEF und WHO^[1,7], sowie das „Integrative Water Ressource Management (IWRM)“ von UNWater^[11].

Alle diese Programme betonen, dass die Kontamination der aquatischen Umwelt mit anthropogenen Schadstoffen ein ernstzunehmendes Problem sei, welches weiterem, umfassenderem Monitorings bedarf. Als Zielsetzung der o.g. internationalen Abkommen und der Ergebnisse der internationalen Programme werden auf (Supra)nationaler Ebene deren Umsetzung in Gesetze, Richtlinien und Verordnungen als vordringlich angesehen. Am weitesten ist hier die EU, die mit der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und dem Programm zur Registrierung, Evaluierung und Authorisierung von Chemikalien (REACH) diesen Forderungen nachkommt^[4,16-21]. Das Novum dieser beiden Programme ist der geforderte integrative Ansatz, dass die Qualität von Wasser nicht wie bislang allein durch chemische Parameter beschrieben werden kann, sondern auch deren ökotoxikologische Auswirkungen in einer Bewertung mit berücksichtigt werden.

1.1. Die Situation in den Entwicklungsländern

Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und Anwendung einer integrativen Monitoringmethodik für den Trinkwasserkreislauf einer Megastadt in der sich entwickelnden Welt, am Beispiel Karachi, Pakistan. Für eine effiziente Planung ist es unerlässlich, soweit wie möglich über die spezifische Problematik der Wasserverschmutzung in asiatischen Megastädten im Allgemeinen und der in Karachi im speziellen informiert zu sein. Alle im vorigen Abschnitt erwähnten internationalen Programme und Institutionen weisen auf den dringenden Bedarf des Technologietransfers und des Kapazitätsaufbaus vor Ort hin. Gleichzeitig wird vor einem einfachen Transfer von den in den Industrienationen etablierten Analysemethoden gewarnt^[1,10,11,22]. Eine etwaige Implementierung der EU-WRRL in Entwicklungsländern wäre aus verschiedenen Gründen zum Scheitern verurteilt. Eine Betrachtung der vorliegenden Voraussetzungen lässt dies klar erkennen. Zum einen sind diese Methodiken an eine gut ausgebaute wissenschaftliche und behördliche Infrastruktur sowie an entsprechende Laborausstattung und etablierte qualitätsgesicherte Analysemethoden gebunden, die in diesen Ländern nicht existieren^[10,16]. Zum anderen liegt hier eine ganz andere Kontaminationssituation vor, so sind z.B. in der EU diffuse Einträge vieler verschiedener neuer Schadstoffe in geringen Konzentrationen mit vorwiegend (sub)chronischen toxischen Auswirkungen vorherrschend, während in den Entwicklungsländern die größte Gefahr von Punktquellen altbekannter Kontaminanten in hoher Konzentration mit akut toxischen Wirkungen ausgeht^[4,15,23].

Ein Grund ist die zunehmende Urbanisierung, 2007 lebte schon die Hälfte der Erdbevölkerung in Städten. Aufgrund zunehmender Landflucht besonders in den Entwicklungsländern wird der Anteil der Stadtbevölkerung bis 2030 auf über 65% anwachsen^[24,25]. In Pakistan leben zurzeit circa 34% der Bevölkerung in großen urbanen Zentren, das entspricht einer Zunahme von über 20% seit den 1990er Jahren^[7]. Die MDGs in Bezug auf Wasserversorgung und adäquater sanitärer Einrichtungen hat Pakistan laut allgemeiner Statistik bereits erreicht. Mehr als 90% der Bevölkerung hat Zugang zu einer sicheren Trinkwasserversorgung und mehr als 60% zu adäquaten sanitären Einrichtungen^[2,7]. Ein Blick hinter die allgemeine Statistik ergibt jedoch ein weniger positives Bild, so heißt Zugang zu sicherer Trinkwasserversorgung nur in 27% der Fälle, dass es sich um einen Hausanschluss handelt (Stadt: 49%; Land: 15%) von diesen erhalten nur etwa 10% einen 24-stündigen Service. 2 bis 3 Stunden täglich fließendes Wasser wird als Einhaltung des Standards angesehen, den Rest der Zeit muss die Versorgung aus unsicheren Quellen erfolgen^[2,7].

In Karachi lebt etwa die Hälfte der Bevölkerung in Slums, hier werden jedoch meist gar keine Daten direkt erhoben, sondern aus den anderen Stadtgebieten extrapoliert^[1,2,7,15]. Es wird vermutet, dass etwa 75% der Bevölkerung in diesen Gebieten über keinen sicheren Trinkwasserzugang verfügen^[5]. Das schnelle Wachstum in Megastädten hat schon lange die Einrichtung adäquater Infrastruktur sowohl in der Wasserversorgung als auch in anderen Bereichen überholt. Wenn Daten erhoben werden, so geschieht dies meist zum Zeitpunkt der Installation, die Anlagen werden jedoch in

den wenigsten Fällen gewartet oder ihr Zustand überwacht, da hierfür die behördliche Infrastruktur, aber auch der politische Wille fehlt^[1,2,4,26]. Die UNICEF betont in einem Bericht: „...viele existierende sichere Trinkwasserquellen in der sich entwickelnden Welt liefern keineswegs Wasser in adäquater Qualität“^[1]. Insbesondere wird hier die meist völlige Nichtbeachtung chemischer Kontamination zur Erstellung von Wasserqualitätsparametern als großes Problem erkannt. Es fehlt besonders an Kapazitäten personeller und finanzieller Natur, an Infrastruktur, sowie entsprechender Technologie zur Datenerhebung bezüglich der Kontaminationssituation von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser^[1,15,27].

In Pakistan sowie anderen Ländern der Region bestehen auch ganz andere Grundvoraussetzungen in Bezug auf die Kontamination der aquatischen Umwelt. Die hohe Bevölkerungsdichte, die wachsenden landwirtschaftlichen und industriellen Aktivitäten, z.B. die Verlagerung der chemischen und chemienahen Produktion in diese Region, sowie die Verstädterung und gesellschaftliche Weiterentwicklung, z.B. im Gesundheitswesen, führen zu einer stark wachsenden Verwendung von Chemikalien unterschiedlichster Art^[4,10,14,28,29]. Das tropische bzw. subtropische Klima begünstigt die Entstehung und Verbreitung verschiedener Seuchen, was einen erhöhten Pestizideinsatz erfordert, z.B. den massiven Einsatz von DDT gegen Malaria. Im Bereich des Monsuns führen hohe, konzentrierte Niederschlagsmengen und wiederkehrende Überschwemmungen zu einem größeren run-off von Feldern und Straßen. Die fast ausschließliche offene Verbrennung von kommunalen und Industrieabfällen führt zur Bildung sog. nicht-beabsichtigt produzierter Schadstoffe, die direkt oder über die Atmosphäre in die aquatische Umwelt eingetragen werden. Als weitere wichtige Quellen gelten beabsichtigte oder unbeabsichtigte Einleitungen vom kleinen Herstellungsbetrieb bis zur Großindustrie, die alle keinerlei Regulierung unterliegen. Die nicht adäquate Lagerung von Chemikalien, exzessive Pestizid- und Düngereinsatz in der Landwirtschaft sowie die wilde Ablagerung von Abfällen aller Art und Herkunft, besonders das Fehlen jeglicher Art von Abwasserreinigung oder Aufbereitung stellt eine große Gefahr für Mensch und Umwelt dar^[2,6,22,27]. Zu beachten ist, dass dies alles Vermutungen sind, da zur Herkunft von Schadstoffen in Pakistan keinerlei Untersuchungen durchgeführt wurden. Aufgrund dessen lässt sich auch das Bild der Kontaminationssituation nicht beweisen, dass es sich hauptsächlich um altbekannte Kontaminanten handelt, die in den Industrieländern durch Regulierung nicht mehr vorkommen^[4,27]. Ein weiterer wichtiger Einfluss der klimatischen Bedingungen ist die im Vergleich zu moderaten Klimazonen unterschiedliche Bioverfügbarkeit und Bioakkumulation, auch die Persistenz von Stoffen wird beeinflusst. Die Evaporation sowie die Phototransformation werden durch die größere Sonneneinstrahlung verändert, und auch die biotische Transformation kann durch die ortstypische Flora und Fauna zu anderen Produkten oder Produktverhältnissen führen^[27].

Pakistan hat zwar einige internationale Verträge, wie etwa die Rotterdam Konvention und das Stockholmer Übereinkommen zu POPs, unterzeichnet und besitzt offiziell ein Monitoringsystem für POPs und verwendete Pestizide^[27]. Sogar ein Environmental Impact Assessment Review ist für

Bauvorhaben und die Industrie seit dem Jahr 2000 vorgeschrieben, jedoch scheitern alle diese Vorhaben an der Korruption, der Nichtdurchführbarkeit aufgrund fehlender Kapazitäten oder der eindeutigen Prioritätensetzung für die rein ökonomische Entwicklung, wie eine Studie der Universität für Ingenieurwesen und Technologie in Lahore, Pakistan feststellt^[30]. Einige der vorhandenen Zahlen zeigen jedoch ein erschreckendes Bild der Situation, so sind 25% der stationär behandelten Patienten krank durch verunreinigtes Wasser, mit zunehmender Zahl begründet durch die chemische Kontamination^[31]. Es gibt jährlich etwa 10.000 akute Vergiftungen allein durch Pestizide. Eine Schätzung besagt, dass etwa 10% der Vögel Pakistans jedes Jahr durch akute Chemikalienvergiftungen sterben, z.B. durch Pestizide, aber auch durch Arzneimittel^[27,32]. In Karachi kommt es regelmäßig zu akuten Vergiftungen und dem Ausbruch von Seuchen mit vielen Todesfällen durch das Eindringen von Abwasser in das marode Trinkwasserleitungssystem oder ins Grundwasser^[2]. Pakistan benötigt dringend ein umfassendes Monitoring- und Überwachungssystem seines Trink-, Grund- und Oberflächenwassers zur Erhebung von Qualitätsdaten wie der Kontaminationssituation, um daraus die erforderlichen Maßnahmen abzuleiten. Wie von der WHO gefordert, muss es sich dabei um ein maßgeschneidertes Monitoringprogramm handeln, welches die speziellen Herausforderungen wie fehlenden Laborkapazitäten, fehlendem Know-how sowie fehlenden finanziellen Mitteln gerecht wird. Gleichzeitig muss ein robuster, ganzheitlich multidisziplinärer Ansatz verfolgt werden, der nicht nur die Expositionscharakteristik abbildet, sondern auch durch Aussagen zur Auswirkung politische Entscheidungsträger zum Handeln veranlasst.

1.2. Effekt-gerichtete Analytik

Im Allgemeinen bezeichnet der Begriff der Effekt-gerichteten Analytik die Kombination von biologischen und chemisch-physikalischen Analysemethoden, wobei sich der Einsatz der instrumentellen Analyseverfahren nach den Ergebnissen biologischer Testmethoden richtet. In diesem umfangreichen Gebiet existiert eine Vielzahl von, sich im Laufe der Zeit verändernden, Begrifflichkeiten, welche keine definitive Unterscheidung der verschiedenen Ansätze hinsichtlich ihrer Zielsetzung gewährleisten. In den folgenden Abschnitten soll das allgemeine Konzept der Effekt-gerichteten Analytik erläutert und soweit möglich ein chronologischer Überblick über die historische Entwicklung und den Stand der Forschung gegeben werden. Ferner soll unter Berücksichtigung der Möglichkeiten und Grenzen dieses integrativen Ansatzes, das passende Konzept für die spezifische Aufgabenstellung dieser Arbeit erstellt werden.

1.2.1. Konzept der Effekt-gerichteten Analytik

Zur Erfassung und Beurteilung von organischen Spurenstoffen in Umweltkompartimenten und Lebensmitteln gibt es im Wesentlichen zwei Herangehensweisen. Bei der biologischen Untersuchung werden die Wirkungen von Verunreinigungen auf das Testsystem erfasst. Bei diesen Testsystemen handelt es sich um Biomoleküle, Organismen unterschiedlicher Trophiestufen oder um Ökosysteme, die im Labor oder im Modellexperiment der zu untersuchenden Probe ausgesetzt werden und deren Wirkung auf sie ermittelt wird. Es existieren hunderte solcher Testsysteme mit den unterschiedlichsten Endpunkten, wie z.B. Antigen-Antikörper-Bindung, Enzymhemmung, DNA-Mutationen, Mortalitäts- sowie Reproduktionsraten^[33-35]. Gleich bleibt bei allen diesen Biotests, dass das Ergebnis eine Wirkung ist, aber in den meisten Fällen keine aussagekräftige Ursache-Wirkungs-Beziehung abgeleitet werden kann. Es kann in einem Laborexperiment zwar die Wirkung eines bestimmten Schadstoffes auf einen Organismus ermittelt werden, jedoch lässt sich dieses nicht auf die reale Situation in einem komplexen Ökosystem übertragen. Je realistischer der Versuchsansatz hinsichtlich der Anzahl der vorliegenden Schadstoffe und der betroffenen Organismen wird, desto schwieriger wird die Ermittlung der Kausalität der beobachteten Effekte. In der chemischen Analytik wird anhand vielzähliger chemischer, chemisch-physikalischer und biochemischer Untersuchungsmethoden der Schadstoff zunächst angereichert und von der Probenmatrix abgetrennt. Darauf folgen eine unterschiedliche Anzahl von Trennungs- (Fraktionierungs-) schritten, je nachdem, ob es sich um eine Targetmethode handelt, also ob ein oder mehrere vorher ausgewählte Stoffe nachgewiesen werden sollen oder ob die Probe auf das Vorkommen aller erfassbaren Stoffe hin untersucht werden soll (sog. Screening oder Non-Target-Verfahren). Danach erfolgt in jedem Fall die Detektion und Identifizierung der Substanzen mittels chemisch-physikalischer Wechselwirkungen mit einem geeigneten Detektorsystem, z.B. Massenspektrometrie, UV- oder NMR-Spektroskopie. Im Abschluss wird der Untersuchungsbefund mit Hilfe eines externen Standards verifiziert, und gegebenenfalls werden die nachgewiesenen Schadstoffe quantifiziert. In diesem Fall ist eine Aussage zu treffen, welcher Stoff in welcher Menge vorkommt, über dessen Auswirkungen lässt sich jedoch nichts sagen. Betrachtet man die Ergebnisse beider oben genannter Untersuchungsansätze, so fällt auf, dass diese komplementär sind (s. Abb. 1).

Bis zum heutigen Tag werden aber ausschließlich, im Besonderen in amtlichen Überwachungsverfahren, beide Untersuchungen parallel durchgeführt. Umweltkompartimente und Lebensmittel werden in Routineverfahren nur auf vorher festgelegte Schadstoffe (priority pollutants) hin untersucht, für die es verbindliche Grenzwerte gibt. Diese Grenzwerte wurden zuvor im Labor in Einzelstoffuntersuchungen ermittelt, indem der betreffende Stoff in standardisierten biologischen Testverfahren auf sein Gefährdungspotential hin untersucht wird. Dabei spielen vor allem die sog. PBT-Kriterien (Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität) eine Rolle. Hierbei werden jedoch viele wichtige Aspekte nicht erfasst, zuallererst werden alle nicht in die Routineverfahren integrierten

Schadstoffe übersehen. Im Zuge der Weiterentwicklung der chemischen Spurenanalytik werden zwar immer neue Schadstoffe entdeckt, um diese jedoch über gesetzliche Regelungen in die Routineverfahren aufzunehmen, werden o.g. Wirkungskriterien benötigt, die für die Mehrzahl der Stoffe nicht existieren. Zusätzlich werden Mischungseffekte (Synergismen, Antagonismen) der Schadstoffe untereinander sowie Effekte der sie umgebenden Matrix (Maskierung, Aktivierung) nicht berücksichtigt.

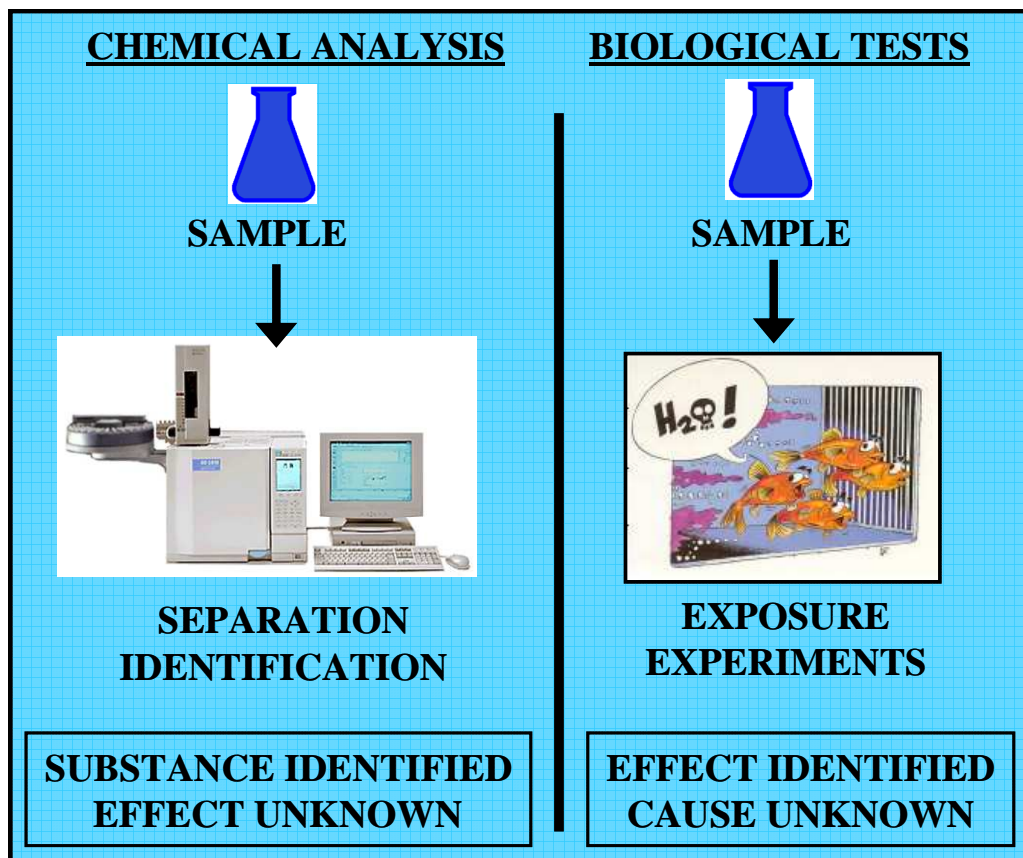


Abb. 1: Vergleich chemischer und biologischer Untersuchungsansätze

Zur Lösung dieser Nachteile wurde das Konzept der Effekt-gerichteten Analytik erdacht, welches im Prinzip beide zuvor erläuterten Herangehensweisen in einem ganzheitlichen Ansatz vereint. Wie in Abbildung 2 veranschaulicht, wird zuerst das Gefährdungspotential der zu untersuchenden Probe mit Hilfe eines oder mehrerer Biotests ermittelt. Zeigt die Probe einen Effekt, so erfolgt anschließend eine Fraktionierung mit chromatographischen Trennmethode. Dies geschieht in fast allen Fällen durch GPC (Gelpermeationschromatographie), NP- (Normalphasen-) oder RP-HPLC (Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigchromatographie). Die Fraktionierung des Probenextraktes dient der Reduzierung der Komplexität, welche die nachfolgende Identifizierung der Schadstoffe ungemein erschwert. Dieser Schritt ist Bestandteil auch herkömmlicher chemisch-analytischer Non-Target Verfahren. Im Effekt-gerichteten Ansatz werden jetzt aber zunächst Aliquote der resultierenden Fraktionen auf Effekte im begleitenden Biotestsystem hin untersucht. Diese

Ergebnisse leiten die nachfolgenden chemisch-analytischen Untersuchungen: Fraktionen, welche keine Effekte aufweisen, müssen nicht weiteren aufwendigen Analytikverfahren unterzogen werden. Die Fraktionen hingegen, die Effekte aufweisen, werden weiter fraktioniert, so dass im Idealfall der oder die Verursacher des Effektes als Einzelstoffe bzw. Stoffgruppen vorliegen. Im Abschluss erfolgt die Identifizierung des Verursachers, in den meisten Fällen mit Hilfe der GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) oder der LC-MS (Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie). Die Vorteile dieses kombinierten Ansatzes bestehen zum einen in der Zeit- und Kostenersparnis dadurch, dass nur relevante Fraktionen analysiert werden müssen, zum anderen ist hier eine viel bessere Vergleichbarkeit chemischer und biologischer Ergebnisse gegeben, da beide Untersuchungen an ein und derselben Probe bzw. Fraktion erfolgen. Hervorzuheben ist auch die ungleich höhere Realitätsnähe, da die biologischen Untersuchungen nicht im Nachhinein im Labor erfolgen, sondern direkt an der Probe, womit z.B. auch dem Aspekt der Bioverfügbarkeit Rechnung getragen wird. Im Besonderen ist jedoch von Vorteil, dass keine der oben erwähnten äußerst relevanten Mischungseffekte übersehen werden, die in nachgelagerten Einzelstoffuntersuchungen nicht erfasst werden können. Auch können die Ergebnisse der biologischen Tests auf Verursacher hinweisen, denen in reinen chemisch-analytischen Screenings keine Bedeutung zugemessen wird. Im Gegensatz hierzu finden beispielsweise bei der Ermittlung des Risikoquotienten in der EU-Chemikalienbewertung immer noch Vergleiche parallel durchgeführt, getrennter Laboruntersuchungen statt, obwohl die Gesetzgebung durch die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und das neue Chemikaliengesetz (REACH) eindeutig kombinierte Ansätze aus oben aufgeführten Gründen vorschreiben.

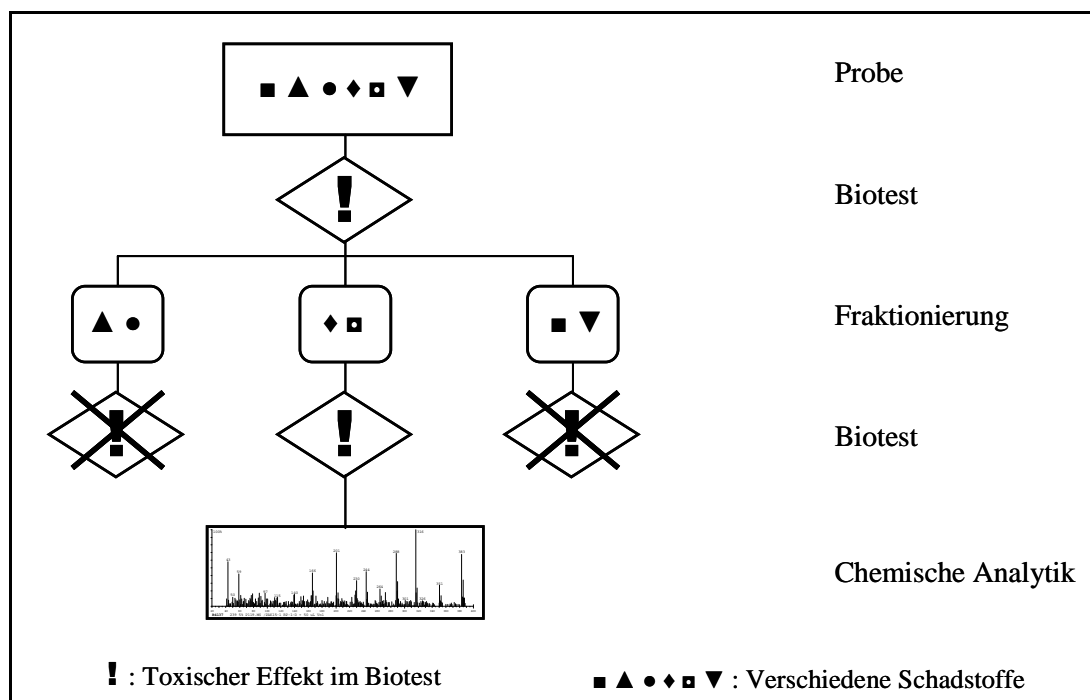


Abb. 2: Schematische Darstellung des Effekt-gerichteten Analytikansatzes

1.2.2. Historischer Überblick und Stand der Forschung

Aufgekommen ist das Konzept unter dem Namen Biotestgeleitete Analytik (bioassay-directed analysis) bereits in den 1980er Jahren. Der erste Übersichtsartikel wurde 1986 von Schuetzle *et al.* publiziert^[36]. Größere Akzeptanz fand diese ganzheitliche Herangehensweise einige Jahre später unter der Bezeichnung TIE (Toxicity Identification Evaluation) mit der Veröffentlichung eines detaillierten Protokolls zur Identifizierung toxikologisch wichtiger Inhaltsstoffe in Abwasserproben durch die US-EPA (United States Environmental Protection Agency)^[37-39]. In den letzten 20 Jahren ist eine Vielzahl an Studien nach dem Prinzip der Kombination chemisch-analytischer und biologischer Untersuchungsmethoden erschienen. Dabei wurden verschiedene Begrifflichkeiten geprägt: Biotestgeleitete/gerichtete Analytik (bioassay-guided/directed analysis), TIE, Effekt-gerichtete/basierte Analytik (effect-directed/based analysis), sowie wirkungsbezogene Analytik, um nur die gebräuchlichsten zu nennen. Es existiert jedoch keine eindeutige Definition, so dass vom benutzten Namen nicht auf eine bestimmte Variation des Grundprinzips geschlossen werden kann. Einen Überblick über die existierende Vielfalt der erschienenen Studien bieten einige allgemeine Übersichtsartikel^[35,40-43].

Im weiteren Verlauf soll jedoch nur die Effekt-gerichtete Analytik organischer Schadstoffe in Umweltproben behandelt werden. Die Studien erstrecken sich über alle Umweltkompartimente und lassen sich in 4 Hauptgruppen gliedern: Grund- und Oberflächenwasser (Flüsse, Seen und Ästuaren)^[44-57], Abwasser^[58-68], Böden, Klärschlamm und Sedimente (inkl. Porenwasser)^[69-82] sowie Luftproben (bzw. Schwebstoffe)^[83-88]. Seit einigen Jahren wird auch die Anwendung in der amtlichen Lebensmittelüberwachung diskutiert, in diesem Bereich sind jedoch kaum Anwendungen veröffentlicht^[89-92]. Während der letzten 20 Jahre hat sich die Effekt-gerichtete Analytik rasant und viel versprechend weiterentwickelt. Die Vielzahl der Anwendungen zeigt, dass wertvolle Informationen gewonnen werden können. Viele Überwachungsbehörden sowie mit Wasserqualitätskriterien befasste, internationale Organisationen schreiben kombinierte Ansätze inzwischen vor, da dies der einzige Weg ist, biologische Befunde chemisch zu charakterisieren oder chemische Befunde auf ihre biologische Wirksamkeit hin zu beurteilen^[35,93,94]. Eindeutig wird dies in der Agenda 21 der Vereinten Nationen gefordert, in Kapitel 18 Abschnitt 43 heißt es: „Monitoring and Assessment of complex aquatic systems often require multidisciplinary studies...“^[95]. Dies ist in Kanada, den USA und in einigen Ländern der EU der Fall, besonders hier wird sich der Einsatz durch Implementation der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und in Kraft treten des neuen EU-Chemikaliengesetzes (REACH) in den nächsten Jahren noch deutlich vermehren^[63,96-98]. Eine besondere Herausforderung bietet noch immer die organische Spurenanalytik, die durch die Vielzahl und Ähnlichkeit der Kontaminanten größere Ansprüche an die Identifizierung oder die Bestätigung einer Wirkung stellt, als dies bei anorganischen Salzen, Metallen oder mikrobiellen Verunreinigungen der Fall ist^[40,71].

1.2.3. Möglichkeiten und Grenzen Effekt-gerichteter Analytik

Die Erfolge der Effekt-gerichteten Analytik werden je nach Übersichtsartikel unterschiedlich bewertet. Ein Grund hierfür sind die verschiedenen Erwartungen an die Ergebnisse. Im Idealfall reduzieren die Fraktionierungsschritte die Komplexität der Probe bis auf einzelne Komponenten in den Fraktionen, denen dann eindeutig eine Kausalbeziehung zum beobachteten Effekt zugeordnet werden kann (cause-effect relationship). Dieser hohe Anspruch wird meistens als Bewertungsgrundlage gewählt und führt somit zu dem Ergebnis, dass einige Studien erfolgreich waren, der überwiegende Teil jedoch fehlschlug. Hierfür werden als Hauptgründe angeführt, dass entweder nicht genügend fraktioniert wurde oder die falschen Biotests verwendet wurden^[40-42,61,71,99]. Schaut man sich die Ergebnisse der in den Übersichtsartikeln als Erfolge bezeichneten Effekt-gerichteten Analytikstudien an, so fällt auf, dass auch hier meistens keine eindeutigen Kausalbeziehungen zwischen Stoffen und beobachteten Effekten etabliert werden konnten. Dort wo einzelnen Stoffen (z.B. Diazinon in Wasser)^[50] oder Stoffgruppen (z.B. PAHs in Sedimenten)^[69] ein Großteil der Wirkung zugeschrieben werden konnte, handelte es sich um Proben aus unmittelbarer Nähe von Punktquellen (sog. pre-identified hotspots). Dort lagen nur wenige bestimmte Chemikalien in besonders hohen Konzentrationen vor, oder der Biotest war so spezifisch gewählt, dass für die Wirkung von vornherein nur wenige bestimmte Kontaminanten in Frage kamen^[40,42,43,61].

Bei den sogenannten fehlgeschlagenen Studien konnte oft keine eindeutige Korrelation festgestellt werden, meistens scheiterten sie jedoch am letzten Schritt, der Bestätigung der Kausalbeziehung. Dieser Beweis, dass der identifizierte Stoff auch für die beobachtete Wirkung verantwortlich ist, stellt die größte Hürde in der Anwendung der Effekt-gerichteten Analytik nach den oben genannten Idealkriterien dar. Hierfür wird, wenn möglich, der identifizierte Kontaminant selektiv aus der Probe entfernt oder in höheren Konzentrationen zudosiert. Da dies aber bei der Vielzahl organischer Substanzen fast nie möglich ist, werden zum Vergleich Toxizitätsdaten aus der Literatur hinzugezogen. Diese Daten sind jedoch sehr lückenhaft, und so muss in den meisten Fällen anhand von Mischungstoxizitätskonzepten, wie Konzentrationsadditivität (CA), dem Konzept der unabhängigen Wirkung (IA) oder auf andere Weise, wie z.B. dem Ansetzen einer synthetischen Probe, der observierte Effekt verifiziert werden. Hier leidet aber die Vergleichbarkeit, da wieder mit Einzelstofftest-Toxizitätsdaten gearbeitet wird, bzw. es gestaltet sich die Anwendung o.g. Modelle sehr schwierig, da hierfür Kriterien wie etwa der genaue Wirkmechanismus des Kontaminanten bekannt sein muss und die Anwendbarkeit mit steigender Anzahl an Substanzen abnimmt^[40,41,71].

Die Schwierigkeit bei besonders spezifischen Biotests besteht oft noch darin, dass hier zusätzlich mit Toxizitätsequivalenten in der Messung gearbeitet wird, welche sich noch schlechter in die Modelle einfügen lassen (z.B. Estradioläquivalente im YES-Assay). Oft lassen sich Proben- und Fraktionstoxizität nicht in Einklang bringen da verschiedene Stoffe mit einem oder mehreren unterschiedlichen Wirkmechanismen verschieden große Beiträge zur Gesamtoxizität leisten. Auch

können synergistische oder antagonistische Effekte durch die Fraktionierung aufgehoben werden, und die Bioverfügbarkeit wird außer Acht gelassen. Zur Bestätigung wird in den meisten Fällen mit Toxic Units (TUs), im Sinne des Concentration Addition-(CA)-Konzepts gerechnet. Dieses Konzept setzt jedoch absolut gleiche Wirkmechanismen voraus, obwohl nicht generell von einer Additivität toxischer Effekte ausgegangen werden kann^[40,97].

Sicher sind auch für die Effekt-gerichtete Analytik Einschränkungen zu erwähnen. So sind die Methoden sehr arbeitsaufwendig und können je nach Wahl der Module auch kostenintensiv sein. Die Identifizierung der Schadstoffe hängt von ihrer Detektierbarkeit im verwendeten Analyseverfahren ab. So sind viele Substanzen nicht GC-gängig, und in der LC-MS-Anwendung fehlen Spektrenbibliotheken zum Vergleich. Oft fehlen benötigte Toxizitäts- oder andere Stoffdaten, oder die Referenzsubstanz muss synthetisiert werden. Es sind hohe Verluste möglich, besonders bei flüchtigen organischen Verbindungen durch die Vielzahl an Arbeitsschritten, die immer wieder mit Einengen oder Lösungsmittelwechsel verbunden sind. Auch wird die Bandbreite der erfassbaren Verbindungen auf der einen Seite durch den Extraktionsschritt eingeschränkt, auf der anderen Seite durch die Wahl der Biotests^[40-42,61,71]. Es besteht zwar Konsens, dass eine Biotestbatterie mit möglichst allen unterschiedlichen Effekten verwendet werden sollte, jedoch ist dies meist nicht der Fall, da man stets nur einen kleinen Teil möglicher Wirkungen abdecken kann, und je mehr Tests verwendet werden, umso höhere Probenvolumina vonnöten sind. Außerdem dauern viele Tests mehrere Tage, und bei einer Vielzahl unterschiedlichster toxischer Endpunkte am Ende ein Ergebnis als Entscheidungskriterium zu formulieren, ist fast unmöglich, so dass die meisten Studien mit ein bis drei Biotests durchgeführt werden^[35]. Die Probenvolumina stellen ein generelles Problem dar, so müssen für ein bis zwei Fraktionierungsschritte und mehrere Biotests schnell 20-50 L-Wasserproben genommen werden, damit am Ende im Identifizierungsschritt noch genug Substanz zur Quantifizierung vorhanden ist, welche auch Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Bestätigung von Kausalitäten ist. So kann eine Schlussfolgerung hieraus sein, dass die Anwendung von Effekt-gerichteter Analytik nur eingeschränkt möglich sei, z.B. im Falle sog. „pre-identified hotspots“ in der Nähe von bekannten Punkteinleitern und nicht für die Routineüberwachung oder für Screening-Verfahren^[41,42,99].

Ein derartiger Schluss lässt jedoch alle Möglichkeiten und Vorteile der Effekt-gerichteten Analytik außer Acht, nur um einem Idealziel gerecht zu werden. Vielmehr sollte man sich auf das grundlegende Konzept des kombinierten Ansatzes besinnen, nach dem biologische und chemische Untersuchungen parallel an Hand einer Probe durchgeführt werden. So können Substanzen oder Proben auf ihre biologische Wirksamkeit hin klassifiziert werden, dies unterstützt die geforderte Priorisierung von Substanzen nach ihrer ökotoxikologischen Relevanz^[35,100]. In Screening-Verfahren gibt das Ergebnis des Biotests zusätzliche Hinweise auf die Relevanz einer bestimmten Fraktion, also eine Entscheidungshilfe, wo bei einer Vielzahl von zu identifizierenden Stoffen in einer Non-Target-Analyse Prioritäten gesetzt werden müssen. Zusätzlich ergeben sich auch bei sehr komplexen Proben

möglicherweise Hinweise auf eventuelle Verursacher. All dies sind Ergebnisse, die im Unterschied zur rein chemischen Analytik schon erste Abschätzungen des Gefährdungspotentials zulassen und somit im Einklang mit den Erfordernissen an kombinierte Ansätze stehen^[35,40,56]. Das wichtigste Ergebnis der Effekt-gerichteten Analytik ist der Beweis der Vermutung, dass sich die Toxizität von Umweltproben nicht allein durch das Vorhandensein sog. priority pollutants erklären lässt, sondern zum größten Teil auf nicht in den Routineverfahren überwachten Kontaminanten beruht^[42,97]. Dies ist ein wichtiges Ergebnis in der Bewertung und Überwachung von Umweltschadstoffen, gemessen an den Idealkriterien jedoch kein Anzeichen einer erfolgreichen Studie.

Die Bewertung der Effekt-gerichteten Analytik hängt also hauptsächlich von den zuvor gewählten Ergebniskriterien ab. Dies lässt sich auch in dieser Studie zeigen. So wird der Effekt-gerichteten Analytik in einigen Bewertungen die Fähigkeit abgesprochen, als Screening-Verfahren im Allgemeinen, im Besonderen aber im Falle von Oberflächengewässern tauglich zu sein. Da hier meist viele Kontaminanten in moderaten bis zu sehr niedrigen Konzentrationen vorliegen, die Proben auch nach mehreren Fraktionierungsschritten immer noch sehr komplex sind, also zu viele Mischungseinflüsse eine eindeutige Zuordnung des Effekts unmöglich machen. Auch wird der am meisten verwendete Biotest, der Leuchtbakterientest mit *Vibrio fischeri*, kritisiert da hier zum Großteil unspezifische Wirkungen, die sog. Primärtoxizität, detektiert werden^[41,42]. Diese Primärtoxizität, z.B. die Basislinientoxizität (narcosis) gibt die Wechselwirkung zwischen Schadstoff und Biomolekül am Wirkort wieder. So lagern sich lipophile Substanzen an oder in die Zellmembran und stören so Struktur und Funktion, die Symptome sind narkoseähnlich bis zum Exitus. Diese Primärtoxizität reicht jedoch zur Abschätzung des Gefährdungspotentials, denn Stoffe, die aufgrund ihrer intrinsischen Stoffeigenschaften einer toxischen Wirkung verdächtig sind, können so identifiziert werden, bevor sich die Schädigung auf höherer biologischer Ebene zeigt (spezifischer Effekt). Dies steht im Einklang mit dem Vorsorgeprinzip.

Zu beachten ist auch, dass bei über 60% aller Industriechemikalien diese Primärtoxizität die einzige ist, die diese Stoffe aufweisen. Die Erfassung eines solchen Summenparameters, der oft vereinfacht aquatische Toxizität genannt wird, scheint genau der Vorteil eines moderat selektiven Biotests besonders beim Screening-Einsatz zu sein, wie auch andere Studien nahe legen^[61,100]. Hinzuweisen ist hier auch darauf, dass in der WRRL explizit nach allgemeinen Parametern, wie z.B. der aquatischen Toxizität, verlangt wird, da zur notwendigen Einschätzung des guten ökologischen Zustands noch kaum Parameter existieren^[17]. Denn so müsste bei dem in dieser Studie vorgesehenen Einsatz, einer ersten Bestandsaufnahme mit Risikoabschätzung eines Trinkwassersystems, auf den Einsatz von Effekt-gerichteter Analytik verzichtet werden, da wahrscheinlich keine spezifischen Effekte auf Einzelstoffe zurückgeführt werden können. Die Alternative wäre aber ein getrennter biologischer und chemischer Ansatz, der viel weniger aussagekräftig ist und damit nicht nur dem international geforderten Konzept des integrativen, multidisziplinären Ansatzes widerspricht (s. Abschnitt 1 und 1.1), sondern auch nur, um einem hochgesteckten Idealziel gerecht zu werden, die

Erkenntnis wichtiger Ergebnisse verhindert. Offensichtlich ist jedoch, dass in einem kombinierten Ansatz, wie der Effekt-gerichteten Analytik, mehr Erkenntnis gewonnen wird als in getrennten Untersuchungen und so eher die Erfolgskriterien der Aufgabenstellung angepasst werden müssen. Diese Arbeit soll auch zeigen, dass besonders im Falle eines Monitorings in der sich entwickelnden Welt der Effekt-gerichtete Ansatz nicht nur anwendbar ist, sondern auch eine größere Erkenntnis schafft als ein rein chemisch-analytischer Screening-Ansatz.

1.3. Zielsetzung

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren die Entwicklung einer Effekt-gerichteten Analytikmethode zur Untersuchung von Wasserproben aus den unterschiedlichen Abschnitten eines Trinkwassersystems (Oberflächenwasser, Trinkwasser, Abwasser). Insbesondere sollte diese Methode in einem Trinkwassersystem einer Megastadt in dem sich entwickelnden Teil der Welt angewendet werden. In diesem Fall wurde Karachi in Pakistan gewählt, wo eine erste Bestandsaufnahme (Non-Target-Screening) der vorliegenden Kontaminationssituation und ihrem ökotoxikologischen Gefährdungspotential erfolgen sollte. Des Weiteren sollte im Rahmen einer Kooperation mit der Universität Karachi umweltanalytisches und ökotoxikologisches Know-how weitergegeben werden, um dort entsprechende Kapazitäten zur Überwachung der Trinkwasserqualität zu schaffen.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 2) standen folgende Herausforderungen an die zu entwickelnde Methode im Mittelpunkt: Erstens waren unterschiedliche Wasserproben zu untersuchen, deshalb musste die Methode sowohl für hoch belastete unbehandelte Abwässer, mittel bis hoch belastete Oberflächengewässer als auch für geringer belastete Trinkwasserproben eine ausreichende Empfindlichkeit aufweisen. Im Vergleich mit Proben aus den Industrieländern musste mit einer höheren Belastung gerechnet werden, sowohl im Hinblick auf die Vielfalt als auch auf die Konzentration der vorkommenden Schadstoffe. So sollte die Priorität des Effekt-gerichteten Ansatzes nicht auf die Etablierung von direkten Ursache-Wirkungsbeziehungen gelegt werden, sondern durch die Wahl des Biotests eher summarische Parameter wie z.B. die aquatische Toxizität erfasst werden. Damit sollte zum einen gewährleistet werden, dass die ökotoxikologischen Ergebnisse der Methode als eine Art „Environmental Early Warning System“ fungieren, das auch über diese Arbeit hinaus in einem dann in Pakistan etablierten Monitoringprogramm auf besondere Belastungssituationen schnell aufmerksam machen kann. Zum anderen sollten die Ergebnisse des Biotests das chemisch-analytische Non-Target-Screening steuern, so dass in der Vielfalt der Kontaminationssituation eine relevanzbezogene Prioritätensetzung in der Identifizierung bekannter und unbekannter Schadstoffe erfolgen konnte.

Des Weiteren musste darauf geachtet werden, dass sich die Wahl der verwendeten chemisch-analytischen und ökotoxikologischen Methoden für einen Technologietransfer eignet. Das heißt, sie

dürfen keine unerfüllbaren Ansprüche an die finanziellen und personellen Kapazitäten am Zielort stellen. Im Hinblick auf den Know-how-Transfer muss darauf geachtet werden dass die Methoden vor Ort vom dortigen wissenschaftlichen Personal, ohne fachspezifische Vorkenntnisse, schnell und umfassend aufgegriffen und angewendet werden können.

Im Mittelpunkt des zweiten Teils dieser Arbeit, also der Anwendung der entwickelten Methode in Karachi (Kapitel 3), standen folgende Schwerpunkte: Es sollte eine Bestandsaufnahme der Belastungssituation mit organisch-chemischen Schadstoffen erstellt werden, die über ein herkömmliches Ergebnis eines Non-Target-Screenings, nämlich der Erstellung bloßer Listen vorkommender Schadstoffe, hinausgeht. Es sollten bestimmte Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen hervorgehoben werden, deren Relevanz sich entweder aus den Ergebnissen der chemisch-analytischen Untersuchungen (Häufigkeit des Vorkommens, Konzentration) oder denen der ökotoxikologischen Methoden (akut toxisches Gefährdungspotential) ergab. Natürlich stellen viele anthropogene Kontaminanten ein Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt dar, jedoch bedingt die Schaffung von Handlungsanweisungen eine Prioritätensetzung. Es sollte gezeigt werden, dass dies mit einem Effekt-gerichteten Ansatz möglich ist (Kapitel 4).

Ein weiterer Schwerpunkt bestand in der Strukturaufklärung bisher unbekannter Schadstoffe, wobei ein besonderes Gewicht auf Transformationsprodukte gelegt werden sollte, die auf biotischem oder abiotischem Wege aus bekannten oder unbekanntem Mutterverbindungen entstanden sein mögen. Hierbei sollte ein gängiges Vorurteil gegen den Effekt-gerichteten Ansatz entkräftet werden, nämlich dass durch die Vielzahl an Arbeitsschritten und der Aliquotbildung nicht mehr genug Substanz verbleibt, um eine Non-Target-Untersuchung bzw. Strukturaufklärung neuer Schadstoffe zu ermöglichen (Kapitel 5).

Auf Wunsch des Kooperationspartners soll im Zuge dieser Arbeit wissenschaftliches Personal in der Umweltanalytik und den verwendeten Methoden geschult werden. Zusammen mit den Ergebnissen der vorliegenden Studie soll so durch Know-how-Transfer und dem Aufzeigen primärer Gefährdungspotentiale im Trinkwassersystem ein eigenes Monitoringprogramm inklusive der benötigten Kapazitäten etabliert werden.

2. Methodenentwicklung

In diesem Kapitel wird die Entwicklung der Effekt-gerichteten Analytikmethode im Hinblick auf die speziellen Anforderungen an ihre spätere Verwendung beschrieben. Dabei werden die Kenndaten und Parameter der verwendeten Geräte, Hilfsmittel und Arbeitsschritte nur insoweit aufgeführt, dass sie zum Verständnis reichen. Eine genauere Beschreibung erfolgt im Experimentellen Teil (Kapitel 8). In Abschnitt 2.7. findet sich ein Übersichtsdiagramm der entwickelten Methode.

2.1. Probenahme

Die Wasserproben wurden auf zwei mehrwöchigen Probenahmefahrten in Karachi, Pakistan, im Dezember 2006 und im April 2007 genommen. Das optimale Probenvolumen wurde im Vorwege aus der mutmaßlichen Konzentration der Analyten und der Empfindlichkeit des verwendeten Detektionssystems abgeleitet. Dabei muss beachtet werden, dass mit steigendem Probenvolumen der Arbeitsaufwand sowie die Dimensionierung der Hilfsmittel größer wird. Ein wichtiger limitierender Faktor ist der Matrixgehalt der Probe, ab einer bestimmten Probenmenge hängt das Signalrauschen nur noch von diesem und nicht mehr von den Instrumenten ab, so dass mit steigendem Probenvolumen kein besseres Signal-Rausch Verhältnis erzielt werden kann. Da es keinerlei Voruntersuchungen im beprobten Trinkwassersystem von Karachi gab, konnten die optimalen Probenvolumina nur aus der Erfahrung mit Beprobungen des Hamburger Trinkwassersystems unter Beachtung der zu erwartenden höheren Kontamination vorhergesagt werden. Das Probenvolumen wurde je nach erwartetem Kontaminationsgrad der entsprechenden Probenahmestelle angepasst. Im Falle von Trinkwasser wurden 10 L, bei Oberflächenwasser 2,5 bis 5 L und bei Abwasserproben 2,5 L genommen.

Zur Probenahme wurde ein in der Arbeitsgruppe von J. Kuhlmann entwickelter Probenschöpfer benutzt^[101]. Dieser ermöglicht es, das Probengefäß verschlossen in den Wasserkörper einzubringen, so dass dieses erst in der gewünschten Tiefe durch Öffnen mit Wasser befüllt wird. Damit wird einem wichtigen Aspekt der Wasserprobennahme Rechnung getragen, nämlich dass keine Anteile des Oberflächenfilms in die Probe geraten. Die Wasserproben wurden in 2,5 L-Braunglasflaschen genommen, welche vorher nur hochreine Lösungsmittel enthielten und zuvor, wie in Kapitel 8 beschrieben, gereinigt wurden. Nach der Probenahme wurden die Proben so schnell wie möglich ins Labor gebracht und in der Dunkelheit bei 4 °C bis zur 1-2 Tage später erfolgenden Extraktion aufbewahrt. Die genaue Zeit und der exakte Ort der Probenahme sowie einige Parameter (Temperatur, Tiefe, Wetterbedingungen und Besonderheiten) wurden in entsprechenden Probenahmeprotokollen vermerkt. Zur Überprüfung der kontaminationsfreien Probenahme wurden entsprechende Feld-Blindwerte (field blanks) ermittelt (s. Abschnitt 2.8.5.).

2.2. Extraktion

Die Wahl der Extraktionsmethode ist der entscheidende Schritt bei der Analytik organischer Schadstoffe in Wasserproben. Nur die Stoffe, die von der gewählten Extraktionsmethode in ausreichendem Maße angereichert werden, können später detektiert werden^[40,41]. In dieser Arbeit sollte eine allgemeine, erste Bestandsaufnahme der Kontaminationssituation im Trinkwassersystem von Karachi, also ein Non-Target Screening erfolgen. Der Ansatz, eine möglichst große Bandbreite (im Idealfall alle) von organischen Verbindungen zu erfassen, stellt eine besonders große Herausforderung an die verwendete Extraktionsmethode. Die Extraktion kann nicht auf eine bestimmte Stoffgruppe zugeschnitten werden, so dass viele Möglichkeiten der Analytanreicherung von vornherein ausgeschlossen sind. Zum Beispiel kann die Flüssig/Flüssig-Extraktion nicht verwendet werden, da hier alle polaren Stoffe ausgeschlossen sind, welche sich nicht in Lösungsmitteln lösen, die eine ausreichende Phasentrennung mit Wasser erzielen. Auch die Anreicherung über Ionenaustauscher-Harze kann aufgrund des kleinen Erfassungsspektrums der Methodik, die sich auf ionisierbare Verbindungen beschränkt, nicht verwendet werden.

Die Methode der Wahl ist die Festphasenextraktion, die durch ihre hohe Effektivität bei der Anreicherung eines breiten Spektrums organischer Substanzen, insbesondere bei solchen mit höherer Polarität, und dem geringeren Arbeitsaufwand und Lösungsmittelverbrauch in der Analytanreicherung inzwischen fast ausschließlich angewendet wird^[61,102,103]. Es existiert eine Vielzahl verschiedener Sorbentien, die hier nicht alle im Detail vorgestellt werden können. Die Anforderung, ein möglichst breites Spektrum organischer Verbindungen zu erfassen, wird insbesondere durch die modernen Copolymer-Sorbentien erfüllt. Diese ermöglichen eine gleichzeitige Anreicherung von lipophilen sowie sehr polaren Stoffen bei neutralem pH-Wert. Bei der Target-Analytik polarer Stoffe wird beim Extraktionsschritt der pH-Wert abgesenkt damit der Analyt quantitativ in nicht ionischer Form vorliegt. Beim Non-Target-Screening soll jedoch möglichst wenig Beeinflussung der Probe erfolgen, da hier alle Analyten von Bedeutung sind und eine Modifikation zur besseren Erfassung einer Gruppe von Kontaminanten meist eine andere Gruppe negativ beeinflusst. Aus der Vielzahl der angebotenen Copolymer-Sorbentien muss also die Phase ausgewählt werden, welche eine hohe Kapazität für unpolare und mittelpolare Substanzen aufweist und gleichzeitig die höchstmögliche Kapazität für hydrophile Stoffe besitzt. Diese Auswahl wurde in der Arbeitsgruppe durch umfangreiche Vergleichsstudien von S. Weigel durchgeführt^[104,105].

Das größte Potential hatte dabei ein Copolymer mit dem Handelsnamen SDB-1, welches aus Polystyrol besteht und durch Divinylbenzol quervernetzt ist. Die Wiederfindungsraten für unpolare bis mittelpolare Substanzen lagen hierbei im optimalen Bereich von 80-100%, während SDB-1 gleichzeitig für polare Substanzen die höchsten Wiederfindungsraten, bei neutralem pH-Wert, in der Vergleichsstudie erzielte. Die hydrophilsten Substanzen im Test waren Carbonsäuren, welche besonders im Bereich der Pharmazeutika eine wichtige Rolle einnehmen. Diese wiesen

Wiederfindungsraten im Bereich von 40-65% auf, also Werte, die für eine qualitätsgesicherte Quantifizierung eigentlich nicht ausreichend sind. Da es sich hier aber um eine Non-Target Untersuchung, also hauptsächlich um qualitative Nachweise von Kontaminanten handelt und die Werte stabil und reproduzierbar sind, wurde das SDB-1 Sorbent zur Erfassung auch dieser Substanzklasse gewählt.

Vor der Extraktion wurden die Wasserproben über einen Büchnertrichter durch einen Glasfaserfilter vorfiltriert, um den besonders bei den Abwasserproben vorkommenden erheblichen Anteil an Schwebstoffen und Schlamm abzureichern, welcher ansonsten die Extraktionskartuschen verstopft. Von dem Filtrat wurden 25 mL zur Bestimmung des pH-Wertes abgenommen und der Rest mit den verwendeten Surrogatstandards versetzt. Da im Falle von Karachi mit erheblichen Mengen an organischen Kontaminanten gerechnet wurde, musste auch die Menge an verwendeter Festphase angepasst werden. Im Handel befinden sich nur fertige Extraktionskartuschen, die entweder zu wenig Festphasenmaterial enthalten, oder es handelt sich um Plastikkartuschen, die aufgrund ihrer hohen Hintergrundbelastung (z.B. Weichmacher) nicht zur Verwendung in Non-Target Analysen geeignet sind. Also wurden leere Glaskartuschen, Teflonfritten und die Festphase als Bulk-Material beschafft, um für diese Arbeit maßgeschneiderte Extraktionskartuschen herzustellen.

Die Kartuschen wurden mit den später zur Elution verwendeten Lösungsmitteln sowie hochreinem Wasser konditioniert. Es wurde eine nur mit einer Teflonfritte versehene Filterkartusche vorgeschaltet, um im Falle des Zusetzens der Filterfritte durch sehr feine Schwebstoffe, die gelegentlich nicht durch die Vorfiltration im Büchnertrichter entfernt werden, eine schnelle Problemlösung durch Austausch der Filterkartusche zu gewährleisten. Die Kartuschen wurden mittels Luer-Hähnen auf eine in der Werkstatt des Fachbereichs gefertigte Extraktionseinheit gesteckt und diese mit einer durch einen Vakuum-Controller gesteuerten Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Extraktion erfolgte bei mittleren Flussraten zwischen 30 und 50 mL/min. Sowohl bei der Konstruktion der Extraktionseinheit als auch in allen weiteren Schritten der Probenaufbereitung wurde darauf geachtet, die Hintergrundbelastung möglichst gering zu halten, indem als Materialien nur Edelstahl, Teflon und Glas zum Einsatz kamen.

Nach Beendigung der Extraktionsprozedur wurde die Kartusche etwa eine Stunde mit hochreinem Stickstoff (Grade 5.0) getrocknet, um eine eventuelle Oxidation der Analyten beim Trocknen mit Luft zu verhindern. Die Kartuschen wurden eingefroren und dann nach Hamburg transportiert, wo die weitere Aufbereitung stattfand. Um eine erste Verminderung der Komplexität zu erreichen, wurde eine sequentielle Elution durchgeführt. Diese bestand nur aus zwei Schritten, da die weitere Fraktionierung mit Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) erfolgte. Sie sollte die Aufteilung in lipophile und mittel- bis stark polare Substanzen gewährleisten, um entsprechend als Fraktionierungsschritt entweder Normalphasen (NP-) HPLC oder Umkehrphasen (RP-) HPLC anwenden zu können. So wurde die getrocknete Kartusche mit 8 mL *n*-Hexan voreluuiert, um die

lipophilen Stoffe abzutrennen, alle weiteren Substanzen wurden im Anschluss mit 70 mL Methanol eluiert.

2.3. Fraktionierung mit HPLC

Die Fraktionierung von Probenextrakten mittels HPLC ist die am häufigsten verwendete Trennmethode zur Reduzierung der Komplexität von Umweltproben^[41]. Besonders im Fall der Non-Target-Analytik spielt diese Verhinderung von Koelutionen im Detektionsschritt mittels GC-MS eine entscheidende Rolle, um eine eindeutige Identifizierung der Kontaminanten zu gewährleisten. Die verwendete HPLC-Anlage enthielt zwar einen UV-Detektor, dieser wurde jedoch nur zur Überwachung der Basislinienstabilität eingesetzt. Die Detektion der Analyten in den Fraktionen erfolgte ausschließlich mittels GC-MS, da die Nachweisgrenzen des UV-Detektors für typische Umweltkonzentrationen von Schadstoffen in Wasserproben viel zu hoch sind und viele relevante Umweltkontaminanten keine UV-Aktivität aufweisen. In den folgenden beiden Abschnitten werden die Fraktionierungsmethoden für den lipophilen und den mittel- bis hochpolaren Extrakt kurz vorgestellt.

2.3.1. Fraktionierung des *n*-Hexan Extrakts mittels NP-HPLC

Die Herausforderung in der Entwicklung der Fraktionierung liegt in der Ungewissheit der zu erwartenden Umweltkontaminanten im Falle der Non-Target-Analytik. Im Gegensatz zu einer Target-orientierten Fraktionierung, bei der mit den entsprechenden Zielsubstanzen die Methodenoptimierung erfolgen kann, ist dies bei einem Non-Target-Verfahren nur anhand einer Mischung von Modellsubstanzen möglich, die ein breites Spektrum an Eigenschaften aufweisen. Die für diese Arbeit verwendeten Standardsubstanzen werden in Abschnitt 2.8.1. vorgestellt. Mit Hilfe dieser Standardmischung wurde die Methode entwickelt und optimiert, wobei folgende Anforderungen zu erfüllen waren: Die Hauptaufgabe der HPLC bestand in der Reduzierung der Komplexität, so dass die Substanzen über möglichst viele Fraktionen zu verteilen waren, bei gleichzeitig moderatem Zeitaufwand. Es wurden viele Versuchsläufe durchgeführt, bei denen folgende Methodenparameter variiert wurden: Art der Trennsäule, Art der mobilen Phase, Flussrate, Säulentemperatur und Fraktionsgröße.

Die Wahl der Trennsäule fiel auf eine unmodifizierte Siliziumdioxid-Phase einheitlicher Korngröße (Si 60, Fa. Merck). Mehrere Variationen eines Lösungsmittelgemischs (*n*-Hexan/Dichlormethan) mit unterschiedlichen Gradientenprogrammen führten immer zu einer zu

schnellen Elution der Standardkomponenten. Die optimale Verteilung der Substanzen über die Fraktionen erfolgte schließlich durch isokratische Elution mit *n*-Hexan. Die Flussrate wurde auf 1 mL/min festgesetzt, so dass bei einer Programmdauer von 48 min 8 Fraktionen à 6 mL erhalten wurden. Mit dieser Fraktionsgröße wurden bereits in der vorher entwickelten RP-HPLC Fraktionierung gute Erfahrungen gemacht. Da die resultierenden Fraktionen im Anschluss in gleich große Aliquote zur weiteren Untersuchung aufgeteilt wurden, war es wichtig, gut teilbare Fraktionsvolumina zu erhalten. Bei einer Target-Methode würden die Größen der Fraktionen so angepasst, dass die Zielsubstanzen möglichst immer komplett in einer Fraktion eluieren und nicht über zwei oder mehrere aufgeteilt werden. Dadurch resultieren meist unterschiedliche Fraktionsvolumina. Da es sich hier aber um eine Non-Target-Methode handelt, macht es keinen Sinn, die Fraktionsgröße auf die Standardsubstanzen zu optimieren, denn in den Realproben können die Kontaminanten auch unterschiedlicher Art sein und trotzdem über zwei Fraktionen eluieren^[61].

Deswegen wurden einheitliche Fraktionsvolumina gewählt. Die Aufteilung der Standardsubstanzen über die Fraktionen, wurde so gewählt, dass die letzten beiden Fraktionen leer bleiben. Dies gewährleistet auch bei eventuell auftretenden polareren Substanzen, dass diese quantitativ von der stationären Phase eluiert werden. Die resultierenden Fraktionen werden in zwei Aliquote aufgeteilt, von denen eines unter einem Stickstoffstrom auf 100 µL eingengt und zur Detektion der Kontaminanten in den Gaschromatographen injiziert wird. Das zweite Aliquot wird bis fast zur Trockne eingengt und einem Lösungsmittelwechsel zu einer für den Biotest optimalen Wiederaufnahmelösung unterzogen.

2.3.2. Fraktionierung des Methanol Extrakts mittels RP-HPLC

Die mittel- bis hochpolaren Substanzen, die in dem Methanol-Eluat enthalten sind, werden mittels RP-HPLC fraktioniert. Die Zielvoraussetzungen für diese Fraktionierung entsprechen denen der NP-HPLC Fraktionierung. Aufgrund des polareren Charakters der hier zu erwartenden Kontaminanten muss dies mit anderen Parametern erfolgen. Auch in diesem Fall erfolgte die Methodenoptimierung anhand einer Mischung von Standardsubstanzen, welche in Abschnitt 2.8.1. vorgestellt werden. Die Entwicklung der RP-Fraktionierung erfolgte bereits in der vorausgegangenen Diplomarbeit, so dass hier nur die Resultate vorgestellt werden^[106]. Als Trennsäule wurde eine endcapped C₁₈-modifizierte Siliziumdioxid-Phase verwendet (LiChrocart 125-4, Fa. Merck). Die optimale Verteilung der Substanzen über die Fraktionen wurde mit einem Methanol/Wasser-Gradienten (5/95) erreicht, der über 42 Minuten graduell zu 100% Methanol verändert wurde, im Anschluss wurde noch 6 Minuten mit Methanol eluiert. Bei einer Flussrate von 1 mL/min resultieren hier ebenfalls 8 Fraktionen à 6 mL. Die Elution erfolgt in umgekehrter Polaritätsreihenfolge, verglichen mit der NP-HPLC, wobei hier zuerst die polaren Substanzen eluieren.

Auch in diesem Fall wurde darauf geachtet, dass die Standardsubstanzen in den ersten 6 Fraktionen eluieren, aus den gleichen Gründen, wie im vorherigen Abschnitt erläutert. Die resultierenden Fraktionen werden in drei Aliquote aufgeteilt, eines davon wird bis zur Trockne eingengt und einem Lösungsmittelwechsel zu einer für den Biotest optimalen Wiederaufnahmelösung unterzogen. Für die Injektion in den Gaschromatographen muss für das zweite Aliquot in diesem Fall auch ein Lösungsmittelwechsel erfolgen. Hierzu wurde Toluol gewählt. Aufgrund vorausgegangener Untersuchungen kann die Rückextraktion jedoch nicht direkt aus den HPLC-Fraktionen erfolgen, da ein Methanolgehalt von über 4 Vol% als Lösungsvermittler wirkt und einen Teil der organischen Substanzen in der wässrigen Phase hält bzw. die Phasentrennung negativ beeinflussen kann^[107].

Deswegen werden die Fraktionen entsprechend ihres unterschiedlichen Methanolgehaltes mit soviel Wasser verdünnt, dass ihr Methanolgehalt unter 4% liegt. Aufgrund des sehr niedrig zu wählenden Vakuums zur Entfernung von Wasser bei der Benutzung eines Rotationsverdampfers wurden die Fraktionen mit einem Evaporator eingengt (TurboVap, Fa. Zymark). Diese mildere Form der Volumenreduktion führte in ebenfalls vorausgegangenen Untersuchungen sowie in anderen Studien zu erheblich besseren Wiederfindungsraten^[108,109]. Mit dem Evaporator wurden die Fraktionen auf 500 µL reduziert, um dann die Analyten mit dreimal jeweils 300 µL Toluol zu extrahieren. Der Toluol-Extrakt wurde durch Ausfrieren getrocknet, anschließend unter einem Stickstoffstrom auf 100 µL reduziert und in den Gaschromatographen injiziert. Das bei der RP-Fraktionierung zusätzliche dritte Aliquot wurde zur Vergrößerung der Bandbreite erfassbarer Verbindungen auf sehr polare Substanzen einer Derivatisierung unterzogen, die im folgenden Abschnitt beschrieben ist.

2.4. Derivatisierung des RP-HPLC Aliquots

Ein Aliquot der RP-HPLC-Fraktionen wurde einer Derivatisierung unterzogen, um stark polare Substanzen, wie etwa Carbonsäuren, mitzuerfassen. Carbonsäuren wie auch Substanzen mit stark aciden Hydroxylfunktionen würden sonst in der Rückextraktion mit Toluol ganz oder teilweise in der wässrigen Phase verbleiben. Außerdem sind diese Substanzen aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nur eingeschränkt oder teilweise mit Hilfe der Gaschromatographie zu erfassen. Da diese Arbeit auf die Erfassung der Kontaminationssituation des Trinkwassersystems von Karachi sowie eine vorläufige Risikoabschätzung durch Effekt-gerichtete Non-Target-Analytik zielt, dürfen stark polare Substanzen nicht unberücksichtigt bleiben. Viele relevante Umweltkontaminanten sind stark polare Substanzen, besonders in der Klasse der pharmazeutischen Wirkstoffe und der Inhaltsstoffe von Pflegeprodukten (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCP) kommen viele Carbonsäuren oder Phenole vor, da diese im Falle der Pharmazeutika vom Körper bzw. den Zellen aufgenommen werden müssen (z.B. Ibuprofen). Auch einige Pestizide sind Carbonsäurederivate (z.B.

Phenoxyalkansäuren). Dies gilt ebenfalls für eine Klasse der Nebenprodukte der Wasserdesinfektion, mittels Chlorierung entstandene halogenierte Ethansäuren.

Als Derivatisierungsmethode wurde in dieser Arbeit die Veresterung mit Methylchloromethanoat gewählt. Diese Methode wurde ursprünglich von Butz und Husek *et al.* entwickelt und in der Arbeitsgruppe durch J. Kuhlmann weiter optimiert^[101,110-112]. Die Carbonsäuren werden durch diese Methode zu ihren Methylestern umgesetzt, einige sekundäre sowie primäre und besonders die phenolischen Hydroxylgruppen reagieren zu den entsprechenden Methylmethanoaten (Kohlensäureestern), wie in Abbildung 3 gezeigt. Diese Veresterung erfüllt alle wichtigen Kriterien der Spurenanalytik, sie erfolgt quantitativ ohne unerwünschte Nebenprodukte und wird bei Raumtemperatur durchgeführt, so dass die Reaktionsbedingungen keine ungewollte Veränderung der Umweltkontaminanten herbeiführen. Außerdem ist sie ohne großen Arbeitsaufwand mit fertig erhältlichen Reagenzien durchführbar, was ihr einen erheblichen Vorteil gegenüber der oft üblichen Methylierung mit Diazomethan verschafft. Ein weiterer Vorteil ist, dass nur bestimmte funktionelle Gruppen umgesetzt werden und eine unspezifische Methylierung wie im Falle des Diazomethans unterbleibt, da dies die spätere Identifizierung durch die Massenspektrometrie erschwert. Weniger polare Substanzen müssen bei dieser Methode auch nicht derivatisiert werden, da sie in den Toluolfractionen enthalten und der Gaschromatographie so zugänglich sind.

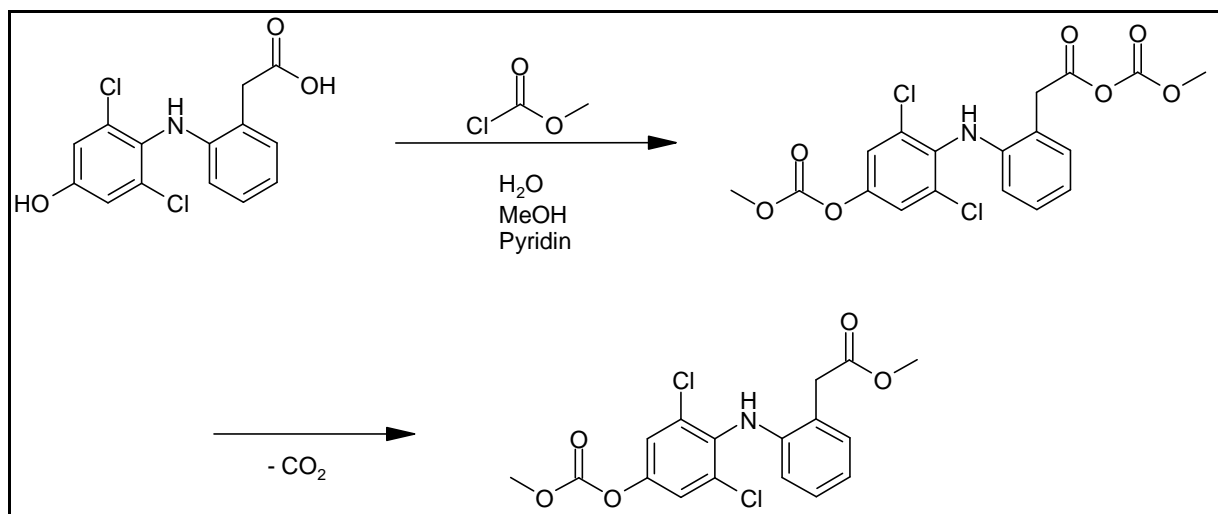


Abb. 3: Mechanismus der Derivatisierungsreaktion mit MCM, am Beispiel 4'-Hydroxydiclofenac

2.5. Instrumentelle Analytik

Die weitere Auftrennung der Fraktionen und die anschließende Identifizierung der Kontaminanten erfolgte mittels GC-MS. Die Methode der GC-MS weist, besonders im Fall der Non-Target-Analytik gegenüber der immer weiter verbreiteten Anwendung von LC-MSⁿ, entscheidende

Vorteile auf^[41,61]. Bei der Verwendung von LC-MS besteht das Massenspektrum einer Substanz nur aus einem Peak, dem Molekülionenpeak (M^+) bzw. etwaiger Derivate wie zum Beispiel $M+H^+$. Die einzige Aussage, die so über ein Molekül getroffen werden kann, ist die Angabe seines Molekulargewichts. Bei der GC-MS entsteht ein substanzspezifisches Fragmentierungsmuster mehrerer Ionen, mit Hilfe dessen viel mehr Aussagen über die zu identifizierende Substanz getroffen werden können. Zwar können durch LC-MS/MS oder LC-MS³ sogenannte Tochterionenspektren erzeugt werden, jedoch hängt hier das Auftreten bestimmter Massenpeaks sowie ihre relative Intensität von der jeweils zu wählenden Spannung ab, sie sind also nicht einheitlich.

So muss eigentlich für jede Substanz ein spezifisches Fragmentierungsprogramm erstellt werden, was im Gegensatz zur GC-MS, bei der für alle Substanzen in einem MS-Schritt die immer gleichen Fragmentierungsspektren entstehen, zu einem erheblichen Arbeitsaufwand führt, der im Falle einer Non-Target-Analytik mit hunderten unbekanntem Kontaminanten nicht zu gewährleisten ist. Der Aspekt der variablen Tochterionenspektren sowie die noch nicht allzu lange Anwendung der LC-MSⁿ führen dazu, dass keinerlei Spektrenbibliotheken zum Vergleich vorhanden sind. Die Identifizierung unbekannter Verbindungen nur anhand ihrer Fragmentierungsmuster, ohne Zuhilfenahme ähnlicher Vergleichsspektren, ist jedoch mit erheblichem Aufwand verbunden (s. auch Kapitel 5). Besonders im Falle bekannter Kontaminanten müssen diese nicht immer wieder neu aus den Massenspektren identifiziert werden. Nur so ist ein Screening hunderter Kontaminanten aus einer Umweltprobe in einem akzeptablen Zeitrahmen möglich. Die Vorteile der LC-MSⁿ liegen in ihrer Anwendung im Bereich der Target-Analytik. Dort können im Voraus die entsprechenden Einstellungen anhand von Standardsubstanzen getroffen werden. Dann überzeugt die LC-MSⁿ dadurch, dass mit ihr viel mehr organische Verbindungen ohne vorherige Vorbereitung (z.B. Derivatisierung) erfasst werden können und nicht nur bestimmte Lösungsmittel injiziert werden können wie im Falle der GC-MS. Dies erspart viel Arbeit in der Probenvorbereitung.

Da es sich bei dieser Arbeit aber um eine Non-Target-Analytik handelt, bei der die Gesamtheit der Kontaminanten erfasst werden soll, wobei auch unbekannte Substanzen auftreten können, wird hier die GC-MS verwendet, da der größere Arbeitsaufwand in der Probenvorbereitung in keinem Verhältnis zum etwaigen Mehraufwand in der Identifizierung der Kontaminanten aus oben angeführten Gründen steht. Die Herausforderungen an die Wahl der GC-MS-Parameter sind dieselben wie schon in der Entwicklung der HPLC-Methode. Im Falle der Non-Target-Analytik kann die Entwicklung und Optimierung der GC-MS-Methode nur anhand von Modellsubstanzen erfolgen, da nicht im Voraus bekannt ist, welche Kontaminanten auftreten. Als stationäre Phase wurde daher eine Universalphase, die VF-5-MS (analog zu DB-5, Fa. Varian) gewählt, da hiermit alle möglichen Arten von Substanzen in ausreichender Weise voneinander getrennt werden können. Zwar können in Abhängigkeit von den zu erwartenden Polaritäten in den einzelnen Fraktionen speziellere stationäre Phasen zum Einsatz kommen, jedoch ist nicht nur der Säulenwechsel und die Wiederinbetriebnahme des Gerätes mit Arbeitsaufwand und vielen möglichen Fehlerquellen behaftet.

Es muss auch wie schon im Falle der Wahl der instrumentellen Analysegeräte darauf geachtet werden, dass diese für einen Technologietransfer in Bereiche mit eingeschränkten Kapazitäten sowohl im personellen als auch im finanziellen Bereich geeignet sind. Das Temperaturprogramm wurde bei einer Säulenlänge von 30 m moderat auf einen Anstieg von etwa 10° unterhalb des Siedepunktes des jeweiligen Lösungsmittels mit 6° pro Minute auf 250°C gewählt. So dass der Zeitaufwand mit 45 bis 50 min pro Messung in einem akzeptablen Rahmen bleibt. Bei eventuell auftretenden starken Koelutionen kann mit einem Temperaturprogramm mit langsameren Anstieg notfalls nachgemessen werden. Dies ist bei einem Injektionsvolumen von 2 µL splitlos aus 100 µL vorhandenem Extrakt ohne weiteres mehrere Male möglich, war jedoch während dieser Arbeit in keinem Fall erforderlich.

2.6. Der Leuchtbakterientest

In dieser Arbeit wurde zur Ermittlung der akuten Toxizität der Leuchtbakterien- bzw. Biolumineszenzhemmtest eingesetzt. Unter Biolumineszenz, *per definitionem* eine spezielle Form der Chemolumineszenz, versteht man die Emission sichtbaren Lichts durch lebende Organismen. Diese Fähigkeit besitzen Organismen verschiedenster Arten, z.B. Protozoen (Einzeller), Knochenfische, Insekten, Pilze und Bakterien, die sowohl in terrestrischen als auch in limnischen und marinen Ökosystemen vorkommen^[113,114]. Unterschieden wird hier grob zwischen Organismen, deren Lumineszenz diskontinuierlich (Auslösung durch einen Reiz wie beim Glühwürmchen) bzw. kontinuierlich, wie bei manchen Bakterien, erfolgt. In evolutionärer Hinsicht legt eine Hypothese die Vermutung nahe, dass diese Fähigkeit entstand, bevor Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden war. Beim ersten Auftreten von Sauerstoff in der Atmosphäre wurde die Biolumineszenz als Entgiftungsmechanismus gegen diesen entwickelt. Nach der Entwicklung der Sauerstoffreduktion über die Atmungskette hat die Biolumineszenz nur noch sekundäre biologische Funktionen. Diese beinhalten u.a. die Funktion als Adaptionsmechanismus für lichtarme Biotope zur Nahrungssuche und -köderung bei Tiefseefischen, als Informationsaustausch bei Wander- und Brutschwärmen von Fischen und Tintenfischen oder zur Sexualkommunikation bei marinen Borstenwürmern^[113,114].

Leuchtbakterien, ein zusammenfassender Begriff für mehrere Arten (*Photobacterium*, *Beneckea*, *Vibrio*), sind im marinen Ökosystem weit verbreitet. Sie leben sowohl frei im Wasser als auch als Saprophyten oder Parasiten auf Meerestieren und als Symbionten in den Leuchtorganen von Fischen und Cephalopoden (Kopffüßer), sie sind gram-negativ und können als fakultative Anaerobier auftreten. In ersteren beiden Fällen dient die Lumineszenz wahrscheinlich dazu, Aufmerksamkeit zu erregen, um gefressen zu werden. Dieses brächte den Vorteil des Transports in neue Habitate bzw. die Aufnahme durch einen Wirtsorganismus. Im letzteren Fall ist die Biolumineszenz die Fähigkeit, die die Bakterien in eine Symbiose einbringen, z.B. im Leuchtorgan von Tiefseefischen wie dem Anglerfisch, der mit einem vor seinem Maul exponierten Leuchtorgan Beute anlockt. In der am

ausführlichsten beschriebenen Symbiose mit *Vibrio fischeri* leben diese in einem speziellen Organ von Sepien der Art *Euprymna scolopes*, welche sie zu einem *counterillumination* genannten Anti-Räuber-Verhalten nutzen^[114-116].

In den folgenden beiden Abschnitten wird der in dieser Arbeit als begleitender Biotest verwendete Lumineszenzhemmtest mit dem marinen Bakterium *Vibrio fischeri* vorgestellt. Im ersten Abschnitt wird die biochemische Funktionsweise des Leuchtbakterientests beschrieben. Im zweiten Abschnitt werden die erfassbaren Wirkmechanismen des Tests vorgestellt und anhand der Vorteile und Grenzen des Lumineszenzhemmtestes seine Auswahl für die Anwendung in dieser Arbeit begründet.

2.6.1. Biochemie des Leuchtbakterientests

Im Biolumineszenzhemmtest werden Leuchtbakterien der Gattung *Vibrio fischeri* (früher *Photobacterium phosphoreum*) verwendet. Sie emittieren als Stoffwechselprodukt Licht mit einer Wellenlänge von 490 nm (hellgrün). Die Lichtemission rührt von Anregungsvorgängen in den Elektronenhüllen der beteiligten Verbindungen her. Dabei gehen einzelne Elektronen unter Impulsaufnahme in angeregte Zustände über, um dann unter Lichtemission, aber ohne Temperaturveränderung in der Zelle („Kaltes Leuchten“), auf den Grundzustand zurückzufallen. Diese Reaktionen sind irreversibel und stark exergonisch, es werden dabei Quantenausbeuten von 1 erreicht^[117]. Dieser Mechanismus der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie verläuft, von teilweise großen Unterschieden in der Struktur des Enzyms (Luciferase) und Unterschieden in Art und Struktur des Substrats (Luciferin) abgesehen, in allen Organismen nach dem gleichen Muster ab^[113,118]:



Im speziellen Fall der hier verwendeten *Vibrio fischeri* sieht die Brutto-Reaktionsgleichung wie folgt aus:



Es werden demnach reduziertes Flavinmononucleotid (FMNH₂), molekularer Sauerstoff und als Substrat ein langkettiger Aldehyd (C₁₀ – C₁₈) benötigt. Unter Beteiligung des Enzyms Luciferase durchlaufen sie den in Abbildung 4 dargestellten Reaktionszyklus, dabei wird das reduzierte Flavinmononucleotid FMNH₂ an die Luciferase gebunden und reagiert mit Sauerstoff zu einem Peroxyflavin. Dieser Komplex reagiert mit dem Substrat zu einem relativ stabilen angeregten

Zwischenprodukt, welches langsam unter Freisetzung der korrespondierenden Carbonsäure und der Emission von Licht zerfällt (kontinuierliches Leuchten) Man erkennt sehr gut die Verknüpfung zwischen Atmungskette (links) und dem Lumineszenzzyklus. So wird das benötigte FMNH₂ über die Atmungskette regeneriert, beide Reaktionszyklen konkurrieren also unmittelbar um FMNH₂ bzw. mittelbar um Elektronen. Dadurch entsteht eine Beziehung zwischen Biolumineszenz und Wachstum, Vermehrung und Atmung, also dem „Wohlergehen“ des Bakteriums^[117,119].

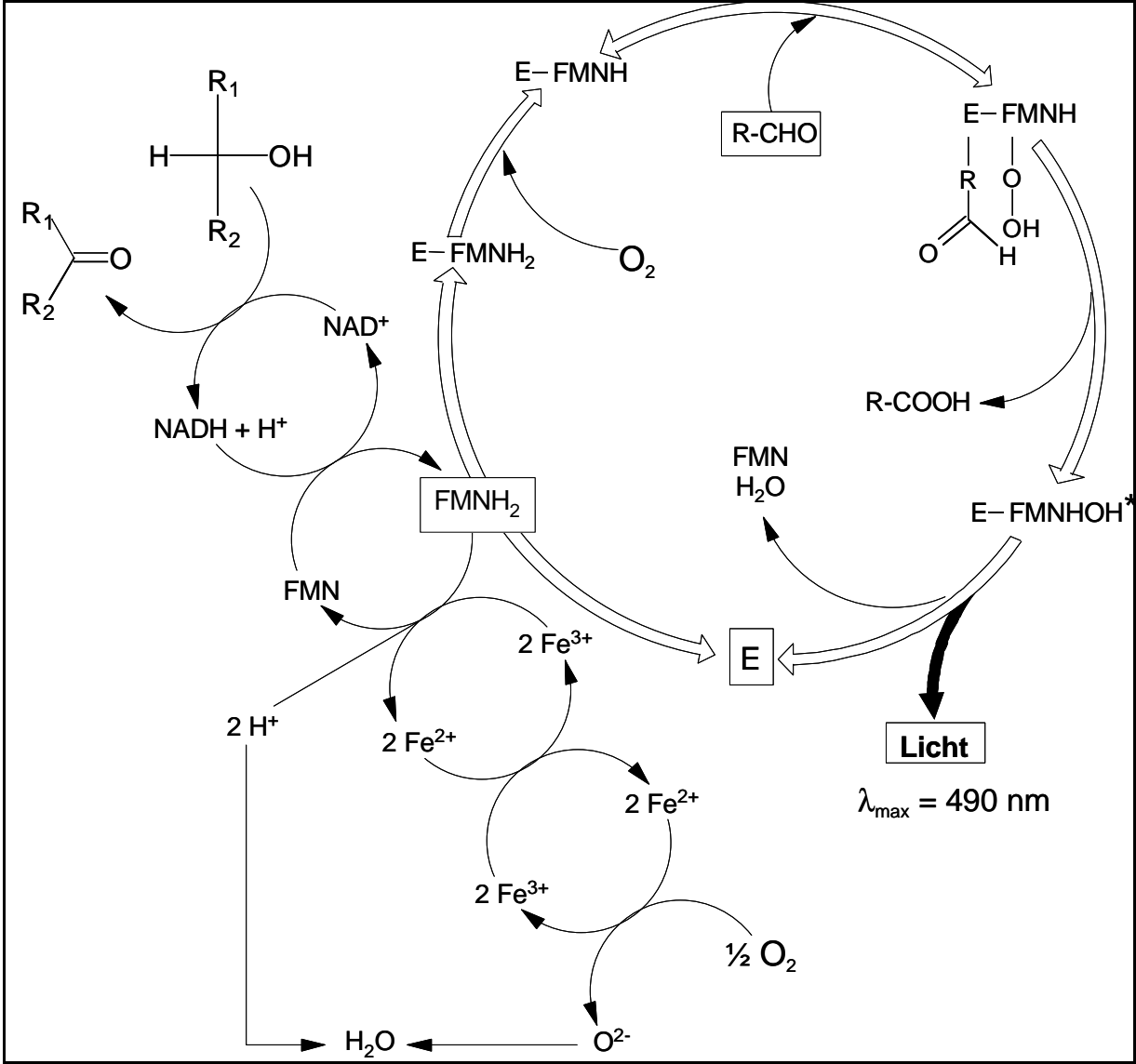


Abb. 4: Reaktionszyklus der Biolumineszenz in *Vibrio fischeri*^[120]

2.6.2. Vorteile und Grenzen des Leuchtbakterientests

Der Leuchtbakterientest ist ein sehr sensitiver, unspezifischer Test, der integrative Summenparameter, die sogenannte aquatische Toxizität, erfasst^[35,40,121]. Seine Vorteile liegen in der einfachen und schnellen Handhabung und Durchführung, die z.B. durch die Verwendung gefriergetrockneter Bakterien eine aufwendige Züchtung der Testorganismen vermeidet. Damit erfüllt er im Besonderen die Anforderungen des unkomplizierten Know-How-Transfers und eignet sich hervorragend für das Screening einer großen Menge von Proben. In einer groß angelegten Vergleichsstudie korreliert er in den Ergebnissen nicht nur mit den länger dauernden aquatischen Toxizitätstests mit anderen Organismen verschiedener Trophiestufen, sondern auch mit denen terrestrischer Organismen bis hin zum Säugetier^[122]. Da der erforderliche Zeitaufwand um Größenordnungen unter denen der anderen Tests liegt, hat er sich als der am meisten verwendete Screening Test für die unterschiedlichen Umweltkompartimente durchgesetzt. Dies gilt im Besonderen für den Einsatz in integrativen chemischen und biologischen Untersuchungsansätzen wie der in dieser Arbeit verwendeten Effekt-gerichteten Analytik. Der Leuchtbakterientest findet nicht nur Anwendung in behördlichen Toxizitätsscreenings von Wasserproben in vielen Ländern der EU, Mexicos, Kanadas und der USA, sondern wird auch zur Effizienzprüfung von Wasseraufbereitungsverfahren verwendet. Des Weiteren ist er für den Einsatz im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie für die Bewertung des ökologischen Status von Gewässern vorgesehen^[121-126].

Die Wirkweisen, die im Leuchtbakterientest zu einem beobachtbaren Effekt führen, sind zum größten Teil Störungen des Energiestoffwechsels oder der Membranfunktion, siehe Abbildung 5. Biologische Membranen sind häufig die Wirkorte (target sites) toxischer Substanzen. Durch Sorption an oder Diffusion in die Membran und Ausbildung eines Verteilungsgleichgewichts (partitioning) werden Störungen der Membranstruktur und -funktion bewirkt. Diese so genannte Basislinientoxizität (narkotische Wirkung, narcosis) entspricht der minimalen Toxizität jeder Substanz. Etwa 60-70 % der bekannten Chemikalien wirken ausschließlich durch ihre Basislinientoxizität und besitzen keinerlei spezifische toxische Wirkmechanismen. Die Basislinientoxizität verhält sich eindeutig konzentrationsadditiv, so dass hierüber ein Summenparameter, die aquatische Toxizität, erfasst werden kann^[127-130].

Zusätzlich können im Leuchtbakterientest spezifische Wirkungen auftreten, von denen die wichtigsten hier kurz beschrieben werden. Die so genannte Entkopplung (uncoupling) ist eine Störung des Protonengradienten, die im Besonderen von schwachen organischen Säuren, wie z.B. Phenolen und ihren Derivaten, verursacht wird. Die geladene konjugierte Base nimmt ein Proton vom umgebenden wässrigen Medium auf und wandert als ungeladene Spezies durch die Membran in die Zelle und gibt das Proton dort ab. Diese Aktivität stört den natürlichen Protonengradienten, welcher zur Gewinnung von Energie durch die oxidative Phosphorylierung für die Zelle lebensnotwendig ist^[127,131,132]. Des Weiteren kann eine direkte Hemmung des Elektronentransports vorliegen, dies ist ein

Hauptmerkmal des cytotoxischen Potentials von leicht oxidierbaren Substanzen wie etwa Chinonen. Diese können entweder spezifische Bindungstellen besetzen oder direkt an der Bildung von reaktiven Sauerstoffradikalen (reactive oxygen species, ROS) beteiligt sein. Ist die Bildungsrate der ROS größer als die Schutzfunktion der antioxidativen Systeme der Zelle, so spricht man von oxidativem Stress^[133,134]. Zum anderen zeigen Substanzen, die durch spezifische molekulare Wirkmechanismen in den Energiestoffwechsel eingreifen oder die Biosynthesewege stören, einen beobachtbaren toxischen Effekt im Leuchtbakterientest. Auch die Wirkung von Substanzen, die das Bakterium an anderer Stelle schädigen, lässt sich durch die Lumineszenzabnahme messen, da die Biolumineszenz aufgrund ihrer o.g. Verknüpfung mit dem Wohlergehen des Bakteriums dadurch beeinflusst wird^[113,117,119,130,135,136].

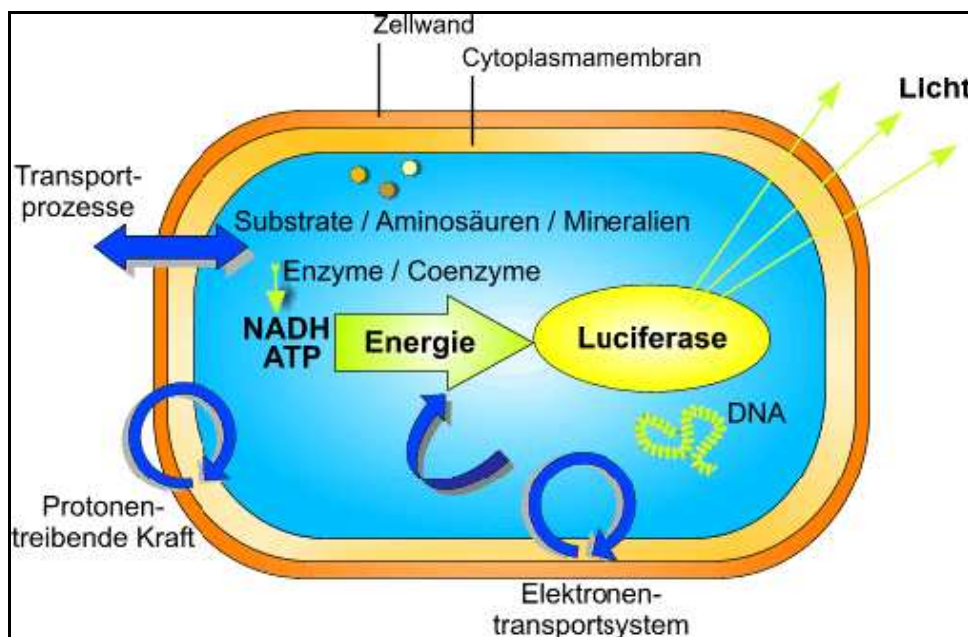


Abb. 5: Schema einer Leuchtbakterienzelle

Durch die Vielzahl an detektierbaren Effekten, insbesondere der Basislinientoxizität, werden auch die in spezifischen Biotests übersehenen Mischungstoxizitätseffekte im Ergebnis berücksichtigt^[121]. So lässt sich mit dem Leuchtbakterientest zwar keine bestimmte Substanz einem spezifischen Effekt zuordnen, doch ist er durch die zuvor benannten Vorteile für das in dieser Arbeit benötigte Toxizitätsscreening hervorragend geeignet. Dies liegt auch darin begründet, dass der Leuchtbakterientest auf eine sehr große Bandbreite besonders organisch-chemischer Substanzen von sehr lipophilen bis zu sehr hydrophilen wie etwa Pharmazeutika anspricht^[137]. Auch der speziellen zu erwartenden Situation in Pakistan wird mit der Wahl des Leuchtbakterientests Rechnung getragen, da die Detektion von spezifischen Wirkmechanismen eine geringe Anzahl an Kontaminanten in kleinen Konzentrationen voraussetzt, in den untersuchten Proben jedoch die gegenteilige Situation hohe Konzentrationen einer Vielzahl von Kontaminanten erwartet wird. Im letzteren Fall überwiegen deutlich die unspezifischen Effekte, im Besonderen die Basislinientoxizität^[34,41]. Im Vergleich mit den anderen oft verwendeten Screening Biotests, beispielsweise *Daphnia magna*, *Oncorhynchus mykiss*,

Pimephales promelas und *Scenedesmus vacuolatus*, korrelieren deren Ergebnisse gut mit denen des Leuchtbakterientests, wobei letzterer oft die höchste Sensitivität aufweist. Der Algenvermehrungstest mit *Scenedesmus vacuolatus* zeigt allerdings die größte Sensitivität gegenüber Herbiziden, da die anderen Organismen keine Photosynthese betreiben.

Durch diese Ergebnisse einer Vielzahl von Vergleichsstudien zeigt sich die Eignung des Leuchtbakterientests, er wird jedoch im Vergleich des Zeitaufwandes besonders hervorgehoben. So beträgt der minimalste Zeitaufwand pro Test der oben genannten konkurrierenden Biotests 24 Stunden, verbunden mit der aufwendigen Züchtung und Pflege der Testorganismen. Im Leuchtbakterientest werden *ready-to-use* gefriergetrocknete Bakterien verwendet, und die Testdauer beträgt 30 Minuten. Verbunden mit der einfachen Handhabung, ist der Leuchtbakterientest für ein Screening wie in dieser Arbeit von mehreren hundert Probenfraktionen am besten geeignet^[35,40,119,122,138-141]. Zusätzlich erfüllt der Leuchtbakterientest damit auch die Anforderung des problemlosen Know-how-Transfers, eines weiteren wichtigen Aspekts dieser Studie. Des weiteren überzeugt der Leuchtbakterientest durch seine reproduzierbaren und standardisierten Verfahren (DIN 38412 L 34/L341; DIN 83412-314; DIN EN ISO 11348-3) und ist der am häufigsten in Qualitätssicherungsstudien überprüfte Biotest, er weist die mit Abstand niedrigsten CV (Coefficient of Variation) Werte auf^[121,136,138,140,142,143].

2.7. Methodenschema

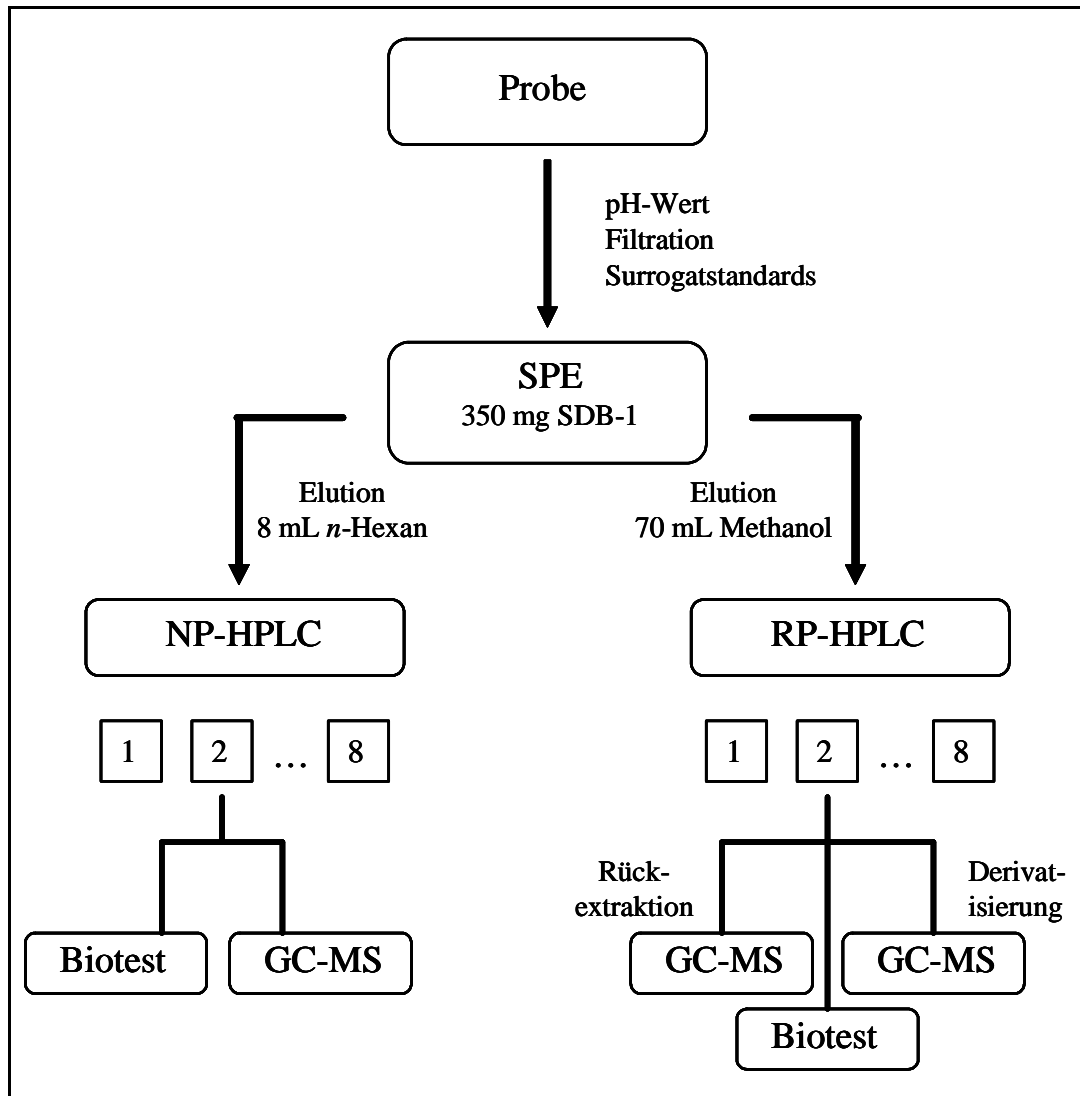


Abb. 6: Schematische Übersicht über die entwickelte Effekt-gerichtete Analysemethode

2.8. Methodenvalidierung und Qualitätssicherung

Die Methodenvalidierung ist ein Prozess, der gewährleistet und dokumentiert, dass eine analytische Methode den an sie gestellten Anforderungen gerecht wird (fit for purpose). Die vielen unterschiedlichen Bestandteile dieser Qualitätssicherungsmaßnahmen finden sich in ausführlichen Standardwerken^[144,145]. Obwohl viele Autoren und internationale Institutionen, wie die EURACHEM, die IUPAC, das DIN, die ISO oder die Europäische Kommission, versucht haben, einheitliche Richtlinien zur qualitätssichernden Methodenvalidierung in der analytischen Chemie zu etablieren,

fehlen immer noch allgemeingültige Verfahren und einheitliche Begriffsdefinitionen^[146-150]. Trotzdem herrscht Übereinkunft darüber, dass die wesentlichen Merkmale der Qualitätssicherung erfüllt sein müssen, um die Beurteilung und Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die große Herausforderung in Fragen der Qualitätssicherung besteht darin, diejenigen Parameter zu wählen und zu überprüfen, die für eine interne Qualitätssicherung unerlässlich sind, ohne dass der erforderliche Aufwand unverhältnismäßig groß wird.

Unter Beachtung der Gegebenheiten und der speziellen Anforderungen an die entwickelte Methode wurden die in dieser Arbeit überprüften Qualitätsparameter gewählt. Als spezielle Gegebenheit lassen sich die in der universitären Forschung im Gegensatz zu großen Analytikdienstleistern anderen Voraussetzungen bezüglich Laboreinrichtung, Schulung, Personal und finanzieller Mittel aufführen. Die größten Einschränkungen sind jedoch methodenbedingt, da es sich in dieser Arbeit um ein Non-Target-Analytikverfahren handelt. Die Entwicklung der Qualitätsparameter erfolgte jedoch fast ausschließlich für Target-Verfahren, da diese den überwiegenden Teil der analytischen Methoden stellen und z.B. in ihrer Anwendung zur Überwachung von Grenzwerten eine unbedingte Überprüfung der Richtigkeit ihrer Ergebnisse erfordern. Auch wenn es in dieser Arbeit also nicht um eine Methodvalidierung im eigentlichen Sinne geht, sind einige Parameter der Qualitätssicherung geeignet, eine systematische Überprüfung der entwickelten Methode vorzunehmen. Zur Überprüfung, ob die an die Methode gestellten Anforderungen erfüllt werden können, wurden die in den nächsten Abschnitten beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

2.8.1. Auswahl der Standardsubstanzen

Die Wahl der Standardsubstanzen ist im Falle eines Non-Target-Verfahrens eine der schwierigen Voraussetzungen in der Methodvalidierung. Im Falle eines Target-Verfahrens werden die Stoffe gewählt, die hinterher durch das entwickelte Verfahren nachgewiesen werden sollen. Da im Falle eines Screenings im Idealfall alle Schadstoffe erfasst werden sollen, kann nicht jeder mögliche Kontaminant in die vorhergehende Untersuchung mit einbezogen werden. Hilfreich bei der Auswahl sind bereits erfolgte Analysen des betreffenden Umweltkompartiments bzw. der betreffenden Probenahmestellen oder die Kenntnis möglicher Einleiter im Einzugsgebiet. In dieser Arbeit wurde jedoch zum ersten Mal ein umfangreiches Screening des Trinkwasserkreislaufs in Karachi durchgeführt. Da bis jetzt nur wenige Untersuchungen auf einige Pestizide durchgeführt wurden, lässt sich kein verlässliches Bild der zu erwartenden Kontaminationssituation im Voraus erstellen^[27,151-159]. Des Weiteren muss beachtet werden, dass dieses Verfahren nur am Beispiel Karachi angewendet wurde, aber zur generellen Anwendung für die Überwachung von Trinkwassersystemen von Megastädten entwickelt wurde. Auch die möglichen Einleiter lassen sich in diesem Fall nicht einschränken, da es sich bei Megastädten insbesondere in der 3. Welt nicht nur um den Wohnort vieler

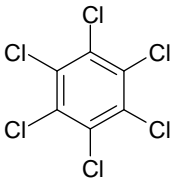
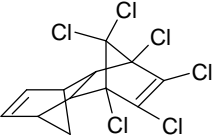
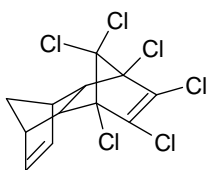
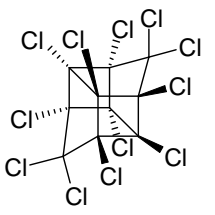
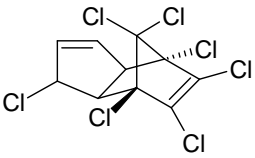
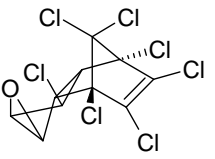
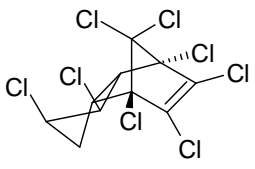
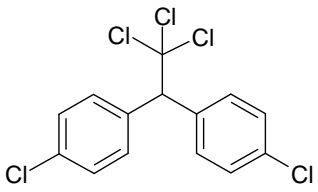
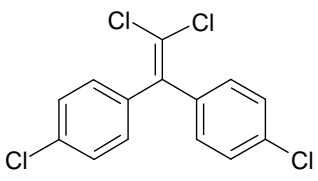
Millionen Menschen handelt, welche oft auch wohnortnahe Viehhaltung betreiben, sondern auch um das wirtschaftliche Herz des jeweiligen Landes mit einer Vielzahl an industriellen Produktionsbetrieben aus allen Branchen.

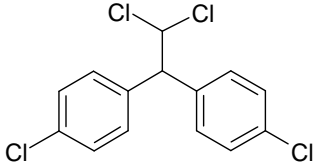
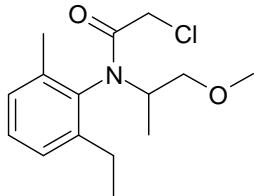
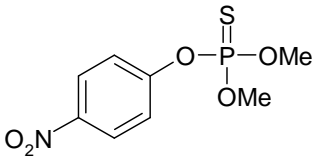
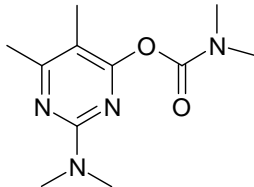
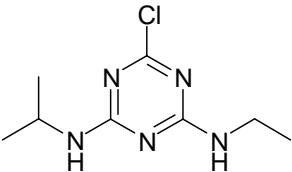
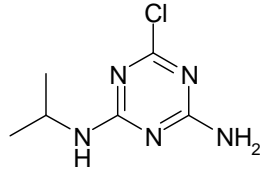
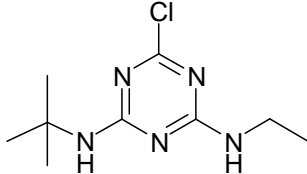
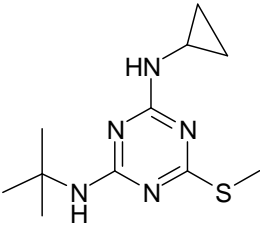
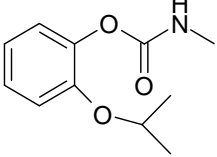
Die Herausforderungen an die zu entwickelnde Methode waren also, eine größtmögliche Bandbreite an organischen Schadstoffen zu erfassen und zu identifizieren. Unter diesen Voraussetzungen wurden die Standardsubstanzen zur Validierung der Methode ausgewählt und werden im Folgenden kurz vorgestellt. Zur Gewährleistung der Qualität wurden hierzu, soweit verfügbar, nur zertifizierte Referenzsubstanzen verwendet. Es wurden aus den drei großen Bereichen der Umweltkontaminanten Pestizide, industrielle Produkte und Zwischenprodukte sowie den PPCP verschiedene repräsentative Vertreter ausgewählt. Dazu wurden die folgenden Auswahlkriterien berücksichtigt: Es sollte eine möglichst große Bandbreite bezüglich der Polarität, gemessen am $\log_{K(O/W)}$ -Wert über die drei Klassen abgedeckt werden. Innerhalb jeder Klasse wurden Vertreter der unterschiedlichen Stoff- bzw. Wirkstoffgruppen ausgewählt, welche als Kontaminanten im aquatischen Bereich bekannt waren. Dazu zählen sowohl Schadstoffe, die in Europa und den USA bereits seit vielen Jahren verboten sind, so z.B. Vertreter aus der Gruppe der prioritären Substanzen der Stockholm Konvention („dreckiges Dutzend“), als auch Vertreter neuerer Schadstoffgruppen, die auch in der industrialisierten Welt von aktueller Bedeutung sind. Denn wie im Ergebnis dieser Arbeit gezeigt wird, ist die Kontaminationssituation in Ländern der 3. Welt keineswegs ein Abbild der Situation in den Industrieländern der 70er und 80er Jahre, sondern vielmehr eine Mischung aus der damaligen und der heutigen Situation.

Als erste Klasse der Standardsubstanzen sind die Pestizide in Tabelle 1 mit ausgewählten Vertretern angeführt. Zu den chlororganischen Altpestiziden zählen hier Hexachlorbenzol, Aldrin, Isodrin, Mirex, Heptachlor, Heptachlorepoxyd und Chlordan. Diese Pestizide sind in den meisten Ländern verboten und zählen zu den 12 prioritären Substanzen der Stockholm Konvention^[13]. Sie werden aufgrund ihrer Persistenz auch in den Industrieländern noch immer in Umweltproben nachgewiesen. Daher liegt die Vermutung nahe, sie auch in Pakistan in Wasserproben zu finden. Des Weiteren wurden sie aufgrund ihrer Stoffeigenschaften ausgewählt, da es sich hierbei um besonders lipophile Stoffe handelt. Aufgrund ihrer Lipophilie, ursächlich für ihre Persistenz, haben sie in dieser Arbeit Modellcharakter für den Bereich der hohen $\log_{K(O/W)}$ -Werte.

Aus denselben Gründen wurden auch DDT und seine Abbauprodukte DDE und DDD ausgewählt. Zusätzlich kommt bei diesen Stoffen jedoch in Betracht, dass für DDT immer noch Ausnahmegenehmigungen zur Malariabekämpfung erteilt werden^[13,159,160]. Da es sich in der untersuchten Region im Indusdelta um eine Malariaregion handelt, ist es wahrscheinlich, diese Substanzen dort in Wasserproben zu finden. Als ein Vertreter mittelpolarer Pestizide ist das zur Gruppe der Carbonsäureamide gehörende Metolachlor ausgewählt worden. Metolachlor wird aktuell insbesondere in den USA als Herbizid verwendet. Die Anwendung erfolgt häufig in Kombination mit Vertretern der Gruppe der Triazine.

Tabelle 1: Übersicht über die ausgewählten Pestizid-Standardverbindungen

Substanz	$\log_{K(OW)}$	Struktur	Verwendung
Hexachlorbenzol	4,89		Fungizid
Aldrin	5,32		Insektizid
Isodrin	5,32		Insektizid
Mirex	7,42		Insektizid
Heptachlor	5,46		Insektizid
exo-Heptachlorepoxyd	5,47		Metabolit von Heptachlor
cis-Chlordan	5,57		Insektizid
4,4'-DDT	5,92		Insektizid
4,4'-DDE	6,37		Metabolit von DDT

4,4'-DDD	5,39		Metabolit von DDT
Metolachlor	3,00		Herbizid
Parathion-Methyl	2,78		Insektizid
Pirimicarb	1,70		Insektizid
Atrazin	2,63		Herbizid
Desethylatrazin	1,50		Metabolit von Atrazin
Terbutylazin	2,98		Herbizid
Irgarol	4,07		Algizid
Propoxur	1,60		Insektizid

In dieser Arbeit wurden 4 Triazine als Modellsubstanzen ausgewählt. Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin als bekanntester Vertreter der Triazin-Pestizide. Die Anwendung von Atrazin ist in den meisten europäischen Ländern seit den neunziger Jahren verboten, wird aber auch hier immer noch, trotz seines eher polaren Charakters, in Umweltproben nachgewiesen^[161,162]. Weltweit gehört es zu den am meisten verwendeten Pestiziden. Als Nachfolger kommt in Europa, aber auch weltweit Terbutylazin zu vermehrter Anwendung. Beide Verbindungen gehören zur Liste der prioritären Stoffe der europäischen Wasserrahmenrichtlinie^[163]. Als vierter Vertreter der Triazine wurde das eher mittelpolare Irgarol ausgewählt, welches als Nachfolgeprodukt für Tributylzinn als Schiffsanstrich verwendet wird^[164].

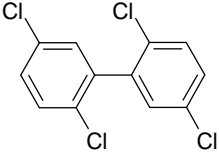
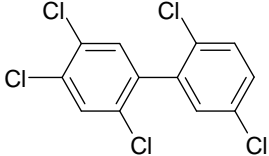
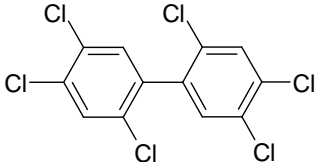
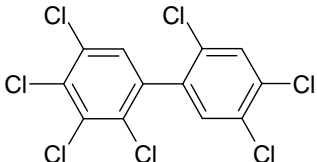
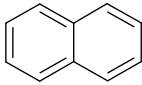
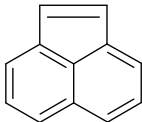
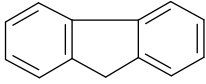
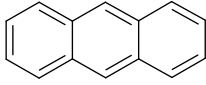
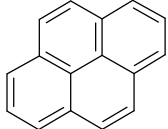
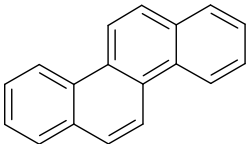
Zu der Gruppe der polaren Pestizide gehören Parathion-Methyl, Pirimicarb und Propoxur. Ersteres gehört zu den Organophosphat-Pestiziden, einer neueren Gruppe von Wirkstoffen. Es handelt sich hierbei um das Methyl-Derivat des Parathions, welches unter dem Namen E605 traurige Berühmtheit erlangte. Diese Substanz darf seit 2002 in der EU nicht mehr verwendet werden, wird aber weiter hergestellt und in vielen anderen Ländern weiter angewandt. Zur Gruppe der Carbamat-Pestizide gehören die anderen beiden oben genannten Stoffe, welche seit 2001 in Deutschland nicht mehr verwendet werden dürfen. Wie auch die Organophosphate finden die Carbamate weltweit weiterhin große Anwendungsgebiete im Bereich der Landwirtschaft. Sie werden daher oft in Umweltproben nachgewiesen^[158,165,166].

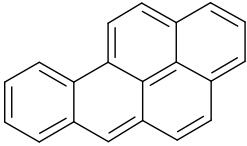
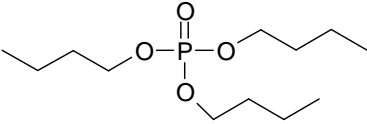
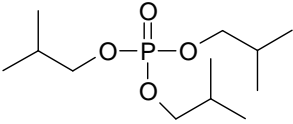
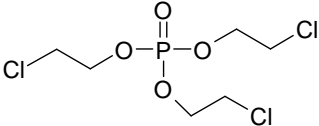
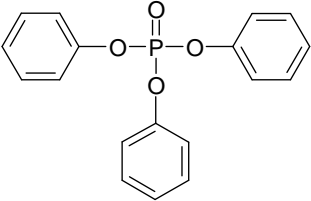
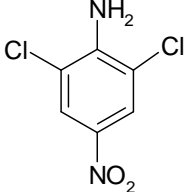
In Tabelle 2 findet sich ein Überblick über die zweite Gruppe der zur Methodvalidierung verwendeten Standardsubstanzen. Dabei handelt es sich um Industrieprodukte bzw. Zwischenprodukte unterschiedlicher Anwendungsgebiete. Auch hier wurde unter denselben Kriterien wie zuvor bei den Pestiziden eine Auswahl von Vertretern verschiedener Stoffgruppen unterschiedlicher Polarität getroffen. Aus der Gruppe der Polychlorierten Biphenyle (PCBs) wurde der jeweils bekannteste Vertreter der häufigsten Chlorierungsstufen gewählt. Die PCBs fanden bis in die achtziger Jahre vielfache Verwendung unter anderem als Hydraulikflüssigkeit, in Transformatoren und Kondensatoren sowie als Weichmacher in Kunststoffen. Sie gehören als gesamte Stoffgruppe zu den seit 2001 weltweit verbotenen prioritären Stoffen der Stockholm Konvention^[13]. PCBs werden dennoch ubiquitär in Umweltproben nachgewiesen, dies liegt zum einen an ihrer extrem hohen Persistenz, da sie sich als besonders stark lipophile Substanzen im Fettgewebe von Lebewesen anreichern. Zum anderen werden in der dritten Welt immer noch alte Maschinen und Bauteile eingesetzt, welche PCBs enthalten.

Eine andere große Stoffgruppe der hier unter dem Namen Industriechemikalien zusammengefassten Standardsubstanzen sind die Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs, PAHs). Sie sind als Bestandteile des Erdöls bzw. des Steinkohleteers zwar faktisch biogenen Ursprungs, werden jedoch als Umweltkontaminanten betrachtet, da sie erst durch die Verwendung als Rohstoff in den Industriegesellschaften vermehrt in den verschiedenen Umweltkompartimenten

auftauchen. Des Weiteren entstehen sie bei der unvollständigen Verbrennung organischen Materials und kommen so z.B. in Auto- und Industrieabgasen vor.

Tabelle 2: Übersicht über die ausgewählten Industriechemikalien-Standardverbindungen

Substanz	$\log_{K(OW)}$	Struktur	Verwendung
PCB 52	5,92		Hydraulik- und Transformatorflüssigkeit/ Weichmacher
PCB 101	6,38		Hydraulik- und Transformatorflüssigkeit/ Weichmacher
PCB 153	6,83		Hydraulik- und Transformatorflüssigkeit/ Weichmacher
PCB 180	7,16		Hydraulik- und Transformatorflüssigkeit/ Weichmacher
Naphthalin	3,45		Erdöl-, Steinkohleteerbestandteil/ Verbrennungsprodukt
Acenaphthalin	4,27		Erdöl-, Steinkohleteerbestandteil/ Verbrennungsprodukt
Fluoren	4,17		Steinkohleteerbestandteil/ Verbrennungsprodukt
Anthracen	4,68		Steinkohleteerbestandteil/ Verbrennungsprodukt
Pyren	5,17		Steinkohleteerbestandteil/ Verbrennungsprodukt
Chrysen	5,91		Steinkohleteerbestandteil/ Verbrennungsprodukt

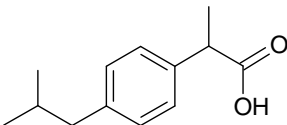
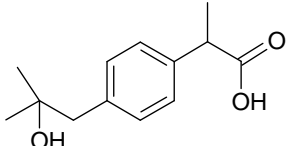
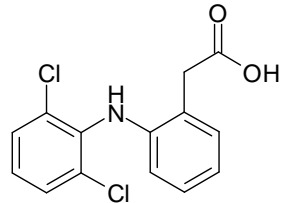
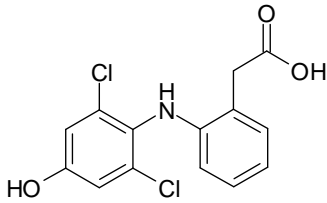
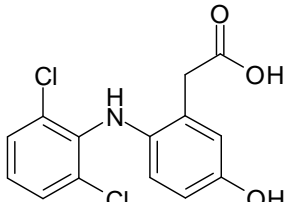
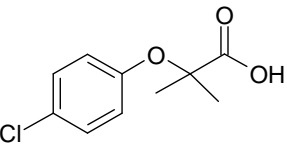
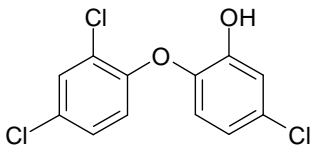
Benzo[a]pyren	6,40		Steinkohleteerbestandteil/ Verbrennungsprodukt
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	4,27		Entschäumer
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	3,77		Entschäumer
Tris-(2-chlorethyl)phosphat	1,63		Weichmacher/ Flammschutzmittel
Triphenylphosphat	4,70		Weichmacher/ Flammschutzmittel
2,6-Dichlor-4-nitroanilin	2,76		industrielles Zwischenprodukt

Als Vertreter der mittel- bis polaren Substanzen in dieser Klasse der Industrieprodukte wurden 4 organische Phosphorsäureester gewählt. Diese Verbindungen werden hauptsächlich in der Kunststoffindustrie angewendet, wo sie als Entschäumer, Lösungsmittel, Weichmacher und Flammschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind als wichtige Kontaminanten besonders im aquatischen Bereich bekannt, ihr Eintrag erfolgt hauptsächlich über diffuse Quellen^[167]. Obwohl sie als Ester eher zu den hydrophilen Stoffen gehören, weisen sie eine verhältnismäßig hohe Persistenz auf. So wurde ihre Halbwertszeit im aquatischen Bereich in einer Untersuchung auf 11 Jahre berechnet^[168]. Das 2,6-Dichlor-4-nitroanilin wurde als Modellsubstanz für die Klasse der chlorierten Nitroaromaten und Aniline ausgewählt. Nitroaromaten sind eine der wichtigsten Stoffklassen der chemischen Industrie. Sie sind Zwischen- und Endprodukte bei der Produktion von Pestiziden, Kunststoffen, Pharmazeutika, Sprengstoffen und Farben^[169]. Aufgrund ihrer großen Einsatzmengen sind sie als Umweltkontaminanten von großer Bedeutung, so sind einige in die Liste der prioritären Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie aufgenommen worden. Gleiches gilt für die Klasse der halogenierten Aniline hinsichtlich ihrer Verwendungsmöglichkeiten in der chemischen Industrie^[170,171]. Zusätzlich entstehen die Aniline als Transformationsprodukte der entsprechenden Nitroaromaten sowie beim

mikrobiellen Abbau von Phenylharnstoff-Pestiziden^[171,172]. Ihr ökotoxikologisches Potential ist jedoch höher zu beurteilen als das der Nitroaromaten, da sie generell eine höhere Toxizität aufweisen^[173].

Die dritte Klasse der verwendeten Standardsubstanzen ist die der so genannten PPCP, welche Pharmazeutika, Kosmetikainhaltsstoffe und andere im Hausgebrauch verwendete Chemikalien umfasst^[174,175]. Hierbei handelt es sich meist um sehr polare Substanzen wie Phenole und Carbonsäuren. Die ausgewählten Vertreter dieser Klasse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Übersicht über die ausgewählten PPCP-Standardverbindungen

Substanz	log _{K(O/W)}	Struktur	Verwendung
Ibuprofen	3,72		Schmerzmittel
Hydroxy-ibuprofen	1,69		Metabolit von Ibuprofen
Diclofenac	4,06		Schmerzmittel
4'-Hydroxy-diclofenac	k.a.		Metabolit von Diclofenac
5-Hydroxy-diclofenac	k.a.		Metabolit von Diclofenac
Clofibrinsäure	2,72		Metabolit von Clofibrin
Triclosan	5,17		Bakterizid in Kosmetika

Besonders im Falle der Pharmazeutika handelt es sich meist um Carbonsäurederivate, also sehr hydrophile Substanzen, da diese nur so zu ihrem Wirkort im Zellinneren gelangen können. Ihre aktuelle und stetig wachsende Bedeutung als Umweltkontaminanten liegt zum einen auch in ihrem polaren Charakter begründet, da sie im Wasserkörper frei verfügbar sind und gut von Organismen aufgenommen werden. Zum anderen werden sie als Wirkstoffe hergestellt und können so in Nicht-Zielorganismen schädliche Wirkungen verursachen. PPCP stellen in den industrialisierten Ländern derzeit die größte ökologische Bedrohung dar, weil sie hauptsächlich aus Haushaltsabwässern kommen und das Verbraucherverhalten schwerer zu regulieren ist als Industrieemissionen. Des Weiteren sind auch die modernsten Kläranlagen nicht in der Lage, viele dieser Stoffe aus dem Wasserkreislauf zu entfernen^[176]. In den meisten Fällen werden hier eher Transformationsprodukte gebildet, die ein noch höheres ökotoxikologisches Potential besitzen können^[141,177].

Als Modellsubstanzen wurden drei Carbonsäurederivate gewählt: Ibuprofen und Diclofenac sind Schmerzmittel, die häufige Verwendung finden und in den meisten Ländern nicht zu den verschreibungspflichtigen Medikamenten gehören. Clofibrinsäure ist der im Körper gebildete Metabolit, der eigentliche Wirkstoff des Lipidregulators Clofibrin. Außerdem wurde als Vertreter der Transformationsprodukte und meist noch polarerer Substanzen das hydroxylierte Derivat des Ibuprofens gewählt. Einen Sonderfall bilden die beiden Transformationsprodukte des Diclofenac. Diese wurden erst im Laufe der Untersuchung der genommenen Proben als neue Umweltkontaminanten identifiziert, siehe Kapitel 5^[178]. Ihre Wiederfindungsraten wurden erst nach Entwicklung der Methode bestimmt. Ein weiterer Vertreter dieser Klasse ist Triclosan, welches in vielen Kosmetika und Körperpflegeprodukten als Bakterizid enthalten ist^[179].

2.8.2. Normierungs- und Surrogatstandards

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von internen Standards verwendet: Normierungs- bzw. Volumenstandards und Surrogatstandards. Der Standard, der zum Ausgleich von Detektorschwankungen und zur Volumenkontrolle nach erfolgter Probenvorbereitung als letzter Schritt vor der Messung immer in derselben Menge zugegeben wird, wird entweder als Volumen- oder als Normierungsstandard bezeichnet. In dieser Arbeit wird der Begriff Normierungsstandard gewählt, da dieser die Aufgaben am besten beschreibt^[180,181]. So wird in dieser Non-Target-Untersuchung keine validierte Quantifizierung der gefundenen Kontaminanten durchgeführt, sondern ihre Konzentrationen werden nur semi-quantitativ ermittelt, wie es in Abschnitt 2.8.4. beschrieben wird. Dabei werden alle ermittelten Peakflächen durch die des Normierungsstandards dividiert und damit normiert. Durch die Verwendung eines solchen Standards muss vor der Messung nicht das exakte Volumen der Probe bestimmt werden, und es werden gerätetechnische Detektorschwankungen, sowie die Schwankungen durch etwaige Evaporation während der Lagerung ausgeglichen.

Die Anforderungen an eine Substanz zur Verwendung als Normierungsstandard sind chemische Stabilität und eine hinreichende Inaktivität sowie kein Auftreten in den zu untersuchenden Proben. Zusätzlich muss die Substanz ein stabiles gut auswertbares Signal in der Gaschromatographie besitzen sowie mindestens ein Auswertion, das im Verhältnis zu den anderen Ionen im Massenspektrum eine stabile Intensität aufweist. Des Weiteren sollte zur gleichen Retentionszeit keine andere Substanz eluieren, die ein Fragmention gleicher Masse besitzt. Dies ist im Voraus bei einer Non-Target-Analytik nicht mit absoluter Sicherheit zu gewährleisten, so dass eine Verbindung gewählt werden muss, deren Auswertion eine möglichst selten auftretende Masse besitzt. Da aufgrund der fraktionierenden Elution sowie der Derivatisierung eines Aliquots des fraktionierten Methanoleluats Messungen sowohl in *n*-Hexan als auch in Toluol erfolgen, wurden für diese Arbeit zwei Substanzen als Normierungsstandards ausgewählt. Im Falle der in *n*-Hexan gemessenen Fraktionen wurde perdeutertes Anthracen, für die in Toluol gemessenen Fraktionen der 2-Ethylhexylester von Mecoprop verwendet. Beide Verbindungen sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Auswahl wurde aufgrund ihrer vielfachen zufrieden stellenden Verwendung, u.a. in den verschiedensten Methoden in dieser Arbeitsgruppe getroffen^[101,105].

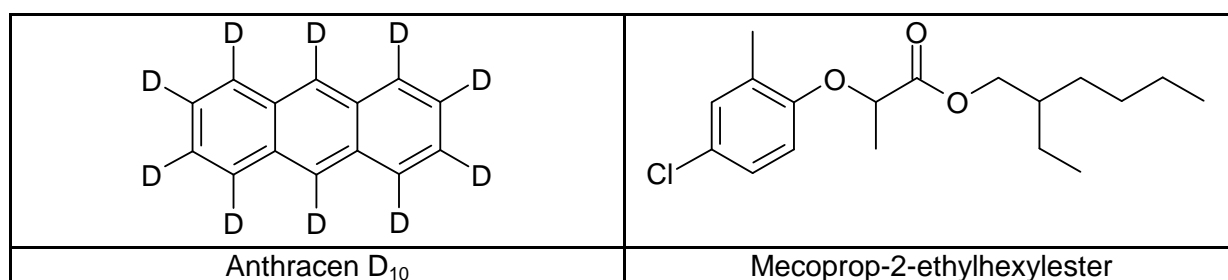


Abb. 7: Strukturen der als Normierungsstandards verwendeten Verbindungen

Die zweite Art der in dieser Arbeit verwendeten internen Standards sind Surrogatstandards. Diese Verbindungen werden vor der Aufarbeitung in bestimmter Menge der Probe beigegeben, um Aussagen über die Verluste der Analyten während der Probenaufbereitung zu treffen^[181,182]. Bei dieser Herangehensweise werden also Wiederfindungsraten über die gesamte Methode direkt in den zu untersuchenden Wasserproben ermittelt. Darin besteht ein Vorteil gegenüber den im nächsten Abschnitt ermittelten Wiederfindungsraten, da im Falle der Surrogatstandards die Original-Probenmatrix berücksichtigt wird. Die Anforderungen an eine Substanz zur Verwendung als Surrogatstandard entsprechen den oben für den Normierungsstandard erläuterten. Eine wichtige zusätzliche Voraussetzung stellt auch gleichzeitig die größte Schwierigkeit bei der Verwendung von Surrogatstandards dar. Die chemische Ähnlichkeit zum Analyten muss so groß wie möglich sein, um zuverlässige Aussagen über den Zielanalyten durch den Surrogatstandard zu treffen. Idealerweise werden die deuterierten oder anders isotope markierte Derivate der betreffenden Zielanalyten als Surrogatstandards gewählt^[182,183].

So lassen sich bei einer Target-Methode mit einer übersichtlichen Anzahl an Zielanalyten durch Beigabe der entsprechenden isotopenmarkierten Derivate die Konzentrationen direkt über die (verminderte) Peakfläche des Surrogatstandards quantifizieren, diese werden damit bereits um die Wiederfindung korrigiert (interne Methode). Der Arbeits- und Kostenaufwand kann auf diese Weise allerdings beliebig groß werden, außerdem sind isotopenmarkierte Derivate in der Regel nur für die gängigsten Analyten erhältlich. Weitere Nachteile bei der Verwendung von Surrogatstandards bei einer Non-Target-Methode bestehen zum einen darin, dass die Zielanalyten nicht im vornherein bekannt sind und so die Auswahl der Surrogatstandards erheblich erschwert wird. Zum anderen würden eine Vielzahl von beigegebenen Standards die Identifizierung erheblich erschweren, da nicht im vornherein das Temperaturprogramm so eingestellt werden kann, dass Koelutionen verhindert werden können. Für diese Arbeit wurde daher ein Kompromiss bei der Verwendung von Surrogatstandards gefunden, damit diese nicht in der späteren Identifizierung der Kontaminanten stören. Als Qualitätskontrolle für die allgemeine Funktion der verwendeten Methode wurden vor der Probenaufarbeitung zwei Surrogatstandards zugegeben. Verwendet wurden hierfür die beiden in Abbildung 8 vorgestellten Substanzen: Stickstoff-15 markiertes Coffein und am Ring deuteriertes Mecoprop.

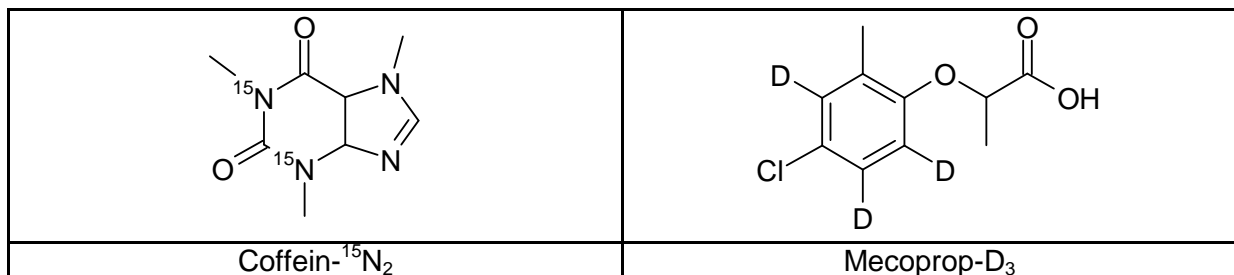


Abb. 8: Strukturen der als Surrogatstandards verwendeten Verbindungen

2.8.3. Wiederfindungsraten

Zur Überprüfung der entwickelten Methode hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit sowie zur Gewährleistung der Richtigkeit und Vergleichbarkeit der von ihr gelieferten Messergebnisse wurden Wiederfindungsexperimente durchgeführt. Als Modellsubstanzen für die ermittelten Wiederfindungsraten wurden die in Abschnitt 2.8.1. vorgestellten Verbindungen verwendet. In dieser Arbeit wurden externe, relative Wiederfindungsraten bestimmt, d.h. die Wiederfindungsraten wurden nicht direkt in den Proben bestimmt (s. vorherigen Abschnitt), und es wurden keine absoluten Mengen bestimmt und verglichen, sondern die Peakflächenverhältnisse (Analyt/Normierungsstandard) einer direkt gemessenen Standardlösung wurden mit denen einer nach der entwickelten Methode aufgearbeiteten Standardlösung verglichen.

Dazu wurden die Standardsubstanzen in zwei verschiedenen Konzentrationen einer 2,5 L-Leitungswasserprobe zudotiert. Diese Probe wurde anhand des entwickelten Methodenschemas aufgearbeitet und die relativen Wiederfindungsraten bestimmt. Diese Qualitätssicherungsexperimente sollten zeigen, dass die entwickelte Methode in der Lage ist, eine große Bandbreite an verschiedenen organischen Kontaminanten zu erfassen, und dass aufgrund der aufwendigen Probenvorbereitung und Fraktionierung in einer Effekt-gerichteten Methode nicht zuviel Substanz verloren geht. Bei Target-Methoden zur Quantifizierung bestimmter Zielsubstanzen gilt eine ermittelte Wiederfindungsrate als gut, wenn ihr Wert etwa zwischen 80 und 120 % liegt^[144,145]. Bei einer Non-Target-Methode, die möglichst alle, chemisch sehr unterschiedliche Substanzen erfassen soll, ist dies nicht für alle Stoffgruppen möglich. So werden z.B. in dieser Methode die polaren Substanzen diskriminiert, da die Festphasenextraktion bei neutralem pH-Wert erfolgt und somit der Anteil der Substanzen, die als Ionen vorliegen, nicht berücksichtigt wird.

Des Weiteren werden durch die vielen Aufarbeitungsschritte, insbesondere Lösungsmittelwechsel und Volumenreduktion, sehr flüchtige Substanzen benachteiligt. Um trotzdem eine Aussage über die Fähigkeit dieser Methode hinsichtlich der Identifizierung von zu diesen Stoffgruppen gehörenden Analyten zu treffen, sind die in jedem Fall ermittelten mittleren Standardabweichungen und relativen mittleren Standardabweichungen von großer Bedeutung. Die mittlere Standardabweichung gibt an, um wie viel die einzelnen Werte einer Messreihe um den Mittelwert schwanken. Die relative mittlere Standardabweichung wird in der Analytik auch CV-Wert (Coefficient of Variation) genannt und ist ein Maß für die Qualitätsparameter Repeatability und Reproducibility^[144,145,148]. Dabei gilt bei Target-Methoden, die eine Quantifizierung beinhalten, ein Wert von unter 10 %, bei LC-MS Methoden bestimmter Substanzen bis unter 20 %, als sehr gut. Die Repeatability oder Wiederholpräzision beschreibt die Genauigkeit der Methode unter folgenden Parametern: gleicher Ort, gleiche Geräte und von der gleichen Person in kurzen Zeitabständen gemessen. Die Reproducibility beschreibt die Genauigkeit der Methode an einem anderen Ort, an einem anderen Gerät und durchgeführt von einer anderen Person.

Die statistische Idee hinter der relativen mittleren Standardabweichung ist die prozentuale Angabe, sie ist die mittlere Standardabweichung in Relation zum Mittelwert. Dies macht Sinn wenn die Werte eine andere (oder keine) Einheit als „Prozent“ haben. Im Fall von Wiederfindungsraten, die schon in Prozent angegeben sind, muss daher folgendes Phänomen beachtet werden, welches durch die Berechnung auftritt. Ist der Mittelwert größer als 100 %, so ist der Wert der relativen mittleren Standardabweichung größer als der der mittleren Standardabweichung, ist der Mittelwert kleiner als 100 % so verhält es sich umgekehrt, siehe hierzu auch die Ergebnistabellen. Ein anderer wichtiger Aspekt bei der Betrachtung des CV-Werts als Qualitätsparameter ist seine weniger gute Eignung zur Bewertung von Wiederfindungsraten, die weit unterhalb von 80 % liegen. Auch hier spielt die Herkunft solcher Parameter aus der Target-Analytik eine Rolle, da dort die Wiederfindungsraten immer in dem oben benannten guten Bereich optimiert werden.

In der Non-Target-Analytik sind hierbei aber Kompromisse nötig, um den größtmöglichen Umfang an erfassbaren Substanzen zu gewährleisten. Wie im Falle dieser Arbeit am Beispiel der sehr polaren Pharmazeutika deutlich wird, bei denen die Wiederfindungsraten im Bereich von 40 bis 61 % liegen. Um dennoch verlässliche Ergebnisse zu liefern ist es wichtig, dass diese Werte möglichst konstant sind, also wenig schwanken. Diese Schwankung lässt sich anhand der mittleren Standardabweichung ablesen. Wird jedoch die relative mittlere Standardabweichung verwendet, so kommt es aufgrund der Art ihrer Berechnung im Falle eines zahlenmäßig kleinen Mittelwertes zu erheblich größeren Werten. Als Beispiel dient die Betrachtung der in Tabelle 4 aufgeführten Werte für 4,4'-DDD und 5-Hydroxydiclofenac, welche eine etwa gleiche mittlere Standardabweichung (5,7 und 5,5) haben, jedoch aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Mittelwerte (96 und 40) einen großen Unterschied im CV-Wert aufweisen (5,9 und 13,6). Aufgrund des erläuterten Phänomens werden in den Ergebnistabellen dieses Abschnitts beide Standardabweichungen angegeben, da dies unerlässlich ist, um auch die Konstanz der kleineren Wiederfindungsraten zu veranschaulichen.

In dieser Arbeit wurden Standardlösungen in zwei verschiedenen Konzentrationen, in jeweils drei parallelen Ansätzen aufgearbeitet und jeweils zweimal in kurzen Zeitabständen gemessen. Diese Experimente wurden viermal in halbjährlichem Abstand wiederholt, so dass eine statistisch signifikante Datenmenge entstand. Tabelle 4 zeigt die ermittelten relativen Wiederfindungsraten über die entwickelte Gesamtmethode.

Die ermittelten Wiederfindungsraten zeigen in den Klassen der Pestizide und der Industriechemikalien fast ausnahmslos sehr gute Werte, die zwischen 80 und 120 % liegen, bei einem CV-Wert von unter 10 %. Die polaren Substanzen der PPCP Klasse weisen im Mittel geringere Wiederfindungsraten auf aufgrund der zuvor beschriebenen methodenbedingten Einschränkungen für diese Substanzklassen. Für die in dieser Arbeit durchgeführte qualitative und semi-quantitative Screening-Untersuchung stellen diese Werte eine ausreichend gute Qualität der Ergebnisse sicher. Dies liegt im Besonderen in den sehr kleinen Schwankungsbreiten begründet, welche zwischen 2,5 und 5,5 liegen. Für diese Aussage wurden aufgrund der zuvor ausführlichen Erläuterung die Werte der mittleren Standardabweichung herangezogen. Zusätzlich zeigen aber sogar die Werte für den CV-Wert hier sehr gute bis akzeptable Werte, welches die Eignung der Methode belegt, auch diese Substanzklassen mitzuerfassen.

In den Klassen der Pestizide und Industriechemikalien zeigen 3 der untersuchten Phosphate, das Anilinderivat sowie die beiden Pestizide Desethylatrazin und Parathion-Methyl nur gute bis akzeptable Werte, die im Falle der beiden letztgenannten Substanzen auch durch größere Schwankungsbreiten als im Durchschnitt gekennzeichnet sind. Zur genaueren Untersuchung dieser Fälle sowie zur Qualitätsabsicherung besonders verlustanfälliger Arbeitsschritte wurden weitere Wiederfindungsexperimente durchgeführt. Der allgemeine Ablauf entspricht dem der Wiederfindungsuntersuchungen über die Gesamtmethode, mit dem Unterschied, dass hierbei nur

jeweils ein einzelner Arbeitsschritt mit einer geringeren Auswahl an hierfür relevanten Standardverbindungen durchgeführt wurde.

Tabelle 4: Ergebnisse der über die Gesamtmethode ermittelten Wiederfindungsraten

Substanz	WFR [%]	SD [%]	CV [%]
<i>Pestizide</i>			
Hexachlorbenzol	110	8,2	7,5
Aldrin	111	6,1	5,5
Isodrin	103	5,8	5,6
Mirex	112	4,5	4,0
Heptachlor	108	7,8	7,2
Heptachlorepoxyd	66	3,1	4,7
<i>cis</i> -Chlordan	103	7,9	7,6
4,4´-DDE	105	3,5	3,3
4,4´-DDD	96	5,7	5,9
4,4´-DDT	104	9,2	8,7
γ-HCH	104	4,8	4,5
Metolachlor	82	8,2	9,9
Parathion-Methyl	76	10,1	13,4
Pirimicarb	85	5,4	6,3
Atrazin	98	6,6	6,7
Terbuthylazin	80	3,0	3,8
Desethylatrazin	72	7,5	10,3
Irgarol	87	2,6	3,0
Propoxur	83	6,1	7,3
<i>Industriechemikalien</i>			
PCB-52	108	6,8	6,2
PCB-101	112	6,2	5,5
PCB-153	112	4,4	4,0
PCB-180	110	4,3	3,9
Naphthalin	108	2,9	2,7
Acenaphthalin	104	2,0	1,9
Fluoren	111	1,9	1,7
Anthracen	104	3,7	3,5
Pyren	102	3,1	3,0
Chrysen	97	6,6	6,7
Benzo[a]pyren	99	11,3	11,4
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	61	4,0	6,6
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	62	5,8	9,3
Tris-(2-chlorethyl)phosphat	87	6,9	7,9
Triphenylphosphat	79	5,3	6,6
2,6-Dichlor-4-nitroanilin	66	6,0	9,2
<i>PPCPs</i>			
Ibuprofen	59	3,1	5,3
Hydroxy-ibuprofen	39	2,5	6,2
Diclofenac	61	4,6	7,4
4´-Hydroxy-diclofenac	54	4,2	7,8
5-Hydroxy-diclofenac	40	5,5	13,6
Clofibrinsäure	40	3,4	8,6
Triclosan	40	5,0	12,5

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Wiederfindungsexperimente für den Arbeitsschritt der Volumenreduktion mit dem TurboVap Evaporator aufgeführt. Dieser Arbeitsschritt wurde gewählt, da er zum einen der bei weitem zeitintensivste in der gesamten Methode ist und weil dort in vorherigen Anwendungen Probleme mit den Wiederfindungen von organischen Phosphaten auftraten^[108]. In der Betrachtung der Ergebnisse lässt sich jedoch feststellen, dass hier ausnahmslos sehr gute Wiederfindungen und Schwankungsbreiten erreicht wurden.

Tabelle 5: Ergebnisse der ermittelten Wiederfindungsraten für den Arbeitsschritt der Volumenreduktion mit dem TurboVap-Evaporator

Substanz	WFR [%]	SD [%]	CV [%]
<i>Pestizide</i>			
Hexachlorbenzol	93	6,4	6,9
Metolachlor	101	5,2	5,1
Parathion-Methyl	99	4,0	4,1
Pirimicarb	102	4,1	4,1
Terbutylazin	89	4,1	4,6
Propoxur	85	2,4	2,9
<i>Industriechemikalien</i>			
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	78	2,8	3,6
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	83	7,3	8,8
2,6-Dichlor-4-nitroanilin	99	5,8	5,8

Tabelle 6 zeigt die ermittelten Wiederfindungsraten für den Schritt der Rückextraktion von mittelpolaren Verbindungen aus den wässrigen RP-HPLC Fraktionen mit Toluol. Auch hier weist der überwiegende Teil der verwendeten Standardverbindungen sehr gute Wiederfindungsraten mit ebenso guten CV-Werten auf. Im Falle der beiden untersuchten Phosphate lassen sich jedoch Einschränkungen in ihrer Wiederfindung feststellen. Sie liegen mit 70 % bzw. 77 % im akzeptablen bzw. leicht unter dem sehr guten Bereich, weisen aber eine sehr gute Konstanz in Form geringer Schwankungsbreiten auf.

Die letzte Teiluntersuchung wurde für den sehr oft in dieser Methode angewendeten Schritt der Volumenreduktion unter einem Stickstoffstrom durchgeführt. In der Literatur finden sich Untersuchungen die diesen Schritt als den kritischsten unter den oft in der Analytik verwendeten Aufarbeitungsschritten hinsichtlich des Substanzverlusts betrachten^[184]. Die Ergebnisse der in dieser Untersuchung ermittelten Wiederfindungsraten sind in Tabelle 7 dargestellt. Ähnlich wie schon im Falle der Rückextraktion liegen die Werte der Phosphate unter den für die anderen Standardsubstanzen ausnahmslos sehr guten Werten. Das Tri-*n*-butylphosphat liegt wiederum nur knapp unter dem sehr guten Bereich mit einem Wert von 75 %, der Wert von 63 % für das Tri-*iso*-butylphosphat liegt jedoch gerade noch im akzeptablen Bereich. Für beide Werte wurden auch hier sehr gute Schwankungsbreiten erzielt die für eine gute Reproduzierbarkeit der betreffenden Werte sprechen.

Tabelle 6: Ergebnisse der ermittelten Wiederfindungsraten für den Arbeitsschritt der Rückextraktion

Substanz	WFR [%]	SD [%]	CV [%]
<i>Pestizide</i>			
Hexachlorbenzol	78	3,1	4,0
Metolachlor	84	5,0	5,9
Parathion-Methyl	84	5,7	6,8
Pirimicarb	93	5,0	5,3
Terbutylazin	93	9,3	9,9
Propoxur	87	3,3	3,8
<i>Industriechemikalien</i>			
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	77	4,8	6,2
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	70	5,1	7,3
2,6-Dichlor-4-nitroanilin	84	4,7	5,6

Im Ergebnis lässt sich für die Untersuchung der einzelnen Arbeitsschritte im Allgemeinen feststellen, dass diese eine sehr gute Qualität besitzen und damit den Anforderungen an die Methode gerecht werden. In der speziellen Betrachtung hinsichtlich der Standardsubstanzen, die in den Wiederfindungsexperimenten über die gesamte Methode keine sehr guten Ergebnisse erzielten, lässt sich durch die Einzeluntersuchungen kein Arbeitsschritt feststellen, der hierfür hauptsächlich Verantwortung trägt. Vielmehr lassen die Ergebnisse den Schluss zu, dass für die geringeren Wiederfindungsraten die Vielzahl der Arbeitsschritte verantwortlich ist. Dass also in jedem Schritt nur geringe Verluste auftreten, diese aber in der Summe über alle Aufarbeitungsschritte zu merklichen Einschränkungen bei bestimmten Substanzgruppen führen. Ein Hinweis hierauf ist auch das alleinige Auftreten dieser Einschränkungen im Falle des polaren Zweiges der Methode. Dieser weist eine erheblich größere Anzahl an Arbeitsschritten auf als der unpolare Zweig, vgl. hierzu Abbildung 6.

Tabelle 7: Ergebnisse der ermittelten Wiederfindungsraten für den Arbeitsschritt der Volumenreduktion unter einem Stickstoffstrom

Substanz	WFR [%]	SD [%]	CV [%]
<i>Pestizide</i>			
Hexachlorbenzol	86	3,0	3,5
Metolachlor	86	2,4	2,8
Parathion-Methyl	95	3,9	4,1
Pirimicarb	105	7,7	7,0
Terbutylazin	90	2,7	3,0
Propoxur	92	7,3	8,0
<i>Industriechemikalien</i>			
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	75	2,7	3,5
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	63	3,3	5,3
2,6-Dichlor-4-nitroanilin	85	4,3	5,0

Unter Betrachtung der untersuchten Qualitätsparameter ist die entwickelte Methode sehr gut für die an sie gestellten Anforderungen geeignet. Die Wiederfindungsraten der untersuchten Standardverbindungen liegen bei den unpolaren bis polaren Substanzgruppen alle im sehr guten bis guten Bereich. Auch die stark polaren Vertreter in der Klasse der PPCP lassen sich mit dieser Methode gut erfassen, dafür spricht die Konstanz der für sie ermittelten Wiederfindungsraten, obwohl diese aufgrund der Extraktion bei neutralem pH-Wert vergleichsweise stark diskriminiert werden. Die Methode ist also in der Lage, die größtmögliche Bandbreite an Substanzen hinsichtlich ihrer Polarität zu erfassen. Bei Effekt-gerichteten Analytikmethoden, besonders im Non-Target-Bereich, ist die Gefahr des Substanzverlustes aufgrund der Vielzahl an Arbeitsschritten und der Aliquotbildung für die Untersuchung in den begleitenden ökotoxikologischen Testverfahren immer größerer als bei vergleichbaren chemischen Analytikverfahren. Obwohl diese Methoden den üblichen Einschränkungen Effekt-gerichteter Methoden unterliegen, lässt sich durch die ermittelten Qualitätsparameter belegen, dass sie sehr gut für ihren gedachten Zweck der ersten Bestandsaufnahme der Kontaminationssituation eines Trinkwasserkreislaufes geeignet sind, ohne dabei eventuell wichtige Kontaminanten zu übersehen.

2.8.4. Kriterien und Vorgehensweise bei der semi-quantitativen Abschätzung

Aufgrund der in den vorherigen Abschnitten diskutierten Einschränkungen durch die gewünschte Universalität der Methode ist sie nach den herkömmlichen Anforderungen an quantitative chemische Analyseverfahren nicht geeignet, genaue Werte für die Konzentration der identifizierten Schadstoffe zu liefern. Erstens müssten dafür alle Wiederfindungsraten im Bereich von 80 bis 120% liegen, und zweitens müssten für jeden Kontaminanten der Linearitätsbereich, eine Kalibriergerade sowie Quantifizierungsgrenzen (LOQs) und Detektionsgrenzen (LODs) ermittelt werden. Dies lässt sich im Falle von Non-Target-Methoden nicht gewährleisten, da vor der Untersuchung nicht bekannt ist, welche Schadstoffe in den Proben vorliegen. Außerdem soll eine Non-Target-Methode möglichst alle Kontaminanten erfassen. Dabei handelt es sich besonders bei Proben aus der dritten Welt um mehrere hundert verschiedene Substanzen. Für alle diese Kontaminanten die erforderlichen Qualitätsparameter zu ermitteln, stellt einen unrealistischen Zeit- und Arbeitsaufwand dar. Für eine erste Abschätzung des Risikos, das von den identifizierten Schadstoffen ausgeht, sowie einer besseren Veranschaulichung der Ergebnisse ist jedoch die Angabe von Mengen eine wichtige Voraussetzung. Dasselbe gilt für die gewünschte Prioritätensetzung und daraus resultierender Handlungsempfehlungen für weitere umweltanalytische und ökotoxikologische Untersuchungen.

Deshalb wurde für diese Arbeit ein Kompromiss gewählt, der eine gute Näherung der enthaltenen Schadstoffmengen gewährleistet. Für diese „semi-quantitative Abschätzung“ genannte Methode wird wie folgt vorgegangen. Zuerst wird die Peakfläche des jeweiligen Analyten auf die

Peakfläche des Normierungsstandards normiert, d.h. das Verhältnis der beiden Peakflächen gebildet. Dieses Verhältnis wird verglichen mit einem Peakverhältnis aus Normierungsstandard und einer bekannten Menge des jeweiligen Analyten (externer Standard), welche aus einer Messung direkt vor oder nach der entsprechenden Probe ermittelt wurde. Aus dem Vergleich der beiden Verhältnisse konnte dann eine Menge bzw. Konzentration des Analyten berechnet werden.

Um die tatsächliche Konzentration zu ermitteln, muss anschließend noch um den Anreicherungsfaktor der Aufarbeitung sowie um die Wiederfindungsrate der entsprechenden Substanz korrigiert werden. Dafür ergeben sich unterschiedliche Genauigkeiten je nach betrachteter Substanz. Für Verbindungen, die im Validierungsprozeß der Methode als Standards verwendet wurden, lässt sich die ermittelte Konzentration als genau betrachten, da alle Korrekturparameter (wie z.B. die Wiederfindungsrate) bestimmt wurden. Für die überwiegende Mehrheit der identifizierten und quantifizierten Schadstoffe in dieser Arbeit gelten folgende Betrachtungen. Diese Substanzen wurden mit einem externen Standard verifiziert, so dass unter Annahme eines linearen Bereiches für Konzentrationen zwischen 1 ng/L und 100 µg/L die entsprechenden Mengen aus den Peakverhältnissen mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden konnten. Eine Ungenauigkeit bei den angegebenen Konzentrationen ergibt sich aus dem Fehlen einer Wiederfindungsrate des entsprechenden Analyten.

Hier wurde die Wiederfindungsrate einer ähnlichen Verbindung aus dem Pool der Standardsubstanzen verwendet, was zu Abweichungen bis etwa maximal 20 % des angegebenen Wertes führen kann. In seltenen Fällen, in denen der Analyt nicht als externer Standard zur Verfügung stand, musste auch mit dem Peakflächenverhältnis einer ähnlichen Verbindung gerechnet werden. Dabei können viel größere Fehler auftreten, da es sich bei dem Response-Faktor einer Substanz um eine sehr stoffbezogene Größe handelt, welche auch bei ähnlichen Verbindungen sehr unterschiedlich sein kann. Deshalb kann in diesen Fällen die angegebene Konzentration um bis zu 100% vom wahren Wert abweichen.

Als weitere wichtige Qualitätsparameter sind die Bestimmungsgrenze (LOQ) und die Nachweisgrenze (LOD) bei der quantitativen Analyse von Kontaminanten anzugeben. Auch bei diesen Parametern gibt es keine einheitliche Vorschrift bezüglich ihrer Bestimmung. Es existieren nicht weniger als 12 verschiedene Vorgehensweisen, wobei die Ergebnisse um bis zu einer Größenordnung schwanken können^[145,185]. Dies macht deutlich, dass eine genaue Beschreibung des verwendeten Vorgehens sehr wichtig ist. Außerdem kann eine begründete Anpassung an die jeweiligen analytischen Erfordernisse zu besseren Ergebnissen führen als das Festhalten an einer bestimmten Definition. Für die zahlreichen identifizierten Verbindungen in dieser Non-Target orientierten Arbeit wurden keine einzelnen Zahlenwerte ermittelt. Die Bestimmungsgrenze ist auch als Signal-Rausch-Verhältnis von 9, die Nachweisgrenze als Signal-Rausch-Verhältnis von 3 definiert^[145,182]. Diesem Aspekt wurde in soweit Rechnung getragen, als dass keine Verbindung deren Signal-Rausch-

Verhältnis kleiner als 9 war, quantifiziert wurde und keine Verbindung, deren Signal-Rausch-Verhältnis kleiner als 3 war, als identifiziert betrachtet wurde.

2.8.5. Hintergrundbelastung

Zur Vermeidung falsch positiver Befunde müssen in der Spurenanalytik so genannte Blindwerte ermittelt werden. Dies geschieht, um sicherzustellen, dass die identifizierte Substanz ihren Ursprung in der Probe hatte und nicht im Aufarbeitungsprozess^[181]. Dies ist besonders wichtig im Rahmen von Non-Target-Untersuchungen, in denen die Analyse einer Probe ohne vorherige Begrenzung auf bestimmte Zielverbindungen durchgeführt werden soll. Zur Ermittlung von Kontaminationen aus den verwendeten Geräten wurden Geräteblindwerte bestimmt, zusätzlich wurden auch die einzelnen Aufarbeitungsschritte auf ihre Kontaminationsanfälligkeit geprüft. Im Besonderen wurde dabei Rücksicht auf lange andauernde oder Volumen reduzierende Arbeitsschritte genommen. Zur Überprüfung der kontaminationsfreien Probenahme wurden Feldblindwerte (field blanks) ermittelt, dazu wurde bei jeder dritten Probenahme Wasser mitgeführt, welches wie eine Probe behandelt und anschließend aufgearbeitet wurde. Zusätzlich wurde nach jeder vierten Probe ein Systemblindwert ermittelt, indem 2,5 L Wasser wie eine Probe extrahiert, aufgearbeitet und gemessen wurde. Des Weiteren wurden nur Arbeitsmittel verwendet, welche aus Glas, Teflon oder Edelstahl bestanden. Diese wurden, wie in Kapitel 8 beschrieben, gereinigt oder, wenn möglich, nur einmal verwendet.

Bei der Auswertung traten keinerlei Probleme mit Hintergrundkontaminationen auf. Bei den ermittelten Blindwerten handelte es sich um die üblichen Laborkontaminanten wie z.B. Phthalate aus der Laborluft oder Silikone vom Säulenbluten. Zur Vermeidung von größeren Silikonbelastungen wurde auf die Verwendung von Septen bei der Messung verzichtet. Zusätzlich traten in den Proben noch ungefähr 8 unbekannte Blindwerte auf, die jedoch auf die Auswertung keinerlei Einfluss hatten. In allen Proben und Feldblindwerten traten zudem hohe Konzentrationen an DEET und zweier Phenoxyalkansäuren auf, weshalb diese Substanzen in dieser Arbeit nicht in die Auswertung aufgenommen wurden.

2.8.6. Qualitätssicherung im Leuchtbakterientest

Das Aliquot, das dem Leuchtbakterientest unterzogen wird, muss besonders sorgfältig aufgearbeitet werden. Wichtig ist hierbei vor allem, den Gehalt an organischen Lösungsmitteln zu kontrollieren. Organische Lösungsmittel zeigen im Leuchtbakterientest bereits in geringen

Konzentrationen eine hohe Toxizität, die die Wirkung der in Spuren vorkommenden Umweltkontaminanten bei weitem übersteigt^[186-188]. Deshalb wurden alle im vorherigen Abschnitt erwähnten System- und Feldblindwerte auch im Leuchtbakterientest untersucht. Dabei konnte keine Hintergrundbelastung mit Wirkung im Leuchtbakterientest festgestellt werden. Die erreichten Hemmungen in den Blindwertuntersuchungen lagen alle zwischen 0 und 3% und somit im Fehlerbereich ($\pm 3\%$) und weit unter der Signifikanzgrenze (10 % Hemmung) des Leuchtbakterientests. Bei jeder Messung im Leuchtbakterientest werden 8 Fraktionen in einer Doppelbestimmung, sowie eine Positiv- und eine Negativkontrolle gemessen.

Die Negativkontrolle ist eine Bakterienlösung ohne Zusatz, die sowohl Einflüsse von Verunreinigungen aus dem Biotestsystem ausschließt als auch die natürlichen Schwankungen des Leuchtens über den Testzeitraum ausgleicht. Die Positivkontrolle ist ein spezieller, vom Hersteller entwickelter Test bei dem 2 unterschiedlich konzentrierte NaCl-Lösungen gemessen werden und dessen Ergebnis in einem bestimmten Bereich liegen muss. Dieser Test wird vor Beginn der eigentlichen Messung dreimal durchgeführt und schließt Fehler in der Qualität der Bakterien aus. Wird der Test nicht bestanden, wird die jeweilige Bakterienportion nicht verwendet. Zusätzlich sei auf die umfangreichen Standardisierungen durch DIN-Vorschriften und die Vielzahl an Studien hinsichtlich der Qualität der im Leuchtbakterientest erzielten Ergebnisse verwiesen, welche schon in Abschnitt 2.6. ausführlich beschrieben wurden.

Zur Evaluierung der Linearität der Fotozelle des verwendeten Lumineszenzmessgerätes wurde eine Verdünnungsreihe von Leuchtbakterien gemessen. Die Werte, die von der Fotozelle aufgenommen werden, müssen eine lineare Beziehung zwischen ihrer Konzentration und der emittierten Lumineszenz aufweisen. Da im Leuchtbakterientest die Relation zwischen Ausgangs- und Endleuchten Grundlage der Berechnungen ist, müssen beide Werte im Linearitätsbereich der Fotozelle liegen. Der in den Untersuchungen ermittelte Linearitätsbereich liegt zwischen 20 und 2700 Leuchteinheiten. Alle in dieser Arbeit mit dem Leuchtbakterientest durchgeführten Messungen zeigten nur Werte, welche innerhalb dieser Grenzen lagen.

3. Organische Xenobiotika im Trinkwassersystem von Karachi, Pakistan

Das Ziel dieser Arbeit ist eine erste Bestandsaufnahme der Kontaminationssituation des Trinkwassersystems von Karachi, Pakistan. Des Weiteren soll anhand der Ergebnisse überprüft werden, inwieweit sich der Effekt-gerichtete Ansatz als effektiver gegenüber einem rein chemisch-analytischen Verfahren erweist. Die Ergebnisse eines solchen herkömmlichen ersten Non-Target Screenings bestehen aus umfangreichen Tabellen identifizierter und vermutlich vorkommender Schadstoffe, deren Aussagekraft hinsichtlich ihrer resultierenden Bedeutung jedoch gering ist. Durch die Verwendung eines Effekt-gerichteten Ansatzes in dieser Untersuchung sollte diesem Nachteil Rechnung getragen werden. Bei diesem kombinierten Ansatz ermöglichen die Ergebnisse der begleitenden ökotoxikologischen Untersuchungen eine erste Risikoabschätzung, und es lassen sich Prioritäten hinsichtlich des Screenings bestimmter Fraktionen setzen. Entsprechend den verschiedenen Fragestellungen ist der Ergebnisteil gegliedert. In diesem Kapitel werden Vorkommen und Verteilung besonders relevanter Schadstoffgruppen in den untersuchten Wasserproben vorgestellt. Im folgenden Kapitel 4 erfolgt eine Bewertung der chemisch-analytischen und ökotoxikologischen Ergebnisse, in Form einer ersten Risikoabschätzung sowie eine Bewertung der Korrelation beider Untersuchungsmethoden und der Anwendbarkeit des Effekt-gerichteten Ansatzes für die gegebene Aufgabenstellung. In Kapitel 5 werden die in dieser Arbeit erstmalig in Umweltproben nachgewiesenen Verbindungen und ihre Identifizierung mit Hilfe der Massenspektrometrie beschrieben.

Im Zuge der Probenahmekampagnen wurden 44 Wasserproben aus den unterschiedlichen Teilen des Trinkwasserkreislaufs genommen. Dazu zählen die Quellen, in diesem Fall Oberflächengewässer und Grundwasser, Verteiler- und Endverbraucherstellen von Trinkwasser, sowie die Abwässerkanäle und Oberflächengewässer, in die letztere einleiten. Eine detaillierte Beschreibung des Untersuchungsgebietes und der Probenahmestrategie erfolgt im nächsten Abschnitt. In dieser Arbeit wurden 32 Wasserproben ausgewählt und in die nähere Untersuchung einbezogen. Aus diesen Proben resultierten 768 Fraktionen, die mittels GC-MS zu analysieren waren. An dieser Vielzahl lässt sich die Wichtigkeit der zuvor genannten Prioritätensetzung gut veranschaulichen. Prioritär wurden die Fraktionen mit einer großen Wirkung im verwendeten Biotest zur chemisch-analytischen Untersuchung ausgewählt. Des Weiteren wurden aber auch exemplarisch Fraktionen ausgewertet, die keine signifikante Wirkung im Testsystem erzielten. Dies diente der Überprüfung der Effizienz der Prioritätensetzung mittels des verwendeten Testsystems (s. Kap. 4).

Aus dieser Auswahl resultierten etwa 130 Fraktionen aus allen Proben, die einem ausführlichen Non-Target-Screening unterzogen wurden. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser analytischen Untersuchungen vorgestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die gefundenen Kontaminanten in Schadstoffgruppen eingeteilt, denen jeweils ein eigener Abschnitt

gewidmet ist. Die im Folgenden vorgestellten Schadstoffe geben den größten und besonders relevanten Anteil der in den Proben vorhandenen anthropogenen Substanzen wieder. Zur besseren Übersicht und Konzentration auf die umweltanalytisch und ökotoxikologisch relevanten Verbindungen ist dies jedoch kein vollständiges Abbild aller in den Proben identifizierten Kontaminanten. Die Auswahl der in den folgenden Abschnitten vorgestellten Kontaminanten erfolgte nach folgenden Kriterien:

- Häufigkeit des Vorkommens
- Vorkommen in hohen Konzentrationen
- Zugehörigkeit zu aktuellen Schadstoffgruppen (emerging contaminants)
- Verbindung bisher nicht als Umweltschadstoff bekannt
- Hohe Wahrscheinlichkeit anthropogenen Ursprungs
- Öko-/Humantoxikologische Relevanz
- Besondere Relevanz hinsichtlich des Vorkommens in Trinkwasserkreisläufen (disinfection byproducts)
- Transformationsprodukt, Homologon oder Isomer einer Substanz, die oben genannte Kriterien erfüllt

Resultierend aus den Ergebnissen des Non-Target-Screenings wurde anschließend mit den als relevant betrachteten Kontaminanten ein Target-Screening durchgeführt. Dabei wurden alle 768 Fraktionen auf das Vorkommen der ausgewählten 257 Verbindungen überprüft und deren Konzentration semi-quantitativ ermittelt. Eine Auflistung dieser Target-Analyten befindet sich im Abschnitt 8.7.

3.1. Charakteristik des Untersuchungsgebietes

Karachi ist eine der 20 Megastädte dieser Welt und mit etwa 15 Millionen Einwohnern auch die größte Stadt Pakistans. Sie liegt in der südöstlichen Provinz Sindh am Arabischen Meer, 150 km westlich des Indusdeltas^[189-191] (s. Ausschnitt in Abb. 9). In diesem Gebiet herrscht subtropisches Klima mit hohen Temperaturen und sehr geringen Niederschlagsmengen (100 – 200 mm/Jahr). Diese fallen fast ausschließlich in den Monaten Juni bis September, während des Monsuns. Die gesamte Provinz Sindh ist ein mit Flüssen durchzogenes Trockengebiet (semi arid region) und zählt zu den trockensten Regionen Südasiens. Außerhalb der Flusstäler dominieren Wüsten und wüstenähnliche Landstriche, östlich des Indus die Wüste Thar und westlich davon sandige Felsenwüsten, welche die Hafenstadt Karachi umgeben^[192-197]. Karachi ist der größte Hafen und das größte Industrie- und Handelszentrum Pakistans, in dem über 30 % der industriellen Produktion erwirtschaftet und 95 % des internationalen Handelsvolumens umgeschlagen werden. Die Gesamtwirtschaftsleistung Karachis

trägt zu über 20 % des Bruttoinlandsproduktes Pakistans bei. Das Stadtgebiet von Karachi umfasst eine Fläche von mehr als 800 km² mit einer Küstenlinie von etwa 40 km. In ihr sind 5000 registrierte und unzählige unregistrierte Industriebetriebe angesiedelt. Über die Hälfte dieser Betriebe gehören zur Textilproduktion oder Lederverarbeitung, welche das Rückgrat der industriellen Produktion Pakistans bilden. Aber auch eine Vielzahl von Unternehmen anderer Branchen produzieren in Karachi. Dazu gehören Ö raffinerien, petrochemische Industriebetriebe, Stahlwerke und andere Eisen verarbeitende Industrie, Hersteller von Pharmazeutika und Lebensmitteln, chemische Industriebetriebe, Glas- und Keramikhersteller sowie Betriebe der Papierindustrie^[189,193,198-201].

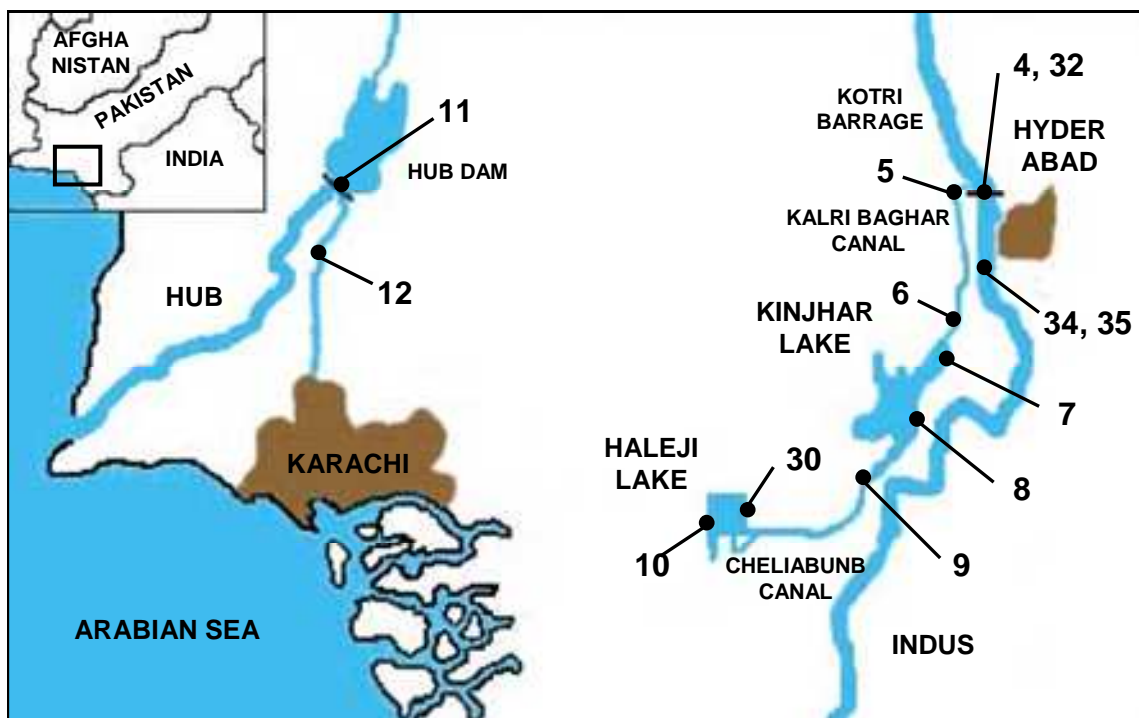


Abb. 9: Probenahmestationen außerhalb des Stadtgebietes von Karachi.

Wie in allen Megastädten in Ländern der sich entwickelnden „Dritten“ Welt konnten die erforderlichen Infrastrukturmaßnahmen nicht mit der rapide expandierenden Bevölkerung und Industrialisierung Schritt halten. Insbesondere die Versorgung mit sauberem Trinkwasser und die Entsorgung der Abwässer kommunalen und industriellen Ursprungs stellen das größte Problem Karachis dar. Offiziellen Statistiken zufolge sollen 85 % der Bewohner Karachis Zugang zu sauberem Trinkwasser haben und 80 % über adäquate sanitäre Einrichtungen verfügen^[158,189,191,198,202-204]. Dennoch sind etwa 80 % aller Erkrankungen und 40 % aller Todesfälle auf Krankheiten zurückzuführen, welche durch den Genuss von verunreinigtem Trinkwasser verursacht wurden^[158,191,195]. Für den häuslichen und den industriellen Verbrauch benötigt Karachi etwa 650 mgd (mega gallons daily). Aufgrund einer fehlenden systematischen Datenerfassung und Verarbeitung schwanken diese Zahlen jedoch stark. Die zuständige Behörde, das KWSB (Karachi Water and Sewerage Board), kann jedoch nur etwa 435 mgd liefern. Davon kommen etwa 60 % über drei

Pumpstationen direkt aus dem Kinjhar Lake, 15 % über eine weitere Pumpstation aus dem Haleji Lake und 25 % über ein Kanalsystem aus dem Hub Dam Reservoir^[190,195,196,202,204]. Über die dritte Quelle, die nördlich der Stadt gelegenen Dumlottee Wells, liegen widersprüchliche Informationen vor. Laut KWSB liefern diese noch etwa 5 bis 9 mgd, einer anderen Studie zufolge sind sie bereits seit einiger Zeit ausgetrocknet^[190,202,205]. Daher wurde diese Trinkwasserquelle nicht mit in die vorliegende Untersuchung einbezogen.

Die Differenz zwischen benötigtem und verfügbarem Wasser wird sowohl von den Haushalten als auch von Industriebetrieben durch verschiedene andere Quellen gedeckt. Dazu gehört vor allem das Grundwasser, aber auch unterirdische Flussläufe, welche durch offizielle und inoffizielle Brunnenbohrungen angezapft werden. Neben den vom KWSB betriebenen Brunnen, die mit Hilfe von Tanklastwagen nicht angeschlossene Gebiete zu moderaten Preisen versorgen, ist ein großer kommerzieller Wassersektor entstanden. Das Wasser aus diesen oft illegalen Quellen wird mit Tanklastwagen, Eselskarren oder Wasserträgern in die betroffenen Gebiete gebracht und dort zu stark überhöhten Preisen verkauft^[189,190,195,202,206]. Betroffen sind davon vor allem die ärmeren Stadtteile, die Katchi Abadis, illegale Siedlungen auf regierungseigenem Land. Hier wohnen die Menschen, die im Zuge der Landflucht in die Großstadt gekommen sind und für die kein ausreichender Wohnraum zur Verfügung steht oder die sich diesen nicht leisten können. In den Katchi Abadis leben über 50 % der Bevölkerung Karachis und besonders hier fehlt es an jeglicher offizieller städtischer Infrastruktur^[189,207,208].

Die überwiegende Menge des in Karachi verbrauchten Wassers stammt aus dem Indus, welcher über den Kalri Baghar Kanal den Kinjhar Lake und weiter über den Cheliabunb Kanal den Haleji Lake speist^[155,195,209,210]. Entlang dieser Kanäle und Seen wurden in bestimmten Abständen Proben genommen, Stationen 5 bis 10 und 30 (s. Abb. 9; Eine Tabelle mit ausführlichen Informationen zu allen Probenahmeorten, wie den genauen Positionen, findet sich im Anhang.). Der 1955 gebaute Indus-Staudamm, die Kotri Barrage, dient ausschließlich der Speisung der östlich und westlich abgehenden Kanalsysteme, welche die Großstädte Hyderabad bzw. Karachi sowie die im Einzugsgebiet gelegenen Gemeinden mit Trink- und Brauchwasser versorgen^[210-212]. Direkt am Staudamm wurde in beiden Probenahmekampagnen 2006 und 2007 jeweils eine Wasserprobe am gleichen Ort aus dem Indus entnommen (Station 4 bzw. 32). Unterhalb der Kotri Barrage wurden mehrere Proben aus dem Indus entnommen. Zwei dieser Proben wurden exemplarisch in dieser Arbeit untersucht. Dabei wurde die Probe an Station 34 am Ufer und die Probe an Station 35 auf gleicher Höhe in der Flussmitte entnommen (s. Abb. 9).

Aufgrund anhaltender Dürren und des rapide wachsenden Wasserbedarfs Karachis wurde 1981 auch der Hub Fluss aufgestaut. Das etwa 70 km nordwestlich der Stadt gelegene Hub Dam Reservoir versorgt über ein mit Pumpstationen ausgestattetes offenes Kanalsystem die nordwestlichen Stadtteile Karachis mit Trinkwasser^[196,213,214]. Von den dort genommenen Wasserproben wurden insgesamt zwei repräsentativ in die Untersuchung mit einbezogen. Die Probe an Station 11 wurde aus

dem Stausee an dem Punkt entnommen, an dem das Wasser in das Kanalsystem geleitet wird, aus dessen weiterem Verlauf Probe 12 entstammt (s. Abb. 9). Das Trinkwasser aus allen zuvor beschriebenen offiziellen Quellen wird vom KWSB vor der Distribution über die bestehenden Leitungsnetze aufbereitet. Die Aufbereitung findet in Filtration Plants statt. Dabei handelt es sich um eine einfache Behandlung aus den folgenden drei Grundsritten: Koagulation (Flokkulation und Sedimentation), Filtration und anschließende Desinfektion mit Chlor^[190,196].

Laut offiziellen Analysen des KWSB entspricht das behandelte Trinkwasser den WHO Standards. Vereinzelt durchgeführte Untersuchungen anderer pakistanischer Institute widersprechen diesen Angaben jedoch und belegen, dass 90 % des Trinkwassers nicht für den menschlichen Genuss geeignet ist^[158,190,195,196,215,216]. Diese Diskrepanz ergibt sich aus den gewählten Probenahmeorten. So erfolgen die Untersuchungen des KWSB direkt nach der Behandlung in den Filtration Plants, die der anderen Institute in den Haushalten der Verbraucher^[196]. Somit wird klar, dass die Kontamination des Wassers in den Leitungen erfolgt. Diese Leitungssysteme wurden ohne Konzept verlegt und befinden sich aufgrund mangelnder Wartung in einem sehr maroden Zustand. Durch das über Kreuz und parallele Verlegen von Trinkwasser- und Abwasserleitungen kommt es zu starker Kontamination des Trinkwassers durch das Eindringen von Abwasser in die Leitungen. Dadurch, dass mangels Masse und des Ausfalls der Pumpen aufgrund der verbreiteten Stromausfälle die Trinkwasserleitungen oft trocken fallen, die Abwasserleitungen jedoch immer unter Vollast laufen, wird dieser Effekt noch verstärkt^[190,195,196,202,204,217-219].

Dabei ist weiterhin zu beachten, dass die hier von beiden Seiten durchgeführten Untersuchungen gemäß den WHO-Standards nur physikalische und chemische Parameter wie den chemischen und biologischen Sauerstoffbedarf, den pH-Wert, die Trübung, die Kationen der Alkali- und Erdalkalimetalle, den Ammoniumgehalt, einige Anionen (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- , PO_4^{3-}), sowie das Vorkommen einiger pathogener Bakterienstämme untersuchen. Hinsichtlich des Vorkommens chemischer Kontaminanten existiert nur eine Handvoll sporadischer Untersuchungen, die meist auf Schwermetalle beschränkt sind. Organisch-chemische Kontaminanten wurden bisher noch gar nicht untersucht, mit Ausnahme einzelner Pestizide, hauptsächlich aus der Gruppe der zwölf prioritären Substanzen gemäß der Stockholm Konvention^[152,157,158,190,195,205,217,220-223] (vgl. hierzu Abschnitte 1.1., 2.8.1. u. 3.3.).

Die Verbraucher, die über das offizielle Leitungssystem des KWSB versorgt werden, lassen sich in drei Nutzerklassen unterteilen. Die erste Klasse besteht aus den wenigsten und privilegierten Nutzern, die Hausanschlüsse besitzen, welche fast rund um die Uhr mit Wasser versorgt werden. Zur zweiten Klasse zählen die Verbraucher, die Hausanschlüsse besitzen, welche aber nur stundenweise funktionieren. Die dritte Klasse schließlich wird über so genannte public stand pipes versorgt. Dies sind Wasserhähne an öffentlich zugänglichen Orten^[195]. Zur ersten Klasse zählt die Probenahmestation 44 im Institut für Ozeanographie im wohlhabenden Stadtteil Clifton. Zur zweiten Klasse gehört die Probenahmestation 2 in einem Textilbetrieb im KITE (Korangi Industrial and Trading Estate), in dem

sich auch Wohngebiete (Katchi Abadis) befinden^[208,223] (s. Abb. 10). Eine weitere Art der Trinkwassergewinnung ist das offizielle Anzapfen vom Grundwasser oder von unterirdischen Flussläufen mit eigenen Pump- und Filterstationen. Dies ist jedoch nur großen Betrieben und Institutionen möglich, wie z.B. der Universität von Karachi. Hier wurden im Reservoir der Pumpstation (Station 17), an einem Trinkwasser- und einem Brauchwasseranschluß in einem Institutsgebäude Proben genommen (Stationen 18 und 19; s. Abb. 10). Trink- und Brauchwasser unterscheiden sich hier, indem ersteren noch drei Filter- und Ionentauscherkartuschen vorgeschaltet sind.

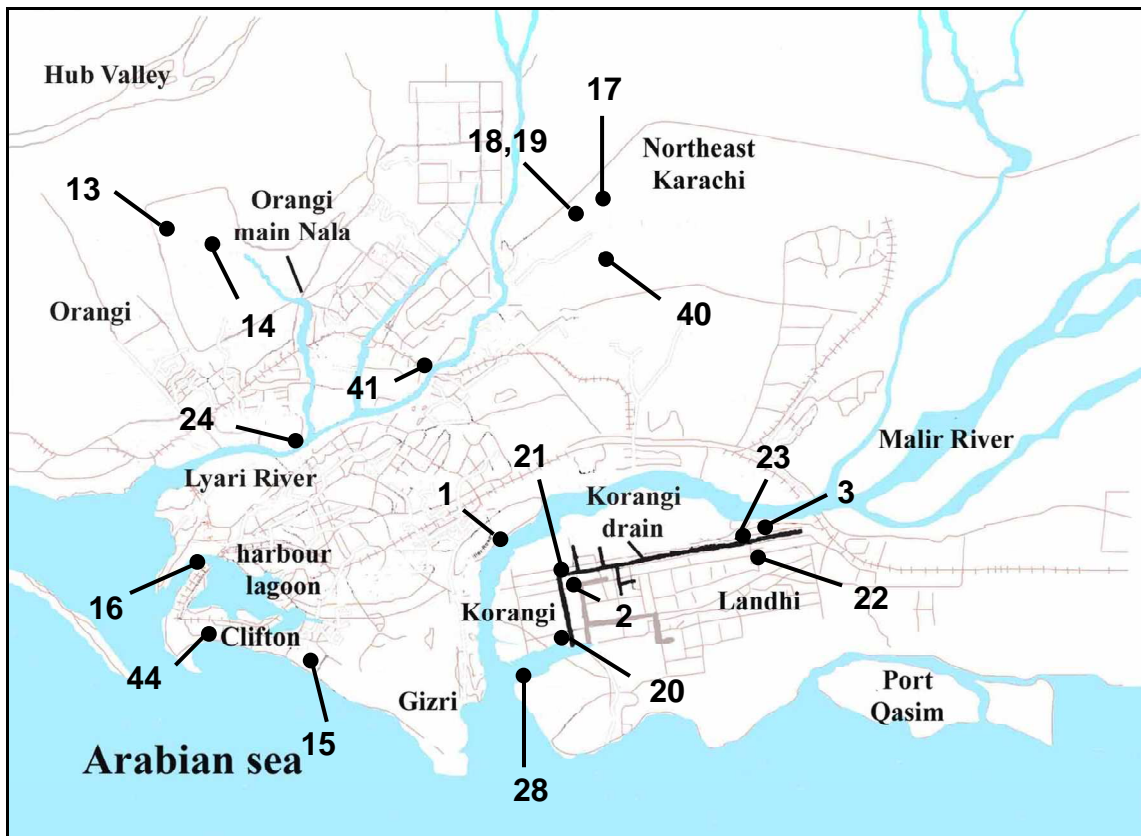


Abb. 10: Probenahmestationen innerhalb des Stadtgebietes von Karachi

Weitere Versorgungswege für Haushalte ohne Leitungsanschluss sind Lieferungen von Tanklastwagen, wobei es die offiziellen Versionen des KWSB und autorisierter Händler gibt, sowie die inoffizielle Version von Händlern, die ohne Genehmigung Wasser entnehmen und verkaufen^[189,195,202]. Zu einer der beiden letzteren Versionen gehört die an Station 3 beprobte Füllstation für Tanklastwagen im Stadtteil Landhi (s. Abb. 10). Dieses von privaten Händlern zu meist stark überhöhten Preisen verkaufte Trinkwasser verstärkt die Wasserknappheit in Karachi auf besonders perfide Weise. Oft sind die Quellen dieser Händler illegal angebohrte Wasserleitungen des KWSB^[195,202]. Eine 2008 veröffentlichte pakistanische Studie schätzt, dass durch diese von korrupten Offiziellen gedeckte Form der organisierten Kriminalität etwa 40 % des von der KWSB gelieferten Wassers aus den Leitungen gestohlen wird^[204]. Weitaus weniger wird, bedingt durch die pure Not, von

Privatleuten illegal aus den Leitungen entnommen^[195,202,206]. Dies erfolgt durch Hand- oder elektrische Pumpen und hierzu zählt wahrscheinlich der in Landhi beprobte Privathaushalt (Station 22; s. Abb. 10). Die offiziellen Tanklastwagen des KWSB oder der autorisierten Betriebe beliefern die nicht an das Netz angeschlossenen Haushalte. Die Zwischenspeicherung erfolgt dabei in unterschiedlicher Weise. Station 14 ist ein etwa öltankgroßer Speicher, welcher auf einem Hügel über einem Wohngebiet im Stadtteil Orangi steht. Von diesem Tank gehen Leitungen entweder in die Häuser oder an zentrale Punkte, deren Versorgung allein durch die Schwerkraft erfolgt.

Durch die explodierende Bevölkerungszunahme kamen auch diese Maßnahmen nicht mehr hinterher, so dass in Orangi, dem größten Katchi Abadi mit über einer Million Einwohnern, ein weiteres Konzept entwickelt wurde. Diese von pakistanischen NGOs angestoßene, von den Rangern (paramilitärische Polizei) überwachte und von der Bevölkerung verwirklichte Einführung so genannter Awami (Volks-) Tanks versorgt die Mehrheit der Bewohner in diesem Stadtteil^[202]. Diese Awami Tanks sind entweder größere unterirdische Speicher in Moscheen und von wenigen Philanthropen gebaute Speicher auf Privatgrund oder von den Bewohnern selbst gebaute oberirdische Betontanks, oft ohne Dichtung und Abdeckung, welche auf öffentlichen Plätzen stehen und ein- bis zweimal pro Woche nachts von Tanklastwagen befüllt werden. Zu letzterer Art gehört der an Station 13 beprobte Awami Tank (s. Abb. 10). Zu der am wenigsten sicheren Versorgungsart gehört das an Station 40 beprobte Trinkwasser (s. Abb. 10). Diese Station liegt in einem Slum gegenüber der Universität. Hier verkauft ein Bewohner mit einem kleinen, offenen und offensichtlich verschmutzten Betontank das Trinkwasser aus fragwürdiger Quelle in kleinen Mengen an seine Nachbarn.

Die Entsorgung der entstehenden kommunalen und industriellen Abwässer unterliegt offiziell strengen Vorschriften. Es existieren von der pakistanischen Umweltbehörde veröffentlichte NEQS (National Environmental Quality Standards), deren Einhaltung ähnlich des in Kapitel 1 erwähnten Environmental Impact Assessment durch entsprechende Gesetze geregelt ist. Jedoch unterbleibt auch hier mangels Wissen, Willen und notwendiger Kapazitäten die Durchsetzung dieser Vorschriften^[30,158,189,195,198,199,201,210]. An das Abwasserleitungssystem des KWSB sind nur etwa 10 % der Bevölkerung angeschlossen^[208]. Der KWSB betreibt weiterhin drei Wiederaufbereitungsanlagen (sewage treatment plants) mit einer offiziellen Gesamtkapazität von 60 mgd. Studien belegen, dass diese aber nur mit einer maximalen Auslastung von 25 % laufen, da die Leitungen so schlecht gewartet sind, dass allein von diesem geringen Anteil am Abwasser etwa die Hälfte durch die Lecks unterwegs versickert^[195,202,208]. Für Industriebetriebe herrschen offiziell Vorschriften für die Aufbereitung anfallender Abwässer, welche jedoch nur in einigen wenigen Fällen eingehalten werden^[195,198,200]. Selbst der Anschluss an das unterirdische Abwassersystem des KWSB bedingt nicht notwendigerweise eine Behandlung der Abwässer.

Aufgrund der beschriebenen mangelnden Kapazitäten werden auch diese größtenteils unbehandelt in das Arabische Meer eingeleitet^[208]. Dies geschieht im Falle der zentralen, wohlhabenden Stadtteile z.B. über eine direkte Einleitung durch Rohre die am stark frequentierten

Strand enden. Das Abwasser läuft dann quer über den Strand in das Meer. Diese Art der Abwasserentsorgung wurde an Station 15 (Clifton Beach Einleiter) in die vorliegende Arbeit mit aufgenommen (s. Abb. 10). Eine andere Version ist die Einleitung durch ober- und unterirdische Kanäle in die Hafenlagune, die über einen schmalen Ausfluss mit dem Arabischen Meer verbunden ist. An diesem Übergang wurde eine weitere Wasserprobe genommen (Station 16; s. Abb. 10). Mehr als 90 % der anfallenden kommunalen und industriellen Abwässer werden ohne jegliche Behandlung direkt in die Umwelt eingeleitet^[158,189,190,198,208]. Dies geschieht über mehrere Wege. Im Falle der Anrainer der beiden Flüsse Lyari und Malir über die direkte Einleitung in diese Oberflächengewässer, in deren Flussbetten auch große Mengen fester Abfälle entsorgt werden. Dementsprechend ist auch der Zustand der Flüsse, deren hohe Belastung schon durch den äußeren Anschein, schwarze Farbe und stark schwefeliger Geruch, deutlich wird. Außerhalb des Monsun (Juni bis September) bestehen die beiden Flüsse ausschließlich aus Abwässern und entbehren schon seit Ende der achtziger Jahre jeglicher Art von Fauna^[200,222,224-226]. Aus beiden Flüssen wurden exemplarisch Proben entnommen, eine aus dem Malir River (Station 1) und zwei aus dem Lyari River (Stationen 24 und 41; s. Abb. 10). Diese Flüsse transportieren auch den Hauptanteil der Abwässer von nicht direkt an ihnen gelegenen privaten und industriellen Abwassererzeugern. So wird der Hauptanteil aller in Karachi erzeugten Abwässer ohne Behandlung entweder über die offiziellen, betonierte und offenen Kanalsysteme oder über die natürlichen Abflusswege (natural drains/nalas) in die Flüsse oder direkt in das Meer geleitet^[156,158,189,195,204,208,223].

Zur ersteren Art gehört der Korangi drain, welcher die Abwässer der Stadtteile Korangi und Landhi in die Gizri Bucht leitet (s. Abb. 10). Auch Korangi und Landhi zählen zu den Katchi Abadis, diese sind in und um zwei große Industriegebiete entstanden, dem KITE (Korangi Industrial and Trading Estate) und dem LITE (Landhi Industrial and Trading Estate)^[198,200,206,208,223]. Der Korangi drain wurde in dieser Untersuchung von Anfang bis zum Eintritt der Abwässer in die Gizri Bucht beprobt (Stationen 20, 21, 23 und 28). Zu den natürlichen Nalas gehört der Orangi Main Nala, welcher die gesamten kommunalen und industriellen Abwässer der nordwestlichen Stadtteile in den Lyari River einleitet^[204,208] (s. Abb. 10). Im Zuge eines pakistanischen NGO Projekts, dem OPP (Orangi Pilot Project), wurde das Katchi Abadi Orangi in Eigenregie mit adäquaten sanitären Anlagen und Abwasserkanälen versorgt, welche alle im Orangi Main Nala münden^[204,207,208]. Zwar sollte von offizieller Seite dieser zu einem betonierte, geschlossene Kanalsystem erweitert und vor der Mündung in den Lyari River mit einer Kläranlage bestückt werden, jedoch ist dies bis zum heutigen Zeitpunkt nicht geschehen^[204,208]. Die Einflüsse des Orangi Main Nala wurden mit der Probe an Station 24 an seiner Mündung in den Lyari River mit in die Untersuchung einbezogen.

In vielen Fällen lässt man das Abwasser auch einfach an Ort und Stelle im Boden versickern, was erheblich zur Kontamination des als Trinkwasser genutzten Grundwassers beiträgt. In gleichem Maße trägt hierzu auch die Entsorgung fester Abfälle auf illegalen Müllkippen oder am Straßenrand bei. Diese großen Mengen an Abfällen prägen das Stadtbild und werden ab und zu durch Anzünden

reduziert. Es wird geschätzt dass in dieser Form über 80 % der festen Abfälle Karachis entsorgt werden^[158,189,190,195,198,216,217]. Wie für den Fall des Trinkwassers zuvor beschrieben, existieren auch für die Oberflächengewässer und Abwässer nur eine Handvoll Studien bezüglich chemischer und physikalischer Parameter, mikrobiologischer Kontamination oder zum Vorkommen von Schwermetallen^[154,158,212,216,221,222,225,227,228]. Zur Belastungssituation hinsichtlich organisch chemischer Kontamination von aquatischen Umweltkompartimenten im Raum Karachi existieren bisher nur zwei Studien zum Vorkommen von Pestiziden^[27,153].

3.2. Pharmazeutika und Inhaltsstoffe von Körperpflegemitteln

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich des Vorkommens und der Verteilung von Pharmazeutika und den Inhaltsstoffen von Körperpflegemitteln im Trinkwassersystem von Karachi vorgestellt. Diese Gruppe von Umweltkontaminanten ist in der Fachliteratur unter der Abkürzung PPCP (Pharmaceuticals and Personal Care Products) bekannt. Diese Terminologie wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Zu den unter diesem Begriff zusammengefassten anthropogenen Schadstoffen gehört eine große Vielfalt unterschiedlicher chemischer Verbindungen^[174,229]. Im Bereich der Pharmazeutika sind weltweit allein in der Humanmedizin über 60000 Formulierungen zugelassen, die weit über 10000 verschiedene Wirkstoffe enthalten^[230-232]. Neben den Arzneimitteln der Human- und Veterinärmedizin gehören zu den PPCP auch Verbindungen, welche unter dem Begriff Körperpflegemittel zusammengefasst werden. Dieses sind laut Definition chemische Substanzen oder Zubereitungen welche zum direkten Gebrauch am menschlichen Körper eingesetzt, jedoch nicht oral aufgenommen werden und keine spezifische physiologische Wirkung zeigen. Dazu gehören unter anderem Duftstoffe, UV-Filter, Antimikrobiozide und Konservierungsmittel^[175].

Aufgrund der großen Vielfalt und in einigen Fällen auch des hohen Produktionsvolumens ist das jährlich anfallende Stoffaufkommen der PPCP in etwa mit dem der Pestizide vergleichbar^[229,232]. Besonders in den letzten 10 Jahren hat die Zahl der Veröffentlichungen bezüglich des Umweltvorkommens und –Verhaltens stark zugenommen^[233]. Dabei beschäftigen sich ungefähr 90 % der Studien mit pharmazeutischen Wirkstoffen und nur etwa 10 % mit den Inhaltsstoffen von Körperpflegemitteln^[233,234]. Alle diese Verbindungen gelangen als Ausgangssubstanzen oder Transformationsprodukte, in jedem Fall aber als komplexe Mischungen über verschiedene Eintragspfade in die Umwelt. Im Unterschied zu anderen Schadstoffklassen steht bei den PPCP jedoch der Endverbraucher als Haupteinleiter im Vordergrund^[230,232-235]. Bei den vom Menschen verwendeten Produkten dieser Klasse ist der Haupteintragungspfad in die Umwelt das kommunale Abwasser^[174-176,229,230,232,233,236-239]. Begünstigt wird dies durch die Unfähigkeit der verwendeten Methoden zur Abwasserbehandlung in herkömmlichen Klärwerken, diese meist sehr polaren Verbindungen zu

entfernen^[174,176,232,235-237,240]. Hingegen kommt es oft zur Aufspaltung der im Phase-II Metabolismus entstandenen Konjugate, so dass die Abwasserbehandlung die entsprechenden Phase-I Metaboliten bzw. die Ausgangsverbindung freisetzt^[174,176,229,235-237,241]. Veterinärpharmazeutika werden hauptsächlich durch die Düngung von Feldern mit Jauche in die Umwelt eingetragen^[233,236,241,242]. Sie gelangen von dort entweder direkt in die Oberflächengewässer, z.B. durch Regen, oder sie sickern durch den Boden in das Grundwasser^[174,229,233,242,243].

Aufgrund ihrer eher hydrophilen Stoffeigenschaften beschränkt sich das Vorkommen der PPCP in der Umwelt hauptsächlich auf die aquatischen Kompartimente. Bis zu 160 verschiedene Verbindungen aus dieser Gruppe wurden bisher in der Umwelt nachgewiesen^[231,232,238,244]. Dabei variieren die durchschnittlichen Konzentrationen stark, je nach Art des untersuchten Wassers. Im Grund- und Trinkwasser sowie im marinen Bereich liegen diese Konzentrationen im unteren ng/L-Bereich, in Oberflächengewässern variieren die Durchschnittswerte, je nach Lage, vom unteren bis zum mittleren ng/L-Bereich und in Kläranlagenzu- und Abläufen liegen sie typischerweise zwischen dem mittleren ng/L-Bereich und dem unterem µg/L-Bereich^[162,176,231,232,237,238,241,245,246]. Diese Varianz hängt sehr stark davon ab, inwieweit das jeweilige Untersuchungsgebiet vom Eintrag kommunaler Abwässer beeinflusst wird. In Gewässern, in die sehr viele Abwässer eingeleitet werden oder die in der Nähe von eventuellen Punkteinleitern liegen, werden vereinzelt auch höhere Konzentrationen meist bestimmter PPCP gefunden^[240,247-249]. Speziell in urbanen Ballungszentren besteht aufgrund des hohen Abwasseraufkommens die Möglichkeit, dass diese Rückstände über die häufig verwendete Uferfiltration zur Trinkwassergewinnung oder durch die künstliche Grundwasseranreicherung bis in das Trinkwasser gelangen^[250]. Ebenfalls begründet durch ihre hydrophile Natur sind die PPCP in der wässrigen Umwelt sehr mobil und neigen nur in vernachlässigbarem Umfang zur Sorption^[174,233,235,250].

Aus diesen Eigenschaften und des kontinuierlichen Eintrags aus den Klärwerken, in denen sie nicht entfernt werden, resultiert ein besonderes Phänomen im Umweltverhalten der PPCP. Dieses wird als Pseudo-Persistenz bezeichnet und soll das konstante Vorkommen in der Umwelt beschreiben, ohne dass bei den jeweiligen Verbindungen eine stoffintrinsische Persistenz vorliegt^[174,229,230,233,251]. Die Studien bezüglich der Eintragspfade und des Vorkommens von PPCP in der Umwelt, welche zu den zuvor beschriebenen Schlussfolgerungen führen, erfolgten in den Industrieländern der EU und Nordamerikas. In diesen Ländern existieren rigorose Vorschriften hinsichtlich der Behandlung von Kommunal- und Industrieabwässern sowie der Entsorgung fester Abfälle^[233,244,251]. Außerdem sind diese Länder mit einem System der Abwasseraufbereitung durch moderne Kläranlagen ausgestattet. In den sich entwickelnden Ländern bietet sich jedoch ein anderes Bild der Lage. Es existieren entweder keine Vorschriften zur Behandlung der Abwässer und Abfälle oder diese werden oft nicht durchgesetzt. (vgl. Abschnitt 3.1.)^[30,189,190,233]. Außerdem gibt es in den meisten dieser Länder, wie auch in Pakistan, so gut wie keine Kläranlagen, so dass die Abwässer unbehandelt in die Oberflächengewässer eingetragen werden. Auch die Entsorgung fester Abfälle jeglicher Herkunft erfolgt oft an den Straßenecken, in die Oberflächengewässer oder in illegale, ungesicherte Deponien.

Auch wird in Karachi, besonders in den ärmeren Stadtteilen, am Wohnort oft Viehhaltung betrieben. Die wenigen existierenden Studien z.B. aus China, Indien und Mexiko belegen, dass bedingt durch diese unterschiedlichen Ausgangssituationen oft höhere Konzentrationen und andere Eintragspfade von PPCP in die Umwelt vorliegen^[233,238,244,252].

Hinsichtlich der möglichen negativen Auswirkungen auf die aquatischen Ökosysteme oder die Gesundheit des Menschen gibt es noch keine gefestigten Erkenntnisse^[177,230,232,234,236,239,245]. Die Konzentrationen der PPCP in den Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern sind zwar so gering, dass bei lebenslangem täglichen Genuss keine akut wirksame Dosis aufgenommen wird, jedoch gibt es noch zu wenige belastbare Studien über die Auswirkungen chronischer Langzeitexposition gegenüber kleinen Konzentrationen^[174,177,230,236,243,245,251]. Auch kann im Falle der PPCP nicht ausgeschlossen werden, dass diese subtile Effekte (subtle effects) unterhalb ihrer Wirkkonzentration zeigen, wie es bei den endokrinen Disruptoren bereits nachgewiesen wurde^[174,175,229,234,236,243,251]. Diese Vermutungen sind zumindest nahe liegend, da die PPCP mit der Intention hergestellt werden, im Organismus mobil zu sein und physiologische Wirkungen zu verursachen^[174,231,236,239,243-245,251]. Dies kann bei Non-Target-Organismen aus den betroffenen Ökosystemen zu unerwünschten Effekten führen, da diese eine andere Pharmakodynamik und –Kinetik aufweisen als die Zielorganismen höherer Trophiestufen^[174,175,229,230,233,234,236,251]. Entsprechende Untersuchungen geben eindeutige Hinweise auf die zuvor beschriebenen Vermutungen hinsichtlich des Gefährdungspotentials von PPCP in aquatischen Ökosystemen^[162,177,233,236,242,244-246,251].

Des Weiteren wird oft die Möglichkeit zu synergistischen und additiven Effekten der vorliegenden komplexen Schadstoffmischungen nicht beachtet, obwohl diese bereits in mehreren Studien nachgewiesen wurden^[162,174,175,177,229,233,234,251]. Der Einfluss der Transformationsprodukte wird ebenfalls kaum in die Betrachtungen einbezogen, trotz erfolgter Untersuchungen, die eine Toxizität der Transformationsprodukte belegen. Diese kann sogar größer sein als die der entsprechenden Ausgangsverbindung^[174,231,233,235,236,244]. Verdeutlicht werden diese Beispiele verschiedener Wirkpotentiale und Interaktionen zwischen Ausgangsverbindung und Transformationsprodukten in zwei Studien über die Ökotoxikologie von Diclofenac und seinen Hydroxy-Metaboliten. In einer Studie wurde bewiesen, dass der seit den 1990er Jahren stattfindende drastische Populationsrückgang unter Geiern in Indien und Pakistan um über 97 %, auf die Aufnahme von Diclofenac durch den Verzehr von Kadavern zuvor behandelter Nutztiere zurückzuführen ist^[32]. Die zweite Studie belegt die deutliche Zunahme der ursächlichen Hepatotoxizität von Diclofenac in Gegenwart seiner 4'- und 5-hydroxylierten Metaboliten^[253]. Neben der graphischen Darstellung der Konzentrations- und Verteilungsprofile im folgenden Abschnitt, finden sich im Anhang zusätzlich alle identifizierten Kontaminanten und ihre Konzentrationen an den einzelnen Probenahmestationen in tabellarischer Form.

3.2.1. PPCP in den Proben aus Karachi

Zu den in besonders hohen Konzentrationen gefundenen PPCP in den untersuchten Proben aus dem Raum Karachi gehören 4 Wirkstoffe aus der Klasse der NSAIDs (nonsteroidal anti-inflammatory drugs). Ihre Konzentrationsprofile sind in Abbildung 11 dargestellt. Diese Pharmazeutika sind größtenteils verschreibungsfreie Analgetika mit entzündungshemmender Wirkung und haben aufgrund ihres hohen Verbrauchs und Produktionsvolumens den Status ubiquitärer Umweltkontaminanten erreicht. Allein in der Europäischen Union werden jedes Jahr mehrere hundert Tonnen an Arzneimitteln dieser Wirkstoffklasse konsumiert^[174,232,237]. Verwendung finden NSAIDs nicht nur in der Humanmedizin, sondern ebenfalls in großem Umfang auch in der Veterinärmedizin^[254]. Vierzig Prozent aller Studien zum Umweltvorkommen von PPCP beschäftigen sich mit dieser Pharmazeutikagruppe, wobei der Großteil auf Ibuprofen und Diclofenac entfällt^[231,233]. NSAIDs wurden bereits in allen aquatischen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Typische Konzentrationen liegen für Grund- und Trinkwasser im Bereich von einigen ng/L, für Oberflächengewässer zwischen 10 und 200 ng/L und in Kläranlagenzu- und Abläufen im Durchschnitt im einstelligen µg/L-Bereich. In allen Kompartimenten existieren auch Einzelfälle, in denen diese Durchschnittswerte teilweise weit überschritten werden^[231].

Über das Vorkommen von Mefenaminsäure (2-[(2,3-Dimethylphenyl)amino]benzoesäure) liegen, im Vergleich zu den anderen 3 Vertretern dieser Gruppe, weniger Daten aus anderen Studien vor. Die Verwendung von Mefenaminsäure liegt in Europa hauptsächlich im veterinärmedizinischen Bereich, in den asiatischen Ländern hingegen überwiegt ihr Einsatz in der Humanmedizin^[247]. In Kläranlagen werden durchschnittliche Konzentrationen zwischen dem unteren dreistelligen ng/L-Bereich und dem einstelligen µg/L-Bereich. In Oberflächengewässern liegen die Konzentrationen von Mefenaminsäure typischerweise unterhalb von 50 ng/L^[162,176,177,237,240,242,245-247,255-258]. In Deutschland und anderen Ländern der Europäischen Union, mit Ausnahme von Spanien ist Mefenaminsäure selten Bestandteil typischer PPCP Screenings. Im Bereich von Karachi jedoch ist es das Pharmazeutikum, welches in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen wurde (s. Abb. 11).

Im Malir River (St.1) wurden 39000 ng/L gefunden, die höchste Einzelkonzentration eines Pharmazeutikums in dieser Untersuchung. Auch im zweiten großen Fluss, dem Lyari River, weist Mefenaminsäure, im Vergleich mit den anderen 3 NSAIDs, die mit Abstand höchsten Konzentrationen auf (St. 41: 12600 ng/L; St. 24: 21400 ng/L). Diese Mengen sind die mit Abstand höchsten, die bisher in Oberflächengewässern gemessen wurden. Sie liegen um 3 Größenordnungen höher als in vergleichbaren Untersuchungen in Industrieländern. Das gleiche Verhältnis spiegelt sich auch an vielen anderen Probenahmeorten in dieser Untersuchung wider. So zum Beispiel am Clifton Beach, wo die Abwässer der an das unterirdische Abwassersystem der Innenstadt angeschlossenen Haushalte und Gewerbe eingeleitet werden (St. 15). Diese Probe lässt sich durch die Gegebenheiten am ehesten mit einem europäischen Klärwerkszulauf vergleichen. Die dort gefundene Konzentration liegt im

einstelligen µg/L-Bereich (7800 ng/L), ein für Mefenaminsäure sehr hoher Wert. An Station 16, der Verbindung der Hafenlagune mit dem Arabischen Meer, in die ebenfalls innerstädtische Abwässer eingeleitet werden, liegt die Konzentration am niedrigsten (730 ng/L). Dies ist wahrscheinlich bedingt durch die erfolgte Verdünnung im Wasserkörper der Lagune.

Im Korangi drain, dem offenen Abwasserkanalsystem der Stadtteile Korangi und Landhi, findet sich dieses Verhältnis von Mefenaminsäure zu den anderen 3 NSAIDs nur am Anfang wieder. Dort (St. 23), liegt die Konzentration von Mefenaminsäure sehr hoch (10500 ng/L). Im Verlauf des Kanalsystems fällt diese Konzentration rapide ab und liegt bei Station 21 nur noch bei etwa einem Siebtel (1400 ng/L). Bis zum Ende des Kanals verdoppelt sich die nachgewiesene Konzentration an Mefenaminsäure noch einmal (St. 20: 2700 ng/L). Diese massive Steigerung auf kurzer Strecke ist ein Hinweis auf einen Punkteinleiter zwischen den beiden letzteren Stationen. An Station 28 mischen sich die Einträge des Korangi drain mit dem Seewasser der Gizri Bucht, wobei durch den erheblich größeren Wasserkörper ein Verdünnungseffekt zu beobachten sein müsste. Jedoch liegt die Konzentration hier (St. 28: 3600 ng/L) noch höher als am Ende des Kanals, ein Effekt der wahrscheinlich durch die Einträge des stark kontaminierten Malir River verursacht wird. Trotz der noch immer erheblichen Konzentrationen an Mefenaminsäure werden diese an den letzten drei genannten Stationen von denen an detektiertem Ibuprofen und teilweise auch von Diclofenac noch übertroffen.

Ibuprofen (2-[4-(2-Methylpropyl)phenyl]propansäure), eines der 10 Top-Seller unter den Medikamenten weltweit, gehört zu den am besten untersuchten Pharmazeutika hinsichtlich ihres Umweltverhaltens^[174,229,237,247]. Ibuprofen wurde bereits in allen aquatischen Umweltkompartimenten nachgewiesen, dabei ist es meistens das am höchsten konzentrierte Pharmazeutikum, wie eine Vielzahl von Studien aus der EU, Nordamerika, Japan, China, Korea und Brasilien zeigen^[176,229,236,237,246,247,255,257,259,260]. Typische Durchschnittskonzentrationen liegen im Grund- und Trinkwasser sowie in marinen Ökosystemen im einstelligen ng/L-Bereich, in limnischen Oberflächengewässern zwischen 10 und 200 ng/L. Bei stark durch Abwässer beeinflussten Oberflächengewässern wurden in einigen Studien auch Konzentrationen bis in den einstelligen µg/L-Bereich nachgewiesen. In gleicher Höhe liegen im Durchschnitt auch die Mengen an Ibuprofen in Kläranlagenzu- und Abläufen, auch hier treten in Einzelfällen stark erhöhte Konzentrationen auf^[229,235-237,246,247,256,257,259-261]. In den untersuchten Proben aus Karachi kommt es ubiquitär in hohen bis sehr hohen Konzentrationen vor, verglichen mit den Studien aus anderen Teilen der Welt (s. Abb. 11). Im Korangi drain wurde Ibuprofen an den ersten beiden Probenahmestationen in etwa gleicher Menge nachgewiesen, mit leicht steigender Tendenz (St. 23: 5600 ng/L; St. 21: 5900 ng/L). Am Ende des Korangi drain wurde die höchste Einzelkonzentration dieser Studie gemessen, sie liegt um ein vierfaches höher als an den Stationen zuvor (St. 20: 22000 ng/L). Dies lässt auf einen Punkteinleiter zwischen den Stationen 21 und 20 schließen, wie es auch schon im Fall der Mefenaminsäure beobachtet wurde.

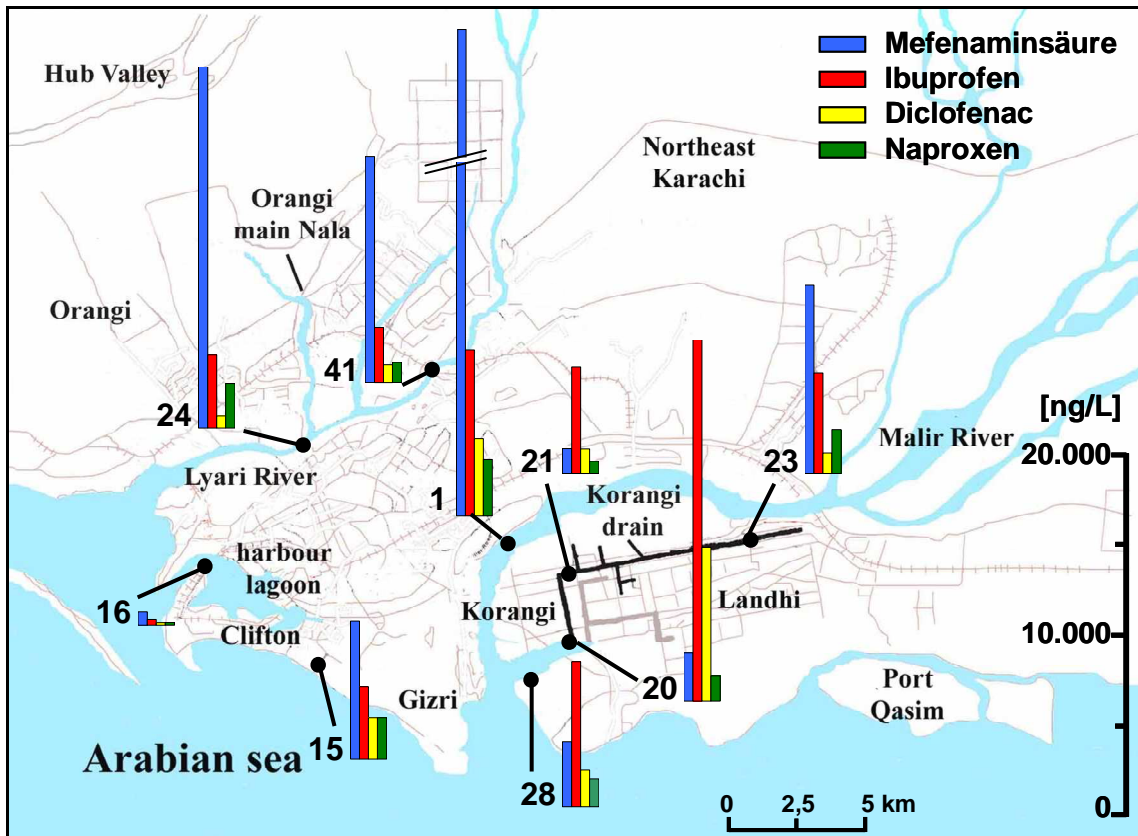


Abb. 11: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Mefenaminsäure, Ibuprofen, Diclofenac und Naproxen in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Beim Eintritt in die Gizri Bucht fällt die Konzentration wieder um mehr als die Hälfte ab (St. 28: 8000 ng/L). Ibuprofen ist eines der wenigen Pharmazeutika, welches dieses Konzentrationsprofil aufweist. Bei den meisten anderen wurde ein massiver Abfall der Konzentration an Station 21 beobachtet. Ein weiterer Hinweis auf Punkteinleiter von Ibuprofen im Verlauf des Korangi drain ist die Tatsache, dass es nur an den Stationen 20, 21 und 28 die höchste Konzentration unter den detektierten Pharmazeutika aufweist und an allen anderen Stationen von Mefenaminsäure teilweise erheblich übertroffen wird. Im Vergleich zum Vorkommen in Proben aus anderen Teilen der Welt, sind die gefundenen Konzentrationen von Ibuprofen relativ hoch. Besonders gilt dies im Falle der hier untersuchten Oberflächengewässer im Raum Karachi. Im Malir River ist die nachgewiesene Konzentration etwa 10- bis 300-mal höher als in vergleichbaren Proben aus Europa (St. 1: 9500 ng/L). Im zweiten großen Fluss in Karachi, dem Lyari River, welcher die nordwestlichen Stadtgebiete durchfließt, wurden ebenfalls hohe Konzentrationen an Ibuprofen gemessen (St. 41: 3100 ng/L; St. 24: 4100 ng/L). Die flussabwärts ansteigende Konzentration spricht für einen kontinuierlichen Eintrag durch Abwässer der durchflossenen Wohn- und Gewerbegebiete. Kurz vor Station 24 mündet der Orangi main Nala in den Fluss, welcher die gesamten Abwässer des nordwestlichen Stadtteils Orangi aufnimmt.

An der Verbindung der Hafenlagune mit dem Arabischen Meer liegt die Konzentration auch noch sehr hoch, gemessen am Verdünnungsfaktor, welcher aus der großen Wassermenge resultiert (St.

16: 300 ng/L). Nur an Station 15, dem Abwassereinleiter am Clifton Beach, ist die Konzentration an Ibuprofen etwa in der Größenordnung von Kläranlagenzuläufen in den Industrieländern (4100 ng/L). Dies steht sowohl im Einklang mit der soziologischen als auch der Infrastruktur des Einzugsgebietes der Innenstadt, die hier am ehesten mit den Strukturen in Industrieländern vergleichbar ist. Ein wichtiger umweltrelevanter Unterschied ist jedoch dass hier keinerlei Klärung der Abwässer erfolgt, sondern diese quer über den Strand in das Arabische Meer eingeleitet werden.

Ein weiterer bekannter und gut untersuchter Vertreter der Klasse der NSAIDs ist Diclofenac (2-[2,6-Dichlorphenylamino]phenylethansäure). Diclofenac wird etwa genauso häufig und in vergleichbaren Mengen wie Ibuprofen in den verschiedenen aquatischen Kompartimenten nachgewiesen, wobei die durchschnittlichen Konzentrationen in Europa meist etwas höher und in Nordamerika niedriger liegen als die von Ibuprofen^[174,229,231,236,237,246,247,256]. Dies liegt an den unterschiedlichen Verschreibungspräferenzen dieser beiden zur selben Wirkstoffgruppe gehörenden Verbindungen^[174,247]. Auch bei Diclofenac treten in Einzelfällen, bedingt durch besondere Belastungssituationen, sehr hohe Konzentrationen auf^[232,237]. Verwendung findet Diclofenac in erheblichem Umfang sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin^[234,254]. Es ist das einzige Medikament, dessen Verwendung in großen Mengen in beiden Bereichen durch eine Studie auch für Pakistan belegt ist. In dieser Untersuchung wurde bestätigt, dass eine extrem hohe Mortalitätsrate bei Geiern durch eine Aufnahme von Diclofenac aus Kadavern von zuvor behandelten Nutztieren verursacht wurde^[32,174,230]. Diese erste Studie wurde weiter vertieft und führte 2006 in Indien, Pakistan und Nepal zu einem Anwendungsverbot von Diclofenac im veterinärmedizinischen Bereich^[230,262]. Damit ist Diclofenac das einzige Pharmazeutikum, bei dem eine erhebliche negative Wirkung auf die Umwelt und ein hohes Bioakkumulationspotential bewiesen werden konnte.

Auch dieser pharmazeutische Wirkstoff wurde ubiquitär in hohen Konzentrationen in den Proben aus Karachi detektiert (s. Abb. 11). Im Malir River beträgt die Konzentration von Diclofenac 4400 ng/L (St. 1). Im Lyari River liegt sie um ein Vierfaches darunter (St. 41: 1000 ng/L; St. 24: 670 ng/L). Besonders auffällig ist hier das im Vergleich zu den anderen Pharmazeutika unübliche Abfallen der Konzentration im Verlauf des Flusses. Im Korangi drain zeigt Diclofenac ein Konzentrationsprofil, welches dem von Ibuprofen ähnelt. So steigt die Konzentration von Station 23 (1200 ng/L) bis Station 21 (1400 ng/L) leicht an und erreicht an Station 20 (8600 ng/L) den mit Abstand höchsten gemessenen Gehalt in der vorliegenden Untersuchung. Wie im Fall von Ibuprofen übertrifft die Konzentration von Diclofenac hier die sonst dominierende Mefenaminsäure um ein Vielfaches.

Die hohen Konzentrationen sind vermutlich durch die verbreitete Viehhaltung in diesem Stadtteil bedingt. Der starke Anstieg zum Ende hin lässt, wie auch bei anderen Pharmazeutika beobachtet, einen Punkteinleiter vermuten. Beim Eintritt in die Gizri Bucht fällt die Konzentration stark ab (St. 28: 2000 ng/L) und liegt damit wieder an dritter Stelle im Vergleich mit den anderen Pharmazeutika. Der gefundene Wert ist jedoch immer noch sehr hoch für ein Oberflächengewässer und im gleichen Bereich wie an Station 15 (2350 ng/L), wobei es sich dort aber um unverdünntes

Abwasser handelt. Die kleinste nachgewiesene Konzentration an Diclofenac ist, wie bei den anderen Pharmazeutika auch, die am Ausgang der Hafenlagune (St. 16: 130 ng/L).

Naproxen (2-[6-Methoxynaphthyl]propansäure) ist, gemessen an den in dieser Untersuchung gefundenen Konzentrationen, der vierthäufigste Vertreter der pharmazeutischen Wirkstoffe. Dies steht im Einklang mit Studien aus anderen Teilen der Welt, sowohl bezüglich der Häufigkeit des Vorkommens als auch den gefundenen Konzentrationen im Vergleich mit den anderen NSAIDs. Auch Naproxen gehört zu den gut untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffen hinsichtlich ihres Umweltverhaltens und wurde in vielen Teilen der Welt in Oberflächengewässern, Abwässern und im Grundwasser nachgewiesen. Dabei liegen die durchschnittlichen Konzentrationen in Oberflächengewässern zwischen dem einstelligen und niedrigen dreistelligen ng/L-Bereich und in Klärwerkszu- und Abläufen im niedrigen µg/L-Bereich. Meistens ist die Konzentration von Naproxen niedriger als die von Ibuprofen und Diclofenac, und es wird seltener gefunden^[174,176,229,232,237,246,247,255,256,258,260].

Die höchste detektierte Konzentration in dieser Untersuchung findet sich, wie bei den meisten anderen PPCP auch, im Malir River (St. 1: 3200 ng/L). Die niedrigste Konzentration wurde in der Probe aus der Hafenlagune gemessen (St. 16: 150 ng/L). Dies steht ebenfalls im Einklang mit dem Konzentrationsprofil der anderen Pharmazeutika. Im Lyari River liegen die nachgewiesenen Konzentrationen über denen von Diclofenac, aber das Konzentrationsprofil von Naproxen zeigt eine steigende Tendenz flussabwärts (St. 41: 1150 ng/L; St. 24: 2500 ng/L). Im Verlauf des Korangi drain zeigt sich das in dieser Untersuchung eher übliche Profil auch bei Naproxen. Am Anfang wurde eine relativ hohe Konzentration gemessen (St. 23: 2450 ng/L), welche bis Station 21 stark abfällt (700 ng/L) und einen starken Wiederanstieg auf Station 20 zeigt (1400 ng/L). Beim Eintritt in die Gizri Bucht lässt sich jedoch kein Verdünnungseffekt beobachten. Die Naproxen-Konzentration steigt sogar noch einmal an (St. 28: 1600 ng/L) und ähnelt damit dem Profil von Mefenaminsäure, im Gegensatz zu denen von Ibuprofen und Diclofenac. Im Abwassereinleiter am Clifton Beach wurde Naproxen in einer für diese Untersuchung sehr hohen Konzentration nachgewiesen (St. 15: 2300 ng/L). Diese liegt, wie auch bei den anderen Pharmazeutika, im selben Bereich der in Kläranlagenzuläufen in den Industrieländern gemessenen Konzentrationen. Insgesamt betrachtet liegen die nachgewiesenen Mengen aller vier NSAIDs im internationalen Vergleich sehr hoch, das gilt im Besonderen für die Belastung der Oberflächengewässer im Stadtgebiet von Karachi. Dies zeigt sich auch in der guten Korrelation zwischen den chemischen und ökotoxikologischen Ergebnissen. Alle Fraktionen in denen diese hohen Konzentrationen an NSAIDs nachgewiesen wurden, weisen auch einen hohen Effekt im verwendeten Biotest auf (s. Abs. 4.2.2. u. Anhang).

Abbildung 12 zeigt die Konzentrationsprofile weiterer vier Pharmazeutika in den Proben aus Karachi. Im Vergleich mit den zuvor beschriebenen NSAIDs liegen diese zwar in geringerer Menge vor (vgl. Maßstab), doch in Relation zu Untersuchungen aus anderen Teilen der Welt sind die gefundenen Konzentrationen noch sehr hoch. Dies gilt auch hier im Besonderen für den Fall der unter-

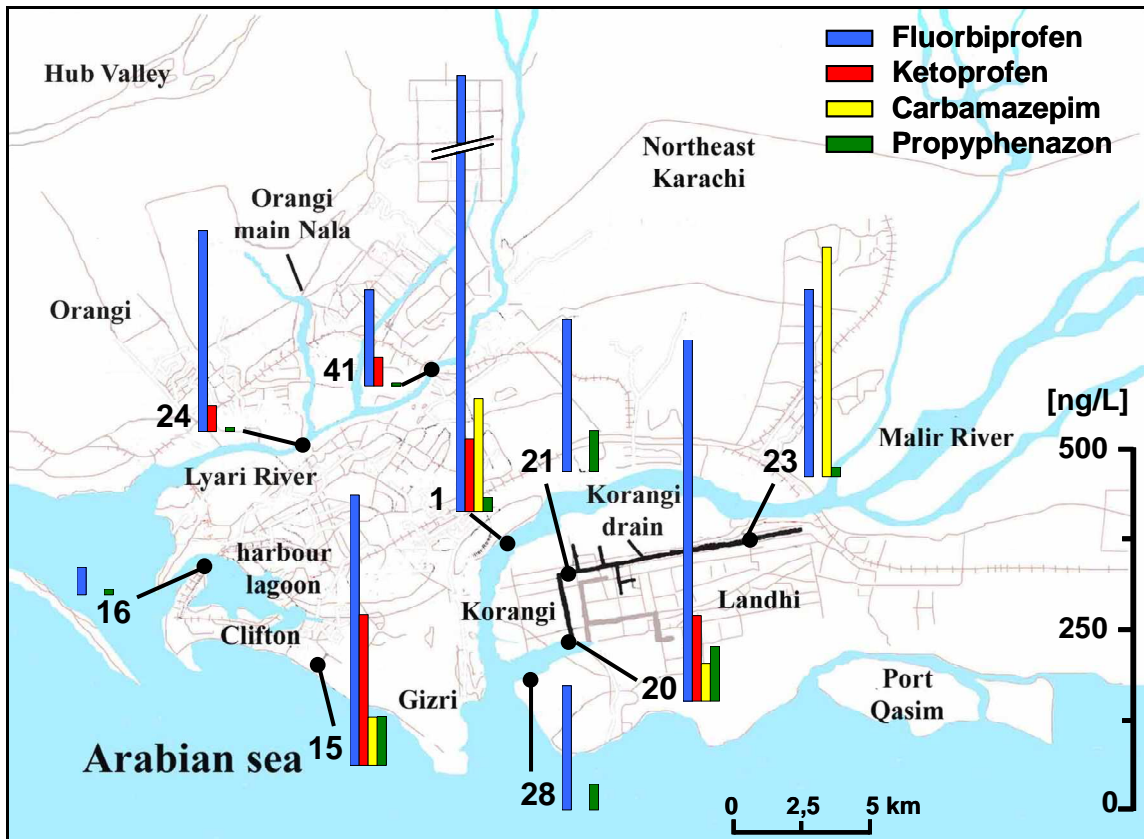


Abb. 12: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Fluorbiprofen, Ketoprofen, Carbamazepim und Propyphenazon in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

suchten Oberflächengewässer. Fluorbiprofen (2-[(3-Fluor-4-phenyl)phenyl]propansäure) und Ketoprofen (2-[(3-Benzoyl)-phenyl]propansäure) sind zwei weitere pharmazeutische Wirkstoffe aus der Klasse der NSAIDs.

Fluorbiprofen gehört zu den 100 am meisten verschriebenen Medikamenten in der EU und findet auch in Pakistan Anwendung in der Humanmedizin. Dennoch ist es nur äußerst selten Bestandteil von PPCP-Screenings in Umweltproben^[263-265]. Nur in einer einzigen Studie von sieben Klärwerksabläufen in vier EU-Ländern konnte Fluorbiprofen, in einem französischen und einem italienischen Kärwerk, in Konzentrationen von 210 bzw. 340 ng/L nachgewiesen werden. Das ist die erste und bisher einzige Untersuchung, in der Fluorbiprofen in realen Umweltproben gefunden wurde^[266]. In Karachi konnte Fluorbiprofen in allen Proben nachgewiesen werden, wobei die höchste Konzentration im Malir River gefunden wurde (St. 1: 670 ng/L). Entlang des Korangi drain lässt sich bei Fluorbiprofen das bereits bekannte Konzentrationsprofil beobachten. Die Konzentration nimmt von Station 23 (260 ng/L) auf Station 21 (210 ng/L) leicht ab, um dann zum Ende des Kanals hin wieder stark anzusteigen (St. 20: 530 ng/L). Beim Übergang in die Gizri Bucht zeigt sich für Fluorbiprofen ein deutlicher Verdünnungseffekt (St. 28: 170 ng/L), ähnlich wie bei Ibuprofen und Diclofenac.

Im Verlauf des Lyari River verdoppelt sich die Konzentration flussabwärts, von 130 ng/L (St. 41) auf 280 ng/L (St. 24). Dieser auch bei vielen anderen Pharmazeutika beobachtete Verlauf deutet

auf einen erheblichen Eintrag aus dem Orangi main Nala hin. Dieser offene Abwasserkanal nimmt die gesamten Haushalts- und Gewerbeabwässer des nordwestlichen Stadtteils Orangi auf. Eine hohe Konzentration an Fluorbiprofen konnte auch im Abwassereinleiter am Clifton Beach nachgewiesen werden (St. 15: 380 ng/L). In der Hafenlagune wurde hingegen, gemäß dem allgemeinen Trend, eine weitaus geringere Menge gefunden (St. 16: 40 ng/L).

Ketoprofen gehört zu den Pharmazeutika, die regelmäßig Teil typischer PPCP-Screenings in Oberflächengewässern und Abwässern sind. Im Gegensatz zu den anderen NSAIDs wird es jedoch seltener nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen dabei in Oberflächengewässern meist im ein- bis zweistelligen ng/L-Bereich, in Kläranlagenzu- und Abläufen im zwei- bis zum niedrigen dreistelligen ng/L-Bereich^[162,176,177,232,237,240,246,256,258,267,268]. In den Proben aus Karachi wurde Ketoprofen an 5 der 9 untersuchten Probenahmestationen gefunden. Eine relativ hohe Konzentration wurde in der Oberflächengewässerprobe aus dem Malir River nachgewiesen (St. 1: 100 ng/L). Etwa um die Hälfte geringer lagen die Gehalte in den Proben aus dem Lyari River, wobei kein Anstieg entlang des Flussverlaufs zu beobachten war (St. 41: 40 ng/L; St. 24: 40 ng/L). Im Korangi drain konnte Ketoprofen nur an der letzten Station nachgewiesen werden (St. 20: 120 ng/L). Die höchste Einzelkonzentration findet sich im Abwassereinleiter am Clifton Beach (St. 15: 210 ng/L). Diese Werte für Ketoprofen liegen also größtenteils im Bereich der Ergebnisse von Studien aus Industrieländern. Eine Ausnahme ist die im Malir River gefundene Menge, die für Oberflächengewässer sehr hoch liegt. Dies bestätigt die auch für andere PPCP in dieser Arbeit festgestellte hohe Belastung des Malir River durch Pharmazeutika.

Propyphenazon (1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(1-methylethyl)-5-pyrazolon) ist ebenfalls ein nicht-steroides Analgetikum mit entzündungshemmender Wirkung, es wird jedoch in der Literatur nicht in die Klasse der NSAIDs eingeordnet. Propyphenazon gehört zu den am besten untersuchten Schadstoffen aus der Klasse der Pharmazeutika, und es existiert eine Vielzahl an Studien hinsichtlich des Umweltvorkommens. Es wurde bereits in Trink-, Oberflächen- und Abwässern der meisten Industrieländer nachgewiesen, dabei liegen die Durchschnittswerte in Oberflächengewässern und Abwässern in etwa in gleicher Höhe wie die von Ketoprofen^[176,229,232,235,256,257,260]. In Trink- und Grundwässern liegen die Konzentrationen typischerweise im einstelligen ng/L-Bereich, aber auch hier gibt es Ausnahmen. So wurden im Berliner Trinkwasser in einer Untersuchung Werte bis 100 ng/L festgestellt^[247,251,269].

In den Proben aus Karachi kommt Propyphenazon in eher geringen Mengen vor (s. Abb. 12). Im Korangi drain steigt die Konzentration vom Anfang (St. 23: 10 ng/L) über den weiteren Verlauf hin stark an (St. 21: 60 ng/L) und liegt am Ende bei 80 ng/L (St. 20), der höchsten gemessenen Konzentration in dieser Untersuchung. Beim Eintritt in die Gizri Bucht zeigt sich der erwartete Verdünnungseffekt und die Konzentration fällt um die Hälfte ab (St. 28: 40 ng/L). Eine weitere, für diese Untersuchung, relativ hohe Konzentration wurde im Abwassereinleiter am Clifton Beach nachgewiesen (St. 15: 70 ng/L). In den Oberflächengewässern ließ sich nur im Malir River eine

nennenswerte Konzentration messen (St. 1: 20 ng/L). Im Lyari River lagen die gefundenen Werte bei 4 ng/L (St. 41) bzw. 6 ng/L (St. 24). In der Hafenlagune wurde eine vergleichbar geringe Menge an Propyphenazon nachgewiesen (St. 16: 8 ng/L).

Carbamazepim (5-*H*-Dibenz[*b,f*]azepin-5-carboxamid) ist ein weit verbreitetes Antiepileptikum und gehört ebenfalls zu den ausführlich untersuchten pharmazeutischen Wirkstoffen hinsichtlich seines Vorkommens und Verhaltens in der Umwelt. Es wurde bereits in allen aquatischen Kompartimenten in vielen verschiedenen Ländern nachgewiesen. Für Oberflächengewässer liegt die durchschnittliche Konzentration in Industrieländern zwischen 70 und 200 ng/L, in Kläranlagenzu- und Abläufen variieren diese zwischen dem unteren dreistelligen ng/L-Bereich und dem einstelligen µg/L-Bereich. Auch in Trinkwasser wird Carbamazepim relativ häufig gefunden, meistens im einstelligen ng/L-Bereich aber oft auch in hohen Einzelkonzentrationen in besonders belasteten Gebieten^[174,176,177,232,236,240,242,246,247,255,270]. Da es ubiquitär auftritt und eine hohe Persistenz aufweist, wurde es bereits als Marker für kommunale Abwässer diskutiert^[258,261,270].

In den hier untersuchten Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnte Carbamazepim an 4 der 9 Stationen nachgewiesen werden. Der einzige positive Nachweis in einem Oberflächengewässer des Stadtgebietes gelang im Malir River (St. 1: 160 ng/L), welcher schon zuvor als am höchsten mit PPCP belastet aufgefallen ist. Im Abwassereinleiter am Clifton Beach liegt die Konzentration von Carbamazepim im Vergleich zu den anderen Pharmazeutika relativ niedrig (St. 15: 70 ng/L). In den Proben aus dem Korangi drain zeigt sich ein bereits in anderen Fällen festgestellter Konzentrationsverlauf in besonders starker Ausprägung. So werden am Anfang 320 ng/L Carbamazepim nachgewiesen (St. 23). Diese Konzentration fällt im Verlauf des Kanals sehr stark ab und liegt an Station 21 unterhalb der Nachweisgrenze. Am Ende des Korangi drain lässt sich dann wieder eine mittlere Konzentration an Carbamazepim nachweisen (St. 20: 50 ng/L).

In Abbildung 13 sind die Konzentrationsprofile weiterer 5 Substanzen aus der Klasse der PPCP dargestellt. Triclosan (5-Chlor-2-[2,4-Dichlorphenoxy]phenol) ist ein weit verbreitetes Bakterizid, welches in vielen Produkten wie z.B. in Körperpflegemitteln und im Textil- und Kunststoffbereich zum Einsatz kommt^[175,179,229,239]. Es ist häufig Bestandteil von PPCP-Screenings und wird regelmäßig in Oberflächen- und Abwässern in vielen Industrieländern nachgewiesen. Die durchschnittlichen Konzentrationen liegen in Oberflächengewässern im ein- bis zweistelligen ng/L-Bereich, in Abwässern typischerweise zwischen dem dreistelligen ng/L und dem einstelligen µg/L-Bereich^[175,176,238,239,247,258-261,271]. Triclosan gilt als besonders resistent gegenüber dem Abbau in Kläranlagen und wurde vereinzelt auch im Grund- und Trinkwasser gefunden^[231,239,260]. Seit 2001 ist die Wirksamkeit von Triclosan gegen den Malariaerreger bekannt, deshalb wird mit seinem vermehrten Einsatz in subtropischen und tropischen Gebieten gerechnet^[239]. Des Weiteren ist Triclosan ein wichtiges Beispiel für die Toxizität von Transformationsprodukten, da bei seinem photochemischen Abbau in geringen Mengen 2,7- und 2,8-Dichlor-*p*-dibenzodioxine entstehen^[261,272].

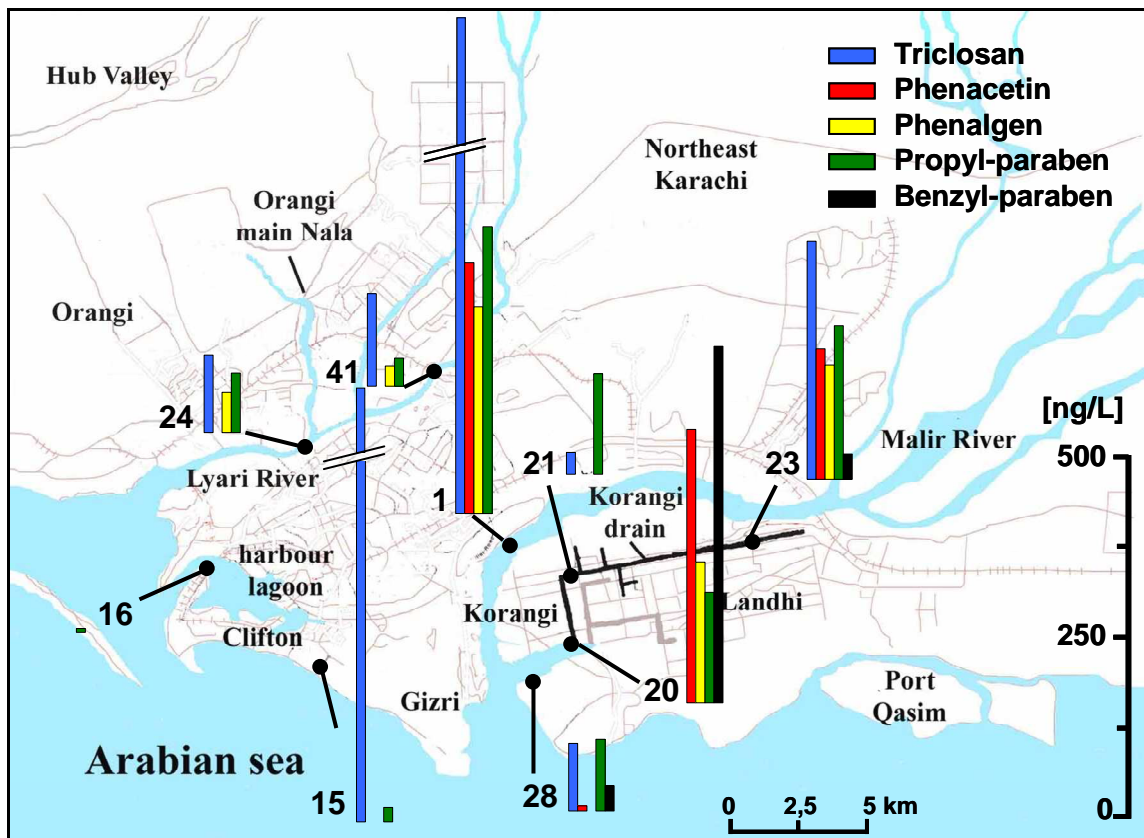


Abb. 13: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Triclosan, Phenacetin, Phenalgen, Propylparaben und Benzylparaben in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Triclosan wurde in fast allen Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi nachgewiesen, in gleich hohen bis sehr viel höheren Konzentrationen verglichen mit Studien aus anderen Teilen der Welt. Die höchste Einzelkonzentration in dieser Untersuchung findet sich im Abwassereinleiter am Clifton Beach (St. 15: 1100 ng/L). Eine vergleichbare Menge Triclosan kommt in der Probe aus dem Malir River vor (St. 1: 1000 ng/L), einer für Oberflächengewässer sehr hohen Konzentration. Diese hohen Belastungen spiegeln sich auch in den erhaltenen Effekten des verwendeten Biotests in den entsprechenden Fraktionen wider (s. Abs. 4.2.2. u. Anhang). Im Lyari River wurde Triclosan in geringeren Konzentrationen nachgewiesen, wobei diese flussabwärts leicht abfiel (St. 41: 130 ng/L; St. 24: 110 ng/L). Das Konzentrationsprofil im Korangi drain zeigt im Vergleich einen eher unüblichen Verlauf. Die höchste nachgewiesene Menge Triclosan findet sich am Anfang (St. 23: 330 ng/L), diese Konzentration fällt im weiteren Verlauf stark ab (St. 21: 30 ng/L) und liegt am Ende des Korangi drain unterhalb der Nachweisgrenze. Beim Eintritt in die Gizri Bucht lässt sich Triclosan jedoch wiederfinden (St. 28: 100 ng/L), wahrscheinlich bedingt durch die Vermischung mit Einträgen aus dem Malir River.

Phenacetin (*N*-[4-Ethoxyphenyl]ethanamid) ist ein Analgetikum, welches in fast allen Industrieländern aufgrund seiner toxischen Nebenwirkungen inzwischen verboten ist und durch seinen Metaboliten Paracetamol ersetzt wurde. In vielen anderen Ländern ist es jedoch noch häufig Bestandteil pharmazeutischer Formulierungen^[273-275]. In großen Mengen wird es auch als

kostengünstiges Streckmittel verschiedener illegaler Drogen verwendet^[274,276]. In den 1980er und 1990er Jahren wurde Phenacetin vereinzelt im Sickerwasser von Mülldeponien und in davon beeinflusstem Grundwasser nachgewiesen^[277,278]. Im aktuellen UBA-Bericht über PPCP in der Umwelt ist zwar ein Vorkommen ($< \text{LOD}$) in Oberflächengewässern beschrieben, jedoch fehlt dort der Verweis auf die entsprechende Literaturstelle^[232]. Weitere Studien zum Umweltvorkommen und – Verhalten sind nicht vorhanden. Phenacetin konnte im Malir River in einer Konzentration von 350 ng/L (St. 1) nachgewiesen werden (s. Abb. 13). Des Weiteren wurde Phenacetin nur in den Proben aus dem Korangi drain gefunden. Dort liegt die Konzentration am Anfang bei etwa 180 ng/L (St. 23). Diese fällt im Verlauf des Kanals stark ab und liegt an Station 21 unterhalb der Nachweisgrenze. Am Ende des Abwassersystems liegt der Gehalt an Phenacetin wieder bei 380 ng/L (St. 20), was für einen weiteren Einleiter zwischen den letzten beiden Stationen spricht. Beim Eintritt in die Gizri Bucht lassen sich ebenfalls noch Spuren von Phenacetin nachweisen (St. 28: 7 ng/L).

Phenalgen (Acetanilid, *N*-Phenylethanamid) war das erste Antipyretikum und wurde im 19. Jh. kurzzeitig von Bayer vermarktet, jedoch bald darauf von Phenacetin ersetzt^[275]. Die Herkunft in den Proben aus Karachi ist ungeklärt. Es könnte in Pakistan als Medikament verwendet werden oder als Transformationsprodukt von Paracetamol bzw. Phenacetin in die Umwelt gelangt sein^[279]. Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass es als Grundstoff oder Zwischenprodukt aus der chemischen Industrie stammt. Dort findet es in besonders großem Umfang Verwendung als Grundstoff für die Herstellung von Sulfonamid-Antibiotika und Paracetamol^[279,280]. Eine weitere Quelle könnte der Abbau von Acetanilid-Pestiziden sein, von denen allerdings keine in dieser Untersuchung nachgewiesen werden konnten. Eine besonders hohe Konzentration an Phenalgen wurde im Malir River gefunden (St. 1: 300 ng/L; s. Abb. 13). Im Lyari River wurde Phenalgen an beiden Probenahmestationen gefunden jedoch in weitaus geringeren Konzentrationen (St. 41: 30 ng/L; St. 24: 60 ng/L). Im Korangi drain ähnelt sein Konzentrationsprofil dem von Phenacetin. Mit einer vergleichbaren nachgewiesenen Menge am Anfang des Kanals (St. 23: 160 ng/L) und einem starken Abfall bis unter die Nachweisgrenze an Station 21. Der Wiederanstieg der Konzentration zum Ende des Kanals (St. 20: 200 ng/L) ist jedoch nicht ganz so ausgeprägt wie bei Phenacetin.

Parabene (4-Hydroxybenzoesäurealkylester) sind die am weitesten verbreiteten antimikrobiellen Konservierungsstoffe in Körperpflegemitteln, z.B. in Shampoos und Cremes. Am häufigsten werden die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butyl- aber auch der Benzylester verwendet. Diese werden in hohen Tonnenmaßstäben produziert und sollten demnach ubiquitäre Umweltschadstoffe sein, jedoch ist die Literatur bezüglich ihres Vorkommens in Realproben vergleichsweise spärlich. Es existiert nur eine geringe Anzahl an Studien in denen Methyl-, Ethyl-, Propyl- und selten auch Butyl- und Benzylparaben nachgewiesen werden konnten. Die Konzentrationen von Propylparaben in Kläranlagen variieren dabei sehr stark zwischen dem niedrigen ng/L-Bereich und dem niedrigen µg/L-Bereich. In Oberflächengewässern liegen diese im Durchschnitt viel niedriger, etwa zwischen dem ein- und zweistelligen ng/L-Bereich. Benzylparaben wurde sehr selten in Umweltproben

nachgewiesen, die Konzentrationen liegen sowohl in Kläranlagen als auch in Oberflächengewässern ausschließlich im niedrigen ng/L-Bereich^[162,175,229,238,249,281,282].

In den Proben aus dem Raum Karachi konnte Propylparaben an allen Stationen, Benzylparaben hingegen nur an 3 Stationen nachgewiesen werden (s. Abb. 13). Im Malir River kommt nur der Propylester in erheblichen Konzentrationen vor (St. 1: 400 ng/L). Im Lyari River ließ sich ebenfalls nur Propylparaben nachweisen. Die Konzentration verdoppelt sich zwar flussabwärts, liegt aber weit unter den im Malir River gefundenen Konzentrationen (St. 41: 40 ng/L; St. 24: 80 ng/L). Im Korangi drain konnten sowohl Propyl- als auch Benzylparaben nachgewiesen werden, wobei sich die beiden Konzentrationsprofile erheblich voneinander unterscheiden. Am Anfang des Systems wurde für Propylparaben die höchste Konzentration detektiert (St. 23: 210 ng/L). Diese fällt bis Station 21 auf 140 ng/L ab und bleibt bis zum Ende des Kanals in etwa stabil (St. 20: 150 ng/L). Auch in der Gizri Bucht fällt die Konzentration an Propylparaben nicht so stark wie erwartet ab (St. 28: 100 ng/L).

Benzylparaben hingegen lässt sich am Anfang des Korangi drain nur in geringen Mengen nachweisen (St. 23: 40 ng/L). Im weiteren Verlauf fällt diese bis unter die Nachweisgrenze, um im letzten Stück des Kanals sprunghaft auf einen sehr hohen Wert anzusteigen (St. 20: 500 ng/L). Dieses Verhalten legt die Existenz eines Punkteinleiters zwischen Station 21 und 20 nahe, wie es bereits bei anderen PPCP beobachtet wurde. Beim Eintritt in die Gizri Bucht wird die Menge an Benzylparaben stark verdünnt (St. 28: 40 ng/L), da hier keine Einträge aus dem Malir River wie im Falle von Propylparaben hinzukommen. Im Abwassereinleiter am Clifton Beach sowie in der Hafenlagune wurde nur Propylparaben in sehr geringen Konzentrationen gefunden (St. 15: 20 ng/L; St. 16: 5 ng/L).

In Abbildung 14 sind die nachgewiesenen Konzentrationen von drei sehr selten in Umweltproben detektierten Pharmazeutika dargestellt. Lidocain (2-(Diethylamino)-*N*-(2,6-Dimethylphenyl)ethanamid) ist ein Lokalanaesthetikum, welches in der Human- und der Veterinärmedizin häufige Verwendung findet. In Großbritannien ist es eines der zehn am meisten verwendeten Veterinärpharmazeutika^[241,254,283]. In besonders großem Umfang wird Lidocain auch als Streckmittel von illegalen Drogen verwendet, insbesondere für Kokain^[276]. Bis vor kurzem existierten für Lidocain so gut wie keine Daten zum Umweltvorkommen. Erst in den letzten beiden Jahren wurde es in umfangreicheren Untersuchungen in Kläranlagen und Oberflächengewässern in Deutschland nachgewiesen. Des Weiteren trat es in Oberflächengewässern sowie im Grund- und Abwasser in England, der Schweiz und den Niederlanden auf. Die durchschnittlichen Konzentrationen lagen in den Oberflächengewässern zwischen 7 und 30 ng/L und um 100 ng/L in den Kläranlagen^[232,260,283,284].

In den Proben aus dem Raum Karachi konnte es an allen neun Stationen nachgewiesen werden, wobei die gemessenen Konzentrationen über 2 Größenordnungen variieren. Im Korangi drain zeigt Lidocain das bekannte Konzentrationsprofil, die Konzentration liegt am Anfang des Kanals bei 240 ng/L (St. 23) und fällt dann im weiteren Verlauf ab (St. 21: 150 ng/L). An Station 20, am Ende des Korangi drain, steigt die Konzentration massiv an und beträgt mehr als das dreizehnfache (St. 20: 1900 ng/L). Auch dieses Ergebnis legt die Existenz eines Punkteinleiters zwischen Station 21 und 20

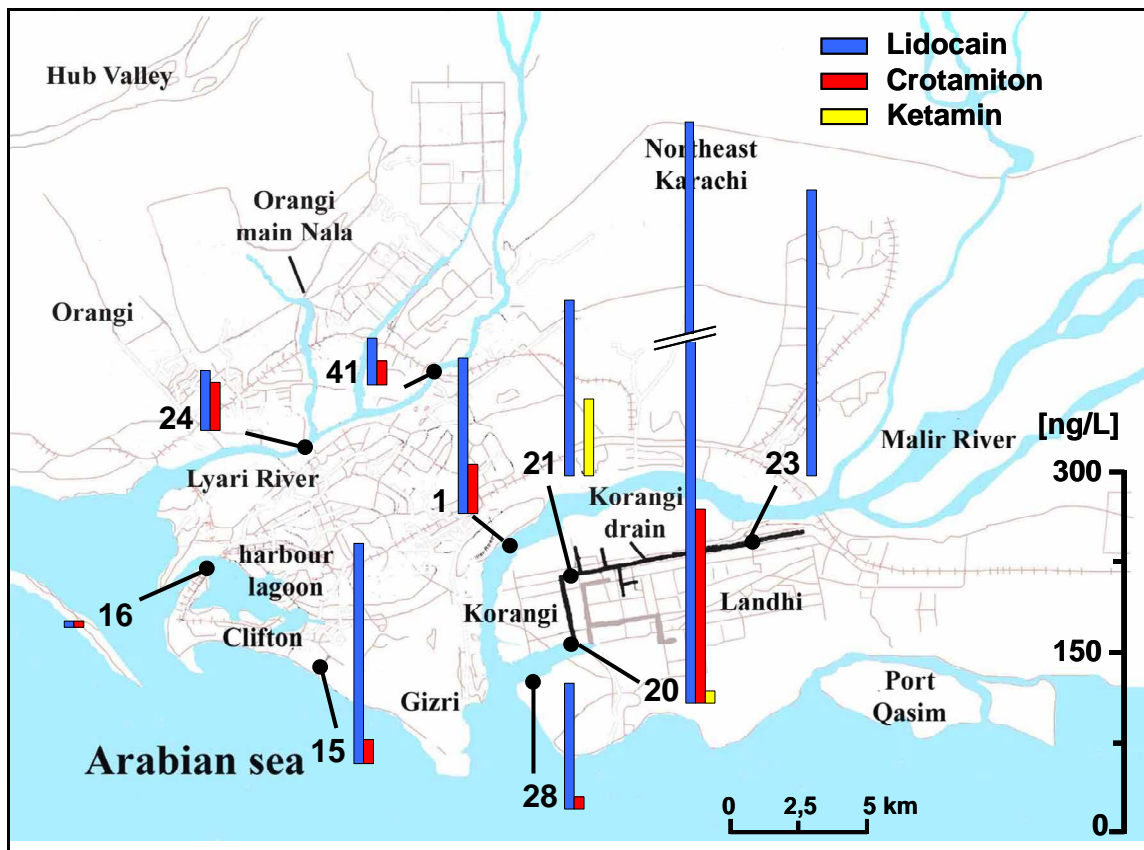


Abb. 14: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Lidocain, Crotamiton und Ketamin in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

nahe, wie es bei vielen zuvor beschriebenen Pharmazeutika der Fall ist. In der Gizri Bucht zeigt sich der erwartete Verdünnungseffekt und die nachgewiesene Menge an Lidocain liegt nur noch bei 100 ng/L (St. 28).

Auch in allen untersuchten Oberflächengewässern wurde Lidocain gefunden, im Malir River liegt die Konzentration bei 130 ng/L (St. 1). Im Lyari River konnte es an beiden Stationen nachgewiesen werden, mit steigender Tendenz flussabwärts, was auf einen kontinuierlichen Eintrag hinweist. Die gefundenen Mengen liegen jedoch unterhalb derer im Malir River (St. 41: 40 ng/L; St. 24: 50 ng/L). In der Hafenalagune konnte Lidocain knapp oberhalb der Quantifizierungsgrenze nachgewiesen werden (St. 16: 5 ng/L). Im Falle der Oberflächengewässer und des Korangi drain ist die Herkunft von Lidocain plausibel, da in den äußeren Stadtbezirken viel Vieh in und nahe den Wohngebieten gehalten wird. Die relativ hohe Konzentration von 180 ng/L im Abwassereinleiter am Clifton Beach (St. 15) kann jedoch ein Hinweis auf eine Anwendung auch in der Humanmedizin sein. Denn hier wohnen Menschen mit höherem Einkommen, es gibt viele Bürogebäude und es wird kein Vieh gehalten. Außerdem handelt es sich um ein unterirdisches Abwassersystem, so dass keinerlei diffuse Einträge aus anderen Quellen hinzukommen können.

Crotamiton (*N*-Ethyl-*N*-(2-Methylphenyl)but-2-enamid) ist einer der am häufigsten eingesetzten Wirkstoffe gegen Krätzmilben und Läuse. Verwendet wird eine 10 %ige Creme zur äußerlichen Anwendung. Daher ist Crotamiton, wie auch Lidocain, eines der wenigen Pharmazeutika,

welche nicht primär über menschliche Ausscheidungen in die Umwelt eingetragen werden^[257,287]. Bei äußerlicher Anwendung findet der Haupteintrag über das beim Waschen des Körpers und der Kleidung entstehende Abwasser statt. Dabei gehen Studien davon aus, dass in den meisten Fällen weniger als 10 % des Wirkstoffs vom Körper aufgenommen wird, der überwiegende Teil geht direkt in das Abwasser^[241]. Crotamiton wurde bisher nur in sechs Untersuchungen in Umweltproben nachgewiesen, zwei davon in Deutschland und in der Schweiz, wobei Konzentrationen zwischen 30 und 300 ng/L in Zu- und Abläufen von kommunalen Kläranlagen gefunden wurden^[285,286]. Des Weiteren wurde Crotamiton in geringer Konzentration in einer Probe englischen Grundwassers nachgewiesen^[260].

In Tokio wurde Crotamiton in einer größer angelegten Studie in allen Kläranlagenzu- und Abläufen, in 37 Flüssen hinter den Kläranlageneinleitern und im Grundwasser nachgewiesen. In dieser umfangreichen Studie ist Crotamiton das am häufigsten und in den meisten Fällen auch das in den höchsten Konzentrationen nachgewiesene Pharmazeutikum. Die gefundenen Konzentrationen liegen in den Kläranlagenzu- und Abläufen zwischen 250 und 3000 ng/L, in den Flüssen zwischen 2 und 500 ng/L und im Grundwasser zwischen 2 und 80 ng/L. In letzteren beiden Fällen ist die Konzentration direkt proportional zur Entfernung von den jeweiligen Kläranlagen. In Laborstudien wurde eine sehr hohe Persistenz sowohl im aquatischen als auch im terrestrischen Bereich sowie gegenüber der Behandlung in Kläranlagen festgestellt. Erst kürzlich wurden diese Ergebnisse für das Grundwasser von Tokio und einer Kläranlage einer weiteren japanischen Großstadt bestätigt^[268,270]. Aus diesen Gründen wird in Japan aktuell über eine Verwendung Crotamitons als Marker für kommunale Abwässer diskutiert^[257,258].

In den Proben aus Karachi wurde Crotamiton an fast allen Stationen gefunden (s. Abb. 14). Die höchste Konzentration wurde am Ende des Korangi drain detektiert (St. 20: 160 ng/L). Im vorherigen Verlauf des Kanals liegt die Menge an Crotamiton unterhalb der Nachweisgrenze. Beim Eintritt in die Gizri Bucht erfolgt eine starke Verdünnung (St. 28: 10 ng/L). Auch in beiden Flüssen konnte Crotamiton nachgewiesen werden. Im Malir River beträgt die Konzentration 40 ng/L (St. 1). Im Verlauf des Lyari River konnte der bereits bei vielen anderen PPCP festgestellte Trend des Anstiegs der Konzentration von Station 41 (20 ng/L) auf Station 24 (40 ng/L) beobachtet werden. In der Hafengelagune liegt die Menge an gefundenem Crotamiton knapp oberhalb der Quantifizierungsgrenze (St. 16: 5 ng/L). Im Abwassereinleiter der Innenstadt am Clifton Beach befindet sich die Konzentration im Bereich der in den Flüssen nachgewiesenen Menge (St. 15: 20 ng/L).

Ketamin (2-(2-Chlorphenyl)-2-(methylamino)cyclohexanon) ist ein Sedativum welches ausschließlich in der Tiermedizin Verwendung findet. Des Weiteren wird es in nicht unerheblicher Menge als Genussdroge missbraucht und aufgrund dieser Verwendung in den Kläranlagen von Großstädten in den Industrieländern gefunden^[236,288,289]. Es existieren bisher nur sehr wenige Studien zum Vorkommen von Ketamin im Abwasser und den direkt davon beeinflussten

Oberflächengewässern, die in den Industrieländern ausschließlich vor dem Hintergrund der Verwendung als Droge durchgeführt wurden. In diesen Untersuchungen wurden stark variierende Konzentrationen zwischen 5 und 300 ng/L in den Zu- und Abläufen der Kläranlagen gefunden. In den Oberflächengewässern, in die diese Abwässer eingeleitet werden, konnte Ketamin in Konzentrationen zwischen 1 und 200 ng/L in Abhängigkeit von der Entfernung zum Einleitungspunkt nachgewiesen werden. Der einzige Nachweis in Oberflächengewässern außerhalb von Großstädten sowie der Nachweis in einer spanischen Kläranlage können jedoch nicht eindeutig dem Missbrauch zugeordnet werden, da in der Nähe in großem Umfang Rinder- bzw. Pferdezucht betrieben wird, in der Ketamin sehr häufig Verwendung findet^[288-292].

In den Proben aus dem Raum Karachi konnte Ketamin nur an 2 Stationen im Korangi drain nachgewiesen werden (s. Abb. 14). An Station 21 liegt die Konzentration bei 60 ng/L, diese fällt bis zum Ende des Kanals stark ab (St. 20: 10 ng/L). Das legt die Vermutung nahe, dass sich der Einleiter zwischen Station 23 und 21 befindet. Da hier viel Vieh gehalten wird, lässt sich jedoch nicht klären, ob die Herkunft von Ketamin aus seinem Missbrauch oder der nahe liegenderen Anwendung aus dem Veterinärbereich stammt.

Die in Abbildung 15 dargestellten Konzentrationsprofile gehören zu vier sehr selten bzw. noch gar nicht als Umweltkontaminanten in Erscheinung getretenen Pharmazeutika. Ein gemeinsames Phänomen aller Angehörigen dieser Gruppe ist, dass sie in hohen Konzentrationen nur im Bereich des Korangi drain auftreten. Im Malir River, in dem alle zuvor untersuchten PPCP in sehr hohen Konzentrationen vorkommen, konnte keine dieser Verbindungen nachgewiesen werden. Der erste Vertreter dieser Gruppe ist Methaqualon (2-Methyl-3-(2methylphenyl)-(3H)-quinazolin-4-on), ein Hypnotikum, welches besser unter seinen Handelsnamen, wie z.B. Quaalude (USA) oder Normi-Nox (D), bekannt und berüchtigt ist. In den 1960er Jahren wurde es als Barbiturat Nachfolger in den westlichen Industriestaaten auf den Markt gebracht. Schnell wurde klar, dass auch dieser Wirkstoff zu physischer und psychischer Abhängigkeit führte und Methaqualon erfreute sich seit den 1970er Jahren wachsender Beliebtheit als illegale Droge. Zwischen 1984 (USA) und 1992 (D) verlor es in den meisten westlichen Ländern seine Zulassung als Medikament, wurde aber z.B. in der Schweiz erst 2004 vom Markt genommen. Seither wird es in großen Mengen besonders in Afrika und Asien illegal hergestellt. In Südafrika ist es die neben Marihuana am weitesten verbreitete Droge auf dem illegalen Markt^[289,293-295].

In der Forensischen Wissenschaft dient Methaqualon als Tracer für die Existenz illegaler Drogenlabore. Ferner gehört es zu den am meisten verwendeten Streckmitteln bei der Herstellung von Heroin aus Rohopium. Methaqualon zählt zu den Markersubstanzen, anhand derer das Ursprungsland von Heroin bestimmt werden kann, wobei Pakistan zu den Hauptherstellungs- und Umschlagsländern von Heroin zählt, da es im Schnittpunkt der zwei größten Opiumanbauländer, Afghanistan und dem Ostiran, liegt^[276,296]. Als größte Hafenstadt in der Umgebung spielt Karachi hierbei eine Schlüsselrolle. Das Auftreten von Methaqualon in den Wasserproben aus dem Raum Karachi wird aller Wahrschein-

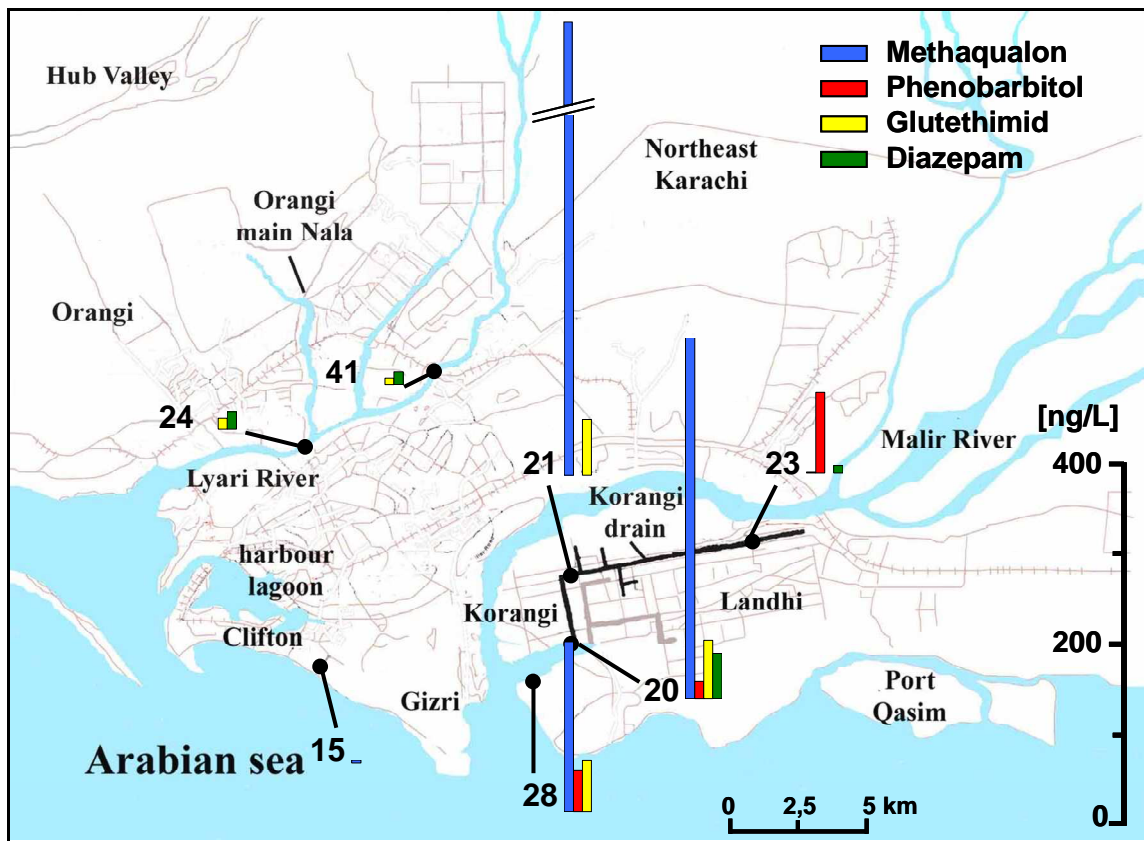


Abb. 15: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Methaqualon, Phenobarbitol, Glutethimid und Diazepam in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

lichkeit nach aus der illegalen Drogenherstellung stammen. Die Verwendung als Medikament in Pakistan kann aufgrund nicht erhobener Daten zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, erscheint jedoch nach Lektüre der entsprechenden forensischen Studien als sehr unwahrscheinlich. Ein weiterer Hinweis auf die Herkunft aus Drogenlaboren ist das Auftretensprofil von Methaqualon in den untersuchten Proben. Es tritt fast ausschließlich im Korangi drain auf und zwar in sehr hohen Konzentrationen auf einem eingeschränkten Gebiet (s. Abb. 15).

Am Anfang des Kanals liegt die Konzentration bei 2 ng/L (St. 23), an der nächsten Station macht diese einen immensen Sprung nach oben und liegt knapp unterhalb des $\mu\text{g/L}$ -Bereichs (St. 21: 900 ng/L). Im weiteren Verlauf des Korangi drain findet eine Verdünnung um die Hälfte statt (St. 20: 450 ng/L), aber auch in der Gizri Bucht kann Methaqualon noch in erheblichen Konzentrationen nachgewiesen werden (St. 28: 190 ng/L). Diese punktuell sehr hohe Konzentration und die Lage im Gewerbegebiet in einem armen Stadtteil von Karachi lassen auf illegale Drogenlabore als Quelle schließen. Des Weiteren konnte es zwar im Abwassereinleiter am Clifton Beach knapp oberhalb der Quantifizierungsgrenze nachgewiesen werden (St. 15: 3 ng/L). Dies könnte jedoch auf Drogenmissbrauch in den angeschlossenen Haushalten der Innenstadt zurückzuführen sein. In Umweltproben konnte Methaqualon bisher nur in einer amerikanischen Studie aus dem Jahr 1985 im Abwasser einer großen Klinik nachgewiesen werden. Es wurde jedoch nur in einer der untersuchten

Proben in einer Konzentration von etwa 1 µg/L gefunden. Unklar ist, ob eine Verifizierung mit einem externen Standard durchgeführt wurde^[297].

Phenobarbitol (5-Ethyl-5-phenylbarbitursäure) ist eines der bekanntesten Sedativa und Anticonvulsiva aus der Gruppe der Barbiturate und findet sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin Anwendung. Von der verwendeten Gesamtmenge her übertrifft die Anwendung in der Veterinärmedizin jedoch die in der Humanmedizin. In Großbritannien ist es das mit Abstand meist verschriebene Medikament dieser Wirkstoffklasse in der Veterinärmedizin^[236,254,298]. In Entwicklungsländern ist es das am meisten verschriebene Anticonvulsivum bei der Behandlung von Epilepsie, aber auch in den Industrieländern findet es noch häufig Verwendung^[275,299]. Gleichzeitig ist Phenobarbitol der Hauptmetabolit des ebenso häufig verschriebenen Anticonvulsivums Pirimidone. Da diese Verbindung jedoch nicht in dieser Untersuchung nachgewiesen werden konnte, stammt das gefundene Phenobarbitol aller Wahrscheinlichkeit nach aus seiner direkten Anwendung^[299-301]. Des Weiteren wird es wie viele Barbiturate als Genussdroge missbraucht, jedoch nicht in dem gleichen Umfang wie z.B. Methaqualon^[275]. Berühmter ist es als eines der am häufigsten verwendeten Pharmazeutika bei Suizid sowie als Tötungsmittel im Euthanasieprogramm der Nazis^[303].

Phenobarbitol wurde bisher sehr selten in Umweltproben nachgewiesen. Es existieren verschiedene Studien, wovon sich die meisten auf das direkt von einem Rieselfeld früherer Produktion beeinflusste Grund- und Oberflächenwasser in Berlin beziehen. Hier wurden durchschnittliche Konzentrationen von 200 ng/L mit Spitzenwerten bis zu 1400 ng/L gemessen. In weiterer Entfernung zu dieser Punktquelle konnte jedoch kein Phenobarbitol mehr nachgewiesen werden^[298,300-302]. Darüber hinaus wurde Phenobarbitol nur vereinzelt in Kläranlagen in Europa und den USA sowie in einer Probe einer englischen Grundwasseruntersuchung, in Konzentrationen zwischen 30 und 100 ng/L, gefunden^[245,260,267].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde Phenobarbitol in den Proben aus dem Korangi drain nachgewiesen (s. Abb. 15). Das auftretende Konzentrationsprofil entspricht dem am häufigsten beobachteten Verlauf. Die höchste Konzentration wurde am Anfang des Kanals detektiert (St. 23: 90 ng/L), danach fällt diese an Station 21 bis unter die Nachweisgrenze ab. Am Ende des Korangi drain konnte Phenobarbitol wieder nachgewiesen werden, jedoch in geringerer Konzentration (St. 20: 20 ng/L). Auffällig ist die hohe detektierte Konzentration in der Gizri Bucht (St. 28: 50 ng/L), da hier keinerlei Einträge aus dem Malir River zur Gesamtkonzentration beitragen.

Glutethimid (3-Ethyl-3-phenylpiperidin-2,6-dion) gehört zur Wirkstoffklasse der Sedativa und Hypnotika aus der Gruppe der Piperidindione, einer Klasse, die ähnlich der der Quinazolinone als Barbiturat Nachfolger auf den Markt kam. Der berühmteste Vertreter dieser Gruppe ist Thalidomid (Contergan) welches zum größten Arzneimittelskandal in Deutschland führte. Da es keinerlei Vorteile gegenüber den Barbituraten besitzt und ebenfalls zu Abhängigkeiten führen kann wurde Glutethimid in vielen Ländern inzwischen wieder vom Markt genommen^[304,305]. Über eine Verwendung in der Drogenherstellung sind keine Studien vorhanden, jedoch ist diese theoretisch möglich. In Deutschland

ist es deshalb in Anlage II des Betäubungsmittelgesetzes gelistet. In Umweltproben wurde Glutethimid bisher nicht nachgewiesen. In den untersuchten Proben aus Karachi wurde es an fünf der neun Probenahmestationen gefunden (s. Abb. 15). Im Korangi drain taucht es zuerst an der mittleren Station auf (St. 21: 60 ng/L) und in gleich bleibender Menge auch an den folgenden Stationen (St. 20: 65 ng/L), bis hinaus in die Gizri Bucht (St. 28: 60 ng/L). Des Weiteren kommt Glutethimid auch im Lyari River vor, wenngleich auch in geringeren Konzentrationen. Dort wurde es an beiden Probenahmestationen nachgewiesen, wobei sich der übliche Trend einer Konzentrationszunahme flussabwärts beobachten lässt (St. 41: 7 ng/L; St. 24: 12 ng/L).

Das vierte Pharmazeutikum der in Abbildung 15 dargestellten Gruppe ist Diazepam (7-Chlor-1-methyl-5-phenyl-1,3-dihydro-1,4-benzodiazepin-2-on). Diazepam ist ein weit verbreitetes Anticonvulsivum und Anxiolytikum, welches oft Anwendung als Beruhigungsmittel findet und unter seinem Handelsnamen Valium sehr bekannt ist. Diazepam findet in allen Ländern häufig Anwendung und wurde in die WHO-Liste der unentbehrlichen Medikamente aufgenommen, aber auch die missbräuchliche Verwendung ist nicht selten^[236,306,307]. Diazepam wurde bereits in einigen Untersuchungen in Europa und Nordamerika nachgewiesen, hauptsächlich in Kläranlagenzu- und Abläufen, in durchschnittlichen Konzentrationen um 60 ng/L. Es wurden jedoch vereinzelt auch Spitzenwerte bis über 1 µg/L gemessen^[232,240,245,256,289,306]. In ebenso vielen Studien konnte Diazepam auch im Grund- und Trinkwasser, meist im einstelligen bis in den niedrigen zweistelligen ng/L-Bereich, nachgewiesen werden^[231,232,251,260,306,308]. Auch in Oberflächengewässern wurde Diazepam in einigen Studien gefunden, die durchschnittlichen Konzentrationen lagen dabei zwischen 5 und 30 ng/L^[232,240,289,306,309].

In der Untersuchung der Proben aus Karachi wurde Diazepam im Korangi drain und im Lyari River detektiert, in Konzentrationen die denen der Mittelwerte in europäischen Kläranlagenzuläufen entsprechen. Im Korangi drain findet sich Diazepam am Anfang in sehr kleiner Konzentration (St. 23: 8 ng/L), diese fällt bis Station 21 bis unter die Nachweisgrenze. Für einen Punkteinleiter zwischen den Stationen 21 und 20 spricht die höchste nachgewiesene Menge an Diazepam am Ende des Kanals (St. 20: 50 ng/L). Im Lyari River wurde Diazepam über den gesamten Verlauf mit leicht ansteigender Tendenz flussabwärts gefunden (St. 41: 15 ng/L; St. 24: 20 ng/L).

Die in Abbildung 16 gezeigten Konzentrationsprofile gehören zu den beiden Verbindungen Koffein (1,2,3,6-Tetrahydro-1,3,7-trimethyl-2,6-purindion) und Nikotin ((R,S)-3-(1-Methyl-2-pyrrolidinyl)pyridin). Beides sind pflanzliche Alkaloide, welche in erster Linie aus ihrer Verwendung als Genussmittel bekannt sind. Sie werden in der Literatur den PPCP zugeordnet, aufgrund ihrer anderen Verwendungsformen sowie ihres viel diskutierten Potentials als Marker kommunaler Abwässer^[230,258,290,310,311]. Koffein wird als Wirkungsverstärker von Analgetika sowie als Stimulans z.B. im kardiologischen Bereich verwendet, findet jedoch auch in kleinem Umfang als Pestizid gegen Frösche und Schnecken Anwendung^[230,310]. Es wurde in zahlreichen Untersuchungen in allen Arten von Umweltproben nachgewiesen und findet sich in allen aquatischen Umweltkompartimenten, die

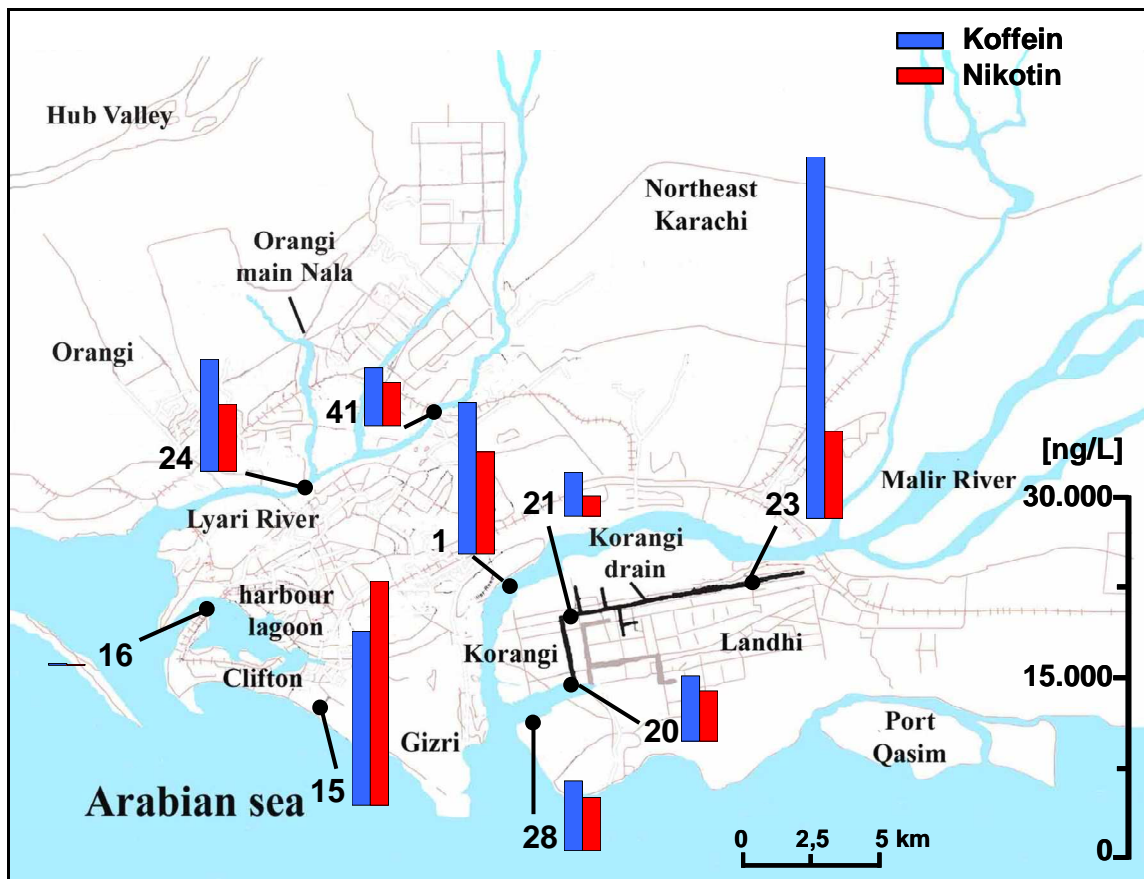


Abb. 16: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Koffein und Nikotin in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

menschlichem Einfluss ausgesetzt sind^[231,259-261,271,273,289,290,310,312,313]. Die in den Proben aus Karachi detektierten Konzentrationen entsprechen in etwa denen, die in Kläranlagenzuläufen von Ballungszentren in den Industrienationen gefunden werden.

In Karachi wurde die mit Abstand höchste Konzentration am Anfang des Korangi drain nachgewiesen (St. 23: 31400 ng/L). Diese fällt im Verlauf des Kanals bis Station 21 stark ab (2500 ng/L), um bis zum Ende des Korangi drain wieder anzusteigen (St. 20: 5500 ng/L). Auch in der Gizri Bucht findet sich trotz des zu erwartenden Verdünnungseffektes noch eine vergleichbare Konzentration (St. 28: 6000 ng/L). Dies wird aus den erheblichen Mengen resultieren, welche durch den Malir River eingetragen werden (St. 1: 13000 ng/L). Für Oberflächengewässer sehr hohe Konzentrationen finden sich auch im Lyari River. Die im Verlauf flussabwärts stark ansteigende Konzentration spricht für einen kontinuierlichen Eintrag großer Mengen kommunaler Abwässer beim Durchfließen der nordwestlichen Siedlungsbereiche Karachis. Die Verdopplung der Konzentration von Station 41 (5000 ng/L) auf Station 24 (10000 ng/L) wird durch den an Station 24 in den Lyari River mündenden Orangi main Nala verursacht, welcher alle Abwässer des Stadtteils Orangi aufnimmt und in den Lyari River einleitet. Eine europäischen Kläranlagenzuläufen entsprechende Konzentration wurde auch im Abwassereinleiter am Clifton Beach nachgewiesen (St. 15: 14500 ng/L). Die gefundene Menge an Koffein an der Verbindung der Hafenlagune mit der Arabischen See ist trotz

des aus dem großen Wasserkörper der Lagune resultierenden Verdünnungseffektes für Oberflächengewässer sehr hoch (St. 16: 130 ng/L).

Vergleichbar hohe Konzentrationen an Nikotin wurden an allen Stationen in Karachi nachgewiesen. Nikotin findet neben der hauptsächlichlichen Verwendung als Genussmittel auch in großem Umfang als Insektizid Anwendung. Besonders in den Industrieländern ist in den letzten Jahren ein vermehrter Eintrag durch die Verwendung von Nikotinplastern und ähnlichen Produkten zu beobachten^[162,230,311]. Wie auch Koffein wurde Nikotin seit den 1980er Jahren in einer großen Vielzahl von Studien in allen aquatischen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Die gefundenen Konzentrationen variieren wie die des Koffeins dabei über mehrere Größenordnungen, liegen jedoch im Durchschnitt etwas unter denen von Koffein^[162,256,260,273,277,289,311,313]. In vielen Ländern wird Nikotin ebenso wie Koffein als Marker für kommunale Abwässer verwendet^[311]. Des Weiteren findet Nikotin Gebrauch als Marker für Sickerwasser aus Mülldeponien. Die Herkunft von Nikotin in der vorliegenden Untersuchung aus dem Gebrauch als Genussmittel erschließt sich, wie auch in der Literatur beschrieben, durch das parallele Auftreten seiner menschlichen Metaboliten Cotinin und Myosmin (Daten nicht abgebildet)^[256,311].

Die mit Abstand höchste Konzentration an Nikotin wurde im Clifton Beach Einleiter gemessen (St. 15: 19000 ng/L). Dies ist auch der einzige Punkt, an dem die Nikotinkonzentration die von Koffein übertrifft. An allen anderen Stationen liegt die gefundene Menge an Koffein um den Faktor 1,5 bis 4 höher. Auch im Malir River wurden große Mengen an Nikotin nachgewiesen (St. 1: 8600 ng/L). Im Bereich des Korangi drain tritt Nikotin in dem bekannten Konzentrationsprofil auf. Am Anfang ist die nachgewiesene Menge sehr hoch (St. 23: 7300 ng/L) und fällt dann bis Station 21 sehr stark ab (1100 ng/L). Auf dem letzten Stück des Kanalsystems bis zum Ende steigt sie auf ein Vierfaches wieder an (St. 20: 4200 ng/L) und sinkt auch beim Eintritt in die Gizri Bucht nicht wieder ab (St. 28: 4400 ng/L). Dies liegt, wie schon zuvor vermutet, an den massiven Einträgen aus dem Malir River, welche den durch den großen Wasserkörper verursachten Verdünnungseffekt wieder ausgleichen. Auch im zweiten großen Fluss, dem Lyari River, zeigt sich das bekannte Profil einer Zunahme der detektierten Konzentration flussabwärts (St. 41: 3700 ng/L; St. 24: 5600 ng/L). In der Hafenslagune wurde eine dem Koffein vergleichbare geringere Menge nachgewiesen (St. 16: 90 ng/L). Die meisten gemessenen Konzentrationen an Nikotin entsprechen denen in Klärwerken von Industrieländern. Im Falle der Oberflächengewässer sind die in dieser Untersuchung nachgewiesenen Mengen, wie auch beim Koffein, sehr hoch. In beiden Fällen zeigen sich die bemerkenswerten Mengen dieser Schadstoffe auch in den Effekten der betreffenden Fraktionen im Leuchtbakterientest, wie dies beispielhaft an einigen Proben in Abschnitt 4.2.2. und im Anhang dargestellt ist.

3.2.2. PPCP im Trinkwasser von Karachi

Mehrere Trinkwasserproben unterschiedlicher Art und Herkunft aus dem Raum Karachi wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Auch in diesen Proben konnten mehrere PPCP nachgewiesen werden. Allgemein lässt sich feststellen, dass nicht nur die Anzahl, sondern besonders die Konzentrationen der gefundenen PPCP weit unter denen in den Oberflächengewässern und Abwässern gemessenen liegen. Die Ergebnisse der Untersuchungen in den Trinkwasserproben sind in Tabelle 8 dargestellt. Eine Karte mit den angegebenen Probenahmestationen des untersuchten Trinkwassers findet sich in Abschnitt 3.1. Koffein konnte in fast allen untersuchten Trinkwasserproben nachgewiesen werden. Die detektierten Konzentrationen liegen dabei in den meisten Fällen, mit einer Spanne von 2 bis 13 ng/L, unter denen, die in vergleichbaren Untersuchungen in Industrieländern festgestellt wurden^[312,313]. In etwa der gleichen Größenordnung dieser Werte ist die Koffeinkonzentration im Speichertank der Trinkwasserversorgung auf dem Universitätsgelände (St. 17: 30 ng/L). Höher als die internationalen Durchschnittswerte liegt nur die Konzentration in der Trinkwasserprobe, welche bei einem privaten Verkäufer mit selbstgebaute Betonk tank ohne Abdeckung in einem Slum nahe der Universität genommen wurde (St. 40: 90 ng/L).

Tabelle 8: Konzentrationen der nachgewiesenen PPCP in den Trinkwasserproben aus Karachi

Substanz	Probenahmestation / gefundene Konzentration [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
Ibuprofen	-	<LOQ	1	-	1	-	1	240	9	-
Fluorbiprofen	-	1	-	-	-	-	-	75	-	-
Propyphenazon	-	4	-	-	-	-	-	-	<LOQ	1
Crotamiton	-	1	-	-	-	-	-	60	2	-
Carbamazepim	-	70	-	-	5	-	-	-	-	-
Lidocain	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenobarbitol	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Koffein	5	7	13	5	30	2	4	-	90	13
Nikotin	-	-	13	9	70	7	-	-	290	16
Propylparaben	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-

Nikotin wurde am zweithäufigsten in den Trinkwasserproben nachgewiesen. Wie auch im Falle der Oberflächen- und Abwässer aus dem Raum Karachi entspricht sein Profil dem des Koffeins, wenn sich auch die absoluten Konzentrationen unterscheiden. In den Proben, in denen Koffein unter 10 ng/L nachgewiesen wurde, liegen die Konzentrationen von Nikotin unterhalb der Nachweisgrenze oder im gleichen Bereich (St. 14 und St. 18). In den beiden Proben, in denen Koffein in einer

Konzentration von 13 ng/L vorkommt, liegt die gefundene Nikotinkonzentration in etwa gleich hoch (St. 13 und St. 44). Im Fall der beiden Trinkwasserproben, in denen eine höhere Koffeinkonzentration detektiert wurde, wurden auch die höchsten Nikotinkonzentrationen gemessen. Diese sind jedoch in beiden Fällen etwa um den Faktor 3 größer als die des Koffeins. So wurde Nikotin an Station 17 in einer Konzentration von 70 ng/L und an Station 40 in der mit Abstand höchsten Einzelkonzentration nachgewiesen (290 ng/L). Diese für eine Trinkwasserprobe erheblichen Belastungen mit Nikotin und Koffein korrelieren ebenfalls gut mit den Ergebnissen des Biotests für die Fraktionen von Probe 40 (s. Abs. 4.2.2.).

Von den PPCP, die nicht zur Gruppe der pharmazeutischen Wirkstoffe gehören, wurde nur ein weiterer Vertreter im Trinkwasser nachgewiesen. Propylparaben konnte im Speichertank auf dem Universitätsgelände detektiert werden, in einer Konzentration knapp oberhalb der Quantifizierungsgrenze. Die große Vielfalt und besonders die im Vergleich zu anderen Untersuchungen hohen Konzentrationen an Pharmazeutika, wie sie in den Oberflächengewässern und Abwässern in Karachi gefunden wurden, konnten im Trinkwasser nicht festgestellt werden. Von den ubiquitären NSAIDs ließ sich nur Ibuprofen in den meisten Trinkwasserproben nachweisen. An 4 der untersuchten Stationen lag die Konzentration im Bereich zwischen der Nachweisgrenze und 1 ng/L. In der Trinkwasserprobe aus dem Slum (St. 40) lag die Konzentration um ein Zehnfaches höher, was in etwa dem Profil der anderen PPCP entspricht. Eine besonders hohe Konzentration wurde jedoch an Station 22 nachgewiesen, diese liegt mit 240 ng/L gleich zwei Größenordnungen über denen der anderen Proben. Hierbei handelt es sich um eine Probe aus einem Privathaushalt, welcher mit einer Pumpe sein Trinkwasser aus einem tiefer gelegenen Reservoir oder einer illegal angezapften Leitung pumpt. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Einträge aus der Umgebung, welche dieses Reservoir oder die beschädigte Leitung verunreinigt haben. Diese Vermutung liegt nahe, da dieser Haushalt im Gebiet des Korangi drain liegt, welcher im vorherigen Abschnitt durch besonders hohe PPCP-Kontamination aufgefallen ist.

Weitere Hinweise geben auch die entsprechend hohen Konzentrationen an anderen PPCP, die in dieser Probe nachgewiesen wurden. So kommt Fluorbiprofen an dieser Station ebenfalls in einer sehr hohen Konzentration von 75 ng/L vor. In den anderen Trinkwasserproben konnte Fluorbiprofen nur an Station 3, aber in erheblich geringerer Konzentration, detektiert werden. Das gleiche gilt im Fall von Crotamiton. Dieses konnte an zwei anderen Stationen (13 und 40) nachgewiesen werden, wobei die Konzentrationen um eine bzw. zwei Größenordnungen unter der von Station 22 liegen. Die größte Vielfalt an PPCP wurde in Probe 3 gefunden. Diese stammt aus einer Abfüllstation für Tanklastwagen, die Trinkwasser in die ärmeren Stadtteile bringen und dort verkaufen. Außer Nikotin und Propylparaben konnten hier auch alle in den anderen Trinkwasserproben gefundenen PPCP nachgewiesen werden. Die Konzentrationen liegen etwa im gleichen, niedrigen Bereich. Eine Ausnahme bildet dabei Carbamazepim, welches an dieser Stelle in sehr hoher Konzentration vorkommt (70 ng/L). Carbamazepim konnte sonst nur in Probe 17 detektiert werden, jedoch in

erheblich geringerer Konzentration. Des Weiteren kommen in Probe 3 zwei Substanzen vor, die in keiner anderen Trinkwasserprobe nachgewiesen werden konnten. Dabei handelt es sich um die beiden relativ selten als Umweltkontaminanten vorkommenden Medikamente Phenobarbital und Lidocain, welche beide in sehr geringen Konzentrationen vorliegen.

3.2.3. PPCP in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi

Viele Proben aus den beiden Fluss- bzw. Kanalsystemen, welche Karachi mit Trinkwasser versorgen, wurden in dieser Arbeit untersucht (vgl. Abschnitt 3.1.). Bei der Analyse des Vorkommens von PPCP in diesen Gewässern konnten einige allgemeine Feststellungen getroffen werden, die in etwa denen der Trinkwasserproben entsprechen. Betrachtet man die Anzahl der verschiedenen vorkommenden PPCP, so lässt sich leicht feststellen, dass diese weit unter der Vielzahl der in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi gefundenen Verbindungen liegt. Im Hinblick auf die Konzentrationen, in denen diese nachgewiesen wurden, entsprechen sie in etwa denen der in den Trinkwasserproben detektierten. Im Vergleich mit Ergebnissen von Studien aus Industrieländern liegen die hier gefundenen Konzentrationen in den meisten Fällen erheblich niedriger. Für die Oberflächengewässerproben außerhalb von Karachi lässt sich also sagen, dass obwohl es sich um Flusssysteme wie etwa den Indus handelt, der durch viele besiedelte Gebiete fließt, der Grad der Verschmutzung durch PPCP im internationalen Vergleich eher gering ist. Das gleiche gilt für den Vergleich mit den Oberflächengewässerproben aus dem Stadtgebiet von Karachi, in denen die Konzentrationen erheblich höher liegen. Durchschnittliche Konzentrationen der einzelnen Pharmazeutika in Oberflächengewässern aus anderen Teilen der Welt sind in Abschnitt 3.2.1., bei der Vorstellung der einzelnen Wirkstoffe, genannt.

In Abbildung 17 sind die Konzentrationsprofile von sechs PPCP in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi dargestellt. Betrachtet man die Konzentrationen an gefundenem Ibuprofen, so fällt auf, dass diese im Raum Karachi in erheblichen Konzentrationen ubiquitär vorkommende Substanz nur in insgesamt 4 Proben nachgewiesen werden konnte. In zwei Proben des Kalri Baghar Kanals, der Verbindung vom Indus zum Kinjhar Lake, kommt Ibuprofen in abnehmender Tendenz in geringen Konzentrationen vor (St. 6: 6 ng/L; St. 7: 1 ng/L). Danach fällt die Konzentration unter die Nachweisgrenze und liegt erst am Ende des Systems, im Haleji Lake, wieder oberhalb dieser Grenze bei 2 ng/L (St. 10). Des Weiteren konnte Ibuprofen im Indus unterhalb des großen Staudammes in Höhe der Stadt Kotri in einer Konzentration von 2 ng/L nachgewiesen werden (St. 34). In allen anderen Proben aus dem Indus, vom Staudamm (St. 4 u. 32) sowie an der gleichen Stelle wie Station 34, aber in der Mitte des Flusses (St. 35), konnte kein Ibuprofen detektiert werden.

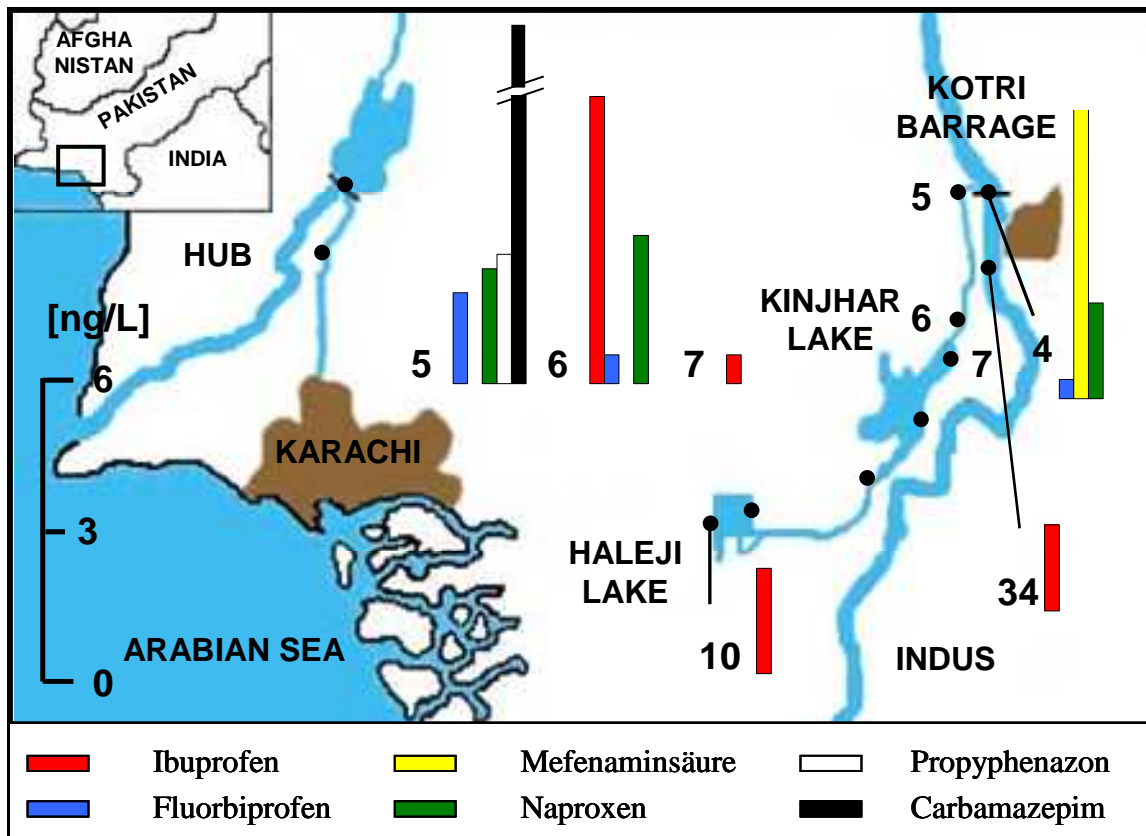


Abb. 17: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Ibuprofen, Fluoribuprofen, Mefenaminsäure, Naproxen, Propyphenazon und Carbamazepim in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Fluoribuprofen hingegen zeigt ein nachvollziehbares Konzentrationsprofil. Es wurde mit 1 ng/L in der ersten Probe am Indusstaudamm (St. 4) nachgewiesen. In der unmittelbar folgenden Abtrennung des Induswassers in den Kalri Baghar feeder wurden am Anfang des Kanals 2 ng/L gefunden (St. 5). Im weiteren Verlauf des Kanalsystems wurde Fluoribuprofen noch an der folgenden Station 6 detektiert (1 ng/L) und fällt daraufhin unter die Nachweisgrenze. Mefenaminsäure, der neben Ibuprofen am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesene Kontaminant der PPCP Gruppe in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi, ließ sich nur im Indus (St. 4) nachweisen und liegt dort in sehr geringer Konzentration vor (6 ng/L).

Naproxen, ein weiterer Vertreter der sonst ubiquitären NSAIDs wurde in den gleichen drei Proben gefunden wie Fluoribuprofen. Unterschiedlich ist jedoch das Profil, welches eine steigende Tendenz entlang des vom Indus gespeisten Kanalsystems aufzeigt. So liegt die Konzentration im Indus (St. 4) bei 2 ng/L, beim Eintritt in den Kalri Baghar feeder wurden ebenfalls 2 ng/L (St. 5) und im weiteren Verlauf bis 3 ng/L (St. 6) nachgewiesen. Weitere Pharmazeutika konnten nur an Station 5 gefunden werden, dabei handelt es sich um Propyphenazon und Carbamazepim. Propyphenazon wurde in vergleichbarer Konzentration (3 ng/L) und Carbamazepim in etwas höherer Konzentration (11 ng/L) als die zuvor betrachteten PPCP nachgewiesen.

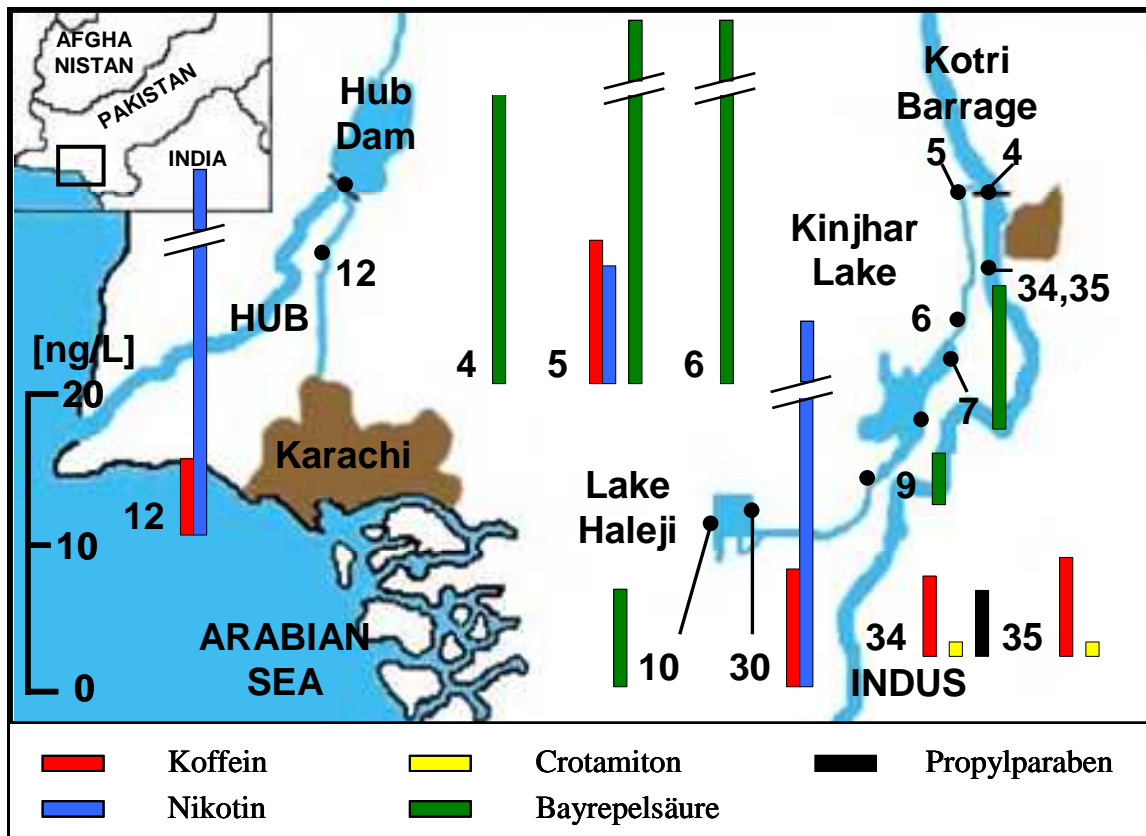


Abb. 18: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Koffein, Nikotin, Crotamiton, Bayrepelsäure und Propylparaben in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Abbildung 18 zeigt die Konzentrationsprofile weiterer fünf Verbindungen, welche zur Klasse der PPCP gehören. Hier setzt sich der Trend des eher geringen Gehaltes an PPCP in den hier betrachteten Oberflächengewässern außerhalb des Stadtgebietes fort. Dies zeigt sich im Besonderen am Vorkommen von Koffein und Nikotin, den beiden Verbindungen, die in der Literatur als Tracer für kommunale Abwässer bzw. anthropogene Beeinflussung des Gewässerzustandes benutzt werden (vgl. Abschnitt 3.2.1.). Im Stadtgebiet von Karachi sind diese Kontaminanten ubiquitär in hohen Konzentrationen in den Gewässern enthalten. In den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi kommen sie nur in wenigen Proben und in um mehrere Größenordnungen kleineren Konzentrationen vor. Am Anfang des Kalri Baghar Kanals (St. 5) liegen die Konzentrationen etwa bei 10 ng/L, im weiteren Verlauf des Kanals bleiben sie unterhalb der Nachweisgrenze.

Bemerkenswert bleibt das Phänomen, welches auch im Fall der zuvor betrachteten PPCP beobachtet wurde. Im Indus, welcher durch die Abwässer mehrerer Ballungszentren in seinem vorherigen Verlauf beeinflusst wird, liegen die Konzentrationen der PPCP sehr niedrig oder sie können gar nicht nachgewiesen werden. Dies zeigt sich auch im Fall von Nikotin und Koffein, wobei ersteres gar nicht und letzteres nur unterhalb des Staudammes in Konzentrationen von 6 und 7 ng/L detektiert wurde (St. 34 und 35). Des Weiteren wurde Koffein im Lake Haleji, jedoch nur am Ostufer (St. 30), in einer Konzentration von 8 ng/L gefunden. Die Nikotinkonzentration liegt an derselben Stelle vergleichsweise hoch, bei etwa 30 ng/L. Im Hub-Kanal (St. 12) konnten Koffein und Nikotin

nachgewiesen werden, wobei die Konzentration an Koffein recht niedrig, bei etwa 5 ng/L, und die Nikotinkonzentration höher, bei etwa 25 ng/L liegt. Im Hub-Dam Reservoir, welches die Kanäle speist, die die nordwestlichen Stadtgebiete mit Trinkwasser versorgen, konnten keinerlei PPCP nachgewiesen werden. Dieses Profil ist plausibel, da das Hub-Dam Reservoir nicht wesentlich durch Ballungsgebiete oder Siedlungen beeinflusst wird. Die nachgewiesenen PPCP im Hub-Kanal stammen aus Einträgen von Siedlungen entlang des Kanals.

Die dritte in Abbildung 18 gezeigte Verbindung ist der Antikrätze-Wirkstoff Crotamiton. Dieser konnte nur in sehr geringen Konzentrationen, um 1 ng/L, in den Proben von Station 34 und 35 nachgewiesen werden. Diese beiden Stationen liegen auf derselben Höhe des Indus bei der Stadt Kotri, erstere am Ufer und die andere in der Flussmitte. Da an dieser Stelle auch viele Badende beobachtet wurden, kann es sich um an dieser Stelle von der Haut abgewaschenen Wirkstoff handeln. An Station 34 konnte außerdem Propylparaben in einer Konzentration von etwa 5 ng/L nachgewiesen werden. Da Propylparaben ein Konservierungsstoff ist, der in Hautpflegemitteln verwendet wird, kann es sich in diesem Fall um die gleiche Eintragsquelle wie bei Crotamiton handeln.

Bayrepelsäure ist der einzige Vertreter der PPCP, welcher nur in den Proben außerhalb des Stadtgebietes nachgewiesen werden konnte. Im Indus (St. 4) liegt die Konzentration bei 20 ng/L, nach Eintritt in den Kalri Baghar Kanal (St. 5) steigt sie auf 85 ng/L. Im weiteren Verlauf des Kanals fällt die Konzentration an Station 6 leicht auf 65 ng/L. Im Lake Kinjhar zeigt sich ein entsprechender Verdünnungseffekt durch den viel größeren Wasserkörper. Die Konzentration fällt auf etwa 10 ng/L (St. 7) am Eingang des Sees und liegt dann in der Seemitte unterhalb der Nachweisgrenze. Beim Eintritt in den Cheliabunb Kanal, der den Kinjhar Lake mit dem Lake Haleji verbindet, liegt die Konzentration von Bayrepelsäure wieder knapp oberhalb der Quantifizierungsgrenze (St. 9: 4 ng/L). Im Lake Haleji konnte am Westufer (St. 10) noch eine Konzentration von knapp 7 ng/L nachgewiesen werden.

3.2.4. PPCP-Transformationsprodukte

Pharmazeutika werden im menschlichen Körper durch enzymkatalysierte Reaktionen in besser ausscheidbare (hydrophilere) Verbindungen umgewandelt. Dieser als Metabolismus bekannte Vorgang dient der Entgiftung und lässt sich in zwei Phasen unterteilen. In Phase I wird die Ursprungssubstanz durch Funktionalisierung in ein hydrophileres Derivat überführt, dazu zählen z.B. die Hydroxilierung, die Demethylierung sowie mehrere andere Reaktionen. Phase II verfolgt das gleiche Ziel einer besseren Ausscheidbarkeit der betreffenden Verbindung. Dazu wird der Phase I Metabolit durch Konjugation weiter umgewandelt. Meistens erfolgt eine glykosidische Verknüpfung mit Glucuronsäure, aber auch andere Reaktionen, wie z.B. eine Sulfonierung oder die Bildung eines Glutathion-Addukts, sind möglich^[174,229,235]. In den meisten Fällen der hier untersuchten

Pharmazeutika werden über 80 % einer verabreichten Dosis als Metaboliten, zum überwiegenden Teil als Glucuronide, ausgeschieden. Durch eine Vielzahl an Studien in den letzten Jahren wird belegt, dass diese Glucuronide zum größten Teil durch Mikroorganismen in der Umwelt oder in Kläranlagen wieder in den Phase I Metaboliten und Glucuronsäure aufgespalten werden^[174,229,235-237,241].

Des Weiteren unterliegen Pharmazeutika wie auch andere organische Kontaminanten weiteren Transformationsprozessen in den Umweltkompartimenten. Dazu zählen biotische Umwandlungen durch Bakterien und Pilze sowie abiotische Reaktionen, wie z.B. die durch das Sonnenlicht verursachte so genannte Phototransformation. Da es sich, sowohl im biotischen als auch im abiotischen Bereich, um eine Vielzahl unterschiedlicher Prozesse und Mechanismen handelt, würde eine detaillierte Ausführung den hier gegebenen Rahmen übersteigen. Es sei daher auf die vielfältige, entsprechende Literatur verwiesen^[141,174,231,242,244]. Um die teilweise in der Literatur vorhandene Verwirrung in Bezug auf Begrifflichkeiten sei erwähnt, dass in dieser Arbeit „Transformationsprodukte“ als Oberbegriff verwendet wird. Nur die im menschlichen Körper oder in anderen Säugetieren entstandenen Produkte werden als Metabolite bezeichnet, alle anderen werden je nach Ursprung als biotische oder abiotische Transformationsprodukte (bzw. Phototransformationsprodukte) bezeichnet.

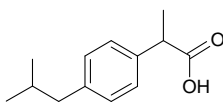
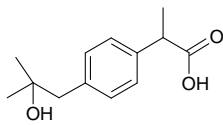
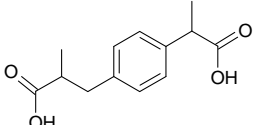
Alle diese Vorgänge sind bekannt, besonders im Falle der Pharmazeutika, bei denen die Umwandlung im menschlichen Körper (Pharmakokinetik), den entsprechenden Zulassungsvorschriften gemäß, untersucht werden muss. Auch gibt es eine Vielzahl von Studien, die sich mit dem Schicksal von organischen Verbindungen in der Umwelt beschäftigen. Dennoch sind Studien über das Vorkommen von Transformationsprodukten in der Umwelt äußerst selten, ebenso fehlen diese Verbindungen in den meisten vorgeschriebenen Routinemonitorings. Ihre Bedeutung darf jedoch nicht unterschätzt werden, da diese Transformationsprodukte eine ähnliche oder sogar höhere Toxizität als die Ursprungsverbindung aufweisen können^[141,174,229,231,233,235,242,244,314]. In dieser Arbeit wurden während des Non-Target-Screenings einige Transformationsprodukte identifiziert, welche zuvor noch nicht in Umweltproben nachgewiesen wurden. Im folgenden Abschnitt werden Vorkommen und Verteilung dieser Verbindungen besprochen. Die genaue Vorgehensweise bei der Identifizierung mittels Massenspektrometrie wird in Kapitel 5 detailliert erläutert.

Der Metabolismus von Ibuprofen im menschlichen Körper ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Von einer gegebenen Dosis des Wirkstoffs werden 15 % als Ibuprofen, 26 % als Hydroxy-ibuprofen (2-[4-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)phenyl]propansäure) und 43 % als Carboxy-ibuprofen (2-[4-(2-carboxypropyl)phenyl]propansäure) ausgeschieden (Summe unveränderter Phase I Metaboliten und ihrer Konjugate)^[237,249,271,315]. Beide Metaboliten wurden bereits in zahlreichen Untersuchungen, hauptsächlich aus Europa und Nordamerika, in limnischen und marinen Oberflächengewässern sowie in Abwässern nachgewiesen. Durchschnittliche Konzentrationen liegen in Flüssen und Seen zwischen dem ein- und zweistelligen ng/L-Bereich. Diese hängen hauptsächlich von der Stärke des Eintrags kommunaler Abwässer ab, so dass vereinzelt auch hohe Konzentrationen

im dreistelligen ng/L-Bereich gemessen wurden^[232,235,247,271,316]. Für den marinen Bereich existiert bisher nur eine Studie, in der die Konzentrationen zwischen dem dreistelligen pg/L-Bereich und dem einstelligen ng/L-Bereich variieren^[271]. In Abwässern, wobei es sich fast ausschließlich um Kläranlagenzu- und Abläufe handelt, liegen die nachgewiesenen Konzentrationen zwischen dem niedrigen dreistelligen ng/L- und dem einstelligen µg/L-Bereich^[232,235,247,271,317]. Im limnischen Bereich und den Abwässern dominiert Hydroxy-ibuprofen vor Ibuprofen und Carboxy-ibuprofen, im marinen Bereich dominiert Carboxy-ibuprofen vor den beiden anderen.

Betrachtet man die in Tabelle 9 aufgeführten Konzentrationen der Metaboliten in den Proben aus Pakistan, fallen zwei wichtige Hauptmerkmale auf. Erstens liegen die nachgewiesenen Mengen an Hydroxy-ibuprofen, besonders in den Oberflächengewässern sehr hoch. Dies gilt für den Malir River (St. 1), den Lyari River (St. 24 u. 41), aber auch für die Hafenlagune (St. 16) und die Gizri Bucht (St. 28), deren Werte von 970 bzw. 1100 ng/L in Anbetracht der viel größeren Wasserkörper immer noch sehr hoch sind. Die in den Abwässern des Korangi drain (St. 23, 21 u. 20) und des Clifton Beach Einleiters (St. 15) gefundenen Konzentrationen sind in etwa mit denen aus Kläranlagen in Industrieländern vergleichbar. Zweitens ist besonders auffällig, dass Carboxy-ibuprofen in den Proben aus Pakistan nur vereinzelt und in sehr geringer Menge auftritt. In anderen Studien ist Carboxy-ibuprofen jedoch in den meisten Fällen als dritte Verbindung anwesend und müsste auch hier, in mindestens einer Größenordnung höheren Konzentrationen, nachweisbar sein. Der Grund hierfür ist unklar, da Carboxy-ibuprofen aber zu den Standardverbindungen in der Methodenentwicklung zählte, kann eine Methodenbedingte Diskriminierung ausgeschlossen werden.

Tabelle 9: Konzentrationen von Ibuprofen und seinen Metaboliten in den Proben aus Karachi (n.d. = not detected)

Substanz	Probennahmestation / Konzentration in [ng/L]										
	1	24	41	16	23	21	20	28	15	3	19
Ibuprofen 	9500	4100	3100	300	5600	5900	22000	8000	4100	<LOQ	1
Hydroxy-ibuprofen 	3200	2800	1400	970	2000	240	980	1100	1200	3	1
Carboxy-ibuprofen 	30	20	6	n.d.	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Interessanter als die absoluten Konzentrationen ist aber der Vergleich mit den Konzentrationen der Ursprungsverbindung bzw. der Vergleich mit den in anderen Teilen der Welt

gefundenen Verhältnissen. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 19 dargestellt. Im Vergleich mit den ebenfalls gezeigten Daten aus der Literatur lassen sich einige Auffälligkeiten beobachten. Während die in der Literatur in Klärwerkszuläufen in Deutschland gefundenen Verhältnisse in etwa denen der menschlichen Ausscheidungsrate entsprechen, ist dies in den Proben aus Karachi nicht der Fall. Besonders gut lässt sich dieser Vergleich anhand der Probe vom Clifton Beach (St. 15) anstellen. Dieses Abwassers stammt aus den Innenstadtbezirken von Karachi, deren sozioökonomische Struktur in etwa der in westeuropäischen Großstädten gleicht. Gleichzeitig handelt es sich hierbei um das einzige in unterirdischen Rohrleitungen beförderte Abwasser in Karachi, somit ist ein Vergleich mit europäischen Klärwerkszuläufen zulässig. Am Ende dieses Abwassersystems am Clifton Beach (St. 15) wurde jedoch kein Carboxy-ibuprofen nachgewiesen und das Verhältnis Ibuprofen zu Hydroxy-ibuprofen beträgt 4:1 anstatt 1:1,5.

In den Literaturdaten aus europäischen Klärwerksabläufen und Flüssen dominiert Hydroxy-ibuprofen, in den Klärwerkszuläufen und im Meerwasser dominiert Carboxy-ibuprofen. In den Proben aus den Flüssen und besonders aus den Abwässern in Karachi dominiert eindeutig Ibuprofen in allen Fällen bis auf eine Ausnahme. Die Verhältnisse in der Probe aus der Hafenlagune (St. 16) ähneln in etwa denen aus Klärwerksabläufen und Flüssen aus europäischen Studien. Allerdings konnte auch hier kein Carboxy-ibuprofen nachgewiesen werden, wie in den meisten anderen Proben auch. Carboxy-ibuprofen konnte überhaupt nur in vier Proben in vergleichsweise sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um die drei Proben aus den beiden Flüssen in Karachi (St. 1, 24 u. 41) sowie um die Probe, welche ganz am Anfang des offenen Abwasserkanalsystems, dem Korangi drain, genommen wurde (St. 23). In den Proben aus dem weiteren Verlauf des Korangi drain (St. 21 u. 20) bis in die Gizri Bucht (St. 28) ist auch die relative Menge an Hydroxy-ibuprofen sehr gering. Dieses Verhältnis wie auch die absolut hohen Konzentrationen in diesem Bereich lassen auf Direktleiter von Ibuprofen, z.B. durch Generika-Hersteller, schließen, wie schon in Abschnitt 3.2.1. vermutet.

Des Weiteren wurde in den Proben aus Karachi erstmalig Hydroxy-ibuprofen auch in zwei Trinkwasserproben nachgewiesen. Dabei handelt es sich um eine Probe aus der Befüllungsstation für Tanklastwagen, welche Trinkwasser in den ärmeren Gegenden, die nicht an Leitungsnetze angeschlossen sind, verkaufen (St. 3). Diese Probe ist auch in Abschnitt 3.2.2. als das am stärksten mit Pharmazeutika belastete Trinkwasser aufgefallen. Die zweite Probe stammt aus dem Laborgebäude der Universität Karachi (St. 19). Auch hierbei handelt es sich um aus unterirdischen Quellen gefördertes Trinkwasser, wie im Falle der anderen Probe. Dieses Wasser wird in einem Reservoir gespeichert, gefiltert und chloriert, um die Universität mit Trinkwasser zu versorgen. Im Reservoir selbst konnte jedoch nur Ibuprofen nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 3.2.2.; St. 17). An einem weiteren Wasserhahn im Laborgebäude, dem aber ein Filterkartuschensystem vorgeschaltet ist, konnten weder Ibuprofen noch einer der Metaboliten detektiert werden. Da die hier gefundenen Konzentrationen jedoch sehr gering sind, kann es sein, dass die Konzentrationen der betreffenden

Verbindungen nur unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Aufgrund dieser geringen Konzentrationen können auch die Verhältnisse, welche zwischen beiden Trinkwasserproben stark schwanken, nicht als repräsentativ betrachtet werden, da der methodisch bedingte Fehler (s. unten) hier einen viel größeren Einfluss ausübt als bei hohen Konzentrationen.

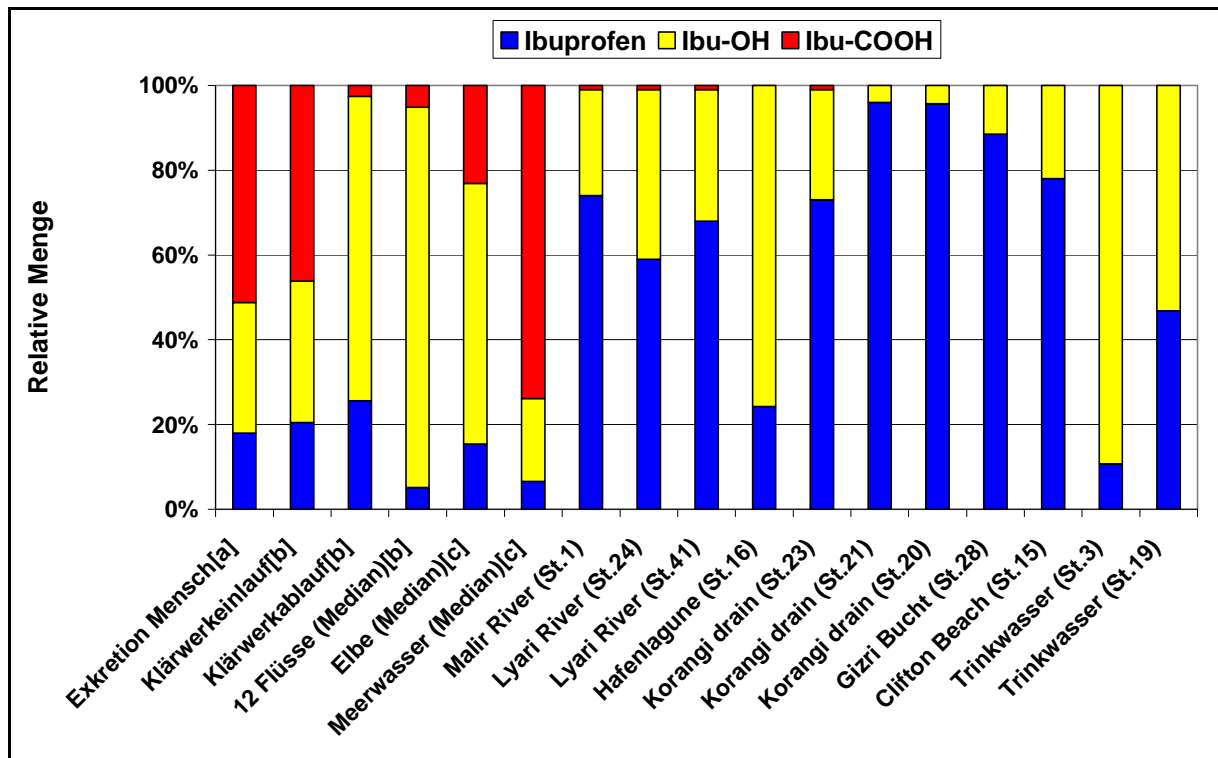


Abb. 19: Verhältnisse von Ibuprofen zu seinen Metaboliten in den Proben aus Karachi im Vergleich mit anderen Untersuchungen und der Exkretion beim Menschen ([a] = [315], [b] = [316], [c] = [105])

Als Gründe für die erheblichen Unterschiede der gefundenen Verhältnisse in den Oberflächen- und Abwasserproben aus Karachi gegenüber denen aus vergleichbaren Studien anderer Länder, können folgende Einflussfaktoren vermutet werden. Die methodischen Unterschiede, der meist als Target-Untersuchungen direkt für diese Substanzgruppen konzipierten Vergleichsstudien, zu der hier vorliegenden Non-Target-Studie werden nur in geringem Umfang ursächlich für die erheblichen Unterschiede sein. Die geringeren Wiederfindungsraten, mit den daraus resultierenden größeren Unsicherheiten, die etwaige Diskriminierung polarer Verbindungen durch die Extraktion bei neutralem pH-Wert sowie die Verwendung einer semi-quantitativen Abschätzung können nicht allein verantwortlich für die beobachteten Unterschiede sein.

Einen größeren Einfluss werden die speziellen lokalen Gegebenheiten in Pakistan ausüben. Zum einen beeinflussen die anderen klimatischen Bedingungen und die damit verbundenen Unterschiede in Fauna und Flora das weitere Schicksal der eingetragenen Kontaminanten in der Umwelt. Zum anderen lassen das Fehlen einer Abwasseraufbereitung und die teilweise langen Wege in offenen Kanälen keinen genauen Vergleich zu den Verhältnissen in Europa zu. Auch geben die hohen Konzentrationen sowie die sehr starken Abweichungen in den Verhältnissen von

Ursprungssubstanz zu den Transformationsprodukten Hinweise auf eine direkte Einleitung der Ursprungssubstanz aus der Produktion. In den zum Vergleich herangezogenen Studien aus anderen Ländern erfolgt der Eintrag hingegen ausschließlich aus kommunalen Abwässern, in denen die Ursprungsverbindung zuvor im Körper metabolisiert wurde. Dieser fundamentale Unterschied wird die Hauptursache sein für die starke Abweichung der hier gefundenen Verhältnisse im Gegensatz zu denen in Untersuchungen aus den Industrieländern.

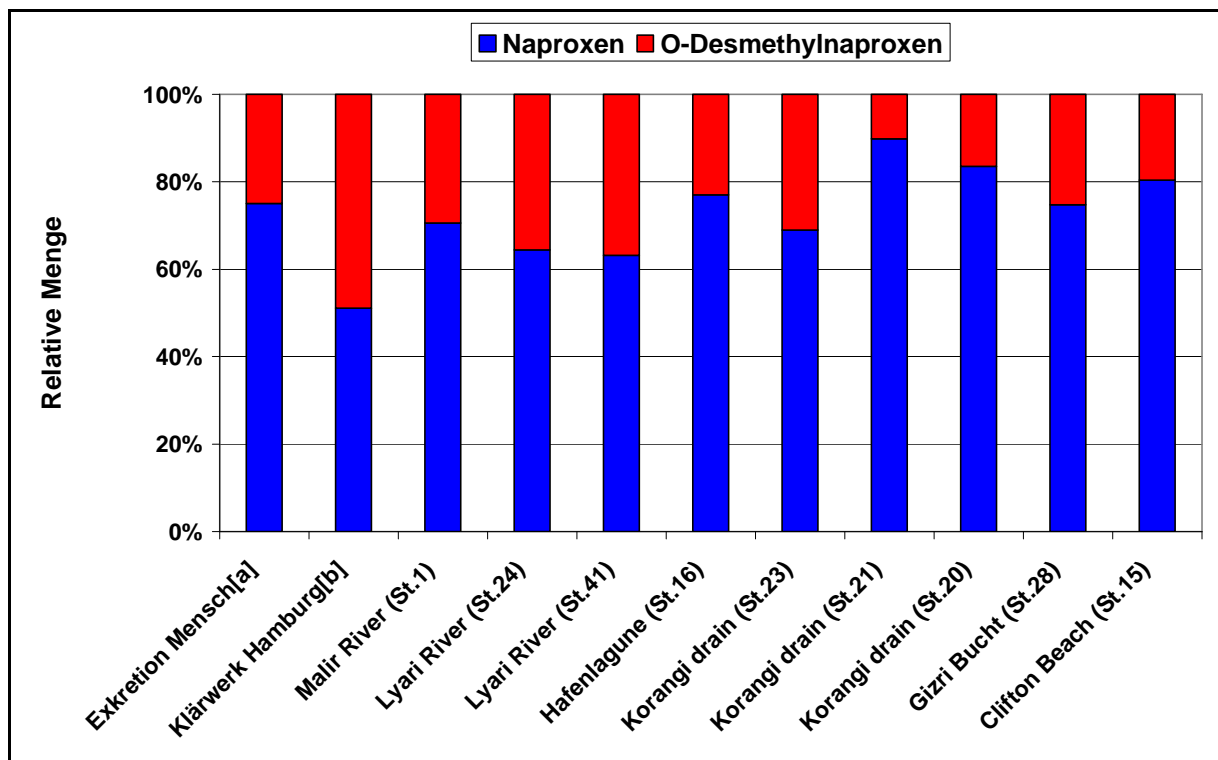


Abb. 20: Verhältnisse von Naproxen zu seinem Metaboliten in den Proben aus Karachi im Vergleich mit anderen Untersuchungen und der Exkretion beim Menschen ([a] = [319], [b] = [318])

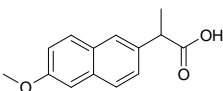
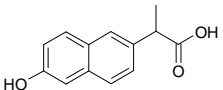
Desmethylnaproxen (2-(6-Hydroxynaphthalen-2-yl)propansäure) ist der Hauptmetabolit des Pharmazeutikums Naproxen und wurde in dieser Untersuchung sowie in einer parallel durchgeführten Studie in einem Hamburger Klärwerk erstmalig in der Umwelt nachgewiesen^[318]. Im Gegensatz zu Ibuprofen und den anderen untersuchten Pharmazeutika wird der Hauptanteil einer gegebenen Dosis Naproxen in Form der Ursprungsverbindung ausgeschieden. Das Verhältnis zum einzigen in nennenswerter Menge ausgeschiedenen Metaboliten Desmethylnaproxen beträgt in etwa drei zu eins (Summe der Phase I Metaboliten und ihrer Phase II Konjugate)^[319]. Im Vergleich mit der Ausscheidungsrate sind die jeweiligen Verhältnisse der in den Karachi Proben gefundenen Mengen an Naproxen und seinem Metaboliten in Abbildung 20 dargestellt.

Der einzige Literaturwert, der zum Vergleich herangezogen werden kann, stammt aus der bereits erwähnten parallel erfolgten Bestimmung in einem Hamburger Klärwerk. Dieses Verhältnis kann aber nur mit starken Einschränkungen als repräsentativ betrachtet werden, weil Desmethylnaproxen in der Untersuchung nur in einer Probe aus dem Klärwerkablauf nachgewiesen

werden konnte. Im Gegensatz dazu wurde Desmethylnaproxen in allen neun Oberflächengewässer- und Abwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi gefunden. Auch die absoluten Konzentrationen, welche in Tabelle 10 dargestellt sind, liegen teilweise erheblich über denen aus der Hamburger Probe (ca. 230 ng/L). Zwar können aus den sehr hohen Konzentrationen der Ursprungsverbindung, besonders in den Flüssen und im Korangi drain, Rückschlüsse auf industrielle Punkteinleiter geschlossen werden, wie schon in Abschnitt 3.2.1. angesprochen. Jedoch werden diese nicht so eindeutig durch die gefundenen Verhältnisse von Naproxen zu Desmethylnaproxen unterstützt, wie es bei Ibuprofen der Fall ist. Diese Verhältnisse entsprechen mit Ausnahme von Station 21, in der Mitte des Korangi drain, in etwa denen der menschlichen Ausscheidungsrate. Allerdings ist gegenüber der Hamburger Klärwerksprobe eine Verschiebung des Verhältnisses zugunsten der Ursprungsverbindung, besonders in den Abwasserproben zu beobachten.

Im Vergleich mit der Hamburger Probe, in der das Verhältnis stark zugunsten des Metaboliten verschoben ist, zeigt sich das Fehlen einer Abwasseraufbereitung in Karachi. Dies entspricht vergleichbaren Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen in Klärwerken, bei denen sich diese Verschiebung hin zu dem unter Klärwerksbedingungen stabileren Metaboliten zeigt. Die Verhältnisse in den beiden Proben aus dem hinteren Teil des Korangi drain (St. 21 u. 20) weisen auf einen Punkteinleiter der Ursprungsverbindung, z.B. eine Produktionsstätte, hin. Deutlich wird dies im Vergleich mit den Verhältnissen in den drei Flussproben. Eine eindeutige Aussage lässt sich jedoch nicht treffen, da diese Unterschiede nicht weit genug über der methodenbedingten Schwankungsbreite liegen.

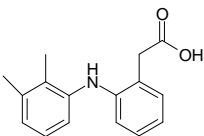
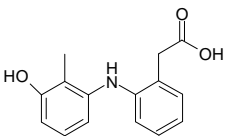
Tabelle 10: Konzentrationen von Naproxen und seinen Metaboliten in den Proben aus Karachi

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	1	24	41	16	23	21	20	28	15	
Naproxen										
	3200	2500	1150	150	2450	700	1400	1600	2300	
Desmethylnaproxen										
	1350	1400	660	40	1100	80	280	520	570	

Ein anderes Bild ergibt sich im Falle der Mefenaminsäure und ihres Metaboliten, der Hydroxy-mefenaminsäure (2-[(2-Methyl-3-hydroxyphenyl)amino]benzoesäure). Im menschlichen Körper entspricht der Metabolismus von Mefenaminsäure in etwa dem von Ibuprofen. Von einer gegebenen Dosis Mefenaminsäure scheidet der menschliche Körper etwa 17 % in Form von Mefenaminsäure, 25 % in Form von Hydroxy-mefenaminsäure und 41 % als Carboxy-mefenaminsäure aus (Summe der Phase I Metaboliten und ihrer Phase II Konjugate)^[249,320]. Hydroxy-mefenaminsäure konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal in Umweltproben nachgewiesen werden,

während Carboxy-mefenaminsäure in keiner der untersuchten Proben detektiert wurde, in Analogie zum Ibuprofen, dessen Carboxy-Metabolit in wenigen Proben in sehr kleinen Mengen im Vergleich zu den Konzentrationen der Ursprungsverbindung gefunden wurde. Die absoluten nachgewiesenen Konzentrationen von Mefenaminsäure und Hydroxy-mefenaminsäure in den acht Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi sind in Tabelle 11 aufgeführt. Allgemein lassen sich die bereits in Abschnitt 3.2.1. erkannten Trends bestätigen. Auffällig sind die sehr hohen Konzentrationen bis in den zweistelligen µg/L-Bereich, welche besonders für Oberflächengewässer auch in Ballungszentren, weit über dem liegen, was durchschnittlich in Studien aus anderen Ländern gemessen wird. Entsprechend der Konzentration der Ursprungsverbindung liegen die höchsten gemessenen Einzelkonzentrationen in den Flussproben vor. Im Gegensatz zu den meisten anderen Pharmazeutika, die zwar auch im Malir River, aber besonders in den Proben aus dem Korangi drain die höchsten gemessenen Werte aufweisen.

Tabelle 11: Konzentrationen von Mefenaminsäure und ihrem Metaboliten in den Proben aus Karachi

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]							
	1	24	41	16	23	21	20	15
Mefenaminsäure 	39000	21400	12600	730	10500	1400	2700	7800
Hydroxy-mefenaminsäure 	9900	20500	2800	400	5800	180	1100	7700

Im Korangi drain lässt sich bei Hydroxy-mefenaminsäure ein auch bei anderen Verbindungen auftretendes Konzentrationsprofil beobachten. In diesem Fall ist es jedoch sehr extrem ausgeprägt, so fällt die Konzentration von anfangs fast 6 µg/L (St. 23), auf 180 ng/L ab (St. 21) und steigt zum Ende hin wieder stark an (St. 20: 1100 ng/L). Die Verhältnisse von Hydroxy-mefenaminsäure zu seiner Ursprungsverbindung Mefenaminsäure sind in Abbildung 21 dargestellt. Betrachtet man diese Verhältnisse im Vergleich zur menschlichen Ausscheidungsrate, fällt auf dass diese hiervon stark abweichen. Ausnahmen bilden die Proben aus dem unteren Abschnitt des Lyari River (St. 24) und aus dem Clifton Beach Einleiter (St. 15), welche der menschlichen Ausscheidungsrate am meisten ähneln. Aufgrund der Charakteristik dieser Proben ist es nachvollziehbar, warum diese dem erwarteten Verhältnis entsprechen. In der Literatur wird meistens davon ausgegangen, dass die Verhältnisse im Klärwerkszulauf denen der menschlichen Ausscheidungsrate ähneln und diese beiden Proben sind am ehesten mit kommunalen Abwässern aus Industrieländern vergleichbar.

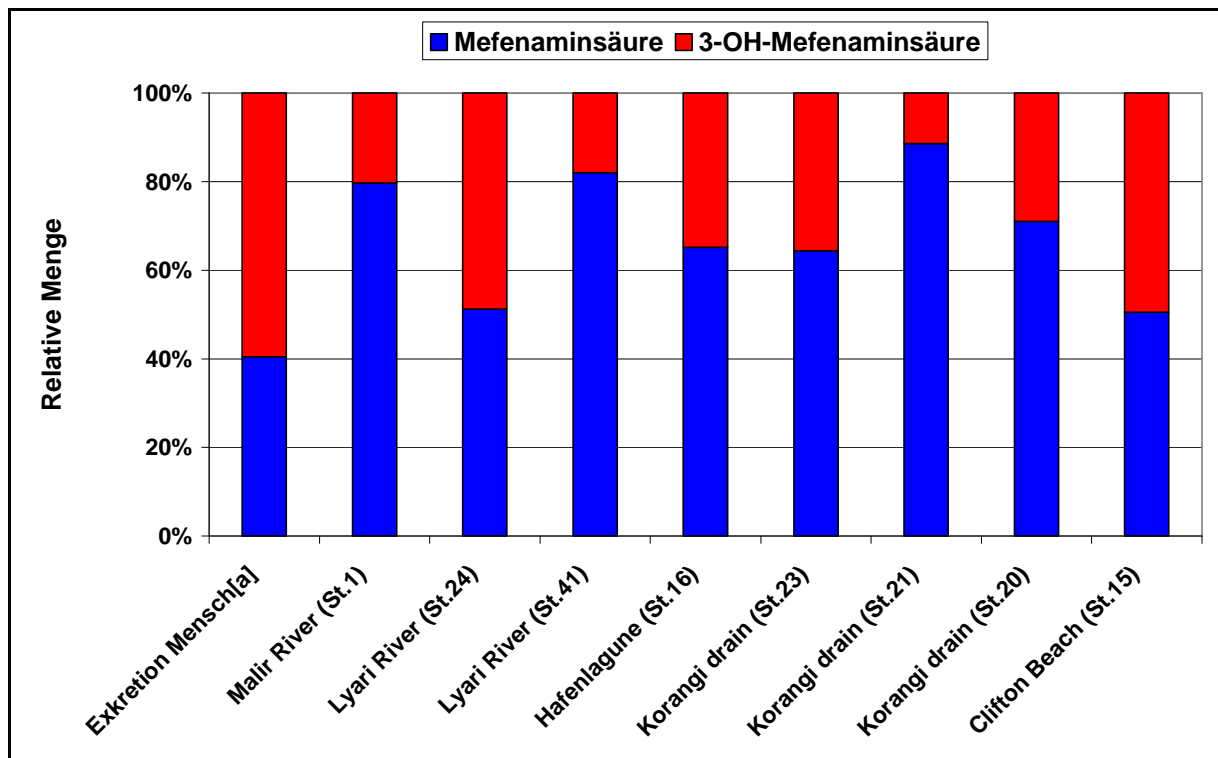


Abb. 21: Verhältnisse von Mefenaminsäure zu ihrem Metaboliten in den Proben aus Karachi im Vergleich mit der Exkretion beim Menschen ([a] = [320])

Diese Gründe, unter anderem die sozio-ökonomische Struktur des Einzugsgebietes, sind im Falle von Station 15 bereits am Beispiel Ibuprofen erläutert worden. Im Fall von Station 24 kann es daran liegen, dass bis hierher zum größten Teil kommunale Abwässer eingeleitet werden. Ein weiteres Merkmal der dargestellten Verhältnisse ist die relativ starke Schwankung zwischen den verschiedenen Proben. Besonders die große relative Menge an Mefenaminsäure in den Proben aus dem Malir River (St. 1), dem oberen Abschnitt des Lyari River (St. 41) sowie der Probe aus dem mittleren Teil des Korangi drain (St. 21) lassen die Vermutung zu, dass die Ursprungssubstanz hier punktuell eingeleitet wird. Dies steht im Einklang mit denen zuvor in diesem Abschnitt und denen in Abschnitt 3.2.1. gemachten Vermutungen, dass in diesen Gegenden Hersteller von Pharmazeutika Produktionsabwässer einleiten.

Bei den verbleibenden drei Proben lässt sich ein Verhältnis von Mefenaminsäure zu seinem Metaboliten beobachten, welches zwischen den beiden zuvor betrachteten Fällen liegt. An Station 23 am Anfang des Korangi drain stammen die Abwässer zum überwiegenden Teil aus Wohngebieten. Der Unterschied zur menschlichen Ausscheidungsrate kann im bereits stattfindenden biotischen oder abiotischen Abbau im offenen Kanalsystem begründet sein. Auch findet Mefenaminsäure in der Veterinärmedizin große Anwendung und in diesem Stadtgebiet werden viele Nutztiere gehalten. Da bereits beim Menschen je nach genetischer Veranlagung Unterschiede im Metabolismus von bis zu 10 % vorkommen, kann das in Probe 23 gefundene Verhältnis auch Ausdruck der spezifischen Metabolisierung bei Nutztieren sein. Im Fall von Station 20, welche am Ende des Kanals liegt, kann man annehmen, dass der hohe Anteil an Mefenaminsäure eine Folge der vermuteten Einleitung bei

Station 21 ist. Im relativ kurzen weiteren Verlauf des Kanals wurde die Ursprungsverbindung dann bereits teilweise metabolisiert. Bei Station 16, in der Hafenlagune, sammeln sich Abwässer verschiedenster Art aus den inneren Stadtbezirken, so dass deren Durchmischung und ihre Verdünnung im Wasserkörper der Lagune ursächlich für das spezifische Verhältnis an dieser Stelle sein werden.

Auch Diclofenac gehört wie die zuvor beschriebenen Pharmazeutika zur Klasse der NSAIDs, jedoch unterscheidet es sich am stärksten von den anderen in Bezug auf seine Pharmakokinetik. Hinsichtlich der Funktionalität der Metaboliten liegt der Unterschied darin, dass die Hydroxy-Metaboliten in Phase I nicht weiter zu Carboxy-Metaboliten oxidiert werden. Der größte Unterschied liegt jedoch in der Anzahl der resultierenden Hydroxy-Metaboliten, welche in nennenswertem Umfang auftreten. Von einer gegebenen Dosis Diclofenac werden etwa 14 % in unveränderter Form, 46 % als 4'-Hydroxy-diclofenac (2-(2,6-Dichlor-4-hydroxyphenylamino)phenylethansäure), 22 % als 5-Hydroxy-diclofenac (2-(2,6-Dichlorphenylamino)-5-hydroxyphenylethansäure), 2 % als 3'-Hydroxy-diclofenac (2-(2,6-Dichlor-3-hydroxyphenylamino)phenylethansäure), und 15 % als 4',5-Dihydroxy-diclofenac (2-(2,6-Dichlor-4,5-dihydroxyphenylamino)phenylethansäure) ausgeschieden^[321,322]. Da das Dihydroxyderivat in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden konnte, wurde es in der folgenden Auswertung vernachlässigt. Der Nachweis von 3'-, 4'- und 5-Hydroxy-diclofenac gelang in dieser Untersuchung erstmalig in Oberflächengewässern und Abwässern^[178]. Bisher existierte nur eine Studie, in der 4'- und 5-Hydroxy-diclofenac in deutschen Klärwerken nachgewiesen werden konnten^[323].

Die Verhältnisse der gefundenen Metaboliten zur Ursprungssubstanz sind in Abbildung 22 dargestellt. Eine klärende Aussage über die Ursache der vorgefundenen Verhältnisse gestaltet sich im Fall des Diclofenac sehr schwierig. Wie aus der Abbildung ersichtlich, schwanken die Verhältnisse sehr stark, auch zwischen Proben ähnlicher Herkunft. Die zuvor erwähnte, in der Literatur postulierte und plausible Theorie, dass die Verhältnisse in Klärwerkszuläufen in Industrieländern die Verhältnisse der menschlichen Ausscheidungsrate widerspiegeln, lässt sich, im Gegensatz zur Mefenaminsäure, für Diclofenac nicht bestätigen. Am ähnlichsten sind hier die Verhältnisse im unteren Abschnitt des Lyari River (St.24) und am Anfang des Korangi drain (St. 23). Dies trifft jedoch nur für das Verhältnis von Diclofenac und 4'-Hydroxy-diclofenac zu, im Fall des 3'-Hydroxy-Derivats treten genau an diesen Stationen relativ hohe Konzentrationen auf. 5-Hydroxy-diclofenac kommt im Vergleich zu seiner Ausscheidungsmenge in allen Proben in viel zu kleinen Konzentrationen vor. Dies ist besonders bemerkenswert, da diese Verbindung nicht nur ein Humanmetabolit ist, sondern wie in einem Experiment in dieser Arbeit erstmalig gezeigt wurde, auch ein Phototransformationsprodukt ist (vgl. Kapitel 5). Zur Bestätigung der Herkunft weiterer Abbauprodukte des Diclofenac aus photochemischer Herkunft, welche im folgenden Absatz näher beschrieben werden, wurde ein Abbauersuch durchgeführt. Dabei trat 5-Hydroxy-diclofenac als einziges hydroxyliertes Derivat auf,

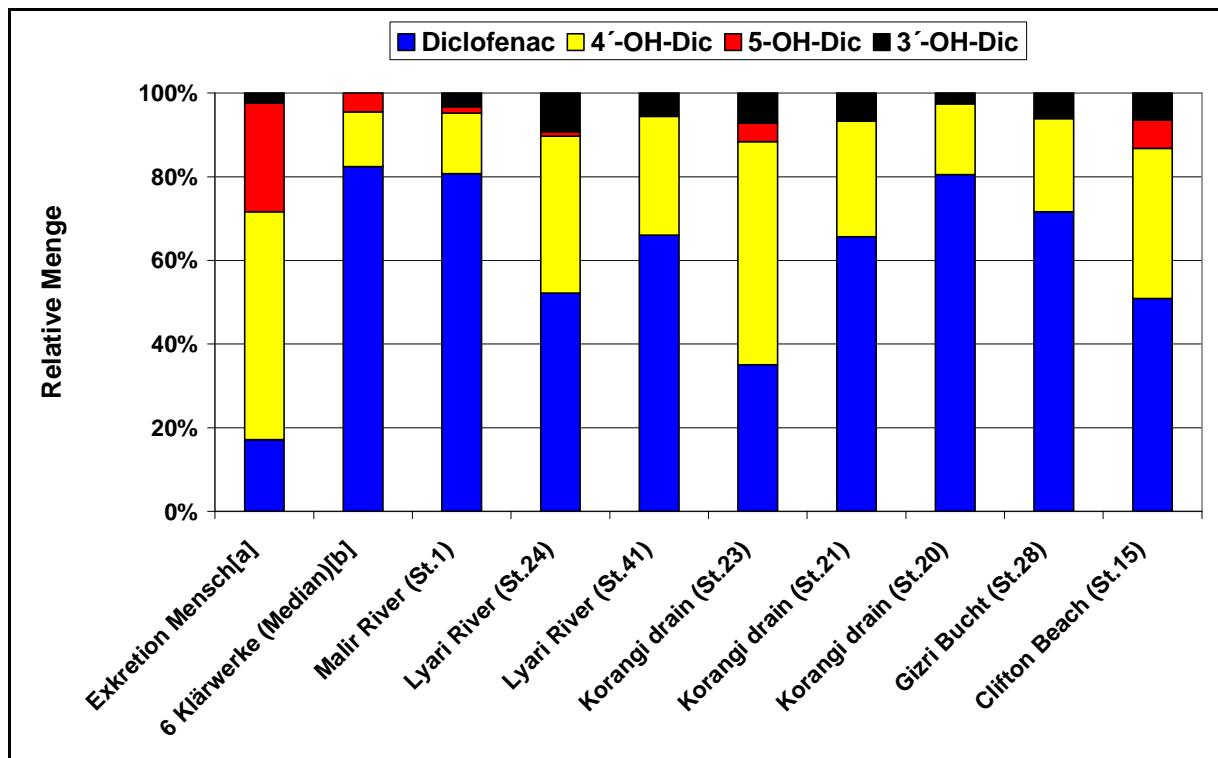


Abb. 22: Verhältnisse von Diclofenac zu seinen Metaboliten in den Proben aus Karachi im Vergleich mit anderen Untersuchungen und der Exkretion beim Menschen ([a] = [321], [b] = [323])

während die anderen Isomere nicht gebildet wurden. Daraus sollte eigentlich ein größeres Vorkommen an 5-Hydroxy-diclofenac resultieren, wobei jedoch offensichtlich das Gegenteil der Fall ist.

Diese viel zu geringen Mengen lassen sich nicht durch eine methodenbedingte Diskriminierung erklären, wie die Wiederfindungsraten in Abschnitt 2.8.3. zeigen. Als vermutliche Erklärung wird ein in Relation zu den anderen Verbindungen viel schnellerer biotischer und abiotischer Abbau in der Umwelt vermutet. Einem photochemischen Beitrag zum Vorkommen von 5-Hydroxy-diclofenac in den untersuchten Proben, widerspricht hingegen seine höchste absolute Konzentration in der Abwasserprobe vom Clifton Beach (St. 15). Dieses Abwasser entstammt einem über den ganzen Verlauf unterirdischem Rohrleitungssystem. Im Gegensatz dazu lässt sich im Fall des 3'-Hydroxy-diclofenac in fast allen Proben ein höherer Anteil finden als seine relative Menge in der menschlichen Exkretion vermuten lässt. Ein besonders hoher Anteil der Ursprungsverbindung tritt, wie schon bei den anderen Pharmazeutika beobachtet, in der Probe aus dem Malir River (St. 1) auf. Da bekannt ist, dass mehrere Pharmahersteller ihre Produktionsabwässer in diesen Fluss einleiten und diese Beobachtung auch im Einklang mit vorherigen Beobachtungen in dieser Arbeit steht, erscheint dies als Grund plausibel.

Eine ebenfalls hohe Konzentration an Diclofenac findet sich am Ende des Korangi drain (St. 20). Da diese Konzentration über den Verlauf des Korangi drain kontinuierlich ansteigt, ist dies ein eindeutiger Hinweis auf industrielle Punkteinleiter in dem durchflossenen Gewerbegebiet. Jedoch können auch massive diffuse Einträge aus den Wohngebieten als Grund nicht ausgeschlossen werden. Wie im Fall der Mefenaminsäure kommt auch Diclofenac sehr häufig im veterinärmedizinischen

Bereich zum Einsatz und in diesen Wohngebieten wird viel Viehhaltung betrieben. Wie im Fall der Mefenaminsäure vermutet, kann auch hier der unterschiedliche tierische Metabolismus zumindest teilweise zu den im Vergleich mit der menschlichen Ausscheidungsrate stark abweichenden Verhältnissen führen.

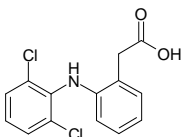
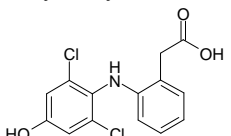
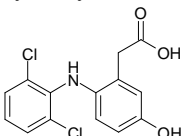
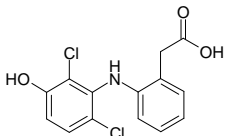
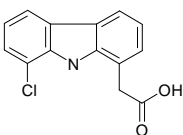
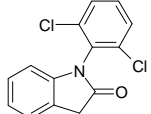
Zu den, in Tabelle 12 aufgeführten, absoluten Konzentrationen der zuvor beschriebenen hydroxylierten Metaboliten lassen sich folgende allgemeine Feststellungen treffen. Die, aufgrund ihres jeweiligen Anteils in der Entstehung im menschlichen Körper, sehr unterschiedlichen Konzentrationen der einzelnen Metaboliten entsprechen den sehr hohen gefundenen Mengen ihrer Ursprungsverbindung. Besonders für den Fall der untersuchten Oberflächengewässer liegen die sehr hohen Konzentrationen im generellen Trend, der in dieser Studie festgestellt wurde (vgl. Abschnitt 3.2.1.). Die in den Abwässern nachgewiesenen Mengen entsprechen, gemäß dem allgemeinen Trend, denen in Kläranlagen in großen Ballungszentren aus anderen Teilen der Welt. Auch das oft beobachtete Konzentrationsprofil entlang des Korangi drain lässt sich anhand der Diclofenac Metabolite nachvollziehen. Eine sehr hohe Anfangskonzentration fällt bis Station 21 stark ab, um bis zum Ende des Kanals wieder auf etwa das gleiche Niveau wie am Anfang anzusteigen.

In Tabelle 12 sind nicht nur die absoluten Konzentrationen der zuvor beschriebenen Metaboliten des Diclofenac aufgeführt, sondern zusätzlich zwei, in einigen der untersuchten Proben nachgewiesenen, Phototransformationsprodukte. 8-Chlorcarbazolethansäure (8-Chlorcarbazol-1-yl-ethansäure) wurde bereits in zwei Laborstudien als Hauptprodukt des photochemischen Abbaus von Diclofenac identifiziert^[324,325]. In dieser Arbeit wurde diese Verbindung zum ersten Mal in Umweltproben nachgewiesen^[178]. Die gefundenen Konzentrationen schwanken um etwa eine Größenordnung (35 bis 370 ng/L) und liegen etwa im Bereich der beiden weniger stark gebildeten hydroxylierten Metaboliten. Plausibel erscheint in diesem Fall das Fehlen im unterirdisch verlaufenden Abwassersystem, welches am Clifton Beach (St. 15) endet, da hier keinerlei Exposition gegenüber dem Sonnenlicht stattfindet. Auch die Zunahme über den Verlauf des Lyari River lässt sich mit der längeren Expositionszeit gegenüber dem Sonnenlicht gut erklären. Für den Konzentrationsverlauf im Korangi drain mit einer sehr geringen Anfangskonzentration an Station 23, dem Abfall unterhalb der Nachweisgrenze und dem folgenden massiven Konzentrationsanstieg zur höchsten nachgewiesenen Menge in dieser Untersuchung an Station 20, gibt es jedoch keine nahe liegende Ursache. Dieses Profil steht jedoch im Einklang mit vielen der in Abschnitt 3.2.1. beschriebenen pharmazeutischen Wirkstoffe. Der starke Abfall der Konzentration in der Probe aus der Gizri Bucht lässt sich hingegen gut mit dem resultierenden Verdünnungseffekt beim Eintritt des Abwassers in die Bucht erklären.

Die Herkunft des zweiten Phototransformationsproduktes, 1-(2,6-Dichlorphenyl)indolin-2-on ist in der Literatur strittig. Es wurde zwar bereits in der Umwelt nachgewiesen, nachdem aber eine Studie erschien, in der es als Artefakt der sauren Festphasenextraktion von Diclofenac charakterisiert wurde, kommt es in keiner umweltanalytischen Studie mehr vor^[326]. Warum es in dieser Arbeit

dennoch als in der Umwelt gebildetes Phototransformationsprodukt behandelt wird, hat folgende Gründe. Zum einen wurde es in einem photochemischen Abbauersuch von Diclofenac ohne nachfolgende Festphasenextraktion als Produkt identifiziert. Zum anderen wurden die Festphasenextraktionen in dieser Arbeit nicht unter sauren, sondern unter neutralen Bedingungen durchgeführt. Wenn es auch unter diesen Bedingungen entstünde, so müsste es in allen Proben enthalten sein, in denen auch Diclofenac vorhanden ist. Dies ist jedoch nur bei vier von insgesamt neun Proben der Fall. Außerdem ist aus pharmazeutischen Studien bekannt, dass dieses Abbauprodukt auch in Diclofenac Tabletten und Salben bei sehr langer Lagerzeit entsteht^[327].

Tabelle 12: Konzentrationen von Diclofenac, seinen Metaboliten und Phototransformationsprodukten in den Proben aus Karachi (n.d. = not detected)

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]							
	1	24	41	23	21	20	28	15
Diclofenac 	4400	670	1000	1200	1400	8600	2000	2350
4'-Hydroxy-diclofenac 	780	480	420	1750	580	1800	640	1700
5-Hydroxy-diclofenac 	80	15	n.d.	140	n.d.	n.d.	n.d.	300
3'-Hydroxy-diclofenac 	180	120	85	240	140	270	170	300
8-Chlorcarbazolethansäure 	220	130	40	35	n.d.	370	60	n.d.
1-(2,6-Dichlorphenyl)-indolin-2-on 	80	n.d.	16	16	n.d.	180	n.d.	n.d.

Die höchste Konzentration an 1-(2,6-Dichlorphenyl)indolin-2-on wurde an Station 20 am Ende des Korangi drain nachgewiesen (180 ng/L). Dies steht im Einklang mit den ebenfalls in dieser Probe gefundenen höchsten Konzentrationen an Diclofenac und seinen anderen

Transformationsprodukten. Das Konzentrationsprofil im Korangi drain von Station 23 über Station 21 bis Station 20 zeigt den gleichen unerwarteten Verlauf wie im Fall der 8-Chlorcarbazolethansäure sowie etlicher anderer in den vorherigen Abschnitten besprochenen Pharmazeutika. Eine weitere relativ hohe Konzentration findet sich in der Probe aus dem Malir River (St. 1: 80 ng/L), an dieser Station wurden etliche Pharmazeutika in hohen Konzentrationen nachgewiesen sowie die zweithöchste Konzentration an Diclofenac. Des Weiteren wurde noch eine geringe Menge an 1-(2,6-Dichlorphenyl)indolin-2-on im oberen Abschnitt des Lyari River detektiert (St. 41: 16 ng/L).

3.3. Pestizide

Pestizide haben in der Betrachtung und Bewertung der Umweltkontamination mit Schadstoffen anthropogenen Ursprungs eine große Bedeutung. Dafür gibt es mehrere Gründe, im Besonderen ihre große Menge und Vielfalt^[330-336]. Weltweit existieren mehrere tausend Verbindungen der unterschiedlichsten Klassen mit einem jährlichen Produktions- und Anwendungsvolumen von mehreren hunderttausend Tonnen^[158,162,329-331,337]. Am gebräuchlichsten sind Herbizide, Insektizide und Fungizide, ohne deren Einsatz die moderne Landwirtschaft nicht funktionieren kann^[328,331,335]. Aber auch der Einsatz im Haushalt, in der Seuchenbekämpfung (z.B. Malaria), die Verwendung bei der Beschichtung von Textilien und anderen Materialien sowie der Pflege von Grün- und Sportanlagen lässt sich von der eingesetzten Menge her nicht vernachlässigen^[329,333,336-338]. Aufgrund dessen sind Pestizide ubiquitäre Umweltkontaminanten und werden regelmäßig in allen Kompartimenten nachgewiesen^[328-332,334,337]. Da Pestizide in der Landwirtschaft direkt in die Umwelt eingebracht werden, sind ihre Haupteintragspfade in die aquatischen Ökosysteme hauptsächlich diffuser Natur, z.B. durch den Oberflächenabfluss landwirtschaftlich genutzter Flächen oder von Ballungszentren^[162,329,331,337].

Ihre ökotoxikologische Relevanz ist stoffintrinsic begründet. Da ihre Aufgabe die Vernichtung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen ist, sind sie naturgemäß toxisch^[328,329,331,333]. Diese Toxizität allein auf den Zielorganismus zuzuschneiden ist das hehre Ziel nachhaltiger Pestizidentwicklung. Dieses ist bis jetzt jedoch nicht gelungen, so dass Pestizide auch für Nicht-Zielorganismen, in vielen Fällen den Menschen eingeschlossen, eine Gefahr darstellen^[328-331,335,336,342-344]. Schon viele Wirkstoffklassen wurden aufgrund ihres später festgestellten ökotoxikologischen Potentials verboten und durch strukturell und im Wirkmechanismus andersartige Verbindungsklassen ersetzt. Zu nennen sind dabei die bekanntesten unter den Altpestiziden, die Organochlorpestizide mit ihren berüchtigsten Vertretern DDT und Lindan^[331,342]. Eine der umweltgefährlichsten Eigenschaften der Organochlorpestizide ist ihre hohe Persistenz, die dazu führt, dass diese Stoffe noch heute, Jahrzehnte nach ihrem Verbot, in hohen Konzentrationen in Sedimenten und Biota in allen Gebieten der Erde gefunden werden. Bedingt durch die fehlende Abbaubarkeit sind sie fähig, weite Strecken durch die Atmosphäre zurückzulegen, und werden deshalb auch in entlegenen Gebieten bis hin zur Arktis nachgewiesen^[328,334,343-345].

Neuere Pestizidgenerationen sind daher immer polarer und weniger persistent, jedoch keineswegs unbedenklich hinsichtlich ihres toxischen Potentials für Nicht-Zielorganismen. Zurzeit werden beispielsweise von der US-EPA Anstrengungen unternommen, eine der Nachfolgerklassen, die Organophosphat-Pestizide, vom Markt zu nehmen, da auch diese ein für den Menschen toxisches Potential besitzen. Aber auch den designierten Nachfolgern, der Klasse der Pyrethroid-Pestizide, sind inzwischen stark wassergefährdende Eigenschaften nachgewiesen worden^[336,341,346-349].

Die Produktion und Anwendung von Pestiziden ist daher besonders in den Industrieländern streng reguliert. Es existieren Grenzwerte in allen Umweltkompartimenten für eine Vielzahl von Wirkstoffen und umfangreiche Monitoringprogramme^[17,328,329,331,350]. Aber die stetig wachsende Vielfalt und die immer polarer werdende Struktur der Wirkstoffe stellt die Umweltanalytik und die daraus resultierende Regulierung vor immer neue und auch von den technisch fortgeschrittenen Nationen nicht immer zu bewältigende Herausforderungen^[349,351,352]. Dies ist neben dem fehlenden Umweltbewusstsein die Hauptursache für die Problematik in der sich entwickelnden Welt, in der oft die nötige Technik und Infrastruktur nicht vorhanden sind. Dies ist auch die aktuelle Situation in Pakistan^[27,30,158,159,330,353-355].

Die Wirtschaft Pakistans hängt, von den Industrien in den Ballungszentren abgesehen, zu einem großen Teil von der Landwirtschaft ab^[151,153,354,356]. Hierzu zählen besonders die riesigen Monokulturen der für den Export bestimmten Baumwolle, welche sich fast ausschließlich auf die beiden Provinzen Sindh und Punjab konzentrieren^[209,354]. Mit einem Anteil an den in Pakistan eingesetzten Pestiziden von 80% steht der Baumwollanbau uneinholbar an der Spitze^[158,209,330,354,356]. Es sind keine offiziellen Zahlen über das tatsächliche Einsatzvolumen von Pestiziden in Pakistan verfügbar, so wird dieses von pakistanischen Instituten auf 70000 bis 113000 Tonnen jährlich geschätzt^[158,209,332,357]. In den Baumwollfeldern wurden in den 1970er Jahren die meisten Organochlorpestizide durch Organophosphate ersetzt und diese seit den 1980er Jahren durch Pyrethroide. Aufgrund sich entwickelnder Resistenzen der Schädlinge wurden in den 1990er Jahren Mischungen aus Organophosphaten und Pyrethroiden verwendet, welche seit der Jahrtausendwende langsam durch neuartige Wirkstoffe aus den Klassen der Neonicotinoide und der Thio-Harnstoff-Pestizide ersetzt werden^[339,356,358].

Von den Anbauflächen in Sindh sowie durch die Bewässerung der Baumwollfelder in der stromaufwärts gelegenen Provinz Punjab mit Wasser des Indus gelangen Pestizidrückstände in die Oberflächengewässer der in dieser Arbeit untersuchten südlichen Provinz Sindh. Sindh ist eine sehr trockene, durch sandige und steinige Halbwüsten geprägte Provinz, in der Landwirtschaft hauptsächlich in den fruchtbaren Flusstälern betrieben wird^[153,209,210,359]. Hier wird neben der Baumwolle in großem Umfang Obst-, Gemüse- und Zuckerrohranbau betrieben, welcher fast ausschließlich zur Versorgung der eigenen Bevölkerung dient^[153,158,205,330].

Als Pestizide kommen Carbamate, Organophosphate und Pyrethroide zum Einsatz, auch einige Organochlorpestizide wie beispielsweise Endosulfan sind erlaubt und werden noch häufig verwendet^[158,209,330,332,356-358,360-363]. Neben den legalen Organochlorpestiziden werden auch verbotene, durch die auch von Pakistan unterzeichnete Stockholm-Konvention regulierte, Pestizide in nicht unerheblichem Ausmaß verwendet. Hierzu zählen vor allem DDT, Lindan und verschiedene Cyclodien-Pestizide. Offiziellen Quellen zufolge besitzt Pakistan die weltweit größten Bestände an verbotenen Altpestiziden^[159,330,332]. In Pakistan existieren verbindliche Grenzwerte für Pestizidrückstände in Lebensmitteln, welche von den Richtwerten der FAO/WHO abgeleitet wurden.

Für deren Überwachung ist das PRI (Pesticide Research Institute) eine Behörde des PARC (Pakistan Agricultural Research Council) zuständig. Ein regelmäßiges Monitoring und eine zentrale Datenerfassung existieren jedoch nicht^[27,30,151,353,354].

So gibt es nur stichprobenartige, veröffentlichte Untersuchungen in Lebensmitteln und Humanbiotaprobe. Diese zeigen die alarmierende Kontaminationssituation in Pakistan, besonders im Lebensmittelbereich, in dem jedes Mal mindestens 50% der Proben die Grenzwerte für mehrere Pestizide überschreiten (s. Abs. 3.1. u. 3.3.1.)^[27,151,155,158,159,209,330,353,357,362-365]. Für Rückstände in Umweltkompartimenten sowie im Trinkwasser existieren, wie für alle anderen Schadstoffe, auch für Pestizide keinerlei Grenzwerte oder eine Regulierung in irgendeiner Form^[27,30,153,158,159,354,362]. Hierfür verantwortlich ist, laut den wenigen veröffentlichten Studien einiger wissenschaftlicher Institute aus Pakistan, das Fehlen geeigneter Geräte der instrumentellen Analytik und entsprechend ausgebildetem Personal sowie der fehlende Wille zur Regulierung und Bereitstellung finanzieller Mittel seitens der zuständigen Entscheidungsträger^[27,30,153,157,158,353-355]. Neben der graphischen Darstellung der Konzentrations- und Verteilungsprofile im folgenden Abschnitt, finden sich im Anhang zusätzlich alle identifizierten Kontaminanten und ihre Konzentrationen an den einzelnen Probenahmestationen in tabellarischer Form.

3.3.1. Pestizide in den Proben aus Karachi

Viele Pestizide aus den unterschiedlichsten Gruppen konnten in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi nachgewiesen werden. In Abbildung 23 sind die Konzentrationen und die Verteilung von vier sehr häufig gefundenen Pestiziden dargestellt. MCPA (2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)ethansäure) gehört zur Gruppe der Phenoxy-carbonsäure-Pestizide und wird weltweit in großen Mengen eingesetzt^[338,366]. Allein in Deutschland wurden 2011 zwischen 250 und 1000 Tonnen MCPA als Herbizid ausgebracht, auch in England gehört es zu den am meisten verwendeten Pestiziden^[162,366]. Das Haupteinsatzgebiet von MCPA ist sowohl im Mais- und Getreideanbau als auch auf öffentlichen Grünflächen und Golfplätzen^[366,367]. Dementsprechend gehört MCPA zu den sehr häufig in Umweltproben aus dem aquatischen Bereich gefundenen Pestiziden. In europäischen Oberflächengewässern, aber auch in Proben aus dem Perlfussdelta in China liegen die Konzentrationen im einstelligen bis in den mittleren zweistelligen ng/L-Bereich^[166,368,369]. Auch in Klärwerksabläufen wurde MCPA in etwa gleichen Konzentrationen nachgewiesen^[370]. In deutschen Oberflächengewässern führt es auch aktuell noch zu Überschreitungen der Umweltqualitätsnormen (UQN) der Wasserrahmenrichtlinie^[371]. In intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebieten können Spitzenwerte bis zu mehreren hundert ng/L erreicht werden^[372].

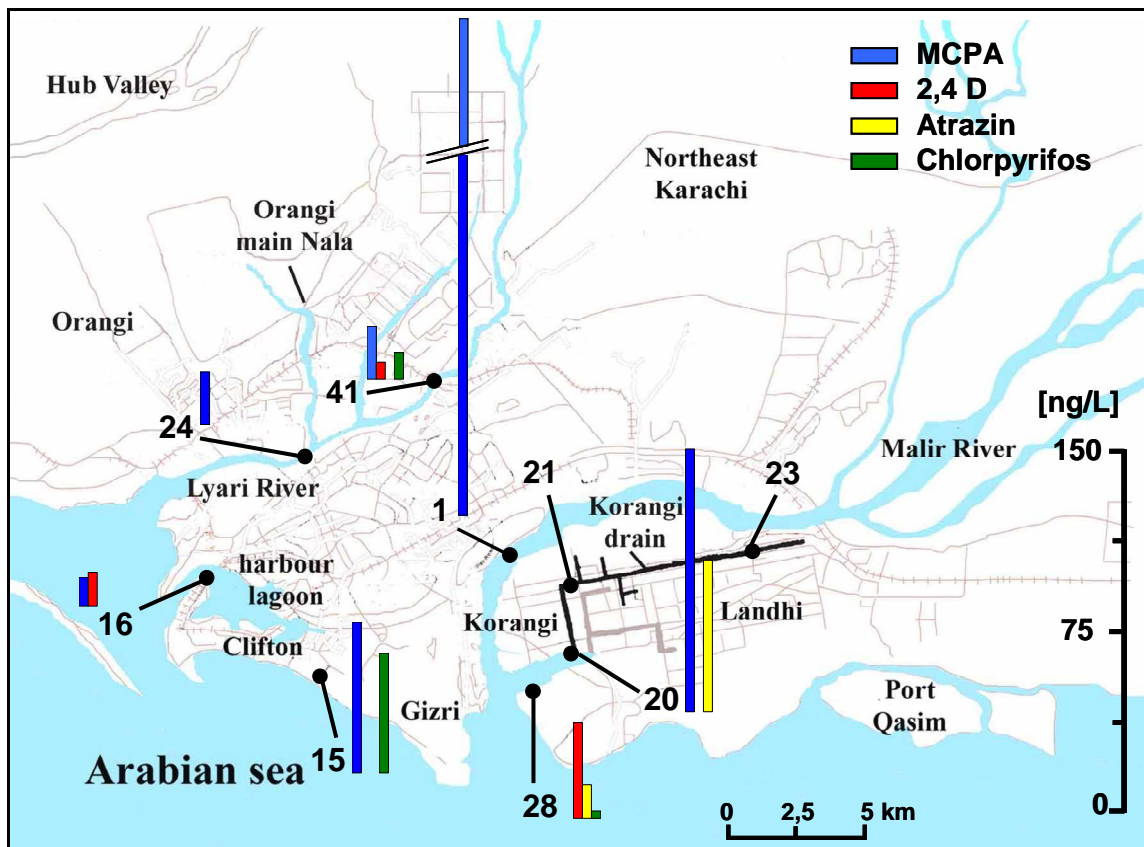


Abb. 23: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von MCPA, 2,4-D, Atrazin und Chlorpyrifos in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Im Stadtgebiet von Karachi konnte MCPA in fast allen Proben nachgewiesen werden. Im Malir River wurde die höchste Konzentration an MCPA gefunden (St. 1: 410 ng/L), dies ist gleichzeitig die höchste Einzelkonzentration eines Pestizids in dieser Untersuchung. Der Eintrag erfolgt aus diffusen Quellen durch intensive Landwirtschaft, die am Oberlauf des Flusses, außerhalb des Stadtgebietes, betrieben wird. Genauso verhält es sich am Lyari River, in dem MCPA an beiden Stationen nachgewiesen wurde, jedoch in viel geringeren Konzentrationen (St. 24 u. 41: je 20 ng/L). Die konstante Konzentration an beiden Stationen belegt die Hypothese bezüglich der Quellen, da offensichtlich keinerlei Einträge innerhalb des Stadtgebietes erfolgen. In der Hafenlagune wurde MCPA noch in kleinen Konzentrationen nachgewiesen (St. 16: 12 ng/L). Interessant ist die recht hohe Menge, die im Abwasser des Clifton Beach Einleiters gefunden wurde (St. 15: 60 ng/L). Hier werden die Abwässer der Haushalte und Büros im Innenstadtgebiet in die Arabische See geleitet. Eine Verwendung von MCPA in diesem Bereich erschließt sich nicht, die Quelle bleibt unklar. Im Abwasserkanal von Korangi wurde MCPA nur an Station 20 nachgewiesen, jedoch in sehr hoher Konzentration (110 ng/L). Landwirtschaftlicher Nutzpflanzenanbau findet in diesem Gebiet nicht statt, daher lässt sich auf eine Punktquelle etwa eines Herstellers oder der gewerblichen Verwendung schließen.

Die Konzentrationen eines weiteren Pestizids aus der Gruppe der Phenoxycarbonsäuren sind ebenfalls in Abbildung 23 dargestellt. 2,4-D (2-(2,4-Dichlorphenoxy)ethansäure) ist wie MCPA ein

Herbizid, welches hauptsächlich im Mais- und Getreideanbau verwendet wird^[366]. In Europa findet es kaum noch Verwendung. Während sein Verbrauch in Deutschland Ende der 1990er Jahre noch bei über hundert Tonnen lag, sank dieser seitdem stetig ab und betrug 2011 weniger als 25 Tonnen^[366]. In den USA und in England hingegen wird es immer noch häufig angewendet, sowohl in der Landwirtschaft als auch in der Pflege öffentlicher Grünanlagen^[162,367]. In einer Übersichtsstudie der US-EPA zum Thema Pestizidrückstände in aquatischen Ökosystemen belegt 2,4-D den vierten Platz der am häufigsten nachgewiesenen Pestizide in der Klasse der „urban herbicides“^[334]. Auch in den anderen Industrieländern wird 2,4-D noch häufig in Wasserproben gefunden. Die Konzentrationen reichen dabei, sowohl in Oberflächengewässern als auch in Kläranlagen, bis in den mittleren zweistelligen ng/L-Bereich^[368,370,373]. Über die Verwendung in Asien existieren keine Zahlen, doch der Nachweis in mehreren Flüssen des chinesischen Perlflossdeltas belegt diese^[369]. 2,4-D besitzt sowohl aquatische Toxizität als auch andere ökotoxikologisch relevante Eigenschaften, wie etwa das Potential für endokrine Disruption, deswegen befindet es sich auf der so genannten Grauen Liste^[335,374].

In den Proben aus Karachi konnte 2,4-D an vier Stationen nachgewiesen werden. Die höchste Konzentration wurde in der Gizri Bucht gefunden (St. 28: 40 ng/L). Die wahrscheinlichste Quelle ist der direkt an der Bucht gelegene Golfplatz, da in keinem der Einleiter Malir River oder Korangi drain 2,4-D nachgewiesen wurde. Im Lyari River liegt die Konzentration an dem stadtauswärts gelegenen Probenahmeort (St. 41) bei 7 ng/L, diese nimmt im Verlauf ab und liegt an Station 24 nur noch knapp unter der Quantifizierungsgrenze (etwa 1 ng/L). In der Hafenlagune (St. 16) konnte ebenfalls 2,4-D in mittlerer Konzentration von 14 ng/L nachgewiesen werden. In einer Probe aus dem Korangi drain (St. 21) wurde ein weiteres Phenoxycarbonsäure-Herbizid, 2,4,5-T (2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)ethansäure) in einer Konzentration von 10 ng/L gefunden (Daten nicht abgebildet).

Das dritte Pestizid, dessen Konzentrationsprofil in Abbildung 23 dargestellt ist, ist Atrazin (2-Chlor-4-ethylamin-6-isopropylamino-*s*-triazin). Atrazin ist der prominenteste Vertreter der sehr umfangreichen Herbizidklasse der Triazine. In den USA gehört es immer noch zu den am häufigsten verwendeten Herbiziden, besonders im Mais- und Sojaanbau mit einer jährlichen Ausbringungsmenge von mehreren zehntausend Tonnen^[345,375,376]. So belegt Atrazin in der bereits erwähnten US-EPA Studie zum Vorkommen von Pestiziden in der aquatischen Umwelt den ersten Platz unter den in Oberflächen- und Grundwasser nachgewiesenen Pestiziden^[334]. In Nordamerika liegen die durchschnittlichen Oberflächenwasserkonzentrationen zwischen dem mittleren zweistelligen ng/L-Bereich und dem unteren µg/L-Bereich, je nach Entfernung zu landwirtschaftlich genutzten Gebieten^[337,345,375].

In Deutschland wurde Atrazin 1991 verboten und im Laufe der 1990er Jahre auch in den meisten anderen europäischen Ländern^[162]. Mit einer typischen Halbwertszeit im Wasser von etwa zwei bis fünf Jahren nehmen die Oberflächenwasserkonzentrationen in Europa stetig ab^[371]. Mitte der neunziger Jahre betrug sie in den großen europäischen Flüssen noch bis zu mehreren hundert ng/L und im marinen Bereich, z.B. der Deutschen Bucht, noch vom mittleren zweistelligen ng/L-Bereich bis hin

zu Spitzenwerten von über hundert ng/L^[161,166,377]. In den letzten Jahren nahmen diese Konzentrationen in den Oberflächengewässern auf einstellige bis mittlere zweistellige ng/L-Werte ab, im marinen Bereich entsprechend um den Faktor 10 bis 100 niedriger^[161,368,371,377-381]. Aufgrund der Persistenz und der massiven Anwendung findet sich Atrazin auch in abgelegenen Ökosystemen wie etwa der Arktis^[343,345]. Aus asiatischen Ländern liegen nur Daten aus dem Perflussdelta in China vor. Dort liegen die Konzentrationen aufgrund der aktuellen Anwendung von Atrazin im mittleren dreistelligen ng/L-Bereich^[382].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi ist Atrazin das einzige Triazin-Herbizid, welches in nennenswertem Umfang gefunden wurde. Sein Vorkommen beschränkt sich auf den Bereich des Korangi drain. Während die Atrazin-Konzentration an Station 21 noch unter der Nachweisgrenze liegt, beträgt sie am Ende des Kanals (St. 20) 65 ng/L. Auch beim Eintritt in die Gizri Bucht konnten noch 15 ng/L nachgewiesen werden (St. 28). Wie im Fall von MCPA überrascht die hohe Konzentration an Station 20, da im Einzugsgebiet des Korangi drain keine Nutzpflanzen angebaut werden. Es bestätigt eher die zuvor getroffene Vermutung der Existenz eines Punkteinleiters, etwa eines Pestizid-Produzenten oder die Anwendung im Textilbereich. Vereinzelt wurden im Stadtgebiet weitere Triazine nachgewiesen (Daten nicht abgebildet), so etwa Terbutryn im Clifton Beach Einleiter (St. 15). Des Weiteren wurden Terbutylazin (St. 24) und Ametryn (St. 41) im Lyari River gefunden. Alle Konzentrationen liegen bei etwa 4 ng/L.

Das vierte in Abbildung 23, anhand seines Konzentrationsprofils, dargestellte Pestizid ist Chlorpyrifos (*O,O*-Diethyl-*O*-(3,5,6-trichlorpyridin-2-yl)-thiophosphat). Chlorpyrifos gehört zur Gruppe der Organophosphat-Insektizide, die gemessen am weltweiten Produktions- und Anwendungsvolumen die zweitgrößte Klasse der Pestizide bilden^[341]. Chlorpyrifos ist ein Acetylcholinesterasehemmer und somit stark neuro- sowie reproduktionstoxisch auch für den Menschen. Außerdem gehört es zu den endokrinen Disruptoren und weist eine hohe aquatische Toxizität auf^[335,343,363,376,378]. In der EU ist Chlorpyrifos zur Anwendung sowohl in der Landwirtschaft als auch im Haushalt zugelassen^[335,340]. Außerdem gehört es zu den wichtigsten Seuchenbekämpfungsmitteln nach dem Bundesseuchengesetz^[385]. In Deutschland ist es nach der neuen Biozidverordnung der 18. häufigste Wirkstoff insgesamt und kommt in 217 zugelassenen Produkten vor^[329]. Aufgrund seines hohen Anwendungsvolumens und steigender Umweltkonzentrationen in der EU wird dringend eine Regulierung, auch im Hinblick auf die Gefährdung des Menschen, empfohlen^[371,384]. In den USA wird es in der Landwirtschaft häufig verwendet, aber die US-EPA möchte den Gebrauch, aufgrund seiner hohen Neurotoxizität auch für den Menschen, stark einschränken. Für die Anwendung im Haushalt ist es in den USA nicht mehr zugelassen^[385].

In Pakistan gehört es zu den wichtigsten Insektiziden, besonders im Baumwoll- aber auch im Gemüseanbau, und wurde in den letzten dreißig Jahren intensiv verwendet^[356,363]. Aufgrund sich entwickelnder Resistenzen wird es seit Ende der 1980er Jahre immer häufiger mit Pestiziden anderer Klassen (z.B. Pyrethroide) als Mischung verwendet^[356]. Besonders oft wird Chlorpyrifos in Obst- und

Gemüse gefunden, so ist es das am dritthäufigsten nachgewiesene Pestizid in der EU in dieser Art von Proben^[335]. In einer größeren Studie der zuständigen pakistanischen Behörde (PRI) auf den Obst- und Gemüsemärkten in Karachi, bei der die gefundenen Pestizidkonzentrationen in 46% der untersuchten Proben die zugelassenen Grenzwerte überstiegen, waren Organophosphate die am häufigsten gefundenen Wirkstoffe und nach den Carbamaten für die meisten Grenzwertverletzungen verantwortlich^[353,365]. In einer ähnlichen Studie in Hyderabad in der in 61% der Obst- und Gemüseproben die Grenzwerte überschritten wurden, war Chlorpyrifos der am zweithäufigsten nachgewiesene Wirkstoff^[363]. Im National survey der Oberflächengewässer in den USA war Chlorpyrifos das am zweithäufigsten nachgewiesene Pestizid^[334]. Typische Durchschnittskonzentrationen in Oberflächengewässern der Industrieländer liegen zwischen dem einstelligen bis in den mittleren zweistelligen ng/L-Bereich^[166,259,328,346,352]. In Flussläufen, die zur Entwässerung von landwirtschaftlichen Flächen dienen, wurden Spitzenwerte bis zu mehreren hundert ng/L nachgewiesen^[78,346,352,371]. Auch wurde Chlorpyrifos in abgelegenen Gebieten der USA sowie in der kanadischen Arktis in Konzentrationen bis zu 10 ng/L gefunden^[343-345].

In Pakistan wurde Chlorpyrifos aufgrund seiner extensiven Nutzung in den wenigen vorhandenen Studien sowohl in menschlichem Blut, in Lebensmitteln, in Biota, im Boden sowie im aquatischen Bereich nachgewiesen^[151,158,330,357,362,365,386]. Für Oberflächengewässer existiert nur eine qualitative Studie aus Lahore, Punjab. Im Grundwasser der gleichen Provinz wurden Konzentrationen bis 30 ng/L nachgewiesen^[151,158]. In den Proben aus Karachi wurde Chlorpyrifos an drei Stationen detektiert. Die höchste nachgewiesene Konzentration lag dabei mit 50 ng/L im Clifton Beach-Einleiter vor (St. 15) und stammt demnach eher aus der Anwendung im Haushalt. Da Chlorpyrifos nur an der oberen Station (St. 41: 10 ng/L) des Lyari River gefunden wurde, liegt nahe, dass die Quelle in den stromaufwärts gelegenen landwirtschaftlichen Flächen außerhalb der Stadt zu finden ist. In der Gizri Bucht wurde noch eine kleine Menge an Chlorpyrifos nachgewiesen (St. 28: 3 ng/L).

In Abbildung 24 sind die Konzentrationsprofile weiterer drei Pestizide abgebildet, welche alle zur Klasse der Carbamate gehören. Carbamate werden als Insektizide und als Herbizide eingesetzt, ihr Einsatz erfolgt sowohl in der Landwirtschaft als auch im Haushalt^[165,333,338,387]. Bezüglich ihres Produktions- und Anwendungsvolumens stellen sie die drittgrößte Klasse der Pestizide dar. Sie werden sowohl in den Industrieländern als auch in der sich entwickelnden Welt in großen Mengen eingesetzt^[334,341]. In Pakistan werden sie im Besonderen im Zuckerrohranbau verwendet, aber auch in anderen Bereichen^[330,353,363]. In den zuvor zitierten pakistanischen Studien der Obst- und Gemüsemärkte in Karachi wurden Carbamate in 10-60% der Proben nachgewiesen. Gleichzeitig waren sie ursächlich für die meisten Grenzwertüberschreitungen, da sie im Vergleich mit allen anderen heutzutage gebräuchlichen Pestiziden eine besonders hohe Persistenz aufweisen^[353,365,367].

Das in den höchsten Konzentrationen nachgewiesene Carbamat in den Proben aus Karachi ist SWEP (Methyl-*N*-(3,4-dichlorphenyl)carbamate). Ein meist als Herbizid eingesetzter Wirkstoff, über den im Vergleich mit anderen Carbamaten nur sehr wenige Studien vorliegen^[387]. Obwohl es weltweit

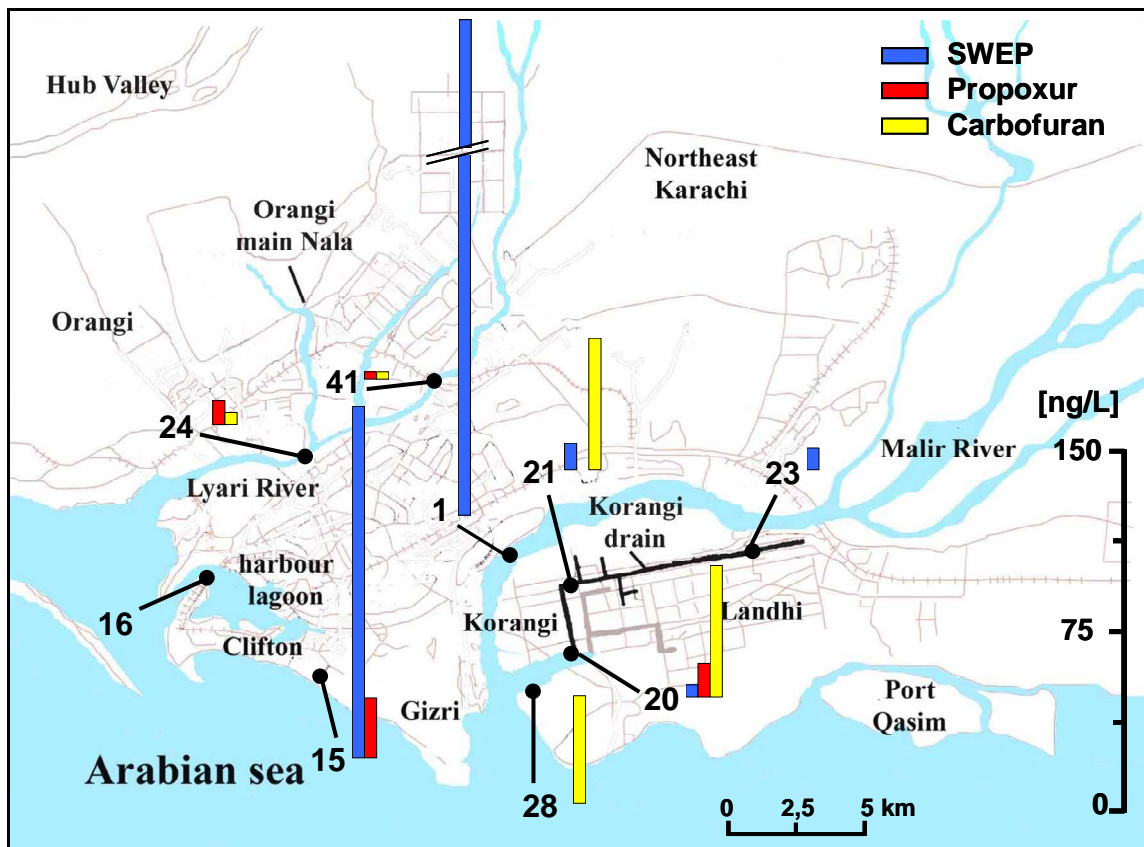


Abb. 24: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von SWEP, Propoxur und Carbofuran in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

oft eingesetzt und damit eine Relevanz in der Betrachtung von Pestizidrückständen in aquatischen Ökosystemen aufweist, liegen keine belastbaren Daten über sein Vorkommen in Wasserproben vor^[338].

In den Proben aus Karachi weist es die zweithöchste Einzelkonzentration in der Klasse der Pestizide auf. Diese wurde im Malir River detektiert (St. 1: 370 ng/L). Die Eintragsquellen liegen wahrscheinlich weiter stromaufwärts, wo in den Flusstälern viel Landwirtschaft betrieben wird. Eine weitere hohe Konzentration von SWEP wurde in der Probe aus dem Clifton Beach-Einleiter nachgewiesen (St. 15: 150 ng/L). Des Weiteren wurde SWEP im Bereich des Korangi drain gefunden, jedoch in weitaus geringeren Konzentrationen. Am Anfang des Abwasserkanals, der das Wohngebiet Landhi durchläuft, beträgt die Konzentration 9 ng/L (St. 23), diese steigt über den weiteren Verlauf leicht an (St. 21: 11 ng/L). Am Ende des Kanals beträgt die Konzentration dann nur noch 5 ng/L (St. 20).

Das zweite Carbamat-Pestizid in Abbildung 24 ist Propoxur, welches auch als Standardsubstanz in der Methodvalidierung verwendet wurde (s. Abs. 2.8.1.). Propoxur ((2-(1-Methylethoxy)phenyl)-*N*-methylcarbamate) ist ein Insektizid und in Deutschland seit 2001 verboten, es findet weltweit jedoch weiterhin große Anwendung in der Landwirtschaft^[165,166,388]. Aus diesem Grund wird es in Oberflächengewässern, im limnischen und marinen Bereich, meist im unteren ng/L-Bereich nachgewiesen^[105,165,166,388]. Propoxur wurde an vier Stationen in Karachi gefunden, in der höchsten

Konzentration tritt es im Clifton Beach Einleiter auf (St. 15: 25 ng/L). Die hier nachgewiesenen Rückstände stammen aller Wahrscheinlichkeit nach aus der Verwendung in Haushalten und Gewerben. Des Weiteren wurde Propoxur auch am Ende des Korangi drain (St. 20) in einer Konzentration von 15 ng/L gefunden. Im Lyari River wurde es an beiden Stationen (24 u. 41) nachgewiesen, wobei die Konzentration stadteinwärts von 3 auf 10 ng/L ansteigt. Ein weiterer Hinweis, welcher als Quelle die Verwendung in Haushalten und Gewerbebetrieben nahe legt.

Das dritte Pestizid, dessen Konzentrationsprofil in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi in Abbildung 24 dargestellt ist, ist Carbofuran (7-(2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran)-*N*-methylcarbamat). Carbofuran ist einer der am häufigsten verwendeten Wirkstoffe seiner Klasse. In der landesweiten US-EPA Studie über das Vorkommen von Pestiziden in Oberflächengewässern belegt es Platz drei^[334]. Carbofuran ist ein Insektizid, es ist hoch toxisch und teratogen auch für Säugetiere und den Menschen, des Weiteren wirkt es als endokriner Disruptor^[333,363,376,389,390]. Dennoch wird es weltweit in großen Mengen in der Landwirtschaft angewendet, besonders im Baumwollanbau in Ländern der sich entwickelnden Welt und dementsprechend in den aquatischen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Dabei liegen die Konzentrationen meist im einstelligen, selten bis in den zweistelligen ng/L-Bereich, der Nähe von Baumwollanbaugebieten können auch Spitzenwerte bis in den µg/L-Bereich erreicht werden^[166,372,389,390].

In Pakistan wird es hauptsächlich im Zuckerrohr- und Baumwollanbau eingesetzt und ist eines der acht am häufigsten verwendeten Pestizide^[354]. Carbofuran wurde in Pakistan besonders häufig und in großen Mengen in allen Arten von Lebensmitteln nachgewiesen. In den drei existierenden Studien zur Untersuchung von Obst und Gemüse auf den Märkten von Karachi und Hyderabad war Carbofuran der am häufigsten nachgewiesene Wirkstoff und verantwortlich für bis zu 80 % der Grenzwertüberschreitungen^[330,353,363,365]. In bisher zwei Studien konnte Carbofuran im Grundwasser der Baumwollanbaugebiete in Punjab in Konzentrationen bis zu 7 µg/L nachgewiesen werden^[158,330].

In Karachi wurde es insgesamt an fünf Probenahmestationen detektiert. Besonders hohe Konzentrationen treten im Korangi drain auf. An Station 21 wurden 55 ng/L Carbofuran nachgewiesen, diese Konzentration bleibt bis zum Ende des Kanals (St. 20) konstant. Auch hier ist ein Punkteinleiter, etwa ein Hersteller, sehr wahrscheinlich, da in dieser Gegend keine Landwirtschaft betrieben wird. Selbst beim Eintritt in die Gizri Bucht an Station 28 liegt die Konzentration noch bei 45 ng/L. Auch über den gesamten, untersuchten Verlauf des Lyari River lässt sich Carbofuran nachweisen, jedoch in erheblich geringeren Konzentrationen (St. 24: 5 ng/L; St. 41: 3 ng/L). Ähnlich wie bei Propoxur nimmt die Konzentration stadteinwärts zu. Ein weiteres Carbamat-Pestizid wurde in einer der Proben aus Karachi identifiziert (Daten nicht abgebildet). Dabei handelt es sich um Bendiocarb (2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-*N*-methylcarbamate), ein selten untersuchter Vertreter dieser Klasse, für den keinerlei Daten hinsichtlich seines Umweltvorkommens vorliegen. Es tritt nur an Station 23 in einer Konzentration von 10 ng/L auf.

Eine aktuellere Pestizidklasse, deren umweltrelevante Bedeutung immer mehr zunimmt, sind die Pyrethroide. Diese sind abgeleitet von den Pyrethrinen, in Chrysanthemen natürlich vorkommende Insektizide. Ihre stetig wachsende Bedeutung geht zurück auf ihr anfänglich festgestelltes geringes toxisches Potential. Pyrethroide sind nicht toxisch für Säugetiere, weisen eine geringe Persistenz auf und sind sehr effektiv gegen Insekten (Einsatzmenge 10g/ha)^[336,339,341,346,351,391]. Dadurch wurden sie als Ersatzstoffe für toxischere Pestizide lange Zeit favorisiert, im Besonderen von der US-EPA im Zuge der auslaufenden Zulassungen für Organophosphate in den USA^[347,351,391,392]. Inzwischen sind die Pyrethroide vom Herstellungs- und Anwendungsvolumen die viertgrößte Klasse unter den Pestiziden weltweit. Ihr Einsatzgebiet liegt in der Landwirtschaft, der Pflege öffentlicher Grünanlagen und Sportplätzen sowie im Innenbereich^[329,336,341,349,366,367,392]. Pyrethroide werden fast ausschließlich zusammen mit Synergisten (Wirkungsverstärkern) eingesetzt, welche ihren enzymatischen Abbau im Zielorganismus verhindern^[349,360].

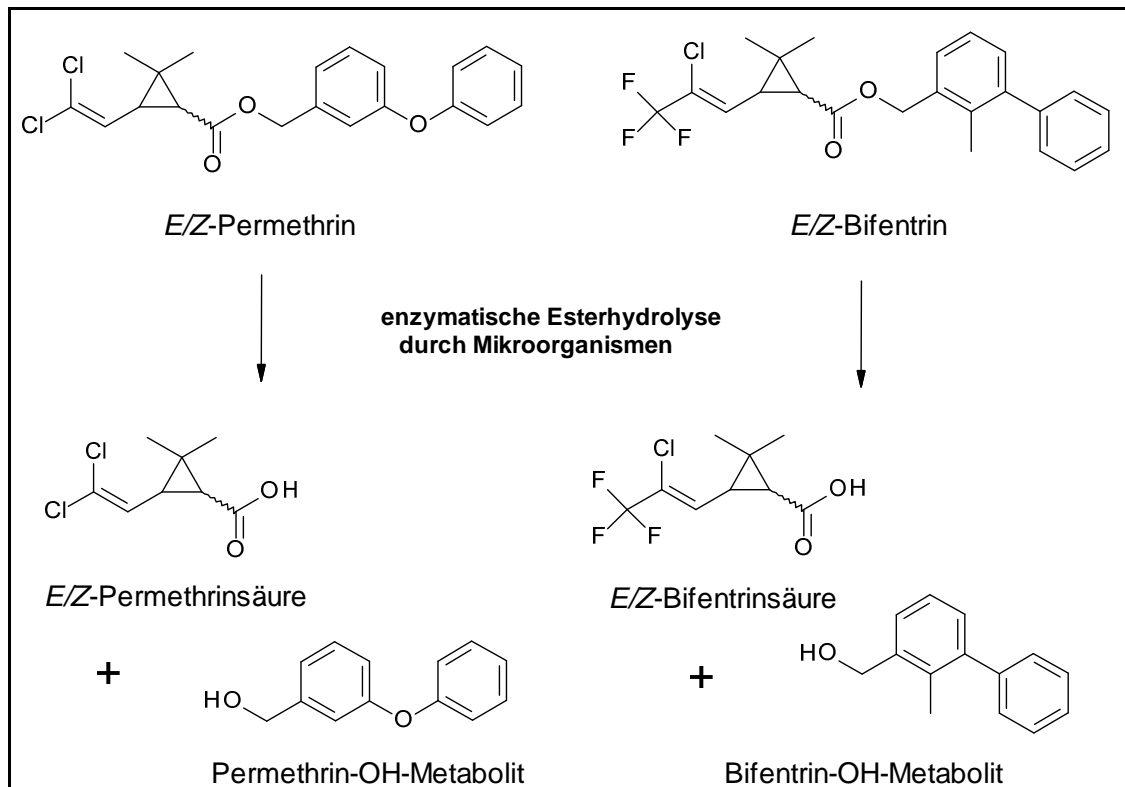


Abb. 25: Enzymatischer Abbau der Pyrethroid-Pestizide Permethrin und Bifenthrin durch Mikroorganismen im aquatischen Bereich

Die geringe Persistenz der Pyrethroide beruht auf der Instabilität ihrer Esterbindung in aquatischen Ökosystemen (s. Abb. 25)^[348,349,391]. Inzwischen gewinnen sie jedoch immer mehr an Bedeutung in der Umweltanalytik aufgrund ihres in den letzten Jahren erkannten hohen ökotoxikologischen Potentials. Sie sind hoch toxisch für Fische und fast alle aquatischen Organismen, mit LC_{50} -Werten zwischen 2 und 140 ng/L bzw. 4 bis 10 ng/g und extrem niedrigen PNEC-Werten, die etwa für Permethrin bei 1,5 ng/L liegen^[336,341,346-348,351,367,392].

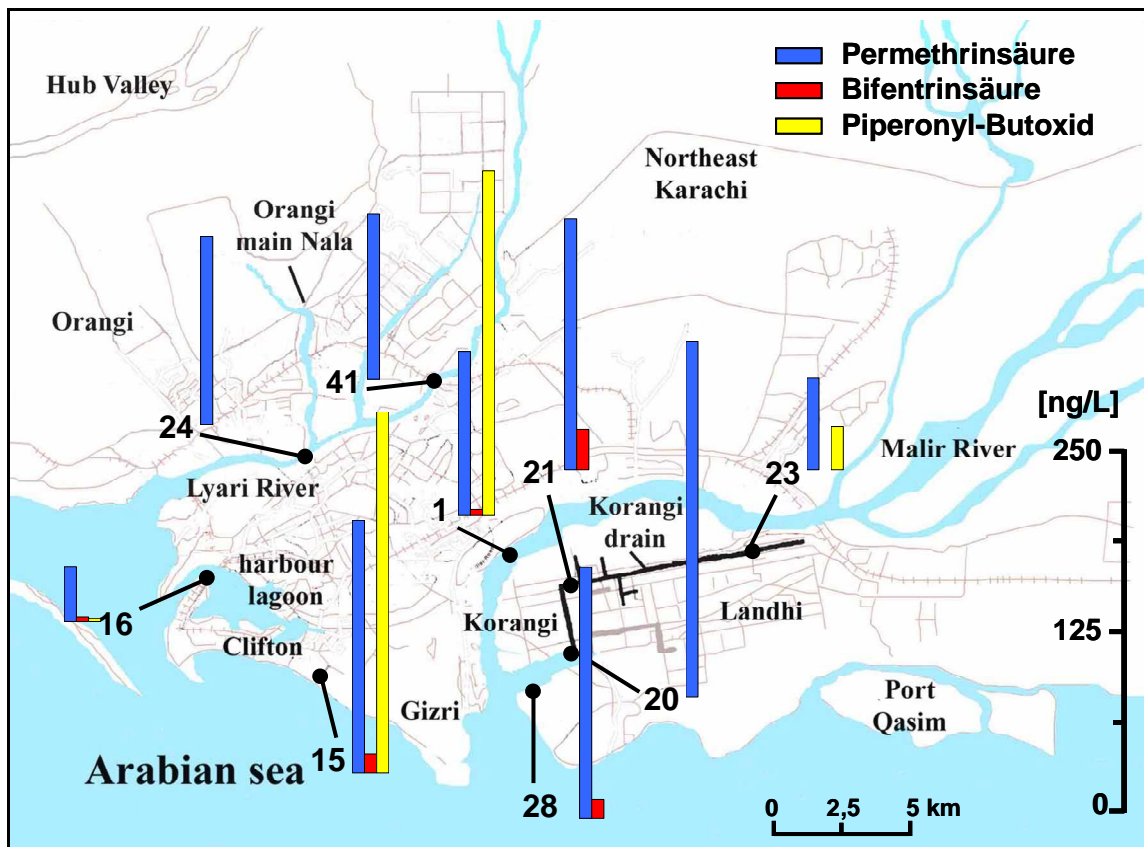


Abb. 26: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Permethrinsäure, Bifentrinsäure und Piperonyl-Butoxid in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Durch ihren massiven Einsatz aufgrund ihrer anfänglich erwarteten Unbedenklichkeit stellen sie mittlerweile eine große Gefahr für viele aquatische Ökosysteme dar, besonders in Gebieten, in denen intensive Landwirtschaft betrieben wird. In mehreren amerikanischen Studien, sowohl in Kalifornien als auch landesweit, wurden in Flüssen und Sedimenten Konzentrationen gefunden, welche um ein Vielfaches über den akut toxischen Wirkschwellen für mehrere Organismen lagen. Gleiches gilt auch für die vereinzelt in anderen Ländern durchgeführten Untersuchungen^[346,382,392]. Aufgrund dessen und ihrer kürzlich erfolgten Aufnahme in die EU-Liste der endokrinen Disruptoren wird eine Aufnahme der Pyrethroide in Routinemonitoringprogramme gefordert^[336,393].

In Pakistan werden Pyrethroide seit den 1980er Jahren in großen Mengen, besonders im Baumwollanbau, verwendet. In den 1990er Jahren wurden sie hauptsächlich als Gemisch mit Organophosphaten ausgebracht, seit der Jahrtausendwende geht ihr Einsatz aufgrund sich entwickelnder Resistenzen in den Schädlingspopulationen langsam zurück^[356-358,360-362]. In einer der zuvor zitierten Studien über Pestizidrückstände in Obst- und Gemüse auf den Märkten von Karachi belegten die Pyrethroide den zweiten Platz mit einer Häufigkeit von 35% in den untersuchten Proben^[353]. Aber auch in den anderen beiden Studien in Karachi und Hyderabad wurden häufig Rückstände verschiedener Pyrethroide in Obst und Gemüse nachgewiesen^[363,365]. Aufgrund ihrer hohen Hydrophobie und ihrer Instabilität sind die Ursprungssubstanzen in der wässrigen Phase spurenanalytisch schwer zu fassen. Ihre Metaboliten, insbesondere die Säuren (s. Abb. 25), sind mit

dem in dieser Arbeit verwendeten Methylierung eines Aliquots gut zu identifizieren. Daher sind in Abbildung 26 die Konzentrationsprofile der korrespondierenden Säuremetaboliten dargestellt.

Permethrinsäure (*E/Z*-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropansäure) ist der Säuremetabolit von Permethrin (*E/Z*-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropansäure-(3-phenoxyphenyl)methylester), welches das bekannteste und am häufigsten verwendete Pyrethroid-Pestizid ist^[329,336,341,391,394]. Über das Vorkommen des Säuremetaboliten in Umweltproben liegen keine Daten in der Literatur vor^[341]. Erste toxikologische Studien belegen jedoch die Wirksamkeit als endokriner Disruptor und legen weitere toxische Effekte der Säure nahe^[391,394]. Permethrin selbst ist aufgrund seiner häufigen Anwendung bereits in vielen Untersuchungen nachgewiesen worden. Durchschnittliche Konzentrationen in Oberflächenwasserproben liegen in den Industrieländern zwischen dem unteren einstelligen und dem mittleren dreistelligen ng/L-Bereich^[297,337,346,351,385,392]. Die besonders hohen Konzentrationen kommen in stark landwirtschaftlich genutzten Gebieten und im Oberflächenabfluss großer Ballungszentren vor^[348,385]. Für die asiatischen Länder der sich entwickelnden Welt liegen keinerlei diesbezügliche Daten vor. In Pakistan wird Permethrin in der Landwirtschaft verwendet. Es existieren einige Studien, die Permethrin in Obst, Gemüse, Weizen sowie im Blut von Landarbeitern nachweisen konnten^[359,362,363,365].

In den Proben aus Karachi konnte Permethrinsäure an allen neun Stationen nachgewiesen werden. Die gefundenen Konzentrationen sind sehr hoch und liegen oberhalb der akut toxischen Wirkschwelle für Wasserorganismen. Im Malir River (St. 1: 120 ng/L) sowie an beiden Stationen im Lyari River (St. 41: 120 ng/L; St. 24: 130 ng/L) sind die Konzentrationen etwa gleich hoch. Die höchsten Werte in dieser Untersuchung wurden jedoch im Korangi drain festgestellt. Am Anfang des Kanals liegt diese noch unter den Konzentrationen in den Flüssen (St. 23: 65 ng/L), sie steigt jedoch über den Verlauf sehr stark an und übersteigt diese Konzentrationen bereits in der Mitte des Kanals (St. 21: 180 ng/L). Am Ende des Korangi drain (St. 20) wurde die höchste Konzentration an Permethrinsäure nachgewiesen (250 ng/L). Auch im Bereich der Gizri Bucht (St. 28), wo die Abwässer des Korangi drain auf die Einträge des Malir River treffen, wurden immer noch 180 ng/L Permethrinsäure gefunden. Ein gleich hoher Wert wurde auch im Clifton Beach Einleiter (St. 15) detektiert. Im Zusammenhang mit den kontinuierlich hohen Werten des Korangi drain wird als Haupteintragsquelle die Verwendung von Permethrin im Innenbereich (privat und gewerblich) vermutet. In der Hafенlagune (St. 16) wurden trotz des großen Wasserkörpers noch 40 ng/L Permethrinsäure nachgewiesen.

Das zweite in Abbildung 26 dargestellte Konzentrationsprofil gehört zur Bifentrinsäure (*E/Z*-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropansäure), dem Säuremetaboliten des Pyrethroid-Pestizids Bifentrin (*E/Z*-3-(2-Chlor-3,3,3-trifluorprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropansäure-(2-methyl-1,1-biphenyl-3-yl)methylester). Bifentrin ist das weltweit am zweithäufigsten eingesetzte Insektizid der Pyrethroid-Klasse^[341]. Ähnlich dem Permethrin ist Bifentrin bereits häufig in Umweltproben, vor allem in Nordamerika, nachgewiesen worden. Die in

Oberflächenwasserproben festgestellten Konzentrationen liegen meist unter denen des Permethrins. Diese bewegen sich vom unteren einstelligen bis in den oberen zweistelligen ng/L Bereich^[346,348,351,382,385,392]. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Toxizität von Bifentrin je nach Organismus um ein Vielfaches höher als die von Permethrin ist^[335,367]. Die Spitzenwerte finden sich ebenfalls hauptsächlich in landwirtschaftlich genutzten Gebieten und im Oberflächenabfluss von Städten^[352,385]. Über das Vorkommen von Bifentrinsäure in Umweltproben liegen in der Literatur keine Daten vor.

In Pakistan ist Bifentrin das am vierthäufigsten eingesetzte Pestizid, besonders im Baumwollanbau, aber auch für Obst und Gemüse^[354,356,357]. In den Studien des PRI auf den Märkten von Karachi und Hyderabad wurde Bifentrin in 30% der untersuchten Obst- und Gemüseproben nachgewiesen^[353,363,365]. Weder über das Vorkommen von Bifentrin noch über das der Bifentrinsäure im Oberflächenwasser von Pakistan liegen Daten vor. Lediglich im Grundwasser von Baumwollanbaugebieten in Punjab konnte Bifentrin in Konzentrationen bis in den µg/L-Bereich nachgewiesen werden^[158]. In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde Bifentrinsäure an fünf Probenahmestationen nachgewiesen. Die Konzentrationen sind um eine Größenordnung kleiner als die von Permethrinsäure. In den Oberflächengewässern im Stadtgebiet sind sie sogar noch geringer. So wurden im Malir River (St. 1) 4 ng/L und in der Hafенlagune (St. 16) 3 ng/L gefunden. Im Korangi drain wurde die höchste Konzentration an Bifentrinsäure nachgewiesen (St. 21: 30 ng/L). Im Unterschied zur Permethrinsäure ist dies jedoch die einzige Station im Verlauf des Abwasserkanals, so dass hier ein Punkteinleiter vermutet wird. In der Gizri Bucht (St. 28) konnten noch 13 ng/L nachgewiesen werden. Genauso hoch ist die Konzentration von Bifentrinsäure im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15).

Piperonyl Butoxid (PBO; 5-[(2-(2-Butoxyethoxy)ethoxy)methyl]-6-propyl-1,3-benzodioxol) ist der am häufigsten in Verbindung mit Pyrethroid-Pestiziden eingesetzte Wirkungsverstärker (Synergist)^[337,349]. Die ökotoxikologische Relevanz besteht zum einen in der von PBO ausgelösten Hemmung der MFOs (Mixed function oxidases), welche eine tragende Rolle in der körpereigenen Entgiftung von Insekten und Wasserorganismen spielen^[337,375]. Dadurch erhöht PBO die Toxizität anderer Stoffe, da der Organismus diese nicht mehr abbauen kann^[392,393]. Zum anderen weisen Studien auf eine intrinsische Toxizität von PBO hin, so wurden in Studien an Tieren cancerogene Wirkungen nachgewiesen^[349]. In Umweltproben aus aquatischen Ökosystemen wurde PBO bisher eher selten beachtet, so dass nur vereinzelt Daten zu seinem Vorkommen vorliegen. Die nachgewiesenen Konzentrationen variieren sehr stark vom einstelligen ng/L-Bereich bis in den unteren µg/L-Bereich^[337,375,392,393].

In Pakistan wird PBO in großen Mengen in Verbindung mit Pyrethroiden eingesetzt, Daten zum Umweltvorkommen liegen jedoch nicht vor^[356]. Das in Abbildung 26 dargestellte Konzentrationsprofil von PBO in den Proben aus Karachi weist eine starke Unregelmäßigkeit auf. Es lässt sich keine direkte Korrelation zu Häufigkeit und Menge der detektierten Pyrethroide ableiten, die

Ursache hierfür bleibt unklar. Im Malir River (St. 1) und im Clifton Beach Einleiter wurden sehr große Mengen PBO nachgewiesen (240 bzw. 280 ng/L), diese stehen in etwa im erwarteten Verhältnis zu den dort gefundenen Pyrethroiden. Im Korangi drain konnte nur am Anfang (St. 23) eine relativ geringe Menge (30 ng/L) nachgewiesen werden. In der Hafenlagune liegt die Konzentration von PBO unterhalb der Quantifizierungsgrenze. In allen anderen Proben wurden keine PBO-Rückstände gefunden.

Organochlorpestizide sind die erste Generation großtechnisch erzeugter Schädlingsbekämpfungsmittel, sie sind durch ihre hohe Toxizität und Persistenz charakterisiert. Obwohl ihre Anwendung in den Industrieländern fast ausnahmslos seit den 1970er Jahren bzw. frühen 1980er Jahren verboten ist, werden sie immer noch in relevanten Konzentrationen in Umweltproben gefunden^[162,166,334,342,371,395]. Dies ist zum einen auf ihre Persistenz als solche zurückzuführen, die sie über Jahrzehnte in den Umweltkompartimenten verbleiben lässt. Zum anderen dadurch, dass sie über die Atmosphäre in alle Gebiete der Welt verteilt werden (atmospheric long-range transport)^[328,343]. So werden viele Organochlorpestizide auch heute noch in relevanten Konzentrationen in arktischen Gebieten oder in entlegenen Bergseen nachgewiesen^[328,343,344]. Dazu trägt neben der stoffintrinsic hohen Persistenz auch ihre weitere Verwendung in Ländern der sich entwickelnden Welt bei^[159,331,332,361,396]. Aufgrund dessen wurden Rückstände von Organochlorpestiziden in den Proben aus Pakistan erwartet, weshalb diese auch zur Methodvalidierung verwendet wurden (s. Abs. 2.8.1.). Diese Erwartung erwies sich als falsch, sowohl hinsichtlich der Vielfalt als auch der Quantität.

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurden nur wenige Klassiker aus der Gruppe der Organochlorpestizide gefunden. Auch die Konzentrationen waren eher gering, weshalb keine graphische Darstellung der Daten erfolgt. Eine Gruppe der bekanntesten Organochlorpestizide sind die HCHs (Hexachlorcyclohexane) insbesondere der Wirkstoff des Pestizids Lindan γ -HCH sowie das Hauptprodukt der Lindansynthese α -HCH. Obwohl seine Anwendung als Pestizid in fast allen Industrieländern seit langem verboten ist, wird es noch häufig in Umweltproben gefunden^[166,273,334,377,395]. Die Konzentrationen in der Wasserphase sinken seit dem Ende der 1980er Jahre stetig, dafür werden die HCH-Isomere immer noch in größeren Konzentrationen in den Sedimenten nachgewiesen^[334,377,397]. Einen Beitrag zum kontinuierlichen Eintrag leisten auch andere Verwendungen von Lindan. So war Lindan bis in dieses Jahrtausend das am häufigsten Anwendung findende Mittel zur Behandlung von Krätze^[287]. Von der kanadischen EPA wird γ -HCH immer noch als HPV-Chemikalie (High Production Volume Chemical) von großer ökotoxikologischer Bedeutung gelistet^[398]. In der EU gehören die HCH-Isomere auch weiterhin zu den prioritären Substanzen im Umweltmonitoring^[342].

Die durchschnittlichen Konzentrationen in Oberflächengewässern der Industrieländer sanken in den letzten Jahrzehnten vom zwei- bis dreistelligen ng/L-Bereich in den einstelligen ng/L-Bereich und darunter^[273,377,379,395,399]. Jedoch werden auch heute noch in abgelegenen Regionen wie der Arktis sowie in Einzelfällen in Flüssen landwirtschaftlich intensiv genutzter Gebiete Südeuropas sehr hohe

Konzentrationen nachgewiesen^[166,343,400]. Wie einleitend zu diesem Abschnitt beschrieben, besitzt Pakistan die weltgrößten Bestände an Altpestiziden, außerdem wird in vielen Studien der illegale Einsatz dieser Wirkstoffe beschrieben, so dass von einer Verwendung in Pakistan ausgegangen werden kann^[158,159,330,401]. In Indien ist Lindan noch legal und wird in großen Mengen eingesetzt^[396]. Zum Umweltvorkommen in Pakistan existieren vereinzelte Studien aus den letzten 20 Jahren, in denen vor allem in Sedimenten und verschiedenen Biotaprobe HCHs nachgewiesen wurden. Die Konzentrationen waren Anfang der 1990er Jahre sehr hoch, sind seitdem kontinuierlich gesunken und liegen jetzt etwa im gleichen Bereich wie in Europa^[27,156,159,209,330,332,364]. In wenigen Untersuchungen konnten auch HCH-Isomere in Oberflächengewässern und im Grundwasser nachgewiesen werden, wobei die aktuelleren Mengen in den Oberflächengewässern denen in den Industrieländern entsprechen. In den Studien aus den 1990er Jahren, aber auch in aktuellen Untersuchungen des Grundwassers in intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebieten wurden Konzentrationen bis in den µg/L-Bereich nachgewiesen^[158,159,330,401].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurden an vier Stellen HCH-Isomere nachgewiesen, dabei handelte es sich fast ausschließlich um das α -Isomer (Daten nicht abgebildet). Im Bereich des Korangi drain wurde die höchste Konzentration gemessen. In der Mitte des Kanals (St. 21) betrug die Konzentration 25 ng/L, welche im Verlauf des Kanals bis an sein Ende (St. 20) auf 6 ng/L abfiel. In der Gizri Bucht (St. 28) konnten noch 2 ng/L nachgewiesen werden. Im Malir River lag die Konzentration der HCH-Isomere noch darunter, bei etwa 1 ng/L.

Der bekannteste Umweltschadstoff ist das DDT (1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan), welches besonders nach dem 2. Weltkrieg weltweit in riesigen Mengen zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt wurde. Es ist in Deutschland seit 1971 und in allen Industrieländern seit spätestens Anfang der 1980er Jahre aufgrund seiner Toxizität und hohen Persistenz verboten. Seit 2001 ist es durch die Stockholm-Konvention weltweit nur noch zur Bekämpfung von Krankheitserregern zugelassen^[371]. Einige Länder der sich entwickelnden Welt, so auch Pakistan, besitzen diese Ausnahmegenehmigungen zum Einsatz von DDT gegen Malaria übertragende Mücken^[159,160]. Dennoch werden DDT sowie seine Abbauprodukte DDE (1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen) und DDD (1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan), deren Halbwertszeit über 20 Jahre betragen kann, noch immer weltweit in Umweltproben nachgewiesen^[162,166,334,342,377,396,397]. Die höchsten Konzentrationen werden dabei besonders in den Sedimenten und Biotaprobe aus Organismen hoher Trophiestufen gefunden, sie betragen nicht selten mehr als einige hundert µg/kg^[334,397,399,402]. DDT und seine Metaboliten sind deshalb in der EU und Nordamerika noch immer als prioritäre Umweltschadstoffe gelistet und Bestandteil der regulären Schadstoffmonitoringprogramme^[342,398].

In Oberflächengewässern sank die Konzentration in der Wasserphase in den letzten Jahrzehnten in den Industrieländern auf den einstelligen ng/L-Bereich und darunter^[273,377,395,403]. Jedoch können, bedingt durch bestimmte Mobilisierungsprozesse, auch in den Industrieländern wie Deutschland noch Konzentrationen oberhalb der Grenzwerte erreicht werden^[166,371]. Auch in

abgelegenen Gegenden wie der Arktis oder entlegenen Bergseen werden noch heute Konzentrationen bis in den unteren µg/L-Bereich nachgewiesen^[342,344]. Wie bereits erwähnt (s. Abs. 2.8.1.), besitzt Pakistan eine Ausnahmegenehmigung zum Einsatz von DDT gegen Malaria, Daten über das Anwendungsvolumen liegen jedoch nicht vor. Es existieren einige wenige Studien zum Vorkommen von DDT und seinen Metaboliten, die sich jedoch auf Lebensmittel, Biota, Sedimente und Blutproben beschränken. Die Werte sind sehr widersprüchlich und reichen von 0,1 ng/g bis 140 µg/g je nach Matrix und Zeitpunkt der Untersuchung. Auch hier scheint jedoch der abnehmende Trend im Vorkommen von DDT und seinen Metaboliten, ähnlich wie in den Industrieländern, bestätigt zu werden^[27,156,209,330,332,364].

Über das Vorkommen in Oberflächengewässern und im Grundwasser liegen nur eine Handvoll Studien für Pakistan vor. In diesen wurden ebenfalls, abhängig vom Zeitpunkt und Ort der Untersuchung, stark variierende Konzentrationen zwischen 0,2 und über 1000 ng/L DDT und seiner Metaboliten nachgewiesen^[158,159,401]. In den Proben aus Karachi konnten DDT und seine Metaboliten nur an zwei Orten in extrem geringen Konzentrationen detektiert werden (Daten nicht abgebildet). Dabei wurden ausschließlich die 4,4'-Isomere gefunden. Am Ende des Korangi drains (St. 20) wurden sowohl 4,4'-DDT als auch 4,4'-DDD und 4,4'-DDE in Konzentrationen von unter 1 ng/L nachgewiesen. Beim Eintritt des Abwassers in die Gizri Bucht wurden noch 4,4'-DDT und 4,4'-DDD in ähnlichen Konzentrationen gefunden.

Ebenfalls zu den klassischen Organochlorpestiziden gehört Endosulfan. Endosulfan ist nur in einigen Ländern der EU reguliert und ist das letzte Pestizid der Cyclodien-Klasse, welches noch weltweit in sehr großen Mengen verwendet wird^[396,404-406]. Dies geschieht nicht nur in den Ländern der sich entwickelnden Welt, sondern auch in den USA und einigen Ländern Südeuropas^[345,376,404,406]. In Pakistan wird Endosulfan besonders im Baumwoll- und Zuckerrohranbau in sehr großen Mengen angewendet, auch wenn der Verbrauch langsam abnimmt^[330,354,356-358,361]. In der ersten Studie des PRI zum Vorkommen von Pestizidrückständen in Obst und Gemüse auf den Märkten von Karachi ist Endosulfan das mit Abstand am häufigsten gefundene Organochlorpestizid, es konnte in ca. 10% der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Dabei lagen die Konzentrationen bei etwa der Hälfte dieser Proben über dem FAO/WHO Grenzwert^[353]. Auch in den folgenden Untersuchungen auf den Märkten von Karachi und Hyderabad konnte Endosulfan im Obst und Gemüse nachgewiesen werden^[363,365]. Dies ist jedoch kein 3. Welt-Phänomen, auch in aktuellen Untersuchungen in der EU, z.B. in Spanien, wird in gleichem Umfang Endosulfan in Obst und Gemüse gefunden^[404]. Erst kürzlich wurde die Aufnahme von Endosulfan in die Stockholm-Konvention beschlossen, so dass die Verwendung in naher Zukunft zurückgehen wird^[408]. In Oberflächengewässern wird Endosulfan seltener untersucht und nachgewiesen, typische Konzentrationen reichen dabei bis in den unteren zweistelligen ng/L-Bereich^[166,376-378,395].

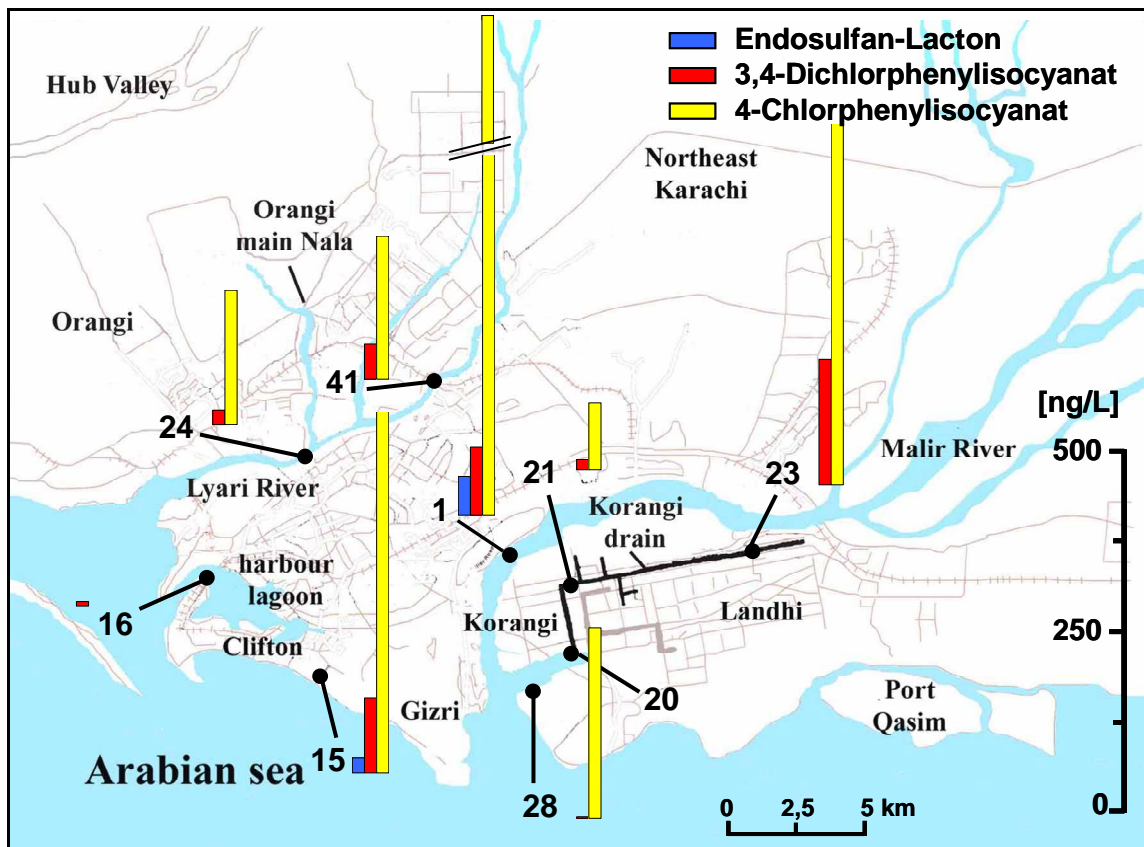


Abb. 27: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Endosulfan-Lacton, 2,6-Dichlor- und 4-Chlorphenylisocyanat in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Bezüglich des Umweltvorkommens von Endosulfan in Pakistan liegen wenige Studien vor, in denen Endosulfan vereinzelt und in geringen Mengen in Sedimenten, im Boden, in Biota und dem Blut von Landarbeitern gefunden wurde^[27,157,209,330,332,386]. Es existieren auch in diesem Fall nur sehr wenige Untersuchungen von Oberflächengewässern und Grundwasser, von denen alle bis auf eine aus den 1990er Jahren stammen. Während in den älteren Untersuchungen Konzentrationen zwischen 200 und 700 ng/L nachgewiesen wurden, liegen die Ergebnisse der neueren Studie zwischen 1 und 16 ng/L^[158,330,401].

Endosulfan wird in der aquatischen Umwelt relativ schnell und umfassend abgebaut, der Hauptmetabolit ist dabei in den meisten Studien das Endosulfan-Sulfat, welches toxischer ist als die Ursprungsverbindung. In anderen umfangreicheren Studien über den Abbau von Endosulfan wird ein weiterer Metabolit von Endosulfan beschrieben. Das Endosulfan-Diol, welches schnell in das stabilere Abbauprodukt Endosulfan-Lacton umgewandelt wird. Welcher Abbauweg vorherrscht, hängt stark von den Umgebungsbedingungen ab. So favorisieren alkalische Bedingungen und höhere Temperaturen den hydrolytischen Weg zum Diol bzw. dem Lacton^[404-406,409]. Aber auch die Art der vorhandenen Mikroorganismen hat einen bestimmenden Einfluss, welcher Metabolit hauptsächlich gebildet wird^[376,405,409]. In den meisten Untersuchungen aus den Industrieländern gehören nur Endosulfan und Endosulfan-Sulfat zu den Target-Analyten, so dass zum Vorkommen von Endosulfan-

Lacton nur eine Studie gefunden wurde. In dieser portugiesischen Untersuchung tritt exakt das gleiche Phänomen auf wie in dieser Arbeit, nämlich das alleinige Vorkommen von Endosulfan-Lacton^[378].

Das Konzentrationsprofil des Endosulfan-Lactons in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi ist in Abbildung 27 dargestellt. Das Vorkommen ist auf 2 Punkte beschränkt, hier liegen jedoch sehr hohe Konzentrationen vor. Im Malir River (St. 1) wurden 50 ng/L Endosulfan-Lacton nachgewiesen, da stromaufwärts außerhalb des Stadtgebietes in den Flusstälern intensive Landwirtschaft betrieben wird, erfolgt der Eintrag wahrscheinlich dort durch diffuse Quellen. Etwas rätselhafter bezüglich seines Ursprungs ist das Vorkommen von Endosulfan-Lacton im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15), welches aus dem Innenstadtbereich stammt. Hier wurden immerhin 20 ng/L nachgewiesen.

Die anderen beiden Konzentrationsprofile in Abbildung 27 gehören zu zwei Abbauprodukten von Phenylharnstoffpestiziden, 3,4-DCPI (3,4-Dichlorphenylisocyanat) und 4-CPI (4-Chlorphenylisocyanat). Da die Phenylharnstoffpestizide thermisch instabil sind, entstehen die entsprechenden chlorierten Phenylisocyanate im heißen GC-Inlet^[378,410,411]. Dies ist ein bekanntes Phänomen und die Chlorphenylisocyanate werden in der Spurenanalytik zum qualitativen und quantitativen Nachweis der entsprechenden Phenylharnstoffpestizide verwendet, da ab einer Temperatur von 220° C eine quantitative Umwandlung erfolgt^[410]. Des Weiteren können die Chlorphenylisocyanate in der Umwelt durch photochemischen Abbau entstehen. Bei mikrobiellem Abbau der Phenylharnstoffpestizide entstehen die entsprechenden Aniline und Harnstoffderivate^[411].

3,4-DCPI ist das Abbauprodukt der Pestizide Diuron und Linuron, diese können in der Analytik mittels GC-MS nicht auseinandergelassen werden^[378,410,411]. Diuron und Linuron sind weltweit in großen Mengen angewendete Herbizide, die besonders häufig Verwendung in Fassaden- und Schiffsanstrichen finden^[165,329,338,410-412]. Diuron ist gemäß der US-EPA und der EU-WRRL ein prioritärer Umweltschadstoff^[341,412]. Des Weiteren ist Diuron auf der Schwarzen Liste einiger NGOs aufgrund seiner hohen akuten Toxizität für Wasserorganismen sowie seines reproduktionstoxischen und mutagenen Potentials^[335,376,412]. Aus diesen Gründen ist Diuron bereits seit 2008 in Frankreich verboten^[412]. Auch Linuron ist in der EU ein prioritärer Schadstoff, hauptsächlich wegen seines hohen reproduktionstoxischen Potentials, sowie aufgrund seiner Eigenschaft als endokriner Disruptor^[335,376,412]. In Umweltproben wurden beide Pestizide bereits in allen Matrices nachgewiesen. Durch das immer noch hohe Anwendungsvolumen sind sie aktuelle Bestandteile der Routinemonitorings^[338,371,411,412]. Für Diuron und Linuron liegen die durchschnittlichen Konzentrationen in den Oberflächengewässern der Industrieländer zwischen dem einstelligen und mittleren zweistelligen ng/L-Bereich^[161,166,273,328,368,378,381]. In einigen intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebieten sowie Marinas und anderen vom Schiffsverkehr stark beeinflussten Gewässern können aber auch Spitzenwerte auftreten, die die Durchschnittskonzentrationen um ein Vielfaches übersteigen^[166,371,381,400].

Für Pakistan lässt nur eine Studie zum Vorkommen von Pestiziden im menschlichen Blut auf die dortige Verwendung von Linuron schliessen^[357]. 3,4-DCPI konnten in fast allen Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi in kleinen bis sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen werden (s. Abb. 27). Im Malir River (St. 1) lag die Konzentration relativ hoch mit 100 ng/L. Im Lyari River wurden an beiden Stationen 3,4-DCPI gefunden, wobei die Konzentration flussabwärts von Station 41 auf Station 24 von 50 ng/L auf 25 ng/L sank. Diese Werte sprechen eindeutig für einen Eintrag außerhalb der Stadt, wo bekannterweise an den Flüssen Landwirtschaft betrieben wird. Eine weitere hohe Konzentration von 3,4-DCPI wurde im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15: 100 ng/L) nachgewiesen. Möglich wäre hier als Quelle die Verwendung auf öffentlichen Grünflächen der Innenstadt. Die höchste Einzelkonzentration an 3,4-DCPI wurde mit 180 ng/L am Anfang des Korangi drain gemessen (St. 23). Diese nimmt über den weiteren Verlauf des Abwasserkanals rapide ab und liegt in der Mitte (St. 21) nur noch bei 15 ng/L. Am Ende des Korangi drain (St. 20) wurde kein 3,4-DCPI gefunden, beim Eintritt in die Gizri Bucht (St. 28) lag die Konzentration wieder bei 2 ng/L. Des Weiteren konnte eine kleine Menge in der Hafenlagune nachgewiesen werden (St. 16: 6 ng/L).

4-CPI ist das Abbauprodukt des Phenylharnstoffpestizids Monolinuron (Monuron), welches ebenso wie die beiden zuvor beschriebenen zu den aktuell am meisten verwendeten Wirkstoffen dieser Klasse gehört^[165,338,371,410,411]. Monolinuron ist aufgrund seiner toxischen und endokrin wirksamen Eigenschaften sowohl in der EU als auch in den USA ein prioritärer Umweltschadstoff^[165,342,376,411]. Wegen des historischen und aktuell hohen Anwendungsvolumens wurde Monolinuron bereits in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen und besitzt ebenfalls Aktualität in der Diskussion um das ökotoxikologische Potential von Pestizidrückständen in der aquatischen Umwelt^[338,411]. Die durchschnittlichen Konzentrationen von Monolinuron in Oberflächengewässern entsprechen denen der beiden zuvor vorgestellten Phenylharnstoffpestiziden Diuron und Linuron^[166,371].

Auch im Fall von Monuron lässt sich nur mittelbar über die genannten Blutuntersuchungen auf eine aktuelle Verwendung in Pakistan schliessen^[357]. In den Proben aus Karachi wurde 4-CPI an sieben der neun Probenahmestationen in extrem hohen Konzentrationen gefunden (s. Abb. 27). Die mit Abstand höchste Einzelkonzentration wurde mit 760 ng/L im Malir River gemessen. Ebenfalls sehr hoch sind die 4-CPI Rückstände, welche im innerstädtischen Abwasser des Clifton Beach Einleiters gefunden wurden (St. 15: 500 ng/L). Diese extremen Belastungen werden ebenfalls durch den verwendeten Biotest gut erfasst wie die im Anhang dargestellten Effekte der betreffenden Probenfraktionen zeigen. Im Korangi drain zeigt sich der gleiche Verlauf wie bei 3,4-DCPI. Am Anfang (St. 23) wurde eine extrem hohe Konzentration von 570 ng/L gemessen, diese fällt im Verlauf des Kanals stark ab (St. 21: 90 ng/L). Am Ende des Korangi drain konnte ebenfalls kein 4-CPI mehr nachgewiesen werden. In der Gizri Bucht (St. 28) hingegen wurde wieder eine sehr hohe Konzentration von 270 ng/L detektiert. Diese stammt jedoch wahrscheinlich aus der Vermischung mit den massiven Einträgen des Malir River. Im Lyari River wurden ebenfalls sehr hohe Konzentrationen an 4-CPI gemessen (St. 41: 200 ng/L; St. 24: 190 ng/L). Diese blieben im Gegensatz zu denen des 3,4-

DCPI jedoch konstant über den Verlauf des Flusses in der Stadt. Dies spricht für weitere diffuse Einträge aus dem Stadtgebiet.

3.3.2. Pestizide im Trinkwasser von Karachi

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zehn verschiedene Trinkwasserentnahmestellen untersucht, diese repräsentieren alle unterschiedlichen Arten der Trinkwasserversorgung im Großraum Karachi. In Abbildung 28 sind die Konzentrationsprofile der vier Pestizide dargestellt, welche in nennenswertem Umfang an mehreren Probenahmestellen nachgewiesen werden konnten. Das erste Profil gehört zu 3,4-DCPI, einem Abbauprodukt der Phenylharnstoffpestizide Diuron und Linuron (s. Abs. 3.3.1.). Daten zum Vorkommen von 3,4-DCPI im Trinkwasser liegen in der Literatur nicht vor. Es existiert lediglich eine Studie aus Australien, in der Diuron selbst in Konzentrationen zwischen 10 und 800 ng/L nachgewiesen wurde^[413]. In Karachi wurde 3,4-DCPI nur an zwei verschiedenen Orten in sehr kleinen Konzentrationen gefunden. Die höchste Konzentration wurde mit 4 ng/L im Slum gegenüber der Universität von Karachi (St. 40) nachgewiesen. Hier wird das Trinkwasser von einem kleinen Händler gekauft und in einem offenen Betonbecken zwischengelagert. Eine weitere sehr kleine Konzentration konnte im unterirdischen Speicher der Universität (St. 17: 1 ng/L) nachgewiesen werden. Dieses Wasser wird weiter aufbereitet und an den Entnahmestellen (St. 18 u. 19) wurde kein 3,4-DCPI mehr gefunden.

Endosulfan-Lacton hingegen wurde in fast allen Trinkwasserproben gefunden (s. Abb. 28). Dieser Metabolit des Organochlorpestizids Endosulfan (s. Abs. 3.3.1.) lag an den meisten Stationen in relativ kleinen Konzentrationen vor. So wurden in Korangi am Wasserhahn einer Textilfabrik 3 ng/L (St. 2) Endosulfan-Lacton gefunden. An Station 3 einer Versorgungsstation für private Wasserhändler, welche das Trinkwasser aus unterirdischen Flussläufen oder dem Grundwasser entnehmen und per LKW in die armen Randgebiete der Stadt verkaufen, lag die Konzentration im gleichen Bereich (2 ng/L). Etwas höher waren die gemessenen Mengen an Endosulfan-Lacton im Stadtteil Orangi. In einem so genannten Awami Tank (St. 13), einem der Gemeinschaft gehörenden, oben teilweise offenen Betontank, der von Tankwagen beschickt wird, wurden 8 ng/L nachgewiesen. Mit 10 ng/L war die Konzentration von Endosulfan-Lacton in der etwas größeren Version eines Awami Tanks (St. 14), einem Öltank großen Speicher, der über ein Leitungssystem das Wasser in die Häuser verteilt, etwas höher.

Im unterirdischen Trinkwasserspeicher der Universität (St. 17) konnten 10 ng/L Endosulfan-Lacton nachgewiesen werden. An der Entnahmestelle im Laborgebäude wurden im aufbereiteten Wasser, welches direkt aus dem Hahn kommt (St. 19) noch 2 ng/L gefunden. An der anderen als Trinkwasser gekennzeichneten Entnahmestelle, der noch ein Filterkartuschensystem vorgeschaltet ist (St. 18), konnte kein Endosulfan-Lacton nachgewiesen werden. Bei dem privaten Wasserverkäufer im

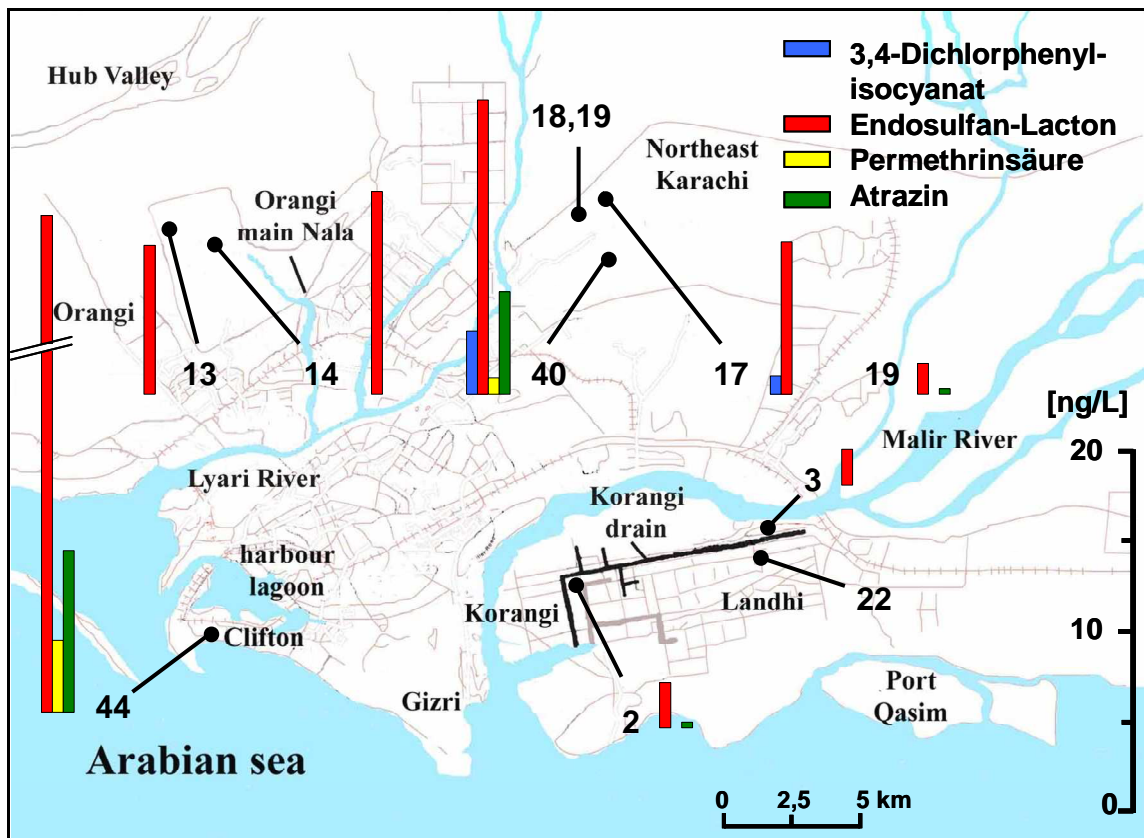


Abb. 28: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 3,4-Dichlorphenylisocyanat, Endosulfan-Lacton, Permethrinsäure und Atrazin in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Slum gegenüber der Universität (St. 40) wurden über 16 ng/L Endosulfan-Lacton im Trinkwasser gemessen. Die mit Abstand höchste Konzentration fand sich jedoch im Gebäude des Ozeanographischen Instituts, im wohlhabenden Stadtteil Clifton. Hier wurden in einer aus dem Wasserhahn entnommenen Probe (St. 44) 50 ng/L Endosulfan-Lacton nachgewiesen.

Zum Vorkommen von Endosulfan-Lacton im Trinkwasser liegen in der Literatur keine Daten vor. Die Ursprungssubstanz Endosulfan hingegen wurde auch in Pakistan bereits im Trink- und Grundwasser nachgewiesen. In einer Untersuchung von 37 Grundwasserbrunnen in der Provinz Punjab waren insgesamt sechs Proben aus einem Baumwollanbaugebiet in Konzentrationen zwischen 1,7 und 2,9 µg/L belastet^[354]. In einer weiteren Studie aus dem Jahr 1992, in der eine umfangreiche Untersuchung des Trinkwassers aus Karachi erfolgte, wurde Endosulfan in 12% der Proben in Konzentrationen zwischen 16 und 260 ng/L nachgewiesen^[157]. Diese Ergebnisse konnten in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden.

Permethrinsäure, der Metabolit des Pyrethroid-Pestizids Permethrin (s. Abs. 3.3.1.), wurde in zwei Trinkwasserproben aus Karachi gefunden (s. Abb 28). Die nachgewiesenen Konzentrationen lagen im Slum des Univiertels (St. 40) bei etwa 1 ng/L und in Clifton, im Ozeanographischen Institut bei 4 ng/L. Weder von Permethrin noch von Permethrinsäure liegen Daten zum Vorkommen in Trinkwasserproben in der Literatur vor.

Das letzte in Abbildung 28 dargestellte Konzentrationsprofil gehört zu Atrazin, dem wohl bekanntesten Triazin-Herbizid. Obwohl es in Deutschland seit Anfang der 1990er Jahre verboten ist, gehört es aufgrund seiner Persistenz zu den Umweltschadstoffen, die am häufigsten den Grenzwert von 100 ng/L für Pestizide im Trinkwasser überschreiten^[353]. Auch in allen anderen Industrieländern wird Atrazin noch häufig im Trink- und Grundwasser nachgewiesen, dabei liegen die Konzentrationen zwischen dem ein- und dreistelligen ng/L-Bereich^[162,371]. In den USA, in denen noch große Mengen Atrazin angewendet werden, treten immer wieder Trinkwasserkonzentrationen im µg/L-Bereich auf^[414].

In den Trinkwasserproben aus Karachi wurde Atrazin an vier Stellen in relativ kleinen Konzentrationen gefunden. An Station 2, dem Wasserhahn in der Textilfabrik im Gewerbegebiet von Korangi sowie an Station 19, dem Wasserhahn im Laborgebäude der Universität, wurde Atrazin knapp oberhalb der Nachweisgrenze von 0,3 ng/L detektiert. Etwas höhere Konzentrationen treten im Slum gegenüber der Universität bei einem privaten Wasserverkäufer (St. 40: 6 ng/L) und in der Probe aus dem Wasserhahn im Ozeanographischen Institut im Stadtteil Clifton auf (St. 44: 10 ng/L). Letztere Probenahmestelle nimmt eine Sonderstellung im Bezug auf die Belastung mit Pestizidrückständen ein. Nur an dieser Probenahmestation konnten weitere Pestizide im Trinkwasser nachgewiesen werden (Daten nicht abgebildet). Zu diesen zählen Vertreter der unterschiedlichsten Klassen, welche bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurden. Das Organophosphat SWEP sowie die Phenoxy-carbonsäure 2,4-D wurden beide in einer Konzentration von 2 ng/L nachgewiesen. Zur letzteren Pestizidklasse gehört auch MCPA, welches wie auch der Pyrethroid-Metabolit Bifentrinsäure in Konzentrationen knapp unter 1 ng/L im Trinkwasser des Ozeanographischen Instituts gefunden wurde. Unklar bleibt, warum gerade in diesem, in der Innenstadt gelegenen, wohlhabenden Stadtteil eine derartige Häufung von Pestizidrückständen festgestellt werden konnte. Im internationalen Vergleich liegen die im Trinkwasser von Karachi nachgewiesenen Pestizid-Rückstände im unteren Bereich.

3.3.3. Pestizide in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi

Die Untersuchungen der Oberflächengewässer und der von ihnen gespeisten Kanalsysteme, welche Karachi mit Trinkwasser versorgen, ergaben hinsichtlich der gefundenen Pestizidrückstände das gleiche Bild, das schon in Abschnitt 3.2.3. bezüglich des Vorkommens von PPCP erhalten wurde. Sowohl die Anzahl der verschiedenen Pestizide bzw. ihrer Abbauprodukte als auch die gemessenen Konzentrationen liegen um Größenordnungen unter denen im Stadtgebiet. Auch im internationalen Vergleich liegt die Kontamination der Flusssysteme des Hub und des Indus sowie der künstlich angelegten Kanäle und der Speicherseen sehr niedrig. So wurde nur ein Pestizid-Metabolit, das Endosulfan-Lacton, in vergleichsweise hohen Konzentrationen in einem der Seen nachgewiesen.

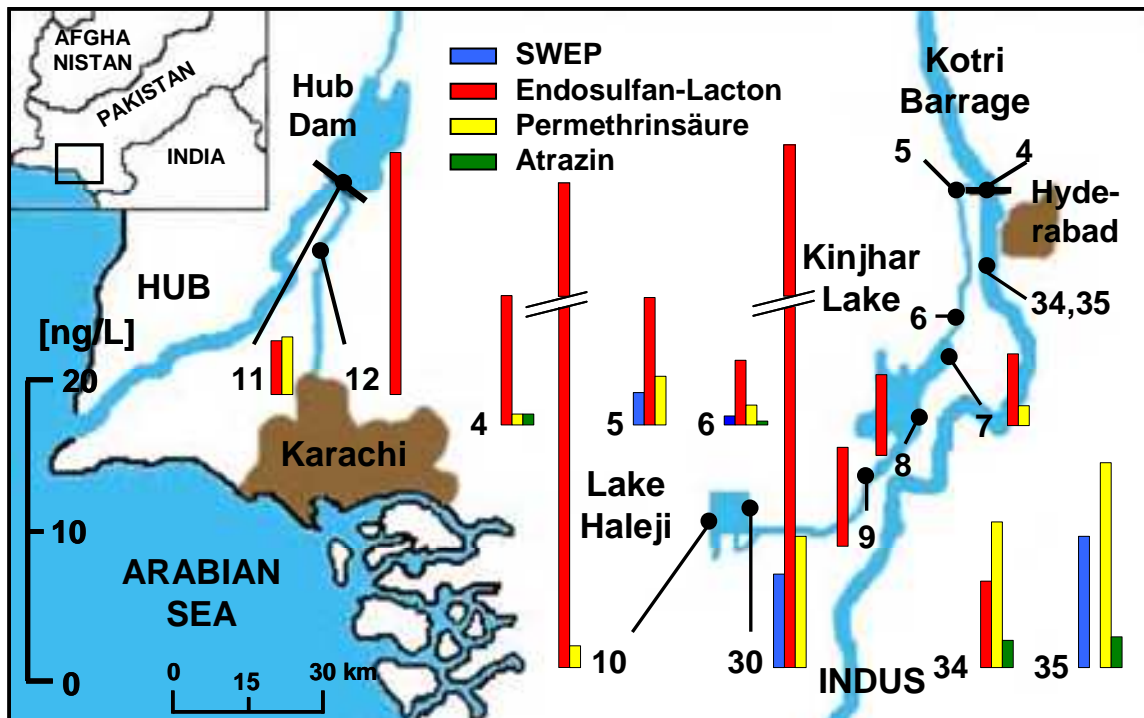


Abb. 29: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von SWEP, Endosulfan-Lacton, Permethrinsäure und Atrazin in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

In Abbildung 29 sind die Konzentrationsprofile der vier Pestizide bzw. ihrer Abbauprodukte dargestellt, die an mehreren Probenahmestellen in nennenswerten Mengen gefunden wurden. Das erste Konzentrationsprofil gehört zu dem Organophosphat-Pestizid SWEP (s. Abs. 3.3.1.), dessen Vorkommen an vier Orten in dieser Untersuchung festgestellt wurde. Die höchste Konzentration mit über 7 ng/L wurde in der Flussmitte des Indus unterhalb der Kotri Barrage (St. 35) gemessen. Oberhalb des Staudamms kamen keine SWEP-Rückstände im Indus vor. Im Kalri Baghar Kanal, welcher die Speicherseen mit Induswasser speist und in dessen Einzugsgebiet Landwirtschaft betrieben wird, konnten geringe Mengen an SWEP gemessen werden. Die Konzentration beträgt am Anfang, direkt an der Abzweigung vom Indus (St. 5), etwa 2 ng/L, fällt aber bis zur Mitte des Kanals an Station 6 unter die Quantifizierungsgrenze von 0,5 ng/L. Über den gesamten weiteren Verlauf des Kanalsystems wurden keine SWEP-Rückstände mehr nachgewiesen. Erst am Ende des Systems im Lake Haleji betrug die Konzentration wieder 5 ng/L (St. 30). Da SWEP nur am Ostufer des Sees gefunden wurde, ist auch ein diffuser Eintrag oder eine Punktquelle in unmittelbarer Nähe des Sees als Ursprung möglich.

Das zweite in Abbildung 29 dargestellte Konzentrationsprofil zeigt die Verteilung und das Vorkommen von Endosulfan-Lacton in den untersuchten Oberflächengewässern. Wie zuvor erwähnt ist dieser Metabolit des Organochlorpestizids Endosulfan der einzige Pestizid-Rückstand, der an fast allen Orten und in teilweise sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen werden konnte. Schwerpunkt ist auch hier der Lake Haleji, an dessen Ufern die mit Abstand höchsten Konzentrationen gemessen wurden. So liegt die gefundene Menge an Endosulfan-Lacton am Ostufer (St. 30) bei 120 ng/L und am Westufer (St. 10) bei 80 ng/L. Zwei pakistanische Studien zeigen das Vorkommen der Muttersubstanz

Endosulfan in Sedimenten und Biota des Lake Haleji in Konzentrationen zwischen 0,5 und 100 ng/g^[155,209]. Endosulfan konnte in der vorliegenden Arbeit in der Wasserphase nicht nachgewiesen werden, es könnte sich jedoch um die Quelle des hier nachgewiesenen Endosulfan-Lactons handeln. Endosulfan-Lacton konnte auch über die gesamte Länge des vom Indus gespeisten Kalri Baghar Kanalsystems nachgewiesen werden. Die Konzentrationen liegen dabei jedoch ein bis zwei Größenordnungen unter denen im Lake Haleji. Oberhalb des Staudamms Kotri Barrage lag die Konzentration im Indus selbst (St. 4) bei knapp über 7 ng/L. Diese bleibt konstant bis in den Kalri Baghar Kanal hinein (St. 5), fällt dann im weiteren Verlauf aber kontinuierlich ab. Kurz vor Eintritt des Kanals in den Kinjhar Lake (St. 6) liegt sie noch bei 4 ng/L und bleibt trotz des größeren Wasserkörpers des Sees über seinen Verlauf in etwa konstant (St. 7: 4 ng/L; St. 8: 5 ng/L). Im Cheliabunb Kanal (St. 9), der den Kinjhar Lake mit dem Lake Haleji verbindet, steigt die Konzentration von Endosulfan-Lacton leicht an und liegt bei 6 ng/L. Aufgrund der sehr hohen Konzentrationen, die schließlich im Lake Haleji nachgewiesen wurden, liegt die Vermutung nahe, dass die Einträge des Kanalsystems nicht die Hauptquelle dieser Kontamination darstellen. Vielmehr bestätigt dies den Eindruck, dass die Quelle in unmittelbarer Umgebung des Lake Haleji liegen muss. Unterhalb des Staudamms auf Höhe der Stadt Kotri (St. 34) liegt die Konzentration von Endosulfan-Lacton mit 5 ng/L in etwa im gleichen Bereich wie flussaufwärts an Station 4. Endosulfan-Lacton ist einer der wenigen Schadstoffe, welche auch im Fluss- und Kanalsystem des im Westen der Stadt gelegenen Hub River nachgewiesen werden konnte. Im Stausee selbst (St. 11: 3 ng/L) liegt die Konzentration im Vergleich mit dem Indus niedriger. Im Verlauf des Hub-Kanalsystems, über das der Westen der Stadt mit Trinkwasser versorgt wird, steigt diese jedoch signifikant an (St. 12: 15 ng/L).

Die einzigen beiden anderen Pestizide, die im Hub-System vorkommen, sind die Pyrethroid-Metaboliten Permethrin- und Bifenthrinsäure. Bifenthrinsäure konnte außerhalb des Stadtgebietes nur im Hub-Kanal (St. 12) sowie am Ostufer des Lake Haleji (St. 10) in Konzentrationen von etwa 1 ng/L nachgewiesen werden (Daten nicht abgebildet). Permethrinsäure, deren Konzentrationsprofil in Abbildung 29 dargestellt ist, kommt in mehreren Proben vor. Die gefundenen Konzentrationen sind dem Trend der Untersuchung entsprechend im internationalen Vergleich sehr niedrig. Die höchsten Konzentrationen von Permethrinsäure konnten im Indus unterhalb des Staudamms sowohl am Ufer (St. 34) als auch in der Flussmitte (St. 35) nachgewiesen werden und betragen 8 bzw. 11 ng/L. In der direkt oberhalb des Staudamms genommenen Probe (St. 4) wurde etwa 1 ng/L Permethrinsäure gefunden. Beim Eintritt in den Kalri Baghar Kanal an Station 5 stieg die Konzentration auf 3 ng/L, fällt aber im weiteren Verlauf (St. 6: 1 ng/L) wieder ab. Bis zur Mündung des Kanals in den Kinjhar Lake (St. 7) bleibt die nachgewiesene Menge an Permethrinsäure konstant und fällt schließlich im Wasserkörper des Sees unter die Nachweisgrenze. Im Lake Haleji wurden sowohl am Westufer (St. 10: 1 ng/L) als auch am Ostufer (St. 30: 7 ng/L) Permethrinsäure-Rückstände detektiert.

Das Triazin-Herbizid Atrazin, dessen Konzentrationsprofil ebenfalls in Abbildung 29 dargestellt ist, wurde fast ausschließlich im Indus nachgewiesen. Oberhalb des Staudamms Kotri

Barrage (St. 4) liegt seine Konzentration knapp unter 1 ng/L. Im direkt an dieser Stelle abzweigenden Kalri Baghar Kanal konnte Atrazin nur in der Probe vom Anfang (St. 5) knapp unterhalb der Nachweisgrenze und kurz vor der Mündung in den Kinjhar Lake (St. 6) etwas oberhalb der Nachweisgrenze von 0,2 ng/L nachgewiesen werden. Im Indus unterhalb des Staudamms (St. 34 u. 35) liegen die Konzentrationen höher, bei 2 ng/L. Nur an diesen beiden Probenahmestellen in Höhe der Stadt Kotri wurde ein weiteres Triazin-Herbizid, Ametryn, in einer Konzentration von 1 ng/L gefunden (Daten nicht abgebildet). Bis auf das einmalige Vorkommen von MCPA an Station 6 im Kalri Baghar Kanal in einer Konzentration von etwa 1 ng/L (Daten nicht abgebildet), wurden keinerlei weitere Pestizidrückstände in den Oberflächengewässern außerhalb der Stadt nachgewiesen. Im Vergleich mit den Proben aus dem Stadtgebiet ist die Kontaminationssituation in diesen Gewässern vernachlässigbar klein. Dieses Bild entspricht zwar dem bereits im Fall der PPCP festgestellten Trend, lässt sich jedoch nicht ebenso eindeutig begründen. Da im Gegensatz zum Stadtgebiet in den Gegenden um den Indus und des Kanalsystems, welches die beiden Speicherseen speist, Landwirtschaft betrieben wird, wurden hier höhere Konzentrationen erwartet.

3.4. Industriechemikalien

In unserem heutigen Leben sind Chemikalien industriellen Ursprungs nicht mehr wegzudenken, sie begegnen uns unmittelbar in einer Vielzahl von alltäglichen Produkten und mittelbar durch deren Herstellungsprozesse. Die Anzahl der in unzähligen industriellen Prozessen verwendeten Chemikalien liegt bei über hunderttausend verschiedenen Verbindungen, deren weltweites Anwendungsvolumen viele Millionen Tonnen pro Jahr beträgt^[260,371,375,415,416]. Allein einen Überblick über diese Vielfalt zu geben, würde jeglichen Rahmen sprengen. Die einzelnen Verwendungen und andere Informationen bezüglich der in den Proben aus Karachi und Umgebung nachgewiesenen Industriechemikalien werden daher in den nachfolgenden Abschnitten am direkten Beispiel gegeben.

Die Eintragspfade industrieller Chemikalien in die aquatische Umwelt sind ähnlich vielfältig wie ihre Anwendungen. Sie können aus industriellen Produktions- und Prozessabwässern, kommunalen Abwässern sowie legaler oder illegaler Entsorgung in Abwasserkanäle und Oberflächengewässer stammen. Des Weiteren werden auch durch den Oberflächenabfluss versiegelter Flächen und die Deposition von Verbrennungsrückständen aus der Luft Substanzen in die Umwelt eingetragen. Auch die Benutzung von Produkten des täglichen Gebrauchs oder die Verwendung von Maschinen und Fahrzeugen können mögliche Eintragsquellen darstellen^[375,403,416]. Besonders im Stadtgebiet von Karachi, dem wirtschaftlichen Zentrum Pakistans, sind alle diese Quellen vorhanden. Es existieren Industrie- und Gewerbebetriebe fast aller denkbaren Branchen, welche bereits in Abschnitt 3.1. vorgestellt wurden. Aber auch durch das tägliche Leben und den Transport von Millionen Menschen in einem Ballungszentrum wie Karachi, in dem eine Abwasser- und Abfallbehandlung fast völlig fehlt, wird eine hohe Kontamination der Umwelt erwartet. Leider sind keinerlei belastbare Zahlen über den Stoffumsatz und –konsum aus Pakistan erhältlich. Eine Regulierung oder Überwachung von Umweltschadstoffen industriellen Ursprungs existiert in Pakistan nicht. Eine Erfassung der Kontaminationssituation durch ein Monitoring oder wenigstens durch Stichproben ist mit Ausnahmen im Bereich der Pestizide ebenfalls nicht existent (s. Abs. 1.1. u. 3.1.).

Ähnlich der vielfältigen Verwendungen sind auch die ökotoxikologischen Relevanzkriterien der vielen verschiedenen Verbindungen zu umfangreich, um sie einleitend zu umreißen. Diese können zum einen auf den akuten, subchronischen oder chronischen Toxizitäten der einzelnen Substanzen oder ihrer Abbauprodukte beruhen. Ebenso kann eine besonders große Eintragsmenge oder das Gegenteil, verbunden mit einer hohen Persistenz und einem hohen Bioakkumulationspotential, zu negativen Auswirkungen auf die aquatische Umwelt führen. Hier sei ebenfalls auf die folgenden Abschnitte sowie der in Kapitel 4 erfolgenden Bewertung der Kontaminationssituation verwiesen.

In dieser Arbeit wurden unter der Bezeichnung Industriechemikalien alle Substanzen aufgeführt, welche aufgrund der in der Einleitung zu Kapitel 3 vorgestellten Kriterien für relevant erachtet und keiner der anderen Gruppen (PPCP, Pestizide, Desinfektionsnebenprodukte) zugeordnet

wurden. Dabei kommt es naturgemäß zu Überschneidungen, wenn eine Substanz verschiedene Anwendungen findet. Auch Chemikalien, welche bisher nicht als Umweltkontaminanten aufgetreten sind und deren Quellen sowie die Eintragspfade in die aquatische Umwelt unklar sind, wurden im Zweifelsfall unter der Kategorie Industriechemikalien eingeordnet. Neben der graphischen Darstellung der Konzentrations- und Verteilungsprofile im folgenden Abschnitt, finden sich im Anhang zusätzlich alle identifizierten Kontaminanten und ihre Konzentrationen an den einzelnen Probenahmestationen in tabellarischer Form.

3.4.1. Industriechemikalien in den Proben aus Karachi

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi ist eine Vielzahl der unterschiedlichsten Verbindungen nachgewiesen worden, die sich in die Kategorie der Industriechemikalien einordnen lassen. In Abbildung 30 sind die Konzentrationsprofile einiger anthropogener Schadstoffe dargestellt, die in besonders hohen Konzentrationen in den Proben aus Karachi vorkommen. Zur Darstellung der Organophosphatverbindungen wurde ein Summenparameter gewählt, um die Gesamtbelastung aufzuzeigen, da die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen sehr stark variieren. Die Einzelkonzentrationen, aufgeschlüsselt nach den Probenahmestationen, sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Zu den Organophosphaten die von der chemischen Industrie produziert werden, gehören etwa 250 verschiedene Verbindungen, davon sind ungefähr die Hälfte Pestizide (s. Abs. 3.3.1.)^[417]. Die andere Hälfte wird zu einer Vielzahl der unterschiedlichsten Anwendungen sowie als Hilfs- und Zusatzstoff für die weiter verarbeitende chemische Industrie hergestellt. Bei der überwiegenden Mehrheit handelt es sich dabei um halogenierte und nicht-halogenierte Alkyl- und Arylphosphorsäureester^[167,417]. Das vom weltweiten, jährlichen Produktionsvolumen mit über einer Million Tonnen größte Anwendungsgebiet ist dabei der Einsatz als Flammschutzmittel oder Weichmacher in Polyurethanschäumen und anderen Polymerwerkstoffen, Textilien, PVC, Lacken, Baustoffen, Papier und Kunstharzen. Des Weiteren werden Organophosphate als Lösungsmittel, Emulgatoren, Hilfsstoffe in der Metallbearbeitung, Hydraulikflüssigkeiten, als Beiz- und Haftmittel beim Färben und Lackieren, als Entschäumer und in vielen weiteren industriellen Prozessen und Produkten verwendet^[167,375,417-423]. Besonders der Verbrauch an Organophosphaten als Flammschutzmittel wird weiterhin stark anwachsen aufgrund immer höher werdender Feuerschutzstandards und des Verbots der bromierten Flammschutzmittel^[417-423].

Hinsichtlich ihrer Relevanz als Umweltschadstoffe geben die Organophosphate ein gutes Beispiel für die vielfältige Bedeutung des englischen Begriffs „emerging pollutants“. So bedeutet dies keineswegs, dass es sich zwangsweise um neue oder neu entdeckte Schadstoffgruppen handeln muss. Organophosphate wurden vereinzelt seit den 1970er Jahren in der Umwelt nachgewiesen, ihnen wurde jedoch keinerlei Bedeutung beigemessen, sei es aufgrund der Annahme, dass sie als Ester für leicht

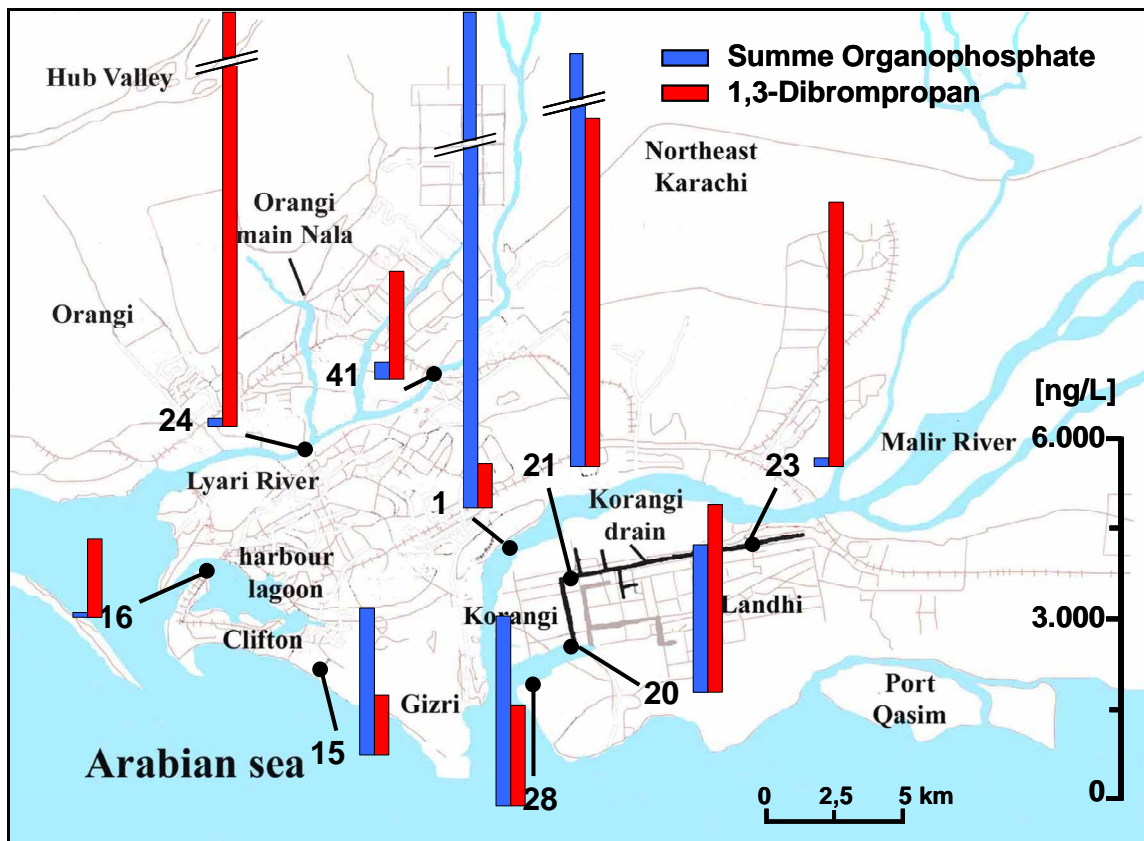


Abb. 30: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Organophosphate und 1,3-Dibromopropan in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

abbaubar gehalten wurden oder wegen ihres nicht erforschten toxischen Potentials^[167,417]. Durch einige gründliche Studien, besonders in europäischen Klärwerken Mitte bis Ende der 1990er Jahre, wurde ihnen jedoch wieder vermehrt Aufmerksamkeit gewidmet und die Organophosphate werden international mit wachsendem Interesse beobachtet. Viele dieser Studien widerlegten die leichte Abbaubarkeit und zeigten sogar eine Anreicherung dieser Verbindungen in den Kläranlagen^[167,418,422]. Inzwischen ist bekannt, dass die Triester bei neutralem pH-Wert stabil sind, mit einer mittleren Halbwertszeit von einem bis elf Jahren je nach Verbindung^[167,418]. Auch werden viele Organophosphate aufgrund ihrer Persistenz in abgelegenen Gebieten bis hin zur Arktis nachgewiesen^[418].

Viele toxikologische Studien, unter anderem im Rahmen des EU-Risk Assessment für prioritäre Umweltschadstoffe, haben die Ansicht einer toxikologischen Unbedenklichkeit dieser Stoffgruppe revidiert. So weisen viele der Organophosphate ein hohes neurotoxisches, mutagenes, reproduktionstoxisches oder cancerogenes Potential auf, so dass auch schädliche Wirkungen für den Menschen nicht mehr ausgeschlossen werden können^[167,417,420-423]. In den aquatischen Ökosystemen wirken viele Organophosphatverbindungen akut toxisch auf viele Organismen und ihr Gefährdungspotential ist nicht zu unterschätzen^[375,418,420-423]. In allen Fällen sind die halogenierten Verbindungen weitaus toxischer als die nicht-halogenierten. Aus diesem Grund ist eines der vom Produktionsvolumen größten Organophosphate, das Tris-[2-chlorethyl]phosphat, seit Anfang der

2000er Jahre in der EU verboten^[418,420,423]. Die Haupteintragspfade von Organophosphaten sind kommunale und industrielle Abwässer, die aus der Nutzung oder der Herstellung dieser Verbindungen stammen. Aber auch der Oberflächenabfluss von Orten, wo viele Maschinen mit Hydraulikflüssigkeiten gewartet werden, sowie das Sickerwasser aus Deponien, wo viele Kunststoffabfälle lagern, welche bis zu 20 Gewichtsprozent Organophosphate enthalten können, leisten einen großen Beitrag zum Eintrag von Organophosphaten in die aquatische Umwelt^[167,375,417-419,421].

Tabelle 13: Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Organophosphatverbindungen

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	1400	180	5	410	150	20	30	210	80
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	3	0	7	0	8	5	0	13	100
Dibutylphenylphosphat	4400	75	0	0	0	0	22	5	33
Butyldiphenylphosphat	200	0	0	0	0	3	0	0	6
Triphenylphosphat	12	65	2	80	40	40	26	30	10
Triphenylphosphinoxid	30	0	0	40	0	0	0	0	0
Tris-[Butoxyethyl]phosphat	4300	1100	0	1700	6200	0	0	2800	0
Tris-[2-chlorethyl]phosphat	150	220	35	170	70	34	40	63	34
Tris-[2-chlor- <i>n</i> -propyl]phosphat	90	720	22	85	64	20	20	60	17
Tris-[2-chlor- <i>iso</i> -propyl]phosphat	30	100	4	0	40	10	0	0	0
Tris-[2,3-dichlor- <i>iso</i> -propyl]phosphat	25	50	0	12	0	10	0	0	3

In den Proben aus Karachi wurden an allen Probenahmestationen hohe bis sehr hohe Konzentrationen von Organophosphaten gefunden (s. Abb 30 u. Tab. 13). Diese durchweg hohen Belastungen mit dieser Verbindungsklasse zeigen sich auch in den Ergebnissen des Leuchtbakterientests (s. Abs. 4.2.2. u. Anhang). Besonders hoch belastet ist der Malir River (St. 1) mit einer Gesamtkonzentration von über 10000 ng/L. Im Korangi drain werden ebenfalls große Mengen an Organophosphaten eingetragen. Am Anfang (St. 23) liegt die nachgewiesene Konzentration bei 150 ng/L, diese steigt im weiteren Verlauf durch das Wohn- und Gewerbegebiet massiv an und liegt an Station 21 bei ihrem Maximum von 6500 ng/L. Zum Ende des Kanalsystems nimmt die Menge an detektierten Organophosphaten leicht ab, so dass am Ende (St. 20) noch etwa 2500 ng/L gefunden

wurden. Beim Eintritt in die Gizri Bucht (St. 28) steigt die Konzentration durch die Vermischung mit den Einträgen aus dem Malir River wieder an und erreicht einen Wert von 3200 ng/L. Des Weiteren wurden Organophosphate in einer Gesamtkonzentration im µg/L-Bereich noch im Clifton Beach Einleiter gefunden (St. 15: 2500 ng/L). An den weiter im Westen der Stadt gelegenen Probenahmestationen sind die Belastungen mit Organophosphaten mindestens um den Faktor zehn geringer. Im Lyari River wurden am oberen Flusslauf (St. 41) etwa 300 ng/L nachgewiesen. Die Konzentration nimmt stadteinwärts ab und liegt an Station 24 nur noch bei etwa der Hälfte. Im Wasserkörper der Hafenalagune (St. 16) lag die Gesamtkonzentration an Organophosphaten noch bei 75 ng/L.

In Tabelle 13 sind die Konzentrationen der einzelnen Organophosphatverbindungen aufgeschlüsselt. In der Betrachtung der Einzelwerte sind einige Trends zu beobachten. Von einigen Ausnahmen abgesehen ist das Muster, also die Reihenfolge der Einzelverbindungen anhand ihrer Konzentrationen, in allen Proben sehr ähnlich. In den Proben, in denen Tris-[Butoxyethyl]phosphat (TBxP) vorkommt, ist es das mit Abstand am höchsten konzentrierte Organophosphat, dessen Konzentrationen ausschließlich im µg/L-Bereich liegen. Dies entspricht der Tatsache, dass TBxP eines der am meisten produzierten Organophosphate ist, welches in einer Vielfalt von industriellen Einsatzbereichen Verwendung findet und als HPV-(High Production Volume)-Chemikalie gelistet ist^[415,417]. Der Vergleich mit Untersuchungen aus den Industrieländern fällt schwer, da Organophosphate dort ausschließlich über industrielle Punkteinleiter, Klärwerksabläufe oder Deponieabflüsse in die Oberflächengewässer gelangen und die Konzentrationen mit der Entfernung zur Quelle stark abnehmen^[167,417,423,424].

Die in Karachi nachgewiesenen Konzentrationen von TBxP entsprechen denen, die in den Industrieländern direkt an den Standorten der Einleiter gemessen werden. Sie sind also für Oberflächengewässer im internationalen Vergleich als sehr hoch zu bewerten^[167,373,417,423-426]. Auch die Butylphosphate werden weltweit in großen Mengen produziert und in vielen industriellen Prozessen und Endprodukten eingesetzt^[375,417,423]. Das Tri-*n*-butylphosphat (TnBP) ist von der Menge und der Frequenz her das am zweithäufigsten nachgewiesene Organophosphat in den Proben aus Karachi. Das Verhältnis zur Konzentration von TBxP entspricht in etwa dem allgemeinen Trend aus Untersuchungen in den Industrieländern. Die absoluten Konzentrationen sind ebenfalls im Malir River (St. 1), im Clifton Beach Einleiter (St. 15) und ab der Mitte des Korangi drain (St. 21, 20, 28) eher mit denen von Klärwerksabläufen und anderen Punkteinleitern in Europa vergleichbar (s. Tab. 13)^[167,373,375,417,424]. In den Proben aus der Hafenalagune und dem Lyari River liegen die Konzentrationen im typischen Bereich für Oberflächengewässer aus den bisher erfolgten Studien in den Industrieländern^[167,419,423,424,426].

Das Verhältnis von TnBP zu TiBP (Tri-*iso*-butylphosphat) ist in den hier untersuchten Proben sehr ausgeprägt zu Gunsten des TnBP verschoben, so kommt TiBP an fast allen Stationen nur in Spuren vor. Zwar ist auch in den meisten Studien zum Umweltvorkommen der Butylphosphate aus

anderen Teilen der Welt das TnBP das höher konzentrierte Isomer, jedoch unterscheiden sich die Konzentrationen in den Industrieländern meist nur um den Faktor zwei bis fünf^[167,423]. Eine Ausnahme bildet die stromaufwärts gelegene Probenahmestation am Lyari River (St. 41), hier kommt das weitaus weniger toxischere Isomer in höherer Konzentration vor (s. Tab. 13).

Des Weiteren wurden vier verschiedene halogenierte Alkylphosphate in den Proben aus Karachi nachgewiesen (s. Tab. 13). Bis auf das Abwasser des Clifton Beach-Einleiters ist dabei das Tris-[2-chlorethyl]phosphat (TCEP) die in den höchsten Konzentrationen gefundene Verbindung. Diese wird wie die meisten halogenierten Alkylphosphate hauptsächlich als Weichmacher mit flammhemmender Wirkung in einer Vielzahl von Kunststoffprodukten eingesetzt^[167,417,418,423]. TCEP ist eine der am umfangreichsten untersuchten Organophosphatverbindungen und seit den 1990er Jahren als Umweltschadstoff bekannt. Seit einem Risk Assessment der EU, in dem die stark toxischen und cancerogenen Eigenschaften sowie die hohe Persistenz dieser Verbindung nachgewiesen wurden, ist sie in Deutschland und der EU verboten und wird durch andere Organophosphate ersetzt^[167,417,418]. Dadurch wurde in Studien über das Vorkommen in Oberflächengewässern, besonders in Deutschland, festgestellt, dass die Konzentrationen von TCEP in den letzten Jahren langsam abnahmen und von denen der als Ersatzstoffe verwendeten Tris-[chlorpropyl]phosphaten übertroffen werden^[167,417,422,423,426]. Weltweit gehört TCEP immer noch zu den HPV-Chemikalien mit einem Produktionsvolumen von mehreren zehntausend Tonnen im Jahr. Typische Oberflächenwasserkonzentrationen in den Industrieländern liegen zwischen 10 und 200 ng/L^[167,373,417,418,423-426]. An den Punktquellen, Einleitern kommunaler und industrieller Abwässer, liegen diese meist im einstelligen µg/L-Bereich^[167,373,403,417,422,427].

Auch in Pakistan wird TCEP noch vermehrt eingesetzt, wie die Konzentrationen im Vergleich zu den Tris-[chlorpropyl]phosphaten zeigen. Belastbare Zahlen hierzu liegen jedoch für Pakistan nicht vor. Die beiden chlorierten Propylphosphate, Tris-[2-chlor-*n*-propyl]phosphat (TCnPP) und Tris-[2-chlor-*iso*-propyl]phosphat (TCiPP), werden als technisches Gemisch unter dem Namen Fyrol PCF in den gleichen Einsatzgebieten wie TCEP verwendet. Das Isomerenverhältnis beträgt sechs zu eins, welches sich wie in dieser Untersuchung in den meisten Studien nicht im Umweltvorkommen widerspiegelt^[380]. Zudem werden in fast allen Studien zum Umweltvorkommen die Isomere des TCPP nicht einzeln aufgeführt. Zwar ist wie in den Proben aus Karachi das TCnPP immer das am höchsten konzentrierte Isomer, jedoch ist das Verhältnis selten das gleiche wie im technischen Gemisch. Vermutlich ist das TCiPP unter bestimmten Umweltbedingungen besser abbaubar, da dieses häufig gar nicht nachgewiesen werden konnte (s. Tab. 13). Auch dies entspricht den Ergebnissen der Studien aus den Industrieländern^[380].

In den Proben aus Karachi konnte TCiPP beispielsweise im Lyari River (St. 24 u. 41) und am Ende des Korangi drain (St. 20 u. 28) nicht nachgewiesen werden. Die Konzentrationen der beiden Isomere liegen an fast allen Probenahmestationen im typischen Bereich für Oberflächengewässer, verglichen mit Studien aus anderen Teilen der Welt^[167,373,380,423-426]. Eine Ausnahme ist das Abwasser

des Clifton Beach Einleiters (St. 15), in dem eine extrem hohe, dem allgemeinen Trend widersprechende, Konzentration beider Verbindungen nachgewiesen wurde, welche eher denen in Klärwerken der Industrieländer entspricht^[167,373,422,426].

Ein eher selten untersuchtes halogeniertes Alkylphosphat ist das Tris-[2,3-dichlor-*iso*-propyl]phosphat (TDCPP), es wurde an fünf Probenahmestationen im Stadtgebiet gefunden (s. Tab. 13). Obwohl es auch zu den HPV-Chemikalien gehört, welches in ähnlichen industriellen Produkten und Prozessen vorkommt wie die monochlorierten Propylphosphate, gibt es kaum Studien, die sich mit seinem Umweltvorkommen beschäftigen^[167,375,380,426]. Diese werden in Zukunft aber häufiger werden, da TDCPP als Ersatz-Flammschutzmittel für das inzwischen verbotene penta-BDE eingesetzt wird^[419]. In den existierenden Studien aus den Industrieländern liegen die typischen Oberflächenwasserkonzentrationen etwa im gleichen Bereich wie die in den Proben aus Karachi^[167,375,419,426]. Nur direkt an den Punktquellen erreichen die Konzentrationen in den Industrieländern Werte bis in den dreistelligen ng/L-Bereich und liegen damit um den Faktor zehn niedriger als die der monochlorierten Propylphosphate^[167,403]. Das Verhältnis zu den anderen chlorierten Organophosphaten in den Proben aus Karachi entspricht den Verhältnissen in anderen Teilen der Welt. Auch im Fall des TDCPP wurde eine besonders hohe Konzentration im Abwasser des Clifton Beach Einleiters nachgewiesen (s. Tab. 13). Unklar bleibt, warum gerade hier so große Mengen chlorierter Alkylphosphate vorkommen, da keinerlei industrielle Quellen in dieses Abwasser aus der Innenstadt einleiten.

Triphenylphosphat (TPP) gehört zu den Arylphosphaten, deren Einsatzgebiet ebenfalls hauptsächlich die Verwendung als Weichmacher mit flammhemmenden Eigenschaften in Kunststoffprodukten ist^[167,375]. Aufgrund seines hohen Produktions- und Anwendungsvolumens ist TPP ein ubiquitärer Umweltschadstoff. In zahlreichen Untersuchungen aus den Industrieländern wurde TPP bereits in vielen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Typische Werte für die Oberflächenwasserkonzentrationen bewegen sich im einstelligen bis in den unteren zweistelligen ng/L-Bereich^[375,419,426]. Wie bei allen Organophosphaten hängt die Konzentration stark von der Entfernung des nächsten Punkteinleiters ab, so dass direkt am Ort des Eintrags sowie in Klärwerken auch Konzentrationen im µg/L-Bereich auftreten^[167,403,422]. TPP hat stark wassergefährdende Eigenschaften und besitzt ein für Säugetiere hohes neurotoxisches Potential^[418,428]. In den Proben aus Karachi kommt TPP an allen neun Probenahmestationen vor, dabei liegen die Konzentrationen im mittleren bis hohen Bereich für Oberflächengewässer (s. Tab. 13). Eine relativ hohe Konzentration tritt auch hier im Abwasser des Clifton Beach Einleiters auf. Im internationalen Vergleich entspricht das Muster in den Proben aus Karachi, hinsichtlich des Konzentrationsverhältnisses zu den anderen Organophosphaten, dem aus anderen Teilen der Welt bekannten Muster.

Des Weiteren wurden in den Proben aus Karachi drei eher exotische Organophosphatverbindungen nachgewiesen (s. Tab. 13). Dibutylphenylphosphat (DBPP) wird als Hydraulikflüssigkeit vor allem in Flugzeugen eingesetzt^[428]. Es wurde bisher nur jeweils einmal

qualitativ im Sickerwasser einer Mülldeponie und in Fischen nachgewiesen^[421,429]. In Karachi kommt es an fünf Probenahmestationen vor. Im Lyari River (St. 24 u. 41), der Gizri Bucht (St. 28) und im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15) wurde es in moderaten Konzentrationen nachgewiesen (s. Tab. 13). Eine extrem hohe Konzentration, die zweithöchste Einzelkonzentration eines Organophosphats in dieser Untersuchung, tritt im Malir River (St. 1) auf. Dort wurde DBPP in einer Konzentration von 4400 ng/L nachgewiesen. Ein weiteres sehr seltenes Organophosphat ist Diphenylbutylphosphat (DPBP), dieses ist nur als Verunreinigung durch den nicht quantitativ verlaufenden Herstellungsprozess von DBPP bekannt^[430]. Es wurde bisher noch nicht in Umweltproben nachgewiesen. In Karachi kommt es an drei Probenahmestationen vor, wobei auch von DPBP die mit Abstand höchste Konzentration im Malir River (St. 1) gemessen wurde (s. Tab. 13). Des Weiteren kommt es in sehr geringen Konzentrationen am Anfang des Korangi drain (St. 23) und im Lyari River (St. 41) vor. Der Ursprung dieser bisher nicht untersuchten Organophosphate in den Proben aus Karachi bleibt ungeklärt. Dass diese Verbindungen aus ihrer Verwendung als Hydraulikflüssigkeit stammen, ist möglich, aufgrund der hohen Konzentration von DBPP können andere Quellen jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die dritte selten untersuchte Substanz ist das Triphenylphosphinoxid (TPPO), welches zwar kein Phosphat ist, jedoch in umweltanalytischen Studien immer gemeinsam mit diesen betrachtet und ihnen zugeordnet wird. TPPO ist das Nebenprodukt der Wittig-Reaktion, welche großtechnisch zur Synthese bestimmter Olefine, wie etwa Vitamin A und anderen Carotinoiden genutzt wird^[431]. Es existieren nur sehr wenige Studien zu seinem Umweltvorkommen, wobei in einigen Studien aus den 1990er Jahren Konzentrationen bis in den dreistelligen ng/L-Bereich für Oberflächengewässer beschrieben werden^[380,431]. In den neueren Untersuchungen sind diese etwa um eine Größenordnung geringer^[373,379,425,426,432]. In vergleichbaren Konzentrationen kommt TPPO auch in den Proben aus Karachi vor. Hier konnte TPPO an zwei Orten nachgewiesen werden, dem Malir River (St. 1) und am Ende des Korangi drain (St. 20; s. Tab. 13). An beiden Orten gibt es viele Gewerbebetriebe und es ist wahrscheinlich, dass hier auch Betriebe liegen, welche die Wittig-Synthese nutzen und somit für den Eintrag von TPPO verantwortlich sind.

Das zweite in Abbildung 30 dargestellte Konzentrationsprofil ist das von 1,3-Dibrompropan. Diese Verbindung wird in großen Mengen in der Wollverarbeitung genutzt. Mit Hilfe von 1,3-Dibrompropan wird die Wolle durch Quervernetzung stabilisiert und ist somit widerstandsfähiger gegen Mottenbefall^[433,434]. Des Weiteren wird 1,3-Dibrompropan in vielen chemischen Prozessen zur Ringerweiterung, z. B. in der Herstellung von Heterocyclen, genutzt^[435,436]. Im Gegensatz zum 1,2-Dibrompropan ist das 1,3-disubstituierte Isomer nur ein schwaches Mutagen, besitzt jedoch dennoch ein hohes ökotoxikologisches Potential^[436]. Die Textilindustrie ist einer der größten und wichtigsten Wirtschaftszweige Pakistans und zahlreiche Betriebe sind in Karachi angesiedelt (s. Abs. 3.1.). Dies wird vermutlich die Hauptquelle für das in den Proben dieser Untersuchung ubiquitär und in großen Mengen vorkommende 1,3-Dibrompropan sein.

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde 1,3-Dibrompropan an allen Probenahmestationen nachgewiesen (s. Abb. 30). Diese ubiquitäre und teilweise extrem hohe Belastung zeigt sich auch in den entsprechenden Probenfraktionen im Ergebnis des Leuchtbakterientests (s. Abs. 4.2.2. u. Anhang). Besonders belastet ist der Lyari River. An der stromaufwärts gelegenen Station 41 liegt die Konzentration bei 1800 ng/L, diese steigt im weiteren Verlauf stark an und beträgt an Station 24 über 9000 ng/L. Entweder sind hierfür die Einträge des Orangi Main Nala, welcher die gesamten Abwässer der nordwestlichen Stadtteile transportiert, oder das an diesem Ort beginnende Industriegebiet für diesen massiven Anstieg ursächlich. Sehr stark kontaminiert ist auch der Korangi drain, welcher die Abwässer der Stadtteile Korangi und Landhi aufnimmt, in denen viele Textilbetriebe ansässig sind. Am Anfang des Kanals (St. 23) liegt die nachgewiesene Menge an 1,3-Dibrompropan bereits bei 4400 ng/L und steigt bis Station 21 in der Mitte des Kanals auf 5800 ng/L an. Am Ende des Korangi drain (St. 20) beträgt die Konzentration etwa 3100 ng/L und in der Gizri Bucht (St. 28) wurden noch über 1600 ng/L gemessen.

Der Malir River ist, in unüblicher Weise im Vergleich mit den Konzentrationsprofilen anderer Schadstoffe, im Fall des 1,3-Dibrompropan am geringsten belastet. Die Konzentration beträgt an Station 1 etwa 740 ng/L. Auch in dem aus der Innenstadt stammenden Abwasser des Clifton Beach Einleiters wurden etwa 1000 ng/L 1,3-Dibrompropan nachgewiesen. Eine unter Berücksichtigung des großen Wasserkörpers besonders hohe Konzentration wurde auch in der Hafenlagune gemessen (St. 16: 1300 ng/L). 1,3-Dibrompropan ist, gemessen an seinen Konzentrationen, einer der Hauptschadstoffe in dieser Untersuchung. Zwar gibt es Verbindungen, die an einzelnen Stationen größere Konzentrationen aufweisen, jedoch ist das Vorkommen an fast allen Stationen im µg/L-Bereich einzigartig.

In direktem Zusammenhang zum 1,3-Dibrompropan stehen die ersten beiden Verbindungen, deren Konzentrationsprofile in Abbildung 31 dargestellt sind. Sowohl 1-Brom-3-iodpropan als auch 1,3-Diiodpropan wurden ebenfalls in allen neun Proben aus dem Stadtgebiet nachgewiesen. Die Konzentrationen von 1-Brom-3-iodpropan liegen dabei zwischen 40 und 280 ng/L und damit um den Faktor 20 bis 35 niedriger als die des 1,3-Dibrompropans. Das Verhältnis der Verbindungen ist innerhalb der Schwankungsbreiten der semi-quantitativen Betrachtung also nahezu konstant. Ähnlich verhält es sich mit dem Konzentrationsprofil von 1,3-Diiodpropan, welches jedoch einen auffälligen Unterschied aufweist. Im Malir River (St. 1), in der Hafenlagune (St. 16) sowie im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15), also in den Proben, in denen die absoluten Konzentrationen der Halogenpropane am niedrigsten sind, liegen die Konzentrationen von 1,3-Diiodpropan um den Faktor 40 unter denen des 1,3-Dibrompropans. Anders verhält es sich an allen anderen Probenahmestationen, dort liegen die Verhältnisse zwischen 1:150 und 1:250. Im Vergleich mit den beiden anderen Halogenpropanen bleiben die absoluten Mengen von 1,3-Diiodpropan in den untersuchten Proben also in etwa konstant (10-40 ng/L).

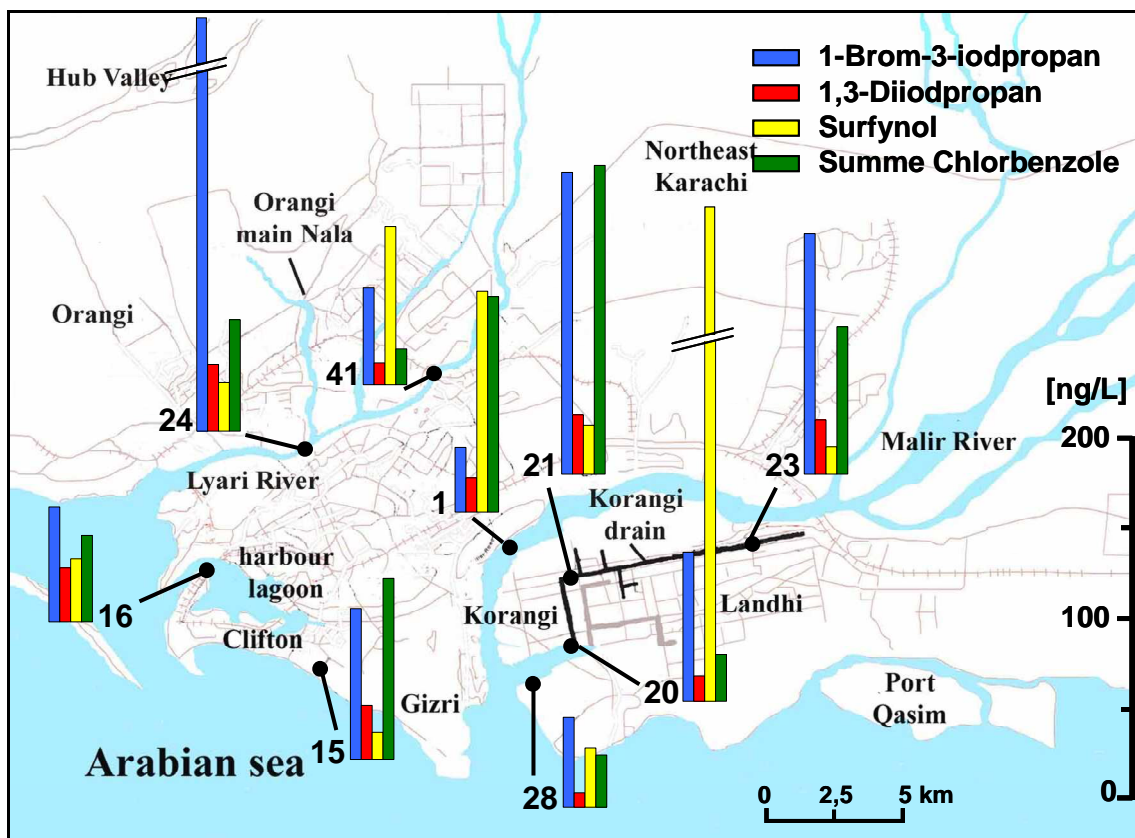


Abb. 31: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1-Brom-3-iodopropan, 1,3-Diiodopropan, Surfynol sowie der Summe aller nachgewiesenen Chlorbenzole in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Über 1-Brom-3-iodopropan und 1,3-Diiodopropan ist in der Literatur sehr wenig bekannt. Beide wurden noch nie in Umweltproben nachgewiesen. Für 1-Brom-3-iodopropan existiert auch kein Referenzspektrum in den einschlägigen MS-Bibliotheken. Für diese Verbindung erfolgte in dieser Arbeit eine Strukturaufklärung anhand des erhaltenen Massenspektrums, welche in Kapitel 5 näher erläutert ist. Verwendet werden diese Substanzen hauptsächlich in der Synthese von Organometallkomplexen sowie in Heterocyclensynthesen zur Ringerweiterung und als Endgruppenmodifikatoren in der Synthese von Flüssigpolymeren^[435,437-440]. 1,3-Diiodopropan wurde außerdem in einer analytischen Untersuchung von Lösungsmittel-extrakten aus Stein- und Braunkohle nachgewiesen^[441].

Die Herkunft dieser Verbindungen in den untersuchten Proben ist zum einen vermutlich auf ihre Existenz als Verunreinigung des in großen Mengen in der Wollverarbeitung verwendeten 1,3-Dibromopropan zurückzuführen. Zum anderen kann es auch sein, dass sie aufgrund der gleichen Verwendungszwecke in der Synthese auch direkt in den gleichen oder ähnlichen Produktionsprozessen eingesetzt werden wie das 1,3-Dibromopropan, nur in geringeren Mengen. Des Weiteren kann es auch in den Gewässern und Abwässern zu einer Umhalogenierung kommen wie dies, abhängig vom natürlichen Bromid- und Iodidgehalt, bei den Desinfektionsnebenprodukten beobachtet wird (s. Abs. 3.5.1.). Dafür spräche auch eine umfangreiche Studie in den Ästuarien von

Scheldt und Seine, in der viele, in Abhängigkeit vom Iodidgehalt des Wassers, dort generierte Alkyljodidverbindungen nachgewiesen wurden^[442].

Das dritte Konzentrationsprofil in Abbildung 31 gehört zu Surfynol (TMDD; 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol). Surfynol ist ein oft in Farben und Lacken verwendetes Dispergens mit amphoterem Charakter. Gemessen an seinem Produktions- und Anwendungsvolumen wird es äußerst selten in umweltanalytischen Studien untersucht^[424,432,443]. Es existieren nur wenige Untersuchungen, in denen Surfynol im Oberflächenwasser nachgewiesen wurde. Die Haupteintragspfade in den Industrieländern sind Klärwerksabläufe und Produktionsabwässer. Die Konzentrationen in den untersuchten Flüssen variieren dabei sehr stark, in Abhängigkeit von der Entfernung des Einleiters. Ist dieser Einleiter ein Klärwerk, sind die Konzentrationen stark abhängig davon, ob nur kommunale oder auch Produktionsabwässer behandelt und mit eingeleitet werden. Die Konzentrationen in den existierenden Studien liegen zwischen 10 ng/L und Spitzenwerten von 2000 ng/L. Die typischen Durchschnittskonzentrationen in industriell stark belasteten europäischen Flüssen schwanken zwischen 50 und 250 ng/L^[424,432].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde Surfynol an allen Probenahmestationen nachgewiesen. Die gefundenen Konzentrationen entsprechen den typischen Durchschnittswerten aus anderen Untersuchungen (s. Abb. 31). Die höchste Konzentration an Surfynol wurde am Ende des Korangi drain nachgewiesen (St. 20: 280 ng/L). Die Tatsache, dass die Konzentrationen an den Stationen davor (St. 21 u. 23) zwischen 15 und 30 ng/L liegen, spricht für einen gewerblichen Punkteinleiter zwischen den Stationen 21 und 20. Auch im Malir River (St. 1) wurde mit 120 ng/L eine relativ hohe Konzentration gefunden. Diese beiden Einträge sind ursächlich dafür, dass auch im großen Wasserkörper der Gizri Bucht (St. 28) noch 30 ng/L Surfynol nachgewiesen wurden. Im Verlauf des Lyari River sank die Konzentration von 90 ng/L (St. 41) auf 30 ng/L (St. 24) ab. Hier liegen die Quellen also weiter stadtauswärts vor Station 41 und es erfolgen keine nennenswerten Einträge aus den Abwässern des Orangi Main Nala. Im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15) sowie in der Hafenlagune (St. 16) lagen die nachgewiesenen Mengen Surfynol im unteren Bereich (15 bzw. 35 ng/L).

Das vierte Konzentrationsprofil in Abbildung 31 stellt die Verteilung der Summe aller gefundenen Chlorbenzole in den Proben aus Karachi dar. Die Chlorbenzole sind gut untersuchte und ubiquitäre Umweltkontaminanten, die bereits in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen wurden^[397,444,445]. Alle Chlorbenzole gehören zu den HPV-Chemikalien mit einem jährlichen, weltweiten Gesamtproduktions- und Anwendungsvolumen von mehreren hunderttausend Tonnen^[398,445]. Ihre Einsatz- und Verwendungsgebiete sind äußerst vielfältig, sie sind aus vielen chemisch-industriellen Prozessen nicht wegzudenken. Zu den wichtigsten gehören dabei die Produktion von Farben, Pestiziden, Pharmazeutika, Hygieneprodukten und petrochemische Prozesse. Dabei können die Chlorbenzole sowohl Ausgangsmaterialien, Zwischen- und Nebenprodukte, Endprodukte sowie Lösungsmittel sein^[397,444-446].

Die Haupteintragspfade sind nicht nur industrielle Emissionen in Wasser und Luft, sondern auch Klärwerke und Verbrennungsprozesse besonders von Chlorhaltigen Kunststoffen wie PVC^[444,445]. Des Weiteren sind Chlorbenzole Abbauprodukte von vielen anderen Chlororganika^[445,447]. Etwa 70 % der weltweiten, jährlichen Emissionen gehen auf industrielle Prozesse und die Müllverbrennung zurück^[446]. Diese beiden Quellen sowie die Verwendung beim Färben in der Textilindustrie sind, unter Beachtung der gegebenen Infrastruktur in Karachi, für die Einträge von Chlorbenzolen in die dortige Umwelt hauptverantwortlich. Alle Chlorbenzole sind in den USA und der EU streng reguliert und als prioritäre Schadstoffe eingestuft, aufgrund ihrer Persistenz sowie ihrer hoch toxischen und carcinogenen Wirkungen auch auf den Menschen^[273,371,445,448,449]. Typische Oberflächenwasserkonzentrationen sind für die Chlorbenzole schwer zu ermitteln. Die in den Industrieländern nachgewiesenen Konzentrationen variieren sehr stark, je nach Entfernung zu eventuellen Punkteinleitern. In Oberflächengewässern, welche nicht direkt durch einen Punkteinleiter beeinflusst sind, bewegen sich diese zwischen dem ein- und mittleren zweistelligen ng/L-Bereich^[166,379,395,445,448-451]. In industriell stark beeinträchtigten Flüssen liegen die Konzentrationen der Chlorbenzole meist im mittleren dreistelligen ng/L-Bereich, es können jedoch auch Spitzenwerte bis in den unteren µg/L-Bereich auftreten^[371,444,445,448]. Einige wenige existierende Studien aus asiatischen Ländern zeigen in etwa vergleichbare Werte^[445,446]. Daten über das Produktions- und Anwendungsvolumen sowie zum Umweltvorkommen in Pakistan liegen nicht vor.

Tabelle 14: Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Chlorbenzole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	1	15	16	20	21	23	24	28	41	
1,4 Dichlorbenzol	50	70	2	0	60	40	30	13	17	
1,2 Dichlorbenzol	0	20	0	0	30	0	30	0	0	
1,2,3-Trichlorbenzol	0	1	1	0	0	0	0	0	0	
1,3,5-Trichlorbenzol	10	0	0	8	20	0	0	5	0	
1,2,4-Trichlorbenzol	16	6	6	20	70	1	2	12	3	
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	2	0	0	0	0	0	0	0	0	
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	2	0	0	1	2	0	0	0	0	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	4	0	0	0	0	0	0	0	0	
1-Chlor-2-(oder)-4-methylbenzol	40	3	40	0	0	40	0	0	0	

Die Konzentrationen der Chlorbenzole in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi liegen demnach im internationalen Vergleich im unteren bis mittleren Bereich (s. Abb. 31 u. Tab. 14). Unter

Berücksichtigung der industriellen Infrastruktur und der fehlenden Abwasserbehandlung sind die nachgewiesenen Konzentrationen sogar recht niedrig. Die höchste Konzentration wurde in der Mitte des Korangi drain gemessen (St. 21: 180 ng/L). Am Anfang des Kanals liegt dieser Wert niedriger (St. 23: 80 ng/L) und fällt bis zum Ende des Korangi drain wieder stark ab (St. 20: 30 ng/L). In der Gizri Bucht (St. 28) wurden noch etwa 30 ng/L Chlorbenzole detektiert, die wahrscheinlich hauptsächlich aus den Einträgen des Malir River stammen. Hier (St. 1) wurde die zweithöchste Gesamtkonzentration der Chlorbenzole mit über 120 ng/L nachgewiesen. In etwa dem gleichen Bereich liegt die Menge der gefundenen Chlorbenzole im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15: 100 ng/L). In der Hafenslagune (St. 16) liegt diese bei etwa 50 ng/L. Im Lyari River wurden an der stromabwärts gelegenen Probenahmestation (St. 24: 62 ng/L) etwa dreimal so viele Chlorbenzole gefunden wie an der stromaufwärts gelegenen Station 41 (20 ng/L). Dies spricht für einen kontinuierlich verlaufenden eher diffusen Eintrag entlang des Flusslaufs oder signifikante Einträge aus dem Orangi Main Nala.

Betrachtet man die in Tabelle 14 aufgeführten Einzelkonzentrationen der Chlorbenzole, lassen sich einige allgemeine Aussagen treffen. Im Fall der Dichlorbenzole entsprechen die Verhältnisse der Isomere untereinander dem Produktions- und Anwendungsvolumen der einzelnen Isomere in der chemischen Industrie^[444,449]. 1,4-Dichlorbenzol ist auch absolut betrachtet das am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen nachgewiesene Chlorbenzol. Dies trägt der Tatsache Rechnung, dass 1,4-Dichlorbenzol auch als Endprodukt, z.B. als Pestizid gegen Motten oder als Sanitärdeodorant, zum Einsatz kommt und von allen hier gefundenen Chlorbenzolen das größte Produktionsvolumen weltweit besitzt^[371,395,444,445,449,451]. 1,2-Dichlorbenzol konnte nur an drei Stationen in weitaus geringeren Konzentrationen nachgewiesen werden (s. Tab. 14). 1,3-Dichlorbenzol kam in den Proben aus Karachi gar nicht vor. Bei den Trichlorbenzolen ist das 1,2,4-substituierte das vorherrschende Isomer, welches an Station 21 sogar die Menge an 1,4-Dichlorbenzol übertrifft. 1,2,4-Trichlorbenzol nimmt unter den Trichlorbenzolen eine ähnliche Sonderstellung ein wie 1,4-Dichlorbenzol unter den disubstituierten Isomeren und wird u.a. ebenfalls als Pestizid eingesetzt^[444]. Die anderen beiden Trichlorbenzole sowie die nachgewiesenen Tetrachlorbenzole kommen eher selten und in geringen Konzentrationen vor. Auch dies entspricht ihrem vergleichbar niedrigen Produktionsvolumen und dem Umweltvorkommen in anderen Teilen der Welt^[397,445,450].

Des Weiteren wurde in vier Proben ein Chlormethylbenzol nachgewiesen, welches nur am Anfang des Korangi drain (St. 23), im Malir River (St. 1) und in der Hafenslagune in nennenswerten Konzentrationen vorkam (s. Tab. 14). Chlormethylbenzole haben in etwa die gleichen Anwendungsbereiche wie die Chlorbenzole in unzähligen chemisch-industriellen Prozessen^[453]. Die Monochlormethylbenzole werden auch beim Färben in der Textilindustrie sowie in Reinigungs- und anderen Haushaltsprodukten (z.B. Lufterfrischern) eingesetzt^[454,455]. Das weltweite Produktionsvolumen liegt bei mehreren zehntausend Tonnen pro Jahr. Dementsprechend werden auch sie ubiquitäre Umweltkontaminanten sein, Studien über ihr Umweltvorkommen sind jedoch äußerst selten. Chlormethylbenzole wurden nur in wenigen Untersuchungen in Klärwerken und

Oberflächengewässern nachgewiesen, wobei letztere meist direkt durch einen Punkteinleiter beeinflusst waren^[402,449,455]. Dennoch lässt sich die in den Proben aus Karachi gefundene Menge an Chlormethylbenzol unter den gegebenen Bedingungen im internationalen Vergleich als eher gering einstufen.

Das erste in Abbildung 32 dargestellte Konzentrationsprofil zeigt die Verteilung von Brombenzol in den Proben aus Karachi. Brombenzol wird hauptsächlich in der Industrie als Lösungsmittel und als Grundstoff eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete von Brombenzol sind die Verwendung als Additiv in Motorölen sowie als Hilfsstoff in der Textilindustrie sowie der metallurgischen Industrie und im Maschinenbau^[456-458]. Des Weiteren entsteht es als Abbauprodukt in petrochemischen Prozessen und bei der Müllverbrennung^[459,460]. Brombenzol ist als HPV-Chemikalie und von der US-EPA als prioritärer Schadstoff klassifiziert^[415,456,458]. Brombenzol zählt als VOC (Volatile Organic Chemical) eher zu den Luftschadstoffen und ist in diesem Kontext häufig Teil von Monitoringprogrammen^[458,460-462]. Zum Vorkommen von Brombenzol in den aquatischen Umweltkompartimenten konnten in der Literatur nur sehr vereinzelt Studien gefunden werden, welche ausschließlich qualitative Nachweise in Oberflächengewässern erbringen^[397,402,456]. Lediglich im Untersuchungsbericht der US-EPA konnten Oberflächenwasserkonzentrationen aus den 1980er Jahren aus einem Industriegebiet gefunden werden, welche im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich liegen. Des Weiteren existiert eine neuere Untersuchung in der Brombenzol im Grundwasser in Konzentrationen um 10 ng/L nachgewiesen wurde^[458].

In den in dieser Arbeit untersuchten Proben aus Pakistan gehört Brombenzol zu den ubiquitären Schadstoffen, die in allen Proben in sehr hohen Konzentrationen vorkamen (s. Abb. 32). Auch hier zeigt sich die gute Korrelation zwischen der chemisch-analytischen und der ökotoxikologischen Methodik, indem die Fraktionen, die hohe Belastungen mit Brombenzol aufwiesen auch durch den Biotest priorisiert wurden (s. Abs. 4.2.2. u. Anhang). In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde die höchste Konzentration in der Hafenlagune nachgewiesen (St. 16: 1600 ng/L). Dies ist bemerkenswert, da an dieser Station in fast allen anderen Fällen die jeweils niedrigste Konzentration gefunden wurde. Sehr hoch belastet ist auch der Korangi drain, in dem die Menge an Brombenzol von anfangs 350 ng/L (St. 23) bis zur Mitte (St. 21) auf 1000 ng/L ansteigt. Im weiteren Verlauf des Kanals fällt die Konzentration um die Hälfte auf 540 ng/L ab (St. 20), in der Gizri Bucht (St. 28) wurden immer noch 300 ng/L Brombenzol nachgewiesen. Einen wesentlichen Beitrag liefert auch in diesem Fall der Eintrag des Malir River, in dem Brombenzol in einer Konzentration von 660 ng/L gefunden wurde (St. 1). Relativ hoch ist auch die im Abwasser des Clifton Beach Einleiters gemessene Konzentration (St. 15: 520 ng/L), deren Ursache sich nicht erschließt, da Brombenzol nicht als Endprodukt verwendet wird. Wahrscheinlich wird es sich hier um Einträge aus Kleingewerbebetrieben aus der Innenstadt handeln. Im Verlauf des Lyari River steigt die Konzentration von Brombenzol stark an, von 280 ng/L an Station 41 auf 770 ng/L an Station 24. Diese Einträge stammen wahrscheinlich aus dem in der Nähe gelegenen Industriegebiet.

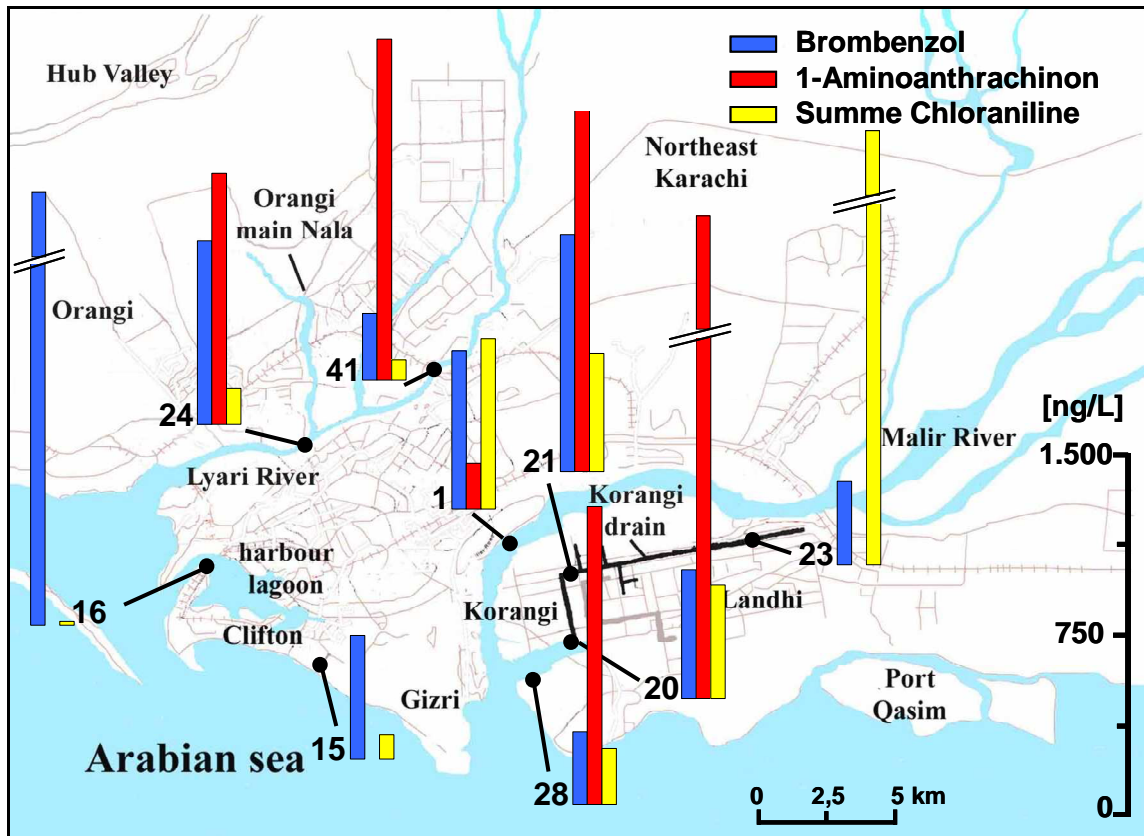


Abb. 32: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Brombenzol, 1-Aminoanthrachinon sowie der Summe aller nachgewiesenen Chloraniline in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Ebenfalls in Abbildung 32 dargestellt ist das Konzentrationsprofil von 1-Aminoanthrachinon. Diese Verbindung gehört zu den Anthrachinon-Farbstoffen, welche hinsichtlich ihres Produktions- und Anwendungsvolumens weltweit die zweitgrößte Farbstoffklasse nach den Azofarbstoffen ist^[463]. Die Anthrachinon-Farbstoffe werden hauptsächlich in der Textilindustrie eingesetzt. Bei den dort üblichen Färbeprozessen gehen etwa 20% des eingesetzten Farbstoffes ins Abwasser^[464]. In Karachi, wo keinerlei Behandlung des Abwassers erfolgt, werden diese also direkt in die Umwelt eingetragen. Obwohl diese Farbstoffe oft verwendet werden und durch ihre Toxizität, ihr mutagenes Potential und aufgrund ihrer endokrinen Wirksamkeit ökotoxikologische Relevanz besitzen, existieren keine Daten über das Umweltvorkommen von 1-Aminoanthrachinon. Lediglich eine einzige Studie, welche den Abfluss mehrerer japanischer Mülldeponien untersuchte, konnte an zwei Deponien 1-Aminoanthrachinon in Konzentrationen um 50 ng/L nachweisen^[403].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde 1-Aminoanthrachinon an sechs Probenahmestationen in sehr hohen Konzentrationen gefunden. Aufgrund dieser extrem hohen Werte kann davon ausgegangen werden, dass diese durch mehrere Punkteinleiter eingetragen werden. Dafür spricht auch die Existenz vieler Textilbetriebe in den entsprechenden Stadtgebieten. Besonders hoch ist der Korangi drain belastet, in dem am Anfang (St. 23) noch keinerlei Rückstände von 1-Aminoanthraquinon nachgewiesen wurden, in der Mitte (St. 21) jedoch bereits eine Konzentration von 1600 ng/L erreicht wurde. Am Ende des Kanals (St. 20) wurde die höchste Einzelkonzentration von

2400 ng/L nachgewiesen. Auch in der Gizri Bucht (St. 28) wurde trotz des großen Wasserkörpers noch eine Konzentration von 1300 ng/L gemessen. Dabei spielen die eher geringen Einträge aus dem Malir River (St. 1: 190 ng/L) eine untergeordnete Rolle. Hinweise auf gewerbliche Einleiter ergeben sich auch aus den hohen Belastungen im Lyari River. Die gemessenen Konzentrationen liegen an der stadtauswärts gelegenen Probenahmestation (St. 41) bei 1400 ng/L und nehmen im weiteren Verlauf des Flusses leicht ab (St. 24: 1100 ng/L). Wie schon im Fall des Brombenzols und der halogenierten Propane wurden auch die große Mengen an 1-Aminoanthrachinon enthaltenen Probenfraktionen durch den verwendeten Biotest priorisiert (s. Abs. 4.2.2. u. Anhang).

Als drittes Konzentrationsprofil in Abbildung 32 ist die Verteilung der gefundenen Chloraniline als Summenparameter dargestellt. Chloraniline sind bedeutende und in großen Mengen verwendete Grund- und Hilfsstoffe sowie Zwischenprodukte in der großtechnischen Herstellung von Pestiziden, Pharmazeutika, Kosmetika und Azofarbstoffen^[140,171,342,465-467]. Des Weiteren finden sie Verwendung in der Leder- und Metallverarbeitung^[342,467]. Die Haupteintragspfade in die Umwelt sind Punktemissionen industrieller Abwässer^[140,171,342,465]. 4-Chlor-, 2,4-Dichlor- und 3,4-Dichloranilin können in der Umwelt auch durch den mikrobiellen Abbau von Phenylharnstoff-, Phenylcarbamat- und Propanil-Pestiziden entstehen^[171,468].

Die Chloraniline sind seit den 1990er Jahren gut untersuchte und ubiquitäre Umweltkontaminanten, die bereits in allen Kompartimenten nachgewiesen wurden^[101,140,171,342,425,465,469]. Ihre ökotoxikologische Relevanz begründet sich in der stoffintrinsic akuten Toxizität gegenüber Wasserorganismen sowie in ihrem hohen chronisch-toxischen und cancerogenen Potential für den Menschen^[140,171,465,470]. Zusätzlich können die Chloraniline in der aquatischen Umwelt in die noch giftigeren *N*-Nitroso-Verbindungen umgewandelt werden^[101,466]. Alle Mono- und Dichloraniline sind als HPV-Chemikalien klassifiziert und in der EU sowie den USA als prioritäre Schadstoffe reguliert^[342,470]. Die durchschnittlichen Konzentrationen in Oberflächengewässern in den Industrieländern liegen zwischen dem niedrigen einstelligen und dem mittleren zweistelligen ng/L-Bereich^[101,378,379,450]. In der Nähe industrieller Punkteinleiter können Spitzenwerte bis in den hohen dreistelligen ng/L-Bereich erreicht werden^[140,378,400,403,470].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnten an allen Standorten verschiedene Chloraniline in niedrigen bis extrem hohen Konzentrationen nachgewiesen werden (s. Abb. 32 u. Tab. 15). Die mit Abstand höchste Konzentration wurde am Anfang des Korangi drain (St. 23) mit über 2000 ng/L gemessen. Im weiteren Verlauf des Kanals fällt die Belastung auf knapp unter 500 ng/L (St. 21) und bleibt bis zum Ende in etwa konstant. In der Gizri Bucht konnten unter Berücksichtigung des großen Wasserkörpers ebenfalls sehr hohe Belastungen gemessen werden (St. 28: 230 ng/L). Dazu tragen wie in vielen anderen Fällen in nicht unerheblicher Weise die massiven Einträge des hoch belasteten Malir River bei (St. 1: 720 ng/L). Im Lyari River liegen die gemessenen Konzentrationen in etwa in dem typischen Bereich industriell belasteter Flüsse in Europa. An der stadtauswärts gelegenen Probenahmestation (St. 41) lag die Gesamtkonzentration der Chloraniline bei 80 ng/L. Im weiteren

Verlauf bis hinter den Eintragungspunkt des Orangi Main Nala an Station 24 stieg die nachgewiesene Menge Chloraniline auf 150 ng/L an. Auch im Abwasser des Clifton Beach Einleiters wurden Chloraniline in relativ hohen Konzentrationen gefunden (St. 15: 100 ng/L), während in der Hafenlagune (St. 16) nur Rückstände in Höhe von 15 ng/L nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 15: Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Chloraniline

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
4-Chloranilin	80	60	3	5	5	120	30	11	40
2-Chloranilin	2	0	0	0	0	1800	50	0	0
2,4-Dichloranilin	330	45	3	0	10	120	30	23	30
3,4-Dichloranilin	20	0	4	1	160	60	35	70	0
x,y-Dichloranilin	20	0	4	0	0	0	0	0	0
2,4,6-Trichloranilin	270	1	1	460	320	3	10	130	8
x,y,z-Trichloranilin	0	0	0	9	0	0	0	0	0
2,3,5,6-Tetrachloranilin	< LOQ	0	0	0	0	0	0	0	0

In der Betrachtung der Einzelkonzentrationen der verschiedenen Isomere und Homologe in Tabelle 15 fällt ein Unterschied zu anderen Summenparametern, wie z.B. den Chlorbenzolen auf. Die Verhältnisse entsprechen im Fall der Chloraniline nicht einem einheitlichen Muster, sondern sie variieren sehr stark von Ort zu Ort. So ist für die höchste, an Station 23 gemessene Konzentration fast allein das 2-Chloranilin verantwortlich, welches nur an zwei anderen Stationen in sehr kleinen Konzentrationen nachgewiesen werden konnte. Im Verlauf des Korangi drain sinkt zwar die Gesamtbelastung mit Chloranilinen, wobei aber die Konzentration von 2,4,6-Trichloranilin stark ansteigt und an Station 20 fast ausschließlich für die Gesamtbelastung verantwortlich ist (s. Tab. 15). Die beiden unbekanntes Di- und Trichloraniline sowie das 2,3,5,6-Tetrachloranilin konnten nur an einer bzw. zwei Stationen überhaupt und nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden.

Die Chloraniline, welche oft und in hohen Konzentrationen gefunden wurden, sind jene, die am meisten Verwendung in der chemischen Industrie finden und am häufigsten in umweltanalytischen Untersuchungen nachgewiesen wurden. Aufgrund der sehr intensiv betriebenen Textil- und Lederindustrie in Korangi und Landhi werden deren Emissionen ursächlich für die besonders hohe Belastung an den entsprechenden Stationen sein. An den anderen Probenahmestationen wird eine Mischung aus verschiedenen Anwendungen in unterschiedlichen Branchen für die Belastung mit Chloranilinen verantwortlich sein. Auch der Abbau von Phenylharnstoffpestiziden, welche ebenfalls in

den Proben nachgewiesen wurden (s. Abs. 3.3.1.), wird einen nicht zu vernachlässigen Anteil am Ursprung von 4-Chlor- und 3,4-Dichloranilin besitzen.

In Abbildung 33 ist die Verteilung der weiteren in den Proben aus Karachi nachgewiesenen halogenierten Aniline und Anisole dargestellt. Der erste Summenparameter zeigt das Konzentrationsprofil gemischt-halogenierter Aniline. Über eine großtechnische Herstellung oder Verwendung der Bromchloraniline ist in der Literatur nichts bekannt. Auch in der Umwelt wurden diese Verbindungen bisher nicht nachgewiesen. Es existieren nur zwei japanische Studien in denen ein Dibromchloranilin in den Küstengewässern vor Kitakyushu City und zwei Dibromchloraniline in Sediment- und Seegrassproben aus den gleichen Gewässern gefunden wurden^[471,472]. In beiden Studien gelang nur ein qualitativer Nachweis ohne Zuordnung der Isomere und die Identifikation erfolgte nur über Literaturspektren. Da es sich hierbei also um neue Umweltkontaminanten handelt, sind die Identifizierung und der Nachweis anhand von Referenzsubstanzen in Kapitel 5 beschrieben. Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen, aufgeschlüsselt nach ihren Fundorten, sind in Tabelle 16 dargestellt.

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnte 4-Brom-2-chloranilin nur am Anfang des Korangi drain (St. 23) in relativ hoher Konzentration nachgewiesen werden (s. Tab. 16). In ähnlichen Konzentrationen wurden auch zwei Bromdichloraniline an vier Probenahmestationen gefunden. Dabei handelt es sich um den Malir River (St. 1) sowie die Mitte (St. 21) und das Ende (St. 20) des Korangi drain, in denen die Konzentrationen in etwa gleich hoch sind (s. Tab. 16). Bedingt durch den Verdünnungseffekt des größeren Wasserkörpers liegen die Konzentrationen am vierten Fundort, der Gizri Bucht (St. 28) nur etwa halb so hoch. Innerhalb der analytischen Schwankungsbreite ist das Verhältnis der beiden Isomere zueinander an allen Stationen nahezu konstant. An drei dieser vier Stationen, mit Ausnahme von Station 21 in der Mitte des Korangi drain, wurden auch zwei Isomere eines Dibromchloranilins gefunden. Die Mengen sind etwas geringer, das Verhältnis der Isomere zueinander sowie die Verteilung im Untersuchungsgebiet sind jedoch ähnlich denen der Bromdichloraniline (s. Tab. 16). Betrachtet man hierzu das Verteilungsmuster der Chloraniline (s. Tab. 15), so fällt auf, dass unter Vernachlässigung der punktuell sehr erhöhten Konzentration von 2-Chloranilin die Fundorte der gemischt-halogenierten Aniline identisch mit denen sind, an denen auch die höchsten Chloranilinkonzentrationen nachgewiesen wurden. Als mögliche Eintragsquellen kommen Verunreinigungen der verwendeten Chloraniline oder im Abwasser chemisch oder mikrobiell induzierte Umhalogenierungen in Frage.

Als zweiter Summenparameter in Abbildung 33 sind Vorkommen und die Verteilung der bromierten Aniline in den untersuchten Proben dargestellt. Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 16 aufgeführt. So viel wie über die Verwendung und das Umweltvorkommen der Chloraniline bekannt ist, so wenig ist dies bei den Bromanilinen der Fall. Die hauptsächlich industrielle Verwendung finden Bromaniline in der Herstellung von Azofarbstoffen und bromierten Flammschutzmitteln.

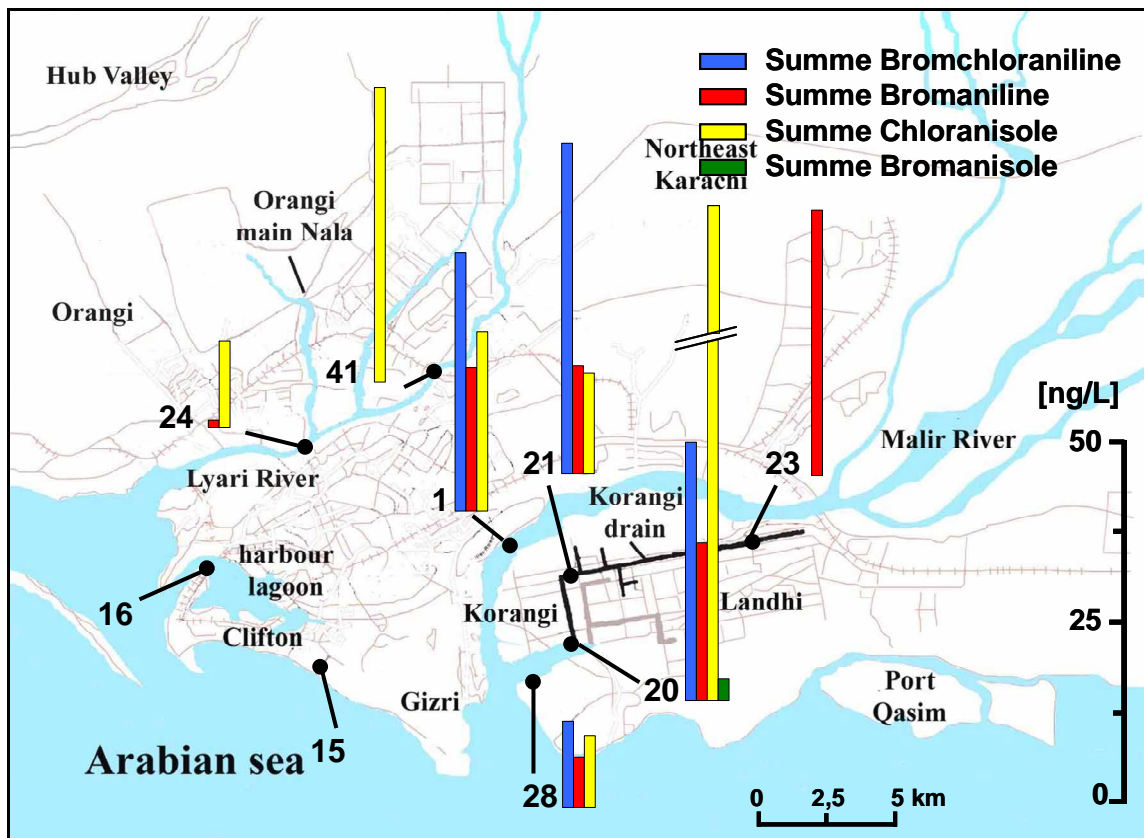


Abb. 33: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Bromchlor- und Bromaniline sowie der Chlor- und Bromanilole in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Durch letzteren Prozess gelangen sie in Kunststoffe, deren Deponierung eine wichtige Eintragsquelle für Bromaniline in die Umwelt darstellt. Des Weiteren können sie durch die Emission industrieller Abwässer in die aquatische Umwelt gelangen^[397,419,473]. Dennoch befinden sich die hier gefundenen Di- und Tribromaniline als HPV-Chemikalien auf der Auswahlliste der kanadischen Umweltbehörde für relevante Umweltschadstoffe^[398]. Daten zum Umweltvorkommen der Bromaniline sind äußerst spärlich, besonders für das aquatische Kompartiment. Hier werden sie, wenn überhaupt, meist vom oberen pg/L- bis in den unteren einstelligen ng/L-Bereich nachgewiesen^[397,419,473].

Auch in den Proben aus Karachi liegen die Bromaniline sowohl hinsichtlich ihrer Vielfalt als auch ihrer Konzentrationen weit hinter den Chloranilinen. Im internationalen Vergleich hingegen sind die gefundenen Konzentrationen relativ hoch. In der gemeinsamen Betrachtung ihrer Verteilung in der Summe (s. Abb. 33) und ihrer aufgeschlüsselten Einzelkonzentrationen (s. Tab. 16) lassen sich einige Feststellungen treffen. Ähnlich den Chloranilinen lässt sich auch hier kein allgemeines Muster über alle Stationen, wie beispielsweise bei den Chlorbenzolen, beobachten. Die höchste Gesamtkonzentration tritt am Anfang des Korangi drain (St. 23: 40 ng/L) auf, allein verantwortlich ist hierfür das 2-Bromanilin. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung der Chloraniline, bei denen an der gleichen Stelle die höchste Konzentration auftritt, für die das gleiche Isomer verantwortlich ist (s. Tab. 15). Ähnlich ist auch die Verteilung des 2,4-Dibromanilins gegenüber seinem Chloranalogon. Es tritt erst in der Mitte des Korangi drain (St. 21) auf und seine Konzentration nimmt bis zum Ende des

Kanalsystems zu (St. 20). In der Gizri Bucht (St. 28) ist ebenfalls ein für den viel größeren Wasserkörper hoher Wert zu finden, dessen Ursprung auch in den Einträgen aus dem Malir River (St. 1) zu finden ist. Das 2,4,6-Tribromanilin konnte nur im Malir River (St. 1) und am Ende des Korangi drain (St. 20) in kleinen Konzentrationen nachgewiesen werden (s. Tab. 16).

Tabelle 16: Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Bromchlor- und Bromaniline sowie der Chlor- und Bromanisole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
4-Brom-2-chloranilin	0	0	0	0	20	0	0	0	0
4-Brom-2,6-dichloranilin	16	0	0	17	15	0	0	6	0
2-Brom-4,6-dichloranilin	11	0	0	12	10	0	0	4	0
2,6-Dibrom-4-chloranilin	6	0	0	4	0	0	0	1	0
2,4-Dibrom-6-chloranilin	3	0	0	3	0	0	0	1	0
2-Bromanilin	0	0	0	0	0	40	1	0	0
2,4-Dibromanilin	15	0	0	20	15	0	0	7	0
2,4,6-Tribromanilin	6	0	0	2	0	0	0	0	0
2,4-Dichloranisol	0	0	0	0	2	0	0	0	0
2,3,4-Trichloranisol	25	0	0	100	12	0	12	10	40
3-Brom-4-chloranisol	1	0	0	0	0	0	0	1	0
4-Bromanisol	0	0	0	3	0	0	0	0	0

Die Summe der nachgewiesenen Chloranisole ist als drittes Konzentrationsprofil in Abbildung 33 dargestellt. Zur Herkunft der Chloranisole in der Umwelt ist nicht eindeutig geklärt, ob der anthropogene Eintrag oder der biogene Ursprung überwiegt. Sie werden in begrenztem Umfang industriell verwendet, z.B. in der metallverarbeitenden Industrie^[467]. Es ist aber auch bekannt, dass sie von niederen Organismen, wie beispielsweise Pilzen oder Bakterien, produziert werden^[474,475]. Des Weiteren muss im Falle der Chloranisole der mittelbare Ursprung beachtet werden, da sie sehr umfangreich in der aquatischen Umwelt durch mikrobielle *O*-Methylierung aus den korrespondierenden Phenolen entstehen^[473,476,477]. Chloranisole werden dennoch in der Umweltanalytik recht häufig untersucht und meist als Transformationsprodukte von unterschiedlichen Schadstoffen anthropogenen Ursprungs definiert^[101,476,478]. Durchschnittliche Konzentrationen lassen sich aufgrund fehlender aktueller und umfangreicher Studien nicht angeben. Chloranisole werden in der

Wasserphase jedoch äußerst selten oberhalb des niedrigen zweistelligen ng/L-Bereichs nachgewiesen^[101,478,479].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi tritt die höchste Konzentration am Ende des Korangi drain auf (St. 20; s. Abb. 33 u. Tab. 16). Hierfür ist wie an fast allen Stationen 2,3,4-Trichloranisol allein verantwortlich. Es tritt am Anfang des Kanals gar nicht auf und nimmt bis zur Mitte (St. 21) nur leicht zu. In der Gizri Bucht (St. 28) konnte noch eine kleine Menge nachgewiesen werden, wozu auch die Einträge des Malir River (St. 1) beitragen. Des Weiteren wurde 2,3,4-Trichloranisol auch über den gesamten, untersuchten Verlauf des Lyari River (St. 24 u. 41) gefunden, hier sinkt die Konzentration stadteinwärts auf ein Viertel ab (s. Tab. 16). Das einzige andere Chloranisol in den Proben aus dem Stadtgebiet ist das 2,4-Dichloranisol, es konnte jedoch nur an einem Ort in sehr geringer Menge nachgewiesen werden (s. Tab. 16).

Für die in Abbildung 33 als vierten Summenparameter dargestellten Bromanisole gilt ähnliches wie für die zuvor diskutierten Chloranisole. Mit dem Unterschied, dass hier die Vermutung eines biogenen Ursprungs überwiegt^[473,478]. Dies wird in der spärlichen Literatur, welche über die Bromanisole existiert, damit begründet, dass sie ebenfalls hauptsächlich durch mikrobielle O-Methylierung aus den entsprechenden Phenolen entstehen und letztere überwiegend biogenen Ursprungs sind^[476]. Eine neuere Untersuchung legt zumindest für die Tribromanisole den mittelbar anthropogenen Ursprung als Abbauprodukt von bromierten Flammschutzmitteln nahe^[419]. Daten zum Umweltvorkommen sind auch für die Industrieländer sehr selten und beschränken sich meist auf die Di- und Tribromanisole^[379,419,473,476,479]. Die einzigen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Verbindungen 4-Bromanisol und 3-Brom-4-chloranisol wurden bisher nur in einer einzigen Studie in Luftproben nachgewiesen^[476]. 4-Bromanisol kommt nur am Ende des Korangi drain vor (St. 20). 3-Brom-4-chloranisol wurde im Malir River (St. 1) und in der Gizri Bucht nachgewiesen (s. Tab. 16). Beide Verbindungen liegen in sehr kleinen Konzentrationen vor, welche in etwa denen der höher substituierten Bromanisolen entsprechen, die in den Industrieländern nachgewiesen wurden.

In Abbildung 34 sind das Vorkommen und die Verteilung zweier weiterer Organohalogenverbindungen in den Proben aus Karachi dargestellt. Das erste Konzentrationsprofil gehört zu 1,4-Dibrombenzol. Diese Verbindung kommt in den hier untersuchten Proben nur in sehr geringen Konzentrationen vor, insbesondere im Verhältnis zu Brombenzol. 1,4-Dibrombenzol ist als HPV-Industriechemikalie klassifiziert und wird als Begasungsmittel sowie in der Herstellung von bromierten Flammschutzmitteln und Pharmazeutika verwendet^[397,415,457]. Weitere Quellen sind die Entstehung von 1,4-Dibrombenzol bei photochemischen Prozessen und bei der Abfallverbrennung^[459,460]. Daten zum Umweltvorkommen sind jedoch rar. 1,4-Dibrombenzol wurde bisher nur in Sedimenten nachgewiesen, in Konzentrationen ähnlich denen seines Chloranalogons^[397,447]. Der Ursprung in den Proben aus Karachi ließe sich also auf eine direkte Verwendung zurückführen oder es wurde als Verunreinigung des gefundenen Brombenzols in die Umwelt eingetragen.

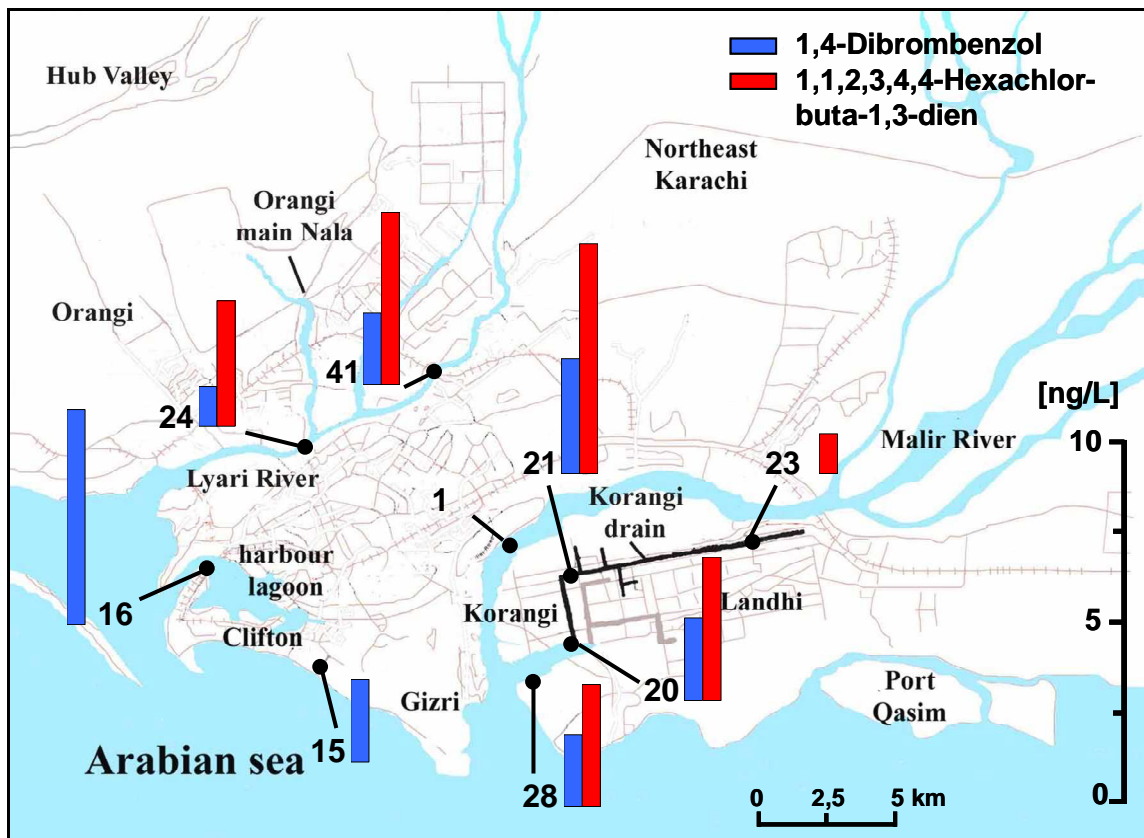


Abb. 34: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1,4-Dibrombenzol und Hexachlorbutadien in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

1,4-Dibrombenzol wurde an sieben Probenahmestationen im Stadtgebiet von Karachi nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen zwischen 1 und 6 ng/L, also um den Faktor 100 bis 400 unter denen des Brombenzols. Die höchste Konzentration tritt mit 6 ng/L in der Hafenalagune auf (St. 16) und in der Mitte des Korangi drain (St. 21) erreicht diese noch etwa 3 ng/L. An allen anderen Stationen liegen die nachgewiesenen Mengen an 1,4-Dibrombenzol zwischen 1 und 2 ng/L. Im sonst sehr hoch belasteten Malir River (St. 1) sowie am Anfang des Korangi drain (St. 23) konnte kein 1,4-Dibrombenzol nachgewiesen werden.

Das Konzentrationsprofil von Hexachlorbutadien (1,1,2,3,4,4-Hexachlorbuta-1,3-dien) ist ebenfalls in Abbildung 34 dargestellt. Hexachlorbutadien ist eine typische Organochlorchemikalie industriellen Ursprungs und findet vielfältige Anwendung in großtechnischen Prozessen. Die Haupteintragspfade sind Abwässer der agro- und petrochemischen Industrie sowie aus der Organochlorchemie^[446]. Für die Emissionen der letzteren beiden findet Hexachlorbutadien als Marker Verwendung^[432,446]. Neben der Anwendung als Grundstoff und seiner Entstehung als Nebenprodukt in den genannten Prozessen wird Hexachlorbutadien überdies als Lösungsmittel in Hydraulikflüssigkeiten verwendet^[449]. Hexachlorbutadien ist aufgrund seiner auch für den Menschen toxischen Eigenschaften und seines großen Anwendungs- bzw. Entstehungsvolumens als HPV-Chemikalie und prioritärer Umweltschadstoff sowohl in der EU als auch in Nordamerika klassifiziert^[398,449].

Hexachlorbutadien wird als ubiquitärer Kontaminant seit den 1990er Jahren regelmäßig und weltweit in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen. In den Oberflächengewässern der Industrieländer liegen die Konzentrationen im Durchschnitt zwischen 5 und 50 ng/L^[166,273,395,432,446,450,461]. In der Nähe von Punkteinleitern wurden auch Spitzenwerte bis in den unteren µg/L-Bereich gefunden^[449]. In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi kommt Hexachlorbutadien an sechs Stationen in relativ kleinen Konzentrationen vor (s. Abb. 34). Entlang des Korangi drain steigt seine Konzentration von anfangs (St. 23) 1 ng/L auf den höchsten Wert in dieser Untersuchung in der Mitte des Kanals (St. 21: 6 ng/L) und fällt bis zum Ende des Korangi drain (St. 20) wieder auf 4 ng/L ab. In der Gizri Bucht (St. 28) konnten noch über 3 ng/L Hexachlorbutadien nachgewiesen werden, obwohl keinerlei Einträge aus dem Malir River erfolgen. Über den Verlauf des Lyari River bleibt die Konzentration in etwa konstant zwischen 4 und 5 ng/L.

In Abbildung 35 sind die Konzentrationsprofile von drei in sehr hohen Konzentrationen vorkommenden phenolischen Umweltschadstoffen dargestellt. Das erste gehört zu Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), einer in der Umweltanalytik bisher als Modellsubstanz für endokrine Disruptoren bekannte Verbindung. Besonders in den letzten Jahren ist Bisphenol A größte mediale Aufmerksamkeit gewidmet worden, so dass diese Substanz inzwischen auch zum Modell für die Exposition des Menschen durch Chemikalien geworden ist. Bisphenol A besitzt nur leichtes bis moderat akut-toxisches Potential, welches allen phenolischen Verbindungen eigen ist. Seine hormonelle Wirksamkeit ist jedoch sehr groß bis hin zur Reproduktionstoxizität auch beim Menschen^[261,480-483]. Bisphenol A ist in der aquatischen Umwelt leicht mikrobiell abbaubar, gilt jedoch aufgrund seiner massiven Einträge als pseudo-persistent (s. Abs. 3.2.)^[483].

Das jährliche weltweite Produktions- und Anwendungsvolumen beträgt mehrere Millionen Tonnen. Deshalb ist Bisphenol A als HPV-Chemikalie in vielen umweltanalytischen Studien und Regularien große Aufmerksamkeit gewidmet^[415,481-483]. Verwendung findet Bisphenol A hauptsächlich als Monomer in der Produktion von Polycarbonaten und Kunstharzen. Des Weiteren ist es ein gebräuchlicher Weichmacher und Antioxidans in vielen anderen Kunststoffen^[480-483]. Durch den Gebrauch in vielen Verpackungen und Gebrauchsgegenständen gelangt Bisphenol A durch das Sickerwasser von Mülldeponien sowie durch Klärwerksabläufe in die aquatische Umwelt. Der Haupteintragspfad ist jedoch mit Abstand die direkte Emission industrieller Abwässer^[480-484]. Bisphenol A ist in unzähligen Studien in den Industrieländern und in Asien in der aquatischen Umwelt nachgewiesen worden. Durchschnittliche Konzentrationen in Oberflächengewässern liegen dabei zwischen 10 und 200 ng/L^[369,378,410,480,481,484,485]. In der Nähe von Punkteinleitern, wie etwa Industriebetrieben oder Klärwerken, sind Konzentrationen bis in den zweistelligen µg/L-Bereich durchaus nicht selten^[257,309,480,481,484]. Im Sickerwasser von Mülldeponien, in denen viele Bisphenol A-haltige Kunststoffe lagern, wurden in spanischen und japanischen Studien Spitzenwerte bis in den mg/L-Bereich gemessen^[403,486].

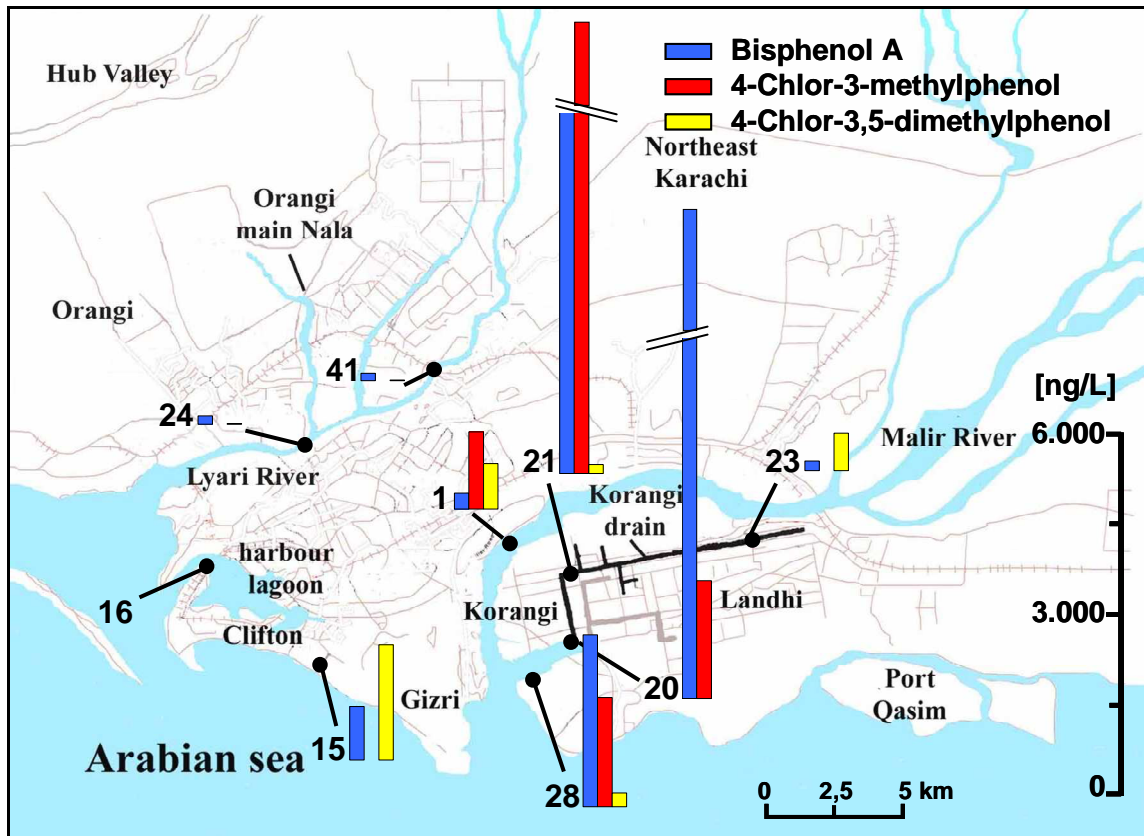


Abb. 35: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Bisphenol A, 4-Chlor-3-methylphenol und 4-Chlor-3,5-dimethylphenol in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde Bisphenol A, außer in der Hafenalagune, an allen Probenahmestationen in mittleren bis extrem hohen Konzentrationen nachgewiesen. Die mit Abstand höchste Einzelkonzentration von Bisphenol A und gleichzeitig mit 16000 ng/L eine der höchsten in dieser Arbeit gemessenen Schadstoffkonzentrationen überhaupt trat am Ende des Korangi drain auf (St. 20). Auch diese extreme Belastung wurde durch den Biotest erfasst wie die Ergebnisse in der Darstellung im Anhang zeigen. Am Anfang des Kanals (St. 23) lag diese noch bei etwa 150 ng/L und stieg dann massiv an und betrug in der Mitte des Korangi drain (St. 21) schon über 6000 ng/L. Diese extrem hohen Konzentrationen in einem Gebiet mit zahlreichen Gewerbebetrieben lassen eindeutig auf den Eintrag von Produktionsabwässern schließen. Selbst in der Gizri Bucht (St. 28) wurden noch 3000 ng/L Bisphenol A nachgewiesen, zu der die relativ moderate Menge, die durch den Malir River eingetragen wurde, nur einen eher geringen Teil beiträgt (St. 1: 270 ng/L). Relativ hoch ist hingegen die Belastung des Abwassers im Clifton Beach Einleiter (St. 15: 900 ng/L). Im Lyari River lagen die Konzentrationen relativ konstant über den gesamten untersuchten Verlauf zwischen 120 und 140 ng/L (St. 41 u. 24).

Als zweites Konzentrationsprofil in Abbildung 35 sind das Vorkommen und die Verteilung von 4-Chlor-3-methylphenol in den Proben aus Karachi dargestellt. 4-Chlor-3-methylphenol (Chlorkresol) wird weltweit in einem Umfang von mehreren zehntausend Tonnen hergestellt und verwendet. Es hat eine starke antimikrobielle Wirkung und wird deshalb hauptsächlich als Antiseptikum und

Konservierungsmittel in Kosmetika sowie in der Textil- und Lederindustrie eingesetzt^[487-489]. 4-Chlor-3-methylphenol hat die gleiche Wirksamkeit und damit ein fast deckungsgleiches Anwendungsgebiet wie Triclosan (s. Abs. 3.2.1.)^[229]. Weitere Anwendungsbereiche umfassen seinen Einsatz als Lebensmittelzusatzstoff sowie die Verwendung als Antimikrobiozid in Verpackungen, Klebstoffen, Ölen, Farben und in der Veterinärmedizin^[229,482,487,489,490]. Haupteintragsquellen in die Umwelt sind industrielle Abwässer aus der Textil- und Lederindustrie, der pharmazeutischen sowie der Verpackungsindustrie. Weitere Eintragspfade sind Mülldeponien und Klärwerke, durch die Migration von 4-Chlor-3-methylphenol aus den entsprechenden Endprodukten wie beispielsweise Verpackungen und Körperpflegemitteln, in denen es üblicherweise mit einem Anteil von 0,5 Gew% enthalten ist. Insgesamt lässt sich also feststellen das 4-Chlor-3-methylphenol ausschließlich über Punktemissionen in die Umwelt gelangt^[487,488,491].

4-Chlor-3-methylphenol ist leicht toxisch für Vögel und hoch toxisch für Fische und andere Wasserorganismen. In Bezug auf den Menschen reizt es die Augen und Schleimhäute, schädigt die Nieren und ist hormonell wirksam. Dies führte zu einer europäischen Unbedenklichkeitsstudie, in der die weitere Verwendung von 4-Chlor-3-methylphenol in Kosmetika nicht weiter empfohlen wird^[482,487]. Es ist wie viele andere chlorierte Phenole als prioritärer Umweltschadstoff sowohl in der EU als auch den USA reguliert^[482,492]. Obwohl seine Aufnahme in Routinemonitoringprogramme dringend empfohlen wird, sind Studien zum Umweltvorkommen von 4-Chlor-3-methylphenol eher selten^[488]. Die Oberflächenwasserkonzentrationen in den vorhandenen Untersuchungen aus den Industrieländern liegen zwischen dem einstelligen und dem hohen zweistelligen ng/L-Bereich. An direkt durch Punktquellen belasteten Probenahmestellen wurden auch vereinzelt Konzentrationen bis in den einstelligen µg/L-Bereich gemessen^[166,482,488,491]. Bezüglich des Vorkommens in Gerbereiabwässern, dem vermuteten prioritären Eintragspfad von 4-Chlor-3-methylphenol, existiert eine Studie aus Spanien, in der Konzentrationen bis in den niedrigen mg/L-Bereich nachgewiesen wurden^[488].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi kam 4-Chlor-3-methylphenol nur an vier Stationen vor, jedoch in extrem hohen Konzentrationen (s. Abb. 35). Dabei handelte es sich ausschließlich um Proben aus dem Korangi drain, dem Malir River sowie der Gizri Bucht, in die beide einleiten. Die mit Abstand höchste Konzentration wurde mit 11000 ng/L in der Mitte des Korangi drain (St. 21) gemessen. Die Konzentration von 4-Chlor-3-methylphenol nimmt im weiteren Verlauf des Kanalsystems ab und liegt an seinem Ende (St. 20) noch bei knapp 2000 ng/L. Aus dem Malir River (St. 1) werden zusätzlich etwa 1300 ng/L 4-Chlor-3-methylphenol eingetragen, so dass die nachgewiesene Menge in der Gizri Bucht (St. 28) noch über 1800 ng/L beträgt. Das selektive Auftreten in hohen Konzentrationen spricht für Punktemissionen industrieller bzw. gewerblicher Abwässer, deren Hauptbeitrag zum Umweltvorkommen von 4-Chlor-3-methylphenol bekannt ist. Als Hauptverursacher werden die an diesen Probenahmestationen weit verbreiteten Textil- und

Ledergewerbe vermutet. Dies entspräche auch den in der Literatur postulierten Haupteintragspfaden von 4-Chlor-3-methylphenol.

Das dritte Konzentrationsprofil in Abbildung 35 gehört einer sehr ähnlichen Verbindung, dem 4-Chlor-3,5-dimethylphenol. Diese auch als Chloroxylenol oder Benzyltol bekannte Substanz hat den gleichen Anwendungsbereich wie das 4-Chlor-3-methylphenol. Das Haupteinsatzgebiet ist auch hier die Verwendung als antimikrobielles Konservierungsmittel in Kosmetika, Körperpflegeprodukten und in der Lederverarbeitung. Auch die Haupteintragspfade in die aquatische Umwelt sowie das ökotoxikologische Potential von 4-Chlor-3,5-dimethylphenol entsprechen denen des 4-Chlor-3-methylphenols^[229,489,493]. Lediglich das weltweite Produktions- und Anwendungsvolumen ist geringer, aber auch 4-Chlor-3,5-dimethylphenol ist in der EU und den USA als prioritärer Umweltschadstoff klassifiziert^[489].

Die Daten zum Vorkommen in der aquatischen Umwelt sind für 4-Chlor-3,5-dimethylphenol ebenfalls sehr spärlich. Es wurde bisher quantitativ nur in einigen Flüssen des Vereinigten Königreiches nachgewiesen, die Konzentrationen in der betreffenden Untersuchung lagen dabei zwischen 60 und 120 ng/L^[249]. Des Weiteren existieren zwei Studien, in denen 4-Chlor-3,5-dimethylphenol in Klärwerken nachgewiesen wurde. Die dabei gefundenen Konzentrationen liegen in der deutschen Studie unter 100 ng/L und zwischen 1600 und 3000 ng/L in der amerikanischen Untersuchung^[229,427].

In den Proben aus Karachi wurde 4-Chlor-3,5-dimethylphenol an fast allen Stationen nachgewiesen, wobei die Konzentrationen sehr stark variieren. Die mit Abstand höchste Konzentration trat im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St.15) auf und betrug knapp 2000 ng/L. Ebenfalls stark belastet ist der Malir River (St. 1), in dem etwa 760 ng/L 4-Chlor-3,5-dimethylphenol gefunden wurden. Diese Einträge sind allein verantwortlich für die im großen Wasserkörper der Gizri Bucht (St. 28) nachgewiesene Menge von 230 ng/L, da aus dem Korangi drain keine Einträge erfolgen. Zwar beträgt die Konzentration von 4-Chlor-3,5-dimethylphenol am Anfang des Kanals (St. 23) ganze 620 ng/L, doch nimmt diese über den weiteren Verlauf des Kanals rapide ab. In der Mitte des Korangi drain (St. 21) beträgt sie noch 150 ng/L, aber am Ende des Kanals (St. 20) fällt die Konzentration von 4-Chlor-3,5-dimethylphenol unter die Nachweisgrenze. Im Lyari River lagen die Konzentrationen erheblich niedriger sie betrugen an Station 41 etwa 7 ng/L und weiter stadteinwärts 10 ng/L (St. 24). Im gleichen Bereich lag die in der Hafenalagune gefundene Menge an 4-Chlor-3,5-dimethylphenol (St. 16: 3 ng/L). Das gesamte Konzentrationsprofil von 4-Chlor-3,5-dimethylphenol lässt als Hauptquelle seine Verwendung in Kosmetika und Körperpflegeprodukten vermuten. Dafür sprechen die mit Abstand größten Mengen im Abwasser aus der Innenstadt, in der die wohlhabenderen Schichten leben, die sich eine vermehrte Verwendung dieser Produkte leisten können. Die im Korangi drain nachgewiesenen Rückstände von 4-Chlor-3,5-dimethylphenol lassen sich wahrscheinlich hauptsächlich auf seine Anwendung im Leder- oder Textilgewerbe zurückführen. Auch die teilweise

bemerkenswert hohen Belastungen mit Chlormethylphenolen spiegeln sich in den Ergebnissen des Biotests wider (s. Abs. 4.2.2. u. Anhang).

Das erste Konzentrationsprofil in Abbildung 36 zeigt das Vorkommen und die Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Chlorphenole in den Proben aus Karachi. Chlorphenole werden im industriellen Maßstab in großen Mengen für die unterschiedlichsten Anwendungen hergestellt. Sie finden Verwendung als Grund- und Hilfsstoffe sowie als Zwischenprodukte in industriellen Prozessen der Papier- und Farbenherstellung, der pharmazeutischen Industrie sowie der chemischen Grundstoffindustrie^[342,378,489,494-497]. Sie werden außerdem bei der Herstellung von Chlorphenoxy- und Organophosphatpestiziden verwendet. 2,4-Dichlor-, 2,4,5-Trichlor- und 2,4,6-Trichlorphenol sind selbst Pestizide und werden in nicht geringen Mengen weltweit eingesetzt^[378,398,452,482,489,495]. In dieser Eigenschaft werden sie als Antimikrobiozide Weichmacher in der Kunststoffindustrie, als Konservierungsmittel in der pharmazeutischen Industrie sowie in der Holz und Leder verarbeitenden Industrie eingesetzt^[482,489,495,496]. Außerdem sind sie die Hauptabbauprodukte der aus ihnen hergestellten Pestizide^[342,495,497,498].

Aus dieser Vielzahl von verschiedenen Anwendungen resultieren unzählige mögliche Eintragsquellen in die Umwelt. Zu diesen zählen hauptsächlich kommunale und industrielle Abwässer, besonders der Papier-, Holz- und Lederindustrie, sowie diffuse Einträge aus der Landwirtschaft und aus der Verbrennung von Plastikmüll^[342,378,459,489,495,497]. Des Weiteren entstehen chlorierte Phenole auch bei der Chlorierung von Trinkwasser, im Gegensatz zu ihrer industriellen Herkunft ist dies jedoch eher eine Quelle geringen Einflusses auf ihre Umweltkonzentrationen (s. Abs. 3.4.2.)^[497-499]. Daneben haben einige *ortho* und *para* substituierte Chlorphenole auch biogene Quellen. Sie werden von Pflanzen als Insektenschutz hergestellt und entstehen beim Verrotten pflanzlichen Materials^[494]. Aufgrund ihres hauptsächlich anthropogenen Ursprungs, ihrer Persistenz, ihrer hohen Toxizität für Wasserorganismen sowie ihrer moderaten akuten Toxizität für den Menschen und ihres reproduktionstoxischen und cancerogenen Potentials sind sie als HPV-Chemikalien und prioritäre Schadstoffe in der EU, Nordamerika und von der WHO reguliert^[140,342,371,398,482,489,494-497]. Die durchschnittlichen Konzentrationen in den Oberflächengewässern der Industrieländer variieren stark je nach Anwendungsvolumen des jeweiligen Chlorphenols. Typische Medianwerte liegen etwa zwischen 2 und 80 ng/L^[342,378,400,491,496]. In der Nähe eines Punkteinleiters oder in Klärwerken und deren Abläufen können Konzentrationen bis in den mittleren dreistelligen ng/L-Bereich auftreten^[166,342,403,452,491]. Studien aus China zeigen in industriell belasteten Flüssen sowie in Industrieabwässern aufgrund oft fehlender Aufbereitung um den Faktor 10 erhöhte Werte^[496,498].

Die in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi nachgewiesenen Gesamtkonzentrationen der Chlorphenole variieren sehr stark und liegen an der Hälfte der Probenahmestationen zwischen den Konzentrationen der Industrieländer und Chinas, während sie an den anderen Orten niedriger sind (s. Abb. 36). Hohe Belastungen treten besonders in den Gebieten auf, in denen auch hohe Konzentrationen an Chlormethylphenolen gemessen wurden. Während am Anfang des Korangi drain

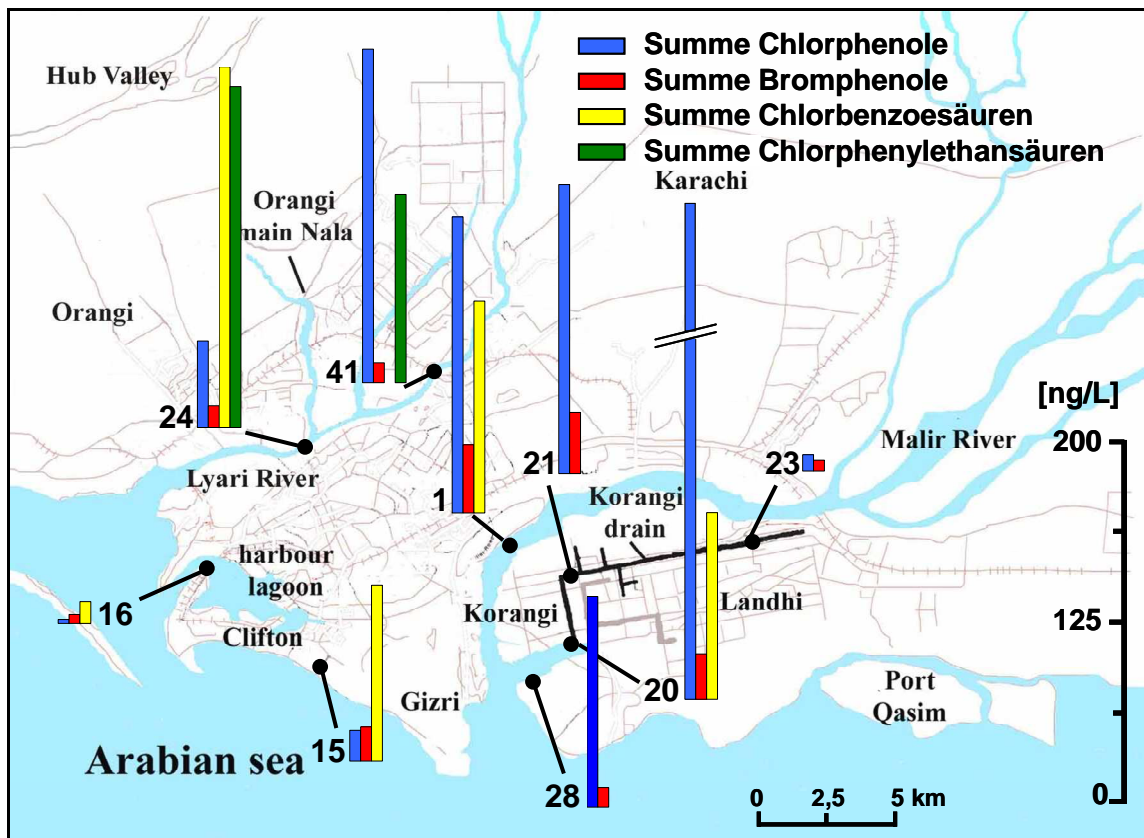


Abb. 36: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Chlor- und Bromphenole, chlorierten Benzoesäuren und chlorierten Phenylethansäuren in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

(St. 23) die Summe der Chlorphenole bei nur etwa 10 ng/L liegt, steigt diese Konzentration im weiteren Verlauf erheblich an und beträgt in der Mitte des Kanals (St. 21) schon über 160 ng/L. Die höchste Gesamtkonzentration an Chlorphenolen in dieser Untersuchung wurde schließlich am Ende des Korangi drain (St. 20) mit etwa 300 ng/L gemessen. In der Gizri Bucht (St. 28) wurden immer noch 120 ng/L Chlorphenole nachgewiesen. Dazu tragen auch die Einträge des ebenfalls stark belasteten Malir River (St. 1) bei, in dem eine Gesamtkonzentration von 160 ng/L nachgewiesen wurde.

Anders als im Fall der Chlormethylphenole treten bei den Chlorphenolen auch signifikante Belastungen im Lyari River auf. An der weiter flussaufwärts gelegenen Probenahmestation (St. 41) liegt die Gesamtkonzentration der Chlorphenole bei knapp 200 ng/L. Diese sinkt dann weiter stadteinwärts stark ab und liegt an Station 24 nur noch bei knapp 50 ng/L. An den anderen beiden Probenahmestationen, der Hafenlagune (St. 16) und im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15), wurden nur sehr geringe Mengen Chlorphenole nachgewiesen (s. Abb. 36). Der Unterschied im Muster des Auftretens gegenüber den Chlormethylphenolen lässt sich damit begründen, dass diese in anderen industriellen und gewerblichen Bereichen verwendet werden. Auch darf man den Beitrag der Müllverbrennung, die in Karachi auf offener Strasse erfolgt, keinesfalls unterschätzen.

Betrachtet man die in Tabelle 17 aufgeführten Konzentrationen der einzelnen Chlorphenole, lassen sich einige Auffälligkeiten erkennen. So ist das 4-Chlorphenol an allen Stationen das am

höchsten konzentrierte Chlorphenol. In den Untersuchungen aus den Industrieländern wird hingegen meistens das 2-Chlorphenol in höheren Konzentrationen nachgewiesen und findet deshalb größere Beachtung in Bewertungen und Regulierungen^[400,491,492]. Die in Karachi auftretende Situation entspricht jedoch den Ergebnissen der in China durchgeführten Studien^[498]. Eventuelle Gründe sind sicher in der Anwendung zu suchen, die zwischen Europa und Asien variiert, dafür finden sich jedoch keine belastbaren Daten in der vorhandenen Literatur. Das am zweithöchsten konzentrierte Chlorphenol ist Pentachlorphenol, ein besonders in der Landwirtschaft sowie in der Holz- und Lederindustrie verwendetes Pestizid, welches aufgrund seiner hohen Toxizität in der EU nicht mehr zugelassen ist^[335]. In den asiatischen Ländern ist es jedoch noch zugelassen und findet dort noch große Anwendung^[496]. In besonders hohen Konzentrationen tritt es in der Mitte (St. 21) und am Ende (St. 20) des Korangi drain auf. In dieser Gegend liegen viele Textil- und Lederbetriebe, die als Quelle dieser Einträge in Frage kommen. Auch in der Gizri Bucht (St. 28) sind noch signifikante Mengen an Pentachlorphenol nachweisbar, wobei die eher geringen Einträge des Malir River (St. 1) eine untergeordnete Rolle spielen (s. Tab. 17). Im Lyari River wurde kein Pentachlorphenol nachgewiesen, damit entspricht seine Verteilung der der Chlormethylphenole.

Tabelle 17: Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Chlor- und Bromphenole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
4-Chlorphenol	90	0	2	130	75	0	10	65	150
2,4-Dichlorphenol	0	0	0	2	0	0	0	0	0
2,5-Dichlorphenol	6	0	0	0	0	0	4	2	30
2,4,5-Trichlorphenol	50	0	0	25	25	10	35	25	15
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	7	0	0	30	0	0	0	0	0
Pentachlorphenol	10	20	0	110	65	0	0	30	0
4-Brom-2-chlorphenol	20	10	0	25	23	0	12	8	10
4-Bromphenol	0	0	0	0	0	3	0	0	0
2,4,6-Tribromphenol	20	10	5	1	10	3	0	3	0

Auffällig ist auch, dass die besonders in den Industrieländern in hohen Konzentrationen auftretenden Chlorphenole, das 2,4-Dichlor- und das 2,4,6-Trichlorphenol, nur in vernachlässigbaren Mengen, wenn überhaupt, nachgewiesen werden konnten. In mittleren Konzentrationen konnte im Korangi drain (St. 23, 21, 20), im Malir River (St. 1) und in der durch diese beiden Einträge beeinflussten Gizri Bucht (St. 28) sowie im Lyari River (St. 24 u. 41) das ebenfalls als Pestizid

verwendete 2,4,5-Trichlorphenol nachgewiesen werden. Zu dem traten noch zwei eher selten in Umweltproben nachgewiesene Chlorphenole in den Proben aus Karachi auf. Zum einen das 2,5-Dichlorphenol, welches in nennenswerter Menge nur an der stadtauswärts gelegenen Probenahmestation des Lyari River (St. 41) nachgewiesen wurde. An den anderen drei Stationen konnte es nur in sehr geringen Mengen detektiert werden (s. Tab. 17). Das zweite ist 2,3,4,5-Tetrachlorphenol, welches nur am Ende des Korangi drain (St. 20) in erhöhter Konzentration nachgewiesen wurde. Am einzigen anderen Ort, dem Malir River (St. 1), kam 2,3,4,5-Tetrachlorphenol nur in relativ kleiner Konzentration vor.

Das zweite Konzentrationsprofil in Abbildung 36 zeigt die Gesamtkonzentration der in den Proben aus Karachi gefundenen Brom- und Bromchlorphenole. Bezüglich der Herkunft der Bromphenole herrscht in der Literatur immer noch Uneinigkeit darüber, ob diese mehrheitlich aus biogenen oder anthropogenen Quellen stammen. Für beide existiert eine Vielzahl an möglichen Quellen, nur über das tatsächliche Volumen der einzelnen Ursprünge existieren keine ganzheitlichen Datensätze. Besonders in marinen Ökosystemen sind viele verschiedene Organismen als Produzenten von Bromphenolen bekannt, dazu gehören Algen, Polychaeten, Korallen und Mikroorganismen^[424,478,500,501]. Des Weiteren ist der typische Geschmack von Meeresfrüchten unter anderem auf bromierte Phenole zurückzuführen. Auch für den Süßwasserbereich existieren einige wenige Studien, welche die Produktion von Bromphenolen durch Algen belegen^[500,502]. Anthropogene Quellen von Bromphenolen sind im großtechnischen Bereich auf die Anwendung als Flammschutzmittel sowie zu deren Produktion beschränkt^[419,473,500].

Des Weiteren kommen Bromphenole in kleinerem Umfang als Bestandteile von Begasungsmitteln vor^[478]. Sie entstehen beim Abbau von Flammschutzmitteln, wie etwa Tetrabrombisphenol A, in der aquatischen Umwelt und werden durch Deponierung und Verbrennung insbesondere von Kunststoffen in die Umwelt eingetragen^[459,473]. Weiterhin können sie bei der Chlorierung bromidhaltigen Wassers in der Trinkwasseraufbereitung entstehen^[419,499,503,504]. Als einziger Vertreter dieser Klasse ist 2,4,6-Tribromphenol als Umweltschadstoff in einigen Ländern reguliert und gewinnt immer mehr an Aufmerksamkeit. 2,4,6-Tribromphenol wird als einziges Bromphenol in nennenswerten Mengen in der Industrie als Flammschutzmittel und Fungizid eingesetzt^[398,419,500]. Alle Bromphenole gelten als toxisch, da sie hohes fungizides, antimikrobielles und antioxidatives Potential besitzen. Auch wurde bei einigen neurotoxische und hormonelle Wirksamkeit nachgewiesen^[398,473,500].

Studien zum Vorkommen und der Verteilung in der Umwelt sind äußerst selten. Sie wurden in hohen Konzentrationen bisher ausschließlich in Sedimenten nachgewiesen^[108,419,500]. In Oberflächengewässern des limnischen Bereichs wurden Bromphenole nur in drei europäischen Studien nachgewiesen. Deren Ergebnisse widersprechen sich jedoch stark. In der Untersuchung des Rheins wurden di- und tribromierte Phenole im Bereich von 5 bis 200 ng/L und Monobromphenole bis zu Spitzenwerten im einstelligen µg/L-Bereich nachgewiesen^[424], während die Konzentrationen in den

niederländischen Studien des gleichen Flusses sowie des Schelde-Ästuars zwischen 0,1 und 25 ng/L lagen^[419,473]. Die Werte der deutschen Studie übertreffen auch die im Sickerwasser von elf japanischen Mülldeponien gefundenen Mengen um ein Vielfaches^[403]. Jedoch erbringt diese Untersuchung des Rheins als einzige einen quantitativen Nachweis eines gemischt-halogenierten Phenols, ohne jedoch das Substitutionsmuster aufgeklärt zu haben. Darüberhinaus ist in der umweltanalytischen Literatur nichts über das Vorkommen und den Ursprung von Bromchlorphenolen bekannt.

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnten an allen Probenahmestationen bromierte Phenole in kleinen bis mittleren Konzentrationen nachgewiesen werden (s. Abb. 36 u. Tab. 17). Am höchsten belastet sind auch hier die Mitte (St. 21) und das Ende (St. 20) des Korangi drain, der Malir River (St. 1) sowie die Gizri Bucht (St. 28). Aber auch im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15) wurden signifikante Mengen bromierter Phenole nachgewiesen. Einige Unterschiede sind jedoch in der Betrachtung der Einzelkonzentrationen in Tabelle 17 festzustellen. Im Malir River (St. 1) und im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15) tragen die Konzentrationen von 4-Brom-2-chlorphenol und 2,4,6-Tribromphenol zu gleichen Teilen zur Gesamtmenge bei. Das Konzentrationsmuster im Korangi drain ist ein anderes. Am Anfang (St. 23) treten geringe Mengen an 4-Bromphenol und 2,4,6-Tribromphenol auf. Die Konzentration von 2,4,6-Tribromphenol nimmt bis zur Mitte (St. 21) zu, während 4-Bromphenol hier nicht mehr nachzuweisen ist. Dafür tritt 4-Brom-2-chlorphenol an dieser Stelle auf, dessen relativ hohe Konzentration über den weiteren Verlauf des Kanals in etwa konstant bleibt. Die Menge an 2,4,6-Tribromphenol nimmt jedoch zum Ende des Korangi drain (St. 20) stark ab. Im Lyari River (St. 24 u. 41) konnte nur 4-Brom-2-chlorphenol in mittleren Konzentrationen über den untersuchten Verlauf des Flusses nachgewiesen werden (s. Tab. 17). Aufgrund der vorhandenen Industrie und Gewerbebetriebe, in denen Bromphenole verwendet werden, der kaum bis gar nicht existierenden Fauna in den Gewässern und insbesondere den Kanälen sowie des nicht bekannten biogenen Ursprungs von 4-Brom-2-chlorphenol lassen sich in Karachi anthropogene Einträge als Hauptursache des Vorkommens bromierter Phenole vermuten.

Als drittes Konzentrationsprofil in Abbildung 36 ist die Summe der nachgewiesenen chlorierten Benzoessäuren gezeigt. Chlorbenzoessäuren werden in der Industrie als Grundstoffe und Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farben, Pharmazeutika und Pestiziden verwendet^[101,431]. Einige chlorierte Benzoessäuren wie beispielsweise die 2,3,6-Trichlorbenzoessäure werden als Pestizide direkt in die Umwelt ausgebracht^[505]. Des Weiteren entstehen Chlorbenzoessäuren in der aquatischen Umwelt durch den mikrobiellen Abbau von chlororganischen Verbindungen insbesondere von Chlorphenolen^[101,505,506]. Sie sind aber auch häufige Abbauprodukte von Pestiziden wie z.B. von Diclobenil und Dicamba sowie von PCBs^[101,425,431,505,506]. Chlorbenzoessäuren treten weit verbreitet in der aquatischen Umwelt auf, trotzdem sind umweltanalytische Studien bezüglich ihres Vorkommens recht selten^[101,425,431,506]. In den Industrieländern liegen ihre durchschnittlichen Oberflächenwasserkonzentrationen meist unterhalb von 10 ng/L^[101,397,431]. Eine in China durchgeführte Untersuchung bestätigt diese Ergebnisse auch für den asiatischen Bereich. Lediglich 2,4-

Dichlorbenzoesäure kam in erhöhten Konzentrationen von bis zu 40 ng/L vor^[507]. In industriellen Abwässern oder Kläranlagen wurden auch vereinzelt Werte bis zu 100 ng/L gefunden^[101,431,508].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurden drei Monochlor- und drei Dichlorbenzoesäuren in teilweise sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen (s. Abb. 36 u. Tab. 18). In der Darstellung der Gesamtkonzentrationen in Abbildung 36 fällt auf, dass sich diese Extremwerte auf vier Probenahmeorte beschränken. Die größte Gesamtmenge von etwa 200 ng/L tritt an der unteren Station (St. 24) des Lyari River auf, während flussaufwärts (St. 41) keine Chlorbenzoesäuren nachgewiesen wurden. Ein ähnliches Phänomen zeigt sich in den Proben über den Verlauf des Korangi drain. An den ersten beiden Stationen wurden keine Chlorbenzoesäuren gefunden, während die Konzentration am Ende des Kanals (St. 20) bei 100 ng/L liegt. Hohe Belastungen wurden auch im Malir River (St. 1: 120 ng/L) und im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15: 100 ng/L) gemessen. In der Hafенlagune lag die Gesamtkonzentration der nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren im Bereich der aus anderen Ländern bekannten Werte (St. 16: 12 ng/L).

Tabelle 18: Konzentrationen der einzelnen in den Proben aus Karachi nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren und Chlorphenylethansäuren

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
2-Chlorbenzoesäure	0	40	0	0	0	0	20	0	0
3-Chlorbenzoesäure	0	40	4	0	0	0	40	0	0
4-Chlorbenzoesäure	0	20	0	100	0	0	0	0	0
2,4-Dichlorbenzoesäure	120	0	8	0	0	0	0	0	0
2,6-Dichlorbenzoesäure	0	0	0	0	0	0	13	0	0
x,y-Dichlorbenzoesäure	0	0	0	0	0	0	130	0	0
4-Chlorphenylethansäure	0	0	0	0	0	0	110	0	50
3,4-Dichlorphenylethansäure	0	0	0	0	0	0	80	0	55

In der Betrachtung der Einzelkonzentrationen in Tabelle 18 lassen sich einige interessante Unterschiede im Auftreten der einzelnen Chlorbenzoesäuren erkennen. Nur die Muster am Clifton Beach (St. 15) und im Lyari River (St. 24) ähneln sich, indem sich die Gesamtkonzentration tatsächlich aus verschiedenen Chlorbenzoesäuren zusammensetzt. Obwohl auch hier kleine Unterschiede existieren, an Station 15 wurden z.B. drei Monochlorerivate gefunden und im Lyari River statt der 4-Chlorbenzoesäure die 2,6-Dichlorbenzoesäure. An den anderen hoch belasteten Orten ist jeweils nur eine Chlorbenzoesäure für die Gesamtkonzentration verantwortlich (s. Tab. 18). Aber

auch hier unterscheiden sich die Muster, während im Malir River (St. 1) nur 2,4-Dichlorbenzoesäure vorkommt, tritt am Ende des Korangi drain (St. 20) nur 4-Chlorbenzoesäure auf.

Das vierte Konzentrationsprofil in Abbildung 36 zeigt die Verteilung der nachgewiesenen Gesamtmenge an Chlorphenylethansäuren in den Proben aus Karachi. Über diese sehr selten untersuchten Verbindungen ist sehr wenig bekannt. Einige chlorierte Phenylethansäuren werden technisch produziert und 2,3,6-Trichlorphenylethansäure ist als Herbizid unter dem Namen Chlorfenac bekannt^[101,509]. Chlorierte Phenylethansäuren wurden bisher nur in wenigen Studien und ausschließlich in Kläranlagen oder deren Umfeld nachgewiesen. Dabei liegen die Konzentrationen im einstelligen ng/L-Bereich^[101,474,508]. Die endgültige Herkunft dieser Verbindungen konnte bisher nicht geklärt werden, vermutet wird eine Chlorierung der besonders in Schlachtereiabwässern auftretenden Phenylethansäure in den Kläranlagen durch Mikroorganismen^[474].

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnten ausschließlich im Lyari River chlorierte Phenylethansäuren nachgewiesen werden, wobei die Konzentration extrem hoch war (s. Abb. 36). In Tabelle 18 sind die Konzentrationen den einzelnen Verbindungen zugeordnet. Während an der weiter flussabwärts gelegenen Probenahmestation (St. 41) sowohl 4-Chlor- als auch 3,4-Dichlorphenylethansäure in etwa gleichen Konzentrationen nachgewiesen wurden, verändert sich dieses Bild weiter flussabwärts. An Station 24 hat sich die Konzentration von 4-Chlorphenylethansäure bereits verdoppelt während die Menge an 3,4-Dichlorphenylethansäure nur leicht anstieg (s. Tab. 18). Hierfür können sowohl der kontinuierliche Eintrag entlang des Flusslaufes oder eine Punktmission, wie etwa durch den Orangi main nala, verantwortlich sein. Bezüglich der Herkunft der Chlorphenylethansäuren in der aquatischen Umwelt kann durch diese Untersuchung zumindest geklärt werden, dass hierfür keinerlei Klärwerke von Nöten sind, da in diesem Bereich von Karachi keine existieren. Die biogene Chlorierung der aus Schlachtereiabwässern stammender Phenylethansäure kann nicht ausgeschlossen werden, da auch die Schlachtereien des nordwestlichen Stadtgebiets ihre Abwässer in den Lyari River einleiten.

In Abbildung 37 sind das Vorkommen und die Verteilung verschiedener halogenierter Benzoxazolone in den Proben aus Karachi dargestellt. Diese Verbindungen sind vom umweltanalytischen Standpunkt betrachtet sehr interessant, da sie bisher noch nicht als Umweltkontaminanten in Erscheinung getreten sind. In den untersuchten Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurden sie in relativ hohen Konzentrationen im Korangi drain und der Gizri Bucht sowie vereinzelt im Malir River nachgewiesen (s. Abb. 37). 5-Chlorbenzoxazolone ist unter dem Handelsnamen Paraflex eines der sieben weltweit am meisten verordneten Muskelrelaxantien, wird jedoch fast ausschließlich in der dritten Welt angewendet^[510-513]. In der EU war es nie auf dem Markt und in Nordamerika ist der Verbrauch stark zurückgegangen, nachdem die FDA vor hepatotoxischen Effekten gewarnt hat^[511].

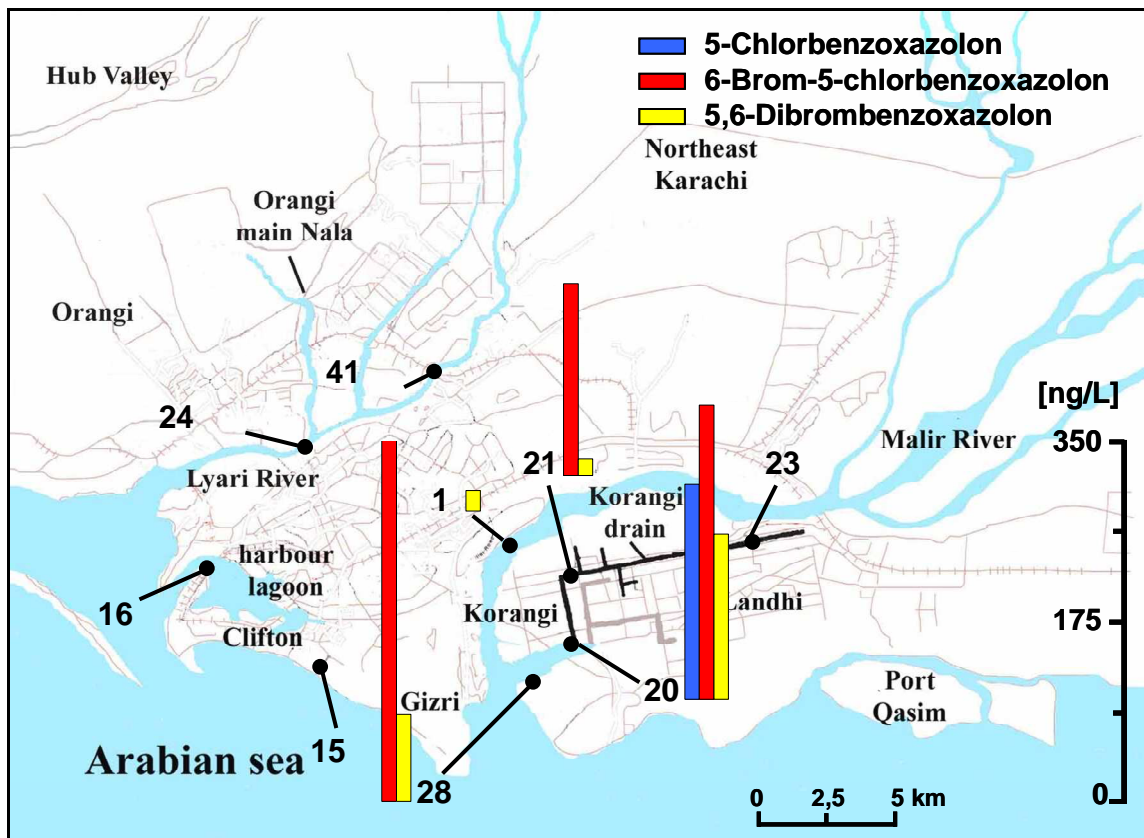


Abb. 37: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 5-Chlor-, 6-Brom-5-chlor- und 5,6-Dibrombenzoxazolone in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Für 6-Brom-5-chlorbenzoxazolone existieren zwei Trivialnamen, Bromchlorenon und Vinyzene, es soll als Fungizid in Kunststoffen eingesetzt werden, es existieren jedoch keine peer-reviewed Quellen, die diese Verwendung belegen^[514]. Von 5,6-Dibrombenzoxazolone ist in der Literatur keine Verwendung bekannt. In den Proben aus Karachi wurde das 6-Brom-5-chlorbenzoxazolone in der Mitte des Korangi drain (St. 21) in einer Konzentration von etwa 200 ng/L nachgewiesen. Die Konzentration steigt im weiteren Verlauf des Kanals weiter an und liegt an dessen Ende (St. 20) bei fast 300 ng/L. In der Gizri Bucht (St. 28) wurde sogar eine noch höhere Konzentration nachgewiesen (350 ng/L). Die Konzentration von 5,6-Dibrombenzoxazolone liegt in der Mitte des Korangi drain (St. 21) bei 20 ng/L und steigt bis zum Ende des Kanals (St. 20) auf etwa 160 ng/L an. In der Gizri Bucht (St. 28) fällt die Konzentration wieder auf 85 ng/L ab. 5,6-Dibrombenzoxazolone ist das einzige halogenierte Benzoxazolone, welches auch im Malir River nachgewiesen werden konnte (St. 1: 20 ng/L).

5-Chlorbenzoxazolone tritt nur an Station 20 am Ende des Korangi drain in einer Konzentration von über 200 ng/L auf. Das Vorkommen von 5-Chlorbenzoxazolone in den Proben könnte aus der Verwendung als Medikament bzw. durch das punktuelle Auftreten, an den aus Abschnitt 3.2.1. durch hohe PPCP-Belastungen bekannten Probenahmestationen, aus der pharmazeutischen Produktion stammen. Ob das Auftreten der anderen beiden halogenierten Benzoxazolone in direktem Zusammenhang mit dem des 5-Chlorbenzoxazolone steht, lässt sich nicht abschließend klären. Dafür

spricht die nicht bekannte Verwendung der anderen beiden Verbindungen. Dagegen sprechen deren größere Verteilung im Untersuchungsgebiet sowie die höheren Konzentrationen, die gegen einen Ursprung als Verunreinigung oder Nebenprodukt aus der Produktion von 5-Chlorbenzoxazolone sprechen. Allerdings könnte eine Umhalogenierung im stark belasteten Korangi drain möglich sein.

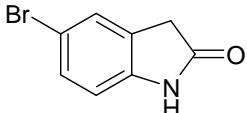
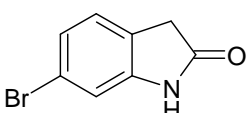
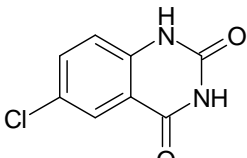
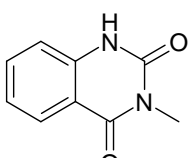
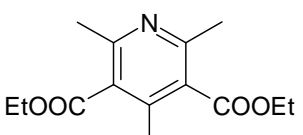
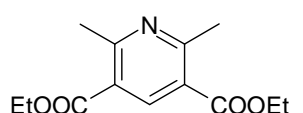
In Tabelle 19 sind sechs weitere heteroaromatische Verbindungen abgebildet, die in einer oder mehreren der untersuchten Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi nachgewiesen wurden. Bei keiner dieser Verbindungen ist bisher etwas über ihr Vorkommen in Umweltproben bekannt. In den Proben aus Karachi kamen sie jedoch in signifikanten Konzentrationen vor. Bei den ersten beiden Substanzen handelt es sich um zwei monobromierte Isomere des Indolinons. Beide Isomere konnten nur am Ende des Korangi drain (St. 20) nachgewiesen werden, wobei die Konzentration des 5-Bromindolin-2-on das Sechsfache der Konzentration des 6-Bromindolin-2-ons beträgt. Über eine industrielle Verwendung dieser Verbindungen ist in der Literatur recht wenig bekannt. 5-Bromindolin-2-on wird als Edukt in der Synthese von 3-substituierten Indolinonen oder von Bis-Indolinonderivaten verwendet. Beide Substanzklassen werden als Kinase-Inhibitoren in der Krebstherapie angewendet^[439,515,516]. Zwar ist durch das Auftreten pharmazeutischer Rückstände an dieser Probenahmestation die Herkunft aus Produktionsabwässern der pharmazeutischen Industrie möglich, ob jedoch an diesem Ort die neuesten Wirkstoffe in der Krebstherapie hergestellt werden, bleibt fraglich.

Ein weiterer möglicher Ursprung dieser Verbindungen könnte eine Halogenierung in den stark belasteten Abwässern des Korangi drain von den ebenfalls dort vorkommenden nicht halogenierten Indolinonen (Daten nicht abgebildet) sein. Das 6-Bromindolin-2-on wird in der Herstellung von synthetischen Farbstoffen wie etwa dem 6,6'-Dibromindigo verwendet^[517]. Aufgrund der vielfach vorhandenen Betriebe des Textilgewerbes und des Auftretens anderer Farbstoffe bzw. deren Rohstoffe an dieser Stelle ist dies eine mögliche Eintragsquelle. Dieser Ursprung ist zwar nahe liegender als der aus der pharmazeutischen Industrie, jedoch widerspricht ihm die Isomerenverteilung in der Probe. Möglicher Ursprung für diese Verbindung wäre auch hier eine Umhalogenierung in den Abwässern.

Ebenfalls ausschließlich an Station 20 am Ende des Korangi drain konnten zwei weitere interessante heteroaromatische Verbindungen aus der Klasse der Quinazolindione nachgewiesen werden (s. Tab. 19). Dabei traten sowohl das 6-Chlorquinazolindion als auch das *N*-Methylquinazolindion in vergleichbaren Konzentrationen auf. Auch diese Verbindungen sind bisher nicht als Umweltkontaminanten in Erscheinung getreten. Generell ist in der Literatur über diese Verbindungen so gut wie nichts bekannt. Lediglich vereinzelte Publikationen weisen auf eine Anwendung in der pharmazeutischen Industrie hin. Beide Verbindungen werden zur Synthese neuartiger Serotonin-Wiederaufnahmehemmer verwendet^[518,519]. In einer Studie wird auf die allgemeine Verwendung des *N*-Methylderivats als Baustein in der Wirkstoffsynthese verwiesen^[519]. In diesem Zusammenhang liessen sich jedoch keine detaillierten Erkenntnisse aus der Literatur gewinnen. Der Ursprung der Quinazolindione in den untersuchten Proben aus dem Korangi drain

bleibt also ungeklärt, obwohl wie im Fall der Bromindolinone genau an denselben Probenahmestationen ein Eintrag aus Abwässern der pharmazeutischen Industrie möglich wäre.

Tabelle 19: Konzentrationen der halogenierten Indolinone und Quinazolindione sowie der Pyridin-Derivate in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	1	15	16	20	21	23	24	28	41	
5-Bromindolin-2-on										
	0	0	0	90	0	0	0	0	0	
6-Bromindolin-2-on										
	0	0	0	15	0	0	0	0	0	
6-Chlorquinazolin-2,4-dion										
	0	0	0	50	0	0	0	0	0	
N-Methylquinazolin-2,4-dion										
	0	0	0	45	0	0	0	0	0	
Diethyl-2,4,6-trimethylpyridin-3,5-dicarboxylat										
	0	0	0	30	30	0	0	20	0	
Diethyl-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarboxylat										
	0	0	0	30	0	0	0	6	0	

Eine Herkunft aus der pharmazeutischen Produktion oder Forschung liegt auch bei den beiden letzten in Tabelle 19 dargestellten Pyridinderivaten nahe. In der Pharmazie und Medizin sind die am Pyridinstickstoff protonierten Analoga der gefundenen Verbindungen unter dem Trivialnamen 1,4-Dihydrocollidine oder Hantzsch Ester bekannt und sind häufig verwendete Bausteine und

Wirkstoffe^[520-523]. Am bekanntesten ist das an 4-Position substituierte Nifedipin, ein Calciumantagonist und eines der weltweit am häufigsten verschriebenen Bluthochdruckmittel^[521,522]. Alle Wirkstoffe dieser Klasse sind extrem lichtempfindlich, schon bei kleinsten Mengen photochemischer Energie erfolgt eine sofortige Rearomatisierung zu den entsprechenden Pyridinderivaten. Dieser Reaktion folgt der Verlust des Substituenten an 4-Position, wenn sie weiter dem Licht ausgesetzt sind^[522]. Über die den gefundenen Substanzen entsprechenden Ursprungsverbindungen, also einem an 4-Position substituierten 1,4-Dihydrocollidin ist in der Literatur keine Verwendung als Wirkstoff bekannt. Jedoch existiert eine Vielzahl von medizinischen Studien in denen diese als DDC (3,5-Diethoxycarbonyl-1,4-dihydrocollidin) bekannte Verbindung in der Forschung eingesetzt wird. Ausgenutzt wird dabei ihre Eigenschaft, Porphoryria zu induzieren, eine Stoffwechselerkrankung, die zu Fehlfunktionen in der Häm-Biosynthese führt^[522,524,525]. Ob diese Substanz in Karachi verwendet wird oder ob es sich bei den nachgewiesenen Pyridinderivaten um Phototransformationsprodukte höher substituierter Verbindungen handelt, lässt sich nicht abschliessend klären. Des Weiteren kann ihre Verwendung in der Synthese anderer Wirkstoffe nicht ausgeschlossen werden. Jedoch liegt der Ursprung in der pharmazeutischen Industrie nahe, da keinerlei andere großtechnische Verwendungen oder biogene Quellen dieser Substanzen bekannt sind. Das Auftreten in den Oberflächengewässern und offenen Abwasserkanälen schliesst auch ihr Entstehen durch photochemischen Abbau anderer Substanzen nicht aus.

3.4.2. Industriechemikalien im Trinkwasser von Karachi

In diesem Abschnitt werden die nachgewiesenen Kontaminationen des Trinkwassers von Karachi mit Industriechemikalien beschrieben. Im Gegensatz zu den vorherigen Betrachtungen hinsichtlich der Kontamination des Trinkwassers mit PPCP und Pestiziden lässt sich feststellen, dass die Industriechemikalien sowohl in der Vielfalt als auch in der Menge die anderen Schadstoffgruppen bei weitem übertreffen. Veranschaulicht wird dies schon bei den ersten beiden Konzentrationsprofilen, die in Abbildung 38 dargestellt sind. Das erste Profil zeigt das Vorkommen und die Verteilung von Brombenzol im Trinkwasser von Karachi. Brombenzol ist ein ubiquitärer Kontaminant in den untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi und tritt teilweise in extrem hohen Konzentrationen auf. Brombenzol wurde bisher nur in einer anderen Studie im Trinkwasser nachgewiesen. In dieser Untersuchung des Trinkwassers von fünf mexikanischen Großstädten trat Brombenzol auch als ubiquitärer Kontaminant auf, wurde jedoch lediglich qualitativ nachgewiesen^[526]. Ein Zusammenhang mit Industriegebieten in der Nähe wurde vermutet, darauf weist ebenfalls eine Studie hin, die Brombenzol qualitativ im Grundwasser von Bitterfeld nachgewiesen hat^[527].

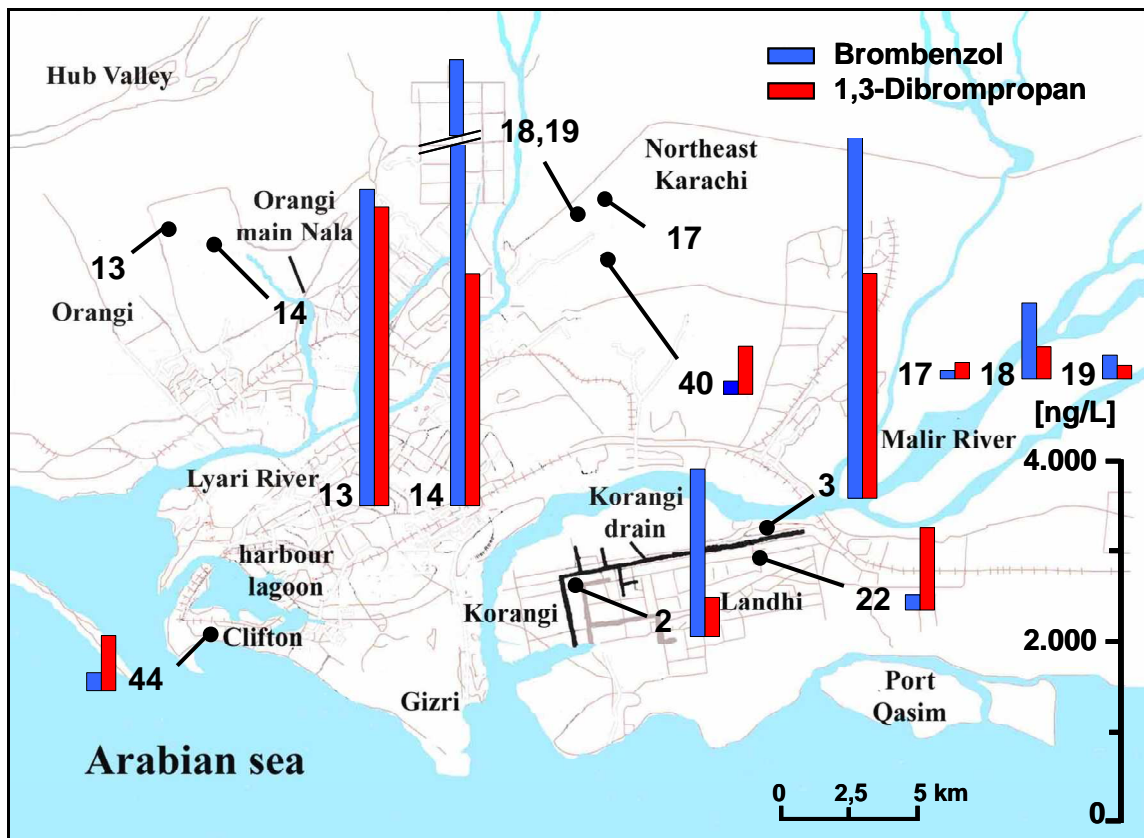


Abb. 38: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Brombenzol und 1,3-Dibrompropan in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Auch in den Proben aus Karachi treten die höchsten Konzentrationen von Brombenzol in den industriell und gewerblich am intensivsten genutzten Gebieten der Stadt auf, so dass hier ein weiterer Grund für diesen Zusammenhang besteht. Die höchste Einzelkonzentration wurde im großen Awami Tank (St. 14) im Stadtteil Orangi gemessen und betrug knapp 4500 ng/L. Ebenfalls sehr hoch lag die nachgewiesene Konzentration von Brombenzol im kleineren Awami Tank (St. 13: 3500 ng/L), welcher in der Straße eines Wohngebietes im gleichen Stadtteil steht. Eine weitere extrem hohe Konzentration von über 4100 ng/L wurde an Station 3, der Befüllungsstation für Tankwagen eines privaten Wasserhändlers in Landhi gemessen. Hier liegt eine Kontamination des genutzten Grundwassers durch umliegende Gewerbebetriebe auf der Hand. Am Wasserhahn in einem Textilbetrieb im Gewerbegebiet des Stadtteils Korangi (St. 2) wurde Brombenzol ebenfalls in stark erhöhter Konzentration von über 2000 ng/L nachgewiesen.

In allen anderen untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi, deren Probenahmestationen nicht unter so unmittelbarem Einfluss von Gewerbegebieten standen, sind die Konzentrationen von Brombenzol deutlich geringer. Dennoch können die dort nachgewiesenen Mengen nicht als gering im absoluten Sinne betrachtet werden. Interessanterweise liegt die gemessene Konzentration von Brombenzol im Trinkwasser eines Haushalts im Wohngebiet von Landhi (St. 22) erheblich unter den an Station 3 gemessenen Werten bei nur 170 ng/L. Ursächlich hierfür wird die unterschiedliche

Herkunft des Trinkwassers sein, während die Pumpstation direkt das örtliche Grundwasser anzapft, wird der untersuchte Haushalt nach eigener Auskunft über die KWSB aus dem Lake Haleji versorgt.

Im Trinkwassersystem der Universität von Karachi konnte Brombenzol im Reservoir (St. 17) vor der Aufbereitung in einer Konzentration von knapp 100 ng/L nachgewiesen werden. Die anschließende Aufbereitung schien die Menge an Brombenzol jedoch stark aufzukonzentrieren, so dass am Wasserhahn im Laborgebäude (St. 19) bereits eine Konzentration von 260 ng/L gemessen wurde. Auffällig ist der extrem erhöhte Wert von fast 850 ng/L am Trinkwasserspender im selben Gebäude, dem zum Unterschied ein Filterkartuschensystem vorgeschaltet ist (St. 18). Bei einem privaten Wasserverkäufer im Slum gegenüber der Universität lag die Konzentration etwas höher als im Reservoir der Universität (St. 40: 150 ng/L). Im Trinkwasser des Ozeanographischen Instituts (St. 44) im wohlhabenden Stadtteil von Clifton lag die nachgewiesene Menge Brombenzol bei 200 ng/L.

Auch 1,3-Dibrompropan, dessen Konzentrationsprofil ebenfalls in Abbildung 38 dargestellt ist, tritt wie schon in den Oberflächenwasser- und Abwasserproben des Stadtgebiets ubiquitär in großen Mengen auf. Das Verteilungsmuster ähnelt dem des Brombenzols, so treten auch die höchsten Konzentrationen des 1,3-Dibrompropan in den Awami Tanks des Stadtteils Orangi auf. Spitzenreiter ist in diesem Fall jedoch der kleinere, im ärmeren Stadtviertel gelegene Awami Tank (St. 13), in dem über 3300 ng/L 1,3-Dibrompropan nachgewiesen wurden. Ebenfalls hoch belastet, mit knapp 2600 ng/L, ist auch der öltankgroße Awami Tank (St. 14), der die besseren Gebiete über ein Leitungssystem versorgt. Vergleichbare Konzentrationen von 1,3-Dibrompropan wurden auch an der Befüllungsstation für Tankwagen im Stadtteil Landhi gemessen (St. 3: 2500 ng/L). Nur an Station 2, dem Wasserhahn in einem Textilbetrieb in Korangi, wurden im Unterschied zum Brombenzol erheblich geringere Mengen an 1,3-Dibrompropan nachgewiesen (450 ng/L). Dagegen ist im Fall der Kontamination mit 1,3-Dibrompropan das Trinkwasser im untersuchten Haushalt in Landhi (St. 22) sehr viel höher belastet, hier wurden über 900 ng/L gefunden.

Auch in der Betrachtung der Situation im Trinkwassersystem der Universität fallen Ähnlichkeiten auf. Im Reservoir (St. 17) wurden 180 ng/L 1,3-Dibrompropan nachgewiesen, am Wasserhahn im Laborgebäude (St. 19) liegt die Konzentration etwa gleich hoch bei 150 ng/L. Jedoch ist auch in diesem Fall die gemessene Konzentration am Trinkwasserspender (St. 18) erheblich höher, sie liegt für 1,3-Dibrompropan bei 360 ng/L. In der untersuchten Probe des Wasserverkäufers aus dem Slum im Universitätsviertel (St. 40) wurde 1,3-Dibrompropan in einer Konzentration von über 500 ng/L gefunden. Noch etwas höher ist die Kontamination des Leitungswassers im Ozeanographischen Institut in Clifton (St. 44: 600 ng/L). Über das Vorkommen von 1,3-Dibrompropan in Trink- und Grundwasser ist in der Literatur nichts bekannt. Die Quelle von 1,3-Dibrompropan in den untersuchten Proben aus Karachi ist vermutlich in versickerten Abwässern bzw. schadhaften Trinkwasserleitungen zu suchen. Das Verteilungsmuster entspricht in etwa der Lage der Textil- bzw. Wollverarbeitungsbetriebe, in denen 1,3-Dibrompropan verwendet wird (s. Abs. 3.4.1.).

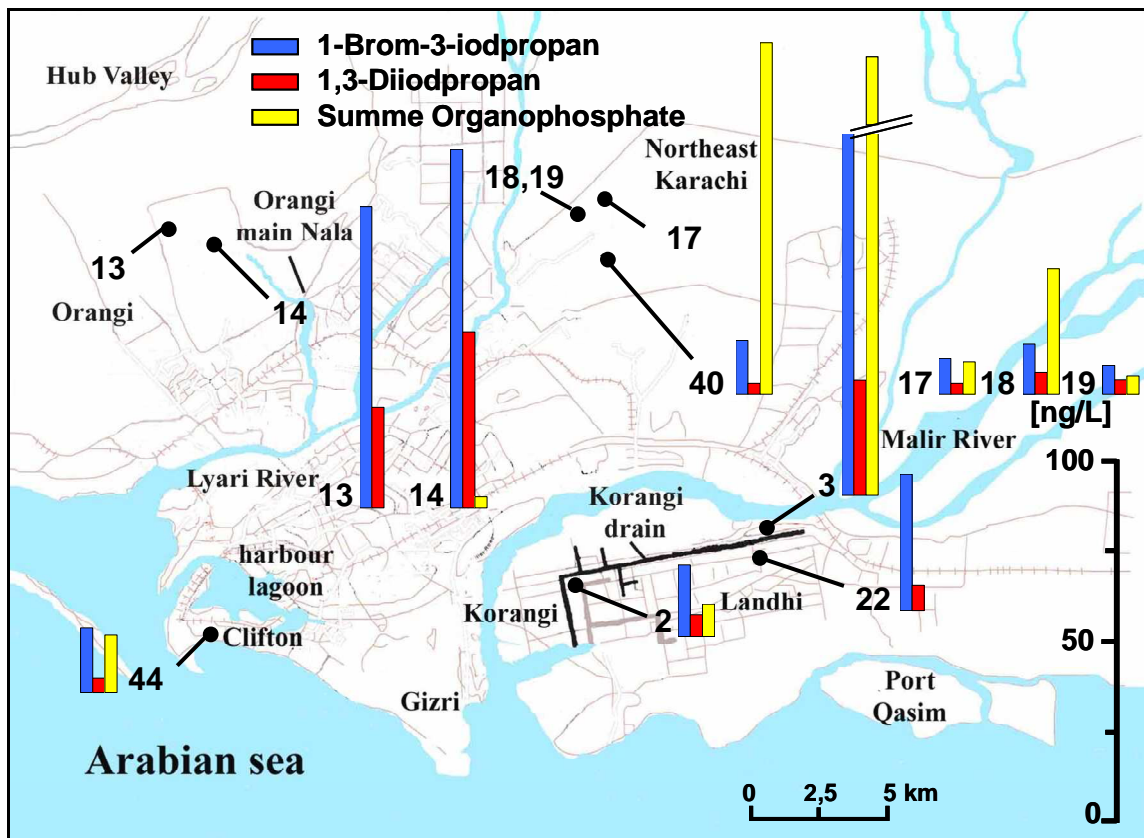


Abb. 39: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1-Brom-3-iodopropan, 1,3-Diiodopropan und der Summe der nachgewiesenen Organophosphatverbindungen in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Auch die in Abbildung 39 dargestellten Konzentrationsprofile der anderen beiden, scheinbar in direktem Zusammenhang mit 1,3-Dibrompropan stehenden 1,3-dihalogenierten Propane, zeigen ein ubiquitäres Vorkommen in den untersuchten Trinkwasserproben. Sowohl 1-Brom-3-iodopropan als auch 1,3-Diiodopropan wurden in dieser Arbeit ebenfalls zum ersten Mal in Trinkwasserproben nachgewiesen. Die Verhältnisse der Konzentrationen der drei 1,3-Dihalogenpropane untereinander entsprechen in etwa denen, die auch in den Oberflächenwasser- und Abwasserproben beobachtet wurden. So finden sich auch die höchsten gemessenen Konzentrationen an 1-Brom-3-iodopropan in den beiden Awami Tanks in Orangi (St. 13: 85 ng/L; St. 14: 100 ng/L) sowie an der Pumpstation zur Befüllung von Tankwagen im Stadtteil Landhi (St. 3: 100 ng/L).

Gleiches gilt für 1,3-Diiodopropan, dessen nachgewiesene Mengen jedoch um den Faktor zwei bis drei unter denen des 1-Brom-3-iodopropan liegen (St. 3: 30 ng/L; St. 13: 30 ng/L; St. 14: 50 ng/L). Eine weitere relativ hohe Konzentration an 1-Brom-3-iodopropan wurde wie schon beim 1,3-Dibrompropan im Trinkwasser eines Haushalts in Landhi gemessen (St. 22: 40 ng/L). Während die Konzentration von 1,3-Diiodopropan hier auch im Verhältnis zu den anderen Halogenpropanen sehr niedrig ist (St. 22: 7 ng/L). In allen anderen untersuchten Trinkwasserproben liegen die Konzentrationen von 1-Brom-3-iodopropan zwischen 10 und 20 ng/L und die des 1,3-Diiodopropan dementsprechend zwischen 3 und 7 ng/L. Interessanterweise tritt auch hier wieder das Phänomen der Aufkonzentrierung in der Trinkwasseraufbereitung der Universität auf. Dies gilt jedoch nur für den

Trinkwasserspender mit vorgeschalteten Filterkartuschen (St. 18), hier wurden 14 ng/L 1-Brom-3-iodpropan und 6 ng/L 1,3-Diodpropan im Trinkwasser nachgewiesen, während die Werte im Reservoir (St. 17) bei 10 bzw. 3 ng/L lagen. Am anderen Wasserhahn im Laborgebäude (St. 19) entsprachen die Konzentrationen der beiden Verbindungen ihren im Reservoir gemessenen.

Als drittes Konzentrationsprofil in Abbildung 39 ist die Summe aller nachgewiesenen Organophosphatverbindungen in den Trinkwasserproben aus Karachi dargestellt. Das Vorkommen von Organophosphaten im Trinkwasser ist in der Literatur nicht so ausführlich behandelt wie ihr Vorkommen im Oberflächenwasser oder im Abwasser^[421]. Es existieren jedoch einige Studien aus den Industrieländern. In diesen Untersuchungen wurden Tris-[Butoxyethyl]phosphat (TBxP), beide Tributylphosphate (TiBP, TBnP), Tris[2-chlorethyl]phosphat (TCEP) und beide Tris[chlorpropyl]phosphate (TCnPP, TCiPP) in Trink- bzw. Grundwasserproben nachgewiesen. Verallgemeinernd lässt sich sagen, dass die Konzentrationen im Durchschnitt unter denen in Oberflächengewässern liegen. Typische Werte bewegen sich zwischen dem einstelligen und mittleren zweistelligen ng/L-Bereich^[167,373,421,422,425]. In besonders stark durch industrielle Abwässer beeinflussten Grundwässern traten in Einzelfällen Konzentrationen bis in den unteren einstelligen µg/L-Bereich auf^[417,421,469]. In den USA wurden für die beiden chlorierten Propylphosphate Werte bis in den dreistelligen ng/L-Bereich im aufbereiteten Trinkwasser gemessen, welches aus solchen stark verschmutzten Grundwässern stammte^[414].

Tabelle 20: Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen Organophosphate

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	1	2	0	1	3	2	2	0	1	2
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	5	1	0	0	0	6	1	0	0	0
Butyldiphenylphosphat	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Triphenylphosphat	0	0	0	2	0	7	0	0	100	5
Triphenylphosphinoxid	0	130	0	0	0	0	0	0	0	0
Tris-[2-chlorethyl]phosphat	3	4	0	0	4	20	2	0	2	3
Tris-[2-chlor- <i>n</i> -propyl]phosphat	0	2	0	0	2	2	0	0	0	6

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurden in acht der zehn untersuchten Trinkwasserproben Organophosphate nachgewiesen (s. Abb. 39). Betrachtet man die Gesamtkonzentrationen, so sind nur drei Probenahmestationen auffällig. Sehr hoch belastet sind die Befüllungsstation für Tankwagen in Landhi (St. 3: 140 ng/L) und das Trinkwasser aus dem Slum

gegenüber der Universität (St. 40: 100 ng/L). Relativ hoch liegt auch der Wert am Trinkwasserspender im Laborgebäude (St. 18: 40 ng/L). Hier kam im Fall der nachgewiesenen Organophosphate der Effekt der Aufkonzentrierung sehr stark zum Tragen, im Reservoir (St. 17) lag die Konzentration nur bei etwa einem Viertel dessen.

Anhand der Darstellung der Einzelkonzentrationen in Tabelle 20 lassen sich noch weitere Feststellungen treffen. Betrachtet man die Konzentrationen der einzelnen Organophosphate im Trinkwassersystem der Universität, so lassen die gemessenen Werte am Trinkwasserspender einige Fragen offen. Von den im Reservoir (St. 17) detektierten Organophosphaten ist nur die Konzentration des TCEP am Trinkwasserspender (St. 18) erhöht. Zusätzlich treten aber drei verschiedene Alkylphosphate auf, welche nicht im Reservoir nachgewiesen wurden (s. Tab 20). Die Ursache hierfür kann in den vorgeschalteten Ionentauscher- bzw. Filterkartuschen liegen, bei denen in vielen Fällen dem Wasser vor den Kartuschen eine Mischung komplexer Phosphonsäuren beigelegt wird, um die Abscheidungsrate an den Kartuschen zu erhöhen. Diese gelangen bei Normalbetrieb und ausreichender Wartung jedoch nicht in das Trinkwasser hinter den Kartuschen. Mangelnde Wartung und fehlende rechtzeitige Auswechslung dieser Kartuschen kann zum Durchbruch dieser Zusätze führen, welche über Zeit und in Abhängigkeit vom pH-Wert zu Alkylphosphaten hydrolysiert werden.

Des Weiteren ist aus Tabelle 20 ersichtlich, dass bei beiden hoch belasteten Trinkwasserproben nur jeweils eine Verbindung ausschlaggebend für die Gesamtmenge ist. Während es in Landhi das Triphenylphosphinoxid (TPPO) ist, ist das Trinkwasser im Slum besonders hoch mit Triphenylphosphat (TPP) belastet. Der Grund dieser Kontamination in Landhi könnte eine in der Nähe gelegene Fabrik sein, die die Wittig-Synthese im größeren Maßstab verwendet. In allen anderen untersuchten Trinkwasserproben sind die Konzentrationen der nachgewiesenen Organophosphate, auch im internationalen Vergleich, eher gering. Butyldiphenylphosphat und TPPO wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal in Trinkwasserproben nachgewiesen.

In Abbildung 40 sind vier Konzentrationsprofile weiterer in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesener Umweltschadstoffe dargestellt. Das erste davon zeigt das Vorkommen und die Verteilung von 1,4-Dibrombenzol. Diese Verbindung wurde an acht der zehn untersuchten Probenahmestationen in relativ geringen Konzentrationen nachgewiesen. Im Verhältnis zu dem in Abbildung 38 dargestellten Vorkommen von Brombenzol lassen sich keinerlei Muster erkennen, die Konzentrationen von 1,4-Dibrombenzol sind um den Faktor 8 bis 2000 geringer. Am Trinkwasserspender im Laborgebäude der Universität (St. 18) wurde der höchste Wert mit über 10 ng/L gemessen, Die Konzentrationen im Reservoir (St. 17: 1 ng/L) und am anderen Wasserhahn (St. 19: 3 ng/L) im selben Gebäude sind viel geringer. An allen anderen Probenahmestationen liegen die nachgewiesenen Mengen von 1,4-Dibrombenzol zwischen 1 und 5 ng/L (s. Abb. 40).

Das zweite in Abbildung 40 dargestellte Konzentrationsprofil zeigt das Vorkommen und die Verteilung aller gefundenen Chlorbenzole im Trinkwasser von Karachi als Summenparameter. Chlorbenzole wurden hin und wieder im Grund- und Trinkwasser der Industrieländer nachgewiesen,

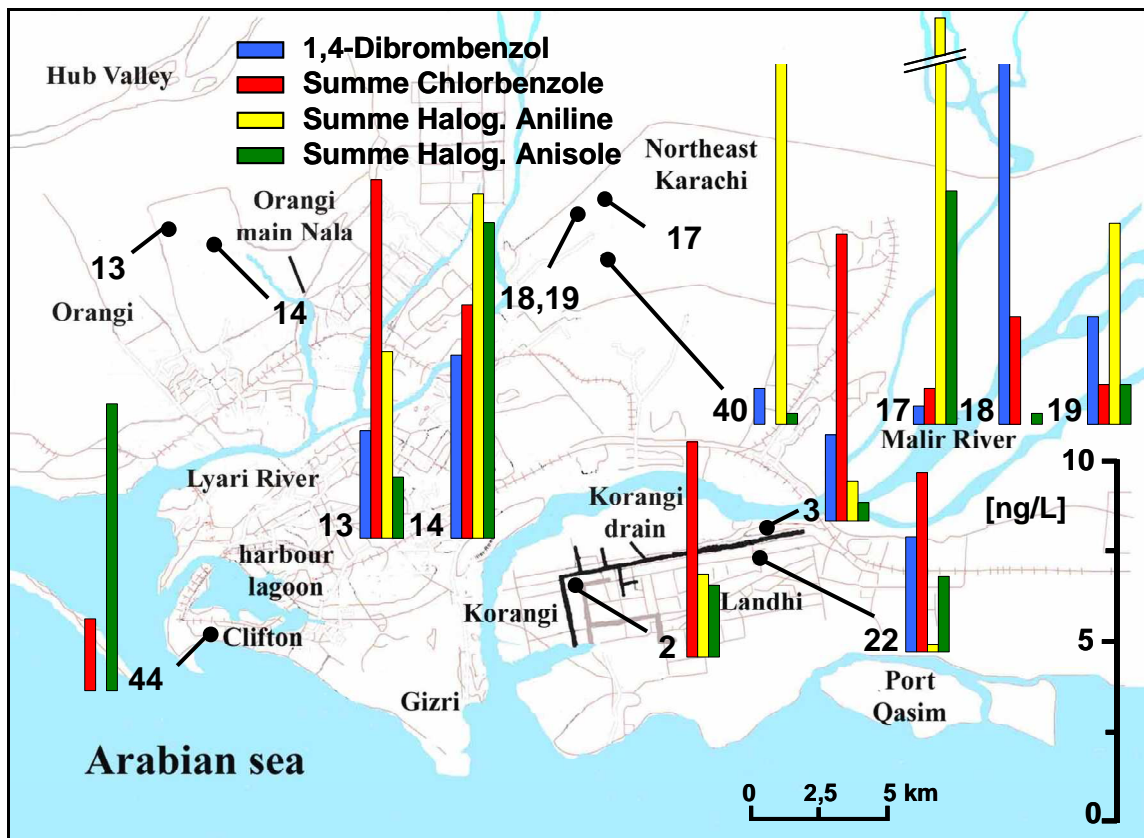


Abb. 40: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1,4-Dibrombenzol und der Summe aller nachgewiesenen Chlorbenzole sowie der halogenierten Aniline und Anisole in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

die Konzentrationen der einzelnen Chlorbenzole liegen dort in seltenen Fällen im einstelligen ng/L-Bereich, meistens aber darunter^[273,528]. Es existieren auch zwei Studien aus Malaysia und Mexiko, in denen die meisten Dichlorbenzole in fast allen untersuchten Trinkwasserproben besonders in Malaysia nachgewiesen wurden^[526,529]. Leider handelt es sich in beiden Fällen nur um qualitative Ergebnisse, die nicht zum Vergleich herangezogen werden können.

In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurden an allen Stationen, mit Ausnahme des Slums im Universitätsviertel, unterschiedliche Chlorbenzole nachgewiesen (s. Abb. 40 u. Tab. 21). Die dabei festgestellten Gesamtkonzentrationen lagen im internationalen Vergleich relativ hoch, verglichen mit anderen Schadstoffen aus dieser Untersuchung jedoch eher niedrig. Die höchste Gesamtbelastung wiesen auch hier die beiden Awami Tanks im Stadtteil Orangi (St. 13: 10 ng/L; St. 14: 7 ng/L) sowie die Befüllungsstation für Tankwagen in Landhi auf (St. 3: 8 ng/L). An allen anderen Probenahmestationen lagen die nachgewiesenen Konzentrationen zwischen 1 und 6 ng/L (s. Abb. 40 u. Tab. 21). In Tabelle 21 sind die Einzelkonzentrationen der verschiedenen Chlorbenzole aufgeschlüsselt. In der Betrachtung fällt auf, dass die Kontaminationsmuster bezüglich ihrer Zusammensetzung zwar unterschiedlich sind, sich jedoch einige Trends beobachten lassen.

Bei den am höchsten belasteten Trinkwasserproben setzt sich die Summe in Landhi (St. 3) und dem kleinen Awami Tank (St. 13) aus 1,4-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol zusammen, während im großen Awami Tank (St. 14) kein Dichlorbenzol dafür aber ein weiteres Trichlor- sowie

ein Tetrachlorbenzol nachgewiesen wurde. Außerdem ist dies die einzige Trinkwasserprobe, in der Pentachlorbenzol detektiert wurde, wenn auch in sehr geringer Menge (s. Tab. 21). Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass die Hauptanteile an fast allen Probenahmeorten auf 1,4-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol zurückzuführen sind. Ausnahmen bilden hierbei nur die am Wasserhahn eines Textilbetriebs in Korangi entnommene Probe (St. 2), in der als Hauptanteil ein Chlormethylbenzol nachgewiesen wurde. Gleiches gilt für die Leitungswasserprobe aus dem Ozeanographischen Institut im Stadtteil Clifton (St. 44).

Tabelle 21: Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen Chlorbenzole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
1,4 Dichlorbenzol	0	5	6	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3-Trichlorbenzol	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
1,2,4-Trichlorbenzol	1	3	4	5	1	3	1	5	0	0
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	0	0	0	<LOQ	0	0	<LOQ	0	0	0
Pentachlorbenzol	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
1-Chlor-2-(oder)-4-methylbenzol	5	0	0	0	0	0	0	0	0	2

Im dritten Konzentrationsprofil in Abbildung 40 sind die nachgewiesenen Gesamtkonzentrationen aller halogenierten Aniline dargestellt. Sowohl Chlor- als auch Bromaniline wurden in der Literatur äußerst selten im Grund- und Trinkwasser nachgewiesen. Signifikante Mengen traten dabei nur im Grundwasser stark industriell belasteter Regionen auf^[466,527]. Eine zum Vergleich heranzuziehende durchschnittliche Konzentration lässt sich aus den in der Literatur vorliegenden Daten nicht ableiten. Die gemischt-halogenierten Aniline wurden bisher weder in Grund- noch in Trinkwasserproben nachgewiesen. In den Trinkwasserproben aus Karachi wurden an acht der zehn untersuchten Probenahmestationen halogenierte Aniline in großer Vielfalt gefunden, wobei die Konzentrationen jedoch eher gering waren (s. Abb. 40 u. Tab. 22).

Die höchsten Gesamtbelastungen traten im Reservoir der Universität (St. 17: 12 ng/L), im Slum gegenüber der Universität (St. 40: 10 ng/L) sowie im großen Awami Tank in Orangi auf (St. 14: 11 ng/L). Etwas niedriger waren die Anilin-Kontaminationen des Trinkwassers in dem kleinen Awami Tank im selben Viertel (St. 13: 5 ng/L) sowie am Wasserhahn im Laborgebäude der Universität (St. 19: 7 ng/L). Interessanterweise wurden in diesem Fall am Trinkwasserspender mit vorgeschalteten Filterkartuschen im Laborgebäude der Universität (St. 18) keine halogenierten Aniline nachgewiesen. In der Betrachtung der aufgeschlüsselten Einzelkonzentrationen in Tabelle 22 lässt sich feststellen, dass der Hauptanteil der Belastungen auf 3,4-Dichlor- und 2,4,6-Trichloranilin zurückzuführen ist. In

großer Vielfalt, jedoch in eher kleinen Konzentrationen, wurden in Korangi (St. 2), in Orangi (St. 14) sowie im Trinkwassersystem der Universität (St. 17 u. 19) gemischt-halogenierte Aniline nachgewiesen. Bromierte Aniline wurden nur an drei Probenahmestationen in Konzentrationen unterhalb ihrer Quantifizierungsgrenzen gefunden (s. Tab. 22).

Tabelle 22: Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen halogenierten Aniline

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
4-Chloranilin	2	0	0	0	0	0	1	0	4	0
2,4-Dichloranilin	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
3,4-Dichloranilin	0	1	3	5	4	0	3	0	<LOQ	0
2,4,6-Trichloranilin	1	1	2	2	2	0	2	<LOQ	4	0
4-Brom-2-chloranilin	0	0	0	1	2	0	1	0	0	0
4-Brom-2,6-dichloranilin	0	0	0	1	2	0	<LOQ	0	0	0
2-Brom-4,6-dichloranilin	0	0	0	1	1	0	<LOQ	0	0	0
2,6-Dibrom-4-chloranilin	<LOQ	0	0	1	1	0	0	0	0	0
2,4-Dibrom-6-chloranilin	<LOQ	0	0	0	<LOQ	0	0	0	0	0
2,4-Dibromanilin	<LOQ	0	0	0	0	0	0	0	<LOQ	0
2,4,6-Tribromanilin	0	0	0	0	<LOQ	0	0	0	0	0

Das letzte in Abbildung 40 gezeigte Konzentrationsprofil stellt das Vorkommen und die Verteilung der halogenierten Anisole im Trinkwasser von Karachi dar. Die halogenierten Anisole sind häufig Schwerpunkt in Trinkwasseruntersuchungen, da sie für die meisten Beschwerden bezüglich des Geschmacks oder des Geruchs von Trinkwasser in den Industrieländern verantwortlich sind. Sie sind der Grund für erdige und muffige Geschmäcker und Gerüche. Sie besitzen die niedrigsten bekannten Schwellenwerte für Geschmack und Geruch, welche je nach Verbindung zwischen 0,03 und 7 ng/L liegen. Die niedrigsten Werte weisen 2,4,6-Trichloranisole und 2,4,6-Tribromanisole auf, deren Schwellenwerte deutlich unter 0,1 ng/L liegen^[473,479,530-532]. Die meisten mono- bis tetrachlorierten Anisole sowie das 2,4,6-Tribromanisole wurden bereits häufig im Grund- und Trinkwasser weltweit nachgewiesen. Die durchschnittlichen Werte liegen meist unterhalb des ng/L-Bereichs, in seltenen Fällen werden Konzentrationen im einstelligen ng/L-Bereich gefunden^[466,479,527,531,532]. Sie entstehen

fast ausschließlich durch mikrobielle *O*-Methylierung in den Leitungssystemen aus den entsprechenden Phenolen, die wiederum bei der Trinkwasserchlorierung gebildet werden^[530,533].

Die Gesamtkonzentrationen der halogenierten Anisole liegen in den untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi zwischen 1 und etwa 9 ng/L (s. Abb. 40). Diese Werte erscheinen absolut betrachtet recht niedrig, überschreiten aber an den meisten Probenahmestationen die Geschmacks- und Geruchsschwellenwerte. Die höchsten Belastungen bezüglich der Gesamtkonzentration treten im großen Awami Tank (St. 14: 9 ng/L) in Orangi, im Leitungswasser des Ozeanographischen Instituts in Clifton (St. 44: 8 ng/L) und im Reservoir der Universität auf (St. 17: 7 ng/L). An allen anderen Probenahmestationen liegt die Gesamtbelastung mit halogenierten Anisolen bei 3 ng/L oder darunter (s. Abb. 40 u. Tab. 23). Bei der Betrachtung der in Tabelle 23 aufgeführten Einzelkonzentrationen fällt auf, dass der Hauptanteil der Belastungen auf 2,3,4-Trichloranisol bzw. 2,4,6-Tribromanisol zurückzuführen ist. Zwar wurden noch eine große Vielfalt weiterer halogenerter Anisole identifiziert, jedoch ist ihre Verteilung beschränkt und die Konzentrationen sind sehr niedrig (s. Tab. 23). Das ebenfalls in Proben nachgewiesene 3-Brom-4-chloranisol wurde bisher noch nicht in Trinkwasserproben nachgewiesen.

Tabelle 23: Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen halogenierten Anisole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
4-Chloranisol	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
2,3,4-Trichloranisol	2	1	2	3	0	1	1	0	0	1
3-Brom-4-chloranisol	0	0	<LOQ	<LOQ	1	0	0	0	0	0
4-Bromanisol	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
2,4-Dibromanisol	0	0	0	<LOQ	1	0	<LOQ	1	0	0
2,6-Dibromanisol	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0
2,4,6-Tribromanisol	0	0	0	5	3	0	0	0	1	7
2,4,5-Tribromanisol	0	0	0	0	<LOQ	0	0	0	0	0

Das erste Konzentrationsprofil in Abbildung 41 zeigt das Vorkommen und die Verteilung der Summe der gefundenen Chlorbenzoesäuren im Trinkwasser von Karachi. Diese Verbindungen wurden bislang nicht in Trinkwasserproben nachgewiesen, so dass keinerlei Vergleichswerte zur Verfügung stehen. Lediglich in den Niederlanden wurde 2,6-Dichlorbenzoesäure in einer Untersuchung qualitativ im Grundwasser nachgewiesen^[425]. Über die Herkunft der Chlorbenzoesäuren im Trinkwasser von Karachi können nur Vermutungen angestellt werden. Sie werden aller Wahrscheinlichkeit nach durch

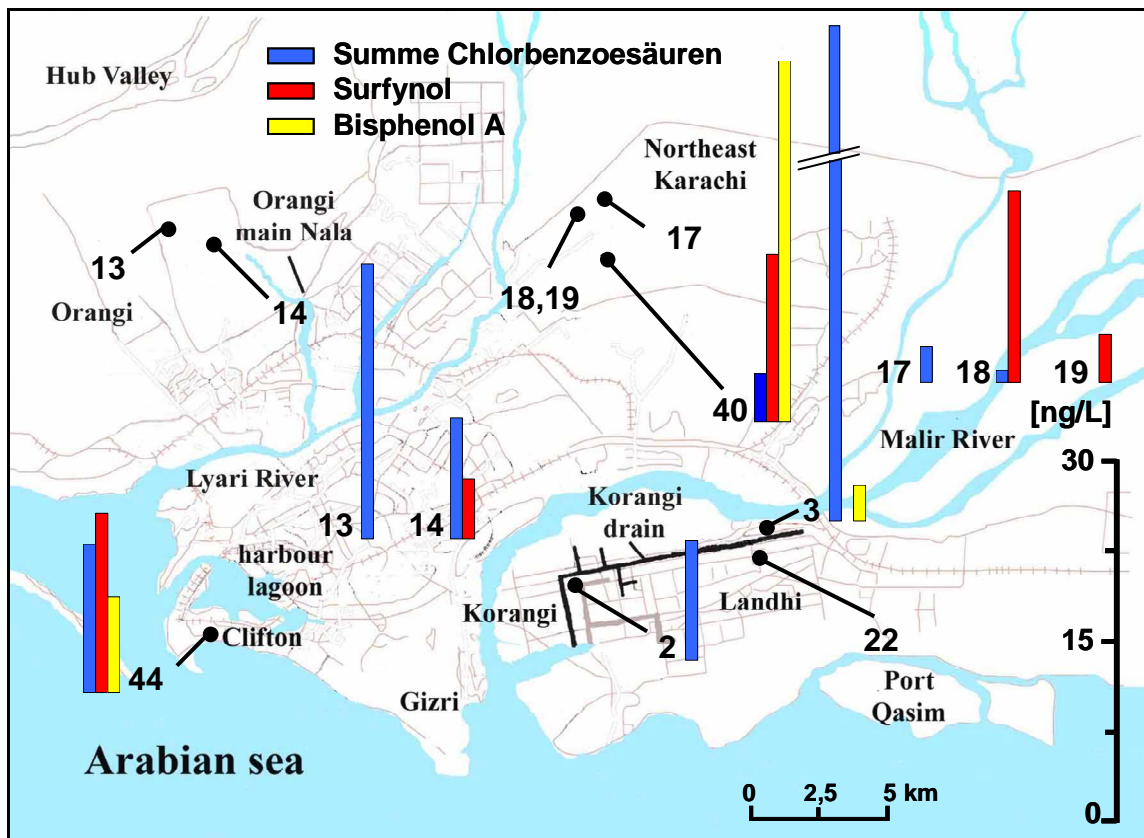


Abb. 41: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren sowie von Bisphenol A und Surfynol in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

ihre im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verwendungen ins Grundwasser und damit auch ins Trinkwasser gelangen.

In acht der zehn untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi wurde eine große Vielfalt an verschiedenen Chlorbenzoesäuren nachgewiesen (s. Abb. 41 u. Tab. 24). Die Konzentrationen liegen dabei meist im einstelligen ng/L-Bereich. Eine Ausnahme ist Station 3, an der eine extrem hohe Konzentration von über 480 ng/L gefunden wurde. Diese geht fast ausschließlich auf eine nicht genauer identifizierte Dichlorbenzoesäure zurück. Diese Verbindung ist auch in allen anderen Proben für den Hauptanteil der Gesamtmenge verantwortlich. Ihre Konzentrationen liegen an den anderen Stationen jedoch um 2 Größenordnungen niedriger.

Die größte Vielfalt an verschiedenen Chlorbenzoesäuren konnte im Trinkwasser aus dem kleinen Awami Tank (St. 13) in Orangi nachgewiesen werden. Dies ist auch die einzige Probe, in der ein monochloriertes Derivat identifiziert wurde (s. Tab. 24). Die einzige Trichlorbenzoesäure wurde neben den Stationen 3 und 13 nur noch im Leitungswasser des Ozeanographischen Instituts (St. 44) gefunden. Im großen Awami Tank (St. 14) kamen alle drei in dieser Untersuchung nachgewiesenen Isomere der Dichlorbenzoesäuren vor. In den anderen Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet wurde nur das unbekannte Dichlorbenzoesäureisomer gefunden (s. Tab. 24).

Die Verteilung und das Vorkommen von Surfynol sind als zweites Konzentrationsprofil in Abbildung 41 dargestellt. Die vielfältigen Anwendungen dieser technischen Chemikalie wurden

bereits im vorigen Abschnitt erläutert. Die Datenlage zum Vorkommen von Surfynol im Trinkwasser ist noch dürftiger als es für Oberflächengewässer der Fall ist. Es existiert eine Studie aus den USA, in der Surfynol in aufbereitetem Trinkwasser nachgewiesen werden konnte^[427]. In den untersuchten Proben aus einer sehr hoch belasteten Region wurden Konzentrationen zwischen 120 und 240 ng/L gefunden.

Tabelle 24: Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
2-Chlorbenzoesäure	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
2,4-Dichlorbenzoesäure	0	2	3	1	0	0	0	0	1	2
2,6-Dichlorbenzoesäure	0	7	3	1	0	0	0	0	0	3
x,y-Dichlorbenzoesäure	10	470	14	8	3	1	0	0	3	2
2,4,5-Trichlorbenzoesäure	0	5	3	0	0	0	0	0	0	6

In den fünf Trinkwasserproben aus Karachi, in denen Surfynol identifiziert wurde, waren dessen Konzentrationen um ein bis zwei Größenordnungen geringer (s. Abb. 41). Der höchste Wert von 16 ng/L wurde in der Probe aus dem Trinkwasserspender im Laborgebäude der Universität (St. 18) gefunden. Hierfür könnte ein Ursprung im vorgeschalteten Filterkartuschensystem oder eine Aufkonzentrierung in diesem verantwortlich sein, da im Reservoir kein Surfynol nachgewiesen werden konnte und die Konzentration am anderen Wasserhahn im Laborgebäude (St. 19) nur 4 ng/L betrug. In der Leitungswasserprobe aus dem Ozeanographischen Institut in Clifton (St. 44) sowie in der Probe vom Trinkwasserverkäufer im Slum in der Nähe der Universität (St. 40) lagen die Konzentrationen bei etwa 15 ng/L. Des Weiteren konnte Surfynol noch in der Probe aus dem großen Awami Tank (St. 14) in Orangi in einer Konzentration von 5 ng/L nachgewiesen werden.

Das dritte in Abbildung 41 dargestellte Konzentrationsprofil gehört zu Bisphenol A. Dieser ubiquitäre Umweltkontaminant wurde bisher zwar im Grundwasser vieler Industrieländer nachgewiesen, über sein Vorkommen in Trinkwasserproben ist die Datenlage jedoch spärlich^[480,481]. Es existieren zwei chinesische Studien, die in Großstädten Bisphenol A in Konzentrationen zwischen 15 und 56 ng/L im Trinkwasser nachweisen konnten^[481]. In einer deutschen Studie wurde Bisphenol A im pg/L-Bereich im Uferfiltrat gefunden^[482]. Die Herkunft und die Eintragspfade von Bisphenol A sind ausführlich im vorherigen Abschnitt beschrieben. Bisphenol A konnte in Karachi in drei der untersuchten Trinkwasserproben nachgewiesen werden. Die höchste Konzentration wurde dabei mit 30 ng/L in der Trinkwasserprobe aus dem Slum (St. 40) gemessen, eine im Vergleich mit den anderen Proben relativ hohe Konzentration. Des Weiteren wurde Bisphenol A noch im Leitungswasser des

Ozeanographischen Instituts (St. 44: 8 ng/L) und an der Pumpstation zur Befüllung von Tankwagen (St. 3: 3 ng/L) im Stadtteil Landhi nachgewiesen.

Auch drei Chlorphenylethansäuren konnten im Trinkwasser von Karachi nachgewiesen werden. Ihr Konzentrationsprofil ist in Abbildung 42 dargestellt. Chlorphenylethansäuren wurden bisher nur in sehr geringem Umfang untersucht, wobei ihr Ursprung in Klärwerken vermutet wurde (s. Abs. 3.4.1.). In dieser Untersuchung wurden sie erstmalig in Trinkwasserproben nachgewiesen. Die gefundenen Konzentrationen sind jedoch sehr gering und ihr Vorkommen ist auf zwei Probenahmeorte beschränkt (s. Abb. 42 u. Tab. 25). 3,4-Dichlor- und 3,4,5-Trichlorphenylethansäure wurden in Konzentrationen von 4 bzw. 10 ng/L in der Probe aus dem Slum gegenüber der Universität (St. 40) gefunden. Eine weitere, unbekannte Trichlorphenylethansäure konnte in einer Konzentration von knapp 5 ng/L in der Befüllungsstation für Tankwagen im Stadtteil Landhi nachgewiesen werden.

Das zweite Konzentrationsprofil in Abbildung 42 zeigt das Vorkommen und die Verteilung der Chlorphenole in den Trinkwasserproben aus Karachi. Chlorphenole sind ubiquitäre Umweltkontaminanten, welche im vorherigen Abschnitt bereits ausführlich beschrieben wurden. Zu ihrem Vorkommen im Trinkwasser müssen jedoch einige zusätzliche Fakten berücksichtigt werden. Chlorphenole gelten als typische Nebenprodukte der Trinkwasserchlorierung, die bereits oft in entsprechend aufbereitetem Trinkwasser nachgewiesen wurden^[504,531]. Die Konzentrationen liegen typischerweise im einstelligen ng/L-Bereich oder darunter. In Einzelfällen wurden Spitzenwerte bis zu 200 ng/L beobachtet^[531,534]. Für die Chlorphenole als prioritäre Schadstoffe existieren in der EU, den USA sowie von der WHO Grenzwerte für Trinkwasser. Sie liegen in den USA und den WHO-Richtlinien je nach Verbindung zwischen 10 und 200 µg/L^[492,495]. In der EU ist die Regulierung strenger, hier sind als Maxima Werte von 100 ng/L für die Einzelsubstanzen und 500 ng/L für die Summe aller Chlorphenole vorgeschrieben.

Wie aus Abbildung 42 und Tabelle 25 ersichtlich ist, ist das Vorkommen der Chlorphenole im Trinkwasser von Karachi sowohl hinsichtlich der erreichten Konzentrationen als auch ihre Verteilung eher gering. Es konnten an fünf der zehn Probenahmestationen insgesamt drei verschiedene Chlorphenole identifiziert werden (s. Tab. 25). 4-Chlorphenol konnte nur an der Pumpstation für Tankwagen (St. 3) und dort auch als einziges Chlorphenol nachgewiesen werden. Im Textilbetrieb im Stadtteil Korangi (St. 2) wurde das auch als Pestizid eingesetzte 2,4,5-Trichlorphenol im Leitungswasser in geringen Konzentrationen nachgewiesen (s. Tab. 25). In ähnlicher Konzentration kam 2,4,5-Trichlorphenol auch in den beiden Awami Tanks (St. 13 u. 14) in Orangi sowie im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17) vor. Im großen Awami Tank, welcher äußerst stark chloriert wurde, konnte daneben auch 3,5-Dichlorphenol in vergleichbarer Menge nachgewiesen werden.

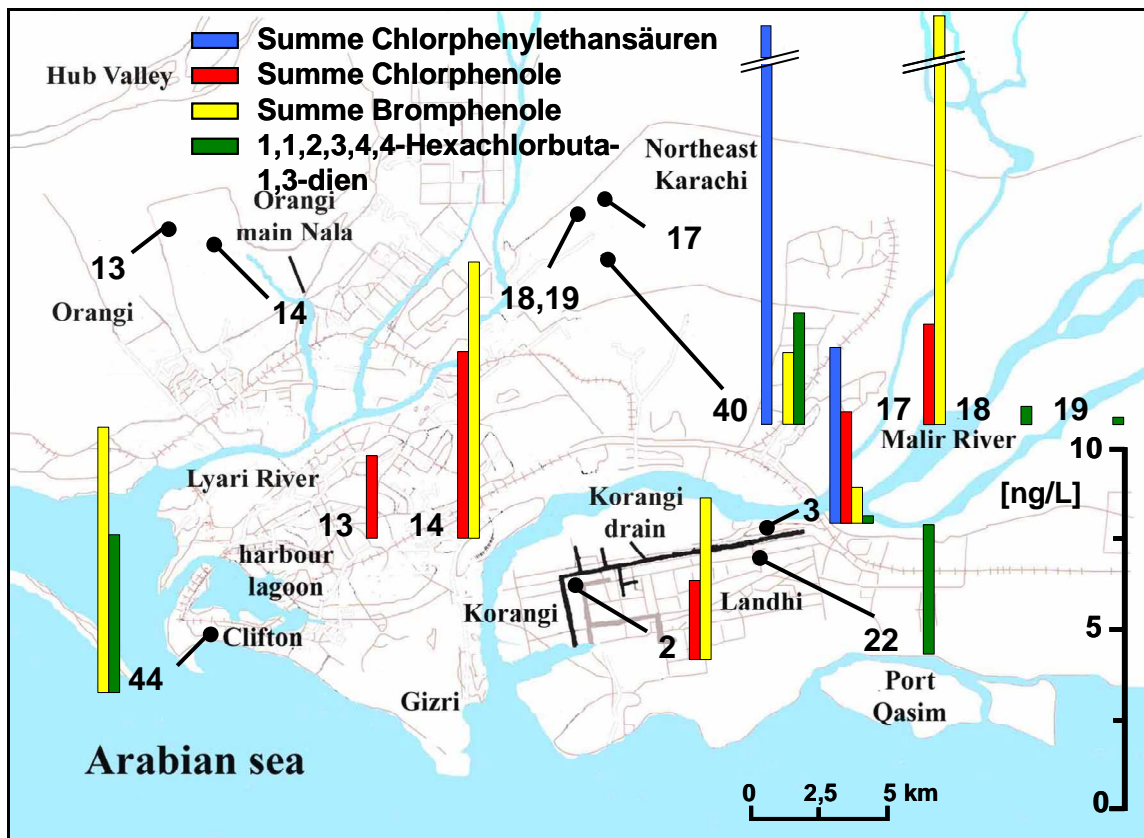


Abb. 42: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summen aller nachgewiesenen Chlorphenylethansäuren, Chlor- und Bromphenolen sowie von Hexachlorbutadien in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Das dritte Konzentrationsprofil, welches in Abbildung 42 dargestellt ist, gehört zu den identifizierten Bromphenolen im Trinkwasser von Karachi. Auch für die bromierten Phenole gilt das Gleiche wie für die Chlorphenole, sie entstehen durch die Chlorierung bromidhaltigen Wassers^[478,499,504]. Im Fall der Bromphenole ist dies wichtig, da in Oberflächengewässern oft auf ihre biogene Herkunft verwiesen wird, während sie im Trinkwasser eindeutig anthropogenen Ursprungs sind. Sie sind in vielen Modellexperimenten bei der Trinkwasserchlorierung entstanden, über ihr Vorkommen in Realproben liegen in der Literatur jedoch keine Daten vor. Einige Bromphenole besitzen ähnlich niedrige Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte wie die halogenierten Anisole und sind daher für die Trinkwasserqualität von Bedeutung.

Das an sechs Probenahmestationen im Trinkwasser von Karachi nachgewiesene 2,4,6-Tribromphenol besitzt mit 0,5 ng/L den niedrigsten Schwellenwert^[499]. Dieser Wert wird an allen diesen Stationen teilweise massiv überschritten (s. Tab. 25). Im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17) wurde mit 17 ng/L die höchste Konzentration gemessen. Dies ist auch der einzige Ort, an dem alle drei in dieser Untersuchung nachgewiesenen Bromphenole vorkommen (s. Tab. 25). Das 2,4,6-Tribromphenol ist an allen sechs Probenahmestationen das am höchsten konzentrierte Bromphenol. Höhere Belastungen treten auch im Leitungswasser des Ozeanographischen Instituts (St. 44), im großen Awami Tank (St. 14) sowie im Leitungswasser des Textilbetriebs in Korangi (St. 2) auf. An allen diesen Stationen konnte in geringer Menge auch das 2,6-Dibromphenol nachgewiesen werden.

Das Verteilungsmuster ähnelt dem der Chlorphenole an vier Stationen (s. Tab. 25). An Station 13 hingegen konnten keine Bromphenole und an den Probenahmestationen 40 und 44 keine Chlorphenole nachgewiesen werden. Deshalb kann nicht mit absoluter Sicherheit von einem Ursprung dieser Verbindungen aus der Trinkwasserchlorierung ausgegangen werden.

Tabelle 25: Konzentrationen der einzelnen in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesenen Chlorphenylethansäuren und der halogenierten Phenole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
3,4-Dichlorphenylethansäure	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0
3,4,5-Trichlorphenylethansäure	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0
x,y,z-Trichlorphenylethansäure	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
4-Chlorphenol	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
3,5-Dichlorphenol	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
2,4,5-Trichlorphenol	2	0	2	3	3	0	0	0	0	0
4-Bomphenol	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
2,6-Dibromphenol	1	0	0	2	2	0	0	0	0	1
2,4,6-Tribromphenol	4	1	0	6	17	0	0	0	2	7

Ebenfalls in Abbildung 42 ist das Konzentrationsprofil von Hexachlorbutadien dargestellt. Für diese Verbindung existiert zwar ein Grenzwert der LAWA in Höhe von 1 µg/L, sie wurde in letzter Zeit jedoch äußerst selten im Trinkwasser nachgewiesen^[450]. Zuletzt gab es 2006 einen kleinen Skandal als Untersuchungen von Greenpeace Hexachlorbutadien in Konzentrationen bis zu 290 ng/L im Baseler Trinkwasser nachwiesen^[535]. Eine aktuelle Studie existiert, in der im Grundwasser eines Industriegebiets in Spanien Konzentrationen zwischen 0,8 und 19 ng/L gefunden wurden^[273]. Des Weiteren wurde Hexachlorbutadien qualitativ in einer umfangreichen Studie im Trinkwasser mehrerer mexikanischer Großstädte nachgewiesen^[526]. Im Trinkwasser von Karachi wurde Hexachlorbutadien an sechs der zehn untersuchten Probenahmestationen in relativ geringer Menge identifiziert (s. Abb. 42). Höhere Belastungen traten im Leitungswasser des Ozeanographischen Instituts in Clifton (St. 44: 5 ng/L), im Trinkwasser eines Haushalts in Landhi (St. 22: 4 ng/L) und im Slum gegenüber der Universität (St. 40: 3 ng/L) auf. Auch an der Befüllungsstation für Tankwagen in Landhi (St. 3) sowie an beiden Endverbraucherstellen im Laborgebäude der Universität (St. 18 u. 19) konnte Hexachlorbutadien nachgewiesen werden. Die Konzentrationen in diesen Proben lagen jedoch deutlich unterhalb von 1 ng/L.

3.4.3. Industriechemikalien in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi

In den untersuchten Proben aus den Oberflächengewässern und den von ihnen gespeisten Kanalsystemen und Seen bietet sich bezüglich der Kontamination mit Industriechemikalien ein deutlich anderes Bild als bei der Betrachtung anderer Schadstoffgruppen. In den vorherigen Abschnitten, welche sich mit der Kontamination durch PPCP und Pestizide beschäftigen, sind die Oberflächengewässer außerhalb von Karachi durch sehr geringe Belastungen gekennzeichnet gewesen. Die Belastungen mit Industriechemikalien im Stadtgebiet von Karachi sind zwar ebenfalls höher als die der Oberflächengewässer außerhalb des Stadtgebiets, jedoch treten in diesem Fall auch hier signifikante Belastungen auf.

Abbildung 43 zeigt die Konzentrationsprofile der beiden Schadstoffe aus der Klasse der Industriechemikalien, welche in den untersuchten Proben außerhalb der Stadt die höchsten Konzentrationen aufwiesen. Das erste Konzentrationsprofil zeigt das Vorkommen und die Verteilung des in dieser Untersuchung ubiquitären Brombenzols. Die nachgewiesenen Konzentrationen waren an vielen Probenahmeorten ähnlich hoch wie im Stadtgebiet, interessant ist, dass die mit Abstand höchsten Belastungen in den Proben aus dem Hub-System auftraten. Diese Proben (St. 11 u. 12) sind bisher durch die geringsten Belastungen aufgefallen. Im Hub-Dam Reservoir (St. 11) lag die Konzentration von Brombenzol bei 3200 ng/L und im abzweigenden Kanalsystem noch höher (St. 12: 3700 ng/L). Der Ursprung der Kontamination ist unbekannt, da in diesem Gebiet keine großen Industriebetriebe angesiedelt sind.

Das Konzentrationsprofil im Indus und entlang der von ihm gespeisten Kanalsysteme und Speicherseen stellt sich wie folgt dar. Im Indus selbst traten relativ hohe Belastungen auf, die aber im Vergleich zum Hub nur bei einem Drittel der dort gefundenen Konzentrationen lagen. In den Proben direkt vom Staudamm waren starke saisonale Unterschiede festzustellen. Bei der ersten Probenahme im Herbst (St. 4) lag die Konzentration bei 850 ng/L, während im darauffolgenden Frühjahr (St. 32) nur etwa 250 ng/L nachgewiesen wurden. Zu dieser Zeit wurden auch die Proben im Indus stromabwärts bei der Stadt Kotri genommen, zwischen denen ebenfalls ein auffälliger Unterschied besteht. Während die Konzentration im Uferbereich (St. 34) bei 800 ng/L lag, konnte an derselben Stelle in der Flussmitte (St. 35) kein Brombenzol nachgewiesen werden. Ob es sich tatsächlich um ein strömungsbedingtes Phänomen handelt, worauf die auch bei anderen Schadstoffen generell geringer belastete Flussmitte hinweist, kann nicht mit Sicherheit bestätigt werden. Die völlige Abwesenheit von Brombenzol in dieser Probe bleibt eher rätselhaft.

Der Kalri Baghar Kanal und die nachfolgenden Gewässer wurden im Herbst beprobt und sind daher direkt mit Station 4 vergleichbar. Am Anfang des Kanals (St. 5) stieg die Konzentration von Brombenzol an und betrug 1000 ng/L, diese blieb bis zum Eintritt in den Kinjhar Lake konstant (St. 6: 1000 ng/L). Bedingt durch die Verdünnung im größeren Wasserkörper des Sees wurden an Station 7 nur noch 400 ng/L nachgewiesen. Bis zur Mitte des Sees (St. 8) stieg die Konzentration von Brom-

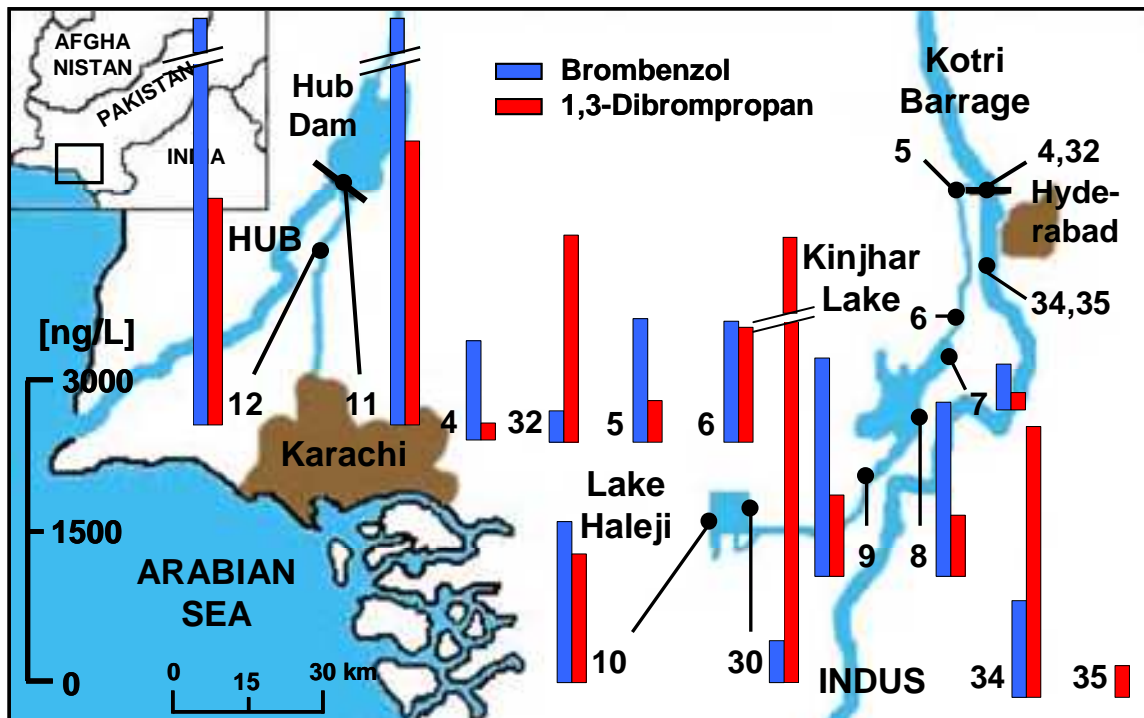


Abb. 43: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Brombenzol und 1,3-Dibrompropan in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

benzol wieder stark an und lag bei 1500 ng/L. Dies spricht für massive Einträge aus den am See angesiedelten Städten. Bis zum Übergang in den Cheliabunb Kanal, welcher den Kinjhar Lake mit dem Lake Haleji verbindet, nahm die nachgewiesene Menge an Brombenzol weiter zu (St. 9: 1800 ng/L). Im Lake Haleji (St. 10) fand eine leichte Verdünnung statt, die Konzentration von Brombenzol lag jedoch mit 1400 ng/L immer noch sehr hoch. Einen weiteren Hinweis auf die starken saisonalen Unterschiede in der Brombenzolkonzentration liefert die Probe vom Ostufer des Lake Haleji (St. 30). Diese Probe wurde im Frühjahr genommen und wies ebenfalls eine geringere Belastung auf (350 ng/L).

Das zweite Konzentrationsprofil in Abbildung 43 gehört zu 1,3-Dibrompropan dem anderen ubiquitären Schadstoff aus der Klasse der Industriechemikalien. Die Belastungen der Oberflächengewässer außerhalb des Stadtgebiets liegen im gleichen Bereich wie bei Brombenzol, lediglich die Verteilungsmuster weisen Unterschiede auf. Auch von 1,3-Dibrompropan wurden überraschend hohe Konzentrationen im Hub-System nachgewiesen, welche im Stausee (St. 11) bei 2400 ng/L und im Hub-Kanal (St. 12) bei 1900 ng/L lagen. Diese Muster unterscheiden sich von denen des Brombenzols erstens in der höheren Belastung des Stausees und zweitens darin, dass dies nicht die höchsten Belastungen dieser Untersuchung sind. An der Kotri Barrage zeigen sich auch bei 1,3-Dibrompropan saisonale Unterschiede, welche sich jedoch konträr zu denen des Brombenzols verhalten. Während im Herbst (St. 4) die Konzentration von 1,3-Dibrompropan bei 150 ng/L lag, war diese im Frühjahr (St. 32) um mehr als das zehnfache höher (1700 ng/L). Flussabwärts stieg die Konzentration von 1,3-Dibrompropan, bedingt durch die geringere Wassermenge und zusätzliche Einträge, wie etwa die der Stadt Hyderabad, massiv an und lag im Uferbereich (St. 34) bei 2300 ng/L.

Auch hier traten starke Unterschiede zur Flussmitte (St. 35) auf, in der dort genommenen Probe betrug die Konzentration von 1,3-Dibrompropan nur etwa ein Zehntel dessen (270 ng/L).

Entlang des im Herbst untersuchten Kalri Baghar Kanals bis in den Lake Haleji unterliegt die Konzentration von 1,3-Dibrompropan starken Schwankungen. Am Anfang des Kanals (St. 5) war die Konzentration mit 350 ng/L mehr als doppelt so hoch wie im Indus selbst. Im Verlauf des Kanals müssen weitere Einträge erfolgen, da die Konzentration bis zur Station 6 auf 1000 ng/L anstieg. An Station 7 zeigt sich der Verdünnungseffekt beim Eintritt in den Wasserkörper des Kinjhar Lake und die nachgewiesene Menge an 1,3-Dibrompropan sank stark ab (150 ng/L). Durch die weiteren Einträge der Städte und der Landnutzung am See stieg die Konzentration dann wieder kontinuierlich an und lag an Station 8 bereits wieder bei 500 ng/L. Im Cheliabunb Kanal (St. 9) betrug die Konzentration von 1,3-Dibrompropan 700 ng/L und überraschenderweise setzte sich dieser Trend auch im Wasserkörper des Lake Haleji fort (St. 10: 1100 ng/L). Die im Frühjahr am gegenüberliegenden Ufer genommene Probe (St. 30) bestätigt die zu dieser Jahreszeit festgestellten höheren Belastungen mit 1,3-Dibrompropan. Hier wurde mit 3500 ng/L die höchste Konzentration von 1,3-Dibrompropan in dieser Untersuchung nachgewiesen.

Auch in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi wurden an allen Stationen die beiden verwandten Dihalogenpropane nachgewiesen. Abbildung 44 zeigt die Konzentrationsprofile von 1-Brom-3-iodpropan und 1,3-Diiodpropan in diesen Proben. Allgemein lässt sich feststellen, dass in diesem Untersuchungsgebiet Veränderungen in den Verhältnissen dieser Verbindungen zueinander zu beobachten sind, verglichen mit denen aus dem Stadtgebiet von Karachi. Die Konzentrationen von 1-Brom-3-iodpropan sind in Relation mit denen des 1,3-Dibrompropan hier deutlich geringer als im Stadtgebiet. In den Proben aus dem Hubsystem zeigt sich sogar ein Unterschied in der Reihenfolge. 1-Brom-3-iodpropan war im Hub-Kanal (St. 12: 100 ng/L) höher konzentriert als im Stausee (St. 11: 80 ng/L), während die Konzentrationen von 1,3-Diiodpropan dem Muster von 1,3-Dibrompropan entsprachen (St. 11: 50 ng/L; St. 12: 40 ng/L).

Im Indus, in der Probe von der Kotri Barrage, war im Herbst (St. 4) sogar die Konzentration von 1,3-Diiodpropan mit 5 ng/L gegenüber der von 1-Brom-3-iodpropan (3 ng/L) leicht erhöht. Während sich im Herbst (St. 32) wieder das typische Verhältnis von 1-Brom-3-iodpropan (60 ng/L) zu 1,3-Diiodpropan zeigte (8 ng/L). Flussabwärts änderten sich die Konzentrationen dieser Verbindungen im Gegensatz zu 1,3-Dibrompropan nicht. Nur der Unterschied zwischen Uferbereich und Flussmitte trat für 1-Brom-3-iodpropan besonders deutlich zutage (St. 34: 60 ng/L; St. 35: 8 ng/L), während er im Fall von 1,3-Diiodpropan nicht so signifikant war (St. 34: 10 ng/L; St. 35: 5 ng/L). Entlang des Kalri Baghar Kanals und des Kinjhar Lake entsprechen die Schwankungen in den Konzentrationen der beiden Verbindungen denen des 1,3-Dibrompropan. Sie liegen für 1-Brom-3-iodpropan zwischen 12 und 30 ng/L und für 1,3-Diiodpropan zwischen 3 und 6 ng/L. Im Lake Haleji (St. 10) stieg die Konzentration von 1,3-Diiodpropan, gemessen an den Werten aus den zuführenden Kanälen, jedoch deutlicher an (20 ng/L), als dies beim 1-Brom-3-iodpropan der Fall war (50 ng/L). Auch saisonal

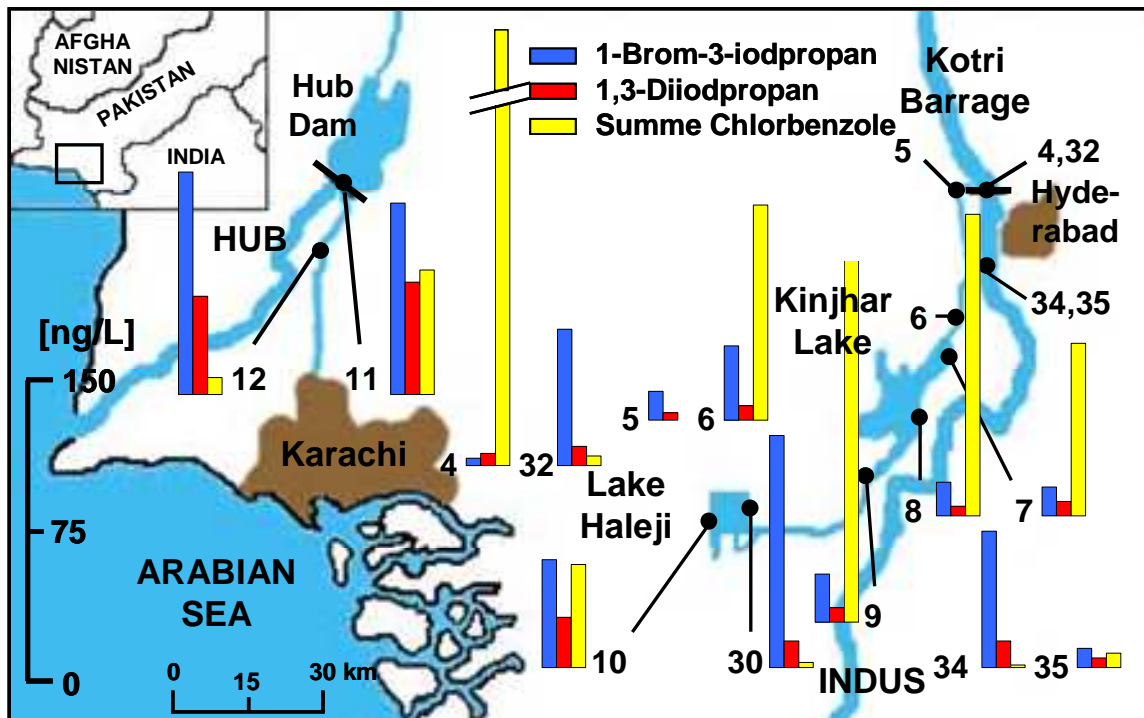


Abb. 44: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1-Brom-3-iodopropan, 1,3-Diidopropan sowie der Summe aller Chlorbenzole in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

zeigen sich im Lake Haleji ungewöhnliche Unterschiede, so verdoppelte sich die Konzentration von 1-Brom-3-iodopropan analog zum 1,3-Dibrompropan auf 100 ng/L (St. 30). Die Konzentration von 1,3-Diidopropan hingegen verringert sich sogar und lag im Frühjahr bei nur noch 10 ng/L.

Das dritte Konzentrationsprofil in Abbildung 44 zeigt das Vorkommen und die Verteilung aller in den Proben außerhalb von Karachi identifizierten Chlorbenzole. Diese Gruppe gut untersuchter Schadstoffe aus der Klasse der Industriechemikalien (s. Abs. 3.4.1.) konnte an fast allen Probenahmestationen nachgewiesen werden. Ihre Konzentrationen variieren jedoch sehr stark und unterscheiden sich teilweise um das tausendfache. Die Gesamtkonzentration der Chlorbenzole lag an der Kotri Barrage (St. 4) bei dem mit Abstand höchstem Wert von 550 ng/L, während im Frühjahr kaum Chlorbenzole nachgewiesen werden konnten (St. 32: 5 ng/L). Diese saisonal niedrigen Konzentrationen setzten sich im weiteren Verlauf des Flusses fort und lagen an Station 34 nur noch bei 1 ng/L. Interessanterweise war hier die Konzentration in der Flussmitte höher (St. 35: 6 ng/L).

Im Kalri Baghar Kanal fiel die gerade noch immens hohe Konzentration im Indus selbst bis zur Station 5 auf einen Wert unterhalb der Quantifizierungsgrenze. Entlang des Verlaufs tragen jedoch weitere Quellen zu einem Anstieg der Chlorbenzolkonzentration bei. Kurz vor dem Kinjhar Lake (St. 6) lag diese wieder bei 90 ng/L und fiel auch beim Eintritt in den Kinjhar Lake nur leicht ab (St. 7: 71 ng/L). Im weiteren Verlauf stieg die Konzentration der Chlorbenzole weiter an (St. 8: 131 ng/L) und lag am Anfang des Cheliabunb Kanals (St. 9) schließlich bei über 160 ng/L. Im Gegensatz zum Kinjhar Lake erfolgen im Cheliabunb Kanal keine weiteren Einträge, so dass die Konzentration bis in den Lake Haleji (St. 10) wieder auf 40 ng/L sank. Auch im Fall der Chlorbenzole zeigen sich im Lake

Haleji saisonale oder regionale Unterschiede. Im Frühjahr lag die am gegenüberliegenden Ufer (St. 30) gemessene Chlorbenzolkonzentration nur noch bei 2 ng/L.

Im Hub-Kanal konnte nur eine geringe Menge nachgewiesen werden (St. 12: 7 ng/L), während die Konzentration im Hub Dam Reservoir deutlich höher war (St. 11: 51 ng/L). Betrachtet man die Einzelkonzentrationen der Chlorbenzole in Tabelle 26, so fällt auf, dass die Vielzahl deutlich geringer ist als im Stadtgebiet und die Gesamtkonzentration fast ausschließlich auf das Chlormethylbenzol zurückzuführen ist. Das 1,4-Dichlorbenzol tritt nur an 3 Stationen auf und das 1,2,4-Trichlorbenzol kommt zwar an neun Stationen vor, jedoch nur in geringen Mengen. Welche der in Abschnitt 3.4.1. beschriebenen Verwendungen für Chlormethylbenzol für dieses massive Auftreten verantwortlich ist, lässt sich nicht abschließend klären.

Tabelle 26: Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen Chlorbenzole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
1,4 Dichlorbenzol	0	0	0	0	0	2	0	0	5	1	0	0	0
1,2,4-Trichlorbenzol	1	0	0	1	1	1	0	1	2	1	5	1	0
1-Chlor-2-(oder)-4-methylbenzol	550	0	90	70	130	160	40	50	0	0	0	0	6

In Abbildung 45 sind vier weitere Konzentrationsprofile identifizierter Umweltkontaminanten in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi dargestellt. 1,4-Dibrombenzol wurde an nahezu allen Probenahmestationen nachgewiesen, seine Konzentrationen sind jedoch analog zu den Ergebnissen aus dem Stadtgebiet um zwei bis drei Größenordnungen geringer als die von Brombenzol. Die höchste Konzentration wurde mit 5 ng/L im Hub-Kanal (St. 12) gemessen, im Stausee wurde nur eine geringere Menge nachgewiesen (St. 11: 1 ng/L). Allgemein lässt sich feststellen, dass beim 1,4-Dibrombenzol keine saisonalen Konzentrationsunterschiede auftreten. An der Kotri Barrage wurden im Indus im Herbst (St. 4) 2 ng/L und im Frühjahr (St. 32) 2 ng/L nachgewiesen. Flussabwärts nahm die Konzentration leicht zu und lag in Höhe der Stadt Kotri im Uferbereich (St. 34) bei 3 ng/L, während an derselben Stelle in der Flussmitte (St. 35) kein 1,4-Dibrombenzol vorkam. Im Verlauf des Kalri Baghar Kanals blieb die Konzentration konstant bei 2 ng/L. In der Mitte des Kinjhar Lake (St. 8) fiel die nachgewiesene Menge 1,4-Dibrombenzol auf die Hälfte dieses Wertes ab. Im Cheliabunb Kanal (St. 9) und im weiteren Verlauf bis in den Lake Haleji (St. 10) stieg die Konzentration wieder auf etwa 2 ng/L an. Auch im Lake Haleji konnten keine saisonalen oder regionalen Unterschiede festgestellt werden.

Das zweite Konzentrationsprofil in Abbildung 45 ist ein Summenparameter und veranschaulicht die gefundenen Gesamtmengen halogener Aniline in den Proben außerhalb von Karachi. Wie schon im Fall des 1,4-Dibrombenzol zeigt sich auch hier das gleiche Bild geringer

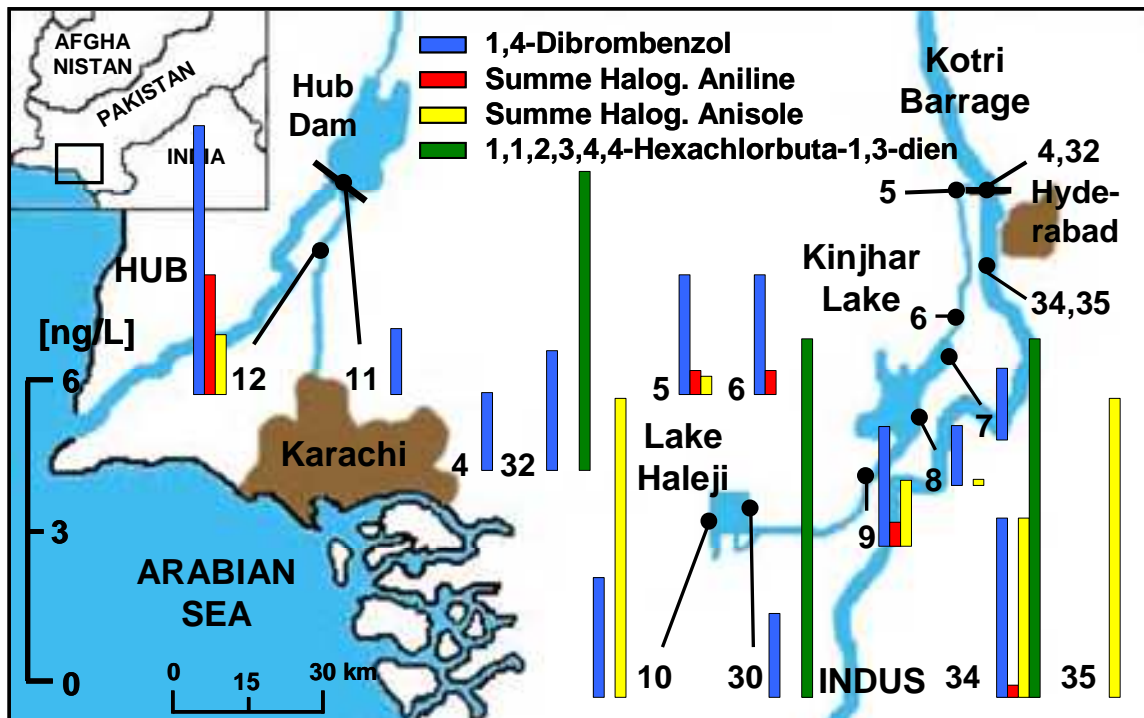


Abb. 45: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von 1,4-Dibrombenzol, der Summe aller halogenierten Aniline und Anisole und Hexachlorbutadien in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

Belastungen wie bei den anderen Schadstoffklassen (s. Abs. 3.2.3. u. 3.3.3.). Nur in fünf der dreizehn untersuchten Proben konnten überhaupt halogenierte Aniline nachgewiesen werden. Nur zwei chlorierte und ein bromiertes Anilin kamen in Konzentrationen zwischen 1 und 2 ng/L in den Proben vor (s. Tab. 27). Des Weiteren lässt sich in der Betrachtung von Tabelle 27 feststellen, dass in keiner Probe mehr als ein halogeniertes Anilin identifiziert wurde. 3,4-Dichloranilin wurde nur einmal im Indus (St. 34) unterhalb der Quantifizierungsgrenze nachgewiesen. 4-Chloranilin tauchte zweimal im Kalri Baghar Kanal knapp oberhalb der Quantifizierungsgrenze auf und 2,4-Dichloranilin konnte nur an einer Station im Kalri Baghar Kanal und im Hub-Kanal nachgewiesen werden (s. Tab. 27).

Ein ähnliches Bild zeigt sich im Fall der halogenierten Anisole, deren Konzentrationsprofil ebenfalls in Abbildung 45 dargestellt ist. Vertreter dieser Gruppe konnten an sieben Probenahmestationen im Konzentrationsbereich von 1 bis 6 ng/L nachgewiesen werden. Die höchsten Belastungen traten hierbei am Westufer des Lake Haleji (St. 10) und im Indus unterhalb des Staudamms (St. 34 u. 35) auf (s. Tab. 27). Während sich die Gesamtmenge im Indus aus 2,4-Dichlor- und 2,3,4-Trichloranisole zusammensetzt, wurde im Lake Haleji hingegen nur 2,4,6-Tribromanisol nachgewiesen. Am Ostufer des Sees konnten hingegen keine halogenierten Anisole nachgewiesen werden. 2,4,6-Tribromanisol trat weiterhin in den Proben aus dem Hub-Kanal (St. 12) und vom Cheliabunb Kanal (St. 9) in geringen Mengen auf. Im Cheliabunb Kanal wurde außerdem ein gemischt-halogeniertes Anisol, das 3-Brom-4-chloranisole nachgewiesen. Diese Verbindung kam auch in zwei weiteren Proben aus dem Kalri Baghar Kanal (St. 5 u. 6) vor. Die Konzentrationen lagen dabei knapp oberhalb bzw. unterhalb der Quantifizierungsgrenze (s. Tab. 27).

Tabelle 27: Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen halogenierten Aniline und Anisole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
4-Chloranilin	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3,4-Dichloranilin	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<LOQ	0
2,4-Dibromanilin	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
2,4-Dichloranisol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	4
2,3,4-Trichloranisol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
3-Brom-4-chloranisol	0	1	0	0	<LOQ	<LOQ	0	0	0	0	0	0	0
2,4,6-Tribromanisol	0	0	0	0	0	1	5	0	1	0	0	0	0

Das vierte Konzentrationsprofil in Abbildung 45 zeigt das Vorkommen und die Verteilung von Hexachlorbutadien. Die Ergebnisse zeigen ein eindeutig regional und saisonal beschränktes Auftreten dieses Umweltschadstoffs. Hexachlorbutadien konnte nur in den im Frühjahr genommenen Proben sowie ausschließlich im Indus und dem von ihm gespeisten Speichersee nachgewiesen werden. Die Konzentrationen betragen an der Kotri Barrage (St. 32) 5 ng/L und weiter flussabwärts (St. 34) etwa 6 ng/L, wobei in der Flussmitte kein Hexachlorbutadien nachgewiesen werden konnte. Entlang des im Herbst beprobten Kalri Baghar Kanal-Kinjhar Lake Systems wurde ebenfalls kein Hexachlorbutadien gefunden. Erst in der ebenfalls aus dem Frühjahr stammenden Probe vom Ostufer des Lake Haleji (St. 30) wurden wieder 5 ng/L Hexachlorbutadien nachgewiesen.

Abbildung 46 zeigt die Konzentrationsprofile weiterer Industriechemikalien in den Oberflächengewässern außerhalb des Stadtgebiets von Karachi. In diesen Fällen konnten wieder signifikant höhere Belastungen gemessen werden. Zwar sind die Konzentrationen der Schadstoffe niedriger als im Stadtgebiet, jedoch liegen sie im internationalen Vergleich zwischen dem durchschnittlichen und dem sehr hohen Bereich (s. Abs. 3.4.1.). Das erste Konzentrationsprofil in Abbildung 46 zeigt die nachgewiesene Gesamtmenge an Organophosphaten. An der Kotri Barrage lag die Konzentration im Herbst (St. 4) bei 10 ng/L, während im darauffolgenden Frühjahr (St. 32) keine Organophosphate nachgewiesen werden konnten. Hier liegen jedoch keine eindeutig saisonalen Unterschiede vor, da weiter flussabwärts zur gleichen Zeit Organophosphate gefunden wurden. Ihre Gesamtkonzentration lag im Uferbereich (St. 34) bei etwa 10 ng/L und interessanterweise in der Flussmitte (St. 35) doppelt so hoch (s. Abb. 46).

Beim Eintritt in den Kalri Baghar Kanal (St. 5) lag die Belastung mit Organophosphatrückständen in etwa genauso hoch wie zur gleichen Zeit an der Kotri Barrage (St. 4). Entlang des Kanals fiel die Gesamtkonzentration auf 3 ng/L ab (St. 6). Im Kinjhar Lake nahm sie trotz

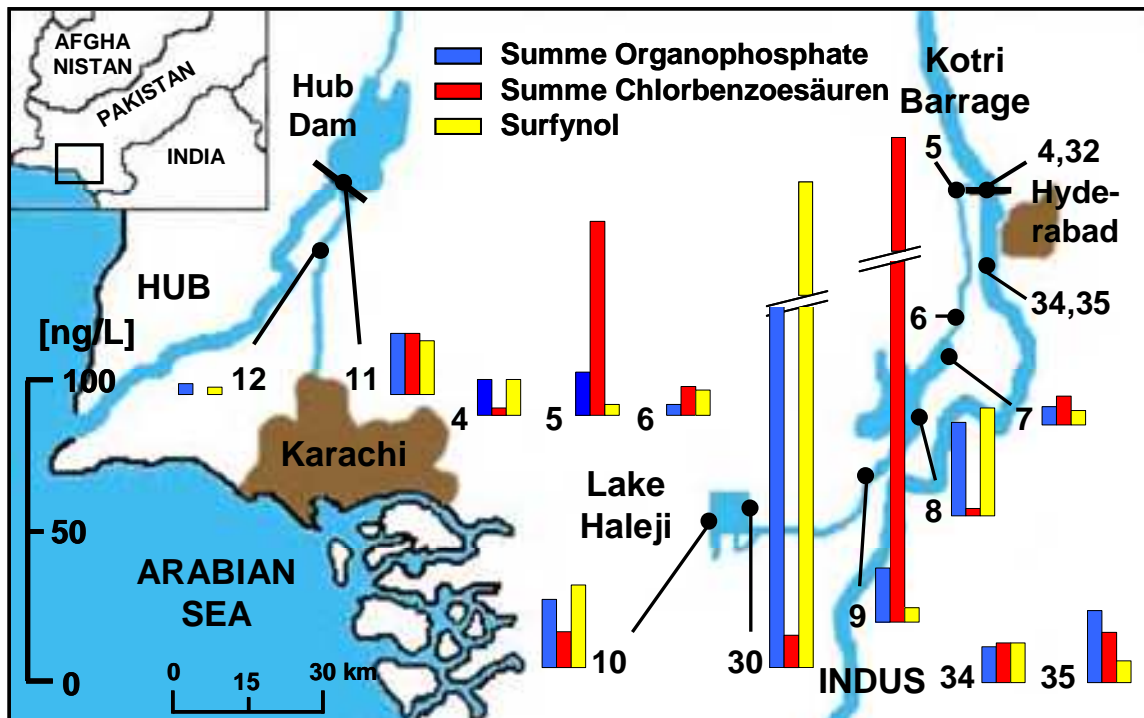


Abb. 46: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller Organophosphate und Chlorbenzoesäuren sowie von Surfynol in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

des größeren Wasserkörpers erst langsam zu (St. 7: 5 ng/L), um dann bedingt durch die Einträge der Siedlungsgebiete rund um den See stark anzusteigen (St. 8: 30 ng/L). Im Cheliabunb Kanal (St. 9) nahm die nachgewiesene Gesamtmenge an Organophosphaten wieder auf etwa 15 ng/L ab. Im Lake Haleji betrug die Konzentration im Herbst am Westufer (St. 10) 20 ng/L. Die höchste gemessene Konzentration außerhalb von Karachi wurde im Frühjahr am Ostufer (St. 30) des Sees gemessen und lag bei über 100 ng/L. Gegen einen saisonalen Einfluss spricht jedoch das Verhältnis der Konzentrationen an der Kotri Barrage, das sich genau entgegengesetzt verhält. Es wird sich vermutlich um regionale Unterschiede, wie etwa einen sporadischen Punkteinleiter handeln.

Im Hub-Stausee (St. 11) wurden 17 ng/L und im davon abzweigenden Hub-Kanal (St. 12) 3 ng/L Organophosphate nachgewiesen. In Tabelle 28 sind die Konzentrationen der verschiedenen Organophosphate dargestellt. In den Oberflächengewässerproben außerhalb von Karachi wurden die sechs bekanntesten und am besten untersuchten Organophosphate nachgewiesen (s. Abs. 3.4.1.). Am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen kamen dabei TnBP (Tri-*n*-butylphosphat), TCEP (Tris-[2-chlorethyl]phosphat) und TnCPP (Tris-[2-chlor-*n*-propyl]phosphat) in den Proben vor. Die chlorierten Alkylphosphate überwogen hier hinsichtlich ihrer Konzentration. TnBP wurde an fast allen Probenahmestationen nachgewiesen, jedoch in den meisten Fällen nur in Konzentrationen im einstelligen ng/L-Bereich (s. Tab. 28). Ausnahmen waren die Probe vom Ostufer des Lake Haleji (St. 30), in der auch die höchste Gesamtbelastung festgestellt wurde, und die Probe aus dem Cheliabunb Kanal (St. 9), in der im Herbst das Maximum des gesamten Kanalsystems gemessen wurde.

TiBP (Tri-*iso*-butylphosphat) wurde nur an sechs Probenahmestationen nachgewiesen und lag ausschließlich in Konzentrationen unterhalb von 10 ng/L vor. Das Verhältnis zu TnBP variierte und bildete kein eindeutiges Muster, in manchen Proben war TiBP sogar höher konzentriert (s. Tab. 28). TPP (Triphenylphosphat) wurde nur in der besonders stark belasteten Probe aus dem Lake Haleji (St. 30) identifiziert. TCEP wurde an neun Stationen nachgewiesen, in Konzentrationen zwischen 2 und 15 ng/L. TCnPP wurde in ähnlichen Konzentrationen an sieben Probenahmestationen gefunden (s. Tab. 28). Nur in der Probe vom Ostufer des Lake Haleji kam TCnPP in stark erhöhter Konzentration von 50 ng/L vor und ist damit für die Hälfte der Gesamtbelastung verantwortlich. TCiPP (Tris-[2-chlor-*iso*-propyl]phosphat) konnte nur an zwei der beprobten Orte nachgewiesen werden. Obwohl im technischen Fyrol PCF beide Komponenten vorkommen, entspricht diese Beobachtung vielen Studien aus anderen Teilen der Welt (s. Abs. 3.4.1.). Auch im Verhältnis aller drei chlorierten Alkylphosphate zueinander lässt sich in den Proben kein eindeutiges Muster erkennen.

Tabelle 28: Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen Organophosphate

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	2	3	0	2	2	13	5	4	0	20	0	1	2
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	4	0	0	3	0	0	0	6	3	6	0	0	5
Triphenylphosphat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	2	3
Tris-[2-chlorethyl]phosphat	0	6	3	0	15	2	5	7	0	15	0	3	6
Tris-[2-chlor- <i>n</i> -propyl]phosphat	4	3	0	0	10	0	10	0	0	50	0	4	4
Tris-[2-chlor- <i>iso</i> -propyl]phosphat	0	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	0	0

Das zweite Konzentrationsprofil in Abbildung 46 zeigt das Vorkommen und die Verteilung aller nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren in den untersuchten Proben außerhalb von Karachi. Interessanterweise konnte hier sowohl eine größere Vielfalt als in den Oberflächenwasser- und Abwasserproben des Stadtgebiets als auch eine höhere Gesamtbelastung an Chlorbenzoesäuren festgestellt werden. Bis auf den Hub-Kanal (St. 12) und der im Frühjahr am Indus-Staudamm genommenen Probe (St. 32) konnten in allen Proben Chlorbenzoesäuren nachgewiesen werden. Im Indus wurden an der Kotri Barrage im Herbst (St. 4) etwa 2 ng/L und weiter flussabwärts (St. 34 u. 35) 11 bzw. 14 ng/L gemessen.

Dies entspricht in etwa auch der im Hub-Dam Reservoir (St. 11: 17 ng/L) nachgewiesenen Gesamtkonzentration. Sehr stark schwankend ist das Konzentrationsprofil entlang des Kalri Baghar Kanals und der nachfolgenden Seen und Kanäle. So stieg die Konzentration, gemessen am niedrigen Indus-Wert am Anfang des Kanals, massiv an (St. 5: 50 ng/L) und fiel dann bis zum Ende des Kanals

kontinuierlich auf einen ähnlich niedrigen Wert wie im Indus ab (St. 6: 10 ng/L). Die Gesamtkonzentration der Chlorbenzoesäuren sank im Verlauf des Kinjhar Lake weiter ab (St. 7 u. 8). Beim Eintritt in den Cheliabunb Kanal (St. 9) jedoch ist ein sprunghafter Anstieg der Konzentration auf über 200 ng/L zu beobachten gewesen. Dies ist die höchste nachgewiesene Gesamtkonzentration an Chlorbenzoesäuren in Oberflächengewässern in dieser Untersuchung.

Tabelle 29: Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen Chlorbenzoesäuren

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
2-Chlorbenzoesäure	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
3-Chlorbenzoesäure	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0
4-Chlorbenzoesäure	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0
2,4-Dichlorbenzoesäure	1	0	10	1	1	1	9	0	0	0	0	0	0
2,6-Dichlorbenzoesäure	0	0	0	1	0	3	0	0	0	3	0	0	0
x,y-Dichlorbenzoesäure	0	50	0	3	0	200	0	17	0	6	0	8	14
2,4,5-Trichlorbenzoesäure	1	0	0	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0
2,4,6-Trichlorbenzoesäure	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0

Betrachtet man die in Tabelle 29 aufgeführten Einzelkonzentrationen der Chlorbenzoesäuren, fällt einem sofort die ungewöhnlich große Vielfalt ins Auge. Der Hauptanteil der Gesamtkonzentration beschränkt sich jedoch nur auf einige Vertreter. So konnten zwar alle drei verschiedenen monochlorierten Benzoesäuren nachgewiesen werden, jedoch nur an wenigen Orten und in eher geringen Konzentrationen. Dasselbe gilt für die beiden identifizierten Trichlorbenzoesäuren. Bei den Dichlorbenzoesäuren bietet sich ein komplett anderes Bild, abgesehen von der 2,6-Dichlorbenzoesäure, die eher selten vorkommt. Die beiden anderen Dichlorbenzoesäuren kommen deutlich häufiger vor, wobei das unbekannte Isomer die Konzentrationen von 2,4-Dichlorbenzoesäure noch bei weitem übertrifft. So ist dieses Isomer in beiden Proben, in denen ungewöhnlich hohe Gesamtbelastungen an Chlorbenzoesäuren gemessen wurden, im Grunde allein für diese hohen Konzentrationen verantwortlich. Dies entspricht den Beobachtungen in den Trinkwasserproben aus Karachi, so dass hier der Ursprung der Chlorbenzoesäuren im Trinkwasser von Karachi vermutet werden kann.

In Abbildung 46 ist außerdem das Konzentrationsprofil von Surfynol gezeigt. Diese in großen Mengen in vielen verschiedenen technischen Anwendungen verwendete oberflächenaktive Industriechemikalie gehört zu den selten gefundenen und untersuchten Umweltkontaminanten (s. Abs.

3.4.1.). Auch in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi konnte Surfynol an fast allen Probenahmestationen in mittleren bis extrem hohen Konzentrationen nachgewiesen werden. Am Indus-Staudamm lag die Konzentration von Surfynol im Herbst (St. 4) bei 10 ng/L, während im Frühjahr (St. 32) keine Rückstände nachgewiesen werden konnten. Zur gleichen Zeit lag die gemessene Konzentration von Surfynol weiter flussabwärts im Uferbereich (St. 34) bei 10 ng/L und in der Mitte des Indus (St. 35) etwas niedriger bei 6 ng/L. Entlang des Kalri Baghar Kanals nahm die Konzentration gegenüber dem zur gleichen Zeit im Indus gemessenen Wert zuerst ab (St. 5: 3 ng/L). Im weiteren Verlauf stieg die Konzentration von Surfynol wieder an (St. 6: 7 ng/L). Beim Eintritt in den größeren Wasserkörper des Kinjhar Lake sank die nachgewiesene Menge auf 4 ng/L ab (St. 7), um dann bis zur Mitte des Sees wieder stark zuzunehmen (St. 8: 30 ng/L). Dies lässt sich vermutlich auf Einträge der Städte und Gewerbegebiete an den Ufern des Sees zurückführen, wie dies bereits oft in dieser Untersuchung beobachtet wurde.

Bis in den Cheliabunb Kanal (St. 9) fiel die Konzentration von Surfynol stark ab und lag nur noch bei 4 ng/L. Im Lake Haleji wurden zur gleichen Zeit am Westufer des Sees (St. 10) etwa 25 ng/L Surfynol nachgewiesen. Eine extrem hohe Konzentration wurde jedoch im Frühjahr am gegenüberliegenden Ufer (St. 30) gemessen. Dieses Phänomen wurde auch schon bei anderen Kontaminanten beobachtet, jedoch lag die Surfynolkonzentration mit circa 550 ng/L weit über den an den anderen Stationen gemessenen Werten. Im Vergleich mit den Proben aus dem Indus lassen sich saisonale Einflüsse ausschließen. Dieser extrem hohe Wert weist sehr eindeutig auf einen Punkteintrag hin. Da es sich beim Lake Haleji um ein Naturschutzgebiet handelt, wird es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eine illegale Entsorgung handeln. Auch im Hub-System wurden kleine bis mittlere Mengen Surfynol nachgewiesen. Dabei lag die Konzentration im Hub-Kanal (St. 12) nur bei 2 ng/L, während im Stausee (St. 11) 15 ng/L gefunden wurden.

In Abbildung 47 sind weitere vier Konzentrationsprofile von Schadstoffen aus der Klasse der Industriechemikalien in den Proben außerhalb von Karachi dargestellt. Das erste zeigt das Vorkommen und die Verteilung der Gesamtmenge aller nachgewiesenen Chlorphenole. Im Gegensatz zum Stadtgebiet kamen sowohl hinsichtlich der Vielfalt als auch der gefundenen Mengen weit weniger Chlorphenole in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi vor. Die einzige nennenswerte Konzentration wurde an Station 6 im Kalri Baghar Kanal nachgewiesen und lag bei 30 ng/L. Nur an zwei weiteren Stationen im Kinjhar Lake (St. 8) und im Cheliabunb Kanal (St. 9) wurden Chlorphenole in einer Konzentration um 1 ng/L gefunden. Des Weiteren wurden Chlorphenole an mehreren Probenahmestationen im Indus nachgewiesen. An der Kotri Barrage lag die Gesamtkonzentration im Herbst (St. 4) bei etwa 2 ng/L, während diese im darauffolgenden Frühjahr (St. 32) unter die Nachweisgrenze fiel. Flussabwärts betrug die detektierte Menge zur gleichen Zeit jedoch etwa 3 ng/L, sowohl im Uferbereich (St. 34) als auch in der Flussmitte (St. 35).

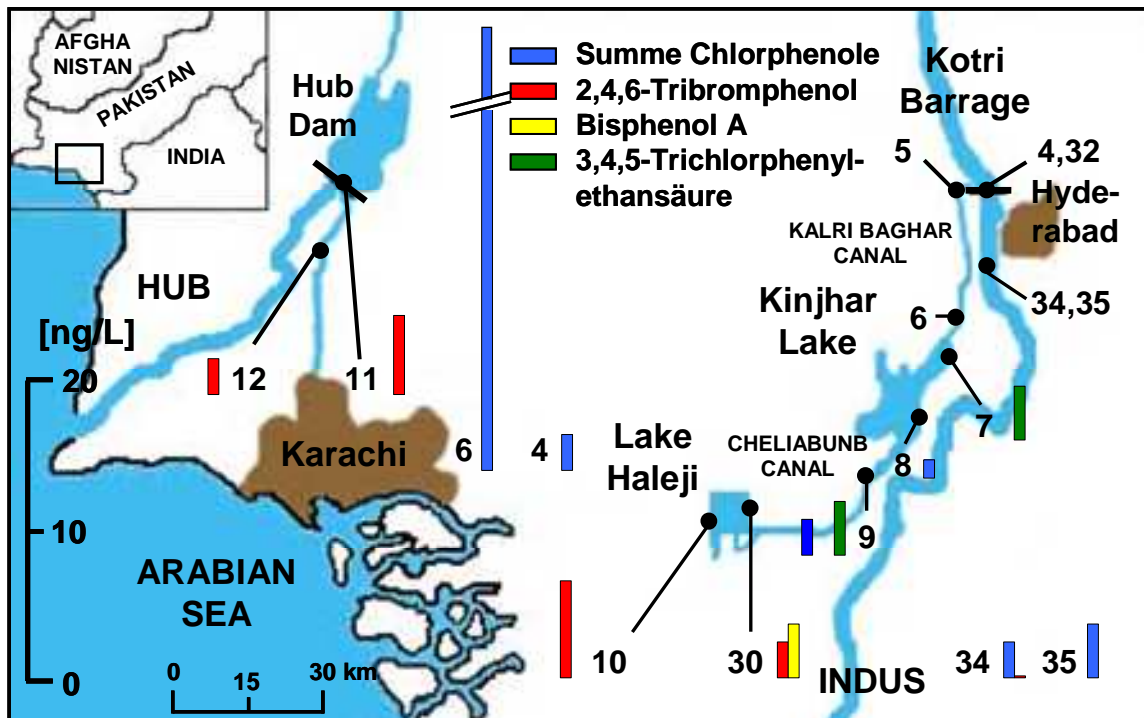


Abb. 47: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung der Summe aller Chlorphenole sowie von 2,4,6-Tribromphenol, Bisphenol A und 3,4,5-Trichlorphenylethansäure in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

In Tabelle 30 sind die Einzelkonzentrationen der Chlorphenole aufgeführt. Hieraus wird ersichtlich, dass der hohe Wert an Station 6 ausschließlich auf Pentachlorphenol zurückzuführen ist, welches nur an diesem Ort nachgewiesen werden konnte. Da es sich bei Pentachlorphenol um ein Pestizid handelt, wird als Grund eine punktuelle Anwendung in der am See betriebenen Landwirtschaft vermutet. An den anderen Probenahmestationen im Kinjhar Lake und im Indus an der Kotri Barrage wurde nur 4-Chlorphenol nachgewiesen. An den Stationen weiter flussabwärts geht die Gesamtkonzentration auf 2,4,5-Trichlorphenol zurück. Dieses wird ebenfalls als Pestizid verwendet und ist außerdem ein Abbauprodukt weiterer Pestizide (s. Abs. 3.4.1.), deshalb wird auch hier ein Eintrag aus der Landwirtschaft die Quelle sein.

Tabelle 30: Konzentrationen der einzelnen in den Proben außerhalb des Stadtgebietes von Karachi nachgewiesenen Chlorphenole

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
4-Chlorphenol	2	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0
2,5-Dichlorphenol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2
2,4,5-Trichlorphenol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
Pentachlorphenol	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Das zweite in Abbildung 47 dargestellte Konzentrationsprofil gehört 2,4,6-Tribromphenol, dem einzigen in den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi nachgewiesenen bromiertem Phenol. 2,4,6-Tribromphenol wurde in relativ geringer Menge im Hub-Kanal (St. 12: 2 ng/L) sowie im Stausee (St. 11: 5 ng/L) nachgewiesen. Die höchste Konzentration wurde mit 6 ng/L am Westufer des Lake Haleji (St. 10) gemessen. Am gegenüberliegenden Ufer lag die nachgewiesene Menge von 2,4,6-Tribromphenol bei etwa 2 ng/L. Des Weiteren konnte 2,4,6-Tribromphenol nur im Indus, auf Höhe der Stadt Kotri, im Uferbereich (St. 34) knapp oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden.

Das Konzentrationsprofil eines weiteren phenolischen Umweltkontaminanten ist ebenfalls in Abbildung 47 dargestellt. Bisphenol A ist einer der bekanntesten Umweltschadstoffe und wird im Zusammenhang mit der Herstellung oder Verwendung von Kunststoffen in die Umwelt eingetragen (s. Abs. 3.4.1.). Das in den Industrieländern und im Stadtgebiet von Karachi ubiquitär auftretende Bisphenol A konnte nur im Lake Haleji nachgewiesen werden. In der im Frühjahr genommenen Probe vom Ostufer (St. 30) wurde eine relativ geringe Menge von 3 ng/L gemessen.

Das letzte in Abbildung 47 dargestellte Konzentrationsprofil zeigt das Vorkommen und die Verteilung von 3,4,5-Trichlorphenylethansäure. Dies ist der einzige Vertreter dieser selten untersuchten und in Umweltproben nachgewiesenen Schadstoffgruppe, die im Stadtgebiet recht häufig und in größerer Vielfalt nachgewiesen werden konnte. In den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi konnte 3,4,5-Trichlorphenylethansäure nur an zwei Probenahmestationen identifiziert werden. Sowohl in der Mitte des Kinjhar Lake (St. 7) als auch am Anfang des Cheliabunb Kanals wurde eine Konzentration von etwa 3 ng/L gemessen.

3.5. Desinfektionsnebenprodukte

Die Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor findet seit dem frühen 20. Jahrhundert Anwendung. Die Einführung der Chlorierung war ein Durchbruch im Kampf gegen die wasserbürtigen Krankheiten (water-borne diseases) wie z.B. Typhus und Cholera^[536,537]. Noch immer wird in den meisten Ländern, sowohl in den industrialisierten wie auch in der sich entwickelnden Welt, das Trinkwasser durch Chlorierung desinfiziert. Hierfür gibt es mehrere Gründe. Zum einen die geringen Kosten und die einfache Anwendung, zum anderen die hohe Effektivität gegenüber allen Arten von Mikroorganismen^[536-538]. Im Laufe der Entwicklung der Trinkwasserüberwachung, gepaart mit der erhöhten Aufmerksamkeit bezüglich chemischer Umweltkontaminanten, zeigten sich jedoch auch die Nachteile dieses Wundermittels. Das extrem hohe Oxidationspotential von Chlor bzw. vom in situ entstehenden Hypochlorit bedingt auch eine starke Reaktivität. Dadurch werden auch organische Substanzen natürlicher Herkunft (NOM, natural organic matter), welche sich im Wasser befinden, oxidiert^[536-541]. Aus der Vielzahl der dabei entstehenden Produkte hat sich eine eigene Gruppe von Umwelt- bzw. Trinkwasserkontaminanten entwickelt, die Desinfektionsnebenprodukte (DBPs, disinfection by-products).

Die erste Aufmerksamkeit erregte eine US-amerikanische Studie, die 1974 im Trinkwasser eine höhere Konzentration von Chloroform nachwies als im korrespondierenden Rohwasser^[503,536,542,543]. Inzwischen sind mehr als 600 verschiedene DBPs bekannt. Die überwiegende Mehrheit wurde jedoch nur in Modellstudien im Labor nachgewiesen^[537,540-542,544]. Die bekanntesten Gruppen unter den DBPs sind die Trihalomethane (THMs), Haloacetonitrile (HANs), Haloketone (HAKs), Haloessigsäuren (HAAs), Chlorphenole und Haloanisole^[537,538,542]. Dabei stellen die THMs und HAAs mit etwa 25-75 % der Gesamtkonzentration an DBPs den Hauptanteil^[536,537,541]. In den letzten zehn Jahren ist die Anzahl identifizierter DBPs sprunghaft angestiegen und hat sich mehr als verdoppelt^[536,540,542]. Dabei sind immer mehr neue Kontaminantengruppen entstanden. Im Augenblick sind besonders die Gruppen der iodierten THMs, der iodierten Essigsäuren, der Bromnitromethane und der Bromfuranone im Blickfeld der Analytik^[504,539-543]. Im Gegenzug dazu sind die DBPs von regulatorischer Seite her völlig aus dem Blickfeld geraten, während in den 1970er Jahren noch sehr rasch auf die erste Entdeckung von Chloroform reagiert wurde. In den Industrieländern wurden damals umgehend Grenzwerte für die zu jener Zeit bekannten DBPs implementiert^[503,536,542]. Heute sind fast ausschließlich dieselben, wenigen DBPs im Trinkwasser reguliert wie schon Ende der 1970er Jahre. Es existieren in allen Industrieländern nur Grenzwerte für vier Verbindungen aus der Gruppe der THMs Chloroform, Bromoform, Bromdichlormethan und Dibromchlormethan. Diese Grenzwerte liegen in Deutschland bei 10 µg/L für jede Einzelverbindung, in den USA bei 40 µg/L für jede Einzelverbindung und bei 80 µg/L für die Summe aller Verbindungen. Der EU-Grenzwert liegt bei 100 µg/L für jede Einzelverbindung und die aktuellen WHO-Grenzwerte zwischen 40 und 100 µg/L für die Einzelverbindungen^[504,536-539,543-545].

Da alle toxikologisch untersuchten THMs sowohl cancerogen als auch teratogen sind, wird dies auch für die bisher noch nicht untersuchten THMs angenommen^[537,539-541]. In den letzten Jahren wurde in toxikologischen Studien nachgewiesen, dass die bromierten THMs um einiges toxischer sind als ihre chlorierten Analoga^[503,539,546,547]. Dies legt die Vermutung nahe, wie auch bereits einige erste Untersuchungen zeigen, dass die iodierten THMs noch ein weit höheres toxisches Potential aufweisen^[536,539,543-547]. Eine groß angelegte Studie der US-EPA erhärtet diesen Verdacht und empfiehlt dringend die Regulierung der iodierten THMs^[504,536,539,544,548].

Iodierte THMs entstehen aus dem natürlich vorkommenden Iodid in den Rohwässern, das durch die Chlorierung zu HIO oxidiert wird, welches anschließend mit NOM reagiert^[539,543,545-547,549]. Iodid ist besonders reichhaltig im Meerwasser vorhanden und dringt mit diesem in das Grundwasser der Küsten-Aquifere ein. Auch dort, wo mit Solen (brines) gearbeitet wird, z.B. in der Rohölextraktion, tritt Iodid in größeren Mengen auf^[539,545,549,550]. Die höchsten Konzentrationen sind weltweit in semi-ariden Regionen mit hoher Verdunstungsrate zu finden^[503,545]. Die Mediankonzentrationen in den Flüssen der EU, Kanada und den USA schwanken dabei typischerweise zwischen 0,5 und 200 µg/L, wobei in bestimmten Regionen auch stark erhöhte Iodid-Konzentrationen auftreten können^[503,543,545,546,549]. Da in Karachi alle drei genannten Bedingungen erhöhter Iodid-Konzentrationen zusammenkommen, ist mit verstärkter Bildung iodierter THMs bei der Trinkwasserchlorierung zu rechnen.

Iodierte THMs sind bereits im Trinkwasser verschiedener Länder nachgewiesen worden, wobei es sich jedoch fast ausschließlich um Iodoform und Dichloriodmethan handelte. In Modellstudien konnten alle möglichen gemischt halogenierten THMs erzeugt werden^[536,537,539,543,545,546,548,549]. Insbesondere eine Studie, welche die Stabilität der iodierten THMs von ihrer Entstehung in der Wasseraufbereitung bis zum Wasserhahn des Verbrauchers nachweist, belegt die öko- und humantoxikologische Relevanz dieser Verbindungen^[549]. Neben der Präsenz der entsprechenden Halogenide im Rohwasser beeinflussen viele Faktoren die Bildung der THMs und aller anderen DBPs. Dazu gehören als Hauptfaktoren der pH-Wert, die Temperatur, die Zusammensetzung und die Konzentration der NOM sowie die Halogenidkonzentrationen. Daraus folgt, dass im Grunde jede Aufbereitungsanlage ihr spezifisches Muster an DBPs produziert^[536,537,540,541]. Im Fall der iodierten THMs wurde in Studien nachgewiesen, dass besonders das Verfahren der Chloraminierung ihre Entstehung stark erhöht. Dieses gehört zu den moderneren Verfahren, welche erfunden wurden um die Bildung von chlorierten und bromierten THMs zu reduzieren^[503,539,540,543,545,546,549].

Im folgenden Abschnitt wird detailliert auf das Vorkommen und die Verteilung der in den untersuchten Trinkwasserproben nachgewiesenen DBPs eingegangen. Neben der graphischen Darstellung der Konzentrations- und Verteilungsprofile im folgenden Abschnitt, finden sich im Anhang zusätzlich alle identifizierten Kontaminanten und ihre Konzentrationen an den einzelnen Probenahmestationen in tabellarischer Form. Das alleinige Vorkommen in den Trinkwasserproben und

die völlige Abwesenheit dieser Analyten in den Oberflächenwasser- und Abwasserproben, zusammen mit der weit verbreiteten Praxis der Trinkwasserchlorierung in Karachi belegen den Ursprung dieser Verbindungen. Diese können damit eindeutig der Klasse der DBPs zugeordnet werden. Hauptsächlich wurden in dieser Arbeit die iodierten THMs betrachtet. Dies ist einmal durch ihre aktuelle Relevanz, aber auch methodenbedingt begründet. So können viele der besonders flüchtigen DBPs mit der angewandten Methodik der Festphasenextraktion mit anschließender Lösungsmittelverdunstung nicht erfasst werden, da sie während des Prozesses der Probenaufbereitung verloren gehen. So stellen die nachfolgend gezeigten Konzentrationsprofile nur einen Ausschnitt der wahrscheinlich im Trinkwasser von Karachi vorkommenden DBPs und dem von ihnen ausgehenden toxikologischen Gefährdungspotential dar. Aus Pakistan existiert nur eine Studie zur DBP-Problematik, diese untersucht das Vorkommen der 4 Haupt-THMs im Trinkwasser von Karachi^[152].

3.5.1. Desinfektionsnebenprodukte im Trinkwasser von Karachi

In diesem Abschnitt sind die Konzentrationsprofile der DBPs, welche in den untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesen wurden, dargestellt und erläutert. In Abbildung 48 sind die Konzentrationen und die Verteilung der vier in den höchsten Konzentrationen gefundenen DBPs dargestellt. Das am häufigsten und in den größten Mengen nachgewiesene DBP in den Trinkwasserproben aus Karachi ist Bromoform (1,1,1-Tribrommethan). Bromoform gehört zu den am häufigsten vorkommenden und am längsten bekannten Vertretern der THMs. Außerdem ist Bromoform eines der vier regulierten THMs, sein Grenzwert liegt zwischen 10 und 100 µg/L (Deutschland bzw. WHO)^[537,538,543]. Bromoform ist aufgrund seiner nachgewiesenen cancerogenen und teratogenen Eigenschaften von human- und ökotoxikologischer Bedeutung^[538,540,542,551].

Aufgrund der Abhängigkeit der jeweiligen Gegebenheiten sowohl bezüglich des Rohwassers als auch des angewendeten Verfahrens, gibt es keine typischen durchschnittlichen Trinkwasserkonzentrationen von Bromoform. Nachgewiesen wurde Bromoform in vielen Studien aus allen Teilen der Welt, wobei die Konzentrationen im Trinkwasser von 10 bis 90000 ng/L variieren. Interessanterweise unterscheiden sich auch die Ergebnisse der Studien aus den Industrieländern nicht signifikant von denen der sich entwickelnden Welt^[541,544,552,553]. In einer früheren Studie aus Karachi konnte kein Bromoform im Trinkwasser nachgewiesen werden^[152].

In den untersuchten Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde in der Probe aus dem großen Awami Tank in Orangi die mit Abstand höchste Bromoformkonzentration gemessen (St. 14: 1600 ng/L). In dem kleinen Awami Tank, eines ärmeren Teils von Orangi, wurde hingegen nur etwa ein Zehntel dieser Menge nachgewiesen (St. 13: 130 ng/L). Stark kontaminiert war mit etwa 500 ng/L auch das Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17). An den Entnahmestellen im Laborgebäude wurden jedoch nur noch vergleichsweise geringe Konzentrationen nachgewiesen. Hier

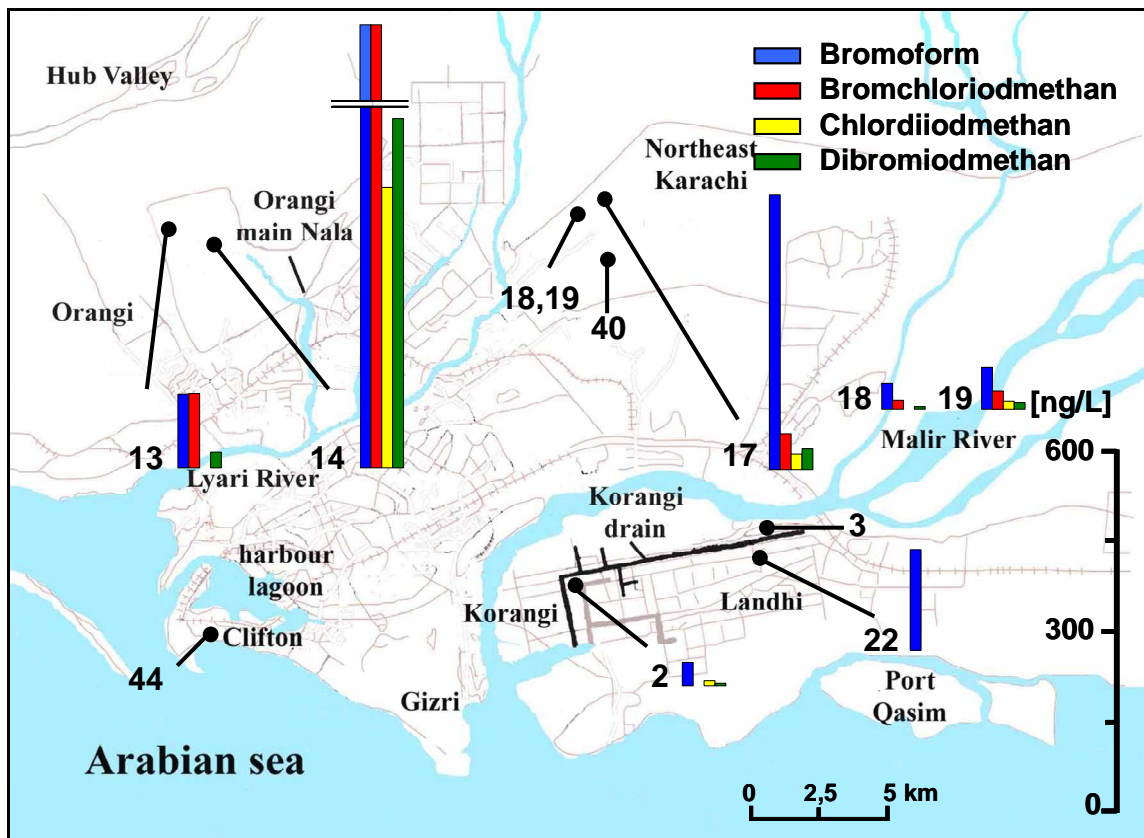


Abb. 48: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Bromoform, Bromchloriodmethan, Chlordiidmethan und Dibromiodmethan in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

zeigt sich ein positiver Effekt der vorgeschalteten Filterkartuschen am Trinkwasserspender. Das so behandelte Wasser (St. 18) war mit 40 ng/L nur etwa halb so hoch belastet wie das ungefilterte aus einem Wasserhahn entnommene Wasser (St. 19: 70 ng/L). Eine weitere recht hohe Belastung in dieser Untersuchung wurde im Trinkwasser eines Haushaltes in Landhi gemessen (St. 22: 170 ng/L). Im Trinkwasser aus der Textilfabrik im selben Stadtteil konnte hingegen nur eine geringe Menge an Bromoform nachgewiesen werden (St. 2: 40 ng/L). Im internationalen Vergleich liegen die Bromoformkonzentrationen im Trinkwasser von Karachi im mittleren Bereich.

Ein anderes Bild zeigt sich jedoch bei den iodierten THMs, welche bisher eher selten und in geringen Mengen oder noch gar nicht im Trinkwasser nachgewiesen wurden. Das zweite in Abbildung 48 dargestellte Konzentrationsprofil zeigt das Vorkommen und die Verteilung von Bromchloriodmethan im Trinkwasser von Karachi. Bromchloriodmethan wurde bisher in zwei Studien in Trinkwässern nachgewiesen. Die Konzentration liegt in einer Studie im niedrigen zweistelligen ng/L-Bereich, die zweite Studie erbringt nur einen qualitativen Nachweis^[528,550]. In zwei weiteren Studien wurde Bromchloriodmethan in Trinkwasseraufbereitungsanlagen direkt nach dem Chlorierungsprozess nachgewiesen. In einer Untersuchung aus Barcelona wurden dabei mehrere 100 ng/L gemessen^[549]. In der zweiten, israelischen Studie, welche in drei verschiedenen Aufbereitungsanlagen durchgeführt wurde, fand nur ein qualitativer Nachweis von Bromchloriodmethan statt^[551]. Bromchloriodmethan ist eines der iodierten THMs, die in der US-EPA

Modellstudie zur Entstehung dieser Verbindungen im Trinkwasseraufbereitungsprozess am häufigsten auftrat und die Relevanz dieser Verbindungsklasse besonders unterstreicht^[504,544,548]. Die ebenfalls im Rahmen dieser Studie durchgeführten Untersuchungen bezüglich der Toxizität und der Mischungstoxizitäten der iodierten THMs, belegen auch die human- und ökotoxikologische Relevanz von Bromchloriodmethan und führten zu einer Empfehlung für die Aufnahme in die regulären Monitoringprogramme^[541,548,554].

In den untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi konnte Bromchloriodmethan an fünf Stationen nachgewiesen werden (s. Abb. 48). Die mit Abstand höchste Konzentration wurde im großen Awami Tank im Stadtteil Orangi gemessen (St. 14: 1000 ng/L). Neben der ebenfalls an dieser Station gemessenen Bromoformkonzentration ist dies das einzige Ergebnis im µg/L-Bereich in dieser Untersuchung für die Klasse der DBPs. Auch im kleinen Awami Tank in der Straße eines anderen Wohngebiets im selben Stadtteil (St. 13) wurde Bromchloriodmethan im Trinkwasser nachgewiesen. Die Konzentration liegt mit 130 ng/L jedoch weit unter derjenigen im großen Awami Tank. Im Trinkwassersystem der Universität von Karachi wurde Bromchloriodmethan ebenfalls an allen drei Stationen gefunden. Die höchste Konzentration mit 60 ng/L wurde dabei im Reservoir nachgewiesen (St. 17). Bei etwa der Hälfte dessen lag die an Station 19 gemessene Konzentration. Dabei handelte es sich um die Wasserentnahmestelle im Laborgebäude der Universität ohne weitere Filtermechanismen. Am Trinkwasserhahn, dem mehrere Filterkartuschen vorgeschaltet sind (St. 18) wurde nur ein Viertel der Menge Bromchloriodmethan, bezogen auf das Reservoir, nachgewiesen.

Das dritte in Abbildung 48 dargestellte Konzentrationsprofil gehört zu einem weiteren im Trinkwasser von Karachi nachgewiesenen iodierten THM. Chlordiidmethan wurde bisher in vielen Modellexperimenten zur Entstehung von DBPs beim Trinkwasserchlorierungsprozess nachgewiesen^[539,543-546]. Auf Grundlage dieser Untersuchungen und den schon zuvor zitierten toxikologischen Studien, wird auch Chlordiidmethan als relevanter Trinkwasserkontaminant bewertet^[539,554]. Die beiden einzigen Nachweise in realen Proben fanden in Untersuchungen des Trinkwasseraufbereitungsprozesses in Barcelona und in Australien statt. Hierbei konnte Chlordiidmethan, in der spanischen Studie im hohen zweistelligen ng/L-Bereich und in der australischen im niedrigen einstelligen ng/L-Bereich, im Prozessschritt direkt nach der Chlorierung nachgewiesen werden^[547,549]. In Trinkwasserproben wurde Chlordiidmethan bisher jedoch nicht gefunden.

In den untersuchten Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnte diese iodierte THM-Verbindung an vier Stationen nachgewiesen werden (s. Abb. 48). Die mit Abstand höchste Konzentration wurde wiederum an Station 14 gemessen. In dem großen Awami Tank konnte eine Chlordiidmethankonzentration von fast 500 ng/L nachgewiesen werden. Im Trinkwasserreservoir der Universität lag die Menge etwa um den Faktor 17 niedriger (St. 17: 30 ng/L). Am Wasserhahn des Laborgebäudes (St. 19) wurden noch 15 ng/L Chlordiidmethan gefunden, während die Konzentration an der Trinkwasserentnahmestelle mit vorgeschalteten Filterkartuschen (St. 18) unterhalb der

Nachweisgrenze lag. Im Gegensatz zu Bromchloriodmethan konnte Chlordiiodmethan in sehr geringer Menge auch in der aus einer Textilfabrik in Landhi stammenden Leitungswasserprobe nachgewiesen werden (St. 2: 8 ng/L).

Das vierte in Abbildung 48 dargestellte Konzentrationsprofil gehört zu Dibromiodmethan. Auch diese Verbindung gehört zu den neuen iodierten THM-DBPs, welche aufgrund ihrer Toxizität und der in Modellstudien ermittelten Auftretswahrscheinlichkeit im Chlorierungsprozess zur Aufnahme in die regulären Monitoringprogramme empfohlen werden^[544,546,548]. Dibromiodmethan wurde bereits quantitativ in einer Konzentration von 7 ng/L und qualitativ in zwei verschiedenen Studien im amerikanischen Trinkwasser nachgewiesen^[528,550]. Des Weiteren gelang der Nachweis dieser Verbindung in verschiedenen Prozessschritten der Trinkwasseraufbereitung sowohl in spanischen als auch in israelischen Aufbereitungsanlagen^[549,551].

In den Trinkwasserproben aus Karachi wurde Dibromiodmethan an sechs verschiedenen Stationen nachgewiesen (s. Abb. 48). Wie bereits bei den drei zuvor beschriebenen THMs kam auch Dibromiodmethan an Station 14 in der mit Abstand höchsten Konzentration vor (600 ng/L). Im kleinen Awami Tank im selben Stadtteil (St. 13) konnte Dibromiodmethan ebenfalls nachgewiesen werden, jedoch in erheblich geringerer Menge (30 ng/L). Im gleichen Bereich lag die Konzentration im Trinkwasserreservoir der Universität von Karachi (St. 17: 40 ng/L). Dibromiodmethan konnte auch an beiden Entnahmestellen im Laborgebäude der Universität nachgewiesen werden. Dem allgemeinen Trend entsprechend lag die Konzentration an der Trinkwasserentnahmestelle etwa um die Hälfte niedriger (St. 18: 4 ng/L) als am Wasserhahn ohne zusätzliche Filtervorrichtung (St. 19: 10 ng/L). Des Weiteren konnte Dibromiodmethan in einer Konzentration von 4 ng/L in der Probe aus der Textilfabrik in Landhi nachgewiesen werden (St. 2).

In Abbildung 49 sind die Konzentrationsprofile von vier weiteren THMs dargestellt, die in den untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesen werden konnten. Im Vergleich zur vorherigen Abbildung ist die abweichende Skalierung zu beachten, da die Maximalkonzentrationen der hier dargestellten Verbindungen um den Faktor 10 geringer sind. Das erste in Abbildung 49 dargestellte Konzentrationsprofil ist das von Iodoform (Triiodmethan). Iodoform ist wie die bereits zuvor beschriebenen iodierten THMs in der zitierten Modellstudie entstanden und wird ebenfalls für das reguläre Monitoring vorgeschlagen^[539,543-545,548]. Es existieren weitere Untersuchungen, die ein genotoxisches Potential von Iodoform nahe legen^[536]. Iodoform ist eine gängige Verbindung in der einschlägigen Trinkwasserliteratur, da es aufgrund seiner äußerst geringen Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte (0,02 bzw. 5 µg/L), welche um vier Größenordnungen unter denen von Bromoform und Chloroform liegen, oft für entsprechende Verbraucherreklamationen verantwortlich gemacht wird. Ebenfalls wird oft in Studien auf das Auftreten von Iodoform im Trinkwasser und Aufbereitungsanlagen verwiesen^[536,539,547]. Jedoch konnte keine einzige peer-reviewed Literaturstelle gefunden werden, in denen der eindeutige Nachweis von Iodoform in realen Trinkwasserproben erbracht wurde.

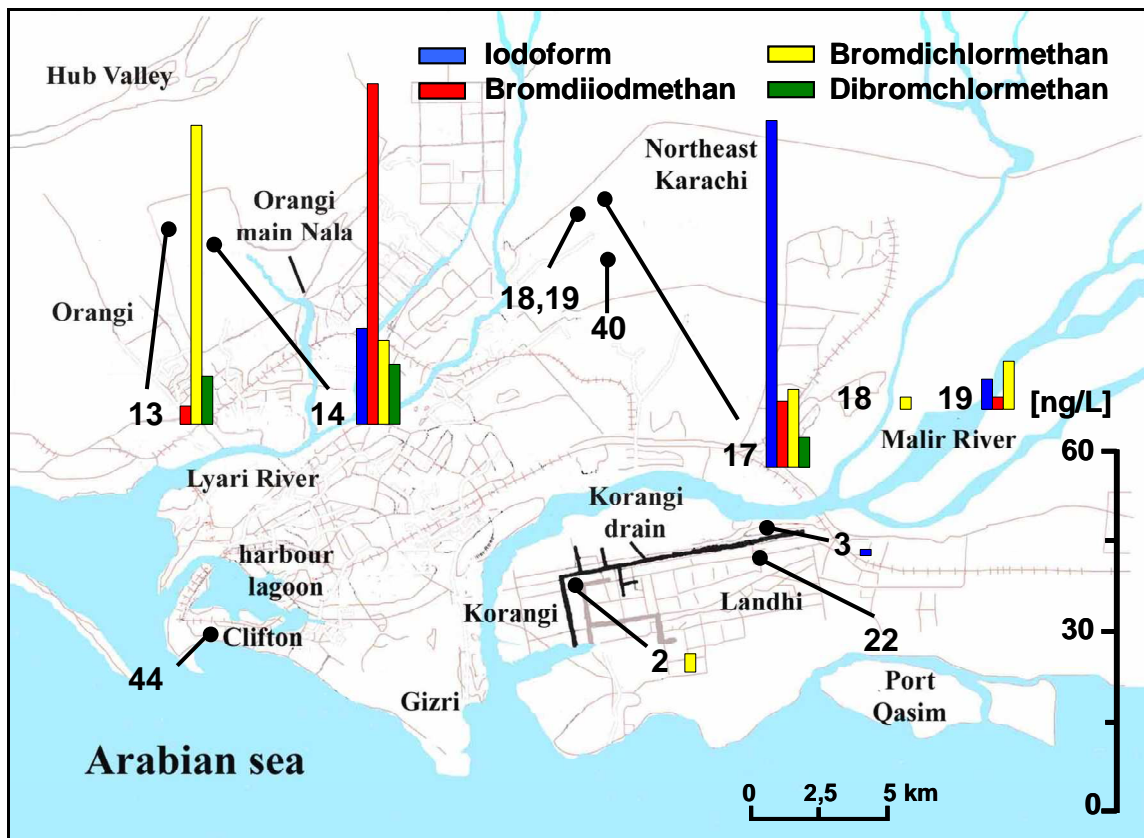


Abb. 49: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Iodoform, Bromdiiodmethan, Bromdichlormethan und Dibromchlormethan in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

In den untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi konnte Iodoform an vier Stationen nachgewiesen werden. Im Unterschied zu allen anderen iodierten THMs kam Iodoform im Trinkwasserreservoir der Universität in der höchsten Konzentration vor (St. 17: 60 ng/L). An den entsprechenden Entnahmestellen im Laborgebäude konnte Iodoform nur an Station 19, ohne zusätzliche Filtervorrichtungen, in einer Konzentration von 5 ng/L nachgewiesen werden. Im großen Awami Tank im Stadtteil Orangi (St. 14) lag die Konzentration von Iodoform bei etwa 16 ng/L. Als einziges iodiertes THM wurde Iodoform in der Probe aus der Befüllungsstation für Tankwagen eines privaten Wasserhändlers in Landhi nachgewiesen (St. 3). Das alleinige Auftreten an dieser Stelle in einer besonders geringen Konzentration von nur 1 ng/L könnte für einen biogenen Ursprung sprechen, da das Wasser hier auch nicht chloriert wird. Ein biogener Ursprung von Iodoform wurde in einer Studie bereits nachgewiesen^[555].

Als zweites Konzentrationsprofil in Abbildung 49 ist das von Bromdiiodmethan dargestellt. Diese Verbindung gehört, wie auch die in Abbildung 48 beschriebenen gemischthalogenierten THMs, zur Gruppe der neuen iodierten THMs, welche in der zuvor beschriebenen Modellstudie der US-EPA bei der Trinkwasserchlorierung entstanden sind. Diese werden aufgrund ihres toxischen Potentials für die Aufnahme in die regulären Monitoringprogramme empfohlen^[544,548,554]. Bromdiiodmethan wurde bisher nicht in realen Proben nachgewiesen. Lediglich in einer australischen Studie konnte Bromdiiodmethan in einer Trinkwasseraufbereitungsanlage, direkt nach der Chlorierung in

Konzentrationen zwischen 2 und 7 ng/L nachgewiesen werden^[547]. In den untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi wurden Bromdiodmethanrückstände an vier Stationen gefunden. Das Ortsprofil entspricht dabei denen der anderen iodhaltigen gemischthalogenierten THMs.

Die gemessenen Konzentrationen von Bromdiodmethan liegen jedoch unter denen der anderen. Die größte Menge wurde wiederum im großen Awami Tank im Stadtteil Orangi gemessen (St. 14: 60 ng/L). Im kleinen Awami Tank in einer Straße in der Nachbarschaft mit geringerem Einkommensprofil der Bevölkerung wurde nur eine um den Faktor 20 geringere Belastung festgestellt (St. 13: 3 ng/L). Im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17) konnten 10 ng/L Bromdiodmethan nachgewiesen werden. An der Trinkwasserentnahmestelle mit vorgeschalteten Filterkartuschen (St. 18) konnten keinerlei Rückstände von Bromdiodmethan im Wasser nachgewiesen werden, während in der Probe aus dem Wasserhahn ohne Filterung eine geringe Konzentration von 2 ng/L gemessen wurde.

Das dritte Konzentrationsprofil in Abbildung 49 gehört zu einem bekannten Vertreter aus der Gruppe der THMs. Bromdichlormethan gehört, wie auch Bromoform, zu den vier einzigen regulierten und regelmäßig überwachten THMs. Sein derzeitiger Grenzwert liegt zwischen 10 und 60 µg/L (Deutschland bzw. WHO)^[504,541]. Bromdichlormethan wird seit den 1990er Jahren regelmäßig im Trinkwasser und den entsprechenden Aufbereitungsanlagen gefunden^[402,449,528,538,541,549,551]. Wie bei allen DBPs lassen sich typische Durchschnittskonzentrationen nur schwer ermitteln, da das Muster an verschiedenen Verbindungen stark von den jeweiligen Gegebenheiten abhängt. So wurden sowohl in Europa, Nordamerika und Asien Trinkwasserkonzentrationen im Bereich von 10 bis 16000 ng/L nachgewiesen^[538,541,549,552,553,556]. In Trinkwasseraufbereitungsanlagen lagen diese Werte je nach Prozessschritt um den Faktor zwei bis vier höher^[538,549,553,556]. In der früheren pakistanischen Studie wurde Bromdichlormethan in einer Konzentration von etwa 1 µg/L nachgewiesen^[152]. Bromdichlormethan ist von hoher human- und ökotoxikologischer Relevanz. So zeigen viele Studien eindeutige cancerogene und reproduktionstoxische Wirkungen, besonders in den Zielorganen Leber und Nieren^[540,541,552].

In den Trinkwasserproben aus Karachi wurden an sechs Stationen Rückstände von Bromdichlormethan gefunden. Die Konzentrationen liegen im internationalen Vergleich im niedrigen bis moderaten Bereich. Die höchste Konzentration wurde in diesem Fall interessanterweise im kleinen Awami Tank im Stadtteil Orangi nachgewiesen (St. 13: 50 ng/L). Im großen Awami Tank (St. 14) wurde dagegen nur eine Konzentration von 15 ng/L gemessen. Im gleichen Bereich lag die Rückstandsmenge von Bromdichlormethan im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17: 15 ng/L). An der Entnahmestelle im Laborgebäude der Universität ohne vorgeschaltete Filtervorrichtungen (St. 19) wurde eine etwas niedrigere Konzentration von 8 ng/L gemessen. Das Trinkwasser im selben Gebäude, welches noch durch mehrere Filterkartuschen aufgereinigt wird (St. 18), war nur noch mit 2 ng/L Bromdichlormethan belastet. Ein weiterer Nachweis von Bromdichlormethan in geringer Konzentration gelang im Trinkwasser aus einer Textilfabrik in Landhi (St. 2: 3 ng/L).

Ebenfalls zu einem Vertreter der vier bekannten und regulierten THMs gehört das als viertes in Abbildung 49 dargestellte Konzentrationsprofil. Dibromchlormethan wird genauso wie die anderen drei Haupt-THMs Chloroform, Bromoform und Bromdichlormethan, regelmäßig in allen Teilen der Welt in chloriertem Trinkwasser nachgewiesen. Die Konzentrationen liegen dabei, in starker Abhängigkeit von den jeweiligen Gegebenheiten, etwa im gleichen Bereich wie die von Bromdichlormethan. Sowohl aus Europa, Nordamerika und Asien liegen Rückstandswerte von 10 ng/L bis zu Spitzenwerten von bis zu 33000 ng/L vor^[526,528,538,541,549,552,556]. Die Konzentrationen von Dibromchlormethan in den entsprechenden Aufbereitungsanlagen liegen jeweils höher, überschreiten den aktuellen WHO-Grenzwert von 100 µg/L aber nur äußerst selten^[449,538,549,553,556].

Im Trinkwasser von Karachi konnte Dibromchlormethan in der bisher ersten pakistanischen DBP-Untersuchung in einer Konzentration von 90 ng/L nachgewiesen werden^[152]. Auch toxikologisch ist Dibromchlormethan nicht unbedenklich. So sind in zahlreichen Studien nerven-, leber- und nierenschädigende Effekte sowie reproduktionstoxische Wirkungen nachgewiesen worden^[526,540,541]. In den im Rahmen dieser Studie untersuchten Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde Dibromchlormethan an drei verschiedenen Stationen nachgewiesen (s. Abb. 49). Die Konzentrationen in den beiden Awami Tanks im Stadtteil Orangi liegen in diesem Fall etwa im gleichen Bereich (St. 13: 8 ng/L; St. 14: 10 ng/L). Des Weiteren konnten auch im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17) Dibromchlormethanrückstände in einer Konzentration von 5 ng/L nachgewiesen werden.

Die drei Verbindungen, deren Konzentrationsprofile in Abbildung 50 dargestellt sind, gehören auch zu den DBPs, sind jedoch keine THMs. Das erste Profil zeigt das Vorkommen und die Verteilung von Dibromchloracetonitril (2,2-Dibrom-2-chloracetonitril). Diese Verbindung gehört zu der ebenfalls als DBPs bekannten Gruppe der Haloacetonitrile (HANs). Am bekanntesten sind hierbei die dihalogenierten Spezies, die jedoch aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit mit dem in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren nicht mit erfasst werden. Diese Verbindungen entstehen bei der Trinkwasserchlorierung in etwa um eine Größenordnung geringeren Konzentrationen als die THMs.

Auch die HANs sind toxisch und zeigen besondere Relevanz aufgrund ihrer teratogenen Eigenschaften^[503,540]. Dibromchloracetonitril ist bisher nur selten in realen Proben nachgewiesen worden. In den vorhandenen Studien liegen die gefundenen Konzentrationen im niedrigen ng/L-Bereich^[503,528,544,550]. In den vorliegenden Trinkwasserproben aus Karachi wurde Dibromchloracetonitril an zwei Stationen gefunden. Im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17) wurden 20 ng/L nachgewiesen. Im kleinen Awami Tank im Stadtteil Orangi (St. 13) lag die Konzentration von Dibromchloracetonitril bei etwa 2 ng/L.

Das zweite in Abbildung 50 dargestellte Konzentrationsprofil zeigt das Vorkommen und die Verteilung von Dichlornitromethan. Dies ist der einzige in dieser Arbeit nachgewiesene Vertreter einer anderen Gruppe von DBPs, den Halonitromethanen. Auch die Verbindungen dieser Gruppe entstehen in Konzentrationen vergleichbar mit denen der HANs. Zwar sind aus einigen Studien, insbesondere

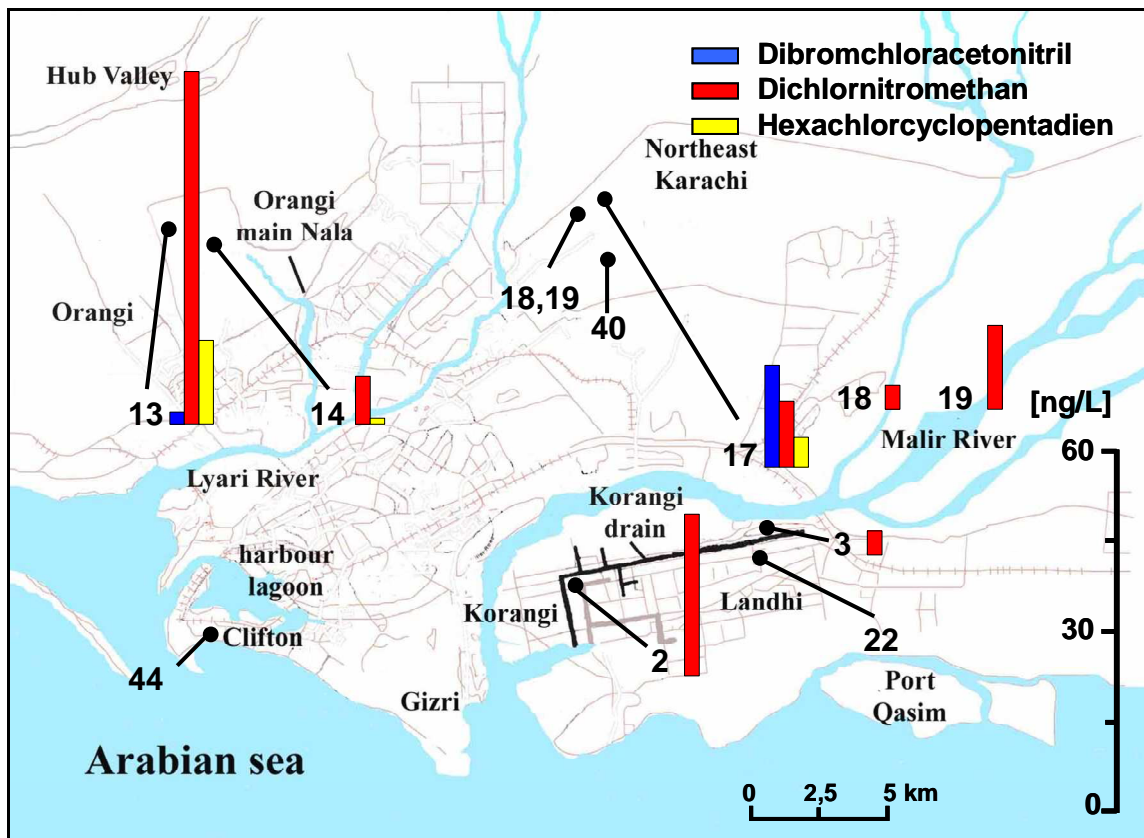


Abb. 50: Darstellung des Vorkommens und der Verteilung von Dibromchloracetonitril, Dichlornitromethan und Hexachlorcyclopentadien in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi (s. auch Tabelle im Anhang)

vom hier nachgewiesenen Dichlor-Derivat, genotoxische Effekte bekannt. Jedoch ist diese Gruppe weder reguliert noch Teil der regulären Monitoringprogramme^[536]. Aufgrund dessen existieren für Dichlornitromethan nur wenige Studien, in denen diese Verbindung in realen Proben nachgewiesen wurde. Die in den vorhandenen Studien angegebenen Konzentrationen liegen im niedrigen ng/L-Bereich^[528,539,544].

In den Trinkwasserproben aus Karachi wurde Dichlornitromethan an sieben Stationen nachgewiesen. Die mit Abstand höchste Konzentration trat im kleinen Awami Tank (St. 13) in Orangi auf und liegt mit 60 ng/L für diese Verbindung recht hoch. Etwa halb so viel konnte im Trinkwasser aus der Textilfabrik in Landhi nachgewiesen werden (St. 2: 30 ng/L). Im großen Awami Tank wurde nur eine relativ geringe Menge an Dichlornitromethan gefunden (St. 14: 8 ng/L). Im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17) wurde eine Konzentration von 10 ng/L gemessen. An der Trinkwasserentnahmestelle im Laborgebäude mit den vorgeschalteten Filterkartuschen (St. 18) konnten noch 4 ng/L nachgewiesen werden. Überraschenderweise liegt die gemessene Dichlornitromethankonzentration an der anderen Entnahmestelle im Laborgebäude (St. 19) mit 14 ng/L noch höher als im Reservoir. Dies ist ein gegenläufiger Trend verglichen mit den Profilen aller anderen DBPs, bei denen die Konzentration an Station 19 immer eindeutig geringer war. Des Weiteren wurde noch eine geringe Menge Dichlornitromethan an der Befüllungsstation für Tankwagen im Stadtteil Landhi nachgewiesen (St. 3: 4 ng/L).

Im dritten Konzentrationsprofil in Abbildung 50 ist das Vorkommen und die Verteilung von Hexachlorcyclopentadien (1,2,3,4,5,5-Hexachlorcyclopenta-1,3-dien) dargestellt. Diese Verbindung ist in der Umweltanalytik eher aus dem Pestizid-Kontext bekannt. Hexachlorcyclopentadien ist die wichtigste Vorstufe für die Synthese aller Cyclodien-Pestizide. Des Weiteren ist es selbst insektizid wirksam und wird in vielen industriellen Prozessen zur Herstellung unterschiedlicher Produkte eingesetzt^[398,557,558]. Aus der einschlägigen Literatur zum Thema Trinkwasserchlorierung ist es jedoch auch als typisches DBP bekannt^[528,540,550]. Da es in den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ausschließlich in Trinkwasserproben nachgewiesen wurde, erfolgte die Einordnung in die Gruppe der DBPs. In einigen Studien aus verschiedenen Teilen der Welt konnte Hexachlorcyclopentadien bereits in Trinkwasserproben nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen dabei fast ausschließlich im einstelligen ng/L-Bereich^[528,534,550,551].

In den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde Hexachlorcyclopentadien an drei Stationen nachgewiesen. Die Konzentrationen waren im Gegensatz zu denen der meisten anderen DBPs im Trinkwasser von Karachi eher niedrig. Im internationalen Vergleich entsprechen die Mengen der Hexachlorcyclopentadienrückstände den Ergebnissen der anderen Studien. Die höchste Konzentration wurde im kleinen Awami Tank im Stadtteil Orangi nachgewiesen (St. 13: 15 ng/L). Im großen Awami Tank, in dem die höchsten Konzentrationen fast aller anderen DBPs nachgewiesen wurden, lag die von Hexachlorcyclopentadien nur knapp oberhalb der Quantifizierungsgrenze (St. 14: 1 ng/L). Im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17) konnten noch 5 ng/L nachgewiesen werden, während die Konzentrationen an beiden Entnahmestellen unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

Ein Vergleich der nachgewiesenen Mengen an iodierten THMs zu denen der anderen THMs, lässt sich aufgrund der Gegebenheiten der angewandten Methodik nicht anstellen. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit der geringer halogenierten und der chlorierten THMs im Gegensatz zu den iodierten, werden erstere in der Aufarbeitung stärker diskriminiert (s. Abs. 3.5.). Zusätzlich wurde im angewandten semi-quantitativen Verfahren für alle THMs die gleiche Wiederfindungsrate verwendet. Auch dies erschwert einen Vergleich der absoluten Konzentrationen zueinander.

In Abbildung 51 sind die Gesamtkonzentrationen aller nachgewiesenen DBPs in den einzelnen Proben von den unterschiedlichen Stationen in Karachi dargestellt. Eindeutig ersichtlich ist die besonders hohe Belastung des Trinkwassers aus dem großen Awami Tank im Stadtteil Orangi (St. 14). Dieses Ergebnis entspricht dem bei der Probennahme entstandenen Eindruck, da das Wasser aus diesem Awami Tank einen extrem starken Chlorgeruch aufwies. Im kleineren Awami Tank desselben Stadtviertels (St. 13) wurde hingegen nur eine zehnfach geringere Gesamtkonzentration gemessen.

Dieses Ergebnis macht die Zwiespältigkeit der Trinkwasserchlorierung besonders deutlich. Das höher belastete Trinkwasser von Station 14 stammt aus einem Teil von Orangi, in dem das Einkommensprofil höher liegt als in dem Teil Orangis in dem der kleinere Awami Tank (St. 13) steht. Auch die Infrastruktur ist besser. Das Wasser aus dem großen Awami Tank wird mittels Leitungen direkt bis in den Einzelhaushalt geleitet. An Station 13 muss das Wasser mit einem Eimer von den

Bewohnern selbst am Awami Tank abgefüllt und nach Hause transportiert werden. Als ein weiteres Privileg wird das Wasser im großen Awami Tank zusätzlich chloriert, um eine größere Sicherheit hinsichtlich mikrobieller Kontamination zu schaffen. Als Resultat sind die Bewohner jedoch einer zehnmal höheren Belastung mit toxikologisch nicht unbedenklichen halogenierten Schadstoffen ausgesetzt.

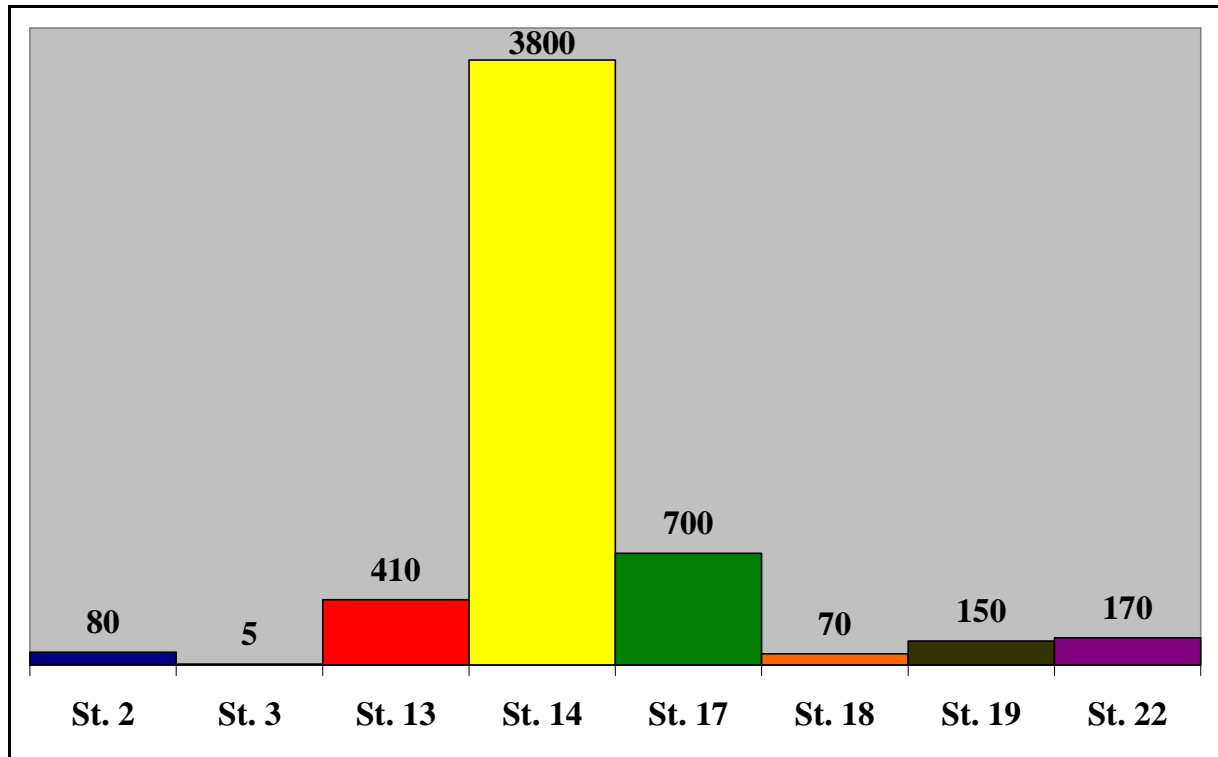


Abb. 51: Darstellung der Gesamtkonzentrationen der in den Trinkwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi nachgewiesenen DBPs [ng/L]

Im Trinkwasserkreislauf der Universität lässt sich beobachten, dass die Belastung mit DBPs im Reservoir der Aufbereitungsanlage sehr hoch ist. Das Wasser an den Entnahmestellen ist hingegen eindeutig geringer belastet. Zusätzlich ist die Gesamtmenge der nachgewiesenen DBPs an der Trinkwasserentnahmestelle (St. 18) noch einmal um die Hälfte geringer als an Station 19. Anscheinend weisen die an Station 18 vorgeschalteten Filterkartuschen auch im Fall der halogenierten DBPs eine messbare Effektivität auf.

Dies bestätigt das Ergebnis, das bereits in den vorherigen Abschnitten im Fall einiger anderer organischer Schadstoffe beobachtet wurde. Unter Berücksichtigung der methodenbedingten Diskriminierung vieler Vertreter dieser Schadstoffgruppe lässt sich die Gesamtbelastung des Trinkwassers von Karachi im internationalen Vergleich als moderat einstufen. Auch in den industrialisierten Ländern wurden in einigen Studien Werte bis in den unteren zweistelligen $\mu\text{g/L}$ -Bereich nachgewiesen. Dies bestätigt auch die bisher einzige pakistanische Untersuchung bezüglich dieser Thematik, welche Chloroformkonzentrationen bis zu $30 \mu\text{g/L}$ im Trinkwasser von Karachi nachweisen konnte^[152].

4. Bewertung der Ergebnisse

Eine Vielzahl an unterschiedlichen organischen Schadstoffen wurde in den untersuchten Wasserproben aus Pakistan identifiziert. Ihr Ursprung bzw. ihre Verwendung, ihre Konzentrationen und ihre Verteilung wurden im vorangegangenen Kapitel 3 ausführlich beschrieben. Der erste Abschnitt dieses Kapitels soll einen Überblick über die Kontaminationssituation im Trinkwasserkreislauf von Karachi liefern, im Gegensatz zu der detaillierten Beschreibung der einzelnen Schadstoffe in Kapitel 3. Dazu wird die Gesamtbelastung betrachtet und daraus allgemeine Trends und wichtige Beobachtungen hinsichtlich einer Bewertung der vorliegenden Situation abgeleitet. Dies dient dazu wichtige Hinweise zu liefern mit welchen Prioritäten Maßnahmen zu ergreifen sind, um eine Versorgung der Bewohner Karachis mit trinkbarem Wasser zu gewährleisten.

Im zweiten Abschnitt wird die angewendete Methodik hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit unter den speziell in dieser Arbeit gegebenen Voraussetzungen bewertet. Es soll herausgestellt werden, dass der hier verwendete und entsprechend abgewandelte EDA-Ansatz, die Ergebnisse des Biotests zur Prioritätensetzung in einem Non-Target-Screening bisher nicht untersuchter Wasserproben unterschiedlicher Herkunft und Kontaminationsgrads zu verwenden, funktioniert. Hierzu gehört zum einen die Reduzierung der Komplexität von Wasserproben mit hohem Schadstoffgehalt, in denen aufgrund daraus resultierender Koelutionen, mangelnder Sensitivität und Trennungsleistung relevante Kontaminanten übersehen werden können. Zum anderen wird die Korrelation der ökotoxikologischen mit den chemischen-analytischen Ergebnissen unter verschiedenen Gesichtspunkten überprüft. Das Hauptaugenmerk wird darauf gerichtet, dass alle für die Bewertung der Kontaminationssituation des Trinkwasserkreislaufs von Karachi relevanten Schadstoffe mit Hilfe der Priorisierung erfasst werden können.

Die Relevanz der Umweltschadstoffe bemisst sich in diesem Abschnitt also nur anhand der reinen Anwendungsziele der entwickelten Methodik für die Überwachung und Bestandsaufnahme von aquatischen Proben aus Megastädten der sich entwickelnden Welt. Die Fähigkeit der gewählten Methodenabwandlung der EDA auch im allgemeinen umweltanalytischen Kontext relevante Ergebnisse zu liefern, also die Identifizierung neuer oder zurzeit besonders im Blickpunkt der Forschung stehender Schadstoffe, wird im folgenden Kapitel 5 behandelt. Des Weiteren wird im zweiten Abschnitt dieses Kapitels neben der oben genannten methodischen Bewertung auch eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit diskutiert. Der gewählte Ansatz sollte es ermöglichen, ohne erheblichen Aufwand in die jeweiligen Länder der sich entwickelnden Welt transferiert werden zu können.

4.1. Die Kontaminationssituation im Trinkwassersystem von Karachi

Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit ist die erste umfangreiche Non-Target-Untersuchung des Trinkwassersystems von Karachi, Pakistan. Diese beinhaltet Proben aus den Rohwässern des Umlands, aus denen das im Stadtgebiet von Karachi verwendete Trink- und Leitungswasser zum überwiegenden Teil stammt. Des Weiteren sind Proben aus den unterirdischen Flussläufen sowie dem Grundwasser untersucht worden. Aus diesen Quellen stammt in vielen Fällen das Trinkwasser, welches von privaten Händlern verkauft wird. Aber auch große Verbraucher, wie z.B. die Universität, speisen ihren autarken Wasserkreislauf aus diesen Quellen. Die nächste Stufe sind die Entnahmestellen in den Haushalten, aus denen ebenfalls stichprobenartig Proben entnommen und untersucht wurden. Schließlich vervollständigen die Proben aus der letzten Stufe des Wasserkreislaufs von Karachi das Gesamtbild. Dazu gehören die Proben der beiden Flüsse die durch das Stadtgebiet verlaufen, in die eine erhebliche Menge an Abwasser und Abfällen eingetragen werden. Andere Formen der Abwasserentsorgung, etwa durch Leitungen oder offene Kanäle in das Meer, wurden ebenfalls untersucht.

Eine detaillierte Beschreibung der Charakteristik des Untersuchungsgebiets und der genauen Lage der Probenahmestationen ist in Kapitel 3.1. gegeben. Unter Anwendung der Effekt-gerichteten Analytik wurden toxikologisch relevante Fraktionen der Proben ausgewählt und diese einem Non-Target-Screening unterzogen. Eine große Anzahl organischer Schadstoffe der unterschiedlichsten Klassen wurden dabei identifiziert und ihre Mengen semi-quantitativ abgeschätzt (s. Abs. 2.8.4 und Kap. 3). Die dabei beobachteten Trends, Besonderheiten und Auffälligkeiten in der Kontaminationssituation des untersuchten Wasserkreislaufs und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen sind in diesem Abschnitt zusammenfassend dargestellt.

4.1.1. Die Situation im Stadtgebiet von Karachi

Die größte Besonderheit der Ergebnisse besteht in der Dominanz der PPCP unter den identifizierten Schadstoffen aus den Oberflächengewässer- und Abwasserproben des Stadtgebiets von Karachi. Dies fällt besonders gut in der Betrachtung der Gesamtkonzentrationen ins Auge. Diese sind in Tabelle 31 und in Abbildung 52, unterteilt nach Schadstoffgruppen, dargestellt. Die hohen Konzentrationen, teilweise bis 100 µg/L, im Besonderen aber das Verhältnis zu den Gesamtmengen der anderen Schadstoffklassen sind im Vergleich mit Untersuchungen aus anderen Teilen der Welt bemerkenswert. Bis auf eine Probenahmestation (Station 21) liegt die Gesamtbelastung weit über denen der Industriechemikalien und der Pestizide.

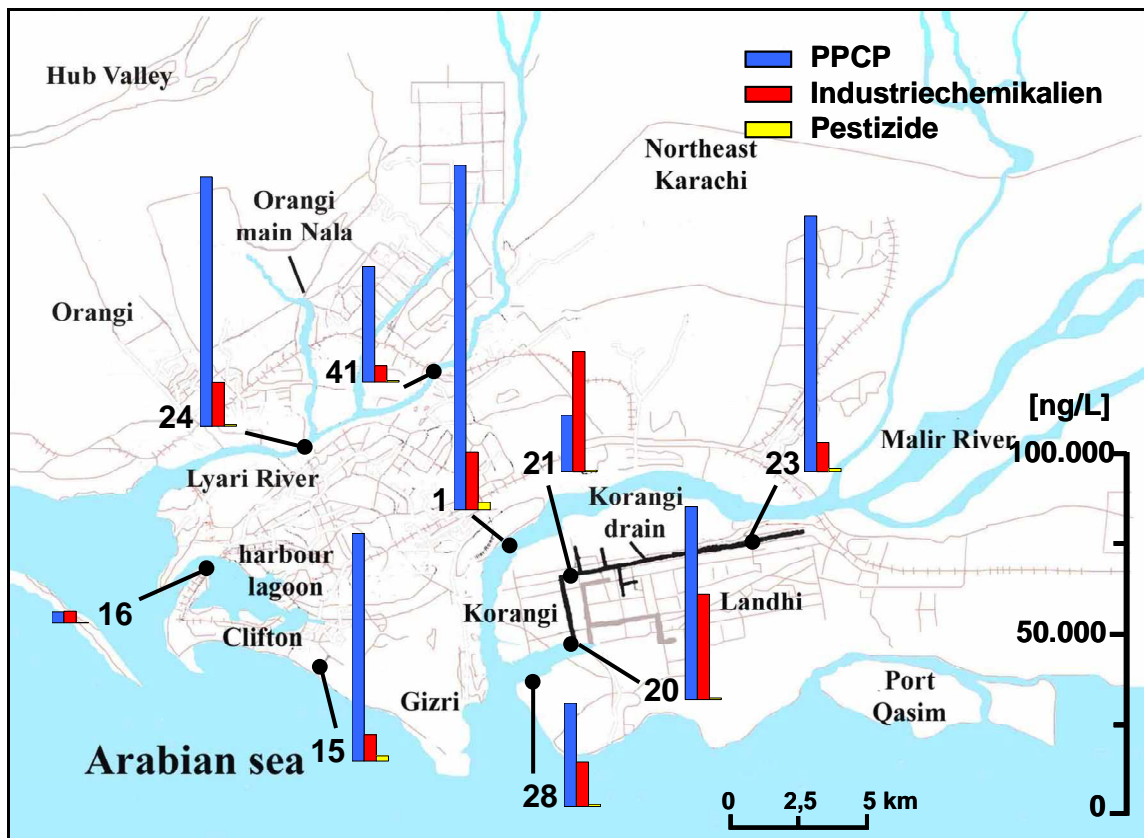


Abb. 52: Darstellung der Gesamtschadstoffkonzentrationen in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ebenfalls ablesen, dass, gemessen am Schadstoffaufkommen, keinerlei Unterschiede in der Wasserqualität zwischen den innerstädtischen Oberflächengewässern und den Abwässerkanälen bestehen. In den Industrieländern liegen die durchschnittlichen Konzentrationen von PPCP in den Klärwerkszuläufen im einstelligen bis in den unteren zweistelligen $\mu\text{g/L}$ -Bereich. Diese Werte werden in allen Proben teilweise bei weitem übertroffen, so dass die Belastung des Stadtgebiets von Karachi mit PPCP uneingeschränkt als sehr hoch betrachtet werden kann. Lediglich die Konzentrationen in der Hafenalagune (St. 16) scheinen, gemessen an ihren absoluten Konzentrationen, nicht ins Bild zu passen. Berücksichtigt man jedoch den großen Wasserkörper und die damit verbundene, um Größenordnungen höhere Verdünnung gegenüber den anderen Probenahmestationen, so liegt die Konzentration von $3 \mu\text{g/L}$ (s. Tab. 31) ebenfalls im Trend.

Die hohe Belastung mit PPCP in den hier untersuchten Wasserproben führt zu einer anderen Einschätzung der human- und ökotoxikologischen Relevanz dieser Schadstoffe, als dies in der Schlussfolgerung aus bisherigen Untersuchungen in den Industrieländern der Fall ist. In vielen Studien aus den Industrieländern wird dem akut-toxischen Potential der PPCP keine Beachtung beigemessen, da die typischen Umweltkonzentrationen um zwei Größenordnungen unter den EC_{50} - oder LC_{50} -Werten der betreffenden Substanzen liegen. Aufgrund dessen liegt der Schwerpunkt der Forschung im Versuch, chronische oder subchronische Gefährdungspotentiale („subtle effects“) nachzuweisen, um der Kontamination mit PPCP eine umweltpolitische Relevanz zu geben. Allerdings sind auch hierbei

einige signifikante ökotoxikologische Auswirkungen nachgewiesen worden. Das beste Beispiel hierfür sind die hohen Sterberaten von bis zu 90 % der Geierpopulationen auf dem indischen Subkontinent, welche auf den Verzehr von Rinderkadavern zurückzuführen sind, die vorher mit Diclofenac behandelt wurden (s. Abs. 3.2.). Dies führte 2006 in Indien, Pakistan und Nepal zu einem Verbot der Anwendung von Diclofenac in der Veterinärmedizin^[32,230,262].

Tabelle 31: Gesamtkonzentrationen der Schadstoffklassen in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi [ng/L]

	Probenahmestationen im Stadtgebiet								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
PPCP	96000	64000	3000	54000	16000	71500	70000	30000	32000
Industrie-chemikalien	16000	7300	3200	30000	34000	8200	12200	12400	4500
Pestizide	2000	1400	75	500	400	850	375	560	400
Summe	114000	72700	6275	84500	50400	80550	82575	42960	36900

In diesem Zusammenhang wurde auch der Synergismus von Diclofenac und seinen Hydroxy-Metaboliten bezüglich der ursächlichen Hepatotoxizität nachgewiesen^[253]. Auch dieses Ergebnis lässt auf ein erhöhtes Gefährdungspotential durch PPCP-Rückstände in den untersuchten Proben schließen, da besonders bei den NSAIDs auch ihre Metaboliten in sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen wurden (s. Abs. 3.2.1. u. 3.2.4.). Weiterhin existieren Studien in denen den PPCP bereits eine hohe ökotoxikologische Relevanz, besonders in den Untersuchungen mit Wasserorganismen, nachgewiesen wurde. Die scheinbare Diskrepanz zur oben erläuterten offiziellen Einschätzung, PPCP wiesen kein akut-toxisches Potential auf, rührt daher, dass für diese Bewertung EC₅₀- bzw. LC₅₀-Werte an bestimmten Zeigerorganismen herangezogen werden. Auf dieser Grundlage finden wichtige Faktoren keine Beachtung. So existieren große Unterschiede in der Sensibilität verschiedener Organismen gegenüber Schadstoffen, und auch Effekte unterhalb der EC₅₀- bzw. LC₅₀-Schwelle haben einen Einfluss auf die Umwelt. In vielen Studien zeigten sich sowohl akute als auch subchronische Wirkungen an Organismen verschiedener Trophiestufen, auch in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen^[175-177,232,236,237,244,262,267,273,559,560].

Dies zeigen auch die kürzlichen Entwicklungen hinsichtlich des Vorschlags der EU, Diclofenac und Ibuprofen in die Priority Substance Directive aufzunehmen, sowie die Priorisierung von Diclofenac, Ibuprofen, Carbamazepim, Naproxen, Diazepam, Propyphenazon und Paracetamol als Gewässerkontaminanten durch das UBA^[162,163,232]. Die Tatsache, dass die Konzentrationen in Pakistan viel höher sind als die in den oben genannten Studien als typische Umweltkonzentrationen herangezogenen Daten aus den Industrieländern, belegen die hohe ökotoxikologische Relevanz der PPCP in dieser Untersuchung. Weiterhin wurden in vielen Studien konzentrations-additive Effekte sowie synergistische Effekte von PPCP-Mischungen gezeigt, von denen viele Substanzen in extrem hohen Konzentrationen in Karachi nachgewiesen wurden^[162,174,177,232,236,253,561,562].

Am höchsten belastet ist der Malir River, jedoch ist der Ursprung dieser Kontamination aufgrund der Vielzahl möglicher Quellen in dieser ersten Untersuchung nur schwer zuzuordnen. Durch die lange Strecke die der Fluss bis zum Probenahmeort durch die Stadt zurückgelegt hat, tragen hier mehrere Faktoren zur Gesamtbelastung bei. Sowohl häusliche Abwässer als auch die Müllentsorgung in den Fluss lassen sich als Quellen für die Verschmutzung nicht vernachlässigen. Durch eine Untersuchung des Kooperationspartners (unveröffentlichte Ergebnisse) ist jedoch bekannt, dass mehrere kleine bis mittelgroße Generika-Hersteller am Malir River angesiedelt sind. Für den Ursprung der PPCP aus diesen Betrieben spricht nicht nur die Menge, sondern auch die Art des Kontaminationsmusters.

So sind vor allem gängige Schmerzmittel aus der Klasse der NSAIDs, welche dem generischen Bereich zugerechnet werden, in besonders hohen Konzentrationen im Malir River zu finden. Spitzenreiter ist hier Mefenaminsäure, die zusammen mit ihrem Metaboliten eine Konzentration von 50 µg/L erreicht, wobei das Verhältnis der beiden Substanzen etwa vier zu eins beträgt. Auch die anderen Vertreter dieser Klasse Fluorbiprofen, Naproxen, Diclofenac und Ibuprofen wurden zusammen mit ihren Metaboliten bzw. Transformationsprodukten in Konzentrationen zwischen 1 und 13 µg/L nachgewiesen. Aber auch viele andere PPCP kommen im Malir River in sehr hohen Konzentrationen vor (s. Abs. 3.2.1. u. 3.2.4.). Die übliche Vorgehensweise der Einleitung unbehandelter Abwässer, auch aus dem produzierenden Gewerbe in Pakistan, wird hier als Hauptursache der massiven PPCP-Belastung dieses Gewässers vermutet.

Eindeutiger ist der Sachverhalt, der zu dieser Schlussfolgerung führt, am Kontaminationsprofil des Korangi drain zu beobachten. Ausgehend von einer sehr hohen Belastung am Anfang (St. 23) nimmt die Gesamtkonzentration bis zur Mitte (St. 21) stark ab. Bei vielen Verbindungen fällt diese sogar bis unter die Nachweisgrenze. Schließlich steigt die Belastung auf dem letzten Abschnitt bis Station 20 wieder stark an. Bei vielen Verbindungen ist die Belastung an dieser Stelle sogar noch höher als am Anfang des Korangi drain. Wären die Hauptquellen die Abwässer aus den Haushalten, so würden diese diffusen Einträge im Verlauf des Kanals zu einer stetig ansteigenden Konzentration führen. Offensichtlich werden die eingetragenen PPCP-Schadstoffe jedoch zwischen Station 23 und 21 stark verdünnt und unterliegen dem biotischen und abiotischen Abbau. Da aber entlang des Abwasserkanals Einträge aus den zahlreichen Haushalten erfolgen, lässt sich durch die beobachtete Abnahme der Konzentrationen im Kanal schließen, dass diese entlang des Kanals gleichmäßig erfolgenden Einträge häuslicher Abwässer nur in geringem Maße zur Gesamtbelastung beitragen.

Diese These wird auch durch die Beobachtung unterstützt, dass auf dem letzten Abschnitt des Kanals zwischen Station 21 und 20, welcher nur etwa 10 % der Gesamtlänge des weit verzweigten Korangi drain darstellt, ein massiver Wiederanstieg der PPCP-Konzentrationen erfolgt. Diese Beobachtung lässt zweifelsfrei auf Punktquellen als Hauptursache für die Kontamination mit PPCP schließen. Da auch hier ein großes Gewerbegebiet angesiedelt ist, liegt nahe, dass die Einträge aus der Produktion für den massiven Konzentrationsanstieg verantwortlich sind. Des Weiteren sprechen dafür

auch die extrem hohen Einzelkonzentrationen bestimmter Verbindungen an diesem Ort. Herauszuheben sind an dieser Stelle die Konzentrationen von Ibuprofen (22 µg/L) und Diclofenac, das zusammen mit seinen Metaboliten hier eine Konzentration von 12 µg/L erreicht. Diese Konzentrationen sind um ein Vielfaches höher als an den anderen Stationen des Kanals und unterstützen die These der Punktemissionen industrieller Einleiter. Des Weiteren ist an Station 20 auch die größte Vielfalt an seltenen bzw. bisher unbekanntem Analyten aus der Klasse der PPCP zu finden. Diese sind entweder nur an diesem Ort oder in viel höheren Konzentrationen, verglichen mit den anderen Stationen, nachweisbar und unterstützen diese These ebenfalls.

Das Profil der Gesamtbelastung wird hauptsächlich durch das stark erhöhte Auftreten einzelner Verbindungen am Anfang des Kanals (St. 23) verursacht. Dazu zählen im Besonderen Mefenaminsäure und Koffein, die hier in sechsfach höherer Konzentration als an Station 20 auftreten. Mefenaminsäure kann dabei ebenfalls aus der Produktion entstammen. Koffein hingegen hat seinen Ursprung eher in Haushaltsabwässern. Die höchsten Einzelkonzentrationen pharmazeutischer Wirkstoffe treten jedoch hauptsächlich an Station 20 auf. Die in der Gizri Bucht (St. 28) nachgewiesenen Konzentrationen bestimmter PPCP belegen gut den Einfluss der Abwässer aus dem Malir River. Beispielhaft hierfür stehen Mefenaminsäure und Naproxen die an Station 28 in höheren Konzentrationen als im Korangi drain vorkommen. Diese Verbindungen sind im Malir River in besonders hoher Konzentration nachgewiesen worden.

Weniger eindeutig lassen sich die Ursachen der PPCP-Kontamination im Lyari River belegen, da die Gesamtbelastung im Verlauf zunimmt. Der starke Anstieg an Station 24 lässt sich zum einen auf die Einträge des Orangi Main Nala zurückführen, welcher die gesamten Abwässer des ebenfalls großen und dicht besiedelten Stadtteils Orangi in den Lyari River einleitet. So liegt die PPCP-Gesamtbelastung mit 70 µg/L an diesem Ort an dritter Stelle im Stadtgebiet. Auch die Konzentrationsprofile der Einzelkontaminanten entsprechen, mit Ausnahme von Diclofenac, diesem Verlauf der Gesamtkonzentration. Genauere Erkenntnisse über die Art der angesiedelten Betriebe im Verlauf des Lyari River und des nordwestlichen Stadtteils Orangi liegen nicht vor. Zum anderen beginnt bei Station 24, auf dem nördlichen Ufer, das größte Industriegebiet der Stadt, von dem punktuelle Einträge am Probenahmeort erfolgen können. Es bleibt unklar zu welchen Teilen diese beiden möglichen Quellen zur Gesamtbelastung an Station 24 beitragen.

Demnach widerspricht dieses Muster nicht der zuvor aufgestellten These, kann diese aufgrund der mangelnden Quellenlage aber auch nicht eindeutig belegen. Lediglich das Kontaminationsmuster im Abwasser des Clifton Beach Einleiters (St. 15) lässt auf die aus den Industrieländern bekannte Hauptursache von PPCP-Kontaminationen schließen. Der Hauptanteil dieser Abwässer entstammt den Haushalten der Innenstadt. Auch die Art und das Muster der Kontamination sprechen für diesen Ursprung der PPCP-Rückstände. Mehr als die Hälfte der mit 64 µg/L sehr hohen PPCP-Gesamtbelastung lässt sich auf Koffein und Nikotin zurückführen. Also Genussmittel, die eher von Privathaushalten emittiert werden. Die Konzentrationen dieser beiden Stoffe sind an Station 15 um ein

Vielfaches höher als an den anderen Stationen im Stadtgebiet. Aus der Klasse der pharmazeutischen Wirkstoffe kommen hier fast nur Vertreter aus der Klasse der verschreibungsfreien Schmerzmittel vor. Auch die sehr hohen Konzentrationen der entsprechenden Humanmetaboliten dieser Verbindungen sprechen für einen Ursprung in ihrer Anwendung.

Aufgrund der zuvor beschriebenen Kontaminationsmuster im Malir River und im Korangi drain, lässt sich hier insgesamt ein fundamentaler Unterschied zu den Untersuchungen aus anderen Teilen der Welt bezüglich der Hauptverursacher der PPCP-Kontamination feststellen. In allen Studien, die sich in den Industrieländern mit dieser Thematik beschäftigen, werden als Hauptverursacher die Abwässer von Privathaushalten dargestellt. Läge diese Situation auch in Karachi vor, so dürfte die Gesamtbelastung nicht höher sein als in den Klärwerkszuläufen in den Industrieländern. Unter Berücksichtigung der Einkommenssituation in Pakistan müsste sie sogar darunter liegen. Diese Situation liegt jedoch nur an Station 15 vor, welches die Abwässer der Haushalte aus der Innenstadt repräsentiert. Da die Konzentrationen in den Flüssen und im Korangi drain jedoch signifikant höher liegen, lässt sich eindeutig auf beabsichtigte und fahrlässige Einleitung aus dem produzierenden Gewerbe als Hauptquelle der PPCP-Kontamination im Stadtgebiet von Karachi schließen. Unterstützt wird diese These weiterhin durch die punktuell erhöhten Konzentrationen und die oben beschriebenen Muster der Kontamination besonders im Korangi drain. Auch die in Abschnitt 3.2.4. ausgewerteten Metabolitenverhältnisse geben Anlass zu der Schlussfolgerung, dass in Karachi nicht die Haushalte, sondern die Industrie die Hauptquelle der PPCP-Kontamination in den untersuchten Proben ist. Weitere Belege, die auf die Herkunft der PPCP-Kontamination in den untersuchten Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi aus industriellen Punktmissionen weisen, finden sich in den detaillierten Beschreibungen der Einzelprofile in Abschnitt 3.2.1.

Vergleicht man zu den beobachteten Belastungen die aus der Literatur bekannten ökotoxikologischen Effekte, so wird die Signifikanz der PPCP-Belastung in Karachi besonders deutlich^[174-177,232,237,244,262,267,263,559,560,562]. Nimmt man die bereits in Studien nachgewiesene Konzentrations-Additivität von NSAIDs, welche in Karachi den Hauptteil der Kontamination verursachen, als Grundlage, zeigt sich dies besonders deutlich. So wurden nicht nur toxische Effekte an vielen niederen Wasserorganismen, die bereits bei Konzentrationen um 10 ng/L nachgewiesen wurden, bei weitem übertroffen^[177,561,563]. Auch die Wirkschwellen bei höheren Organismen, die im Bereich von 0,4 bis 25 µg/L liegen, werden in den Proben aus Karachi bereits von vielen einzelnen Kontaminanten überschritten^[176,237,246,262,560-563]. Die Gesamtkonzentrationen liegen bereits im Bereich von LC₅₀-Werten vieler Organismen, die bei sensiblen Organismen bei 16 µg/L beginnen^[564].

Aber nicht nur die Betrachtung der Gesamtbelastung belegt die hohen ökotoxikologischen Gefährdungspotentiale der PPCP-Rückstände. In Langzeitstudien wurden für Diclofenac an verschiedenen Wasserorganismen LOEC-Werte zwischen 0,5 und 5 µg/L gefunden. Diese werden an fast allen Probenahmestationen überschritten^[246,559,565]. In anderen umfangreichen Toxizitätsstudien nachgewiesene NOEC/PNEC-Werte für Ibuprofen (0,01-9 µg/L), Carbamazepim (1-6 µg/L),

Mefenaminsäure (0,4 µg/L) und Naproxen (3 µg/L) werden ebenfalls an den meisten Orten in Karachi weit überschritten^[176,177,232,559,560,562]. Gleiches gilt für Triclosan, für das nicht nur signifikante Effekte an Wasserorganismen in Konzentrationen über 150 ng/L nachgewiesen wurden, sondern welches bei vielen Wasserorganismen EC₅₀-Werte im Bereich von 0,5 bis 3 µg/L aufweist^[175,232,563]. Diese Ergebnisse belegen die besondere Brisanz der hohen PPCP-Kontamination in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi.

Unter dem Begriff Industriechemikalien sind in dieser Arbeit alle organisch-chemischen Schadstoffe anthropogenen Ursprungs zusammengefasst, welche sich nicht eindeutig in die anderen Schadstoffklassen einordnen lassen. Die Industriechemikalien in den Wasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi weisen nicht die aus anderen Ländern gewohnte dominante Rolle im Kontaminationsmuster auf. Ihre Gesamtkonzentration liegt in den meisten Proben um das zwei- bis neunfache unter jener der PPCP (s. Abb. 52 u. Tab. 31). Absolut betrachtet sind die nachgewiesenen Konzentrationen zwischen 3 und 34 µg/L aber als eine sehr hohe Belastung einzustufen. In der Probe aus der Hafenlagune (St. 16) ist die Belastung mit beiden Schadstoffgruppen etwa gleich hoch. Dies ist jedoch allein auf die extrem hohen Konzentrationen von Brombenzol (1,6 µg/L) und 1,3-Dibrompropan (1,3 µg/L) zurückzuführen, die an dieser Stelle fast allein für die Gesamtbelastung mit Industriechemikalien verantwortlich sind. Insbesondere 1,3-Dibrompropan wurde aufgrund der vorhandenen Quellenlage der Textil- im speziellen der Wolle verarbeitenden Industrie zugeordnet (s. Abs. 3.4.1.). So liegt die Vermutung nahe, dass es in der Nähe des Probenahmeortes zu einer Punktemission aus diesem Gewerbebereich gekommen ist. Dies steht im Einklang mit der industriellen Infrastruktur Karachis, die zu 60 % aus Betrieben des Textil-, Woll- und Ledergewerbes besteht (s. Abs. 3.1.).

Ohne Berücksichtigung der extrem hohen Belastung mit diesen beiden Substanzen liegen die Verhältnisse der Schadstoffgruppen zueinander im gleichen Verhältnis wie an den anderen Probenahmestationen. Bemerkenswert ist besonders die Kontaminationssituation an Station 21. Dies ist der einzige Probenahmeort, an dem die Gesamtkonzentration der Industriechemikalien die der PPCP um das doppelte übersteigt. Zum einen ist, wie zuvor erläutert, die im Vergleich geringere Belastung mit PPCP für dieses Phänomen verantwortlich. Gleichzeitig handelt es sich bei Station 21 jedoch auch um die höchste Gesamtkonzentration an Industriechemikalien in dieser Untersuchung. Abgesehen von der darauf folgenden Station 20, die eine annähernd gleiche Belastung aufweist (s. Tab. 31), übersteigt die an Station 21 alle anderen um das Mehrfache. Hauptursache für die hohe Schadstoffbelastung an diesem Ort sind nur vier Verbindungen, 4-Chlor-3-methylphenol, Bisphenol A, 1,3-Dibrompropan und Tris-[Butoxyethyl]phosphat (TBxP). Das Einsatzgebiet von 4-Chlor-3-methylphenol ist sehr vielfältig (s. Abs. 3.4.1.). Hauptsächlich wird es als Antimikrobiozid in verschiedenen Produkten eingesetzt. Die Hauptanwendung liegt dabei in der Textil- und Lederindustrie, die auch hier als Einleiter vermutet werden. Zum einen sind hier viele Betriebe angesiedelt, zum anderen korrelieren diese Beobachtungen mit der ebenfalls hohen Belastung mit 1,3-

Dibrompropan an diesem Ort. Diese Verbindung wird, wie zuvor beschrieben, fast ausschließlich in der Textilindustrie eingesetzt. Beide Verbindungen liegen hier in so hohen Konzentrationen vor, dass die akut-toxische Wirkschwelle bei vielen, insbesondere aquatischen Organismen, weit überschritten wird.

Für 4-Chlor-3-methylphenol beginnen diese bei besonders sensiblen Organismen bereits bei 400 ng/L^[566]. Bei der hier vorliegenden Konzentration von über 10 µg/L werden aber auch bei höheren Organismen wie etwa Fischen nicht nur Effekte ausgelöst, sondern zum Teil EC₅₀- bzw. LC₅₀-Werte überschritten^[482,566]. Aufgrund der Wirkung als endokriner Disruptor gilt 4-Chlor-3-methylphenol sowohl in der EU als auch in den USA als prioritärer Schadstoff. Aufgrund dessen kann bei den hier nachgewiesenen Konzentrationen auch eine humantoxische Wirkung nicht mehr ausgeschlossen werden^[482,489]. Für 1,3-Dibrompropan existieren nur wenige Untersuchungen hinsichtlich des toxischen Gefährdungspotentials. In den vorhandenen Studien wurden jedoch sowohl hepato- als auch immunotoxische Wirkungen beim Menschen nachgewiesen^[434]. Die chlorierten und gemischt-halogenierten Propane sind als cancerogene Substanzen in der EU streng reguliert^[331]. Daher lässt sich aufgrund der hohen Konzentrationen, besonders an Station 21 (6 µg/L) und Station 24 (9 µg/L), auf ein erhebliches öko- und auch humantoxisches Gefährdungspotential durch diese Verbindung schließen.

Die hohe Belastung mit Bisphenol A an diesem Ort lässt auf Produktionsstätten von Polycarbonaten oder Kunstharzen schließen. Im Vergleich zu typischen Umweltkonzentrationen in Industrieländern, die für Bisphenol A im ng/L-Bereich liegen, weisen die extrem hohen Konzentrationen im Korangi drain (St. 21: 6 µg/L; St. 20: 17 µg/L) auf industrielle Emissionen hin. Zwar liegen die EC₅₀/LC₅₀-Werte für akut-toxische Wirkungen an aquatischen Organismen etwa ein bis zwei Größenordnungen über dieser Konzentration, die Wirkschwellen (LOEC) werden jedoch bei weitem überschritten. So liegt der PNEC-Wert im EU-Risk-Assessment für Bisphenol A bei 1 µg/L^[480,567]. Dies liegt daran, dass Bisphenol A ein extrem starker endokriner Disruptor ist, der bereits in viel kleineren Konzentrationen negative Effekte auf das hormonelle System sowohl beim Menschen als auch bei Tieren aufweist^[437,480-483]. Des Weiteren wurden in Studien reproduktionstoxische Effekte nachgewiesen, die in den hier vorliegenden Konzentrationen nicht vernachlässigt werden können^[480-483].

Aufgrund immer neuer Erkenntnisse sowie der medialen Aufmerksamkeit gegenüber Bisphenol A in den letzten drei Jahren, wird bei immer mehr Produkten die Verwendung von Bisphenol A verboten, da nicht mehr von einer Unbedenklichkeit bezüglich seiner Humantoxizität ausgegangen werden kann. Erst kürzlich hat die FDA eine Empfehlung zur Expositionsminderung von Kleinkindern gegenüber Bisphenol A ausgesprochen^[480,568]. TBxP weist an Station 21 die mit Abstand höchste gemessene Konzentration von über 6 µg/L auf. Diese punktuell hohe Konzentration könnte ebenfalls aus der Einleitung von Produktionsabwässern stammen. Aufgrund der mannigfaltigen Verwendung von TBxP lässt sich die genaue Quelle der Abwässer nur schwer ausmachen (s. Abs.

3.4.1.). Die Gefährdung durch TBxP in den vorliegenden Konzentrationen ist ebenfalls nicht zu unterschätzen. Es werden zwar keine akut-letalen Dosen (LC₅₀) erreicht, jedoch müssen bei dieser Verbindung auch zahlreiche chronische und subchronische Effekte betrachtet werden. TBxP ist ein AChE-Hemmer mit vermutlich cancerogenen Eigenschaften^[167,417].

In der Betrachtung der Gesamtkonzentration über den Verlauf des Korangi drain unterscheidet sich das Profil der Industriechemikalien von dem der PPCP (s. Tab. 31). Diese nimmt von Station 23 auf Station 21 um das Vierfache zu und nimmt dann bis zum Ende des Kanals an Station 20 leicht ab. Dies gilt jedoch nur für die Gesamtbelastung, deren Verlauf maßgeblich durch die zuvor beschriebene punktuell hohe Belastung an Station 21 beeinflusst wird. Betrachtet man die Einzelkonzentrationen (s. Abs. 3.4.1.), so weisen viele der Industriechemikalien ihre Maximalkonzentration an Station 20 auf. Somit ergibt sich in den meisten Fällen ein kontinuierlicher Anstieg der Konzentrationen entlang des Verlaufs des Korangi drain, verursacht durch die kontinuierliche Emission der in Landhi und Korangi angesiedelten Gewerbebetriebe und Privathaushalte. Beim Eintritt in die Gizri Bucht (St. 28) gleicht das Profil der Gesamtbelastung dem Verlauf der Konzentrationen der meisten Einzelkontaminanten. Aufgrund des Verdünnungseffektes des großen Wasserkörpers der Bucht sinken die Konzentrationen der meisten Verbindungen um etwa die Hälfte ab.

Beeinflusst wird die Belastung in der Gizri Bucht auch durch die Einträge des Malir River (St. 1). Im Gegensatz zur Belastung mit PPCP ist der Malir River jedoch geringer mit Industriechemikalien belastet als der Korangi drain. Dies entspricht auch der jeweiligen örtlichen Infrastruktur. So durchfließt der Malir River das gesamte südöstliche Stadtgebiet, in dem im Verhältnis zu Privathaushalten weniger Gewerbebetriebe angesiedelt sind als in den Stadtteilen Korangi und Landhi mit ihren großen Industrie- und Gewerbegebieten (s. Abs. 3.1.). Die Gesamtbelastung mit Industriechemikalien in einer Konzentration von 16 µg/L ist jedoch auch für ein urbanes Oberflächengewässer wie den Malir River als sehr hoch einzuschätzen. Die Ähnlichkeit der Gesamtbelastungen der natürlichen Oberflächengewässer mit denen der Abwasserkanäle zeigt die massive Kontamination der Flüsse durch das unregelmäßige Einleiten und Einbringen von Abwässern und Abfällen.

Besonders hoch ist die Belastung des Malir River mit Organophosphaten, die zwei Drittel der Gesamtkonzentration ausmachen. Dies ist fast ausschließlich auf drei Verbindungen zurückzuführen: Tri-*n*-butylphosphat, Dibutylphenylphosphat und Tris[butoxyethyl]phosphat. Aufgrund der vielfältigen Verwendung dieser Substanzen (s. Abs. 3.4.1.) fällt es schwer ihren Ursprung im Malir River zu bestimmen. Vermutlich stammen diese aus der Verwendung, Reparatur oder Entsorgung von Maschinen in denen die Organophosphate z.B. in Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt werden. Auch die Verwendung als Flammschutzmittel in verschiedenen Kunststoffprodukten könnte durch die immense Entsorgung von Abfällen in den Fluss als Quelle in Frage kommen. Diese alkylierten Organophosphate haben ein ähnliches Gefährdungspotential, wie bereits für TBxP beschrieben. Zusätzlich sind Butyl- und auch Phenylphosphate sehr neurotoxisch für die meisten, auch höheren,

Organismen. Aufgrund ihres hohen akut-toxischen Potentials für viele Wasserorganismen sind letztere außerdem stark wassergefährdend^[167,418,420,421,423]. Aber auch die erheblich toxischeren chlorierten Alkylphosphate sind sowohl im Malir River als auch im Clifton Beach-Einleiter in hohen Konzentrationen vorhanden (s. Abs. 3.4.1.). Besonders das Vorkommen von TCEP, das in der EU aufgrund seiner hoch toxischen, mutagenen und cancerogenen Eigenschaften bereits verboten wurde, trägt hier zum toxischen Gefährdungspotential bei^[418,423]. Ähnlichen Ursprungs sind auch 4-Chlor-3-methylphenol sowie ein Chlordimethylphenol (s. Abs. 3.4.1.), welche als Antimikrobiozide ebenfalls in Kunststoffen verwendet werden. Diese beiden Kontaminanten kommen im Malir River ebenfalls in besonders hohen Konzentrationen vor.

Im Lyari River steigt die Gesamtkonzentration an Industriechemikalien entlang seines Verlaufs durch die Stadt massiv an und verdreifacht sich von Station 41 bis Station 24 (s. Tab 31). Dieser Verlauf der Gesamtbelastung wird ebenfalls maßgeblich nur durch wenige Schadstoffe bestimmt. Während die Gesamtbelastung an Station 41 auf eine Vielzahl von Kontaminanten zurückzuführen ist, ändert sich dieses Muster an Station 24. Der massive Konzentrationsanstieg ist hier besonders auf den Anstieg bestimmter Schadstoffe zurückzuführen. Dazu gehören vor allem 1,3-Dibrompropan und Brombenzol, also Verbindungen die insbesondere der industriellen Produktion entstammen, und wahrscheinlich durch das an diesem Ort beginnende größte Industriegebiet Karachis eingeleitet werden. In der Betrachtung der Konzentrationsverläufe der anderen Einzelkontaminanten konnte kein bestimmter Trend beobachtet werden. Während bei einem Drittel der Schadstoffe die Konzentrationen über den Verlauf des Lyari River anstiegen, blieben sie bei einem Drittel konstant und fielen beim letzten Drittel ab. Hier lassen sich keine bestimmten Schadstoffgruppen den einzelnen Probenahmestationen zuordnen. Vielmehr haben an jeder Station bestimmte Isomere oder Vertreter bestimmter Gruppen wie etwa der Organophosphate, der halogenierten Phenole, Anisole, Aniline und Benzole ihre Maximalkonzentration, so dass der Summenparameter dieser Schadstoffgruppen konstant bleibt (s. Abs. 3.4.1.).

Die Betrachtung der Gesamtbelastung mit Pestiziden im Vergleich mit den anderen Schadstoffgruppen in Abbildung 52 führt zu einer Unterschätzung ihres Vorkommens in den Proben aus dem Stadtgebiet. Die Konzentrationen liegen etwa um zwei Größenordnungen unter denen der Industriechemikalien und PPCP. Die Gesamtpestizidbelastung ist jedoch im internationalen Vergleich keinesfalls als gering zu betrachten. Bis auf die Hafenalagune liegt die Gesamtbelastung mit Pestiziden an allen Stationen zwischen dem mittleren dreistelligen ng/L-Bereich und dem unteren µg/L-Bereich. Diese Konzentrationen sind für urbane Oberflächengewässer und Abwässer ungewöhnlich hoch. Mit 2 µg/L liegt die Pestizidbelastung im Malir River (St. 1) am höchsten. Das Kontaminationsmuster, gekennzeichnet durch die Gegenwart weniger Verbindungen in besonders hohen Konzentrationen, findet sich nicht nur im Malir River, sondern an allen Stationen im Stadtgebiet. Im Fall des Malir Rivers sind dies 4-Chlorphenylisocyanat, MCPA, SWEP, Permethrinsäure und PBO. Diese Verbindungen können zum einen aus der Landwirtschaft stammen, die am oberen Flusslauf, bis in das

Stadtgebiet hinein, betrieben wird. Aber auch urbane Anwendungen von Schädlingsbekämpfungsmitteln und ihre Produktion in Betrieben entlang des Flusses können für die Kontamination ursächlich sein.

Im Fall von MCPA, SWEP und 4-Chlorphenylisocyanat, dem Abbauprodukt von Monolinuron (s. Abs. 3.3.1.), sind Einträge aus der Landwirtschaft oder aus Produktionsstätten, der wahrscheinlichste Ursprung, da es sich hierbei um Herbizide handelt. Diese werden in Pakistan für den Baumwoll-, Getreide- sowie für den Obst- und Gemüseanbau verwendet. Zwar findet MCPA besonders in den Industrieländern auch Anwendung in der Pflege von Grün- und Sportanlagen, diese Verwendung ist für Pakistan jedoch nicht bestätigt. Gleichzeitig sind öffentliche Anlagen dieser Art im unmittelbaren Einzugsgebiet des Malir River nicht vorhanden. Die Konzentrationen dieser drei Verbindungen, die im Malir River zwischen 370 und 760 ng/L liegen, sind insbesondere für Wasserorganismen bereits als akut gefährlich einzustufen^[335,367]. MCPA wurde erst kürzlich in einer europäischen Risk-Assessment Studie zur Aufnahme in die Priority Substance Directive empfohlen^[569]. Permethrin und sein Wirkungsverstärker PBO können hingegen auch aus Haushaltsabwässern eingetragen werden, da diese auch gegen Schädlinge im Innenbereich verwendet werden.

Die zweithöchste Pestizidbelastung, ebenfalls im µg/L-Bereich findet sich im Abwasser des Clifton Beach-Einleiters (St. 15). Diese Abwässer stammen aus dem Innenstadtbereich Karachis, bei dem vor allem Haushalte, Kleingewerbe und Grünanlagen als Einleiter in Frage kommen. Etwa die Hälfte der Gesamtbelastung lässt sich hier auf 4-Chlor- und 2,6-Dichlorphenylisocyanat, den Abbauprodukten der Phenylharnstoffpestizide Diuron, Linuron und Monolinuron zurückführen, wobei besonders Diuron, neben der bereits erwähnten hohen Gefährdung aquatischer Organismen aller Phenylurea-Pestizide, auch nicht unerhebliche humantoxische Effekte aufweist. In Studien sind sowohl reproduktionstoxische als auch mutagene Effekte dieses Pestizids nachgewiesen worden^[335,569]. Deshalb ist Diuron in der EU als prioritärer Schadstoff klassifiziert und in Frankreich bereits seit 2008 verboten^[163,273,412]. Alle drei in den Proben vorkommenden Phenylurea-Pestizide stehen zudem im Verdacht, cancerogen zu sein^[410]. Woher diese besonders hohe Kontamination mit Herbiziden im Innenstadtbereich stammt, lässt sich nicht abschließend klären. Mögliche Anwendungsgebiete sind etwa die Pflege von Grünanlagen, Wegen und Straßen. Des Weiteren können die Rückstände dieser Verbindungen aus dem unsachgemäßen Umgang beim Verkauf oder der Entsorgung stammen. Eine Produktionsstätte dieser Verbindungen im Innenstadtbereich ist sehr unwahrscheinlich. Gleiches gilt für das an diesem Ort ebenfalls in hohen Konzentrationen nachgewiesene Carbamat-Pestizid SWEP. Nahe liegender ist das Vorkommen von Permethrinsäure und PBO in hohen Konzentrationen, da diese zu den am häufigsten im Innenbereich verwendeten Schädlingsbekämpfungsmitteln zählen.

Alle Pyrethroid-Pestizide und ihr Wirkungsverstärker PBO zeichnen sich durch ein extrem hohes Wassergefährdungspotential aus (s. abs. 3.3.1.). Die im Clifton Beach-Einleiter und im Malir River nachgewiesenen Konzentrationen von mehreren hundert ng/L liegen bereits im Bereich der

EC₅₀/LC₅₀-Werte für viele Wasserorganismen. Besonders Fische reagieren sehr empfindlich auf diese Pestizide und sind bei diesen Konzentrationen bereits erheblich in ihrem Bestand gefährdet^[336,367,393]. Des Weiteren wurden für Permethrin, Bifenthrin und PBO bereits im Tierversuch cancerogene Wirkungen nachgewiesen, so dass auch das chronische humantoxische Gefährdungspotential hier nicht außer Acht gelassen werden kann^[336,349].

In der Betrachtung der Pestizidbelastung über den Verlauf des Korangi drain nimmt die Gesamtkonzentration, ausgehend von einem sehr hohen Wert an Station 23, um über die Hälfte bis Station 21 ab (s. Tab. 31). Von diesem Punkt an steigt die Gesamtpestizidbelastung kontinuierlich bis in die Gizri Bucht (St. 28) wieder an. Dass hier, trotz des viel größeren Wasserkörpers, die Belastung höher ist als an beiden vorangegangenen Stationen im Korangi drain, lässt sich, wie schon zuvor beobachtet, auf die massiven Einträge aus dem Malir River zurückführen. Legt man die Einzelkonzentrationen zugrunde, ergibt sich für die meisten Konzentrationsprofile ein anderes Bild, analog zu den Beobachtungen, die bereits im Fall der Industriechemikalien gemacht wurden. Zu der Belastung an Station 23 tragen zu über 80 % nur zwei Verbindungen bei. 4-Chlor- und 2,6-Dichlorphenylisocyanat kommen hier in extrem hohen Konzentrationen vor, die bis Station 21 auf etwa ein Zehntel abnehmen und an Station 20 bereits unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegen.

Auch bei allen anderen Verbindungen lässt sich beobachten, dass hier im Gegensatz zu den anderen Schadstoffgruppen keine allgemeinen Trends im Konzentrationsprofil ersichtlich sind. Vielmehr ist es so, dass jedes Pestizid an einer bestimmten Probenahmestation eine hohe Maximalkonzentration aufweist, aber an den Stationen davor und danach sehr wenig oder gar keine Rückstände mehr nachweisbar sind. Ursächlich hierfür kann die, besonders am Anfang des Kanals, betriebene Selbstversorger-Landwirtschaft in den Wohngebieten sein. Während im weiteren Verlauf eher die Produktion von Pestiziden und hieraus entstammender Abwässer als Quelle in Frage kommt.

Ebenfalls unterschiedlich sind die Konzentrationsverläufe der Pestizide im Lyari River. Nur vier Verbindungen wurden an beiden Stationen nachgewiesen, bei denen die Konzentration nahezu konstant bleibt. Betrachtet man die Gesamtbelastung in Tabelle 31, so stellt sich ein den Erwartungen entsprechendes Bild dar. Hier nimmt die Gesamtpestizidkonzentration von Station 41 auf Station 24, also stadteinwärts, ab. Geht man davon aus, dass die Hauptquelle der Pestizide die Landwirtschaft ist, ist dies auch plausibel. Die Einträge erfolgen demnach außerhalb der Stadt und nehmen durch natürliche Abbauprozesse im weiteren Verlauf des Flusses ab, da in der Stadt nur wenige Neueinträge erfolgen.

In der Betrachtung der Einzelkonzentrationen wird jedoch klar, dass die meisten Pestizide entweder an Station 41 oder an Station 24 auftreten. Dies lässt vermuten, dass es sich bei den Verbindungen, welche an der weiter stadtauswärts gelegenen Probenahmestation (St. 41) nachgewiesen wurden, um Verbindungen handelt, die hauptsächlich in der Landwirtschaft verwendet werden. Deren Eintrag erfolgt am Oberlauf des Flusses und nimmt im weiteren Verlauf ab. Die Pestizide, die an Station 24 nachgewiesen wurden, stammen demnach entweder aus der urbanen

Anwendung, der unsachgemäßen Entsorgung oder ihrer Produktion. Für Produktionsabwässer scheinen die absoluten Konzentrationen allerdings eher als zu gering, so dass als Hauptquelle die urbane Verwendung der Pestizide bzw. ihre Entsorgung am wahrscheinlichsten ist. Diese bereits zuvor aus den Ergebnissen des Non-Target-Screenings gezogene Schlussfolgerung hinsichtlich des Ursprungs der betrachteten Kontamination ist ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit. Diese Informationen ergeben Ansatzpunkte bezüglich der zu ergreifenden Maßnahmen zur Vermeidung von Schadstoffemissionen, um die Sicherstellung der Wasserversorgung zu gewährleisten.

4.1.2. Die Oberflächengewässer außerhalb von Karachi

Die Betrachtung der Gesamtbelastung der Oberflächengewässer außerhalb von Karachi, in Abbildung 53 und Tabelle 32, zeigt eine völlig andere Situation, verglichen mit dem Stadtgebiet. Zuerst lässt sich feststellen, dass die Gesamtschadstoffmengen etwa um zwei Größenordnungen geringer sind als im Stadtgebiet. Des Weiteren fällt ins Auge, dass die Gesamtbelastung hier fast ausschließlich auf Industriechemikalien zurückzuführen ist. Die Kontamination mit Schadstoffen der Klassen der PPCP und der Pestizide ist noch einmal um ein bis zwei Größenordnungen geringer (s. Tab. 32). Erwartet wurden hier höhere Einträge an Pestiziden aus der in der Provinz Sindh, vor allem in den Flusstälern betriebenen Landwirtschaft. Dies ist ein weiterer wichtiger Beweis, dass die momentan, zumindest sporadisch stattfindenden Monitorings von pakistanischer Seite, welche ausschließlich auf Pestizide zielen, der realen Situation nicht angemessen sind. Die Gefahr der Unterschätzung toxischer Gefährdungspotentiale und die Fehleinschätzung des Gewässerzustandes sind hier die Folge.

Die Gesamtbelastung der betrachteten Oberflächengewässer mit PPCP ist zwar viel geringer als im Stadtgebiet, im internationalen Vergleich wurden an manchen Stationen jedoch recht hohe Werte erreicht. Hierbei handelt es sich um die Probenahmestation direkt am Staudamm (St. 4), die darauf folgenden Stationen im Kalri Baghar Kanal (St. 5 u. 6) sowie Station 30 am Ostufer des Haleji Lake und Station 12 im Hub Kanal. Bei allen diesen Stationen werden die Spitzenwerte durch jeweils eine bestimmte Verbindung verursacht. An den Stationen 4, 5 und 6 ist dies Bayrepele, ein Wirkstoff aus Insektenschutzmitteln für die topische Anwendung beim Menschen. An den Stationen 30 und 12 wird die Belastung hauptsächlich durch Nikotin verursacht. Alle anderen Konzentrationen nachgewiesener PPCP liegen unterhalb von 10 ng/L.

Allgemeine Trends am Konzentrationsprofil des Indus-Kalri-Baghar-Kinjhar-Haleji-Systems lassen sich nicht erkennen, da nur vier Substanzen an mehr als einer Probenahmestation oberhalb der Nachweisgrenze detektiert wurden. Bei diesen Substanzen erfolgte der erste Nachweis immer an Station 4, erreicht dann an Station 5 oder 6 die Maximalkonzentration, um dann bis unter die Nachweisgrenze abzufallen. Ob dies an der Aufkonzentrierung durch den kleineren Wasserkörper des

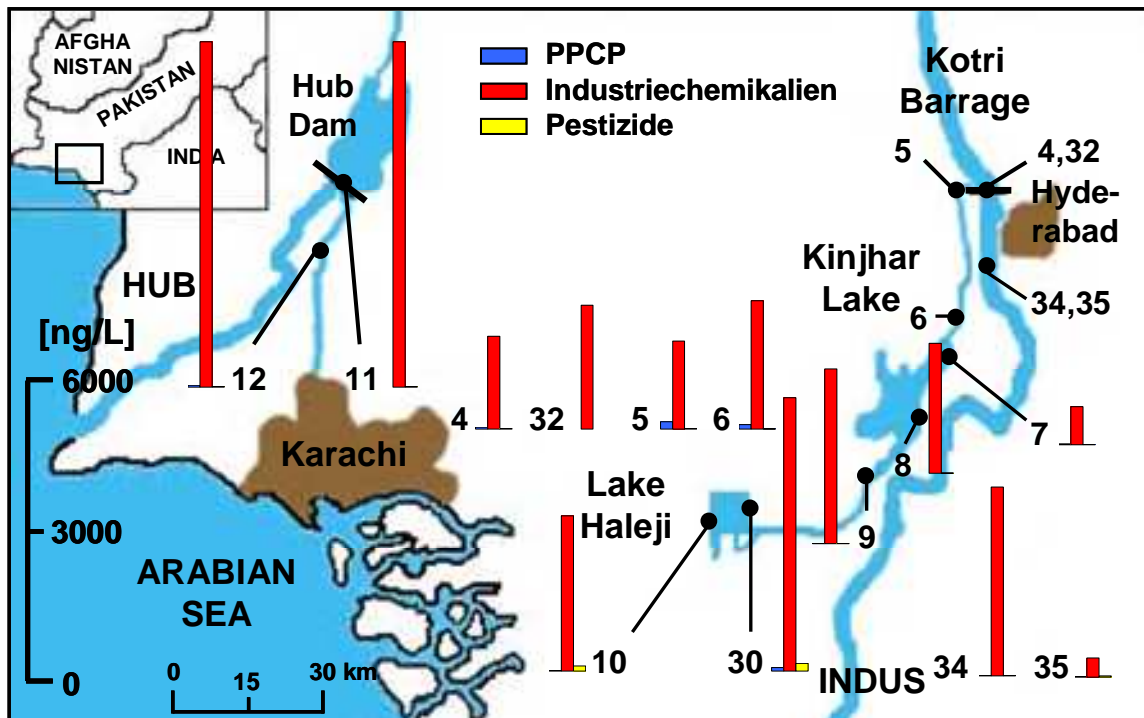


Abb. 53: Darstellung der Gesamtschadstoffkonzentrationen in den Proben außerhalb des Stadtgebiets von Karachi

Kanals im Vergleich zum aufgestauten Indus an Station 4 oder an der weiteren Emission in den Kanal begründet ist, lässt sich nicht abschließend klären. Auffällig ist jedoch, dass an Station 5 viele Verbindungen nachgewiesen wurden, von denen an den anderen Stationen der Nachweis nicht gelang. Dies spricht eher für das Szenario der Emission in den Kanal vor Station 5. Hierfür sprechen auch die örtlichen Gegebenheiten. Am Staudamm ist eine kleine Siedlung deren Bewohner ursächlich für diese Emissionen sein können.

Die in der Probenahmestrategie berücksichtigten saisonalen und örtlichen Vergleiche zeigen in den allermeisten Fällen keine augenscheinlichen Trends. So wurden am Staudamm an der gleichen Stelle im Herbst (St. 4) und im Frühjahr (St. 32) Proben genommen. Hier lässt sich feststellen, dass im Frühjahr keine Schadstoffe aus der Klasse der PPCP nachgewiesen werden konnten, im Herbst hingegen schon. Zum gleichen Zeitpunkt im Frühjahr wurden unterhalb des Staudamms, auf Höhe der Stadt Kotri, zwei Proben aus dem Indus entnommen. Die Probenahme erfolgte auf gleicher Höhe, einmal im Uferbereich (St. 34) sowie in der Mitte des Flusses (St. 35). Der örtliche Vergleich zeigt, dass zwar oberhalb des Staudamms zu dieser Zeit keine PPCP nachgewiesen werden konnten, unterhalb des Staudamms hingegen schon.

Im Vergleich der beiden Stationen am unteren Flussabschnitt lässt sich feststellen, dass am Ufer zwei Verbindungen, Ibuprofen und Propylparaben, nachgewiesen wurden, die in der Flussmitte nicht vorkamen. Koffein und Crotamiton konnten an beiden Orten nachgewiesen werden, wobei die Konzentrationen innerhalb der analytischen Varianz gleich hoch waren. Das Hub-System, welches die nordwestlichen Stadtteile von Karachi mit Rohwasser versorgt, ist laut den Untersuchungen in dieser Arbeit nicht mit Pharmazeutikarückständen belastet. Lediglich Koffein und Nikotin konnten in eher

geringen Konzentrationen in der Probe aus dem Hub Kanal (St. 12) nachgewiesen werden. Diese Kontaminanten, die zu den Genussmitteln zählen, werden wahrscheinlich diffus entlang des Kanalverlaufs eingetragen. Im Hub-Dam Reservoir (St. 11) wurden keinerlei PPCP-Rückstände gefunden (s. Abs. 3.2.3.).

Verschiedene Schadstoffe aus der Gruppe der Industriechemikalien wurden in den Proben aus den Oberflächengewässern in hohen Konzentrationen nachgewiesen. Im Gegensatz zu den anderen beiden Schadstoffklassen besteht hier eine signifikante Belastung des Untersuchungsgebiets. Die Dominanz der Industriechemikalien ist in Abbildung 53 gut veranschaulicht. Die Gesamtkonzentrationen erreichen an einigen Standorten bis zu 6 µg/L (s. Tab. 32). Auffällig ist die hohe Belastung im Hub-System (St. 11 u. 12), das ansonsten geringer belastet ist als das Indus-System. Im Fall der Kontamination mit Industriechemikalien wurden hier an beiden Stationen Spitzenwerte erreicht. Die höchste Gesamtkonzentration im Indus-System wurde am Ostufer des Lake Haleji (St. 30), mit über 4,5 µg/L nachgewiesen. Dies entspricht dem Trend in den anderen Schadstoffklassen. Zu vernachlässigen sind die Schadstoffbelastungen an den anderen Probenahmestationen jedoch nicht. Diese liegen, bis auf zwei Ausnahmen, alle im Bereich zwischen 1,5 und 3,2 µg/L (s. Tab. 32).

Tabelle 32: Gesamtkonzentrationen der Schadstoffklassen in den Proben außerhalb des Stadtgebiets von Karachi [ng/L]

	Probenahmestationen außerhalb des Stadtgebiets												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
PPCP	30	120	75	11	0	4	9	0	30	60	0	13	8
Industriechemikalien	1600	1500	2200	640	2200	3000	2600	5800	5800	4600	2100	3200	320
Pestizide	9	12	5	5	5	6	82	6	14	130	0	15	20
Summe	1639	1632	2280	656	2205	3010	2691	5806	5844	4790	2100	3228	348

Unter Berücksichtigung der Einzelkonzentrationen an den Stationen im Hub-System lässt sich feststellen, dass die Gesamtbelastung zu über 90 % auf zwei Verbindungen zurückzuführen ist (s. Abs. 3.4.3.). Sowohl Brombenzol als auch 1,3-Dibrompropan kommen in Konzentrationen vor, die um den Faktor zwei bis zehn höher sind, als die in den anderen Proben aus den Oberflächengewässern außerhalb des Stadtgebiets. Zwischen den Proben aus dem Reservoir und dem Hub-Kanal sind die Mengen nicht signifikant unterschiedlich. Dies kann zum einen durch die Persistenz der Verbindungen und zum anderen durch weitere Emissionen entlang des Kanals bedingt sein. Auch alle anderen Schadstoffe wurden in den beiden Proben aus dem Hub-System im mittleren bis hohen Konzentrationsbereich, verglichen mit den Standorten im Indus-System, nachgewiesen. Die Vielfalt der nachgewiesenen Verbindungen dieser Schadstoffklasse in den Proben aus dem Hub-System ist ebenfalls mit der in den Proben aus dem Indus-System vergleichbar. Aufgrund der Lage des Hub-Systems abseits von Ballungszentren und industriellen oder gewerblichen Ansiedlungen wurde

vermutet, dass die Belastung mit Schadstoffen signifikant geringer ist als im Indus-System. Diese These lässt sich aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit nicht aufrechterhalten.

Besonders die Gefährdungspotentiale von 1,3-Dibrompropan und Brombenzol, welche hier, verglichen mit den auch stark kontaminierten Proben aus dem Stadtgebiet, in noch höheren Konzentrationen von bis zu 4 µg/L auftreten, sind nicht zu unterschätzen. Die human- und ökotoxikologischen Wirkungen von 1,3-Dibrompropan sind bereits in Abschnitt 4.1.1. beschrieben. Im Gegensatz zum Stadtgebiet von Karachi dominiert in den Proben aus dem Hub-System Brombenzol, das hier Spitzenwerte in dieser Untersuchung erreicht. Brombenzole sind keinesfalls unbedenkliche Verbindungen und für ihre stark hepato- und neurotoxischen Effekte auch beim Menschen bekannt^[456,570]. Sie sind besonders in den USA streng regulierte prioritäre Umweltschadstoffe^[458]. Neben den bereits erwähnten humantoxischen Wirkungen weisen diese Verbindungen auch ein erhebliches ökotoxikologisches Gefährdungspotential auf. Besonders empfindlich sind dabei vor allem aquatische Organismen, bei denen Brombenzol in einigen Spezies sehr niedrige EC₅₀/LC₅₀-Werte, teilweise schon um 100 mg/L aufweist. Das heißt, dass in den hier nachgewiesenen Konzentrationen bereits akut toxische Wirkschwellen (LOECs) bei vielen Wasserorganismen überschritten werden^[456,571].

In einer genaueren Betrachtung der Kontaminationsmuster an den beiden Stationen im Hub-System lassen sich signifikante Unterschiede zwischen dem Hub Dam Reservoir (St. 11) und dem Kanal (St. 12) feststellen. Im Hub Kanal dominieren, neben den beiden Hauptkontaminanten, halogenierte Benzole, Aniline und Anisole, also Schadstoffe die nicht notwendigerweise direkt und an Ort und Stelle, sondern indirekt, z.B. durch Luft und Regen, eingetragen werden können. Im Hub Dam Reservoir hingegen sind eher Verbindungen vorherrschend, die aus Anwendungen im technischen Bereich stammen und meist direkt eingetragen werden. An diesem Ort sind vor allem Surfynol und Organophosphatverbindungen für die hohe Kontamination verantwortlich.

Die besonders hohe Gesamtkontamination am Ostufer des Haleji Lake lässt sich darauf zurückführen, dass dieser See am Ende des Indus-Systems als Senke für persistente organische Schadstoffe fungiert. Die Unterschiede zwischen den beiden Ufern können in den hydrogeologischen Gegebenheiten begründet sein. Des Weiteren kommen saisonale Unterschiede in Frage, da die Probe am Westufer (St. 10) im Herbst und die Probe vom Ostufer (St. 30) im Frühjahr genommen wurden. Direkte Einträge in den See sollten, da es sich um ein Naturschutzgebiet handelt, nicht vorkommen, können jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Der wesentliche Unterschied zwischen Station 10 und Station 30 und der Grund für die signifikant höhere Gesamtbelastung am Ostufer, ist die besonders hohe Konzentration von 1,3-Dibrompropan an Station 30 (s. Abs. 3.4.3.). Aufgrund der geringen Persistenz von 1,3-Dibrompropan können sowohl saisonale als auch örtliche Gegebenheiten verantwortlich für den Konzentrationsunterschied zwischen beiden Ufern sein.

Bei den anderen Verbindungen, die am Ostufer (St. 30) in bis zu einer Größenordnung höheren Konzentrationen vorkommen als am Westufer (St. 10), handelt es sich bei Surfynol und den

Organophosphaten um persistente Verbindungen. Deshalb kann in diesem Fall eher auf örtliche Faktoren als ursächlich für dieses Konzentrationsgefälle geschlossen werden. In beiden Fällen könnte dies auch ein Hinweis für eventuell stattfindende Direktmissionen, z.B. durch illegale Entsorgung oder unsachgemäße Verwendung von Maschinen sein.

In der Betrachtung des Profils der Gesamtbelastung entlang des Indus-Systems vom Staudamm (St. 4) bis in den Haleji Lake (St. 10) lässt sich anhand der Abbildung 53 und der Tabelle 32 ein Trend erkennen. Die Belastung bleibt vom Indus bis in den Kalri Baghar Kanal feeder (St. 5) in etwa konstant. Bis zur Probenahmestation im Kalri Baghar Kanal, kurz vor Eintritt in den Kinjhar Lake (St. 6), steigt diese signifikant an. Dies weist auf zusätzliche Einträge von industriellen Umweltkontaminanten im Verlauf des Kalri Baghar Kanals hin. Bis zum nächsten Probenahmeort am Anfang des Kinjhar Lake (St. 7) sinkt die Gesamtbelastung auf etwa ein Viertel ab. Dies wird wahrscheinlich auf den Verdünnungseffekt im größeren Wasserkörper des Sees zurückzuführen sein. An Station 8, etwa in der Mitte des Sees steigt die Gesamtkonzentration wieder auf den Wert des Kalri Baghar Kanals an. Ursächlich hierfür sind hauptsächlich die zusätzlichen Einträge von Schadstoffen durch die am See gelegenen Kleinstädte und Siedlungsgebiete. Des Weiteren können hydrologische Gegebenheiten für eine lokal erhöhte Belastung verantwortlich sein, in dem sich durch die Strömungsverhältnisse an dieser Stelle des Sees eine Art Senke bildet. Bis zur Station 9, am Anfang des Cheliabunb Kanals, steigt die Gesamtbelastung noch einmal signifikant an. Dies ist ein eindeutiger Beleg für zusätzliche Einträge von Schadstoffen durch die Abwässer von den Anliegern des Sees.

Die zur gleichen Jahreszeit wie an den vorangegangenen Stationen genommene Wasserprobe aus dem Haleji Lake (St. 10) ist etwas niedriger belastet als die des Cheliabunb Kanals. Dies lässt sich zum einen durch einen erneuten Verdünnungseffekt im Wasserkörper des Sees begründen. Aber auch örtliche Faktoren können hierfür verantwortlich sein, da Station 10 am gegenüberliegenden Ufer zum Einleiter des Cheliabunb Kanals liegt. Die an einem anderen Zeitpunkt, im Frühjahr genommene Probe vom Ostufer (St. 30), liegt in direkter Nachbarschaft zum Einleiter und ist ungefähr doppelt so hoch belastet. Diese Beobachtung liegt im Einklang mit der bereits zuvor aufgestellten Vermutung, dass der Haleji Lake als Schadstoffs Senke am Ende des Indus-Systems fungiert.

Das Konzentrationsprofil entlang des Indus-Versorgungssystems weist in der Betrachtung der Einzelsubstanzen jedoch auch andere Tendenzen auf. So sind die Profile nur für wenige, verwandte Substanzen wie etwa Brombenzol und 1,4-Dibrombenzol oder unter den chlorierten Benzoesäuren ähnlich. Ansonsten weist fast jede Einzelsubstanz ihr individuelles Konzentrationsprofil im Indus-System auf (s. Abs. 3.4.3.). Herauszustellen ist hier, dass die Zunahme der Gesamtbelastung an Station 6 allein auf einem massiven Anstieg der 1,3-Dibrompropan-Konzentration zurückzuführen ist. Aufgrund der Verwendung dieser Substanz spricht dies für die Einleitung von Abwässern aus dem Textil- bzw. Wollgewerbe in den Kalri Baghar Kanal. Die zusätzlichen Schadstoffeinträge in den Kinjhar Lake stammen aus industriellen oder Haushaltsabwässern. Dafür spricht die Art der nachgewiesenen Schadstoffe, die für den Konzentrationsanstieg maßgeblich verantwortlich sind. Mit

Surfynol, Organophosphaten sowie chlorierten Benzolen und Benzoesäuren erreichen hier Verbindungen ihre Maximalkonzentration, die typisch für die genannten Arten von Abwässern sind. Die Konzentrationen dieser Substanzen fallen vom Indus bis in den Kinjhar Lake teilweise bis unter die Nachweisgrenze ab und steigen bis zum Eintritt in den Cheliabunb Kanal wieder massiv an.

Zwischen den im Herbst und im Frühjahr genommenen Proben am Indus-Staudamm (St. 4 u. 32) lassen sich einige saisonale Unterschiede erkennen. Betrachtet man die Gesamtbelastung (s. Abb. 53 u. Tab. 32), so ist diese im Frühjahr höher als im Herbst. In der Betrachtung der Einzelkonzentrationen stellt sich dieses Bild jedoch differenzierter dar. So sind im Frühjahr die halogenierten Propane und das 2,4,5-Trichlorbenzol in wesentlich höheren Konzentrationen nachgewiesen worden. Die Verwendung von 2,4,5-Trichlorbenzol in der Landwirtschaft als Pestizid steht im Einklang mit dem saisonal erhöhten Auftreten. Weniger eindeutig ist der Ursprung der hohen Konzentrationen der halogenierten Propane. Besonders 1,3-Dibrompropan tritt in extrem hoher Konzentration (1,5 µg/L) auf und kann damit allein ausschlaggebend für den saisonalen Konzentrationsunterschied in der Gesamtbelastung an diesem Ort sein. Ursächlich hierfür könnte eine Momentaufnahme nach einer erfolgten Einleitung von Abwässern aus dem Woll- oder Textilgewerbe sein. Im Herbst hingegen dominieren an diesem Ort (St. 4) Kontaminanten die ein weit verbreitetes Anwendungsspektrum in Industrie, Gewerbe und Verbraucherprodukten besitzen. Dabei handelt es sich vor allem um Organophosphate, Surfynol, Brombenzol sowie chlorierte Phenole und Benzoesäuren.

Im Vergleich der Proben, die oberhalb des Indus-Staudammes (St. 32) und in der gleichen Jahreszeit am Unterlauf des Flusses, am Ufer (St. 34) und in der Flussmitte (St. 35) genommen wurden, sind folgende Trends zu beobachten. Die Gesamtbelastung ist mit 2 µg/L oberhalb des Staudamms geringer als im Uferbereich (St. 34: 3 µg/L), was plausibel erscheint, da im weiteren Verlauf des Flusses mehr Einträge, z.B. durch die Stadt Kotri erfolgen. Gleichzeitig ist die Wassermenge unterhalb des Staudamms sehr viel geringer, so dass der Verdünnungseffekt kleiner ist. Die Gesamtbelastung der Probe aus der Flussmitte (St. 35) liegt nur bei etwa einem Zehntel derer im Uferbereich. Zwar erscheint eine geringere Belastung durch die höhere und laminare Strömung in der Flussmitte plausibel, jedoch ist der Konzentrationsunterschied zwischen beiden Stationen teilweise erheblich.

In der Betrachtung der einzelnen Kontaminanten und ihrer Konzentrationsprofile lassen sich weitere interessante Feststellungen machen. So entspricht der Trend der Gesamtbelastung hier den Konzentrationsprofilen aller einzelnen Schadstoffe, welche an den drei Stationen nachgewiesen werden konnten. Viele Kontaminanten konnten nur unterhalb des Staudamms nachgewiesen werden. Dazu gehören die chlorierten Benzoesäuren, Surfynol, verschiedene Organophosphatverbindungen sowie chlorierte Anisole, deren Konzentrationen alle im niedrigen ng/L-Bereich lagen. In der genaueren Auswertung der Herkunft dieser Kontaminanten lassen sich wertvolle Hinweise bei der

Implementierung eines Monitoringprogramms hinsichtlich eventueller Einleiter und örtlicher Besonderheiten gewinnen.

Die Pestizidbelastung der Oberflächengewässer außerhalb des Stadtgebiets entspricht dem allgemein beobachteten Trend bei den Pestiziden und bleibt weit hinter den Erwartungen zurück. Obwohl in der Provinz Sindh, aufgrund des Klimas Landwirtschaft fast ausschließlich in Flusstälern betrieben wird. Die Probenahmen erfolgten zwar in einem künstlich angelegten Kanal-See-System, doch auch hier gibt es landwirtschaftliche Aktivitäten. Die Pestizidbelastung insgesamt ist hier jedoch als sehr gering einzustufen, wie auch aus Abbildung 53 und Tabelle 32 ersichtlich ist. Zu berücksichtigen ist weiterhin, dass in den Proben nur vier verschiedene Pestizide nachgewiesen werden konnten.

Im Vergleich weisen die beiden Proben aus dem Haleji Lake (St. 10 u. 30) signifikant erhöhte Gesamtpestizidbelastungen auf. Diese hohen Belastungen lassen sich zu über 90 % auf Endosulfan-Lacton, einem Abbauprodukt des Pestizids Endosulfan, zurückführen. Die hohe Konzentration eines Abbauproduktes unterstützt die These, dass es sich beim Haleji Lake um eine Senke am Ende des künstlich angelegten Fluss- und See-Systems handelt. Aufgrund der geringen Vielfalt und der kleinen Konzentrationen lassen sich allgemeine Trends in der Pestizidbelastung nur schwer postulieren. Näherungsweise lässt sich hinsichtlich des Konzentrationsprofils entlang des Indus-Systems aus den wenigen vorhandenen Daten im Fall der Pestizide der gleiche Verlauf erkennen wie bei den Industriechemikalien. Sicher sind bei den Pestiziden andere Faktoren maßgeblich als bei den anderen Schadstoffgruppen. Besonders die lokal erhöhten Konzentrationen eines bestimmten Pestizids lassen auf einen Eintrag aus der örtlichen Anwendung schließen, was für einen Eintrag im Verlauf des Kanals spricht.

Auffällig ist auch, dass am Indus-Staudamm (St. 4) im Herbst Pestizide in geringen Konzentration nachgewiesen werden konnten, im Frühjahr (St. 32) jedoch nicht. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei 90 % der auftretenden Pestizid-Gesamtmenge um Abbauprodukte handelt, ist jedoch nicht gesagt, dass diese Pestizide zu dieser Zeit auch ausgebracht wurden. Unterhalb des Staudamms konnten im Indus während des Frühjahrs (St. 34 u. 35) vier verschiedene Pestizide nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen signifikant höher als im Indus-Kanalsystem, entsprechend der Tatsache, dass hier mehr Landwirtschaft betrieben wird als am Kanalsystem. Das Hub-System ist nur gering mit Pestiziden belastet, so wurden im Kanal (St. 12) nur Rückstände von Endosulfan-Lacton gefunden. Im Hub-Dam Reservoir hingegen wurde zusätzlich noch Permethrinsäure in sehr geringer Konzentration nachgewiesen. Die Gesamtbelastung ist im Kanal jedoch höher als im Reservoir (s. Tab. 32).

4.1.3. Das Trinkwasser von Karachi

In Abbildung 54 und Tabelle 33 sind die Gesamtbelastungen der untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi mit den verschiedenen Schadstoffklassen dargestellt. Als erstes fällt auf, dass die Belastungen je nach Standort sehr unterschiedlich sind. Dies ist auf die unterschiedliche Herkunft und die Art der Aufbereitung der jeweiligen Rohwässer zurückzuführen. Neben der Art der Kontamination sind auch die Gesamtbelastungen je nach Standort verschieden hoch. Diese variieren zwischen 600 ng/L an Station 19 und 11 µg/L an Station 14. Diese Belastung des Trinkwassers von Karachi mit Rückständen organisch chemischer Schadstoffe lässt sich im internationalen Vergleich als sehr hoch einstufen.

Bei den drei am höchsten belasteten Trinkwässern lassen sich einige Gemeinsamkeiten erkennen. Die in den beiden Awami Tanks (St. 13 u. 14) und an der Befüllungsstation für Tankwagen eines privaten Wasserhändlers im Stadtteil Landhi (St. 3) gewonnenen Proben, stammen alle aus dem Bereich des mittelständischen privaten Wasserhandels. Die legalen Quellen dieser Händler sind entweder unterirdische Flussläufe oder das Grundwasser. Das so gewonnene Trinkwasser wird im Allgemeinen keiner weiteren Aufbereitung unterzogen. Allein an Station 14, dem großen Awami Tank, der über Rohrleitungen die Haushalte des unteren Mittelstandes in Orangi versorgt, wird das Trinkwasser zur Vermeidung mikrobieller Verunreinigungen stark chloriert. Hinsichtlich der Kontamination mit organisch-chemischen Schadstoffen hat diese Extra-Behandlung jedoch einen gegenteiligen Effekt. So ist die Belastung mit Schadstoffen aus den Klassen der PPCP, Industriechemikalien und Pestizide an Station 14 etwa gleich hoch der an anderen Stationen (s. Abb. 54). Der wesentliche Unterschied, der die signifikant höhere Gesamtbelastung an Station 14 verursacht, ist das massive Auftreten von DBPs.

Die Kontamination des Trinkwassers von Karachi mit PPCP ist auch lokal sehr unterschiedlich. An einigen Stationen ist diese im Vergleich mit den anderen Schadstoffgruppen sowie im internationalen Vergleich als recht gering einzustufen (s. Abb 54 u. Tab. 33). An mehreren Orten liegt jedoch eine sehr hohe Belastung des Trinkwassers mit PPCP vor. Besonders hoch, mit Werten von fast 400 ng/L ist das Trinkwasser eines privaten Händlers im Slum des Universitätsviertels (St. 40) belastet. Gleiches gilt für die Probe aus einem Privathaushalt in Landhi (St. 22). Auch die Gesamtkonzentrationen im Trinkwasser der Befüllungsstation für Tankwagen in Landhi (St. 3) und im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17) sind noch als hoch zu bewerten. Es lässt sich also eine regionale Häufung der PPCP-Belastung im Stadtteil Landhi und im Universitätsviertel beobachten.

Das Trinkwasser an Station 3 und 17 stammt aus unterirdischen Flussläufen bzw. dem Grundwasser. Als Herkunft des Trinkwassers im Privathaushalt in Landhi (St. 22) wurde der Haleji Lake als Ursprung genannt. Das Wasser wurde jedoch im Keller durch eine elektrische Pumpe gefördert. Dies lässt entweder auf eine legale oder illegale Förderung aus dem Grundwasser oder einer städtischen Wasserleitung schließen.

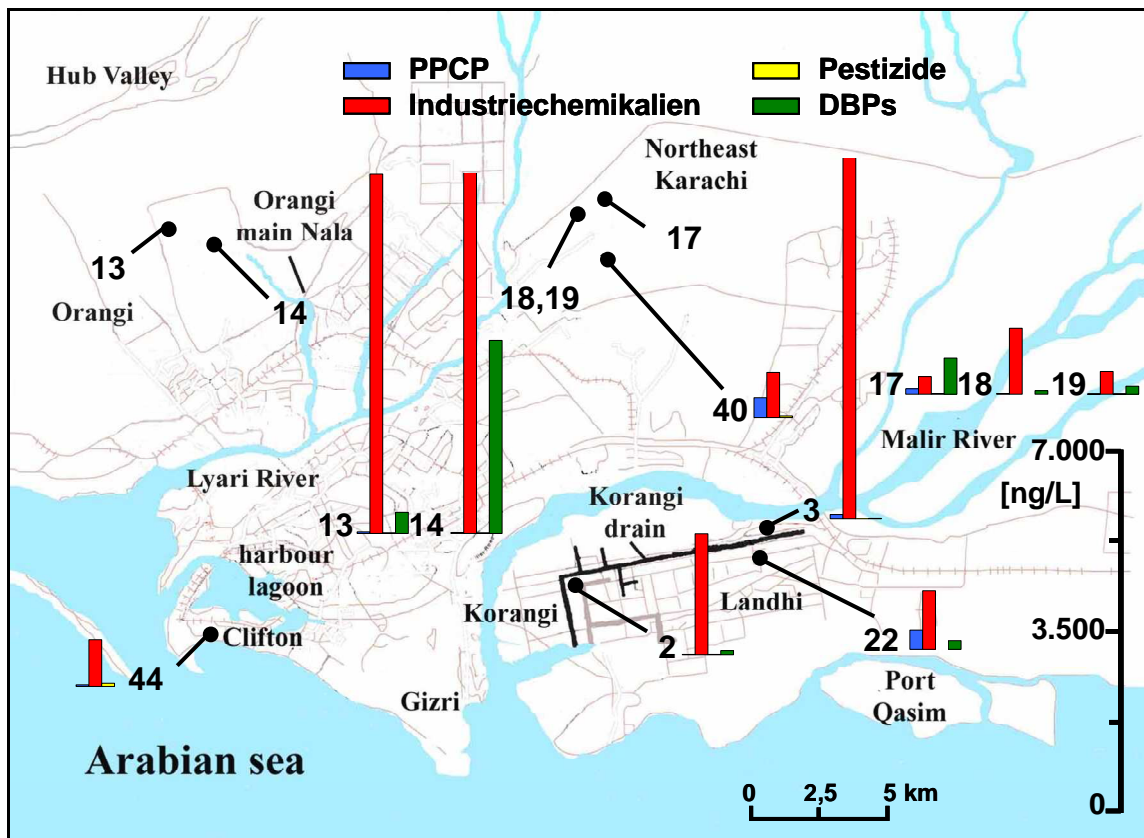


Abb. 54: Darstellung der Gesamtschadstoffkonzentrationen in den Trinkwasserproben aus Karachi

Die Herkunft des Trinkwassers vom Wasserhändler im Slum (St. 40) ließ sich nicht in Erfahrung bringen. Nahe liegend sind jedoch die gleichen Quellen wie bei Station 22 oder der Erwerb bei einem Großhändler. Die Verunreinigung dieser unterirdischen Gewässer und des Grundwassers ist durch die extrem hohe PPCP-Belastung der Oberflächengewässer und des Abwassers in Karachi zu erklären. Besonders in Landhi ist die hohe Belastung der Abwässer mit PPCP-Rückständen durch die Untersuchung des Korangi drain umfangreich belegt. Durch Versickerung oder Kreuzkontamination aus undichten Abwasserrohren gelangen die Schadstoffe schließlich in das Grundwasser (s. Abs. 3.1.).

Die Betrachtung der einzelnen Kontaminanten in diesen vier Proben lässt auf verschiedene Quellen der Trinkwasser schließen. An Station 40 ist die Gesamtbelastung fast ausschließlich durch Koffein und Nikotin verursacht, Pharmazeutika liegen nur in sehr geringen Konzentrationen vor. An Station 22 hingegen dominieren typische Pharmazeutika wie Ibuprofen, Fluorbiprofen und Crotamiton, welche in extrem hohen Konzentrationen vorkommen. Diese Pharmazeutika werden durch dieselben industriellen Abwässer in das Trinkwasser gelangt sein, die auch für die hohe Belastung des Korangi drain verantwortlich sind. Die Verschmutzung im Slum wird wahrscheinlich auf die Lagerung des Wassers in nicht abgedeckten Betontanks und der Nutzung dieses Ortes als Treffpunkt in der Nachbarschaft durch die Bewohner selbst eingebracht worden sein. Ähnlich ist die Situation im Trinkwasserreservoir der Universität (St. 17), auch hier sind hauptsächlich Koffein und Nikotin für die Gesamtbelastung verantwortlich. Die unterirdischen Tanks der Aufbereitungsanlage, aus der die Proben entnommen wurden, sind jedoch abgedeckt.

Ein ganz anderes Bild bietet sich an Station 3, hier sind 70 % der Gesamtbelastung auf eine hohe Carbamazepim-Konzentration zurückzuführen. Gleichzeitig findet sich in dieser Probe die auch mit Abstand größte Vielfalt an Kontaminanten aus der Klasse der PPCP. Da diese Station ganz in der Nähe von Station 22 liegt (s. Abb. 54), werden auch hier die industriellen Abwässer der Umgegend für die hohe Belastung des Trinkwassers verantwortlich sein. Interessant festzustellen ist weiterhin, dass die Aufbereitung des Trinkwassers in der Universität die vorhandenen Schadstoffe weitgehend zu eliminieren scheint, da an den Endverbraucherstellen (St. 18 u. 19) nur noch sehr geringe Konzentrationen nachzuweisen sind (s. Abs. 3.2.2.). Weiterhin lässt sich als allgemeiner Trend feststellen, dass die Belastung des Wassers mit PPCP-Rückständen an allen anderen Probenahmestationen fast ausschließlich auf die Genussmittel Koffein und Nikotin zurückzuführen ist. Nur zwei Pharmazeutika konnten an diesen Probenahmestationen in geringen Konzentrationen (ca. 1 ng/L) nachgewiesen werden.

Tabelle 33: Gesamtkonzentrationen der Schadstoffklassen in den Trinkwasserproben aus Karachi [ng/L]

	Probenahmestationen im Stadtgebiet (Trinkwasser)									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
PPCP	6	80	30	14	100	10	5	380	390	30
Industrie-chemikalien	2400	7400	7000	7300	340	1300	440	1200	880	900
Pestizide	3	2	8	11	10	0	2	0	30	60
DBPs	80	5	410	3800	700	70	150	170	0	0
Summe	2489	7487	7448	11125	1140	1380	597	1750	1300	990

Insgesamt lässt sich also eine drohende Gefährdung der Trinkwasserversorgung durch die Kontamination mit PPCP-Rückständen feststellen. An einigen der zuvor beschriebenen Orte werden bereits hohe Konzentrationen gemessen, welche die Trinkwassergrenzwerte für andere Schadstoffe in der EU (0,1 µg/L) überschreiten. Zwar liegen die hohen Einzelkonzentrationen von Ibuprofen (240 ng/L) und Carbamazepim (60 ng/L) noch weit unterhalb ihrer Wirkschwellen, besonders hinsichtlich ihrer Humantoxizität. Unter Berücksichtigung ihres additiven Beitrags zur Gesamt-Baseline-Toxizität und der noch nicht gründlich erforschten Mischungstoxizitäten sowie ihrer chronischen Effekte ist eine Gefährdung der Verbrauchergesundheit jedoch nicht auszuschließen. Darauf weisen bereits Ergebnisse von Langzeitstudien an humanen Embryonalzellen hin^[572]. Auch an Fischen konnten genotoxische Effekte von Ibuprofen in Konzentrationen von 400 ng/L nachgewiesen werden^[560]. Unter Berücksichtigung der massiven Belastung der Oberflächengewässer und Abwässer im Stadtgebiet im Zusammenhang mit der allgegenwärtigen Kreuzkontaminationen (s.Abs. 3.1.) und der Tatsache, dass bereits an einigen Orten der Durchbruch der PPCP-Kontamination in das Trinkwasser und die entsprechenden Ressourcen erfolgt ist, ist hier dringender Handlungsbedarf erforderlich.

In Abbildung 54 und Tabelle 33 ist die Kontamination des Trinkwassers von Karachi mit Industriechemikalien dargestellt. Hier bietet sich ein völlig anderes Bild. Die Belastung ist im internationalen Vergleich als hoch bis sehr hoch zu bewerten. Dabei fallen besonders die drei am Anfang dieses Abschnitts erwähnten Trinkwasserproben ins Auge (St. 3, 13 u. 14). In diesen Trinkwässern, die alle von privaten Wasserhändlern stammen, liegt die Gesamtbelastung mit Industriechemikalien bei über 7 µg/L. In allen drei Proben sind für über 80 % der Gesamtkonzentration die besonders hohen Rückstände von Brombenzol und 1,3-Dibrompropan verantwortlich. Die Konzentrationen dieser beiden Schadstoffe sind um das zwei- bis vierzigfache höher als in den anderen untersuchten Trinkwässern. Aufgrund der bereits in den Abschnitten 4.1.1. und 4.1.2. beschriebenen erheblichen human- und ökotoxikologischen Gefährdungspotentiale die von 1,3-Dibrompropan und Brombenzol ausgehen, ist der Genuss dieses Trinkwassers nicht mehr als unbedenklich einzustufen. Zwar existieren keine speziellen Trinkwassergrenzwerte für diese beiden Verbindungen in den Industrieländern, jedoch werden die Grenzwerte und die Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOWs) des UBA für vergleichbar oder geringer toxische Substanzen wie etwa Chlorbenzole und Chlorphenole in diesen Proben um ein Vielfaches überschritten^[371,492,573].

Anhand dieser Kontaminationsprofile lässt sich gut belegen, dass diese Wässer keinerlei Aufbereitung unterzogen wurden. Das Muster der hohen Verschmutzung mit Brombenzol und 1,3-Dibrompropan spiegelt die Situation in den Oberflächengewässern des Stadtgebiets sowie der Situation in vielen Proben aus den Ressourcen außerhalb des Stadtgebiets wider. Auch die Abwässer von Karachi sind in ähnlichem Maße durch die hohen Konzentrationen dieser beiden Industriechemikalien gekennzeichnet. Dies spricht für den Austausch zwischen den stark kontaminierten Oberflächengewässern und Abwässern und dem Grundwasser sowie den unterirdischen Flussläufen, welches die Quellen der drei genannten Trinkwässer sind. Dieser Sachverhalt verdeutlicht die Dringlichkeit von einzuleitenden Maßnahmen bezüglich der Sicherstellung der Wasserqualität. Die Annahme, dass eine starke Verschmutzung der Wasserkörper an der Oberfläche ohne Einfluss auf die unterirdischen Wässer bleibt, ist falsch. Wenn diese unterirdischen Quellen und das Grundwasser weiterhin und im Besonderen ohne weitere Aufbereitung als Trinkwasser verwendet werden soll, sind sofortige Maßnahmen zur Verringerung der Wasserverschmutzung im Stadtgebiet von Karachi einzuleiten.

Aus dem Muster der verschiedenen in den drei Proben nachgewiesenen Schadstoffe lassen sich weitere Rückschlüsse auf ihre Herkunft ziehen. Dieses Kontaminationsmuster zeigt eindeutig, dass das Trinkwasser aus den beiden Awami Tanks (St. 13 u. 14) gleicher Herkunft ist. Das Trinkwasser von Station 3 weist hingegen deutliche Unterschiede zu den anderen beiden auf und entstammt demnach einer anderen Quelle. Hier kommen neben den beiden Hauptkontaminanten vor allem Organophosphate und chlorierte Benzoesäuren vor, welche an Station 13 und 14 nur in geringer Konzentration nachweisbar sind (s. Abs. 3.4.2.). Die Konzentrationen dieser beiden Schadstoffgruppen zwischen 140 und 500 ng/L sind ebenfalls nicht als unbedenklich einzustufen,

besonders wenn hier die sehr strengen GOWs für Trinkwasser des UBA als Maßstab angelegt werden. Diese liegen für nicht-genotoxische Verbindungen bei 100 ng/L und werden an Station 3 bereits durch einzelne Schadstoffgruppen um ein Vielfaches überschritten.

Eine interessante Beobachtung lässt sich auch im Trinkwasserversorgungssystem der Universität machen. Dieses Trinkwasser stammt aus einem zum überwiegenden Teil unterirdisch verlaufenden Fluss. Das Wasser wird in unterirdische Betontanks gepumpt, aus denen die Probe von Station 17 entnommen wurde. Danach wird es der üblichen rudimentären Aufbereitung (s. Abs 3.1.) unterzogen, bevor es in das Leitungssystem gepumpt wird. Das Wasser von dieser Probenahmestation weist die geringste Kontamination mit Industriechemikalien auf. Dies lässt sich gut mit der Lage der Universität im Stadtbild von Karachi begründen. Im äußeren Nordosten gelegen, ohne bedeutende Industrie- und Gewerbegebiete in der Nähe sowie ohne direkte Einflussnahme hoch belasteter Oberflächengewässer oder Abwässer, entspricht eine geringere Belastung den Erwartungen.

Auffällig ist der weitere Konzentrationsverlauf im Wassersystem der Universität. An einer Entnahmestelle im Laborgebäude, an der das Wasser direkt und ohne weitere Behandlung so entnommen wird wie es die Pumpstation einbringt (St. 19), ist die Kontamination mit Industriechemikalien etwa genauso hoch wie im Reservoir. Auch das Muster der Einzelkontaminanten ist an beiden Orten fast deckungsgleich. Die Probe der zweiten Entnahmestelle im Laborgebäude (St. 18) weist jedoch eine signifikant höhere Belastung auf. Das hier entnommene Trinkwasser stammt aus der gleichen Leitung und wird zusätzlich durch ein Ionentauscher-Filterkartuschensystem geleitet. Im Falle der meisten Kontaminanten weist dieses System einen positiven Effekt auf, da die Konzentrationen meist noch etwas geringer sind als an Station 17 und 19. Auch die leicht erhöhte Organophosphatkonzentration an Station 18 lässt sich erklären, da Organophosphate in diesen Filterkartuschensystemen eingesetzt werden und eine erhöhte Phosphatbelastung ein bekannter Effekt ist. Die signifikant höhere Belastung mit Industriechemikalien ist hier jedoch hauptsächlich durch eine achtfach höhere Brombenzolkonzentration verursacht. Ob diese Kontamination im Leitungssystem erfolgt oder ob es sich um eine Momentaufnahme bedingt durch einen Durchschlageffekt verbrauchter Filterkartuschen handelt, lässt sich nicht hinreichend klären.

Die Trinkwässer der anderen vier Stationen im Stadtgebiet (St. 2, 22, 40 u. 44) weisen alle eine mittlere Belastung mit Industriechemikalien im Bereich zwischen 1 und 2 µg/L auf. Hinsichtlich der meisten Schadstoffe sind hier nur wenige örtlich bedingte individuelle Muster zu erkennen. Die wichtigste Besonderheit ist im Kontaminationsmuster von Station 22, 40 und 44 zu erkennen. Während das Trinkwasser aus der Textilfabrik im Stadtteil Korangi (St. 2) dem Kontaminationsmuster an den anderen Stationen entspricht, ist an den drei anderen Probenahmestationen ein inverses Verhältnis der beiden Hauptkontaminanten Brombenzol und 1,3-Dibrompropan zu erkennen. Nur an diesen drei Stationen ist die sonst, verglichen mit Brombenzol, immer geringere Belastung mit 1,3-Dibrompropan um das vierfache höher. Das weist auf eine lokal bedingte, besonders hohe Belastung, durch Abwässer der Textil- bzw. Wollindustrie hin.

Im Hinblick auf die Pestizidbelastung des untersuchten Trinkwassers ist die gleiche Feststellung wie im Fall der Oberflächengewässer und Abwässer zu treffen. Im Vergleich mit den anderen Schadstoffklassen ist die Kontamination mit Pestizidrückständen auch im Trinkwasser am geringsten (s. Abb. 54 u. Tab. 33). Auch die absoluten Konzentrationen sind in den Trinkwasserproben, wie im Fall der Oberflächengewässer außerhalb des Stadtgebiets und im Gegensatz zu den Proben aus Karachi, als eher gering einzustufen. Besonders auffällig, auch im internationalen Vergleich, ist die geringere Pestizidbelastung auch gegenüber derjenigen mit PPCP-Rückständen. Dieses Verhältnis ist in fast allen vergleichbaren Untersuchungen aus anderen Ländern umgekehrt. So ist auch hier noch einmal festzustellen, dass die Konzentration von Überwachungsmaßnahmen auf Pestizide völlig an der realen Kontaminationssituation vorbeizieht.

An zwei Probenahmestationen wurden keine Pestizidrückstände nachgewiesen. An fast allen anderen Stationen beschränken sich diese auf nur ein bis zwei verschiedene Pestizide in Gesamtkonzentrationen bis höchstens 10 ng/L. Nur zwei Probenahmestationen weisen eine signifikant höhere Pestizidbelastung auf. Das Trinkwasser aus dem Slum des Universitätsviertels (St. 40) ist mit 60 ng/L Gesamtkonzentration am höchsten belastet. Etwa halb so hoch ist die Kontamination des Trinkwassers aus dem Ozeanographischen Institut im Stadtteil Clifton (St. 44). Interessanterweise handelt es sich hier um die beiden gegensätzlichsten Orte hinsichtlich der Einkommens- und Sozialstruktur des Einzugsgebiets. An beiden Stationen besteht der Hauptanteil der Gesamtbelastung aus Rückständen des Endosulfan-Transformationsprodukts Endosulfan-Lacton. Keines der nachgewiesenen Pestizide im Trinkwasser überschreitet den strengen EU-Grenzwert von 0,1 µg/L. Als primäre Gefährdung der Verbrauchergesundheit sind in Karachi besonders die Industriechemikalien zu betrachten.

Insgesamt konnten nur vier verschiedene Pestizide in den Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesen werden: 2,6-Dichlorphenylisocyanat, Endosulfan-Lacton, Permethrinsäure und Atrazin. Da es sich bei den letzten drei Pestiziden auch um die drei am häufigsten in den Oberflächengewässern außerhalb des Stadtgebiets nachgewiesenen handelt, lassen sich hier Rückschlüsse auf die Herkunft des Wassers aus dem Indus-System ziehen. 2,6-Dichlorphenylisocyanat ist das einzige Pestizid, welches nur im Stadtgebiet nachgewiesen wurde. Es kommt unter anderem an Station 17 vor. Dies scheint plausibel, da das hier geförderte Wasser aus unterirdischen Quellen stammt und somit keinen direkten Bezug zum Hub- oder Indus-Wasserversorgungssystem hat. Des Weiteren wurde 2,6-Dichlorphenylisocyanat im Trinkwasser aus dem Slum des Universitätsviertels (St. 40) nachgewiesen. Die Herkunft dieses Wassers ist unklar, doch der Eintrag dieses Pestizids scheint im Stadtgebiet zu erfolgen. An allen anderen Stationen kommen vereinzelt nur die anderen drei Pestizide vor. Besonders an den Stationen 2 und 44, deren Trinkwasser aus der städtischen Versorgung, also aus dem Indus-System stammt, entsprechen die Kontaminationsprofile näherungsweise denen des untersuchten Versorgungssystems zwischen dem Indus und Lake Haleji.

Die Belastung des Trinkwassers an den einzelnen Stationen mit DBPs ist bereits in Abschnitt 3.5.1. anhand Abbildung 51 erläutert. Zusammenfassend lässt sich hinsichtlich der Belastung mit dieser Schadstoffgruppe noch einmal feststellen, dass diese zwischen den verschiedenen Probenahmestationen stark variiert. Im Trinkwasser aus dem Slum des Universitätsviertels (St. 40) und aus dem Ozeanographischen Institut (St. 44) konnten keine DBPs nachgewiesen werden. Dies ist zumindest im letzteren Fall verwunderlich, da laut KWSB zur Wasseraufbereitung eine Chlorierung gehört, die hier scheinbar nicht erfolgt ist. Die beiden anderen aus dem Leitungsnetz des KWSB stammenden Proben an Station 2 und 22 weisen eine geringere Belastung auf. Bei den vier aus verschiedenen unterirdischen Quellen stammenden Trinkwässern der Stationen 3, 13, 14 und 17 variiert die DBP-Konzentration stark. Hieran lässt sich ablesen wie stark das Wasser in den Aufbereitungsstellen chloriert wurde.

An Station 14 zeigt sich der Nachteil einer höheren mikrobiologischen Sicherheit durch eine starke Chlorierung des Wassers in der extrem hohen Belastung mit DBPs. Auch im Aufbereitungssystem der Universität wird das Wasser chloriert, was sich gut an der relativ hohen Belastung des Trinkwassers im Reservoir (St. 17) ablesen lässt. Wie bereits in Abschnitt 3.5.1., diskutiert, nimmt diese Konzentration aber im Verlauf des Leitungssystems bis an die Entnahmestellen (St. 18 u. 19) stark ab. Das Trinkwasser des kleineren Awami Tanks wird offensichtlich vom Wasserhändler, der diesen Tank füllt, auch chloriert, wie die Werte in Tabelle 33 zeigen. Das Wasser aus der Befüllungsstation für die Tankwagen eines anderen Wasserhändlers aus dem Stadtteil Landhi wird hingegen nicht chloriert. In dieser Probe wurden so gut wie keine Rückstände von DBPs gefunden.

Besonders einzigartig im Vergleich zu Untersuchungen aus anderen Teilen der Welt sind die hohen Konzentrationen und die große Vielfalt an iodierten THMs in den untersuchten Trinkwasserproben. Da das Muster der entstehenden DBPs im Chlorierungsprozess vom Wasser und den enthaltenen Precursor-Halogeniden abhängt (s. Abs. 3.5.), belegt dieses Belastungsprofil eine hohe Iodid-Konzentration in den Rohwässern. Diese ist für die gegebenen geologischen und geographischen Bedingungen typisch. Zum einen ist dies ein in weiteren Maßnahmen zu berücksichtigendes Gefährdungspotential, da die iodierten THMs für weitaus gefährlicher hinsichtlich ihrer Toxizität gehalten werden als ihre chlorierten und bromierten Analoga (s. Abs. 3.5.1.). Zwar werden in anderen Teilen der Welt auch höhere Gesamt-DBP-Konzentrationen bis in den zweistelligen $\mu\text{g/L}$ -Bereich gemessen, jedoch ist zu beachten, dass es sich dabei um chlorierte und bromierte DBPs handelt. Diese Verbindungen können, wie in Abschnitt 3.5.1. erläutert, zum größten Teil methodenbedingt nicht mit erfasst werden.

Die Anwesenheit der iodierten Verbindungen sowie des Bromoforms weisen jedoch auf eine Anwesenheit weiterer halogener THMs und anderer leicht flüchtiger DBPs hin. Da in den in Abschnitt 3.5.1. zitierten Modellstudien der US-EPA die chlorierten und bromierten Verbindungen in um Größenordnungen höheren Konzentrationen als die iodierten Verbindungen gefunden wurden,

deutet das nachhaltig auf eine noch viel höhere Belastung des Trinkwassers von Karachi mit diesen DBPs hin. Ein weiterer Beleg für diese These ist der Fakt, dass nicht nur in Modellstudien sondern auch in allen Untersuchungen von Realproben die Konzentrationen der chlorierten DBPs, entsprechend den höheren Konzentrationen von Chlorid im Rohwasser, viel höher sind als die der bromierten DBPs. Da Iodid noch einmal wesentlich niedriger konzentriert ist als Bromid (s. Abs. 3.5.), weist dies auf eine sehr hohe Gesamtbelastung des Trinkwassers von Karachi mit DBP-Rückständen hin. Die erst kürzlich durchgeführte erste pakistanische Untersuchung der vier bekannten und weltweit regulierten THMs (CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl und CHBr_3) zeigte zwar eher moderate Belastungen, mit Chloroformkonzentrationen in Höhe von etwa 30 $\mu\text{g/L}$. Diese Studie ist jedoch nicht sehr umfangreich und beschreibt weder die genaue Herkunft noch die Behandlung des untersuchten Trinkwassers näher und kann daher nicht als repräsentativ betrachtet werden^[152].

4.1.4. Fazit

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Trinkwasserkreislaufs von Karachi sind alarmierend und zeigen die massive Kontamination der Umwelt durch toxische Chemikalien. Dieser Zustand ist typisch für Entwicklungsländer und bestätigt die These, dass es sich bei der globalen Wasserkrise mehr um ein Qualitäts- als um ein Quantitätsproblem handelt. Im Zuge der rapiden Industrialisierung und des Bevölkerungswachstums, insbesondere in den Ballungszentren, sieht sich Pakistan wie alle anderen Entwicklungsländer mit vielen Umweltverschmutzungsproblemen gleichzeitig konfrontiert. Im Gegensatz zu den Industrieländern, in denen diese Probleme über einen längeren Zeitraum hinweg sukzessive aufgetreten sind.

In der genaueren Betrachtung der Kontaminationssituation in Kapitel 3 und in den vorangegangenen Abschnitten wurden jedoch einige unerwartete Ergebnisse und Trends festgestellt. Vermutete Schadstoffe aus den altbekannten Gruppen wie etwa der POPs, Dioxine, PCBs etc. konnten nicht nachgewiesen werden. Dies widerlegt das Bild, dass in den Entwicklungsländern eine Verschmutzungssituation vorherrscht wie in den Industrieländern vor einigen Jahrzehnten in den Anfängen der Umweltanalytik. Zur Hauptlast der organisch-chemischen Kontamination der untersuchten Wasserproben tragen zum einen Industriechemikalien bei, die typisch für die jeweils angesiedelte Industrie sind. Besonders herausstechend ist dabei die Textil- und Lederindustrie, welches auch ihrem hohen Anteil an der Gesamtwirtschaftsleistung Pakistans entspricht. Gleichzeitig besteht eine hohe Belastung mit Schadstoffen, die repräsentativ für die moderne Industriegesellschaft stehen, wie etwa Bisphenol A und die Organophosphate. Überraschend ist der besonders hohe Anteil an Schadstoffen aus der Klasse der PPCP, die auch in den Industrieländern aktuell im Blickpunkt der Umweltanalytik stehen. Als ein Ergebnis dieser Arbeit bestätigt die vorgefundene

Kontaminationssituation das Bild der Koinzidenzen verschiedener Umweltproblematiken in den Entwicklungsländern.

Die Oberflächengewässer im Stadtgebiet von Karachi sind von massiver Kontamination geprägt. Sie entbehren fast jeglicher Art von Fauna und Flora und können nur noch als ökologisch tot beschrieben werden. Dies ist gut veranschaulicht in der sowohl im äußeren Anschein als auch in der qualitativen und quantitativen Kontaminationssituation gegebenen Gleichheit mit den Abwässerkanälen in der Stadt. Die nur marginal vorhandenen Abwasserbehandlungskapazitäten fallen hinsichtlich des Gewässerzustandes überhaupt nicht ins Gewicht. Besser ist der Zustand der Oberflächengewässer außerhalb des Stadtgebiets. Diese sind an einigen Stellen durch den Einfluss von Siedlungsgebieten im internationalen Vergleich zwar als hoch belastet zu betrachten, jedoch zeigt sich durch die moderate Belastung an entfernten Stellen ein noch funktionierendes Regenerationspotential der Gewässer. Dies belegt die Existenz funktionierender Ökosysteme und die damit verbundene Hoffnung der Wirksamkeit von Maßnahmen zur Emissionsreduzierung.

Dies ist ein wichtiges Ergebnis und ein essentieller Tatbestand für die weitere Existenz der Ballungszentren, die durch diese Gewässer mit ihrem wichtigsten Rohstoff Wasser versorgt werden. Entsprechende Maßnahmen dulden jedoch keinen Aufschub, da auch das entfernt von größeren Siedlungsgebieten gelegene Hub-System, bereits Belastungen im ökotoxikologisch relevanten Bereich aufweist. Auch der Zustand der innerstädtischen Quellen wie den unterirdischen Flussläufen und dem Grundwasser duldet keinen Aufschub einzuleitender Maßnahmen des Gewässerschutzes. Es konnte zwar an keiner dieser Proben ein akut humantoxisches Potential oder eine erhebliche Gesundheitsgefährdung durch die organisch-chemische Kontamination nachgewiesen werden. Die an einigen Stellen jedoch bedenklich hohen Schadstoffkonzentrationen, besonders durch die Industriechemikalien, geben Anlass zu großer Besorgnis hinsichtlich der möglichen Gefährdung der Verbrauchergesundheit.

Die gleiche Situation findet sich in den untersuchten Trinkwässern, die ohne weitere Maßnahmen in absehbarer Zeit den Status der Genießbarkeit verlieren werden. Anhand dieser Situation lässt sich gut die Notwendigkeit eines nachhaltigen Gesamtkonzepts der Trink- und Abwassertechnologie sowie des Gewässerschutzes erkennen. So ähneln die Kontaminationsprofile der Grund- und Trinkwässer vielerorts denen der sie umgebenden Oberflächengewässer und Abwässer. Dies belegt die bereits stattfindende Versickerung der belasteten Abwässer, die die Grundwasserneubildung erheblich negativ beeinflusst. Ein weiterer wichtiger Aspekt einer ganzheitlichen Betrachtung der Gefährdung des Trinkwassers lässt sich an der lokal extrem hohen Belastung mit DBPs erkennen. So wird aufgrund der akuten mikrobiellen Bedrohung der Bevölkerung durch die Kreuzkontamination des Trinkwassers mit Abwasser, bedingt durch die konzeptlose und marode Leitungsinfrastruktur, das Trinkwasser stark chloriert. Die Beseitigung dieses einen akuten Problems verursacht auf der anderen Seite ein chronisches Gefährdungspotential durch die

entstehenden DBPs. Dies wird verstärkt durch die geologischen Gegebenheiten in Karachi, wo durch den höheren Bromid- und Iodidgehalt besonders toxische DBPs entstehen.

Der wichtigste Aspekt zur Einleitung von Maßnahmen zur Emissionsbegrenzung ist die Kenntnis der Verursacher der Wasserverschmutzung. Auch hierzu liefert die vorliegende Arbeit wichtige Erkenntnisse, die einen Großteil der notwendigen Anhaltspunkte benennen können. Im Allgemeinen sind hier zwei Hauptquellen der Kontamination des Wasserkreislaufs zu benennen. Dabei handelt es sich zum einen um industrielle Abwässer und zum anderen um die massive unkoordinierte Entsorgung von Abfällen in den Straßen und Flussbetten. Anhand der genauen Betrachtung der Verschmutzungsprofile der einzelnen Probenahmestationen in den vorangegangenen Abschnitten und Kapiteln lassen sich auch viele lokale Verursacher erkennen. Direkt zu benennen als Verursacher des Hauptanteils der Wasserverschmutzung im Stadtgebiet sind vor allem die Textil- und Lederindustrie sowie die Hersteller von Pharmazeutika. Viele andere Industriezweige tragen teilweise nicht weniger erheblich zur Gesamtbelastung bei, sind jedoch aufgrund der nicht so spezifisch zuordenbaren Schadstoffe nicht so eindeutig zu benennen. Aber auch kuriose Verursacher können, aufgrund der erheblichen Schadstoffkonzentrationen von als Markersubstanzen bekannten Verbindungen hier zugeordnet werden. Dabei handelt es sich im Bereich des Korangi drain um Produktionsstätten des illegalen Drogenhandels in dem Karachi als wichtige Drehscheibe, besonders in der Heroinproduktion, eine große Rolle spielt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Notwendigkeit von Non-Target-Screenings zur Erstellung eines Überblicks über die vorliegende Kontaminationssituation anhand der gewonnenen Datenlage. Ein wichtiges Ergebnis ist die notwendige Neuausrichtung der Zielsetzung vorhandener Monitoringprogramme in Pakistan, in denen nur allgemeine Parameter sowie einige Pestizide und POPs unregelmäßig überwacht werden. Die umfangreiche Charakterisierung des Schadstoffprofils an den verschiedenen untersuchten Orten und Wasserarten zeigt, dass primärer Monitoringbedarf für PPCP und Industriechemikalien in den Oberflächengewässern und Abwässern und für DBPs in den Trinkwässern besteht.

Die unter der Annahme der Tatsache, dass in Pakistan die Kontaminationssituation vergangener Jahrzehnte der Industrieländer vorliegt, entwickelten Ausrichtungen der Monitoringprogramme auf Pestizide, POPs, Dioxine oder PCBs, haben sich aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit als eindeutig falsch erwiesen. Die Ergebnisse der existenten Monitoringstudien führen zu einer gefährlichen Unterschätzung des tatsächlichen Zustandes und des daraus resultierenden toxischen Gefährdungspotential der Trinkwässer, ihrer Ressourcen sowie der Abwässer. Auch wird anhand der Ergebnisse dieser Arbeit deutlich, dass die alleinige Konzentration auf mikrobielle Verunreinigungen langfristig nicht Ziel führend hinsichtlich einer Sicherstellung der Versorgung der Bevölkerung mit unbedenklichem Trinkwasser ist. Zwar ist die hiervon ausgehende Gefahr mit mehreren tausend Toten jährlich eine akute Bedrohung, der begegnet werden muss, doch verbleibt nach einer eventuellen Beseitigung der mikrobiellen Verunreinigungen keinesfalls sauberes und

unbedenkliches Trinkwasser. Dabei sind nicht nur eventuelle Langzeitfolgen chronischer Effekte durch kleine Konzentrationen zu bedenken, sondern die Ergebnisse zeigen eindeutig auch akut-toxische Potentiale der untersuchten Wasserproben.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung die unmittelbar bevorstehende massive Kontamination der Trinkwässer und ihrer Ressourcen durch Versickerung und Kreuzkontamination durch die unregulierte Abwasser- und Abfallentsorgung, welche an einigen Orten schon nachgewiesen werden konnte. Dies verdeutlicht noch einmal die dringende Notwendigkeit eines ganzheitlichen Konzepts zum Wasserschutz. In den vorangegangenen Abschnitten wurden bestimmte Kontaminanten herausgehoben, wie z.B. Brombenzol, 1,3-Dibrompropan, Organophosphate und NSAIDs, die an vielen Stationen in so erheblichen Konzentrationen vorlagen, dass nicht nur die NOEC-Level, sondern auch akute EC_{50}/LC_{50} -Werte überschritten wurden bis hin zur nicht mehr vernachlässigbaren humantoxischen Relevanz.

In einer Gesamtbetrachtung lautet das Fazit jedoch, dass aufgrund der Vielzahl der in hohen Konzentrationen vorliegenden Schadstoffe die größte Gefahr durch die Gesamtoxizität gegeben ist. Die alleinige Einschränkung der Emission einzelner Einleiter bzw. Schadstoffgruppen kann aufgrund der katastrophalen Gesamtlage nicht mehr zu zufriedenstellenden Lösungen führen. Auch die punktuelle Bekämpfung einzelner Gefährdungen, seien es mikrobielle Verunreinigungen oder solche durch organisch-chemische Kontamination oder Schwermetalle, können keine Sicherstellung der Verbrauchergesundheit mehr erwirken. Vielmehr ist die Bedrohung der Lebensfähigkeit des Ballungszentrums durch die Kontamination des Wassers und seiner Ressourcen so akut, dass nur noch eine grundlegende Reform der vorhandenen Infrastruktur mittels eines großen Kraftakts der verantwortlichen Institutionen und Entscheidungsträger eine Lösung bieten kann.

Als Ergebnis dieser Arbeit werden folgende Maßnahmen zur Sicherstellung der Wasserversorgung und dem damit verbundenen Schutz der Ressourcen dringend notwendig:

- Eine Regulierung und massive Einschränkung der Einleitung unbehandelter Industrie- und Gewerbeabwässer.
- Die flächendeckende Einführung einer Behandlung von Haushalts- und Industrieabwässern in Form von Klärwerken.
- Die Einführung einer umfassenden Struktur zur Abholung von Abfällen aller Art und deren nachhaltige Entsorgung in Form von modernen Müllverbrennungsanlagen, zumindest aber eine Emissionsgeschützte zentralisierte Deponierung.
- Eine ganzheitliche Instandsetzung der bestehenden Leitungssysteme sowie eine Erweiterung der Infrastruktur unter einem ganzheitlichen Ansatz zur Vermeidung von Kreuzkontamination.

All dies setzt die viel schwierigere Problematik der Bewusstseinsveränderung gegenüber den resultierenden Gefahren aus dem Zustand des Wasserkreislaufs voraus. Wie in den Abschnitten 1.1. und 3.1. bereits beschrieben, existieren in Pakistan Environmental Impact Assessments,

Environmental Quality Standards, Vorschriften bezüglich der Abwasserbehandlung industrieller Einleiter, zuständige Behörden mit eindeutigem Auftrag sowie Planungsansätze zur Einführung einer flächendeckenden Abwasserbehandlung durch Klärwerke. Das Problem ist das Fehlen des Bewusstseins einer Notwendigkeit zur Durchsetzung dieser Maßnahmen, eine fehlende zentralisierte administrative Struktur, die ausreichende finanzielle und personelle Ausstattung der zuständigen Stellen sowie wirksame Sanktionen bei Verstößen.

Auch hinsichtlich der detaillierten Struktur folgender Überwachungs- und Monitoringprogramme auf umweltanalytischer Seite liefert diese Arbeit konkrete Handlungsempfehlungen für die Zukunft. Die Ergebnisse dieser Untersuchung empfehlen eine erweiterte Non-Target-Untersuchung der hier nicht erfassten Gebiete und Gewässer. Diese würden, wie dies bereits in den in dieser Arbeit untersuchten Proben geschehen ist, die derzeitige Situation detailliert darlegen. Aus der so erfassten Kontaminationssituation, also der Art und Menge der vorkommenden Schadstoffe, lassen sich sowohl die Verursacher feststellen, um die oben genannten Maßnahmen weiter zu konkretisieren, als auch der Aufbau kontrollierender Target-Monitoringprogramme verwirklichen.

4.2. Methodische Aspekte der Effekt-gerichteten Analytik

Einführend sei hier noch einmal auf die Diskussion zu den verschiedenen Zielsetzungen und Anwendungen der Effekt-gerichteten Analytik in Abschnitt 1.2.3. verwiesen. Die dort herausgearbeiteten Vorteile des kombinierten Ansatzes der EDA wurden in dieser Arbeit auf die spezifische Problemstellung angepasst. Um eine Auswertung eines so umfangreichen Non-Target-Screening Projektes wie der ersten Untersuchung eines Trinkwasserkreislaufs einer Megastadt in der sich entwickelnden Welt zu realisieren, muss ein den Ansprüchen entsprechendes Konzept geschaffen werden, welches die Erfüllung dieser Aufgabe gewährleisten kann. Ein herkömmliches Non-Target-Screening ist aufgrund der Menge an Proben und Schadstoffen aus vielen Gründen zum Scheitern verurteilt. In massiv kontaminierten Wasserproben, wie in dieser Arbeit, kann eine einzelne chromatographische Untersuchung aufgrund der Vielzahl an Substanzen keine genügende Trennung erzielen. Die resultierenden Koelutionen verhindern die eindeutige Auftrennung der Analyten und damit ihre eindeutige Identifizierung.

Dieses Problem wird durch die Fraktionierung der Proben gelöst, einem der wichtigen Bestandteile eines EDA-Ansatzes. Diese notwendige Reduzierung der Komplexität der Einzelproben schafft jedoch das nächste bedeutende Problem, die hohe Anzahl resultierender Fraktionen. Während das erste Problem zwar ohne integrativen Ansatz, also der Einbeziehung ökotoxikologischer Untersuchungsmethoden, zu lösen ist, schafft sich der rein chemisch-analytische Ansatz ein weiteres Problem. Dieses ist der hohe Arbeitsaufwand der großen Anzahl an chromatographisch zu

untersuchenden Einzelfractionen. Hier kommt der immense Vorteil der EDA zum Tragen. Durch das Screening aller resultierenden Fraktionen mit einem schnell durchführbaren Biotest kann eine Vorauswahl durch Priorisierung besonders relevanter Fraktionen getroffen werden, ohne die Durchführung einer einzigen zeitaufwendigen chromatographischen Analyse. Dies ist ein erheblicher Zeit und Aufwand ersparender Vorteil gegenüber den herkömmlichen rein chemisch-analytischen Non-Target-Screenings. Die Herausarbeitung dieses Vorteils der EDA und der Beweis an einer so umfangreichen Non-Target-Untersuchung wie der vorliegenden, ist der Hauptaspekt des methodischen Teils dieser Arbeit.

4.2.1. Reduzierung der Komplexizität

Der erste genannte Vorteil der Reduzierung der Komplexizität der hoch belasteten Proben ist in Abbildung 55 veranschaulicht. Hier ist ein repräsentatives Beispiel für die in den untersuchten Fraktionen erzielte Reduzierung der Komplexizität gegenüber dem Festphaseneluat der Probe dargestellt. Die gezeigten Chromatogramme können aufgrund der Unterschiedlichkeit der Proben nur stellvertretend sein und sollen die während der Auswertung aller untersuchten Fraktionen gemachten Erfahrungen illustrieren.

In vielen Fraktionen der besonders hoch belasteten Abwasserproben ließe sich dieser Effekt nicht in der bloßen Abbildung eines Totalionstromchromatogrammes zeigen. Jedoch wurde auch in diesen Proben und ihren resultierenden Fraktionen der in Abbildung 55 dargestellte Effekt, wie bei allen anderen Proben, erzielt. Aufgrund der Verringerung der Komplexizität gab es nur wenige Koelutionen und die Auftrennung der Einzelpeaks und ihre damit verbundene Identifizierung konnte so gewährleistet werden.

Die in den Proben vorkommenden, relevanten Schadstoffe konnten mit Hilfe des gewählten Verfahrens erfasst werden, wie die Ergebnisse in Kapitel 3 und 5 zeigen. Dies lässt sich anhand der Konzentrationen der in Kapitel 3 vorgestellten Kontaminanten besonders gut dahingehend belegen, dass hier sowohl im niedrigen Bereich um 1 ng/L bis in den zweistelligen µg/L-Bereich Schadstoffe in derselben Probe nachgewiesen werden konnten. Vor allem diese Selektivität gegenüber den unterschiedlichsten Analyten über so einen großen Konzentrationsbereich veranschaulicht die durch die Fraktionierung verbesserte Trennleistung und Sensitivität.

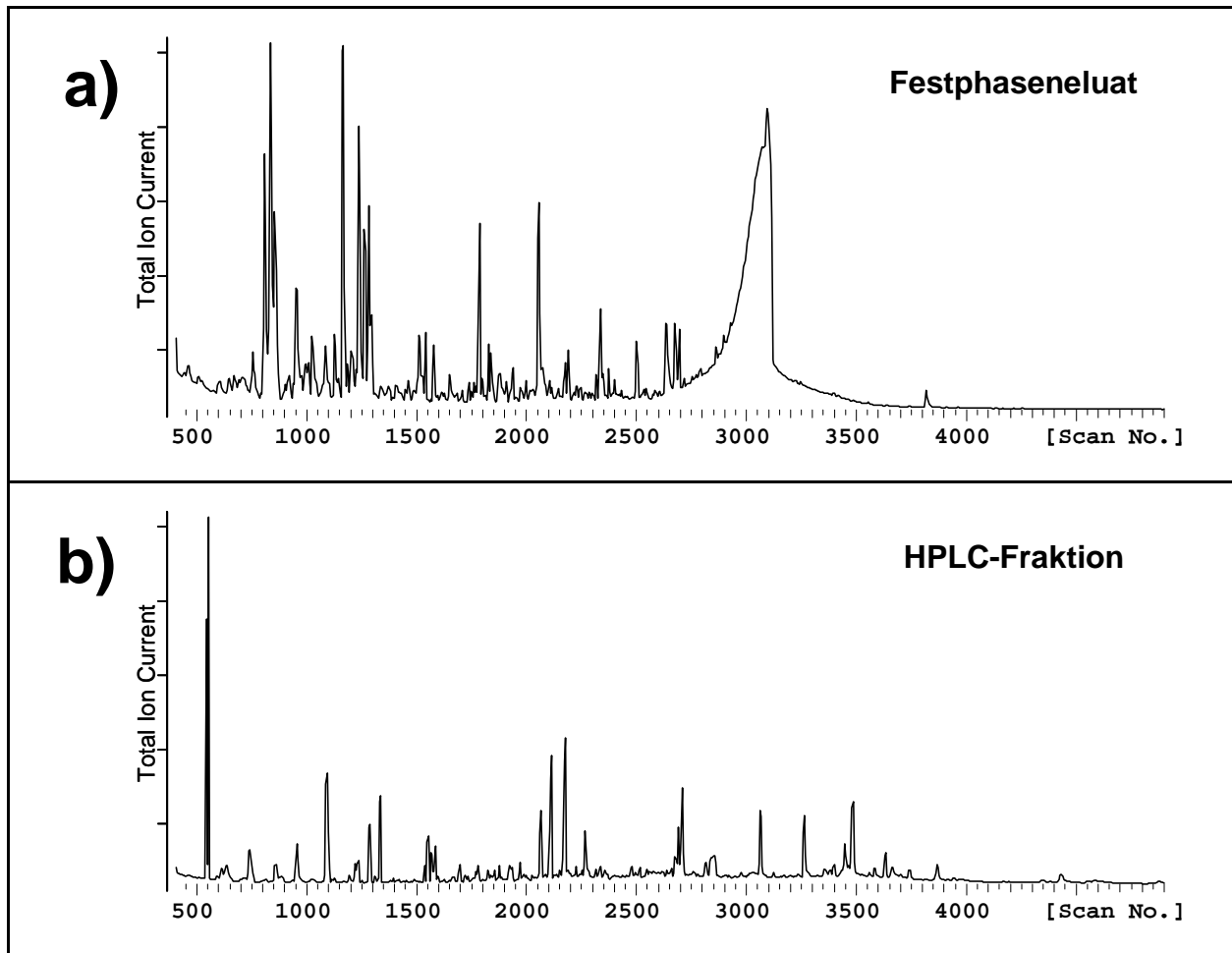


Abb. 55: Darstellung eines repräsentativen Totalionenstromchromatogramms eines Festphaseneluats (a); Darstellung eines repräsentativen Totalionenstromchromatogramms einer HPLC-Fraktion (b)

4.2.2. Priorisierung der Einzelfraktionen

Aus den in dieser Arbeit untersuchten 32 Wasserproben resultierten 768 Einzelfraktionen. Allein diese Zahl veranschaulicht die Notwendigkeit einer Priorisierung, da der Aufwand eines Non-Target-Screenings aller dieser Fraktionen nicht zu gewährleisten ist. Wie bereits in Abschnitt 2.8.6. erläutert, hat der verwendete Leuchtbakterientest einen Fehlerbereich von $\pm 3\%$ Hemmung und eine Signifikanzgrenze von 10% Hemmung. Aufgrund der hohen Toxizität in vielen Fraktionen wurde im Vergleich aller 768 mit dem Leuchtbakterientest untersuchten Fraktionen eine Prioritätsgrenze von 20% gewählt. Die Entscheidung, ob eine Fraktion mit in das Non-Target-Screening einbezogen wurde, war jedoch nicht allein abhängig vom Absolut-Wert des Leuchtbakterientests. Es wurde im Einzelfall auch die Relation der Ergebnisse der verschiedenen Fraktionen in einer Probe zueinander oder zu Fraktionen aus vergleichbaren Proben mit in die Betrachtung einbezogen.

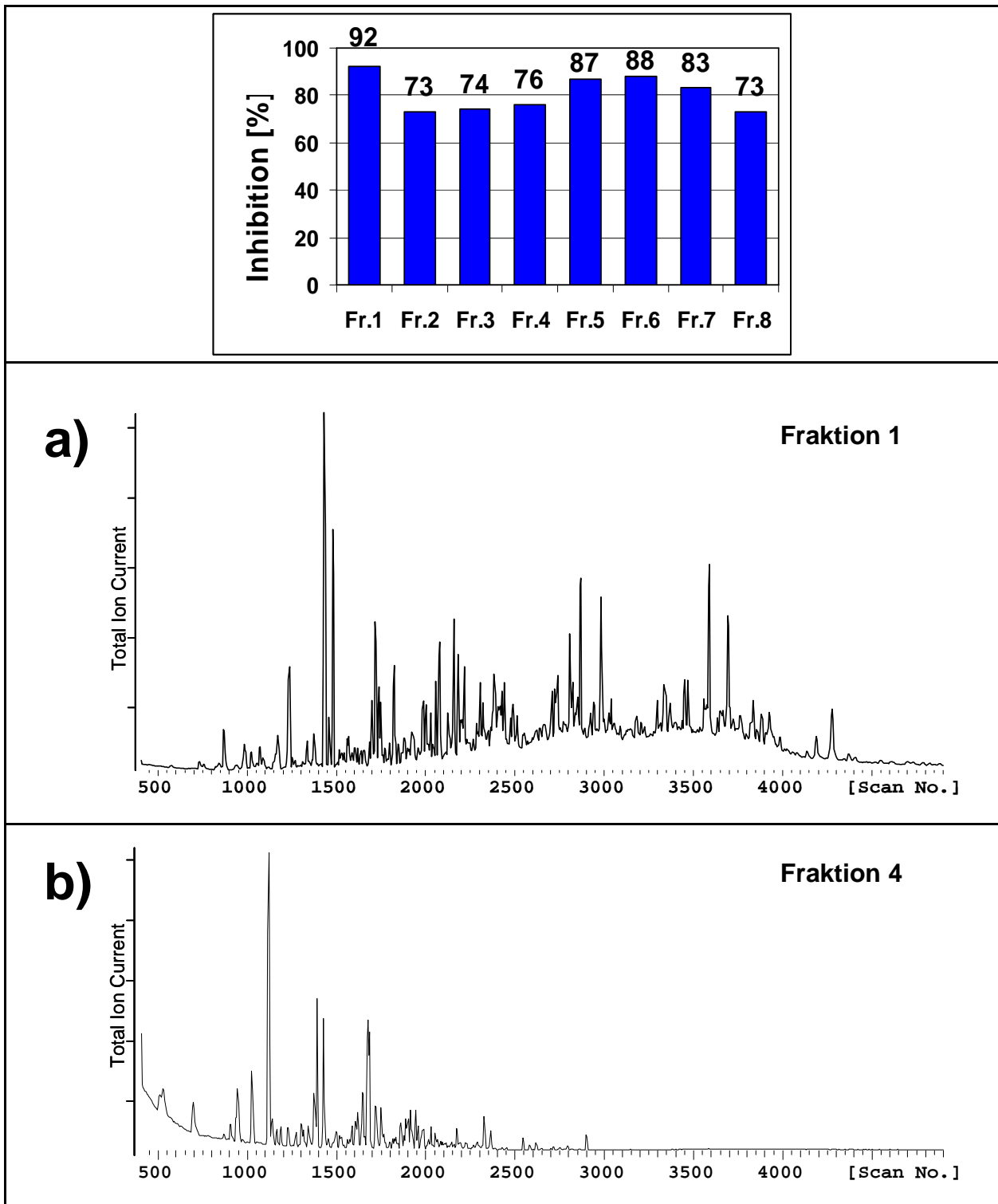


Abb. 56: Darstellung der Toxizitätsergebnisse von Probe 21 (oben) sowie der Totalionenstromchromatogramme der Fraktionen 1 (a) und 4 (b)

So existieren etwa Proben, bei denen nur ein oder zwei Fraktionen Ergebnisse um die Priorisierungsgrenze aufweisen, hiervon wurden einige mit einbezogen. Des Weiteren kam es in besonders hoch belasteten Proben vor, dass ein Effekt von 20 % Hemmung der mit Abstand niedrigste Wert einer einzelnen Fraktion war, so dass diese nicht mit einbezogen wurde. Auf den Vergleich zu Fraktionen in ähnlichen Proben wird an späterer Stelle in diesem Abschnitt anhand eines Beispiels

eingegangen. Zur Überprüfung der Korrelation der beiden Untersuchungsmethoden wurden exemplarisch auch Fraktionen mit Effekten weit unterhalb der gewählten Priorisierungsgrenze untersucht.

Der eigentliche Nachweis über die gute Anwendbarkeit und die Funktionsfähigkeit des Leuchtbakterientests als Mittel zur Priorisierung bei der Auswahl der zu untersuchenden Fraktionen ergibt sich aus den Ergebnissen in Kapitel 3 und 5. Dort wurde gezeigt, dass eine Vielzahl unterschiedlichster Schadstoffe in den ausgewählten Fraktionen identifiziert werden konnten. Dabei handelt es sich um Substanzen, die aufgrund verschiedener Kriterien als relevant erachtet wurden (s. Einleitung zu Kap. 3). Die wichtigsten Relevanzkriterien sind dabei zum einen die Konzentrationen der betreffenden Schadstoffe und die Frequenz ihres Auftretens im Trinkwasserkreislauf von Karachi.

Zum anderen spielte die ökotoxikologische Relevanz sowie die Bedeutung des Schadstoffs im aktuellen umweltanalytischen Kontext eine Rolle. Anhand der folgenden Abbildungen wurde versucht, die Funktionsfähigkeit der Priorisierung mit dem Leuchtbakterientest zu veranschaulichen. Dazu wurden drei verschiedene Arten von Proben ausgewählt, um einige wichtige Punkte in der Gegenüberstellung von ökotoxikologischen und chemisch-analytischen Ergebnissen aufzuzeigen.

In Abbildung 56 sind die Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die RP-HPLC-Fraktionen des Methanoleluats von Probe 21 und beispielhaft die Totalionenstromchromatogramme der Fraktionen 1 und 4 dargestellt (Abb. 56 a u. b). Diese Probe entstammt dem massiv belasteten Korangi drain, einem offenen Abwasserkanal. Die massive Belastung lässt sich gut an den in allen Fraktionen erzielten hohen Effekten erkennen. Vor dem Hintergrund, dass der Leuchtbakterientest ein sehr sensibler aber unselektiver Biotest ist, der vor allem auf die Basislinientoxizität anspricht, zeigt sich hier eine sehr gute Korrelation der beiden Untersuchungsmethoden. Dies liegt darin begründet, dass die Basislinientoxizität, welche allen Substanzen innewohnt, sich konzentrationsadditiv verhält, und somit dem Test auch eine Aussage über die Quantität der Belastung ermöglicht.

Aus den beiden repräsentativen Chromatogrammen der Fraktionen 1 und 4 wird die hohe Belastung mit einer großen Anzahl an Kontaminanten gut ersichtlich. Bei dieser beispielhaft für die Abwasserproben aus Karachi ausgewählten Probe wird deutlich, dass allen Fraktionen eine hohe Priorität zugemessen werden kann. Dies bestätigt sich in der in Kapitel 3 ausführlich dargestellten Kontaminationssituation an der betreffenden Probenahmestelle. Hier konnten in allen Fraktionen hohe Konzentrationen bzw. eine große Anzahl verschiedener relevanter Umweltschadstoffe nachgewiesen werden. Auch die Gegenüberstellung in Tabelle 34 zeigt, dass die verwendete Priorisierung der Fraktionen mit Hilfe des Leuchtbakterientests sehr gut funktioniert. Den Ergebnissen des Leuchtbakterientests für die einzelnen Fraktionen des Methanol- und des *n*-Hexan-Eluats sind hier beispielhaft Konzentrationen einzelner Kontaminanten zugeordnet.

Hierfür wurden einige in besonders hohen Konzentrationen nachgewiesene Verbindungen ausgewählt. Diese stellen kein vollständiges Abbild der in den jeweiligen Fraktionen detektierten Schadstoffe dar, sondern sollen einen weiteres wichtiges Ergebnis des verwendeten Effekt-gerichteten

Ansatzes zeigen. Die Darstellung in Abbildung 56 belegt die Fähigkeit des Leuchtbakterientests eine Aussage über die Quantität der Belastung zu treffen, indem durch die Detektion der Basislinientoxizität ein Abbild der Mischungstoxizität aller enthaltenen organischen Schadstoffe erfasst wird. Die in Tabelle 34 gezeigten Korrelationen zwischen den Biotestergebnissen und den Ergebnissen der chemischen Analytik sollen hingegen veranschaulichen, dass in den Fraktionen in denen sehr hohe Konzentrationen besonders relevanter Schadstoffe vorkommen, ebenfalls ein eindeutiges Signal des Biotests erfolgt.

Tabelle 34: Gegenüberstellung der Toxizitätsergebnisse der Fraktionen des Methanol- und des *n*-Hexaneluats von Probe 21 und einiger in besonders hohen Konzentrationen nachgewiesener Schadstoffe

Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fraktionen des Methanoleluats von Probe 21.		Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fraktionen des <i>n</i> -Hexaneluats von Probe 21.	
Substanz	[ng/L]	Substanz	[ng/L]
<i>Fraktion 1</i>		<i>Fraktion 1</i>	
Ibuprofen	5900	Brombenzol	1000
Diclofenac	1400	Chlorbenzole	180
Naproxen	700	<i>Fraktion 2</i>	
Methaqualon	900	1,3-Halopropane	6000
Koffein	2500	<i>Fraktion 6</i>	
Bisphenol A	6000	Haloaniline	600
Chlormethylphenole	11000		
<i>Fraktion 3</i>			
Nikotin	1100		
<i>Fraktion 4</i>			
Mefenaminsäure	1400		
<i>Fraktion 5</i>			
1-Aminoanthrachinon	1600		
Organophosphate	2000		
<i>Fraktion 6</i>			
Organophosphate	4500		

Es soll hierbei nicht versucht werden eine klassische Kausalbeziehung zwischen den aufgeführten Kontaminanten und den Ergebnissen des Leuchtbakterientests zu postulieren. Vielmehr existieren Fraktionen, die durch eine große Anzahl verschiedener Schadstoffe in kleinen bis mittleren Konzentrationen einen hohen Effekt im Biotest auslösen und Fraktionen, deren Toxizitätsergebnis

durch eine kleinere Anzahl von Schadstoffen in sehr hohen Konzentrationen verursacht wird. Gemeinsam sollen die hier gezeigten Ergebnisse belegen, dass alle relevanten Fraktionen ein signifikantes Signal im verwendeten Leuchtbakterientest erzeugen und bei einer Priorisierung dieser Fraktionen mit Hilfe des Biotests keine wichtigen Informationen übersehen werden.

Ein weiterer Vorteil eines unselektiven, die Basislinientoxizität erfassenden Biotests wie er in dieser Arbeit verwendet wurde, zeigen auch die unterschiedlichen Arten von Umweltschadstoffen, die einen Effekt auslösen. In den Fraktionen des Methanoleluats kommen viele Carbonsäuren (z.B. Ibuprofen, Diclofenac und Mefenaminsäure), Phenole (Chlormethylphenole und Bisphenol A) aber auch Anthrachinon-Farbstoffe (1-Aminoanthrachinon) und verschiedene Organophosphatverbindungen vor. In den Fraktionen des *n*-Hexaneluats hingegen dominieren eher unpolare Verbindungen wie die halogenierten Benzole und Propane (s. Tab. 34).

Alle diese exemplarisch ausgewählten Kontaminanten besitzen eine hohe Relevanz, da sie ubiquitär und in sehr hohen Konzentrationen in den untersuchten Proben vorkommen, wie die Ergebnisse in Kapitel 3 zeigen. Weitere Belege für die Fähigkeit des Leuchtbakterientest diese besonders signifikanten Kontaminanten zu erfassen sind in einigen ähnlichen Tabellen für andere Proben im Anhang gezeigt. Mit einem zu selektivem Biotest hätte leicht einer der sehr verschiedenen Schadstoffe übersehen werden können, womit das Gesamtbild der Kontaminationssituation im Trinkwassersystem von Karachi verfälscht worden wäre.

In Abbildung 57 zeigt sich hingegen ein etwas anderes Bild. Hier sind die ökotoxikologischen Ergebnisse der RP-HPLC-Fraktionen des Methanoleluats der Probe 16, drei beispielhaft ausgewählten Totalionenstromchromatogrammen der Einzelfraktionen 1, 3 und 6 gegenübergestellt. Diese aus der Hafenalagune von Karachi stammende Probe ist repräsentativ für eine, in Relation zu den anderen untersuchten Proben, mittel belastete Probenahmestation.

In diesem Fall ist eine Priorisierung der einzelnen Fraktionen untereinander am besten möglich. So existieren hier Fraktionen mit hohen, mittleren und ohne Effekte in der ökotoxikologischen Untersuchung. Die unter den Ergebnissen des Leuchtbakterientests dargestellten Totalionenstromchromatogramme der drei Einzelfraktionen zeigen ebenfalls eine sehr gute Korrelation zwischen der ökotoxikologischen und der chemisch-analytischen Methode. Fraktion 1 zeigt einen hohen Effekt im Leuchtbakterientest, der sich in der durch das Chromatogramm veranschaulichten hohen Belastung mit Schadstoffen widerspiegelt (Abb. 57 a). Dies wird auch durch die, in Kapitel 3 beschriebenen, nachgewiesenen Schadstoffe in Probe 16 belegt.

In Tabelle 35 sind exemplarisch einige dieser Kontaminanten unter den Toxizitätstestergebnissen der Fraktionen des Methanoleluats dieser Probe aufgeführt. Nur in Fraktion 1 sind signifikant hohe Konzentrationen bestimmter Schadstoffe nachzuweisen. Dabei handelt es sich um Vertreter aus der Klasse der PPCP, welche aufgrund ihrer Polarität in Fraktion 1 eluieren. Die gefundenen Mengen sind für ein Oberflächengewässer wie der Hafenalagune sehr hoch und stellen ein wichtiges Merkmal der Expositionscharakteristik in dieser Probe dar. Auch hier kann wie bereits bei

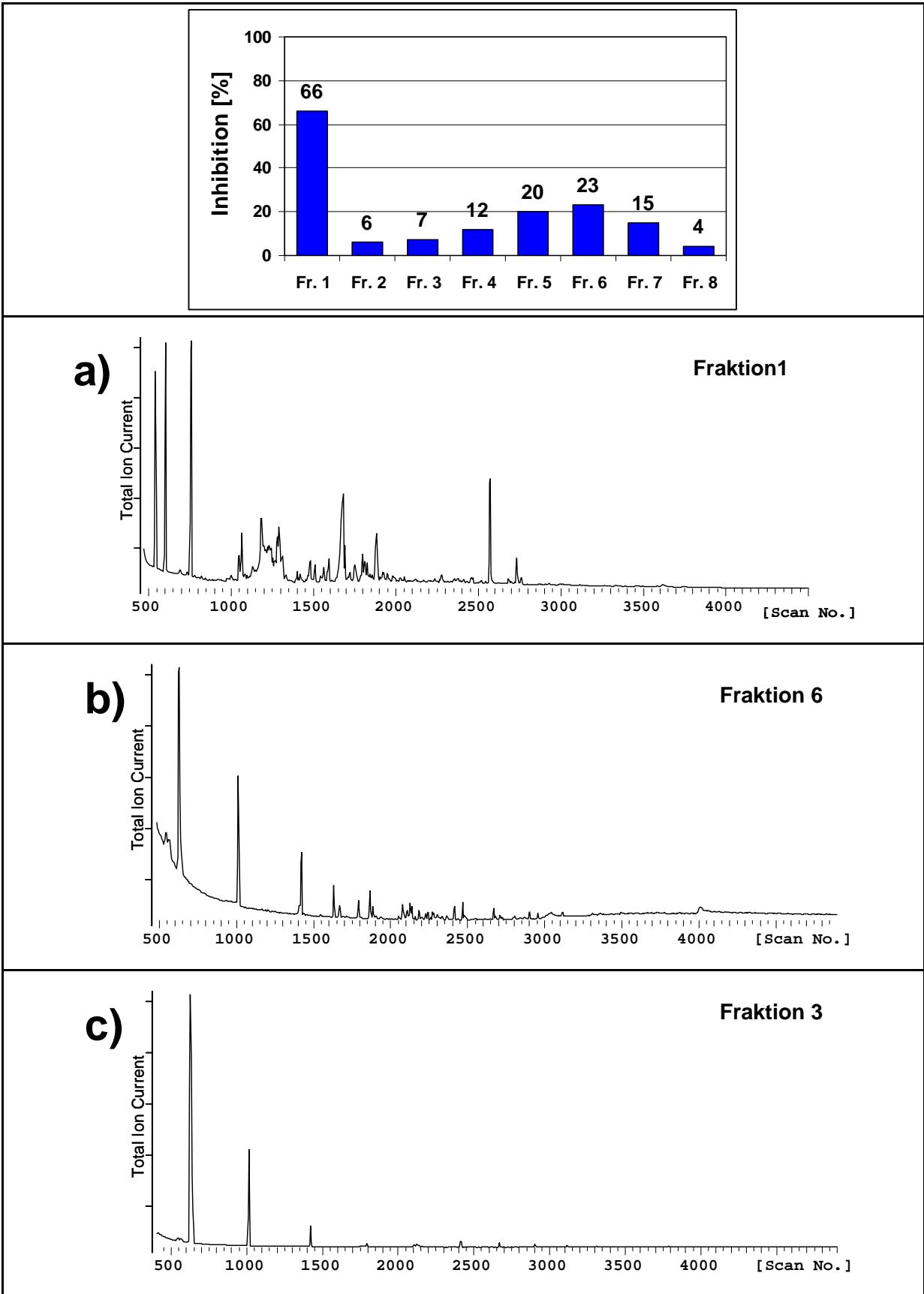


Abb. 57: Darstellung der Toxizitätsergebnisse von Probe 16 (oben) sowie der Totalionenstromchromatogramme der Fraktionen 1 (a), 6 (b) und 3 (c)

der zuvor beschriebenen Abwasserprobe gezeigt werden, dass besonders relevante Einzelkontaminanten mit dem verwendeten Biotest erfasst werden.

Das darunter abgebildete Chromatogramm der Fraktion 6 entspricht ebenfalls den Ergebnissen des Leuchtbakterientests und zeigt eine mittlere Belastung, welche in etwa mit typischen europäischen Oberflächengewässern vergleichbar ist (Abb. 57 b). Dementsprechend wurden in dieser Fraktion einige mittelpolare Schadstoffe, vor allem aus der Klasse der Industriechemikalien, nachgewiesen. Auch deren Konzentrationen sowie ihre Anzahl entsprachen den Ergebnissen des Leuchtbakterientests. Die Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden lagen in etwa gleichauf mit Ergebnissen von Oberflächengewässern aus den Industrieländern.

Tabelle 35: Gegenüberstellung der Toxizitätsergebnisse der Fraktionen des Methanoleluats von Probe 16 und 40 und einiger in besonders hohen Konzentrationen nachgewiesener Schadstoffe

Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fraktionen des Methanoleluats von Probe 16.		Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fraktionen des Methanoleluats von Probe 40.	
Substanz	[ng/L]	Substanz	[ng/L]
<i>Fraktion 1</i>		<i>Fraktion 1</i>	
Ibuprofen	300	Koffein	90
Koffein	140	<i>Fraktion 3</i>	
Diclofenac	130	Nikotin	290
Naproxen	150	<i>Fraktion 6</i>	
		Organophosphate	100

Dieses Ergebnis veranschaulicht noch einmal die Fähigkeit des Leuchtbakterientests die Mischungstoxizität der Summe aller enthaltenen Schadstoffe zu erfassen. Im Gegensatz zu Fraktion 1 sind für Fraktion 6 keine besonders signifikanten Einzelkontaminanten in Tabelle 35 aufgeführt, da hier wie bereits erwähnt eine Anzahl von Schadstoffen in kleinen bis moderaten Konzentrationen vorkommt. Diese erzeugen einen kleineren, aber ebenfalls oberhalb der Priorisierungsgrenze von 20 % liegenden Effekt im Biotest. Zusammengenommen veranschaulichen auch diese Ergebnisse, dass der Leuchtbakterientest keine relevanten Informationen bezüglich der Kontaminationssituation übersieht.

Das in Abbildung 57 c) abgebildete Chromatogramm gehört zu Fraktion 3, die keine signifikanten Effekte im Biotest aufwies. Auch im Chromatogramm sind keine nennenswerten Mengen organischer Schadstoffe zu erkennen. Die drei sichtbaren Peaks gehören zur bekannten

Hintergrundbelastung (Geräteblindwerte; s. Abs. 2.8.5.) und kommen nur in Abwesenheit anderer Peaks so deutlich zum Tragen. Auch in dieser Fraktion korrelieren die Ergebnisse der beiden Untersuchungsmethoden sehr gut und zeigen die Eignung des verwendeten Leuchtbakterientests relevante Schadstoffmengen anzuzeigen.

In Abbildung 58 sind exemplarisch die Ergebnisse der ökotoxikologischen und chemisch-analytischen Untersuchungen einer Trinkwasserprobe dargestellt. Die gewählte Probe von Station 19 stammt aus dem Laborgebäude der Universität von Karachi. Hier konnte im Leuchtbakterientest in keiner der RP-HPLC-Fractionen des Methanoleluats ein signifikanter Effekt festgestellt werden. Auch dieses Ergebnis korreliert gut mit den chemisch-analytischen Untersuchungen in der keine signifikante Belastung sowohl hinsichtlich der Konzentrationen als auch der Anzahl organisch-chemischer Schadstoffe festgestellt wurden. Dieses Ergebnis wird durch die beiden repräsentativ ausgewählten Totalionenstromchromatogramme veranschaulicht, die darunter dargestellt sind (Abb. 58 a u. b).

In denen in Kapitel 3 beschriebenen Ergebnissen der Auswertung von Probe 19 konnten nur vereinzelt Verunreinigungen in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Hier zeigt sich ebenfalls die gute Verwendbarkeit des Leuchtbakterientests zur Priorisierung. Es muss jedoch beachtet werden, dass ein Ergebnis unterhalb der Signifikanzgrenze des Biotests nicht mit einer völligen Abwesenheit von Kontaminanten einhergeht. Lediglich die Abwesenheit einer toxikologisch wirksamen Gesamtbelastung lässt sich aus diesem Ergebnis ablesen und zur Priorisierung heranziehen. Dies entspricht aber dem Vorgang der Priorisierung, bei dem die Relevanz der Einzelfractionen im Vergleich zueinander betrachtet wird.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Idee, einen Effekt-gerichteten Ansatz zu wählen, bei dem die ökotoxikologischen Ergebnisse zur Priorisierung der Fraktionen dienen, welche einem Non-Target-Screening unterzogen werden, sehr zufriedenstellend funktioniert. Damit lässt sich noch einmal gut die in Abschnitt 1.2.3. herausgestellte These untermauern, dass nicht nur die Kausalbeziehung zwischen einem Effekt und einem Schadstoff ein sinnvolles Ergebnis eines Effekt-gerichteten Ansatzes sein kann. Ohne die mit Hilfe des Leuchtbakterientests getroffene Vorauswahl der mittels GC-MS zu untersuchenden Fraktionen wäre der Aufwand des Non-Target-Screenings im Rahmen dieser Arbeit nicht zu vertreten gewesen und auch in der angedachten Verwendung der entwickelten Methodik zu aufwendig. Es wurden mit Hilfe des entwickelten EDA-Ansatzes eine große Anzahl der verschiedensten Schadstoffgruppen und Stoffklassen identifiziert. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um eine große Anzahl von Schadstoffen in kleineren bis mittleren Konzentrationen handelt oder ob die Belastung durch wenige in besonders hohen Konzentrationen vorkommende Verbindungen geprägt ist. Wie die zuvor gezeigten Korrelationen zwischen den Ergebnissen der chemischen Analytik und der ökotoxikologischen Untersuchungsmethode belegen, werden beide möglichen Charakteristika einer relevanten Kontamination mit Hilfe des Leuchtbakterientests erfasst. Im Anhang sind einige weitere Gegenüberstellungen von Toxizitätsergebnissen und besonders herausragenden

Kontaminationen mit bestimmten Schadstoffen gezeigt, welche repräsentativ für die gegebene Kontaminationssituation in Karachi sind.

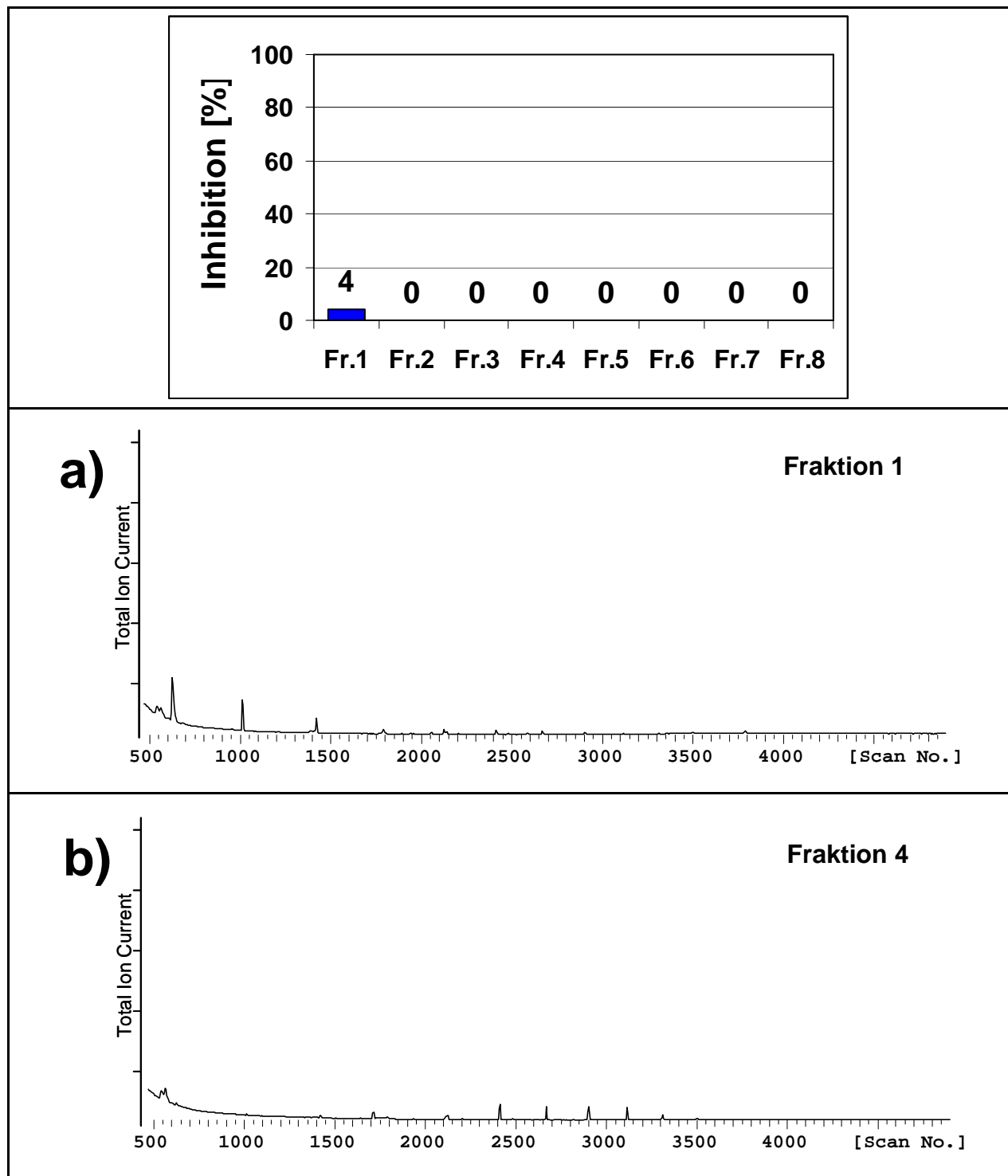


Abb. 58: Darstellung der Toxizitätsergebnisse von Probe 19 (oben) sowie der Totalionenstromchromatogramme der Fraktionen 1 (a) und 4 (b)

Die Relevanz der nachgewiesenen Kontaminanten für die Bewertung der Situation in Karachi zeigt sich nicht nur in den in Kapitel 3 dargestellten Konzentrations- und Verteilungsprofilen. Auch die toxikologische Umweltrelevanz sowie Anhaltspunkte zu typischen Kontaminationsprofilen bestimmter Örtlichkeiten und damit Hinweise auf die Verursacher konnten aus den erhaltenen

Ergebnissen abgeleitet werden. Zusätzlich konnten bestimmte Quellen der massiven Belastungssituation in Karachi ermittelt werden und auch Besonderheiten in der vorliegenden Verursacherstruktur bestimmter Schadstoffklassen (z.B. der PPCP) im Vergleich mit den Strukturen in den Industrieländern aufgezeigt werden. Diese Form einer ersten Risikoabschätzung ist ebenfalls ein erheblicher Vorteil der mittels eines kombinierten Ansatzes realisiert werden kann. Dies wurde im vorangegangenen Abschnitt 4.1. bereits ausführlich diskutiert.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Verwendung eines Biotests zur Vorbewertung von Umweltproben sind die erhaltenen typischen Muster der Biotestergebnisse bestimmter Probenarten. Auch diese können Anhaltspunkte bezüglich der Relevanz einzelner Proben oder Fraktionen hinsichtlich ihres Kontaminationsgrades geben. In Abbildung 59 sind die Ergebnisse des Leuchtbakterientests von vier verschiedenen Arten von Proben dargestellt, an denen diese erläutert werden soll. Es handelt sich um repräsentative Vertreter der vier in dieser Arbeit untersuchten Hauptkompartimente des Trinkwasserkreislaufs von Karachi.

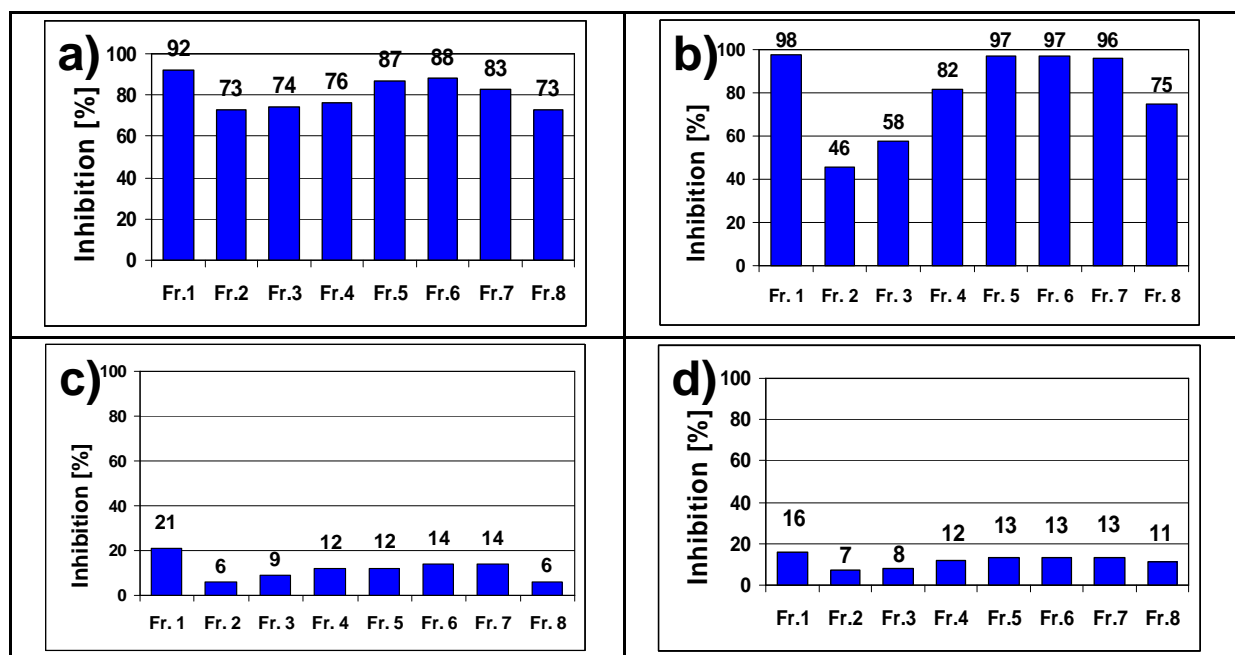


Abb. 59: Darstellung der typischen Muster der Toxizitätsergebnisse der verschiedenen Probenarten: Abwasser (a), innerstädtisches Oberflächengewässer (b), Oberflächengewässer außerhalb von Karachi (c) und Trinkwasser (d)

Abbildung 59 a) zeigt das typische Toxizitätsmuster einer Abwasserprobe, welche hohe Effekte in allen Fraktionen aufweist. Dies steht im Einklang mit der massiven Belastung der Abwasserproben aus Karachi mit den unterschiedlichsten Schadstoffen in hohen Konzentrationen. Die Darstellung daneben (Abb. 59 b) zeigt ein ähnliches Muster. Hierbei handelt es sich um die Ergebnisse aus einem der innerstädtischen Flüsse. Zu beobachten sind auch hier hohe Effekte in allen untersuchten Fraktionen. Dieses Toxizitätsmuster findet sich in allen Proben aus den innerstädtischen Oberflächengewässern und veranschaulicht die große Ähnlichkeit mit den Abwasserproben. Hier

bestätigt sich schon im ersten Toxizitätsscreening der entstandene Eindruck des ersten Augenscheins während der Probenahme, dass es sich bei den Flüssen in Karachi eher um Abwasserkanäle handelt.

Es können anhand der Betrachtung der Ergebnisse des Biotests also auch allgemeine Aussagen über die Qualität des Wassers getroffen werden. Dies ist ein weiterer erheblicher Vorteil in der Verwendung eines Tests mit einem summarischen Parameter als Endpunkt wie dem Leuchtbakterientest. Die Ähnlichkeit in der Qualität des Wassers aus den Abwasserkanälen und den innerstädtischen Flüssen belegen auch die chemisch-analytischen Untersuchungen, die eine ebenso massive Belastung der beiden Flüsse Malir und Lyari River mit den unterschiedlichsten Schadstoffen in hohen Konzentrationen nachweisen konnte, wie dies bei den Abwässern der Fall war. Diese besonders alarmierende Situation in Karachi zeigt sich in der ausführlichen Darstellung der einzelnen Kontaminanten und ihrer Verteilung in Kapitel 3 und ist in der Gesamtbetrachtung der vorgefundenen Kontaminationssituation in Karachi in Abschnitt 4.1. noch einmal als wichtiges Ergebnis herausgearbeitet.

In Abbildung 59 c) ist das Ergebnis des Leuchtbakterientests über die Einzelfractionen einer typischen Oberflächenwasserprobe gezeigt, welche außerhalb des Stadtgebiets genommen wurde. Dieses Muster weniger signifikanter Effekte, welche sich alle im ähnlichen Bereich befinden, entspricht dem Bild von typischen Oberflächengewässern aus den Industrieländern. Es spiegelt auch die in diesen Proben vorgefundene Belastungssituation wieder. Es wurden einige Schadstoffe in niedrigen bis moderaten Konzentrationen im internationalen Vergleich nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Proben aus dem Stadtgebiet ist die Belastungssituation jedoch weniger besorgniserregend (vgl. Kap. 3 u. Abs. 4.1.).

Als viertes Muster sind in Abbildung 59 d) die Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fractionen einer Trinkwasserprobe aus Karachi dargestellt. Auch hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Oberflächengewässern außerhalb des Stadtgebiets. Es sind gleichmäßig verteilte Effekte im Bereich um die Signifikanzgrenze des Tests zu beobachten. Auch dieses Bild entspricht der Belastungssituation der meisten untersuchten Trinkwasserproben. Zwar sind höhere Belastungen als beispielsweise im deutschen Trinkwasser nachgewiesen worden, jedoch sind diese nicht so alarmierend wie man es von der Situation der Oberflächen- und Abwasserproben des Stadtgebiets vermuten würde.

Besonders gut lassen sich aufgrund der vorgestellten typischen Muster auftretende Alleinstellungsmerkmale bestimmter Proben, in Form von Abweichungen von diesen Mustern, erkennen. Treten etwa für eine bestimmte Art von Probe vergleichsweise hohe Belastungen an einer Station auf, so zeigt sich dies in den erhaltenen Toxizitätsmustern. Dies soll anhand der beiden in Abbildung 60 dargestellten Toxizitätsmuster von zwei der untersuchten Proben erläutert werden. Abbildung 60 a) zeigt die Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die RP-HPLC-Fractionen der Probe aus dem Haleji Lake (St. 10). Dies ist eine Probe aus einem Oberflächengewässer, welche außerhalb des Stadtgebiets liegt. Sofort fallen hier die signifikant höheren Effekte in einigen Fractionen im

Vergleich mit dem zuvor beschriebenen typischen Muster dieser Art von Probe auf (vgl. Abb. 59 c). Dementsprechend sind auch die Ergebnisse der chemisch-analytischen Untersuchungen der Probe aus dem Haleji Lake, welche die höchsten Belastungen eines Oberflächengewässers außerhalb des Stadtgebiets aufwies.

Eine ähnliche Schlussfolgerung ergibt sich auch in der Betrachtung der Toxizitätsergebnisse von Abbildung 60 b). Diese Effekte wurden in den RP-HPLC-Fractionen des Methanoleluats der Trinkwasserprobe aus dem Slum gegenüber der Universität gemessen. Auch hier fallen im Vergleich mit der typischen Trinkwasserprobe aus Abbildung 59 d) die signifikant höheren Effekte in mehreren Fraktionen ins Auge. Die chemisch-analytische Untersuchung dieser Probe zeigte auch hier eine höhere Kontamination mit Umweltschadstoffen als das in den anderen Trinkwasserproben aus Karachi der Fall war. Dies wird auch in der Betrachtung von Tabelle 35 deutlich, in der auf der linken Seite die Toxizitätsergebnisse der einzelnen Fraktionen einigen besonders signifikanten Schadstoffen gegenübergestellt sind. Die Konzentrationen der aufgeführten Schadstoffe sind für eine Trinkwasserprobe besonders hoch und stellen ein besonderes Merkmal dieser Probe im Vergleich zu anderen Trinkwasserproben aus der vorliegenden Untersuchung dar.

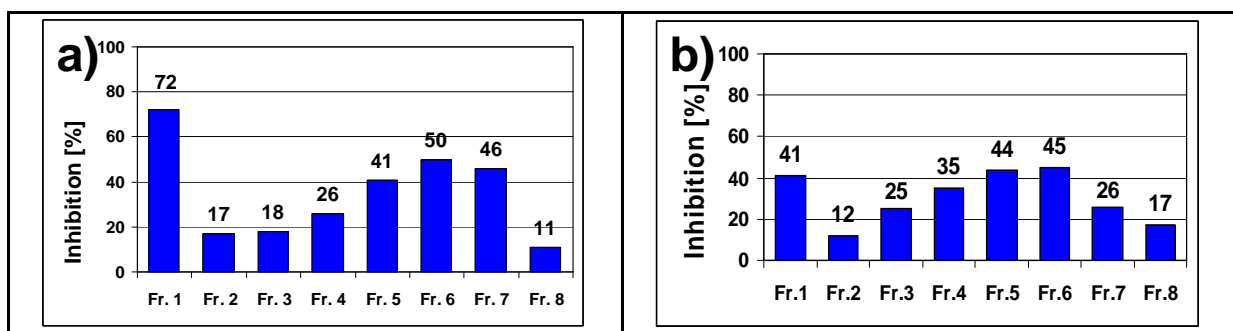


Abb. 60: Darstellung abweichender Muster der Toxizitätsergebnisse einer von außerhalb Karachis stammender Oberflächengewässerprobe (a) und einer Trinkwasserprobe (b)

Dies veranschaulicht noch einmal die zuvor gemachte Bemerkung zur Festlegung der Priorisierungsgrenze. Hierzu wurde unter Betrachtung aller Biotestergebnisse zuerst ein bestimmter Wert (20 %) als Grenze festgelegt. Es erfolgte jedoch auch immer eine konkrete Betrachtung des Einzelfalls in Form des Vergleichs zu den anderen Fraktionen der gleichen Probe oder Auffälligkeiten im Muster der Toxizitätsergebnisse gegenüber Proben gleicher Art. So lassen sich mit Hilfe des Leuchtbakterientests auch Besonderheiten wie beispielsweise die hohe Belastung der Trinkwasserprobe aus dem Slum (St. 40) erfassen.

4.2.3. Capacity building

Die Fähigkeit des verwendeten Methodenansatzes, einen Know-How-Transfer in das Zielland zu ermöglichen, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Dieses auch „capacity-building“ genannte Vorgehen muss besonders die im Zielland gegebenen Bedingungen berücksichtigen. So ist die Verwendung der neuesten, teuersten und kompliziertesten Technik von vornherein zum Scheitern verurteilt. Neben diesem Aspekt warnen internationale Organisationen, die sich mit dieser Thematik beschäftigen (s. Abs. 1.1.), auch vor der Verwechslung der Ziele eines Know-How-Transfers. So benötigen die Länder der sich entwickelnden Welt Methoden und Techniken, mit denen eine Bestandserfassung und Überwachung der Wasserqualität und der aquatischen Ökosysteme möglich ist, primär im Hinblick auf die Sicherstellung der Versorgung der Bevölkerung mit sicherem Trinkwasser. Keineswegs benötigen diese Länder Methoden und Geräte, mit denen Forschung im aktuellen „state-of-the-art“ in der Umweltanalytik betrieben werden kann. Diese Zielvorstellungen können konträr sein und müssen immer im Blickpunkt der Betrachtung liegen. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methodik erfüllt diese Anforderungen in vollem Umfang und darüber hinaus.

Die Methodik und verwendete Technik ist von der Probenahme und der nachfolgenden Aufarbeitung mittels Festphasenextraktion sehr einfach strukturiert, so dass diese Arbeit auch von angelerntem Personal mit wenig Laborerfahrung geleistet werden kann. Auf technischer Seite stehen erprobte Geräte, welche entweder im Selbstbau mit einfachen Mitteln (Probennehmer, Probengefäße, Extraktionseinheit) oder als Standardprodukte (Festphase, Lösungsmittel) weltweit agierender chemischer Laborgeräthändler zur Verfügung stehen. Die Aufarbeitung der Proben kann von ausgebildetem Laborpersonal nach vorheriger Schulung erfolgen und nutzt ebenfalls standardmäßig erhältliche Chemikalien. Die Anwendung des Biotests, der aus verschiedenen weltweit erhältlichen Standardmodulen sowie gefriergetrockneter Bakterien besteht, lässt sich ebenfalls in Ländern mit eingeschränkten Wissens- oder Personalkapazitäten auf diesem Gebiet einfach anwenden. In den internationalen Foren, in denen diese Know-How-Transfers diskutiert werden, herrscht sogar die Meinung vor, dass in Ländern, in denen gar keine Kapazitäten zur Durchführung chemisch-analytischer Untersuchungen vorliegen, zuerst auf die alleinige Anwendung einfacher Biotests (ToxKits) wie den Leuchtbakterientest zu setzen ist, da diese Tests bei einfacher Handhabung schon relevante Ergebnisse liefern können.

Die chemische Analytik in der hier entwickelten Methodik besteht aus einem gekoppelten GC-MS. In den meisten Ländern, wie auch in Pakistan, gibt es universitäre Ausbildungen, in denen GC und MS Bestandteil sind. Zwar werden sie hier meist im Rahmen der synthetischen organischen Chemie genutzt, jedoch existiert eine Grundlage in der Verwendung dieser Geräte. Zur ordnungsgemäßen Bedienung ist hier aber fachlich versiertes Personal von Nöten, bei dem es sich in den Ländern der sich entwickelnden Welt wie auch Pakistan um akademisch ausgebildetes Personal handelt. Von der technischen Seite her ist ein einfacher Gaschromatograph ausreichend, welcher sich

heutzutage in allen Teilen der Welt zu geringen Kosten beschaffen lässt. Das verwendete Massenspektrometer ist unerlässlich bei Bestandsaufnahmen unbekannter Kontaminationssituationen, sog. Non-Target-Screenings, da nur hierüber Schadstoffe ohne vorherige Anhaltspunkte identifiziert werden können. Bei den nachfolgend zu entwickelnden Target-Monitoring Programmen kann gegebenenfalls auf eine einfachere Art der Detektion gewechselt werden. Das hier verwendete Ionenfallen-Massenspektrometer der dritten Generation ist aber ebenfalls zu geringen Kosten überall, auch gebraucht zu erwerben.

Das vorgestellte Verfahren erfüllt also alle Voraussetzungen hinsichtlich der Technik, der Handhabbarkeit und der Kosten an die ein erfolgreicher Know-How-Transfer geknüpft ist. Dies wurde zusammen mit einem Kooperationspartner, der Universität von Karachi, auch in der Praxis unter Beweis gestellt. So wurde bei den mehrwöchigen Probenahmen in Pakistan lokales, wissenschaftliches Personal geschult. Des Weiteren wurde ein wissenschaftlicher Mitarbeiter ein halbes Jahr in Deutschland an den verschiedenen Geräten mit Erfolg geschult. Dies belegt weiter, dass die hier vorgestellten Methoden die an sie gestellten Ansprüche vollständig erfüllen können.

Zusätzlich gewährleistet die vorgestellte Methode noch einige Vorteile darüber hinaus. Es ist ein kombinierter ökotoxikologisch-chemischer Ansatz, welcher einen größeren Erkenntnisgewinn besonders hinsichtlich der Bedeutung der gewonnenen Daten ermöglicht, als ein rein biologischer oder chemisch-analytischer Ansatz. Dies ist besonders wichtig, da aus den erhaltenen Ergebnissen schließlich Maßnahmen abgeleitet werden sollen, um die Trinkwasserversorgung zu gewährleisten. Dies ist der oben angesprochene wichtige Unterschied zur reinen Forschung, in der die Daten für sich schon ein ausreichendes Ergebnis darstellen können. Aus diesen Gründen fordern auch alle internationalen Organisationen, die sich mit Wasserqualität und ihrer Überwachung befassen, die Verwendung kombinierter Ansätze (s. Abs. 1.1., 1.2.1. u. 1.2.2.).

4.2.4. Fazit

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen deutlich die Leistungsfähigkeit des entwickelten EDA-Ansatzes unter der gegebenen Zielsetzung. Besonders gut zeigt sich dies im angedachten Vorteil des Leuchtbakterientests. Zur Priorisierung von Fraktionen für ein Non-Target-Screening verschiedener Wasserproben mit unterschiedlichem Kontaminationsgrad ist ein sensibler aber unspezifischer Biotest hervorragend geeignet. Die in anderen EDA-Studien attestierte eingeschränkte Nutzbarkeit des Leuchtbakterientests ist, wie in Abschnitt 1.2.3. und 2.6. bereits diskutiert, nur durch die jeweils verschiedenen Zielsetzungen begründet. Die Fähigkeit dieses Tests, einen allgemeinen Parameter wie die aquatische Toxizität zu erfassen, ist für die Anwendung in dieser Arbeit aus mehreren Gründen wichtig.

Für eine erste Bestandsaufnahme eines komplexen Systems wie den Trinkwasserkreislauf einer Megastadt, ist das primäre Ziel, die Kontamination hinsichtlich der Art und der Mengen der vorkommenden Schadstoffe zu erfassen. Alle organisch-chemischen Substanzen wirken zuerst durch ihre Basislinientoxizität oder narkose-ähnliche Wirkung („narcosis“; vgl. Abs. 2.6.2.). Erst ab einer bestimmten Schwellenkonzentration (Wirkschwelle) wirkt der jeweilige Stoff durch eine spezifische Toxizitätswirkung („mode-of-action“), sofern er die Fähigkeit dazu besitzt. Diese Schwellenkonzentrationen werden durch typische Umweltkonzentrationen nur in den seltensten Fällen überschritten. Bei mehr als 60% der bekannten Umweltschadstoffe ist die Basislinientoxizität sogar der einzige Wirkmechanismus dieser Substanzen. Gleichzeitig wurde in vielen Studien gezeigt, dass eine große Anzahl auftretender Kontaminanten, die alle unterhalb ihrer jeweiligen Schwellenkonzentration vorliegen, sich sehr wohl eine Gesamtwirkung der Mischung zeigt. Dieses geschieht durch die allen Substanzen innewohnende Basislinientoxizität. Dieser mit dem Leuchtbakterientest erfasste Summenparameter gibt also direkt Auskunft über den Grad der vorliegenden Kontamination, da er die Gesamtwirkung des vorliegenden komplexen Gemischs erfasst.

Dies ist der Hauptgrund der Eignung des Leuchtbakterientests für die Vorauswahl der Probenfraktionen, da er eine Aussage über die Gesamtschadstoffkonzentration in einer Fraktion treffen kann. Ebenfalls gibt die erzielte Wirkung natürlich auch eine allgemeine Auskunft über das Gefährdungspotential des enthaltenen Schadstoffgemischs für das aquatische Ökosystem. Gerade für die in Karachi vorgefundene Kontaminationssituation ist dieser Biotest gut geeignet. Wie in Kapitel 3 ausführlich beschrieben, ist die vorgefundene Situation durch eine große Anzahl verschiedener Kontaminanten in unterschiedlichen Konzentrationen geprägt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt für die zu ergreifenden Maßnahmen herausgearbeitet, gibt es nicht einen bestimmten Schadstoff bzw. eine bestimmte Schadstoffklasse, die primär für die massive Belastung des Trinkwassersystems von Karachi verantwortlich ist. Die Hauptproblematik ist vielmehr die Gesamtheit der großen Vielzahl an Schadstoffen, von denen viele Vertreter verschiedener Klassen in hohen Konzentrationen vorkommen. Daher ist ein Biotest, der diese Gesamtheit beschreiben kann, für die vorliegende Situation am besten geeignet.

Weitere wichtige Eigenschaften sind die schnelle und einfache Durchführbarkeit des Leuchtbakterientests. Diese erfüllen zwei wichtige Ziele der vorliegenden Arbeit. Erstens soll eine Zeitersparnis durch die Vorauswahl der Fraktionen erzielt werden, welche durch die normale Testdauer von anderen Biotests, die meistens 24 Stunden oder darüber beträgt, stark eingeschränkt wäre. Zweitens soll der entwickelte Ansatz in den Zielländern der sich entwickelnden Welt unter den dort gegebenen Voraussetzungen einsetzbar sein. Während andere Biotests die Züchtung und Pflege von Organismen sowie eine nicht unerhebliche spezielle Vorbildung des ausführenden Personals für den jeweiligen Test erfordern, ist der Leuchtbakterientest bestens geeignet, da diese besonderen Voraussetzungen entfallen.

Dem Leuchtbakterientest sind in dem Sinne Grenzen gesetzt, als dass auch er nicht vermag, alle Effekte aller Substanzen in allen Konzentrationen zu detektieren. Beispielsweise kommt dies zum Tragen, wenn nur eine geringe Anzahl an Schadstoffen in kleineren bis mittleren Konzentrationen vorliegt. Dies war bei den iodierten THMs in den Trinkwasserproben der Fall. Hier wurde auch in den Fraktionen, in denen diese Substanzen vorlagen, die Signifikanzgrenze nicht überschritten. Dies wäre auch mit allen anderen Biotests passiert, wenn diese nicht speziell auf die Wirkweise dieser Stoffgruppe ausgerichtet gewesen wären. Ein so spezifischer Test, sofern er aufgrund der nicht bekannten spezifischen Wirkweise dieser neuen Schadstoffklasse überhaupt existierte, hätte den gesamten Rest der Kontamination in Karachi nicht erfasst und wäre demnach für diese Arbeit ungeeignet gewesen. Dies zeigt nur, dass der Leuchtbakterientest nicht alle möglichen Situationen erfassen kann. Von den existierenden Biotests deckt er jedoch die größtmögliche Anzahl an Kontaminationsszenarien ab und bleibt die für diese Arbeit beste Wahl.

Ein weiterer Vorteil des Leuchtbakterientests ist die Zuverlässigkeit seiner Ergebnisse, die in der Welt der Biotests ihresgleichen sucht. Der hohe Standard der Qualitätssicherung, bezüglich der erhaltenen Ergebnisse und der guten Datengrundlage aufgrund seiner häufigen Verwendung, ist bereits eingehend in den Abschnitten 2.6.2. und 2.8.6 dargelegt. Es soll an dieser Stelle nur noch einmal darauf hingewiesen werden, dass besonders die Frage der qualitätsgesicherten und reproduzierbaren Ergebnisse der kritischste Aspekt bei biologischen Testsystemen ist. Der Leuchtbakterientest ist der hier mit Abstand beste Biotest, hinsichtlich der Qualität der gelieferten Ergebnisse. Diese Zuverlässigkeit zeigte sich auch in der Anwendung während dieser Arbeit. So traten bei 768 getesteten Fraktionen und etwa 100 Blindwertmessungen nur bei zwei Fraktionen falsch positive Messergebnisse auf. Hier traten hohe Effekte im Biotest auf, die mit der chemisch-analytischen Untersuchung nicht bestätigt werden konnten. Dabei handelte es sich um einen zufälligen Messfehler. Auch diese niedrige Quote von 0,2% falscher Ergebnisse ist ein weiterer wichtiger Beleg für die Zuverlässigkeit des Leuchtbakterientests und der Richtigkeit seiner Auswahl.

Die verwendeten chemisch-analytischen Komponenten des entwickelten EDA-Ansatzes erfüllen ebenfalls die gegebenen Zielsetzungen dieser Arbeit. Dies wurde in den Ergebnissen von Kapitel 3 sowie in den vorherigen Abschnitten dieses Kapitel umfassend anhand der Ergebnisse belegt. Zusammenfassend lassen sich noch einmal die folgenden methodischen Vorteile feststellen:

- Die verwendeten Probenvolumina lassen eine Auswertung aller verschiedenen Proben unterschiedlichen Kontaminationsgrads zu.
- Die gewählte Universalphase erfasst alle Kontaminanten der unterschiedlichsten Polaritäten in einem Extraktionsschritt beim pH-Wert der Probe.
- Die HPLC-Fraktionierung bestätigt ihre fast ausschließliche Anwendung in Studien dieser Art durch zuverlässige und zweckerfüllende Ergebnisse.

- Die Verwendung der GC-MS gewährleistet mit Hilfe eines einfachen Derivatisierungsschritts die Identifizierung und den Nachweis aller relevanten Schadstoffe in der vorliegenden Untersuchung.

Besonders die große Anzahl der verschiedenen Kontaminanten belegt noch einmal den Vorteil der GC-MS gegenüber der LC-MS in Non-Target-Studien. Letztere hätte aufgrund fehlender Spektrenbibliotheken und mühsam zu generierender Tochterionenspektren für hunderte Kontaminanten niemals die gleiche umfassende Betrachtung der vorliegenden Kontaminationssituation bei vergleichbarem Aufwand gewährleisten können.

Neben diesen Vorteilen der Methodik, die die Zielsetzung dieser Arbeit voll zufriedenstellend erfüllen, zeigt Kapitel 5, dass auch darüber hinaus wichtige Ergebnisse im Bereich der Umweltanalytik erzielt werden können. Dort wird die Fähigkeit dieses EDA-Ansatzes gezeigt, neue und interessante Kontaminanten, die im Blickfeld der Umweltanalytik stehen oder bisher noch nicht in der Umwelt gefunden wurden, zu identifizieren und nachzuweisen. Mit dem speziellen hier vorgestellten abgewandelten EDA-Ansatz ist also auch Forschung in der Umweltanalytik möglich.

5. Identifizierung neuer Kontaminanten mittels Massenspektrometrie

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des vorliegenden Non-Target-Screenings der untersuchten Proben aus Pakistan im Hinblick auf aktuelle umweltanalytische Aspekte bewertet. Dazu soll die Fähigkeit des entwickelten EDA-Ansatzes gezeigt werden auch neue und aktuell im Blickfeld der umweltanalytischen Forschung und Diskussion stehende Kontaminanten nachzuweisen. Als weiterer aktueller umweltanalytischer Aspekt wird die Identifizierung von neuen, bisher noch nicht als Umweltkontaminanten in Erscheinung getretenen, Substanzen beschrieben. Bei der Bewertung der Ergebnisse in den Kapiteln 3 und 4 standen die projektbezogenen Prämissen im Vordergrund. Dazu zählten die Überprüfung der Leistungsfähigkeit des erdachten Ansatzes und seiner Effizienz sowie der Fähigkeit zum Know-How-Transfer. Des Weiteren erfolgte eine erste Bestandsaufnahme der vorliegenden Kontaminationssituation im Trinkwassersystem von Karachi und der daraus resultierenden Schlussfolgerungen in Form einer ersten Risikoabschätzung. Bezogen auf die identifizierten Analyten folgt daraus, dass ein Kontaminant als relevant erachtet wurde, wenn er häufig und in hohen Konzentrationen vorkam oder eine besondere ökotoxikologische Bedeutung besitzt. Diese Relevanzkriterien sind ausführlich in der Einleitung zu Kapitel 3 herausgearbeitet.

Vom Standpunkt der umweltanalytischen Forschung betrachtet, ist ein wichtiger Aspekt der die Relevanz eines Schadstoffs bemisst, dass dieser noch gar nicht oder selten in Umweltproben nachgewiesen werden konnte. Diesem möglichen Widerspruch in den Bewertungskriterien zur Priorisierung von einzelnen Kontaminanten, aufgrund der unterschiedlichen Zielsetzungen in dieser Arbeit, wird in diesem Kapitel Rechnung getragen. In der umfangreichen Untersuchung der verschiedenen Wasserproben der vorliegenden Arbeit konnte eine große Anzahl neuer bzw. seltener Analyten identifiziert und nachgewiesen werden. Diese Substanzen und ihre Identifizierung mittels Massenspektrometrie werden im Folgenden vorgestellt. Gleichwohl soll an dieser Stelle noch einmal erwähnt werden, dass die Aussage des ersten Nachweises nach bestem Wissen und Gewissen erfolgte. Zu jeder dieser Substanzen wurde eine umfangreiche Literaturrecherche im SciFinder durchgeführt und die erhaltenen Suchergebnisse auf ein eventuelles Umweltvorkommen der betreffenden Substanz überprüft.

Die allgemeine Vorgehensweise bei der Identifizierung beginnt im Non-Target-Screening mit dem Erzeugen eines möglichst reinen Massenspektrums im Totalionenstrom durch einen manuellen Hintergrundabzug (background subtract). Dieses Massenspektrum wird mit der verwendeten MassLib-Software mit allen aktuellen Spektrendatenbanken (s. Kap. 8) verglichen. Dazu stehen zwei verschiedene Such-Algorithmus (INCOS und SISCO) zur Verfügung. Die Bewertung der erhaltenen Strukturvorschläge erfolgte nach verschiedenen Kriterien. Dazu wurde zum einen die errechnete Übereinstimmung der Such-Algorithmus verwendet, zum anderen aber auch der visuelle Vergleich der beiden Massenspektren. Letzteres ist unerlässlich, da eine relevante Übereinstimmung

errechnet werden kann, obwohl z.B. ein signifikanter Peak in einem der beiden Spektren fehlen oder zuviel sein kann und damit die Substanz nicht eindeutig identifiziert ist. Im nächsten Schritt wurde anhand der Einzelionenströme der signifikanten Peaks aus dem Massenspektrum noch einmal überprüft, ob diese tatsächlich alle zu einer Verbindung gehören oder ob es sich um eine Koelution handelt. Stimmen die beiden Massenspektren überein, ist es ebenfalls wichtig, die jeweiligen zweitplazierten Suchergebnisse zu betrachten. Sind diese Spektren signifikant unterschiedlich und führt das zweitplazierte Suchergebnis zu einer bedeutend geringeren errechneten Übereinstimmung, kann die Substanz als hinreichend genau identifiziert betrachtet werden. Für den absoluten Beweis ihrer Identität sollte dieses Ergebnis mit einem externen Standard abgesichert werden. Stimmen auch die Retentionszeiten der zu identifizierenden Substanz und dem gewählten Standard überein, ist der Beweis der Identität zweifelsfrei erbracht.

Diese Vorgehensweise konnte bei den meisten, im Folgenden vorgestellten, neuen Analyten vollständig erfolgen. Besonders der letzte Schritt der Verifikation anhand einer externen Standardsubstanz kann jedoch zu erheblichem Aufwand führen. Ist die betreffende Substanz nicht kommerziell erhältlich, so muss diese synthetisiert werden. Dies wurde bei zwei der in diesem Kapitel vorgestellten neuen Analyten realisiert. Unter Berücksichtigung des Aufwandes durch die Vielfältigkeit der Aufgabenstellungen im Rahmen dieser Arbeit, konnte dies jedoch in manchen Fällen nicht geleistet werden. Einige dieser Analyten werden dennoch vorgestellt, da bei diesen, aus den jeweils im Einzelnen erläuterten Gründen, die Identifizierung als ausreichend eindeutig bewertet wurde.

Die wichtigsten allgemeinen Gründe hierfür waren die besonderen Gegebenheiten in dieser Untersuchung. Viele der Analyten kamen im Gegensatz zu vergleichbaren Studien in den Industrieländern in sehr viel höheren Konzentrationen vor. Gleichzeitig führte die bereits diskutierte Reduzierung der Komplexizität zu erheblich weniger Koelutionen. Beides resultiert in einer signifikant verringerten Störung durch die Hintergrundbelastung in den Massenspektren. Zusätzlich kann auch anhand der Einzelionenströme sehr gut unterschieden werden, welche Massenpeaks zu welchem Spektrum respektive Verbindung gehören. Zusammengenommen führten diese Vorteile und Gegebenheiten dazu, dass in vielen Fällen qualitativ mindestens gleichwertige Massenspektren, im Vergleich mit den Bibliotheksspektren, erzeugt werden konnten. Vor diesem Hintergrund und einiger substanzbezogener Einzelaspekte, welche bei den entsprechenden Substanzen diskutiert werden, konnten einige Substanzen somit als hinreichend eindeutig identifiziert werden.

In einigen Fällen ergab der Spektrenvergleich mit den Bibliotheken auch keine plausiblen Strukturvorschläge der unbekanntes Substanz. In diesem Fall wurde anhand der Massenspektren und ihrer Fragmentierungsmuster ein Strukturvorschlag abgeleitet. Dies war im Rahmen dieser Arbeit bei einigen neuen Analyten der Fall. Die erfolgte Vorgehensweise und die gezogenen Schlussfolgerungen, die schließlich zur Identifizierung des Analyten führten, werden im Detail bei den jeweiligen Verbindungen beschrieben.

Alle, im Folgenden vorgestellten neuen Analyten sind bereits in Kapitel 3 beschrieben. Dort finden sich anschauliche Konzentrations- und Verteilungsprofile der Analyten im Einzelnen. In diesem Kapitel werden diese Daten nur noch einmal zusammenfassend erwähnt, sofern dies für die Beschreibung des betreffenden Analyten für sinnvoll erachtet wird. Gleiches gilt für die Auswertung der Literatur, bezüglich belegter oder vermuteter Verwendungen der jeweiligen Substanzen, sowie daraus gezogener Rückschlüsse auf mögliche Eintragsquellen. Auch wurde bereits bei der Vorstellung der Analyten in Kapitel 3 ein Überblick über die Literaturdaten bezüglich ihres Umweltvorkommens gegeben.

Im Gesamtkontext dieser Arbeit soll, anhand der Ergebnisse dieses Kapitels, die Fähigkeit des EDA-Ansatzes gezeigt werden, auch im rein umweltanalytischen Kontext relevante Ergebnisse zu liefern. Dies wurde belegt durch die Identifizierung einer großen Anzahl neuer und relevanter Umweltkontaminanten, auch im forschungsrelevanten Kontext. Dies ist ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit und belegt die Nutzbarkeit des entwickelten EDA-Ansatzes über die rein anwendungsbezogenen Zielsetzungen dieser Arbeit hinaus.

5.1. PPCP

Eine der größten Auffälligkeiten in der Betrachtung der vorgefundenen Kontaminationssituation in den untersuchten Proben ist die besonders hohe Belastung mit PPCP, vor allem in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi. Dies zeigen die quantitativen und qualitativen Konzentrations- und Verteilungsprofile in Kapitel 3. Neben den hohen Belastungen mit vielen bekannten Kontaminanten aus dieser Schadstoffklasse spiegelt sich dieses auch in der Bewertung der Ergebnisse unter einem rein umweltanalytischen Kontext wider. So wurden einige, bisher nicht als Umweltkontaminanten in Erscheinung getretene Substanzen aus der Klasse der PPCP, in dieser Arbeit identifiziert. Zu diesen gehören sowohl Wirkstoffe als auch Transformationsprodukte. Im Folgenden werden die im umweltanalytischen Kontext besonders interessanten Verbindungen und ihre Identifizierung mittels Massenspektrometrie beschrieben.

Die erste dieser Verbindungen ist Fluorbiprofen. In Abbildung 61 sind sowohl die Struktur als auch das Massenspektrum der externen Referenzsubstanz (a) und ein repräsentatives Massenspektrum aus einer der untersuchten Proben (b) dargestellt. Dieser Wirkstoff gehört zur Klasse der NSAIDs, den nicht-steroiden Analgetika mit entzündungshemmenden Eigenschaften. Diese Klasse ist vom Verbrauch her die größte unter den pharmazeutischen Wirkstoffen, und ihre prominentesten Vertreter, wie etwa Ibuprofen und Diclofenac, sind ubiquitäre Umweltkontaminanten. Fluorbiprofen selbst gehört zu den 100 am meisten verschriebenen Wirkstoffen in der EU, und auch für seine Anwendung in der Humanmedizin in Pakistan liegen Daten vor.

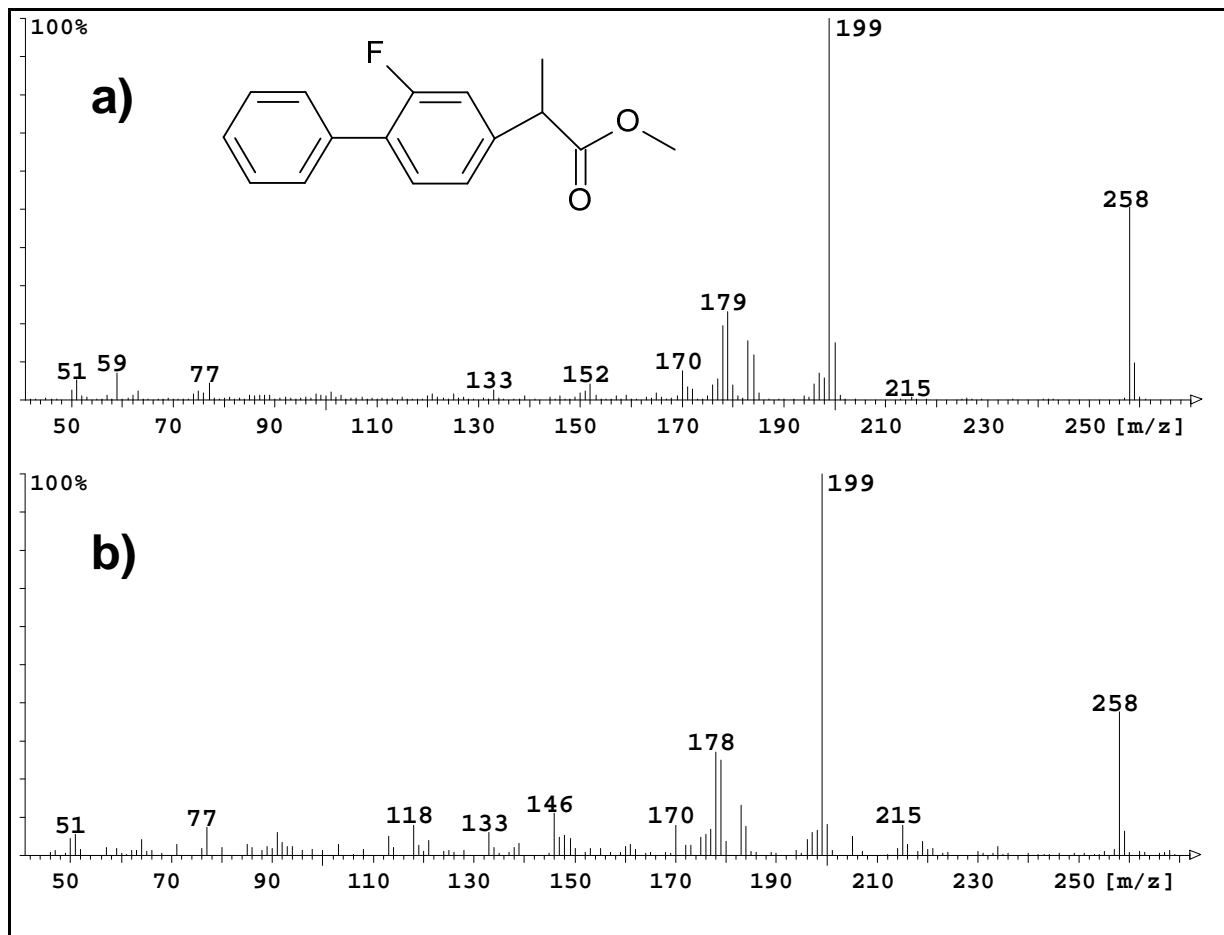


Abb. 61: Massenspektren von Fluoribiphen als MCM-Derivat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 1)

Als Umweltkontaminant ist Fluoribiphen jedoch nahezu unbekannt. So existiert nur eine einzige Untersuchung, in der diese Substanz in jeweils einer Probe aus zwei verschiedenen Klärwerken in der EU nachgewiesen werden konnte (s. Abs. 3.2.1.). In den untersuchten Proben dieser Arbeit erreicht Fluoribiphen, insbesondere im Stadtgebiet, den Status eines ubiquitären Umweltkontaminanten. In allen Abwasser- und Oberflächenwasserproben aus Karachi konnte Fluoribiphen in Konzentrationen zwischen 40 und 670 ng/L nachgewiesen werden (s. Abs. 3.2.1.). Des Weiteren wurde Fluoribiphen auch in 3 Proben aus den Oberflächengewässern außerhalb des Stadtgebiets nachgewiesen. Die Konzentrationen waren dort jedoch erheblich niedriger und lagen zwischen 1 und 2 ng/L (s. Abs. 3.2.3.). Selbst in zwei Trinkwasserproben aus Karachi wurden Rückstände von Fluoribiphen gefunden. Die hier festgestellten Mengen waren jedoch stark unterschiedlich. Während diese in einem Fall bei 1 ng/L lag, wurden in der anderen Probe über 70 ng/L nachgewiesen (s. Abs. 3.2.2.).

Besonders interessant ist die Herkunft der in Abbildung 62 dargestellten Verbindung. Methaqualon war in den 1960er und 1970er Jahren als Nachfolger der Barbiturate auf dem Markt. Die entsprechenden Arzneimittelzulassungen wurden jedoch bald darauf entzogen, da es zu schweren Abhängigkeiten führte. Seitdem wird Methaqualon illegal hergestellt und ist besonders in Afrika und Asien eine oft konsumierte Droge. Weitere Bedeutung hat Methaqualon als Streckmittel in der

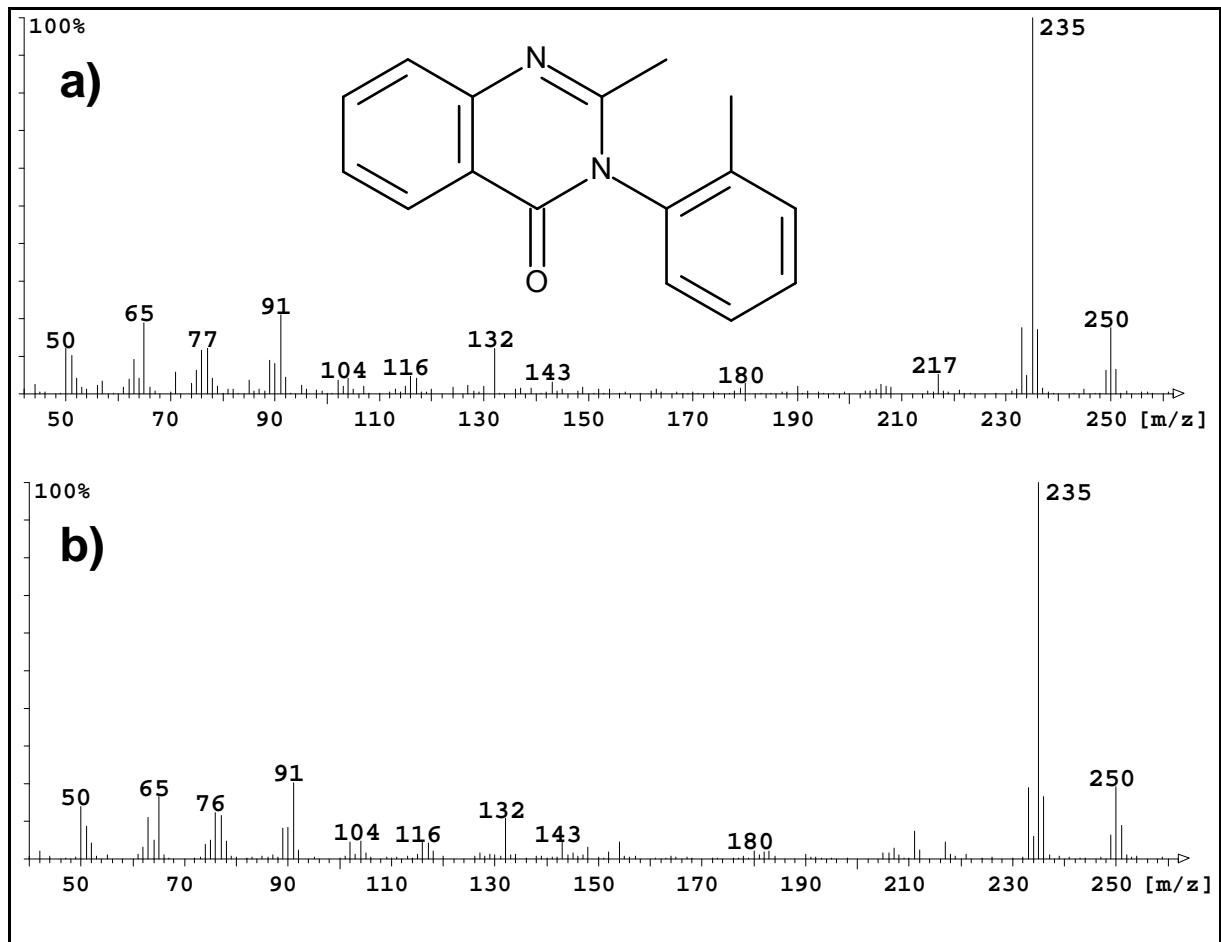


Abb. 62: Massenspektren von Methaqualon; a) Externer Standard, b) Probe (Station 21)

Herstellung von Heroin aus Rohopium. In diesem Zusammenhang gehört es zu den wichtigen Markersubstanzen, anhand deren Gehalt das Ursprungsland des Heroins bestimmt werden kann. Pakistan gehört aufgrund seiner Lage zwischen den Hauptanbauländern von Schlafmohn, Afghanistan und dem Ostiran, zu einem der wichtigen Ursprungsländer von Heroin. Ein großer Teil des Weltbedarfs an dieser illegalen Droge wird über Karachi, als größten Hafen der Region, umgeschlagen (s. Abs. 3.2.1.). Auch aufgrund seines nur lokalen Auftretens in hohen Konzentrationen, im Gegensatz zu den gebräuchlichen Arzneimitteln, die ubiquitär vorkommen, wird der Ursprung von Methaqualon in den untersuchten Proben im Kontext der illegalen Drogenherstellung zu suchen sein (s. Abs. 4.1.1.).

Im umweltanalytischen Kontext zählt Methaqualon daher zu der sehr aktuellen Gruppe der illegalen Drogen (illicit drugs), deren Untersuchung in den Kläranlagen der Industrieländer erst seit wenigen Jahren erfolgt. Methaqualon wurde bisher nur einmal 1985 in einer einzelnen Probe eines Klinikabwassers in den USA nachgewiesen. Unklar bleibt, ob in jener Studie ein Nachweis mit einem externen Standard durchgeführt wurde (s. Abs. 3.2.1.). In den untersuchten Proben aus dieser Arbeit konnte Methaqualon in vier Abwasserproben in Konzentrationen zwischen 2 und 900 ng/L nachgewiesen werden. Auch in der Oberflächenwasserprobe aus der Gizri Bucht, in die die Abwässer des Korangi drain eingeleitet werden, wurde eine Konzentration von 190 ng/L gemessen. Das Massen-

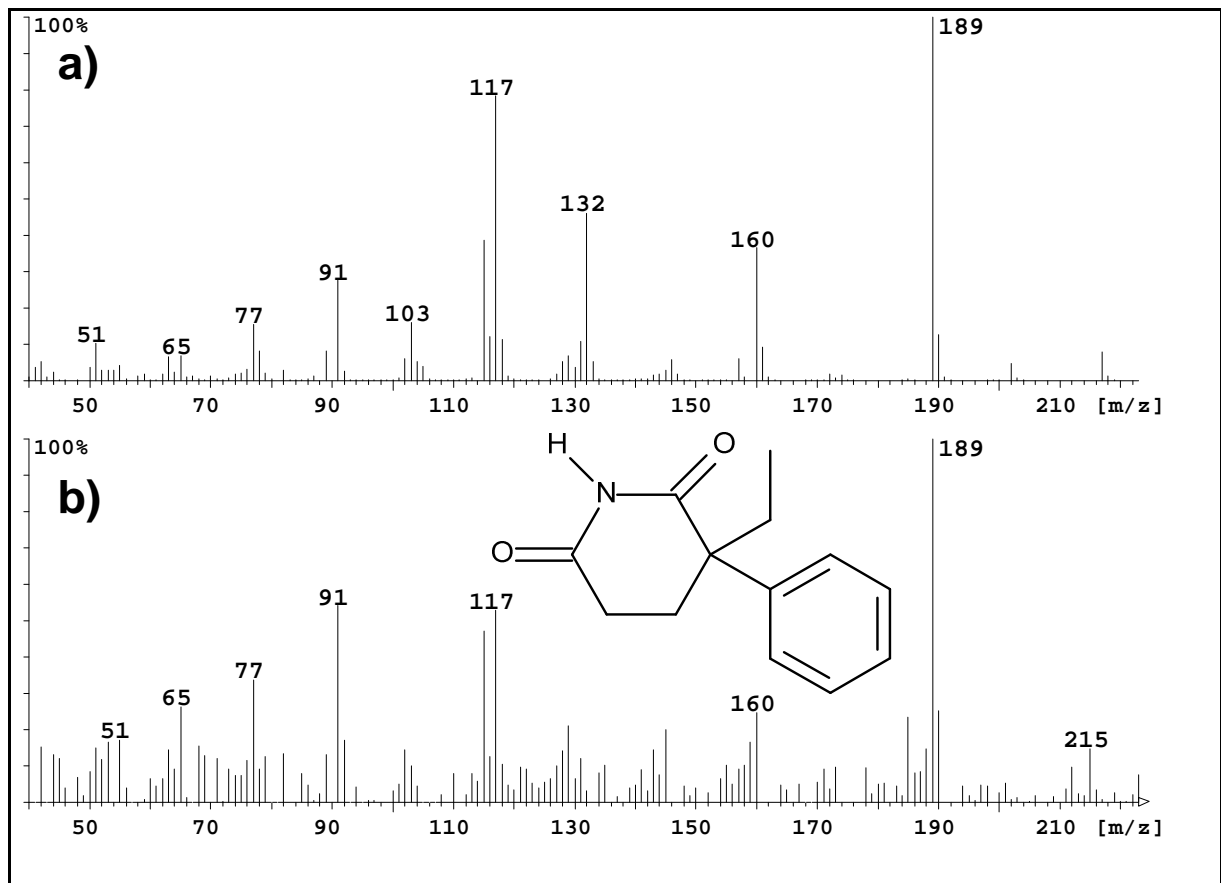


Abb. 63: Massenspektren von Glutethimid; a) Bibliotheksspektrum, b) Probe (Station 20)

spektrum von Methaqualon aus einer der Abwasserproben (b), sowie des zur Identifizierung verwendeten externen Standards (a), sind in Abbildung 62 dargestellt.

Ebenfalls als Barbiturat-Nachfolger ist Glutethimid (Abb. 63) auf den Markt gekommen. Dieser Wirkstoff hat jedoch aus den gleichen Gründen wie Methaqualon diese Zulassung schnell wieder verloren. Über eine mögliche Anwendung als Medikament in Pakistan liegen keine Daten vor. Aufgrund des Abhängigkeitspotentials gehört Glutethimid in Deutschland zu den verbotenen Substanzen gemäß Anhang II des BtMG. Der Ursprung in den Proben aus Karachi kann daher, sowohl in der Verwendung von Glutethimid als Medikament als auch seinem Missbrauch liegen. Glutethimid wurde in zwei Abwasserproben sowie in drei Proben aus Oberflächengewässern in Konzentrationen zwischen 7 und 65 ng/L nachgewiesen. Aus anderen Untersuchungen sind keine Daten zum Umweltvorkommen von Glutethimid bekannt. Aufgrund der auch für Standardlösungen in kleinsten Konzentrationen geltenden strikten Auflagen des BtMG konnte für den Glutethimid-Nachweis kein externer Standard verwendet werden. Die Identifizierung mit Hilfe des Bibliotheksspektrums kann aber in diesem Fall als eindeutig angesehen werden. Dies zeigt der Vergleich der Massenspektren von Glutethimid aus einer untersuchten Abwasserprobe (b) mit dem Bibliotheksspektrum (a), welcher in Abbildung 63 dargestellt ist.

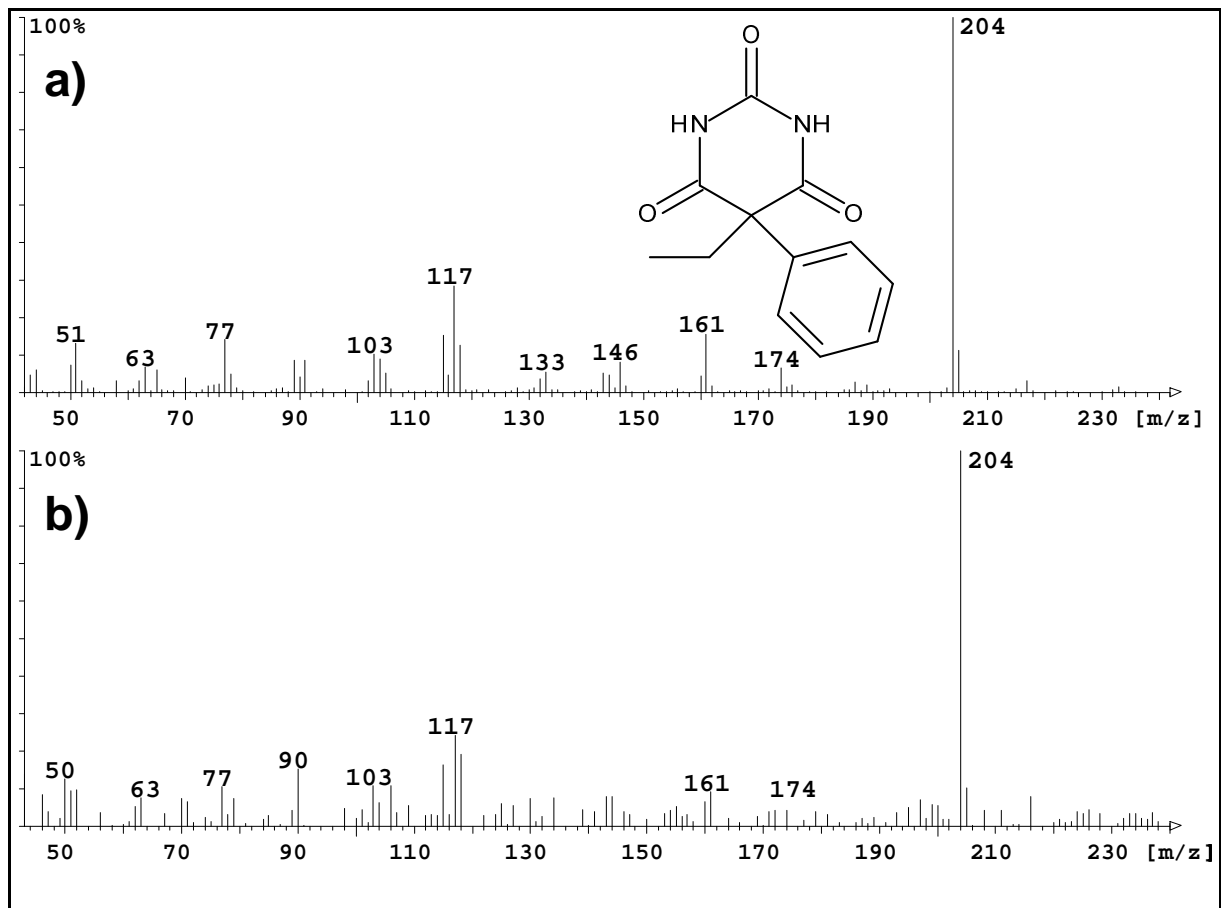


Abb. 64: Massenspektren von Phenobarbital; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

Ein weiteres, sehr selten in Umweltproben nachgewiesenes Pharmazeutikum ist Phenobarbital (Abb. 64). Dieses bekannte Sedativum und Anticonvulsivum wird in großen Mengen verschrieben, wobei in den Industrieländern inzwischen die Verwendung in der Veterinärmedizin als Sedativum die Anwendung in der Humanmedizin übertrifft. In den Entwicklungsländern ist Phenobarbital weiterhin das wichtigste Medikament gegen Epilepsie und findet dort eine weite Verwendung. Zum Umweltvorkommen existieren nur wenige Studien. So konnte Phenobarbital vereinzelt in Kläranlagen in der EU und den USA nachgewiesen werden (s. Abs. 3.2.1.). Die meisten Studien zum Vorkommen von Phenobarbital in der aquatischen Umwelt beziehen sich auf ein bestimmtes Gebiet in Berlin. Hier wurde Phenobarbital früher produziert und die Produktionsabfälle deponiert. Im direkt vom Sickerwasser dieses Gebiets beeinflussten Grundwasser wurden sehr hohe Konzentrationen an Phenobarbital nachgewiesen. Auch in Oberflächengewässern dieser Gegend wurden Phenobarbital-Rückstände gefunden. Die Konzentrationen nehmen jedoch exponentiell mit der Entfernung zu dieser Punktquelle ab und fallen auf kurzer Strecke bis unter die Nachweisgrenze ab (s. Abs. 3.2.1.). In dieser Arbeit konnte Phenobarbital in zwei Abwasserproben des Korangi drain sowie in der Oberflächenwasserprobe aus der Gizri Bucht, in die diese Abwässer eingeleitet werden, nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen in diesen Proben zwischen 20 und 90 ng/L. Des Weiteren konnte Phenobarbital in dieser Arbeit erstmalig in einer Trinkwasserprobe in einer Konzentration von 1 ng/L

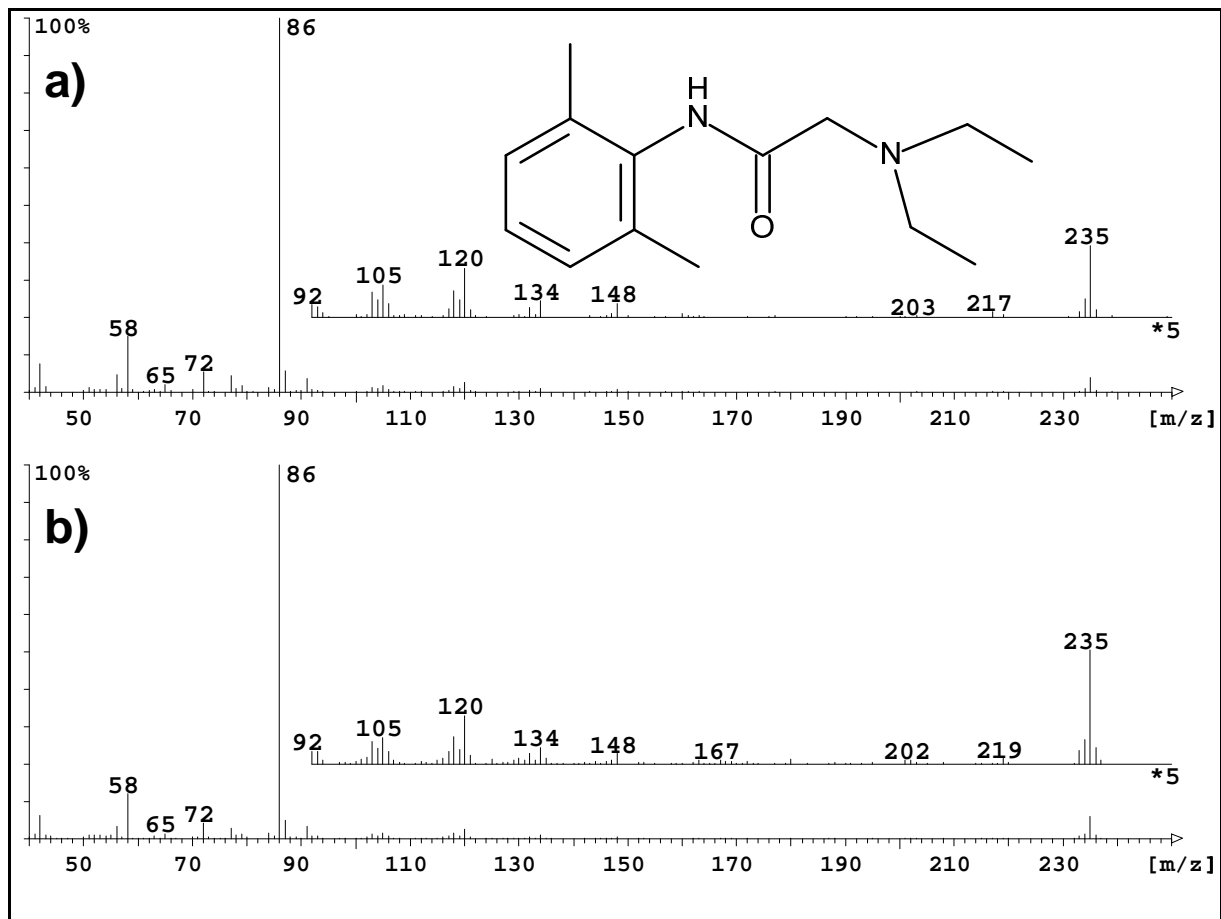


Abb. 65: Massenspektren von Lidocain; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

nachgewiesen werden (s. Abs. 3.2.2.). Der Vergleich eines repräsentativen Massenspektrums aus einer Probe (b) mit dem des externen Standards (a) ist in Abbildung 64 dargestellt.

Auch Lidocain trat in dieser Arbeit erstmalig als Trinkwasserkontaminant in Erscheinung. Die Struktur dieser Verbindung sowie der Vergleich der Massenspektren aus den untersuchten Proben mit dem des externen Standards, sind in Abbildung 65 dargestellt. Lidocain ist ein weit verbreitetes Lokalanaesthetikum und findet weltweit große Anwendung, sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin. Nicht unerhebliche Mengen an Lidocain gelangen jedoch auch als Streckmittel illegaler Drogen, insbesondere von Kokain, in den Verkehr (s. Abs. 3.2.1.). Trotz seines großen Produktionsvolumens existierten bis vor zwei Jahren keine Studien zum Umweltvorkommen. Erst mit dem Aufkommen der Analytik illegaler Drogen in Kläranlagen und aquatischen Umweltkompartimenten geriet Lidocain in den Fokus umweltanalytischer Untersuchungen. Inzwischen existieren eine Handvoll Studien, in denen vereinzelt Nachweise in Kläranlagen sowie in Oberflächenwasser- und Grundwasserproben der EU erfolgten. In den Proben aus Karachi tritt Lidocain ubiquitär in allen Oberflächengewässern und Abwässern, in Konzentrationen zwischen 5 und 1900 ng/L, auf (s. Abs. 3.2.1.). Im Trinkwasser von Karachi konnte Lidocain in der besonders mit PPCP belasteten Probe aus der Befüllungsstation für Tankwagen in einer Konzentration von etwa 2 ng/L nachgewiesen werden (s. Abs. 3.2.2.).

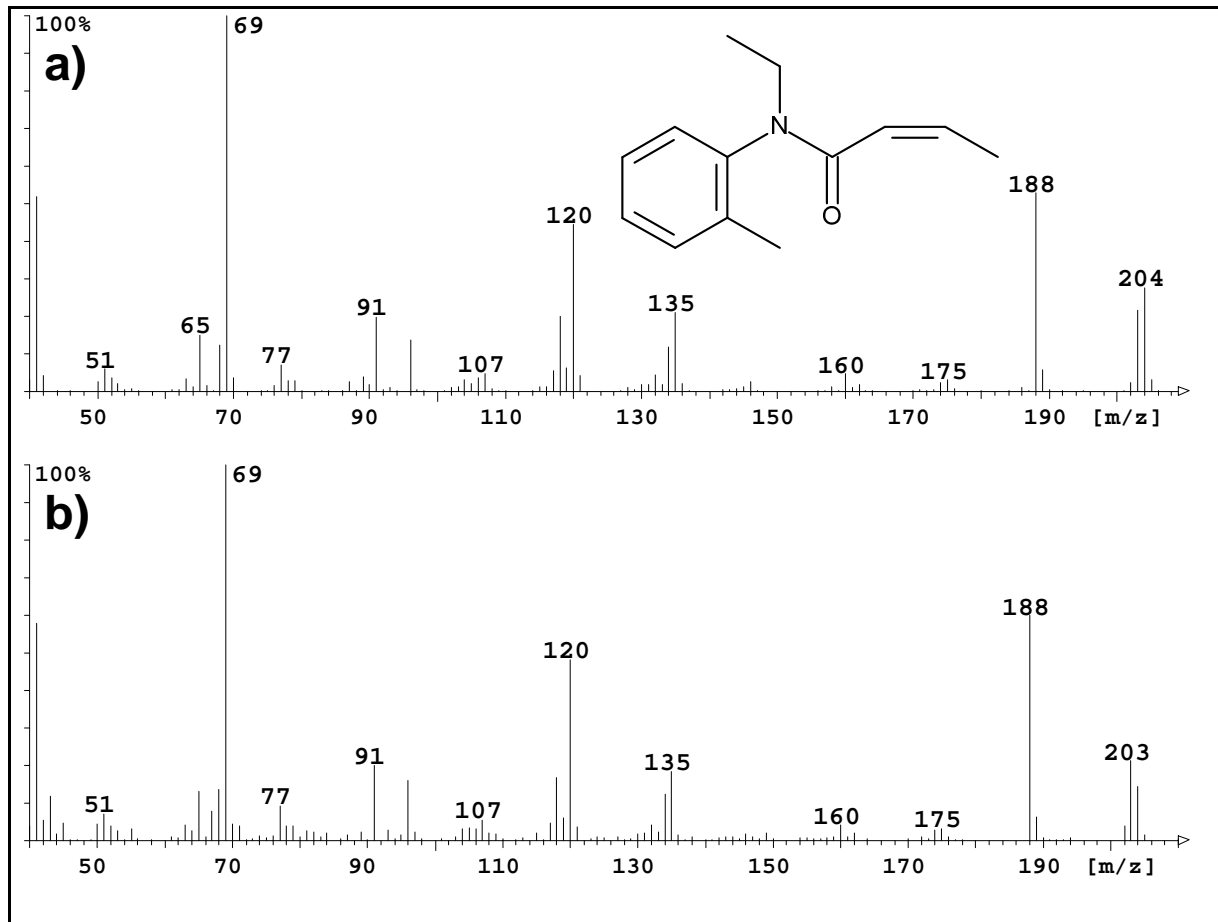


Abb. 66: Massenspektren von Crotamiton; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

In Abbildung 66 sind die Struktur und der Massenspektrenvergleich von Crotamiton dargestellt. Crotamiton ist einer der am häufigsten verwendeten Wirkstoffe gegen Krätzmilben und Läuse. Die Anwendung erfolgt fast ausschließlich topisch, meist in Form von Cremes. So gelangt Crotamiton anders als die meisten Pharmazeutika nicht durch Exkretion, sondern durch das Abspülen des Wirkstoffs beim Waschen in die Umwelt. Bei äußerlichen Anwendungen werden bis zu 90 % des Wirkstoffs wieder abgespült und nicht dermal aufgenommen (s. Abs. 3.2.1.). Daher lässt sich anhand der gefundenen Mengen in den Proben aus Pakistan nicht abschließend klären, ob hier der Verbraucher oder der Produzent die primäre Eintragsquelle darstellt. Im Gegensatz zu den oral aufgenommenen Pharmazeutika, welche in den Proben dieser Arbeit in so hohen Konzentrationen gefunden wurden, dass hier, anders als in den Industrieländern, die Produktion als Haupteintragsquelle angenommen wird (s. Abs. 4.1.).

Crotamiton wurde in sieben Proben aus dem Abwasser und den Oberflächengewässern des Stadtgebiets von Karachi in Konzentrationen zwischen 5 und 160 ng/L nachgewiesen (s. Abs. 3.2.1.). Des Weiteren gehört Crotamiton zu den wenigen im Indus nachgewiesenen Kontaminanten aus der Klasse der PPCP. In beiden Proben unterhalb des Staudamms wurden Crotamiton-Rückstände in Höhe von etwa 1 ng/L gefunden (s. Abs. 3.2.3.). Zum Umweltvorkommen von Crotamiton existieren nur sechs Studien, in denen der Nachweis in verschiedenen aquatischen Kompartimenten gelang. In drei

europäischen Studien wurde Crotamiton vereinzelt jeweils in einem Kläranlagenablauf, einem Oberflächengewässer sowie im Grundwasser gefunden. Die drei japanischen Studien sind erheblich umfangreicher und belegen die ubiquitäre Präsenz von Crotamiton in sehr hohen Konzentrationen in allen drei genannten aquatischen Kompartimenten zweier japanischer Großstädte (s. Abs. 3.2.1.). In der vorliegenden Untersuchung gelang der Nachweis von Crotamiton erstmalig auch im Trinkwasser. In drei verschiedenen Proben aus Karachi konnte Crotamiton in Konzentrationen zwischen 1 und 60 ng/L nachgewiesen werden (s. Abs. 3.2.2.).

Im Fokus der Umweltanalytik stehen, neben den zuvor beschriebenen pharmazeutischen Wirkstoffen, auch deren Transformationsprodukte. Diese können sowohl auf abiotischem (z. B. Phototransformation) als auch auf biotischem (z.B. Metabolisierung) Wege entstehen. Der Eintrag kann also dem der Ursprungssubstanzen gleichen und über Abwässer erfolgen, oder die Transformation erfolgt erst in der Umwelt. Aufgrund der besonders hohen Konzentrationen der PPCP in der Untersuchung aus Pakistan gelangen in dieser Arbeit viele Nachweise von Transformationsprodukten, die bisher noch nicht als Umweltkontaminanten in Erscheinung getreten waren (s. Abs. 3.2.4.). Im Non-Target-Screening fiel das in Abbildung 67 gezeigte Massenspektrum auf.

Die entsprechenden Strukturvorschläge der Bibliothekssuche wiesen auf ein chloriertes Carbazol hin, es konnte jedoch kein wirklich entsprechendes Massenspektrum gefunden werden. Folgende Überlegungen führten zu ersten Hinweisen, bezüglich der Identität der unbekannt Substanz. Die Ionenspur 214 tritt in ähnlicher Intensität besonders bei Diclofenac auf, einem bekannten und in dieser Untersuchung in sehr hohen Konzentrationen, ubiquitär nachgewiesenen Kontaminanten. Das Halogenisotoppattern im abgebildeten Massenspektrum legt eine monochlorierte Struktur nahe. Des Weiteren ist von Diclofenac bekannt, dass es auf photochemischem Wege, unter Verlust von Wasser, zu einer Ringschlussreaktion kommen kann. Das entsprechende Produkt ist als Transformationsprodukt bekannt und wurde ebenfalls in den Proben aus Karachi nachgewiesen (s. Abs. 3.2.4.). Die Vermutung lag nun nahe, dass es, unter Beachtung der freien Drehbarkeit der Diphenylaminbindungen, auch zu einer Ringschlussreaktion unter Verlust von HCl kommen kann.

Die Molekülmasse des entstehenden monochlorierten Carbazols entspricht der der unbekannt Substanz. In einer Literaturrecherche zu diesem Strukturvorschlag (s. Abb. 67) wurde eine Schweizer Untersuchung gefunden, in der diese Substanz in einem Modellexperiment zur Photodegradation von Diclofenac in Gewässern entstanden war (s. Abs. 3.2.4.). In der betreffenden Studie war außerdem ein Massenspektrum abgebildet, welches dem unbekannt Spektrum aus den Pakistanproben entsprach. Da diese Verbindung nicht als Standardsubstanz erhältlich war, musste sie zum endgültigen Nachweis der Struktur und Herkunft dieses neuen Kontaminanten generiert werden.

Um neben der Identifizierung der Substanz über ihre Retentionszeit, auch die Herkunft aus der Phototransformation von Diclofenac zu belegen, wurde dazu folgender photochemischer Ansatz gewählt. Eine wässrige Lösung von Diclofenac wurde mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Es

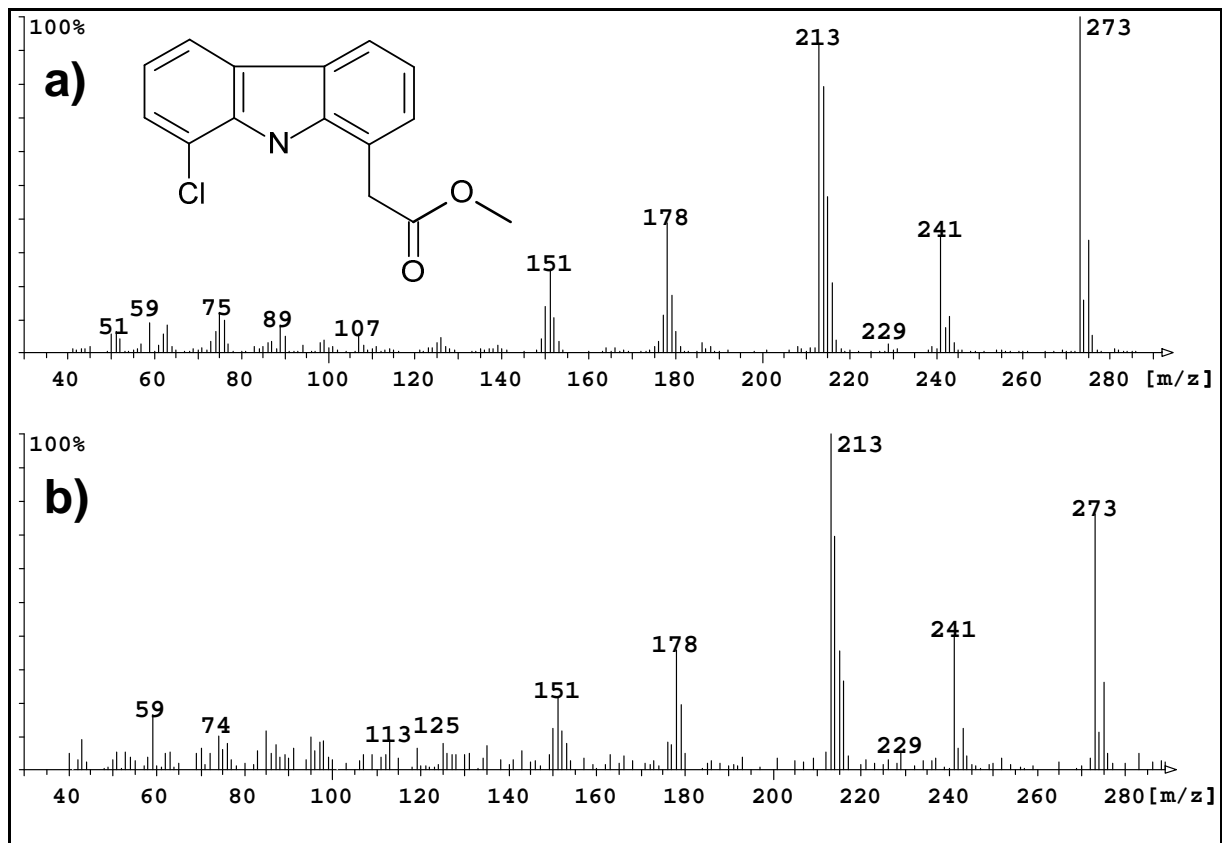


Abb. 67: Massenspektren von 8-Chlorcarbazol-1-yl-ethansäure als MCM-Derivat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 1)

wurde jede Minute eine Probe entnommen, diese derivatisiert und mittels GC-MS analysiert. Dabei entstand eine Substanz, die sowohl eine übereinstimmende Retentionszeit, als auch ein identisches Massenspektrum mit dem unbekanntem Analyten aufwies. Somit wurde in dieser Arbeit erstmalig ein Phototransformationsprodukt von Diclofenac in realen Umweltproben nachgewiesen. Ein repräsentatives Massenspektrum aus einer untersuchten Probe (b), sowie das Massenspektrum des externen Standards (a) sind im Vergleich in Abbildung 67 dargestellt. 8-Chlorcarbazolethansäure kam in drei Oberflächenwasser- und drei Abwasserproben im Stadtgebiet von Karachi vor. Die gemessenen Konzentrationen lagen zwischen 35 und 370 ng/L (s. Abs. 3.2.4.).

Bei der Auswertung der Massenspektren aus dem Phototransformationsexperiment mit Diclofenac fiel ein weiteres Massenspektrum auf, welches auch in den untersuchten Proben aus Karachi auftrat. Für diese dichlorierte, bis dahin unbekannte Substanz, lagen ebenfalls keine plausiblen Strukturvorschläge aus der Recherche in den Spektrenbibliotheken vor. Das Massenspektrum dieser Verbindung ist in Abbildung 68 dargestellt. Durch das Entstehen dieser Verbindung bei der Photodegradation von Diclofenac war hier ein direkter Bezug zu vermuten. Gleichzeitig besitzt das Massenspektrum zwei typische Fragmentierungen, die weitere Hinweise auf seine Struktur lieferten.

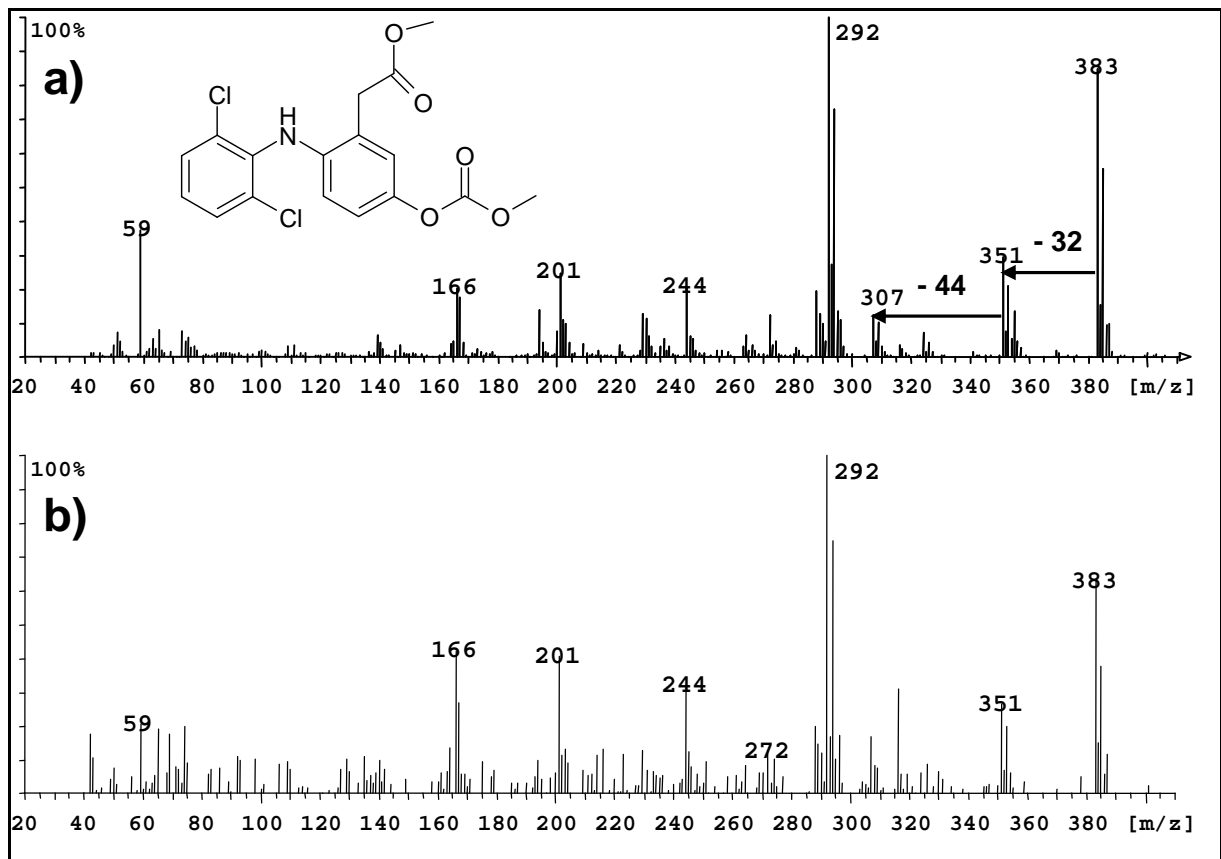


Abb. 68: Massenspektren von 5-Hydroxy-diclofenac als MCM-Derivat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 15)

Zuerst verliert das Molekül ein Fragment der Masse 32, welches typisch für die Abspaltung von Methanol aus Methylestern ist (s. Abb. 68 a). Da in der verwendeten Methode alle Carbonsäuren mittels Methylchloromethanoat zu Methylestern derivatisiert wurden und diese Verbindung im entsprechenden Aliquot der Fraktion auftauchte, musste es sich hierbei um ein Molekül mit einer Carboxylgruppe handeln. Im nächsten Fragmentierungsschritt verliert das Fragment der Masse 351 ein weiteres Fragment der Masse 44. Dies ist der typische Verlust eines Neutralteilchens (neutral loss) bei Kohlensäureestern, in dem ein Molekül Kohlendioxid aus dem Ion abgespalten wird. Ein weiterer Hinweis auf einen neutral loss gibt das Fehlen eines eindeutigen Peaks bei der Masse 44. Es ist bekannt, dass bei der verwendeten Derivatisierungsreaktion viele Hydroxylgruppen, insbesondere aber phenolische Hydroxylgruppen, zu Kohlensäureestern derivatisiert werden. Unter Beachtung der Tatsache, dass Hydroxylierungen bekannte Metabolisierungsreaktionen von Pharmazeutika darstellen, und dem eindeutigen Bezug zu Diclofenac sowie der Molekülmasse 383, wurde hier ein Hydroxy-diclofenac als Struktur vermutet.

Im Zuge dieser Identifizierung fiel das Augenmerk auf eine ebenfalls unbekannte, dichlorierte Substanz mit der gleichen Masse (s. Abb. 69). Auch in diesem Fall finden die bereits erwähnten typischen Fragmentabspaltungen der Massen 32 und 44 statt, wenn auch in einer anderen Reihenfolge (s. Abb 69 a). Es muss sich aufgrund der offensichtlich unterschiedlichen Fragmentierungen in den hohen Massenbereichen um eine andere Verbindung handeln als bei dem zuvor vermuteten Hydroxy-

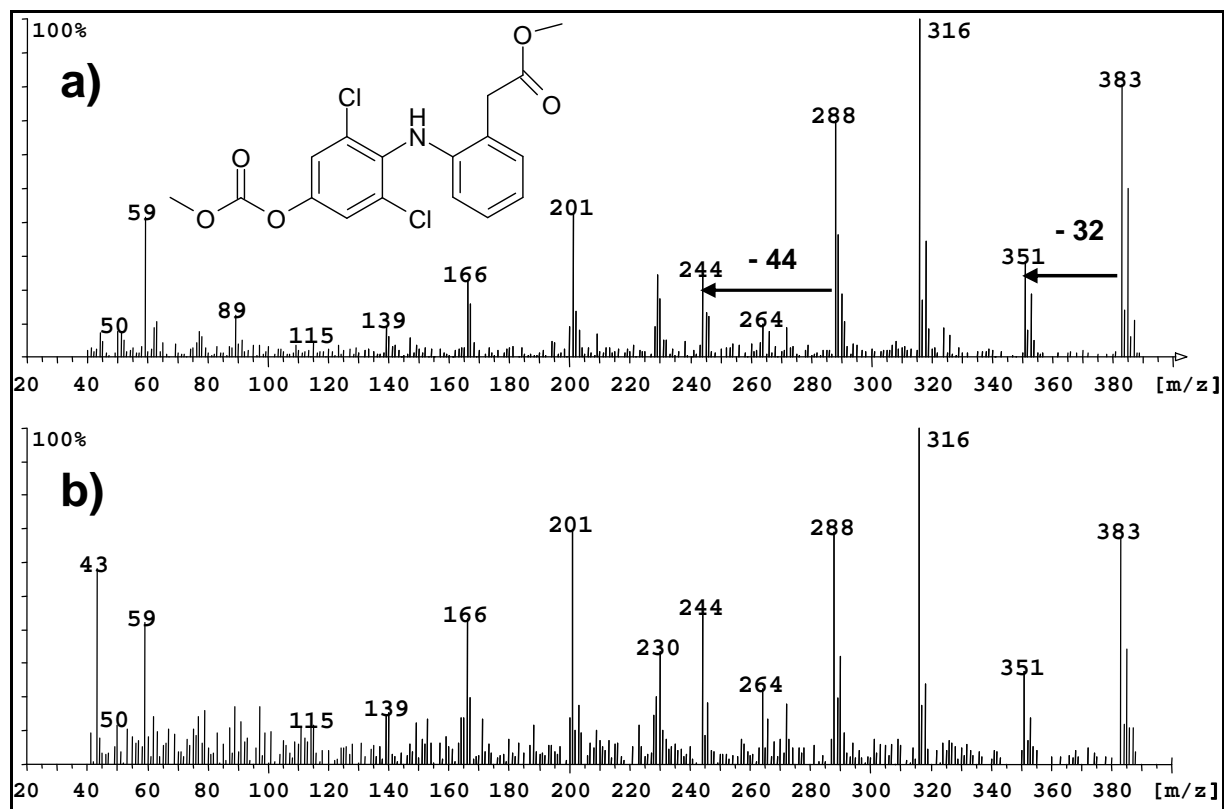


Abb. 69: Massenspektren von 4'-Hydroxy-diclofenac als MCM-Derivat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 15)

diclofenac. Die deckungsgleichen Fragmentierungen der beiden Verbindungen in den Massenbereichen ab 244 und kleiner legen jedoch eine identische Grundstruktur nahe. Da aus der Literatur bekannt ist, dass Diclofenac zu mehreren, an beiden Benzolkörpern hydroxylierten Verbindungen metabolisiert wird (s. Abs. 3.2.4.), wurde auch bei der in Abbildung 69 dargestellten Verbindung ein Hydroxy-diclofenac vermutet.

Es konnten sowohl 5-Hydroxy-diclofenac als auch 4'-Hydroxy-diclofenac als Standardsubstanzen erworben werden. Die Retentionszeiten und die erhaltenen Spektren dieser beiden externen Standards stimmten mit denen der beiden unbekannt Substanzen überein. Der Vergleich der Massenspektren aus den Proben mit denen der entsprechenden externen Standards ist für 5-Hydroxy-diclofenac in Abbildung 68 a und b und für 4'-Hydroxy-diclofenac in Abbildung 69 a und b dargestellt. Diese beiden Substanzen wurden bis dahin noch nicht in Umweltproben nachgewiesen. Im Zuge der Veröffentlichung erschien jedoch eine andere Studie in der beide Verbindungen in einer Probe aus einem deutschen Klärwerk nachgewiesen werden konnten (s. Abs. 3.2.4.).

Allerdings konnte in dieser Arbeit auch der Nachweis beider Substanzen in Oberflächengewässerproben aus dem Stadtgebiet von Karachi erbracht werden. 4'-Hydroxy-diclofenac wurde in beiden Flüssen in allen drei Proben in Konzentrationen zwischen 420 und 780 ng/L nachgewiesen. 5-Hydroxy-diclofenac kam in einer Probe aus dem Malir River sowie in einer Probe aus dem Lyari River in einer Konzentration von 80 bzw. 15 ng/L vor. In den untersuchten Abwasserproben konnte 4'-Hydroxy-diclofenac an allen Stationen in Konzentrationen zwischen 580

und 1800 ng/L nachgewiesen werden. 5-Hydroxy-diclofenac kam, wie schon im Fall der Oberflächengewässer, an insgesamt weniger Stationen in geringeren Konzentrationen vor. An zwei Stationen im Stadtgebiet konnten im Abwasser Konzentrationen von 300 und 140 ng/L gemessen werden (s. Abs. 3.2.4.). Des Weiteren ist die Erkenntnis, dass 5-Hydroxy-diclofenac auch durch Phototransformation entstehen kann, ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit, da es bisher als reiner Metabolit in der Literatur beschrieben wurde.

Während der Strukturaufklärung der beiden neuen Diclofenac-Transformationsprodukte, fiel bei der Analyse der Einzelionenspuren von 4'-Hydroxy-diclofenac eine weitere unbekannte Substanz auf. Das Massenspektrum dieser Verbindung ist in Abbildung 70 b dargestellt. In der vorherigen Non-Target-Analyse war dieses Spektrum zwar aufgefallen, da es identisch mit dem als Spektrum von 4'-Hydroxy-diclofenac identifizierten Massenspektrum ist (s. Abb. 70 a). Aufgrund der geringeren Konzentration dieser Verbindung und der damit stärkeren negativen Beeinflussung des resultierenden Massenspektrums durch den Hintergrund wurde beim ersten Eindruck nicht von einer eindeutigen Gleichheit der Spektren ausgegangen. Im Zuge der Identifizierung der neuen Diclofenac-Transformationsprodukte wurden die Spektren noch einmal eingehend analysiert.

In dem in Abbildung 70 c dargestellten Abgleich der Einzelionenspuren der 5 wichtigsten Fragmentationen beider Verbindungen untereinander und mit dem Totalionenstrom, lässt sich jedoch eindeutig die Gleichheit beider Massenspektren belegen. Im Zusammenhang mit der ähnlichen Retentionszeit wurde hier ein weiteres Hydroxy-diclofenac vermutet. Durch die Tatsache, dass der einzige weitere monohydroxylierte Metabolit von Diclofenac das 3'-Hydroxy-diclofenac ist, wurde auf diese Verbindung geschlossen. Weitere Anhaltspunkte, die die Identität des unbekanntes Analyten als 3'-Hydroxy-diclofenac hinreichend eindeutig belegen, sind die folgenden Überlegungen.

Betrachtet man die Massenspektren in Abbildung 68 und 69, so lässt sich eindeutig erkennen, dass die Fragmentierungsmuster davon abhängen, an welchem Ring der Hydroxysubstituent sitzt. Aufgrund der gleichen Muster der Massenspektren von 4'-Hydroxy-diclofenac (Abb. 70 a) und dem der unbekanntes Substanz (Abb. 70 b), wird deutlich ersichtlich, dass die Hydroxylfunktion am gleichen Ring sitzen muss. Anhand der Molekülstruktur wird ebenso deutlich, dass es sich, unter Beachtung der freien Drehbarkeit der Bindung vom Stickstoff zum Ring-Kohlenstoff, nur um 3'-Hydroxy-diclofenac handeln kann. Dieses vierte, in der vorliegenden Arbeit identifizierte, neue Diclofenac-Transformationsprodukt, ist bisher noch nicht in Umweltproben nachgewiesen worden. Im Stadtgebiet von Karachi konnte 3'-Hydroxy-diclofenac in drei Oberflächenwasser- und fünf Abwasserproben nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen dabei zwischen 85 und 300 ng/L (s. Abs. 3.2.4.).

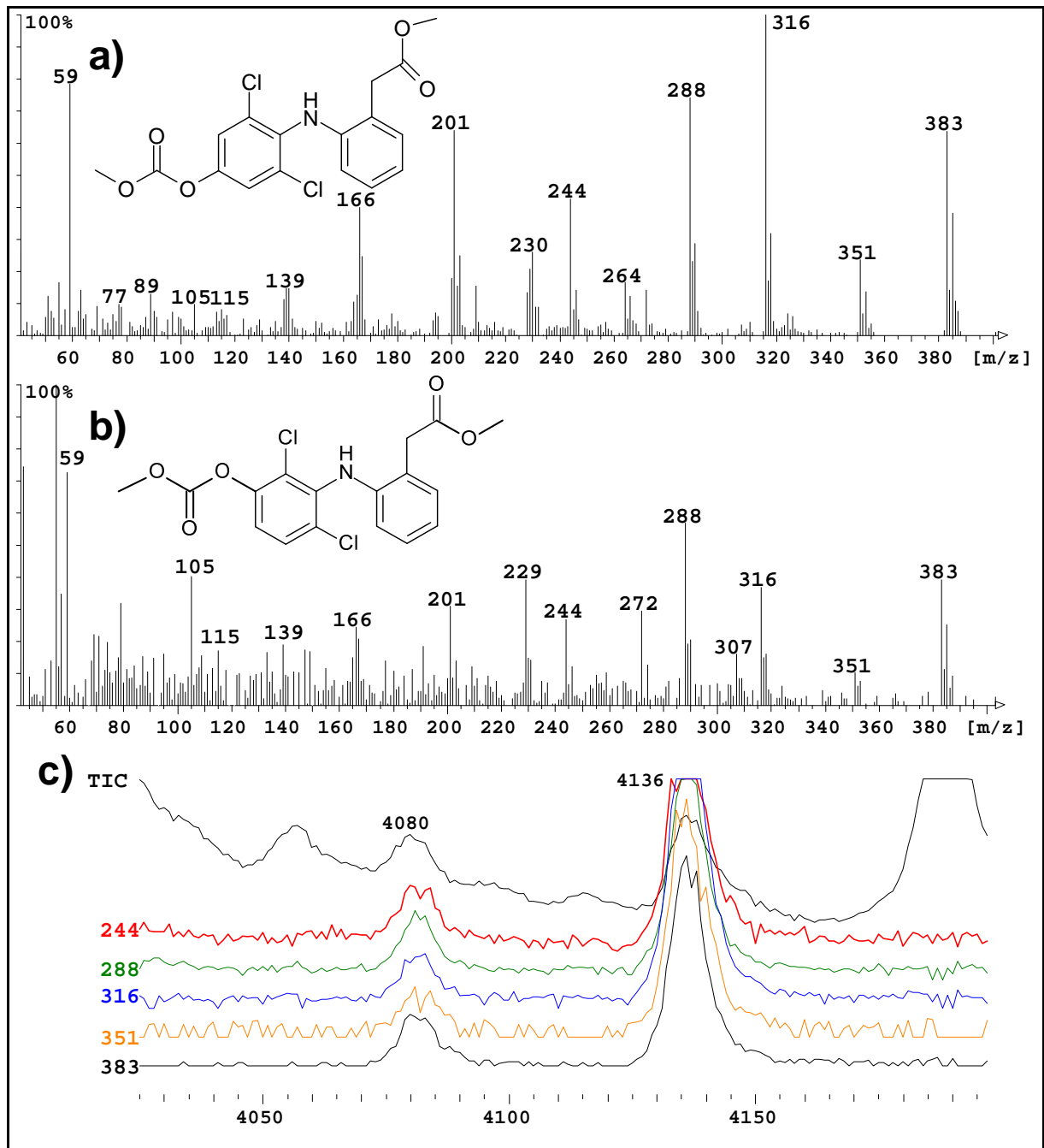


Abb. 70: Massenspektren von 4'-Hydroxy-diclofenac (a; Station 1) und von 3'-Hydroxy-diclofenac (b; Station 1) als MCM-Derivate. Vergleich der signifikanten Einzelionenströme zueinander und zum Totalionenstrom (c)

In Abbildung 71 ist das Massenspektrum eines ebenfalls unbekanntes Analyten gezeigt, welchem während des Non-Target-Screenings mit Hilfe der Spektrenbibliotheken keine passende Struktur zugeordnet werden konnte. In einer zeitgleich durchgeführten Target-Untersuchung bestimmter Pharmazeutika in den Klärwerken Hamburgs in der Arbeitsgruppe, trat in einer der Proben der gleiche unbekanntes Analyt auf. Anhand gemeinsamer Überlegungen hinsichtlich der signifikanten Fragmentationen im Massenspektrum, welche im Massenbereich zwischen 185 und 115 der Fragmentierung von Naproxen und seines Anthracen-Grundkörpers gleichen, wurde auf eine verwandte Struktur geschlossen.

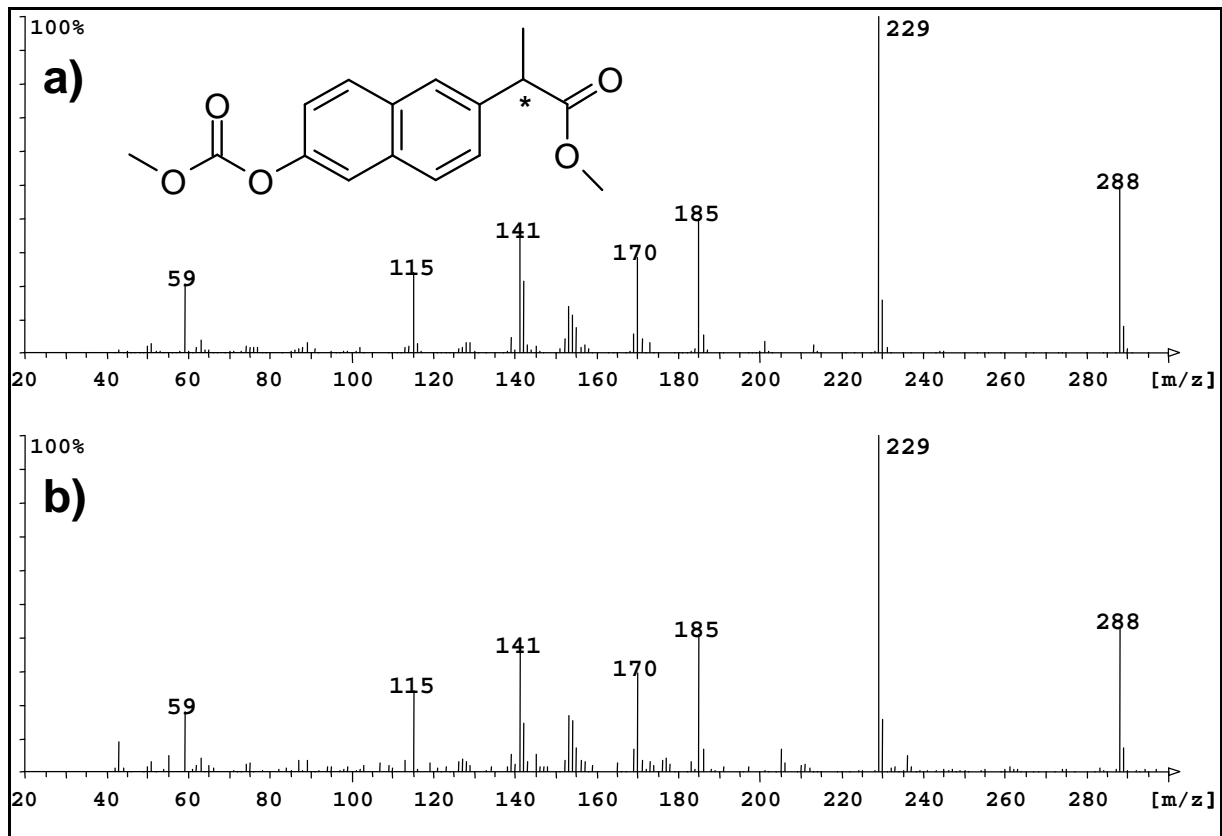


Abb. 71: Massenspektren von 6-*O*-Desmethylnaproxen als MCM-Derivat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 15)

Von den aus der Literatur bekannten Transformationsprodukten wurden die Molekülmassen mit denen des unbekanntes Massenspektrums verglichen. Eine Übereinstimmung ergab sich im Fall des aus dem Humanmetabolismus von Naproxen stammenden 6-*O*-Desmethylnaproxen. Diese als Standardsubstanz verfügbare Verbindung wies in der Referenzmessung nicht nur eine identische Retentionszeit, sondern auch ein identisches Massenspektrum auf (s. Abb 71 a u. b). Damit wurde die unbekannte Substanz eindeutig als 6-*O*-Desmethylnaproxen identifiziert.

Über das Umweltvorkommen dieses Metaboliten ist in der Literatur nichts bekannt. Somit wurde 6-*O*-Desmethylnaproxen in dieser und der parallelen Untersuchung in Hamburg erstmalig in Klärwerken bzw. im Abwasser nachgewiesen. In den Abwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnte 6-*O*-Desmethylnaproxen an allen vier Stationen in Konzentrationen zwischen 80 und 1100 ng/L nachgewiesen werden. Zusätzlich gelang in dieser Arbeit erstmalig der Nachweis von 6-*O*-Desmethylnaproxen in Oberflächenwasserproben. An allen fünf Stationen im Stadtgebiet von Karachi konnten Konzentrationen zwischen 40 und 1400 ng/L gemessen werden (s. Abs. 3.2.4.).

Ein weiteres Transformationsprodukt eines Pharmazeutikums, welches in dieser Arbeit erstmalig in Umweltproben nachgewiesen werden konnte, ist in Abbildung 72 dargestellt. Dabei handelt es sich ebenfalls um einen hydroxylierten Metaboliten eines Analgetikums der NSAID-Klasse. Mefenaminsäure ist in Kontinentaleuropa, verglichen mit dem Vereinigten Königreich, den USA und asiatischen Ländern, eher wenig verbreitet. Mefenaminsäure wurde in diesen Ländern bereits oft und

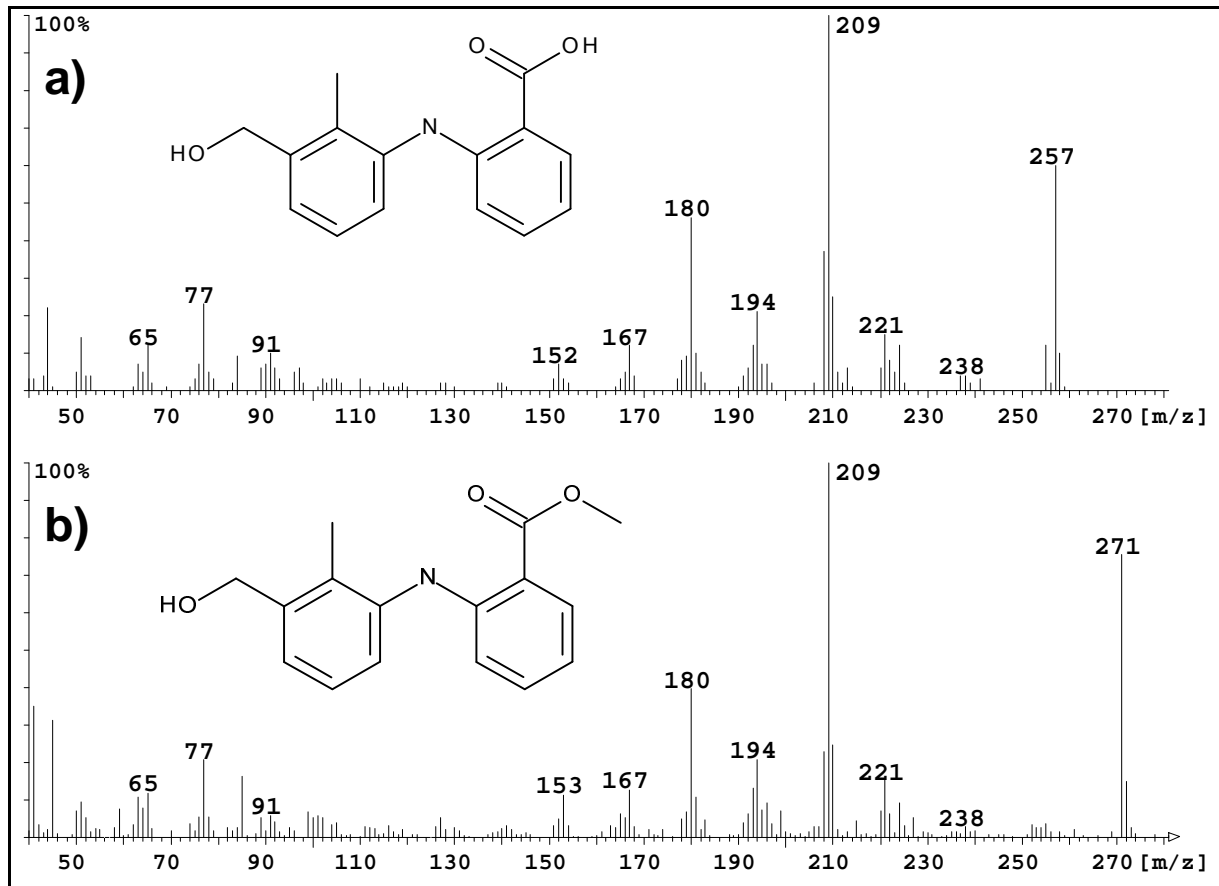


Abb. 72: Massenspektren von 3-Hydroxy-mefenaminsäure; a) Bibliotheksspektrum (freie Säure), b) Probe (MCM-Derivat, Station 1)

in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Gleiches gilt für die Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi, in denen Mefenaminsäure ubiquitär und in sehr hohen Konzentrationen auftrat (s. Abs. 3.2.1.). Bei der Recherche in den Spektrenbibliotheken während des Non-Target-Screenings, gab es eine sehr hohe Übereinstimmung in den Suchalgorithmen mit dem in Abbildung 72 a dargestellten Massenspektrum. Dieses gehört zu 3-Hydroxy-mefenaminsäure und ist, bis auf den Molekülionenpeak, ein Abbild des in den Proben aus Karachi gemessenen Massenspektrums (Abb. 72 b). Dieser Unterschied beruht auf der in den Proben erfolgten Derivatisierung mit Methylchloromethanoat, so dass es sich bei dem Massenspektrum aus der Probe um den Methylester von 3-Hydroxy-mefenaminsäure handelt. So ist die um 14 amu höhere Molekülmasse zu erklären.

Aufgrund der sehr guten Qualität des gemessenen Massenspektrums und seiner absoluten Gleichheit über den gesamten Massebereich, inklusive der relativen Intensitäten der einzelnen Fragmentationenpeaks, kann 3-Hydroxy-mefenaminsäure als ausreichend genau identifiziert betrachtet werden. Weitere Fakten, die unterstützend zum Beweis heranzuziehen sind, ist das Vorkommen von Mefenaminsäure in sehr hohen Konzentrationen in allen Proben, das Fehlen jeglicher Koelutionen im Retentionsbereich, die Verschiebung der Retentionszeit gegenüber Mefenaminsäure aufgrund der höheren Polarität sowie die Elution in der RP-HPLC-Fraktion mit der höchsten Polarität.

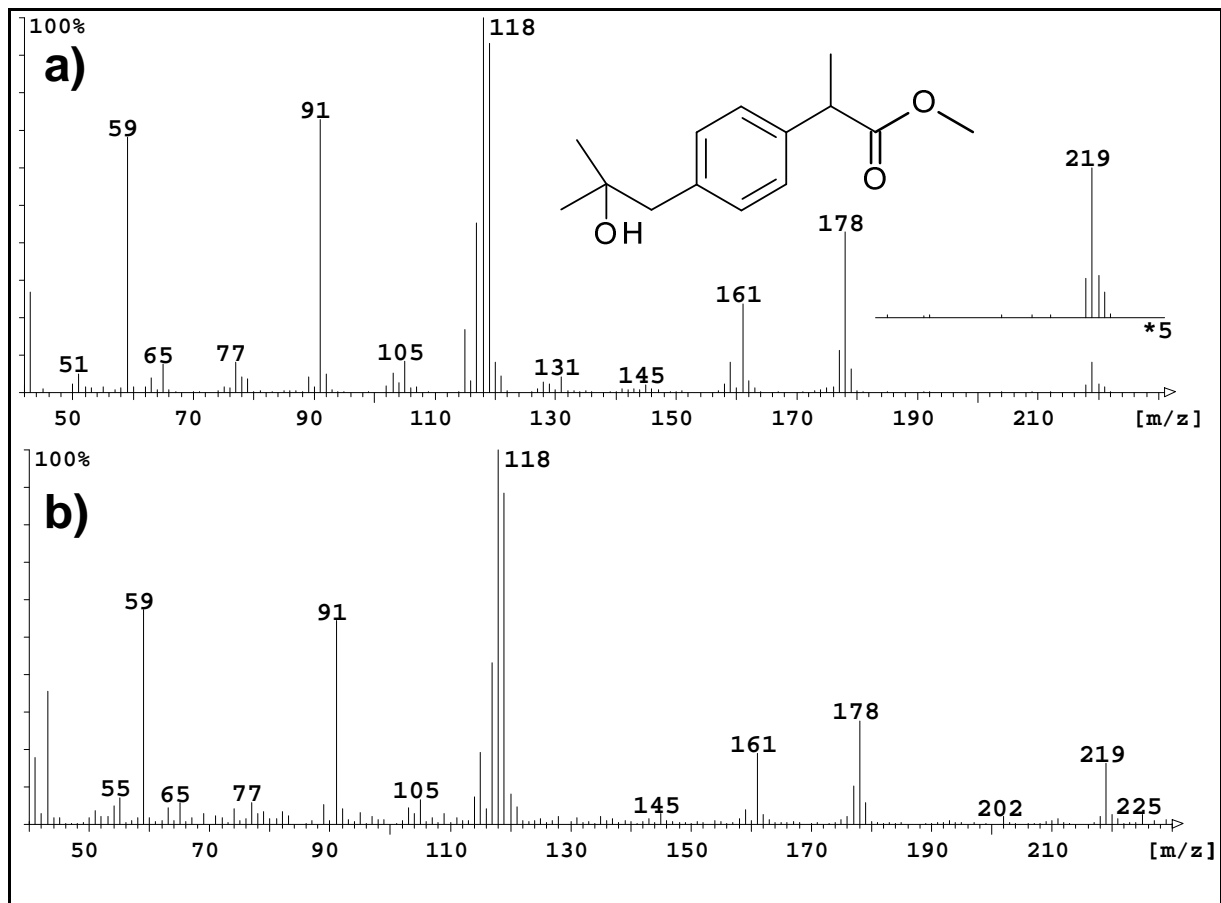


Abb. 73: Massenspektren von Hydroxy-ibuprofen als MCM-Derivat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 3)

3-Hydroxy-mefenaminsäure konnte in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi an vier der fünf Stationen im Oberflächenwasser in Konzentrationen zwischen 2800 und 20500 ng/L nachgewiesen werden. In allen vier untersuchten Abwasserproben trat 3-Hydroxy-mefenaminsäure ebenfalls auf. Die Konzentrationen lagen im Bereich zwischen 180 und 7700 ng/L (s. Abs. 3.2.4.).

Die in Abbildung 73 dargestellte Struktur, sowie die Massenspektren, gehören zu Hydroxy-ibuprofen. Dieser hydroxylierte Metabolit des ebenfalls zur Klasse der NSAID-Analgetika gehörenden Wirkstoffs Ibuprofen, gehört zu den im umweltanalytischen Kontext bekanntesten Transformationsprodukten. Hydroxy-ibuprofen war eines der ersten Pharmazeutika-Transformationsprodukte, welches in Umweltproben nachgewiesen wurde. Dementsprechend existiert eine Vielzahl von Studien, in denen Hydroxy-ibuprofen in allen verschiedenen Umweltkompartimenten gefunden wurde (s. Abs. 3.2.4.).

In der vorliegenden Untersuchung der Proben aus Pakistan konnte Hydroxy-ibuprofen ebenfalls in allen Oberflächenwasser- und Abwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi in Konzentrationen zwischen 240 und 3200 ng/L nachgewiesen werden. Gleichzeitig gelang in dieser Arbeit der erste Nachweis von Hydroxy-ibuprofen in Trinkwasserproben (s. Abs. 3.2.4.). In der besonders mit PPCP belasteten Probe von einer Befüllungstation für Tanklastwagen, konnte Hydroxy-ibuprofen in einer Konzentration von 3 ng/L nachgewiesen werden. In einer der beiden

Leitungswasserproben aus dem Laborgebäude der Universität wurden ebenfalls Rückstände von Hydroxy-ibuprofen in Höhe von 1 ng/L gefunden.

5.2. Pestizide

Auch in der Klasse der Pestizide konnten, trotz der eher geringen Belastung der untersuchten Wasserproben mit dieser Schadstoffklasse, einige neue Umweltkontaminanten in den Proben aus Pakistan nachgewiesen werden. In Abbildung 74 ist die erste dieser Verbindungen dargestellt. Permethrinsäure ist ein Transformationsprodukt des Pyrethroid-Pestizids Permethrin. Die Pyrethroide sind eine neue Klasse der Pestizide, die aufgrund ihrer geringen Toxizität gegenüber Säugetieren und dem Menschen eingeführt wurden, um toxischere Pestizidklassen, wie etwa die Organophosphate zu ersetzen. Inzwischen haben zahlreiche Studien belegt, dass die hohe Effektivität gegen Insekten mit einer extrem hohen Toxizität gegenüber Fischen und niederen aquatischen Organismen einhergeht (s. Abs. 3.3.1.)

Pyrethroide wurden bereits in zahlreichen Studien in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Die meisten Studien beziehen sich dabei auf Sedimente, da diese Pestizidklasse in der Wasserphase analytisch schwer zu erfassen ist. Dies liegt zum einen an der hohen Hydrophobie dieser Verbindungen, zum anderen ist ihre geringe Persistenz in der Instabilität ihrer Esterbindung im aquatischen Medium begründet. Pyrethroid-Pestizide werden in wässriger Umgebung schnell in ihre korrespondierenden Säure- und Alkoholmetaboliten gespalten (s. Abb. 25). Trotz der umfangreichen Studien zum Umweltvorkommen der Ursprungssubstanzen existieren diesbezüglich keine Studien über die Transformationsprodukte (s. Abs. 3.3.1.). Der in Abbildung 74 dargestellte Säuremetabolit des Permethrin wurde bisher nicht in Umweltproben nachgewiesen. In den untersuchten Proben aus Pakistan weist diese Verbindung eine ubiquitäre Präsenz auf. Durch die verwendete Derivatisierung zum Methyl ester konnte Permethrinsäure gut erfasst und eindeutig mittels eines externen Standards identifiziert werden (vgl. Abb. 74 a u. b).

In allen vier Abwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi wurde Permethrinsäure in Konzentrationen zwischen 65 und 250 ng/L nachgewiesen (s. Abs. 3.3.1.). Die Konzentrationen in den Oberflächengewässern des Stadtgebiets lagen zwischen 40 und 180 ng/L. Auch hier wurde Permethrinsäure an allen fünf Stationen detektiert (s. Abs. 3.3.1.). In den Proben aus den Oberflächengewässern außerhalb des Stadtgebiets gelang der Nachweis von Permethrinsäure an acht Stationen. Hier liegen die Konzentrationen jedoch erheblich niedriger und umfassen eine Spanne von 1 bis 11 ng/L (s. Abs. 3.3.3.). Des Weiteren konnten Rückstände von Permethrinsäure auch in zwei Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesen werden. Während in der Probe aus dem Slum etwa 1 ng/L gemessen wurde, lag die Konzentration im Institut für Ozeanographie bei 4 ng/L (s. Abs. 3.3.2.).

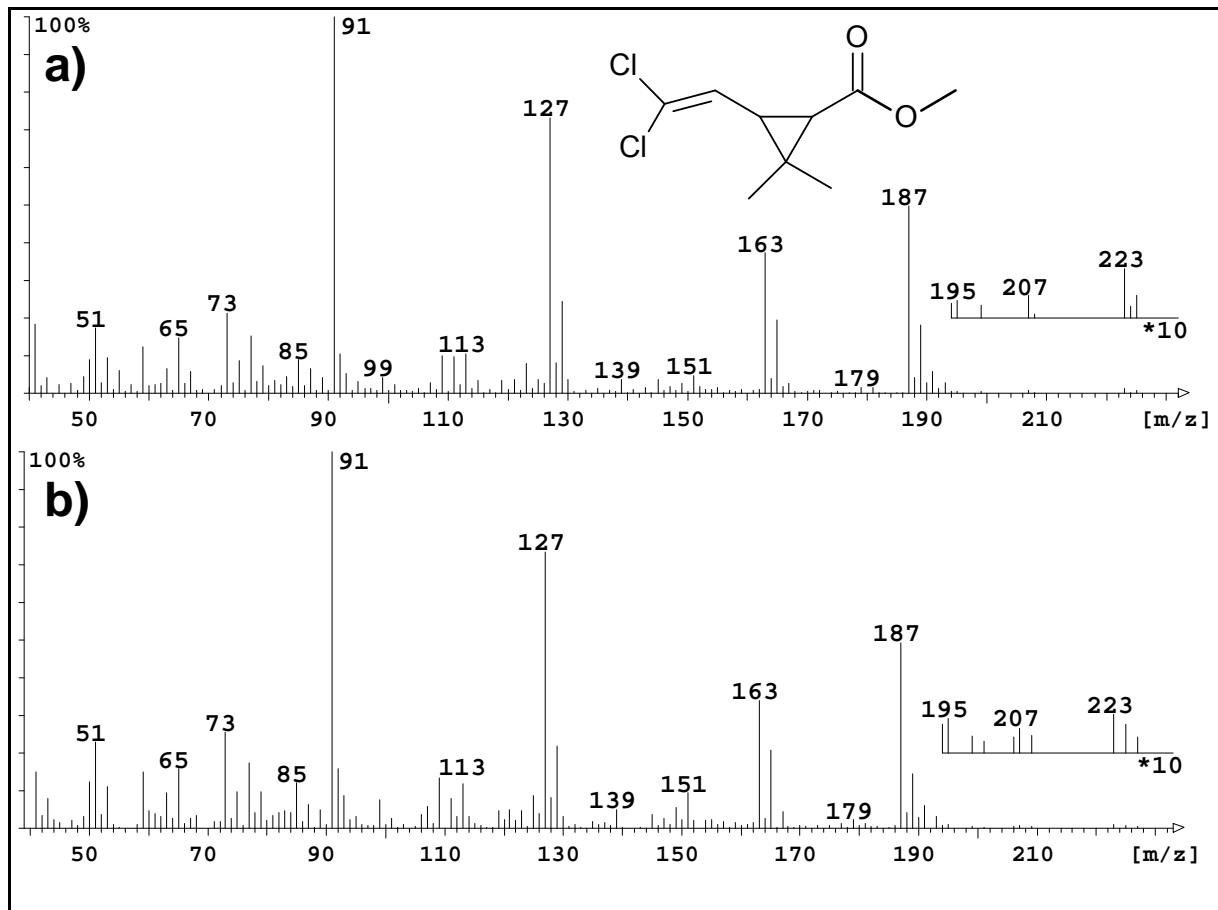


Abb. 74: Massenspektren von Permethrinsäure als MCM-Derivat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 15)

Den gleichen Ursprung wie Permethrinsäure hat auch die in Abbildung 75 dargestellte Verbindung. Bifentrinsäure ist der Säuremetabolit von Bifentrin, eines ebenfalls oft verwendeten Insektizids aus der Klasse der Pyrethroide. Auch Bifentrin wurde bereits in vielen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Aufgrund der genannten hydrophoben Eigenschaften dieser Stoffklasse, beschränken sich die meisten Nachweise, wie für Permethrin, auf Sedimente. Ökotoxikologisch ist Bifentrin besonders relevant, da es eine besonders hohe Toxizität vor allem gegenüber Wasserorganismen aufweist. Die Effektschwellen liegen für einige dieser Organismen im niedrigen einstelligen ng/L-Bereich (s. Abs. 3.3.1.). Bifentrin unterliegt im wässrigen Medium ebenfalls der Esterhydrolyse und wird in einen Säure- und einen Alkoholmetaboliten aufgespalten (s. Abb. 25). Auch im Fall von Bifentrin liegen bezüglich seiner Metaboliten keine Daten über das Umweltvorkommen vor.

In den hier untersuchten Proben konnte Bifentrinsäure an vielen Stationen eindeutig identifiziert werden. Dies belegt der Vergleich der Massenspektren in Abbildung 75 aus einer repräsentativen Probe (b) und dem externen Standard (a). In zwei Abwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnten Konzentrationen von 13 bzw. 30 ng/L nachgewiesen werden. Die gemessenen Konzentrationen in den Oberflächengewässern des Stadtgebiets liegen zwischen 3 und 13

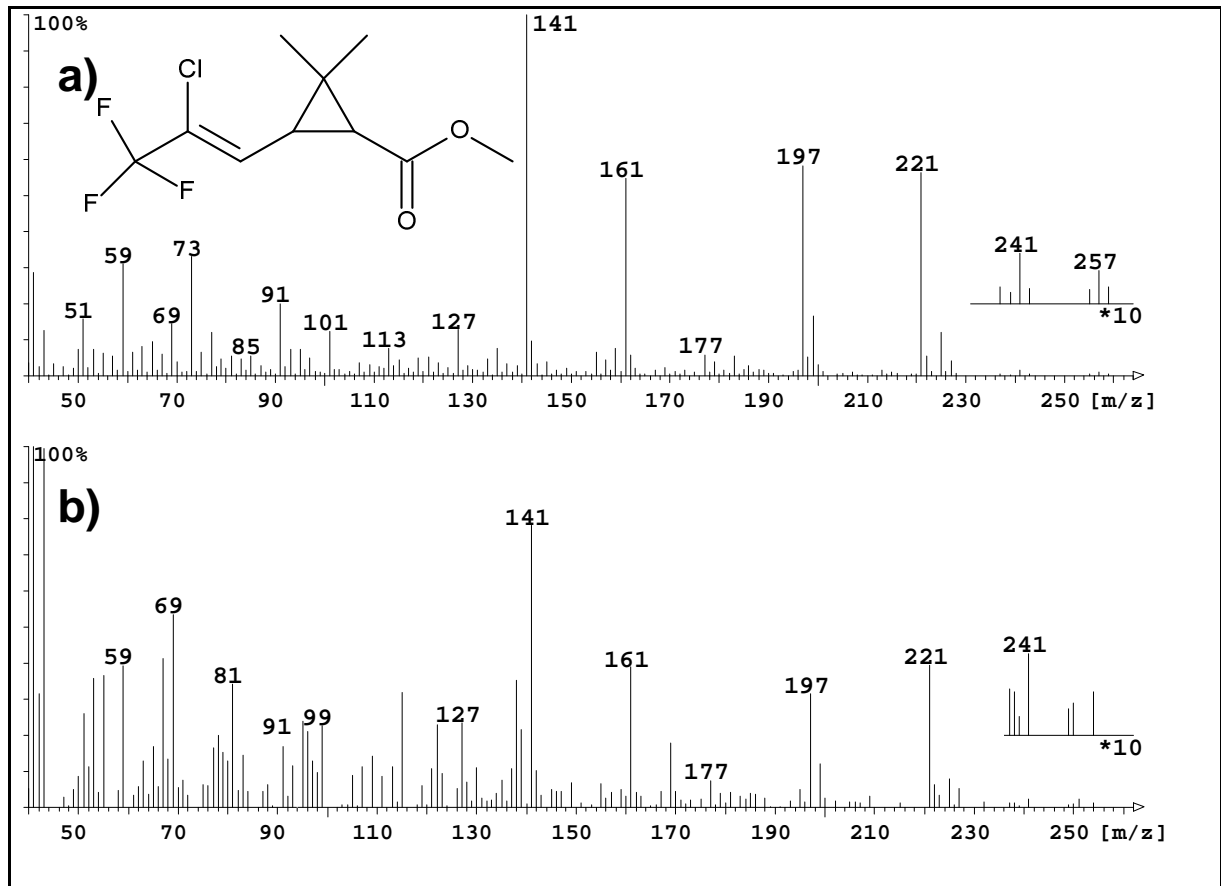


Abb. 75: Massenspektren von Bifentrinsäure als MCM-Derivat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 15)

ng/L. Hier trat Bifentrinsäure an drei Stationen auf (s. Abs. 3.3.1.). Auch in einer Trinkwasserprobe konnten Rückstände von Bifentrinsäure, in Höhe von 1 ng/L, nachgewiesen werden (s. Abs. 3.3.2.).

Bei der in Abbildung 76 dargestellten Verbindung handelt es sich ebenfalls um ein Transformationsprodukt eines Pestizids. Endosulfan-Lacton entsteht im wässrigen Medium durch die Hydrolyse von Endosulfan über das Endosulfan-Diol. Endosulfan ist das einzige Pestizid aus der Klasse der Organochlorpestizide, welches weltweit noch große Anwendung findet und erst in diesem Jahr in die Liste der prioritären Substanzen, gemäß der Stockholm-Konvention aufgenommen wurde. Dementsprechend wurde Endosulfan, wie auch sein bekannteres Transformationsprodukt Endosulfan-Sulfat, bereits in unzähligen Studien in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Der vorherrschende Abbauweg und das dadurch gebildete jeweilige Transformationsprodukt hängen maßgeblich von den physikalisch-chemischen Umgebungsbedingungen sowie der Art der vorhandenen Mikroorganismen ab (s. Abs. 3.3.1.).

Ob diese Bedingungen in allen bisherigen Studien die Bildung des Sulfats begünstigten oder ob das Lacton aufgrund seiner geringeren Toxizität nicht als relevant genug erachtet wurde und so nicht Teil der bisherigen Untersuchungen war, lässt sich nicht feststellen. Tatsache ist, dass nur eine einzige portugiesische Studie existiert, in der Endosulfan-Lacton in wenigen Proben aus einem Ästuar unterhalb der Quantifizierungsgrenze (<0,1 ng/L) in der Umwelt nachgewiesen werden konnte.

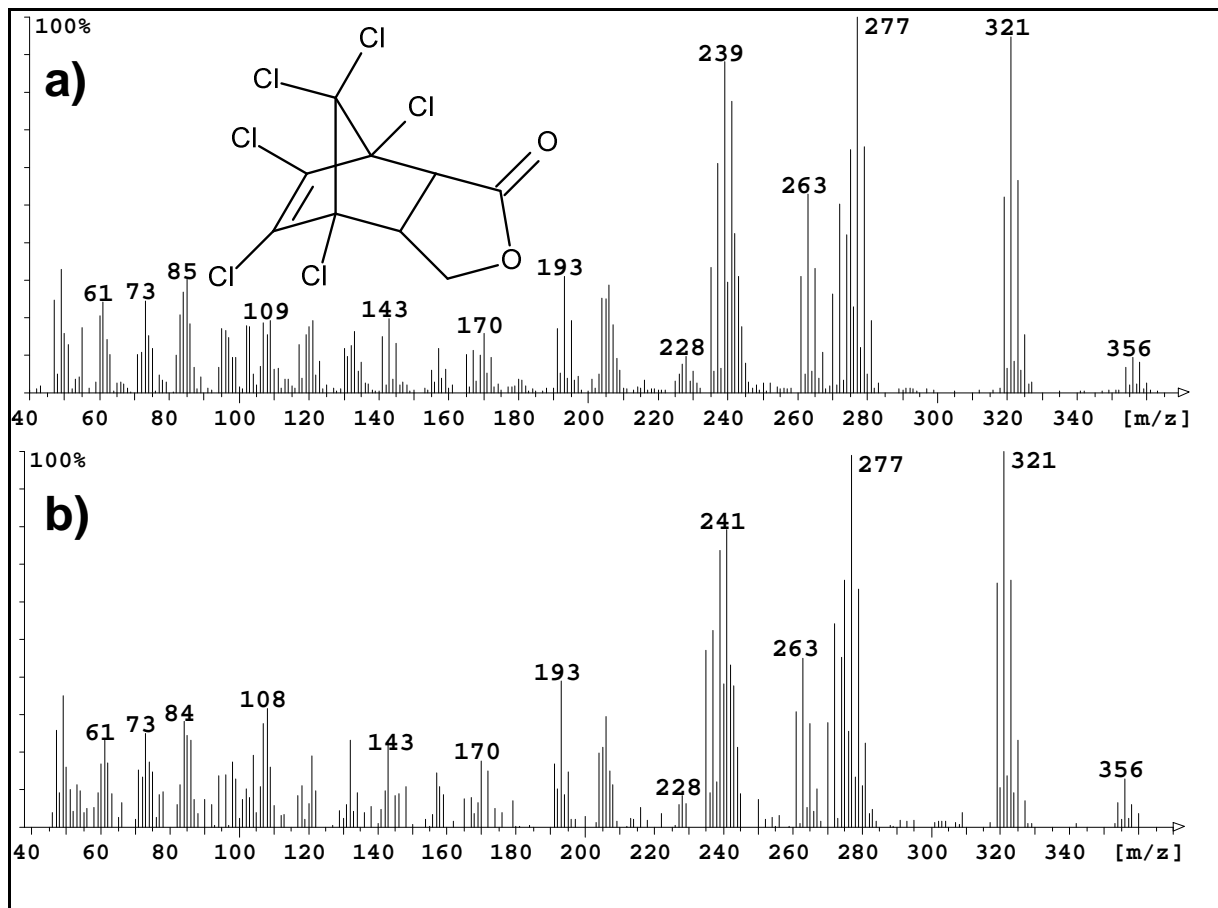


Abb. 76: Massenspektren von Endosulfan-lacton; a) Externer Standard, b) Probe (Station 44)

Auffällig ist, dass sowohl in der portugiesischen Studie als auch in der vorliegenden Arbeit keine Rückstände von Endosulfan und Endosulfan-Sulfat gefunden wurden (s. Abs. 3.3.1.). Beide Substanzen waren Bestandteil des durchgeführten Target-Screenings bestimmter Analyten, welche an allen untersuchten Proben durchgeführt wurden. Endosulfan-Lacton hingegen war in vielen Proben aus Pakistan vorhanden und wurde eindeutig mittels eines externen Standards identifiziert, wie der Vergleich der Massenspektren in Abbildung 76 zeigt. In den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi kam Endosulfan-Lacton nur in der Oberflächenwasserprobe aus dem Malir River (50 ng/L) und der Abwasserprobe des Clifton Beach Einleiters (20 ng/L) vor (s. Abs. 3.3.1.).

Im Gegensatz zu allen anderen Analyten, wurde Endosulfan-Lacton hauptsächlich in den Proben aus den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi nachgewiesen, und erreichte dort auch seine Maximalkonzentration. Mit Ausnahme der Probe aus der Mitte des Indus (St. 35), konnten an allen anderen elf Stationen Endosulfan-Lacton Rückstände gemessen werden. Die Konzentrationen lagen in den meisten Fällen zwischen 3 und 7 ng/L. In den beiden Proben aus dem Haleji Lake waren die Rückstandsmengen viel höher und erreichten Werte von 80 bzw. 120 ng/L (s. Abs. 3.3.3.). Auch in den Trinkwasserproben aus Karachi konnte Endosulfan-Lacton nachgewiesen werden. In acht der zehn beprobten Trinkwässer wurden Konzentrationen zwischen 2 und 50 ng/L gemessen (s. Abs. 3.3.2.).

5.3. Industriechemikalien

Aus der Gruppe der Industriechemikalien sind in den Proben aus Pakistan ebenfalls viele Verbindungen erstmalig in Umweltproben nachgewiesen worden. Zu den Industriechemikalien gehören in dieser Arbeit auch alle Verbindungen, welche nicht eindeutig in eine der anderen drei Schadstoffklassen eingeordnet werden konnten. Dazu gehört auch die in Abbildung 77 dargestellte Substanz. 5-Chlorbenzoxazolone ist zwar auch als pharmazeutischer Wirkstoff bekannt und unter dem Handelsnamen Paraflex ein sehr verbreitetes Muskelrelaxans, jedoch ist sein Ursprung in den untersuchten Proben nicht eindeutig zuzuordnen.

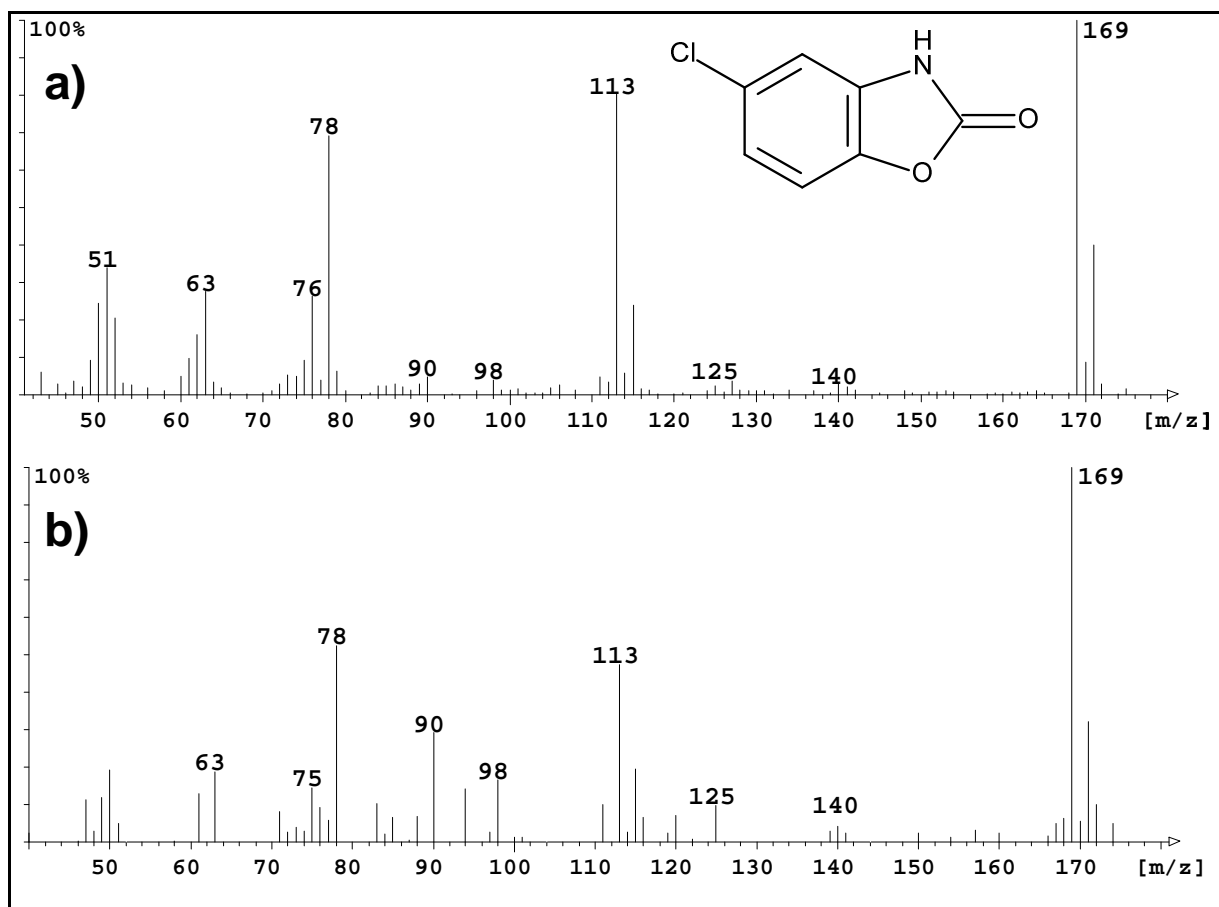


Abb. 77: Massenspektren von 5-Chlorbenzoxazol-2-on; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

Aufgrund der Vielzahl möglicher Quellen aus allen Industriebereichen und das nur punktuelle Auftreten an einer Probenahmestation können auch Einträge aus anderen Quellen nicht ausgeschlossen werden (s. Abs. 3.4.1.). Die Identifizierung von 5-Chlorbenzoxazolone erfolgte zweifelsfrei anhand eines externen Standards, wie der Vergleich der Massenspektren in Abbildung 77 gut veranschaulicht. Zum Umweltvorkommen dieser Verbindung ist in der Literatur nichts bekannt. 5-Chlorbenzoxazolone konnte in dieser Arbeit erstmalig in der Umwelt nachgewiesen werden. Das Vorkommen dieses

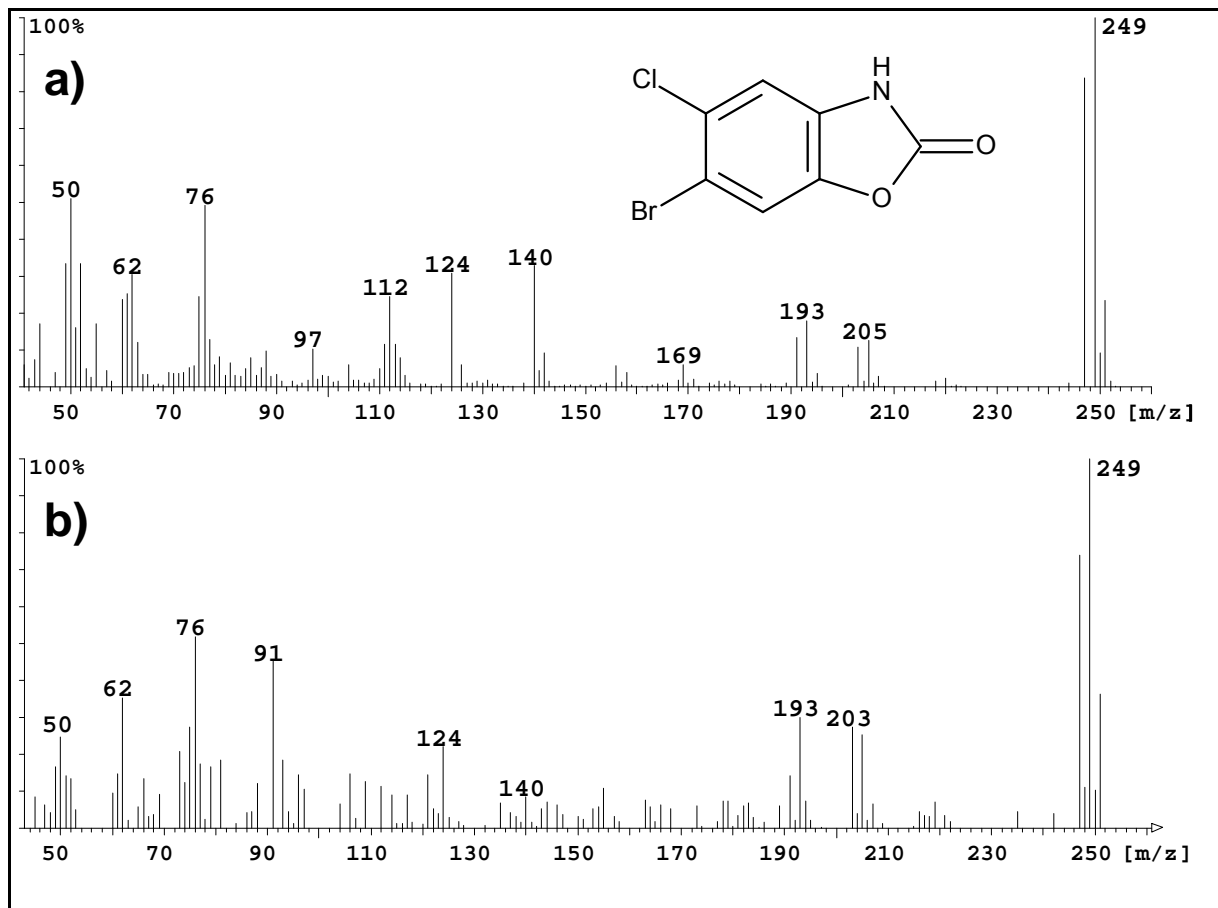


Abb. 78: Massenspektren von 6-Brom-5-chlorbenzoxazol-2-on; a) Bibliotheksspektrum, b) Probe (Station 20)

Kontaminanten beschränkt sich auf eine Abwasserprobe aus dem Korangi drain im Stadtgebiet von Karachi. Hier liegt die ermittelte Konzentration bei über 200 ng/L (s. Abs. 3.4.1.).

Des Weiteren wurden zwei weitere halogenierte Benzoxazolone in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi nachgewiesen. Dazu zählt das in Abbildung 78 dargestellte 6-Brom-5-chlorbenzoxazolone. Diese Verbindung ist laut SciFinder auch unter dem Namen Vinyzene bekannt und scheint, so legt es zumindest eine Internetrecherche nahe, als fungizider Zusatz in Kunststoffen zu dienen. In der peer-reviewed Literatur finden sich jedoch keinerlei Angaben bezüglich einer etwaigen Verwendung von 6-Brom-5-chlorbenzoxazolone. Somit bleibt der Ursprung dieser Verbindung in den Proben aus Karachi unklar. Möglich wäre eine Verwendung in der Industrie, z.B der Kunststofffertigung, aber auch ein Eintrag als Verunreinigung von 5-Chlorbenzoxazolone sowie eine Umwandlung in den stark verschmutzten Gewässern und Abwässern kämen in Frage. Auch über einen umweltrelevanten Bezug dieser Verbindung liegen keine Daten aus der Literatur vor (s. Abs. 3.4.1.). 6-Brom-5-chlorbenzoxazolone wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig in Umweltproben nachgewiesen. Auch das Auftreten dieses Kontaminanten ist lokal sehr eingeschränkt, es konnte jedoch an drei Probenahmestationen nachgewiesen werden. In Konzentrationen zwischen 200 und 350 ng/L konnte 6-Brom-5-chlorbenzoxazolone im Abwasser der letzten beiden Stationen des Korangi drain sowie im Oberflächenwasser der Gizri Bucht nachgewiesen werden.

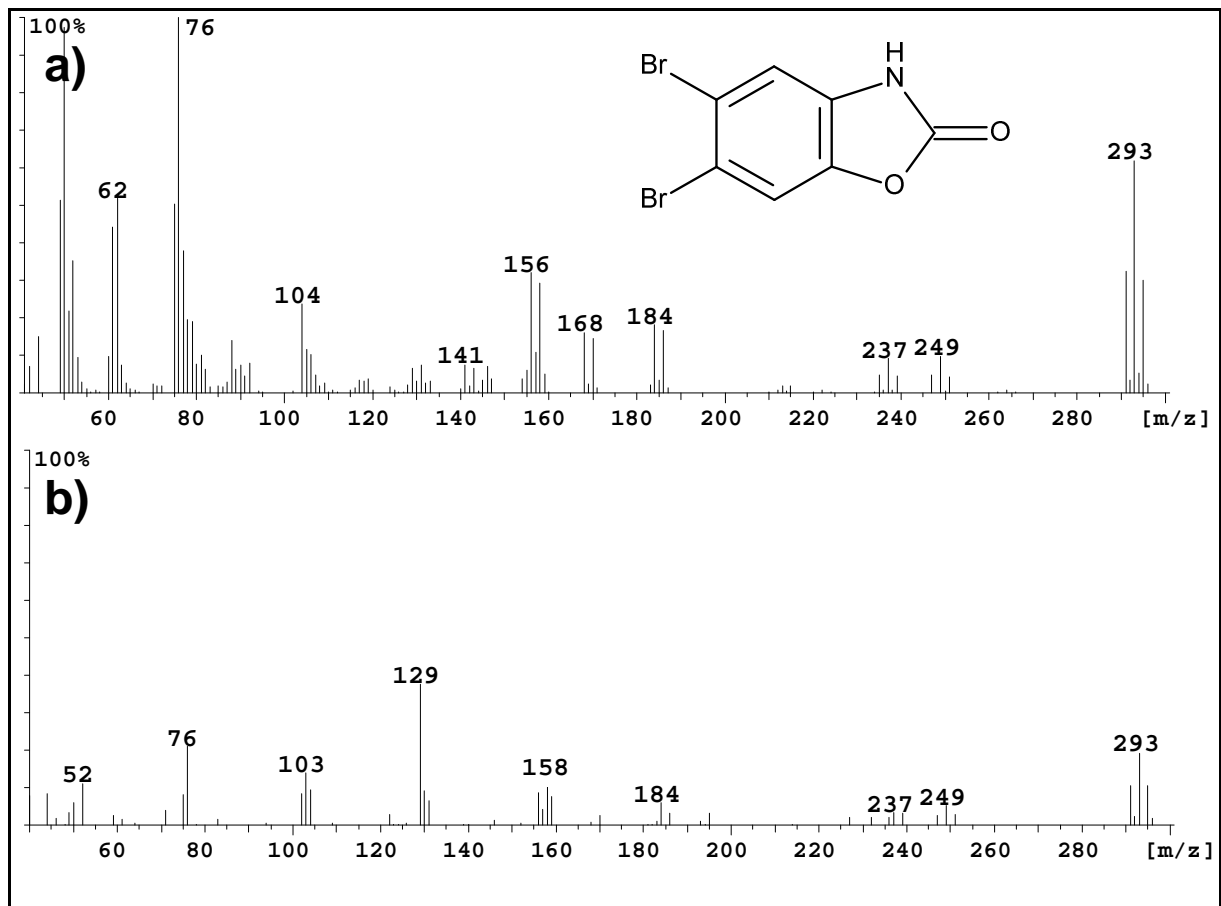


Abb. 79: Massenspektren von 5,6-Dibrombenzoxazol-2-on; a) Bibliotheksspektrum, b) Probe (Station 20)

Ebenfalls unbestätigt bleibt der Ursprung des dritten halogenierten Benzoxazolons in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi. Abbildung 79 zeigt die Struktur und das Massenspektrum von 5,6-Dibrombenzoxazol. Über diese Verbindung liegen in der Literatur weder Daten über eine Umweltrelevanz noch über eine etwaige Verwendung vor. Der Ursprung von 5,6-Dibrombenzoxazol bleibt also ebenfalls unbekannt. In Frage kämen die gleichen möglichen Quellen, die für 6-Brom-5-chlorbenzoxazol vermutet wurden (s. Abs. 3.4.1.). Auch 5,6-Dibrombenzoxazol konnte in dieser Arbeit erstmalig in Umweltproben nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den beiden anderen halogenierten Benzoxazolonen ist es in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi am weitesten verbreitet. 5,6-Dibrombenzoxazol kommt in denselben beiden Abwasserproben und der Oberflächenwasserprobe aus der Gizri Bucht vor wie auch 6-Brom-5-chlorbenzoxazol. Die Konzentrationen variieren zwischen 20 und 160 ng/L und liegen damit niedriger als die von 6-Brom-5-chlorbenzoxazol. Zusätzlich konnte 5,6-Dibrombenzoxazol allerdings auch in einer Konzentration von 20 ng/L im Malir River nachgewiesen werden.

Eine weitere halogenierte heteroaromatische Verbindung konnte in einer der Abwasserproben aus dem Korangi drain nachgewiesen werden. Die Struktur von 5-Bromindolin-2-on sowie ihre eindeutige Identifizierung mit einem externen Standard sind in Abbildung 80 dargestellt. Auch für diese Verbindung sind keine Daten zum Umweltvorkommen in der Literatur vorhanden. Des Weiteren

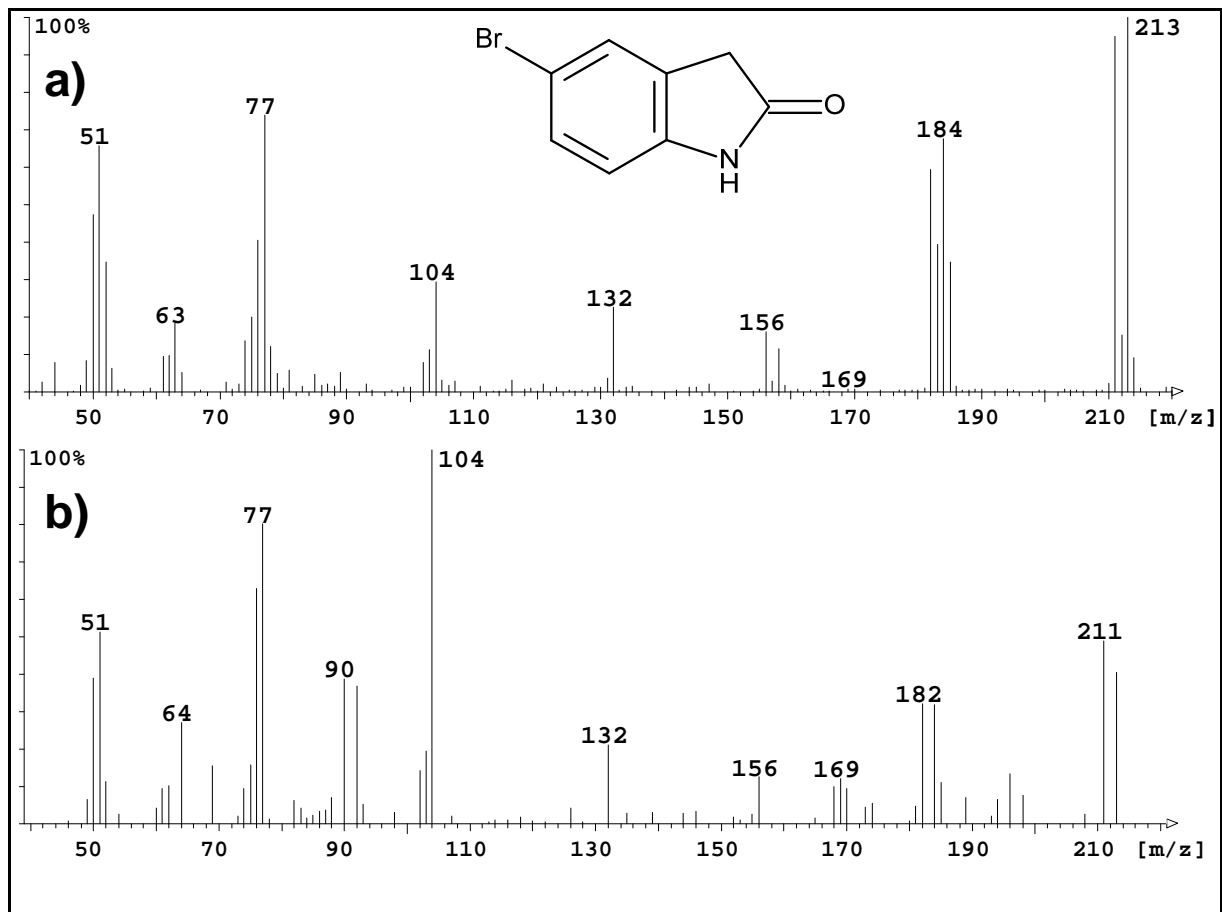


Abb. 80: Massenspektren von 5-Bromindolin-2-on; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

liegen auch keine Informationen bezüglich einer allgemeinen Verwendung von 5-Bromindolin-2-on vor. Lediglich in der Wirkstoffforschung der Krebstherapie wird 5-Bromindolin-2-on als Synthesebaustein für Bisindolinon-Derivate eingesetzt (s. Abs. 3.4.1.). Die konkreten Eintragswege dieser Verbindung in das Abwasser des Korangi drain konnten nicht ermittelt werden.

Das Vorkommen in dieser Untersuchung beschränkt sich bei 5-Bromindolin-2-on auf eine Probe aus dem Abwasser des Korangi drain (St. 20). Hier wurde diese Verbindung, in einer Konzentration von 90 ng/L, erstmalig in der Umwelt nachgewiesen. In derselben Probe wurde ein weiteres Bromindolin-2-on-Isomer nachgewiesen (s. Abs. 3.4.1.). Aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit eines externen Standards, der kleinen Konzentration (15 ng/L) und dem nur punktuellen Auftreten an einer Station wurde diese Verbindung lediglich über einen Bibliotheksspektrenvergleich identifiziert (Daten nicht abgebildet). Es liegt jedoch nahe, dass es sich dabei um das an der 6-Position bromierte Isomer handelt, da diese Verbindung in der Herstellung von Farbstoffen wie etwa 6,6'-Dibromindigo verwendet wird. Aufgrund der Vielzahl der Betriebe aus der Textilindustrie in Karachi insgesamt, aber auch im Industriegebiet von Korangi, ist diese Vermutung plausibel.

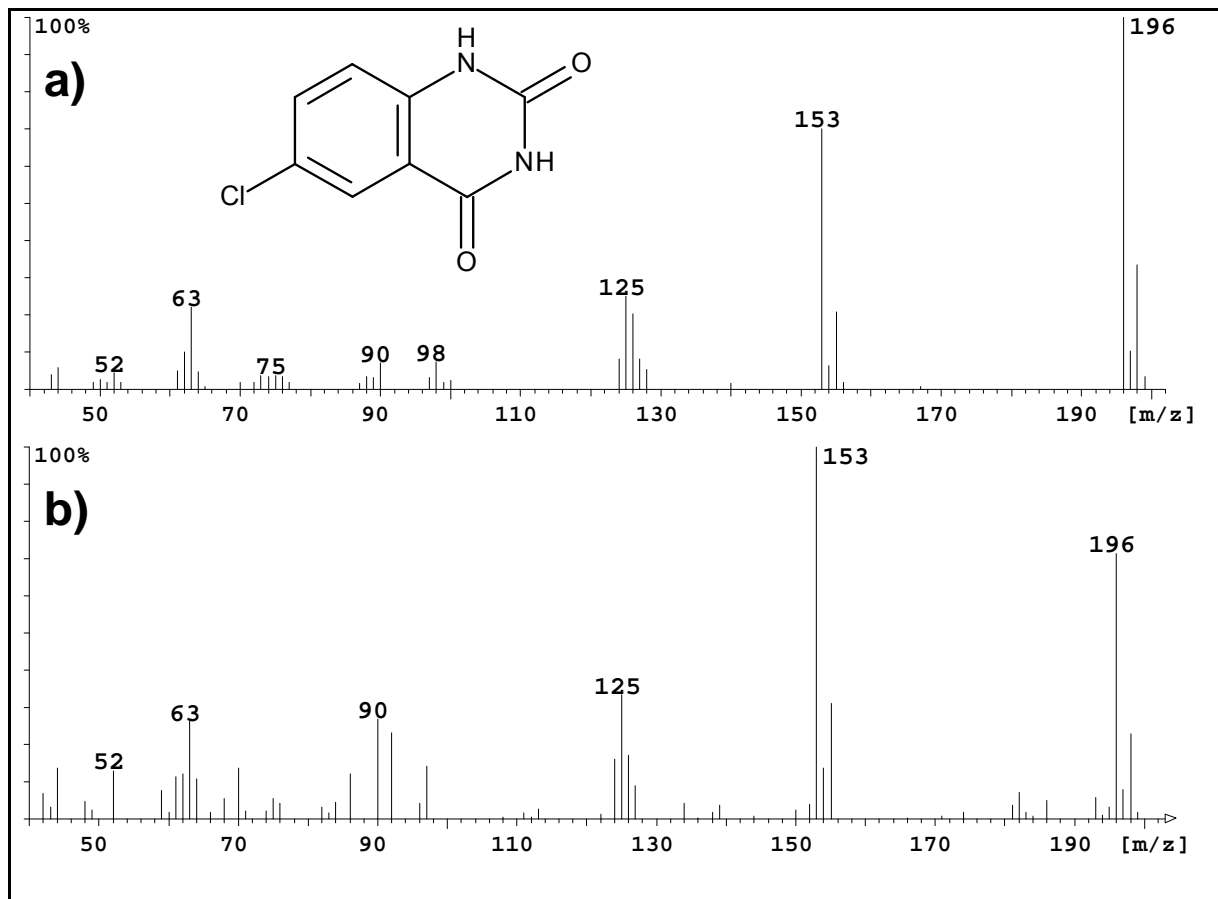


Abb. 81: Massenspektren von 6-Chlorquinazolin-2,4-dion; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

In Abbildung 81 ist die Struktur des ersten Vertreters einer weiteren Gruppe heteroaromatischer Verbindungen dargestellt, die in den Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi erstmalig in der Umwelt nachgewiesen wurden. Auch über 6-Chlorquinazolindion sind in der Literatur nur spärliche Informationen verfügbar. Lediglich eine Verwendung in der Forschung zur Wirkstoffsynthese neuerer Serotonin-Wiederaufnahmehemmer wird hier erwähnt. Zum Umweltvorkommen liegen keinerlei Daten vor. (s. Abs. 3.4.1.). Diese Situation ähnelt der von 5-Bromindolin-2-on, und auch das punktuelle Auftreten in der gleichen Abwasserprobe aus dem Korangi drain geben zwar Hinweise, dass eine solche Quelle tatsächlich in Frage käme, dies bleibt letztendlich jedoch eine Vermutung. Auch 6-Chlorquinazolindion konnte nur an Station 20 in einer Konzentration von 50 ng/L nachgewiesen werden. Die Identifizierung mit einem externen Standard ist auch hier eindeutig, wie der Vergleich der Massenspektren in Abbildung 81 zeigt.

Auch *N*-Methylquinazolindion wurde in der gleichen Probe aus dem Abwasser des Korangi drain nachgewiesen. Die Struktur dieser Verbindung ist in Abbildung 82 dargestellt. Der Vergleich der Massenspektren aus der Abwasserprobe (b) mit dem des externen Standards (a), veranschaulicht die eindeutige Identifizierung von *N*-Methylquinazolindion. Diese wird zusätzlich durch die identische Retentionszeit belegt, wie dies auch bei allen anderen, in diesem Kapitel vorgestellten neuen Analyten der Fall ist.

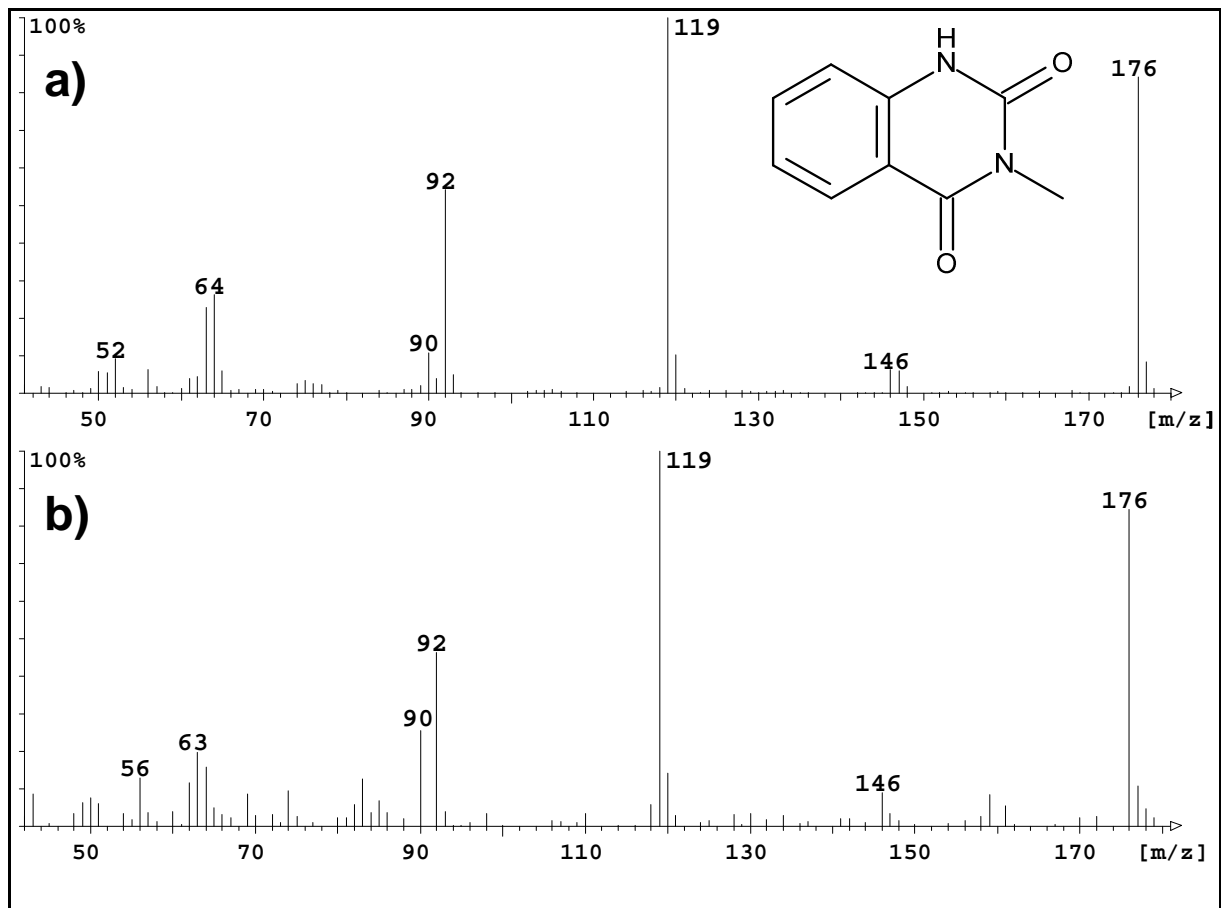


Abb. 82: Massenspektren von *N*-Methylquinazolin-2,4-dion; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

Im umweltanalytischen Kontext existieren für *N*-Methylquinazolin-2,4-dion keine Studien in der Literatur. Auch eine allgemeine großtechnische oder industrielle Anwendung ist nicht bekannt. Ähnlich wie bei einigen, zuvor vorgestellten Heteroaromaten gibt es lediglich Veröffentlichungen aus der Wirkstoffforschung, in denen *N*-Methylquinazolin-2,4-dion als Synthesebaustein verwendet wird (s. Abs. 3.4.1.). Das Vorkommen in den untersuchten Wasserproben aus Karachi beschränkt sich bei *N*-Methylquinazolin-2,4-dion auf die Abwasserprobe von Station 20 aus dem Korangi drain, in der auch die meisten anderen heteroaromatischen Verbindungen nachgewiesen wurden. Die ermittelte Konzentration von *N*-Methylquinazolin-2,4-dion beträgt 45 ng/L.

In Abbildung 83 ist die erste Verbindung der vierten Gruppe neuer heteroaromatischer Umweltkontaminanten aus den untersuchten Proben dargestellt. Diese Pyridinderivate sind ebenfalls aus dem pharmazeutischen Kontext bekannt. Am bekanntesten ist das an der 4-Position komplex substituierte Nifedipin, einer der weltweit am häufigsten verschriebenen Calciumantagonisten. Auch in der klinischen Forschung werden die am Pyridinstickstoff protonierten Analoga, die unter dem Namen 1,4-Dihydrocollidine bekannten Verbindungen, verwendet. Hauptsächlich werden diese verabreicht um Häm-Stoffwechselerkrankungen (z.B. Porphyria) zu induzieren. All diese Wirkstoffe sind sehr instabile Verbindungen und besonders lichtempfindlich. Schon bei kleinsten Mengen verfügbarer Energie erfolgt die sofortige Rearomatisierung zum Pyridinderivat.

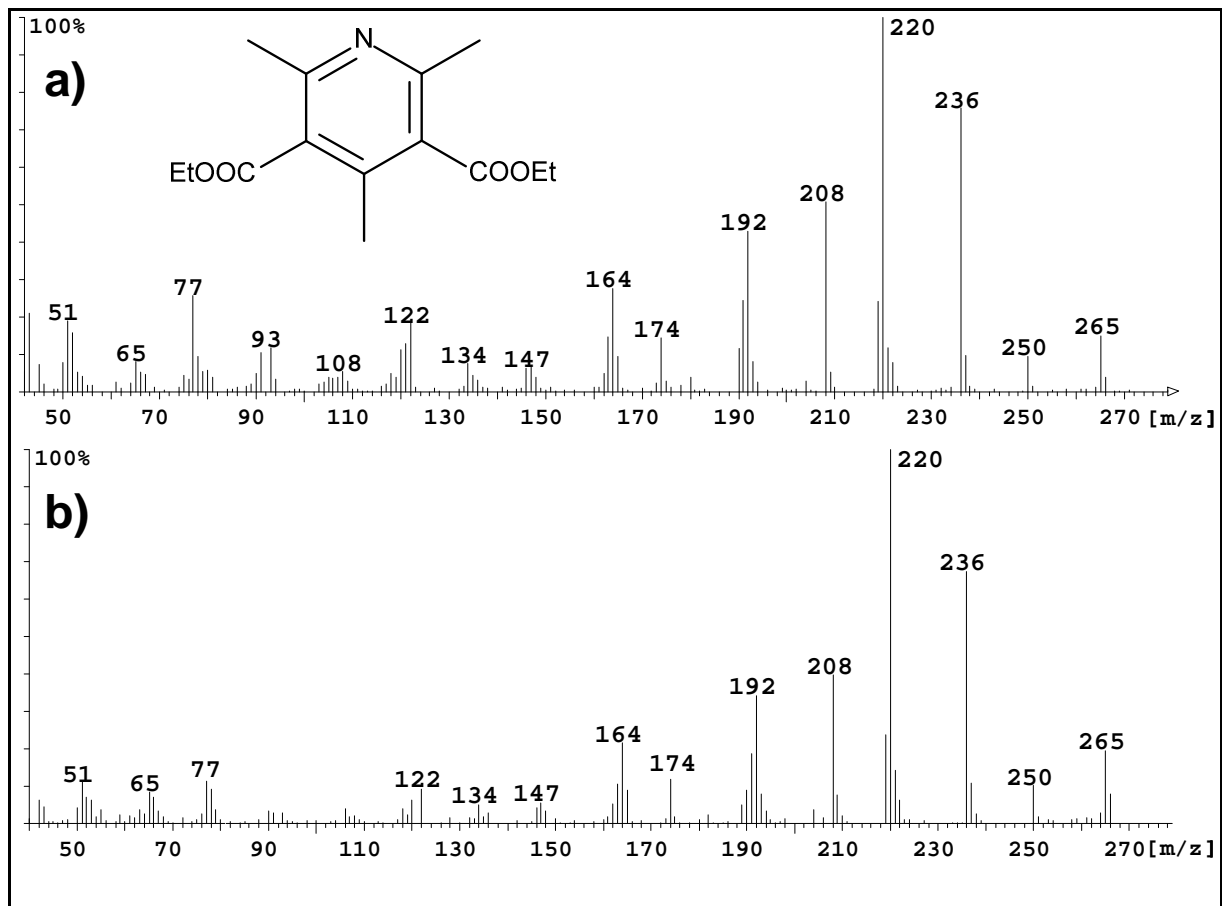


Abb. 83: Massenspektren von Diethyl-2,4,6-trimethylpyridin-3,5-dicarboxylat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

Im wässrigen Medium erfolgt der hydrolytische Verlust komplexer Substituenten (s. Abs. 3.4.1.). Aufgrund dieser Tatsache ist das Vorkommen des trimethylierten Dicarboxylpyridinderivats im aquatischen Medium plausibel. Lediglich die Ursprungssubstanz, aus dem das nachgewiesene Transformationsprodukt entstanden ist, lässt sich durch die große Vielfalt dieser Verbindungsklasse nicht ermitteln.

Auch im Fall dieser Verbindungsklasse sind neben dem erwähnten pharmazeutischen Kontext keine Informationen in der Literatur verfügbar. Gleiches gilt bezüglich des Umweltvorkommens. Diese Klasse der Pyridinderivate wurde in dieser Arbeit erstmalig in der Umwelt nachgewiesen. Das trimethylierte Derivat war als externer Standard verfügbar und belegt eindeutig die Identifizierung dieses Analyten, wie der Vergleich der Massenspektren in Abbildung 83 a und b veranschaulicht. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen heteroaromatischen Verbindungen konnte das trimethylierte Diethoxycarbonylpyridinderivat in mehreren Proben aus dem Stadtgebiet von Karachi nachgewiesen werden. In den Abwasserproben der letzten beiden Stationen im Korangi drain lagen die Konzentrationen bei 30 ng/L. Auch in der Oberflächenwasserprobe aus der Gizri Bucht, in den der Korangi drain einleitet, konnte noch eine Konzentration von 20 ng/L gemessen werden (s. Abs. 3.4.1.).

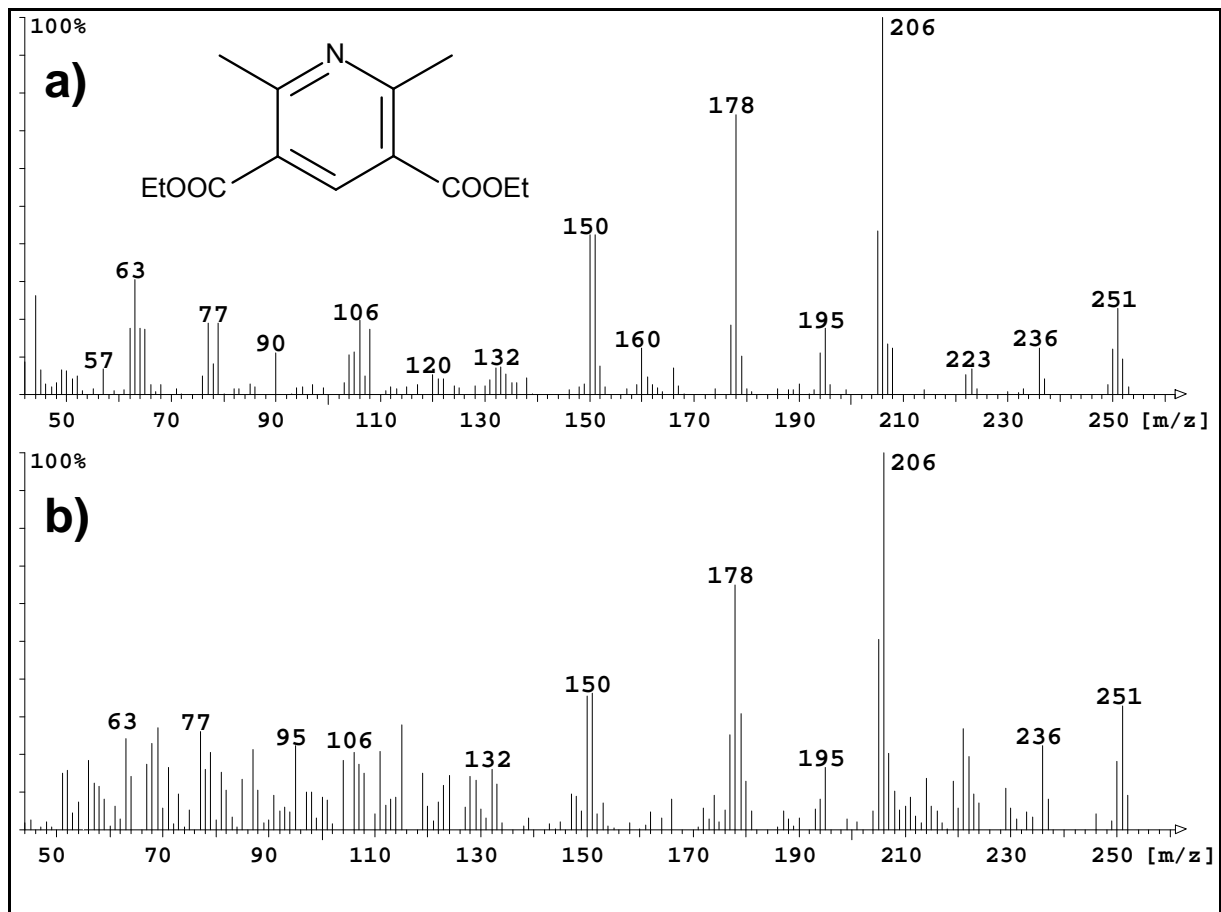


Abb. 84: Massenspektren von Diethyl-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarboxylat; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

Das 2,6-dimethylierte Derivat konnte ebenfalls in den Proben aus Karachi nachgewiesen werden. Dies zeigt der Massenspektrenvergleich zwischen einem repräsentativen Probenspektrum und dem des externen Standards in Abbildung 84. Die Datenlage für diese Verbindung bezüglich ihrer Verwendung und Umweltrelevanz entspricht der des trimethylierten Derivats. Auch in diesem Fall gibt es also nur die bereits erwähnten Hinweise auf eine pharmazeutische Verwendung der verwandten Verbindungsklasse der 1,4-Dihydrocollidine (s. Abs. 3.4.1.). Somit verbleibt hinsichtlich möglicher Eintragsquellen ebenfalls nur die Vermutung, dass es sich bei der in Abbildung 84 dargestellten Verbindung um ein Hydrolyseprodukt handelt. Beim dimethylierten Derivat ist dieser Ursprung besonders dadurch plausibel, dass die oben erwähnten pharmazeutischen Wirkstoffe an der 4-Position komplexe Substituenten tragen und diese beim dimethylierten Derivat frei ist. Dieses Pyridinderivat konnte in der vorliegenden Arbeit erstmalig in der Umwelt nachgewiesen werden. Das Vorkommen beschränkt sich im Stadtgebiet von Karachi auf die Abwasserprobe der letzten Station im Korangi drain (St. 20) und die Oberflächenwasserprobe der Gizri Bucht. Die gemessenen Konzentrationen betragen 30 bzw. 6 ng/L (s. Abs. 3.4.1.).

Neben einigen pharmazeutischen Wirkstoffen und der Industriechemikalie Brombenzol ist 1,3-Dibrompropan einer der Hauptkontaminanten des untersuchten Trinkwassersystems. Es wurde in allen Proben in sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen. 1,3-Dibrompropan wird in großen Mengen

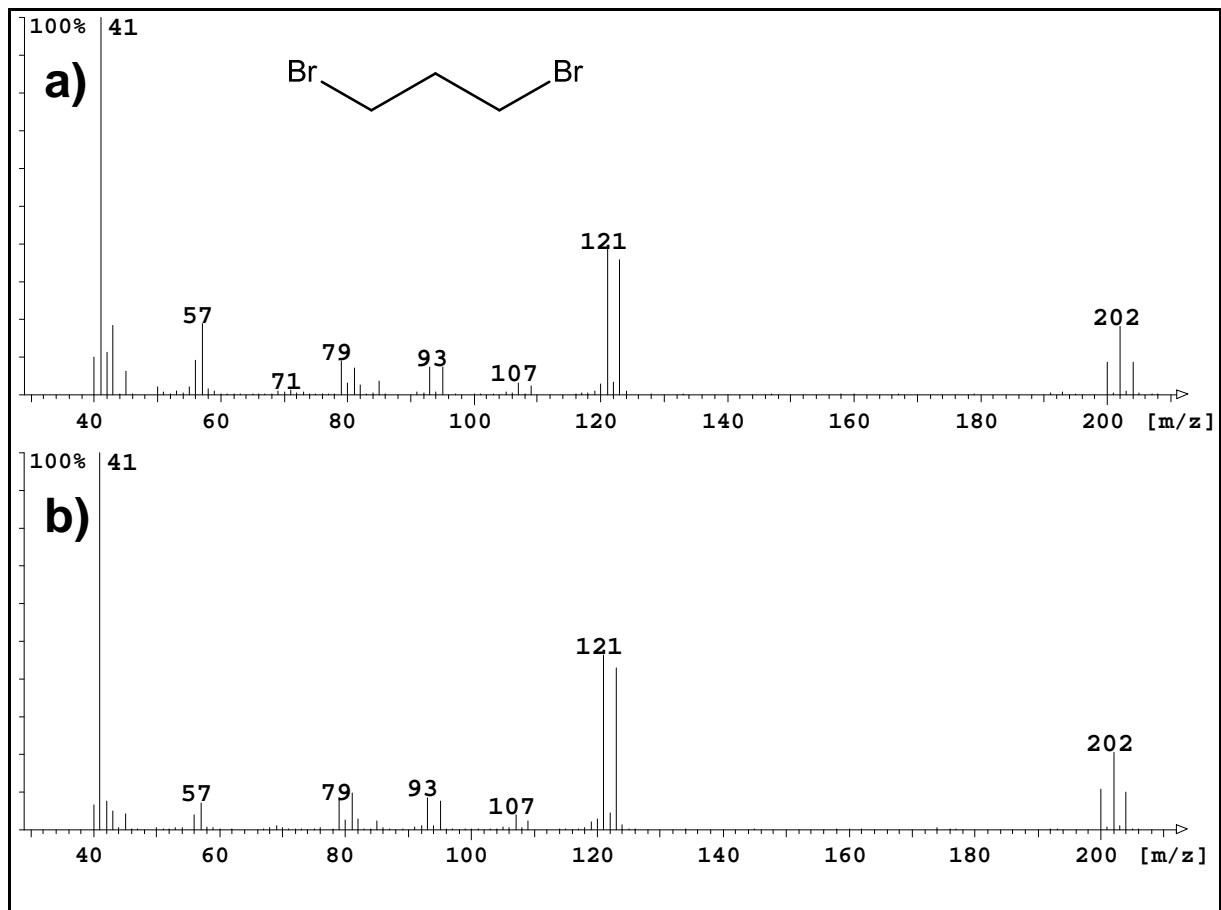


Abb. 85: Massenspektren von 1,3-Dibrompropan; a) Externer Standard, b) Probe (Station 14)

in der Textilindustrie, besonders in der Verarbeitung von Wolle, verwendet. Es dient der Quervernetzung der Fasern und gibt dem Gewebe Stabilität. Gleichzeitig wird die Wolle dadurch widerstandsfähiger gegen Mottenbefall (s. Abs. 3.4.1.). Die Textilindustrie ist Pakistans wichtigster industrieller Wirtschaftszweig und stellt auch in der Metropole Karachi die mit Abstand meisten Betriebe. Von diesen existieren im Stadtgebiet allein 5000 registrierte und unzählige weitere unregistrierte (s. Abs. 3.1.). Diese Tatsache veranschaulicht eindeutig den Haupteintragspfad von 1,3-Dibrompropan in die Umwelt durch die unbehandelten Abwässer dieser Branche. Zusätzlich, wenn auch in geringerem Maße, können jedoch auch Abwässer anderer produzierender Gewerbe hierzu beitragen. 1,3-Dibrompropan findet große Verwendung in der chemischen Synthese, insbesondere in der Herstellung von Heterocyclen (s. Abs. 3.4.1.).

Über das Vorkommen in Umweltproben sind in der Literatur keine Daten verfügbar. In den untersuchten Proben aus Pakistan erfolgte somit der erste Nachweis dieser Verbindung in verschiedenen aquatischen Umweltkompartimenten. Die eindeutige Identifizierung von 1,3-Dibrompropan wird im Spektrenvergleich mit dem externen Standard in Abbildung 85 veranschaulicht. In den Abwasserproben aus dem Stadtgebiet lagen die Konzentrationen zwischen 1000 und 5800 ng/L. Auch in allen Oberflächenwasserproben aus Karachi wurde 1,3-Dibrompropan nachgewiesen. Die gemessenen Mengen waren hier teilweise noch höher als im Abwasser mit Werten

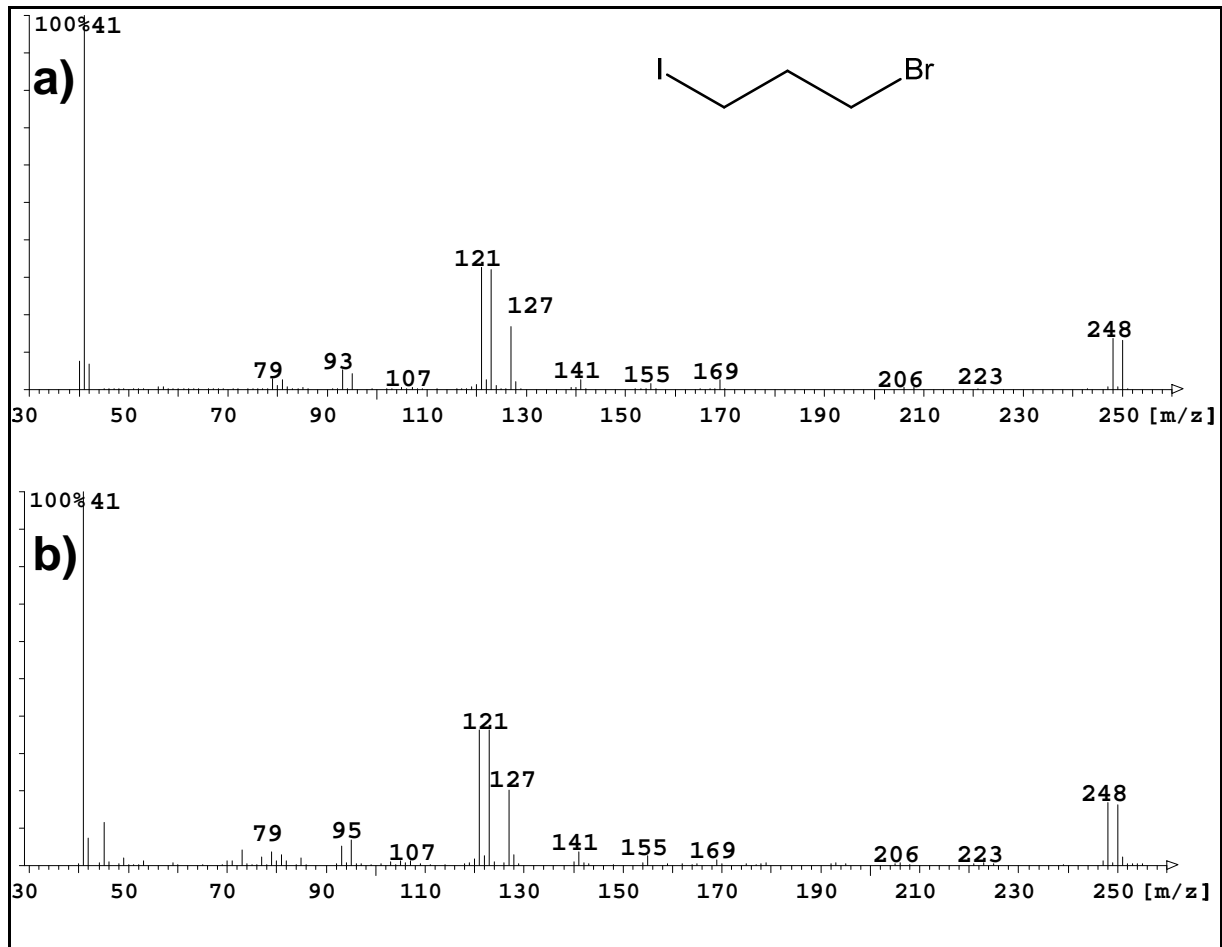


Abb. 86: Massenspektren von 1-Brom-3-iodopropan; a) Externer Standard, b) Probe (Station 14)

von 740 bis über 9000 ng/L (s. Abs. 3.4.1.). In den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi trat 1,3-Dibrompropan ebenfalls ubiquitär auf und erreichte in diesen, sonst eher in geringerem Ausmaß belasteten Gewässern, Konzentrationen zwischen 150 und 3500 ng/L (s. Abs. 3.4.3.). Das Trinkwasser von Karachi wies an allen Probenahmestationen teilweise erhebliche Belastungen mit 1,3-Dibrompropan auf. Die gemessenen Mengen variierten von 150 bis 3300 ng/L (s. Abs. 3.4.2.).

Im Non-Target-Screening der untersuchten Proben fiel ein weiteres Massenspektrum auf, welches in Abbildung 86 dargestellt ist. Besonders das Fragmentation der Masse 121 legte einen direkten Bezug zum Massenspektrum von 1,3-Dibrompropan nahe, wie der Vergleich der beiden Spektren in den Abbildungen 85 und 86 zeigt. Auch im unbekanntem Spektrum muss es sich bei diesem Fragment um ein monobromiertes Ion handeln, dies lässt sich an der Präsenz der Fragmentationen mit den Massen 121/123 ablesen. Die identische Intensität spiegelt die natürliche Isotopenhäufigkeit von ^{79}Br und ^{81}Br wider. Im Massenspektrum von 1,3-Dibrompropan ist dies das Brompropenylkation, das durch die Abspaltung eines der beiden Bromatome entsteht.

Im Unterschied dazu wies das unbekannte Spektrum in Abbildung 86 zum einen eine viel höhere Molekülmasse auf, zum anderen musste es sich dabei um eine monobromierte Verbindung handeln. Dies zeigen die gleichen relativen Intensitäten der vermuteten Molekülionen der Massen 248 und 250. Folgende Überlegungen führten schließlich zur Identifizierung der unbekanntem Substanz.

Die Massendifferenz zwischen dem Molekülion und dem Brompropenylkation beträgt 127 amu (s. Abb. 86). Dabei muss es sich um ein stabiles Fragment handeln, wie die Präsenz des Peaks bei der Masse 127 im Massenspektrum zeigt. Aufgrund des Vorkommens von Diiodpropan in den Proben und dem Molekulargewicht von Iod wurde daher 1-Brom-3-iodpropan als Struktur der Verbindung angenommen. Da 1-Brom-3-iodpropan nicht als Standardsubstanz erhältlich war, wurde diese synthetisiert, um die Identität der unbekanntes Verbindung eindeutig zu belegen.

Diese Vermutung erwies sich als richtig, wie der Vergleich der Massenspektren von 1-Brom-3-iodpropan als externe Standardsubstanz (a) und dem Massenspektrum der unbekanntes Verbindung aus einer der untersuchten Proben (b) in Abbildung 86 beweist. Zu 1-Brom-3-iodpropan sind in der Literatur kaum Informationen verfügbar. Über eine etwaige Umweltrelevanz oder ein Vorkommen in Umweltproben liegen keine Daten vor. Bezüglich der Verwendung von 1-Brom-3-iodpropan existieren nur einige wenige Studien, in denen diese Verbindung in verschiedenen Synthesen z.B. zur Ringerweiterung oder in der Endgruppenmodifikation von Flüssigpolymeren eingesetzt wurde. Eine weitere mögliche Quelle könnten die Einträge von 1,3-Dibrompropan sein, in denen 1-Brom-3-iodpropan als Verunreinigung vorkommt oder aus 1,3-Dibrompropan erst in der Umwelt entsteht (s. Abs. 3.4.1.). Diesen direkten Zusammenhang der beiden Substanzen legen auch die Konzentrations- und Verteilungsprofile von 1-Brom-3-iodpropan nahe.

Auch dieser Kontaminant wurde in allen untersuchten Proben nachgewiesen, jedoch in erheblich geringerer Konzentration als 1,3-Dibrompropan. In den Abwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi liegen die nachgewiesenen Konzentrationen von 1-Brom-3-iodpropan zwischen 80 und 170 ng/L. In den innerstädtischen Oberflächengewässern variieren diese zwischen 40 und 280 ng/L (s. Abs. 3.4.1.). In den Oberflächengewässern außerhalb von Karachi lagen die Konzentrationen von 1-Brom-3-iodpropan zwischen 3 und 100 ng/L (s. Abs. 3.4.3.). Die Trinkwasserproben aus Karachi sind ebenfalls alle mit 1-Brom-3-iodpropan Rückständen belastet, hier unterscheiden sich die Mengen stark je nach Ursprung und liegen zwischen 10 und 100 ng/L (s. Abs. 3.4.2.).

Die Existenz von 1,3-Diiodpropan in den Proben aus Pakistan wurde bereits bei der Strukturaufklärung von 1-Brom-3-iodpropan erwähnt. Die Struktur dieser Verbindung sowie die Massenspektren aus einer repräsentativen Probe und dem externen Standard sind in Abbildung 87 dargestellt. Die Datenlage zu 1,3-Diiodpropan ist in der Literatur ebenso spärlich wie im Fall von 1-Brom-3-iodpropan. Über eine mögliche Verwendung von 1,3-Diiodpropan existieren nur vereinzelte Studien, die eine mit der von 1-Brom-3-iodpropan identischen Anwendung in der Synthese belegen. Zum Umweltvorkommen oder anderer umweltrelevanter Aspekte liegen für 1,3-Diiodpropan keinerlei Studien vor (s. Abs. 3.4.1.). Auch 1,3-Diiodpropan wurde in dieser Arbeit erstmalig in Umweltproben nachgewiesen. Ein direkter Zusammenhang zwischen 1,3-Diiodpropan und den anderen beiden dihalogenierten Propanen bezüglich möglicher Eintragsquellen besteht auch hier aufgrund der Konzentrations- und Verteilungsprofile.

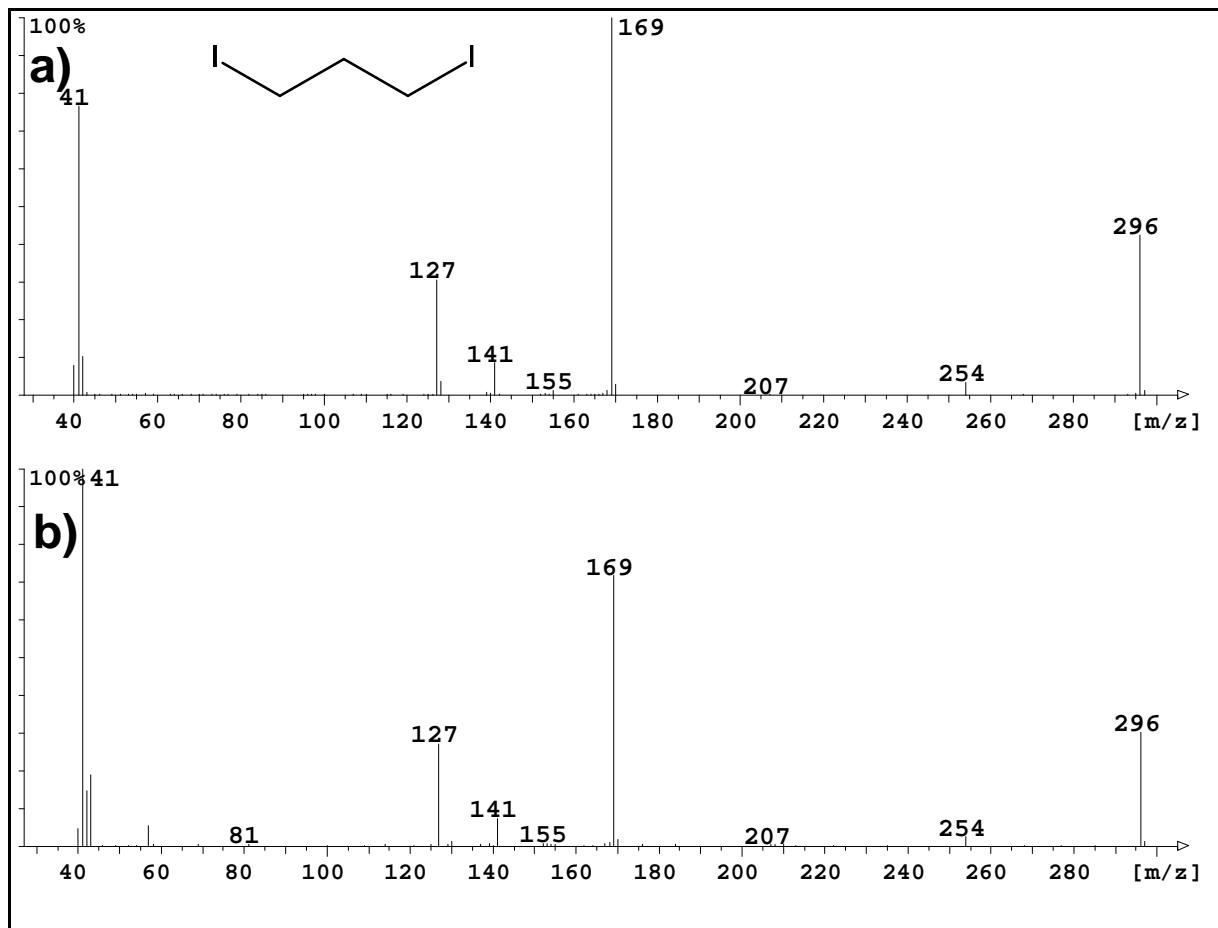


Abb. 87: Massenspektren von 1,3-Diodpropan; a) Externer Standard, b) Probe (Station 14)

1,3-Diodpropan konnte ebenfalls in allen Proben nachgewiesen werden, wobei die gefundenen Mengen etwas unter denen von 1-Brom-3-iodpropan und weit unterhalb derer von 1,3-Dibrompropan liegen. In den Abwasserproben aus Karachi liegen die Konzentrationen von 1,3-Diodpropan zwischen 10 und 30 ng/L. In den innerstädtischen Oberflächengewässern sind die nachgewiesenen Mengen im Bereich von 20 und 40 ng/L (s. Abs. 3.4.1.). Die Oberflächengewässer außerhalb des Stadtgebiets von Karachi sind mit 1,3-Diodpropan in Konzentrationen zwischen 3 und 50 ng/L belastet (s. Abs. 3.4.3.). Wie im Fall der anderen Halogenpropane konnten auch in allen untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi Rückstände von 1,3-Diodpropan nachgewiesen werden. Hier variieren die gefundenen Mengen zwischen 3 und 50 ng/L (s. Abs. 3.4.2.).

Auch in den klassischen Schadstoffgruppen aus dem Bereich der Industriechemikalien konnten in den Proben aus Pakistan neue Umweltkontaminanten nachgewiesen werden. Dies veranschaulicht beispielsweise die in Abbildung 88 dargestellte Verbindung. Halogenierte Aniline gehören zu den bekanntesten und in zahlreichen Studien untersuchten Umweltkontaminanten. Sie werden schon seit Jahrzehnten in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen. Diese Verbindungen werden in vielen industriellen Prozessen verwendet, und ihre Eintragspfade sind ebenfalls sehr vielfältig (s. Abs. 3.4.1.).

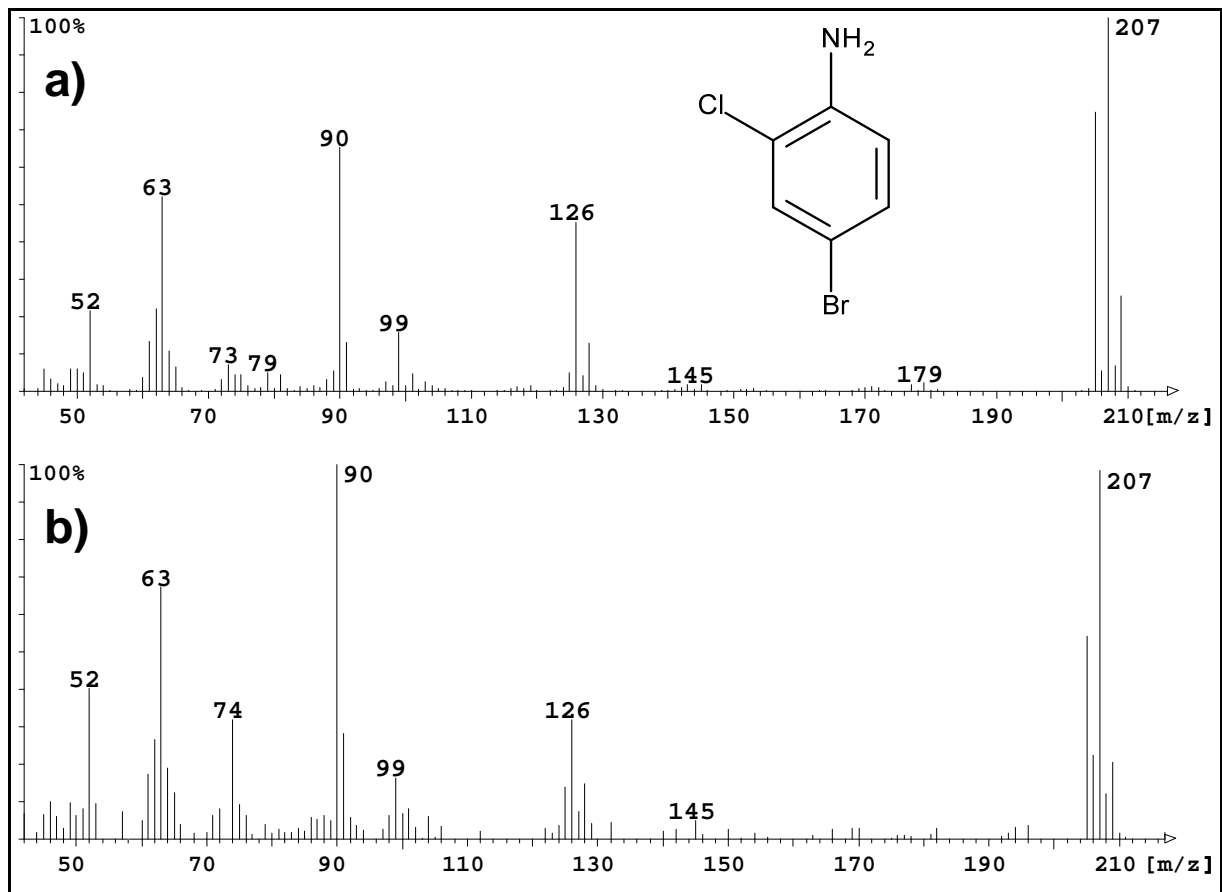


Abb. 88: Massenspektren von 4-Brom-2-chloranilin; a) Externer Standard, b) Probe (Station 21)

Dies galt bisher jedoch nur für die chlorierten und in geringerem Maße auch für die bromierten Aniline. Bezüglich der gemischt-halogenierten Aniline ist in der Literatur hingegen so gut wie nichts bekannt. Es kann nur vermutet werden, dass diese Verbindungen beim industriellen Einsatz ihrer chlorierten bzw. bromierten Analoga entstehen. Zum Umweltvorkommen gemischt-halogenierter Aniline existieren nur zwei Studien einer japanischen Universität, die ein Bromchloranilin in Küstengewässern sowie zwei Dibromchloraniline in Sedimenten und Seegrasproben nachweisen konnten (s. Abs. 3.4.1.). Die Identifizierung erfolgte jedoch lediglich über Bibliotheksspektren ohne eine Zuordnung der jeweiligen Isomere.

Eine eindeutige Identifizierung gemischt-halogenierter Aniline konnte in den Proben aus Pakistan jedoch gewährleistet werden. Dies belegt der Vergleich der Massenspektren von 4-Brom-2-chloranilin aus einer Probe mit dem des externen Standards in Abbildung 88. 4-Brom-2-chloranilin konnte in einer Abwasserprobe des Korangi drain in Karachi in einer Konzentration von 20 ng/L nachgewiesen werden (s. Abs. 3.4.1.). Des Weiteren wurden in drei Trinkwasserproben aus Karachi Rückstände von 4-Brom-2-chloranilin in Konzentrationen zwischen 1 und 2 ng/L gefunden (s. Abs. 3.4.2.).

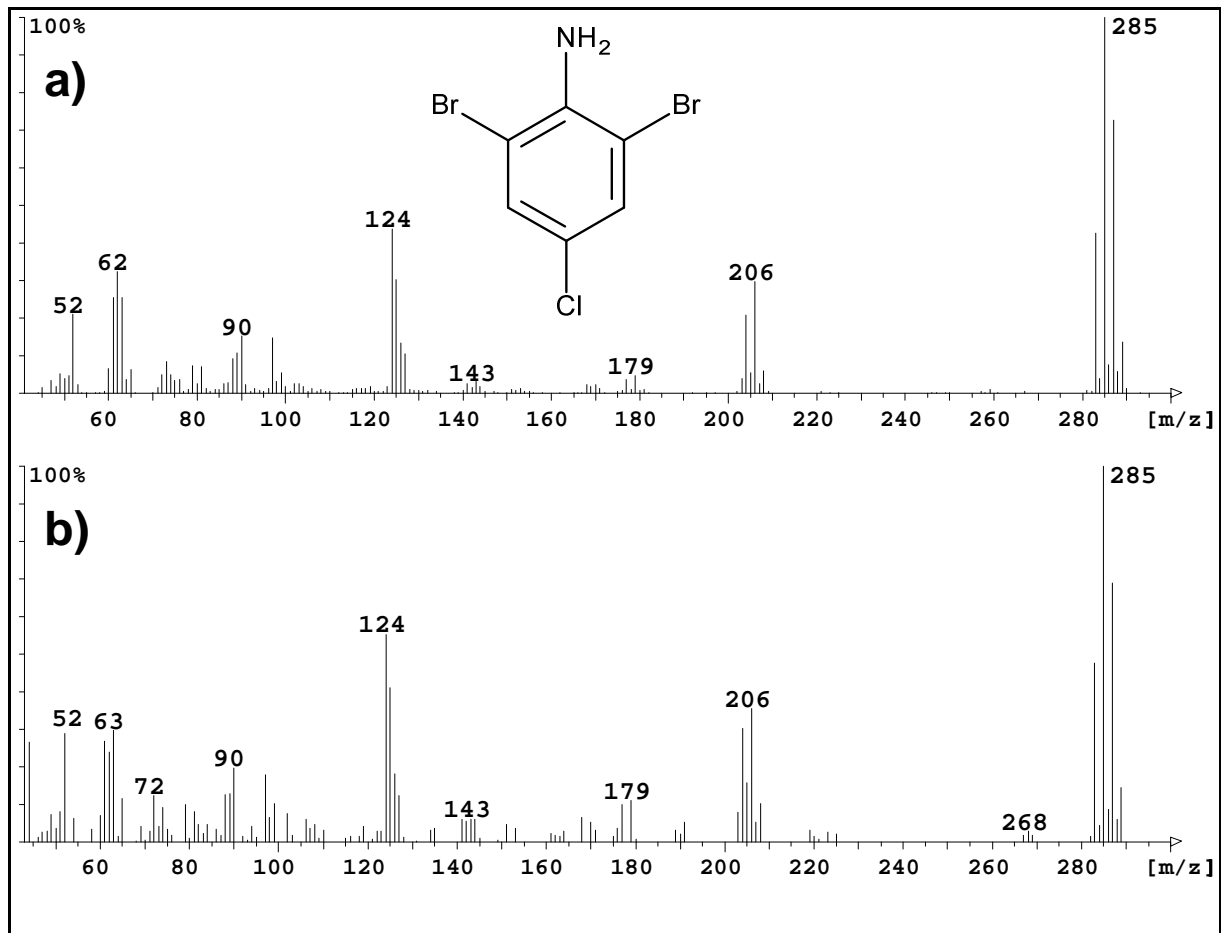


Abb. 89: Massenspektren von 2,6-Dibrom-4-chloranilin; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

Ein weiteres gemischt-halogeniertes Anilin, welches bisher noch nicht als Umweltkontaminant in Erscheinung getreten ist, zeigt Abbildung 89. Über 2,6-Dibrom-4-chloranilin ist in der Literatur kein Hinweis über eine direkte Verwendung dieser Substanz zu finden. Es wird daher die gleiche Eintragsquelle wie beim zuvor beschriebenen 4-Brom-2-chloranilin angenommen. Zum Umweltvorkommen existiert nur die oben erwähnte japanische Studie über das Vorkommen in Sedimenten und Seegras, die einen eindeutigen Nachweis jedoch nicht erbringt (s. Abs. 3.4.1.).

2,6-Dibrom-4-chloranilin konnte in dieser Untersuchung eindeutig anhand eines externen Standards in verschiedenen Umweltproben erstmalig nachgewiesen werden. Dies zeigt der Vergleich der beiden Massenspektren in Abbildung 89. Während des Target-Screenings wurde zusätzlich neben 2,6-Dibrom-4-chloranilin eine nur minimal in Retentionszeit verschobene weitere Verbindung mit identischem Massenspektrum entdeckt (Daten nicht abgebildet; s. Abs. 3.4.1.). Dabei handelt es sich aller Voraussicht nach um das 2,4-Dibrom-6-chloranilin. Für diese Verbindung war jedoch keine Standardsubstanz verfügbar, so dass keine eindeutige Zuordnung des Isomers erfolgen konnte. Beide Dibromchloraniline kamen immer zusammen in den jeweiligen Proben vor und auch die Konzentrationen waren nicht stark unterschiedlich, wobei das 2,6-Dibrom-4-chloranilin immer in einer etwas höheren Konzentration vorlag.

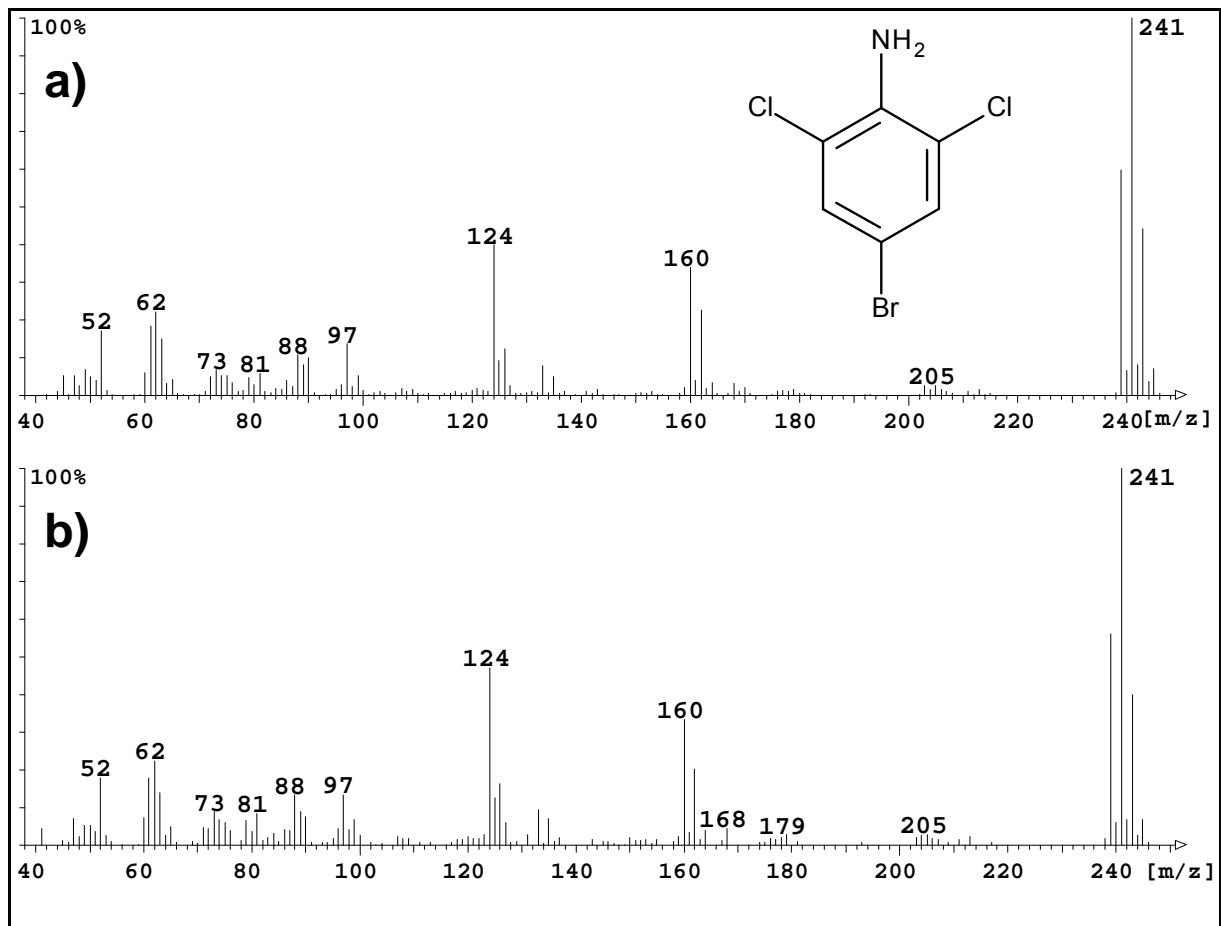


Abb. 90: Massenspektren von 4-Brom-2,6-dichloranilin; a) Externer Standard, b) Probe (Station 20)

In den Abwasserproben aus dem Stadtgebiet von Karachi konnten die Dibromchloraniline nur an einer Station im Korangi drain in Konzentrationen von 3 bzw. 4 ng/L nachgewiesen werden. In den Oberflächengewässern des Stadtgebiets konnten sowohl im Malir River als auch in der Gizri Bucht Rückstände im Bereich zwischen 1 und 6 ng/L gemessen werden (s. Abs. 3.4.1.). In drei Trinkwasserproben aus Karachi konnten ebenfalls Rückstände von Dibromchloranilinen gefunden werden. Die Konzentrationen reichen von unterhalb der Quantifizierungsgrenze bis zu etwa 1 ng/L (s. Abs. 3.4.2.).

Neben den zuvor beschriebenen neuen Analyten aus der Klasse der gemischt-halogenierten Aniline konnten noch zwei weitere Vertreter dieser Schadstoffgruppe in den Proben aus Pakistan identifiziert werden. Dazu gehört 4-Brom-2,6-dichloranilin, dessen Struktur und Massenspektrum in Abbildung 90 dargestellt sind. Die Datenlage in Bezug auf die Bromdichloraniline ist noch spärlicher, als dies bei den Dibromchloranilinen der Fall ist. Es sind keine Studien in der Literatur bekannt, die eine Verwendung dieser Substanzen beschreiben und aus denen sich Hinweise auf mögliche Eintragsquellen ergeben. Es existieren auch keinerlei Untersuchungen, die sich mit umweltrelevanten Aspekten, etwa dem Vorkommen dieser Verbindungen in Umweltkompartimenten beschäftigen (s. Abs. 3.4.1.). Wie bereits bei den anderen gemischt-halogenierten Anilinen vermutet, werden diese, wahrscheinlich als Verunreinigungen bei der Verwendung von Chlor- oder Bromanilinen mit in die

Umwelt eingetragen. Sie können auch als Nebenprodukte in Synthesen oder durch Transformationsprozesse in der Umwelt entstehen.

Das Massenspektrum des externen Standards (a) in Abbildung 90 belegt im Vergleich mit dem Probenspektrum (b) die eindeutige Identifizierung von 4-Brom-2,6-dichloranilin in den Proben aus Pakistan. Dies ist der erste Nachweis eines Bromdichloranilins in der Umwelt. Analog zur Situation beim 2,6-Dibrom-4-chloranilin wurde im Target-Screening auch beim 4-Brom-2,6-dichloranilin, nur marginal in der Retentionszeit verschoben, eine weitere Verbindung mit identischem Massenspektrum entdeckt (Daten nicht abgebildet; s. Abs. 3.4.1.). Als mögliche Struktur erscheint hier 2-Brom-4,6-dichloranilin am plausibelsten, dies konnte jedoch in Ermangelung eines externen Standards nicht abschließend geklärt werden.

Die beiden Bromdichloraniline traten ebenfalls immer in den gleichen Proben auf. In den Abwasserproben aus dem Stadtgebiet konnten an zwei Stationen im Korangi drain beide Isomere in Konzentrationen zwischen 10 und 17 ng/L nachgewiesen werden. Auch in zwei innerstädtischen Oberflächengewässern, im Malir River und in der Gizri Bucht, wurden Rückstandsmengen im Bereich zwischen 4 und 16 ng/L gefunden (s. Abs. 3.4.1.). In denselben drei Trinkwasserproben, in denen auch das Bromchloranilin gefunden wurde, konnten auch beide Dibromchloraniline nachgewiesen werden. Die Konzentrationen variierten dabei von 2 ng/L bis unterhalb der Quantifizierungsgrenze (s. Abs. 3.4.2.).

Auch die chlorierten und bromierten Anisole sind im umweltanalytischen Kontext sehr bekannte Kontaminanten. Es existiert eine Vielzahl von Studien, die sich mit dem Ursprung, dem Vorkommen und dem Schicksal dieser Verbindungsklasse in der Umwelt beschäftigt (s. Abs. 3.4.1.). Neben diesen bekannten Vertretern konnte in den Proben aus Pakistan, in Analogie zu den Anilinen, ebenfalls ein gemischt-halogeniertes Anisol nachgewiesen werden. Die Struktur und das Massenspektrum von 3-Brom-4-chloranisol sind in Abbildung 91 dargestellt. In der Literatur konnten keinerlei Hinweise auf eine etwaige technische oder industrielle Verwendung dieser Verbindung gefunden werden. Zum Umweltvorkommen existiert nur eine einzige Studie, in der 3-Brom-4-chloranisol in einer Luftprobe nachgewiesen werden konnte (s. Abs. 3.4.1.).

In dieser Untersuchung konnte 3-Brom-4-chloranisol also erstmalig in verschiedenen aquatischen Umweltkompartimenten nachgewiesen werden. Dies veranschaulicht eindeutig der Vergleich der beiden Massenspektren in Abbildung 91. Im Stadtgebiet von Karachi wurden in den Proben aus dem Malir River und der Gizri Bucht Rückstände von 3-Brom-4-chloranisol in Höhe von 1 ng/l gefunden (s. Abs. 3.4.1.). Auch in drei Proben aus Oberflächengewässern außerhalb des Stadtgebiets konnte 3-Brom-4-chloranisol in ähnlichen Konzentrationen (<LOQ – 1 ng/L) nachgewiesen werden (s. Abs. 3.4.3.). In drei Trinkwasserproben aus Karachi wurde 3-Brom-4-chloranisol ebenfalls gefunden, die Konzentrationen lagen dabei in zwei Proben unterhalb der Quantifizierungsgrenze und in einer Probe bei 1 ng/L (s. Abs. 3.4.2.).

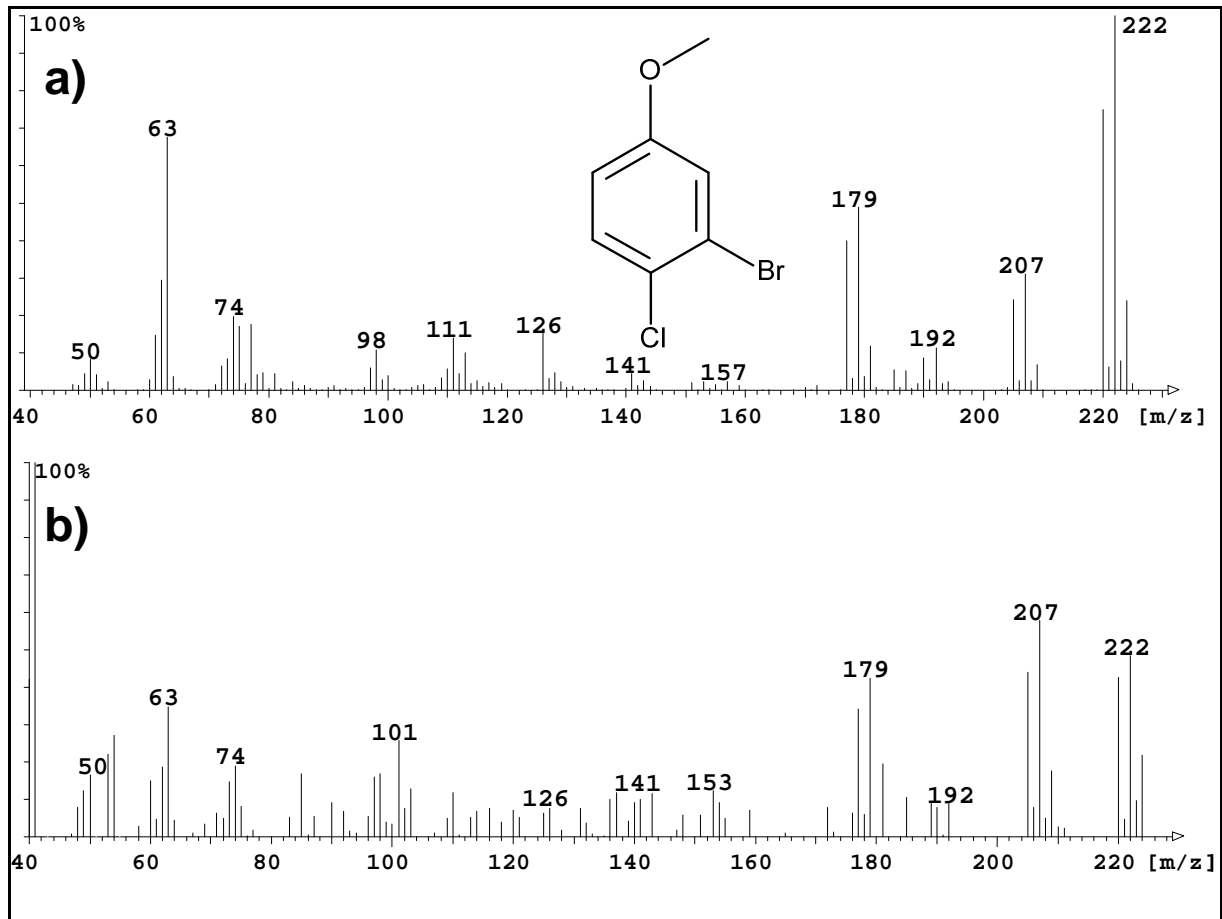


Abb. 91: Massenspektren von 3-Brom-4-chloranisol; a) Externer Standard, b) Probe (Station 17)

5.4. Desinfektionsnebenprodukte

Wie bereits ausführlich in Abschnitt 3.5. beschrieben, konnten bedingt durch die speziellen Gegebenheiten in Karachi, alle aus Modellexperimenten bekannten Vertreter einer besonders aktuellen Klasse der DBPs, der iodierten Trihalomethane, nachgewiesen werden. Die meisten der im betreffenden Abschnitt anhand ihrer Konzentrations- und Verteilungsprofile beschriebenen iodierten THMs, wurden erst vor kurzer Zeit in realen Trinkwasserproben gefunden. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um eine oder zwei Studien. Dies belegt die aktuelle Relevanz dieser Verbindungsklasse. Im Folgenden werden drei Verbindungen dieser Gruppe vorgestellt, die in dieser Untersuchung erstmalig in realen Trinkwasserproben nachgewiesen werden konnten.

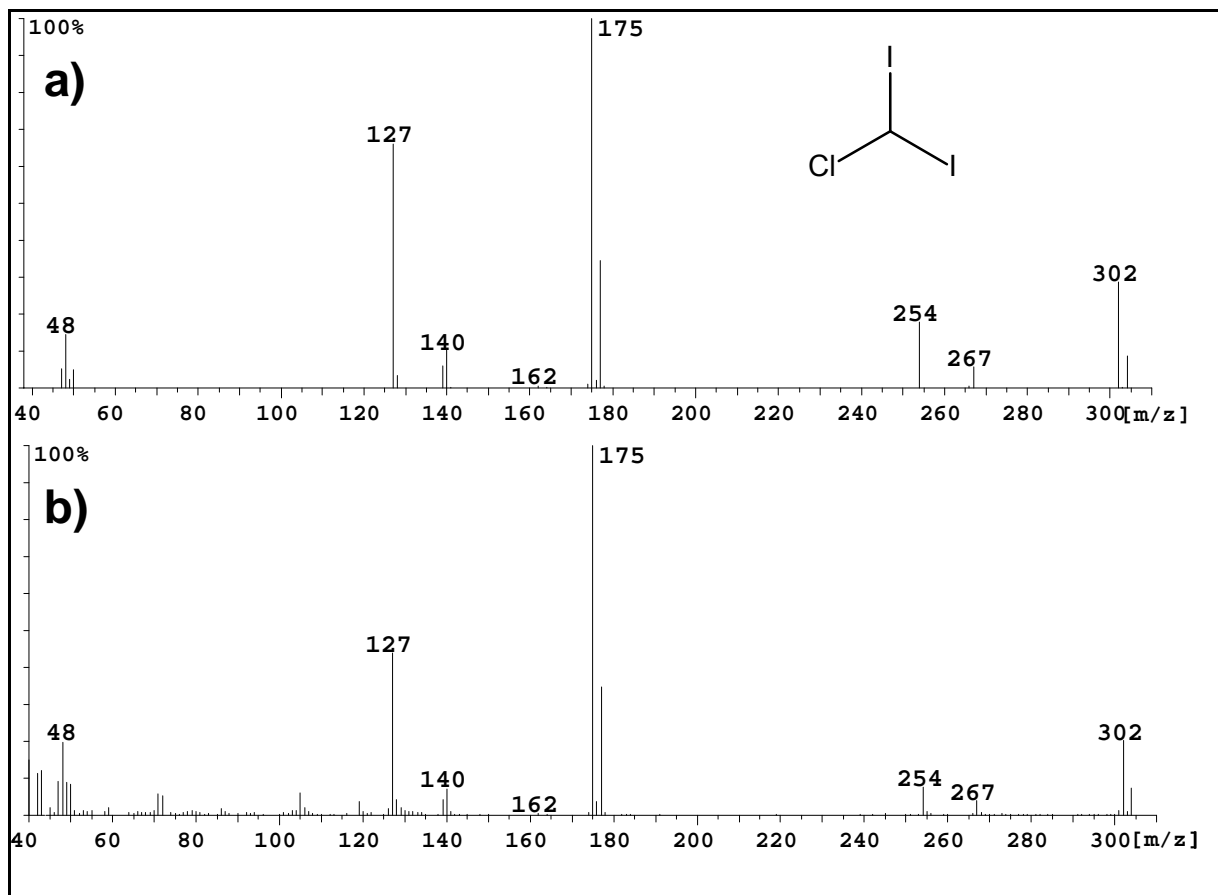


Abb. 92: Massenspektren von Chlordiidmethan; a) Bibliotheksspektrum, b) Probe (Station 14)

Eine dieser Verbindungen ist Chlordiidmethan, dessen Struktur und Massenspektrum in Abbildung 92 dargestellt sind. Die Bedingungen, die zu der Entstehung von dieser Verbindung führen, sowie ihre ökotoxikologische Relevanz sind bereits in Abschnitt 3.5. und 3.5.1. beschrieben. Chlordiidmethan wurde bisher nur in Modellstudien und erstmalig in dieser Arbeit in realen Trinkwasserproben nachgewiesen. Zur Identifizierung standen keine externen Standards zur Verfügung, aufgrund der speziellen Gegebenheiten wurde die Identifizierung mittels Bibliotheks-

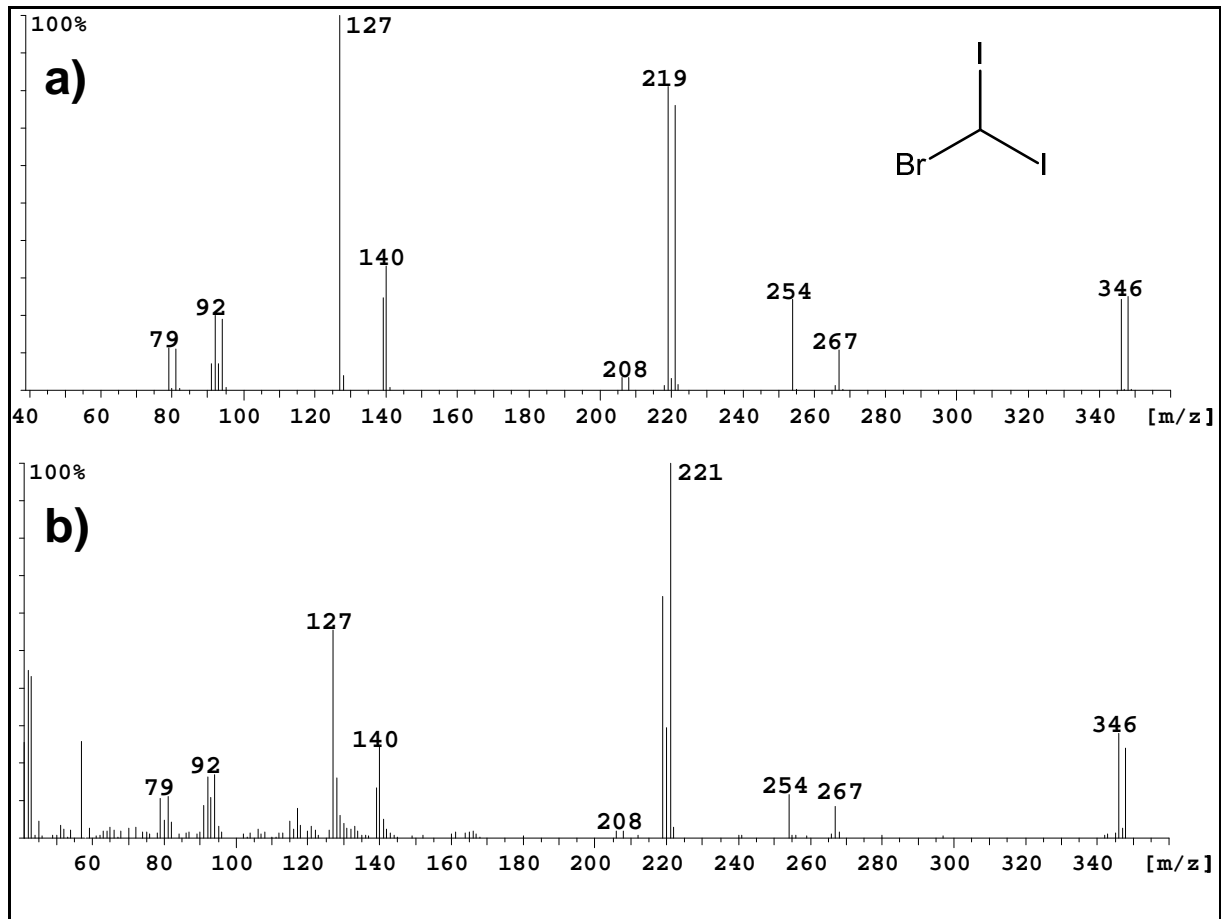


Abb. 93: Massenspektren von Bromdiiodmethan; a) Bibliotheksspektrum, b) Probe (Station 14)

spektrum jedoch als hinreichend eindeutig erachtet. Das Chromatogramm der Trinkwasserproben war in den Fraktionen und im Retentionsbereich dieser Verbindungsklasse frei von störenden Koelutionen, das Massenspektrum ist von außerordentlich guter Qualität und aufgrund der vielen Fragmente hoher Massen ist die Existenz eines gleichen Massenspektrums, einer anderen Verbindung sehr unwahrscheinlich.

Außerdem wurden in den meisten Trinkwasserproben, abhängig vom Grad ihrer Behandlung, alle verschiedenen iodierten Trihalomethane nachgewiesen. Auch die Gegebenheiten in Karachi legen die Entstehung dieser Verbindungsklasse besonders nahe, wie dies bereits in Abschnitt 3.5. ausführlich beschrieben wurde. Chlordiiodmethan konnte in der Untersuchung des Trinkwassers von Karachi in vier Proben in Konzentrationen zwischen 8 und 500 ng/L nachgewiesen werden (s. Abs. 3.5.1.).

In Abbildung 93 sind die Struktur und das Massenspektrum eines weiteren, bisher nicht in Realproben nachgewiesenen iodierten THM gezeigt. Auch Bromdiiodmethan ist aus den, maßgeblich zur Entdeckung dieser Verbindungsklasse beigetragenen Modellstudien, der US-EPA bekannt. Auch seine Entstehung, die Bedingungen, die diese begünstigen und die Problematik aufgrund der hohen toxikologischen Relevanz dieser Verbindungsklasse, finden sich in Abschnitt 3.5.

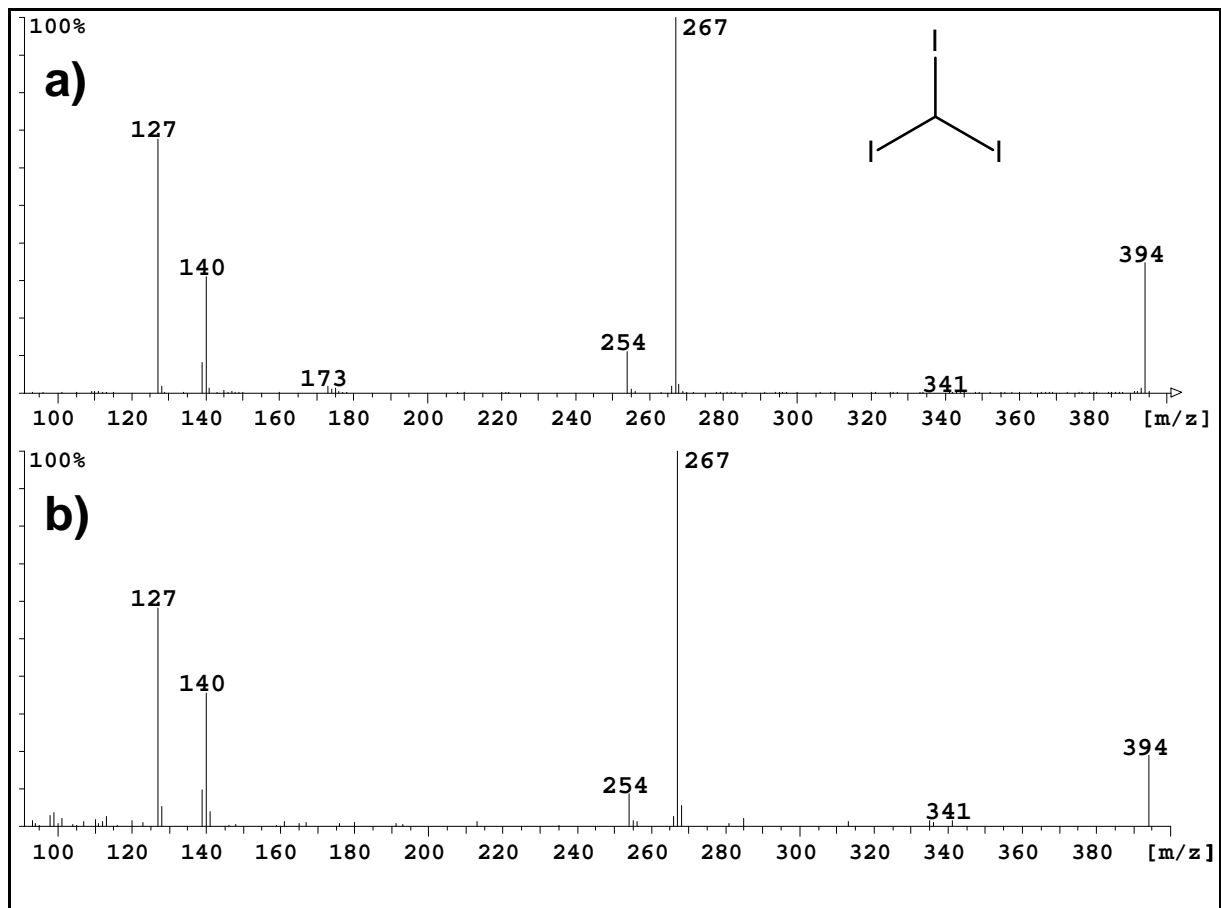


Abb. 94: Massenspektren von Iodoform; a) Externer Standard, b) Probe (Station 14)

Bromdiiodmethan konnte in der Untersuchung des Trinkwassers von Karachi zum ersten Mal in realen Proben nachgewiesen werden. Die Identifizierung erfolgte auch hier mittels eines Bibliotheksspektrums (Abb. 93 a) und wird aufgrund der gleichen Gründe wie im Fall von Chlordiiodmethan als ausreichend eindeutig betrachtet. Eine gute Veranschaulichung der oben erwähnten Gründe bietet die in Abbildung 93 b ersichtlich hohe Qualität des erhaltenen Massenspektrums. Bromdiiodmethan konnte in sechs verschiedenen Trinkwasserproben aus Karachi nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen dabei im Bereich zwischen 2 und 60 ng/L (s. Abs. 3.5.1.).

Auch Iodoform (s. Abb. 94) entsteht bei der Chlorierung bzw. Chloraminierung von iodidhaltigem Rohwasser (s. Abs. 3.5.). Aus der bezüglich der Schadstoffklasse der DBPs ausgewerteten Literatur geht der Eindruck hervor, dass Iodoform im Trinkwasserbereich ein schon vor der Entdeckung der iodierten THMs bekannter Kontaminant war. Iodoform wird besonders in Verbindung mit Verbraucherbeschwerden hinsichtlich der organoleptischen Qualität des Trinkwassers als Verursacher genannt. In einer weiteren Literaturrecherche, die speziell auf das Vorkommen von Iodoform in Realproben ausgerichtet war, konnten jedoch keine Studien aus dem Bereich der „peer-reviewed“-Literatur gefunden werden, in denen der Nachweis von Iodoform in realen Trinkwasserproben beschrieben ist. Aufgrund oben genannter Erwähnungen erscheint dieser Fall zwar

unplausibel, auf der anderen Seite wäre in der augenblicklichen Relevanz dieser Verbindungsklasse und der Vielzahl der Studien, die sich um Nachweise in Realproben bemühen, sicherlich ein positiver Nachweis von Iodoform in diesen beschrieben worden. In den Trinkwasserproben aus Karachi gelang demnach der erste Nachweis von Iodoform in Realproben. Die eindeutige Identifizierung veranschaulicht der Vergleich des Massenspektrums des externen Standards mit einem repräsentativem Spektrum aus einer der Proben in Abbildung 94. Iodoform konnte in vier untersuchten Trinkwasserproben aus Karachi, in Konzentrationen zwischen 1 und 60 ng/L, nachgewiesen werden (s. Abs. 3.5.1.).

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert die Ergebnisse einer in Kooperation mit der Universität von Karachi durchgeführten ersten Untersuchung des Trinkwasserkreislaufs der Megastadt Karachi, Pakistan. Erst langsam setzt sich die Erkenntnis in den Köpfen der lokalen Entscheidungsträger durch, dass die wichtige Ressource Wasser in dicht besiedelten Regionen nur dann in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen kann, wenn die dafür nötigen ökologischen Voraussetzungen gegeben sind. Internationale Organisationen wie die UN erkennen seit langem diesen Bedarf einer gesicherten Wasserversorgung als Grundlage einer weiteren gesellschaftlichen Entwicklung an. In diesem Zusammenhang gibt es einen dringenden Bedarf an Technologietransfer und dem Kapazitätsaufbau vor Ort. Empfohlen werden von der UN vor allem ganzheitliche, multidisziplinäre Ansätze, welche nicht nur die Expositionscharakteristik abbilden. Vor diesem Hintergrund wurde ein Verfahren entwickelt, welches eine Erfassung der vorliegenden organisch-chemischen Kontamination des Trinkwasserkreislaufs von Karachi sowie eine erste Risikoabschätzung seines Zustandes gewährleisten kann. In der gemeinsamen Anwendung vor Ort und des wissenschaftlichen Austauschs in Form von Schulungen in Karachi und Hamburg wurden zusätzlich Grundlagen für einen Knowledge-Transfer und somit einen Kapazitätsaufbau vor Ort im Bereich der Umweltanalytik geschaffen.

Das entwickelte Verfahren verfolgt einen integrativen Ansatz in Form einer Kombination aus chemisch-analytischen und ökotoxikologischen Untersuchungsmethoden. Aufgrund der speziellen Zielsetzung und den gegebenen Rahmenbedingungen weist die Ausgestaltung und Anwendung des entwickelten Effekt-gerichteten Ansatzes einige Unterschiede in den Prämissen gegenüber herkömmlichen Effekt-gerichteten Ansätzen auf. Der historische Grundgedanke dieses Konzepts ist der Beweis einer Kausalbeziehung zwischen einem spezifischen Effekt und einem bestimmten Verursacher desselben. Aufgrund der örtlichen Gegebenheiten hinsichtlich der massiven Kontamination und für eine erste Untersuchung des Trinkwasserkreislaufs zur allgemeinen Charakterisierung der Belastungssituation ist dies nicht Ziel führend. In der entwickelten Methode hatte der Biotest die Aufgabe, die Vielzahl der entstandenen Fraktionen hinsichtlich ihrer Relevanz zu priorisieren. So konnte der Aufwand der instrumentellen Analytik und ihrer Auswertung in einem vertretbaren Rahmen gehalten werden ohne dass dabei relevante Informationen übersehen werden. Eine weitere wichtige Bedingung, die erheblichen Einfluss auf die Methodenentwicklung hatte, war die Eignung des Verfahrens für einen Technologietransfer in das Untersuchungsgebiet.

Zur Charakterisierung der Kontaminationssituation im Untersuchungsgebiet konnte das entwickelte Verfahren erfolgreich angewendet werden. Dazu wurden 768 Fraktionen aus 32 Proben mit Hilfe des Leuchtbakterientests auf ihre Relevanz hin untersucht. Die Proben stammen aus den Quellen (Grund- und Oberflächenwasser), der Verteiler- und Endverbraucherentnahmestellen für

Trinkwasser, den Abwässern sowie den Oberflächengewässern in die letztere eingeleitet werden. Die ermittelte Belastungssituation zeigt den alarmierenden Zustand des Trinkwasserkreislaufs von Karachi. Die Oberflächengewässer und Abwässer des Stadtgebiets sind massiv kontaminiert, vor allem mit PPCP und Industriechemikalien. Besonders die extrem hohe Belastung mit PPCP ist eine Charakteristik der Kontaminationssituation, die in vergleichbaren Untersuchungen in anderen Ländern bisher nicht festgestellt wurde. Die untersuchten Trink- und Grundwässer wiesen eine im internationalen Vergleich sehr hohe Belastung vor allem mit Rückständen von Industriechemikalien und Desinfektionsnebenprodukten auf. Die Kontaminationsprofile waren in diesem Fall regional sehr unterschiedlich und stellten in vielen Fällen ein Abbild der Umgebungsbelastung dar. In den untersuchten Oberflächengewässern außerhalb von Karachi dominieren vor allem Schadstoffe aus dem Bereich der Industriechemikalien das Kontaminationsprofil.

Die erwartete hohe Belastung der Oberflächengewässer außerhalb des Stadtgebiets mit Pestiziden aufgrund der vor Ort betriebenen Landwirtschaft sowie der Monokulturen im oberen Einzugsbereich des Indus konnte hingegen nicht bestätigt werden. Auch tragen Kontaminanten aus der Klasse der historischen POPs, der Dioxine und PCBs nicht zur Gesamtbelastung bei. Diese Ergebnisse widerlegen das Bild eines Belastungsprofils in Entwicklungsländern, welches dem der Industrieländer in früherer Zeit entspricht. Die vereinzelt durchgeführten Studien zur Umweltverschmutzung in Pakistan sowie erste Ansätze zum Monitoring sind aufgrund theoretischer Überlegungen allein auf Pestizide, POPs, Dioxine und PCBs ausgerichtet. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit kann diese Fokussierung eindeutig als falsch belegt werden. Die erhaltenen Ergebnisse führen zu einer gefährlichen Unterschätzung des tatsächlichen Zustandes und des daraus resultierenden toxischen Gefährdungspotential.

In toxikologischer Hinsicht sind vor allem die Zustände der Gewässer im Stadtgebiet alarmierend. Hier wurden von vielen Einzelstoffen nicht nur Wirkschwellen, sondern auch EC_{50} -/ LC_{50} -Werte überschritten. Die betrachteten Gewässer befinden sich ökologisch in einem katastrophalen Zustand. In den Trinkwasserproben werden EU-Grenzwerte und GOWs des UBA überschritten, sie stellen aber noch keine akute Gefährdung der Verbrauchergesundheit dar. Bedenklich sind hier die vielen Schadstoffe von denen chronische Gesundheitsgefährdungen ausgehen. Die größte Gefahr lässt sich jedoch aus den Kontaminationsprofilen ableiten. Diese ähneln denen der massiv kontaminierten Oberflächengewässer und Abwässer aus der jeweiligen Umgebung und belegen somit die bereits stattfindende Versickerung der Abwässer in das Grundwasser sowie die Kreuzkontamination des Trinkwassers mit Abwässern in den schadhafte Leitungssystemen. Die als Quellen genutzten Oberflächengewässer des Hub- und des Indus-Systems weisen, von lokal erhöhten Konzentrationen bestimmter Schadstoffe abgesehen, keine akuten Gefährdungspotentiale auf, sie sind jedoch bereits mit einer Vielzahl von Schadstoffen kontaminiert. Mit sofortigen Maßnahmen zur Reduzierung der Schadstoffemissionen kann die Verwendung dieser Oberflächengewässer zur Trinkwassergewinnung sichergestellt werden. In der Betrachtung der Einzelprofile ergaben sich auch

hier durch örtlich erhöhte Konzentrationen bestimmter Schadstoffe eindeutige Hinweise auf die Verursacherstruktur. Im allgemeinen umweltanalytischen Kontext ergab sich hieraus ein anderer Haupteintragspfad für PPCP, als dies aus bisherigen Untersuchungen bekannt ist. Punktuelle sehr massive Konzentrationsanstiege sowie das Verhältnis der Kontaminanten zu ihren Transformationsprodukten belegen, dass in Karachi die Einleitung von Produktionsabwässern hauptsächlich für die massive PPCP-Belastung ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Vorteile eines kombinierten Ansatzes im gewonnenen Informationsgehalt gegenüber herkömmlichen rein chemisch-analytischen Ansätzen. Neben der Erfassung der vorliegenden Kontaminationssituation konnte in der gemeinsamen Betrachtung der ökotoxikologischen und chemisch-analytischen Ergebnisse eine erste Risikoabschätzung der Belastungssituation des Trinkwassersystems von Karachi erstellt werden. Dazu gehören die bereits erwähnten Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen. Auch hinsichtlich der allgemeinen Verursacherstruktur konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen werden und Empfehlungen für dringende Maßnahmen ausgesprochen werden. So konnte anhand der ermittelten Profile belegt werden, dass vor allem die fehlende Aufbereitung der Industrie- und Haushaltsabwässer sowie die fehlende Infrastruktur zur Entsorgung der festen Abfälle die Hauptverantwortung für die katastrophale Situation tragen. Neben der Entwicklung eines nachhaltigen Konzepts zur Aufbereitung dieser Abfälle ist ein umfassendes Konzept zur Vermeidung von Schadstoffemissionen zu schaffen. Ein weiteres wichtiges Problem, dessen Lösung keinen Aufschub mehr duldet, ist die Verbesserung und Instandsetzung des maroden Leitungssystems. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eindeutig, dass die Lebensfähigkeit der Megastadt Karachi durch die Kontamination des Trinkwasserkreislaufs akut bedroht ist. Nur eine grundlegende und umfassende Reform der Infrastruktur, welche einen großen Kraftakt der verantwortlichen Institutionen und Entscheidungsträger fordert, kann eine wirksame Lösung bieten.

Des Weiteren wurden in dieser Arbeit viele neue Umweltkontaminanten identifiziert. Mehrere Substanzen aus den Klassen der Pharmazeutika, der Pestizide, der Industriechemikalien und der Desinfektionsnebenprodukte sowie einige neue Transformationsprodukte konnten in der vorliegenden Untersuchung erstmalig in Wasserproben nachgewiesen werden. Dies belegt die hohe Effizienz und Leistungsfähigkeit des entwickelten Methodenansatzes auch in der umweltanalytischen Forschung. Es widerlegt zudem die in der Literatur häufig zitierte Negation der Eignung der Effekt-gerichteten Analytik, insbesondere unter Verwendung eines unspezifischen Biotests, in Non-Target-Screening Ansätzen im aquatischen Bereich.

7. Summary

This thesis presents the results of the first investigation on the drinking water circuit of the megacity Karachi, Pakistan. The essential resource water can only be supplied sufficiently in densely populated areas, if the necessary ecological prerequisites are given. This awareness slowly settles in the minds of local decision-makers. For a long time international organisations as the UN acknowledge the necessity of a secure water supply for further socio-economical development. In this connection, there is urgent need of technology transfer and local capacity building. Holistic and multi-disciplinary methods, which not only include exposure characteristics, are particularly recommended. Recognising this, a method was developed which enables to collect data of the current contamination situation and supplies a preliminary risk assessment of the condition of the drinking water circuit of Karachi. In a joint endeavour the developed method was applied in Karachi including the scientific exchange in terms of training Pakistanian Ph. D. students in Karachi and Hamburg. Thus foundations were laid on-site for knowledge transfer and capacity building regarding environmental analytics.

The developed method follows an integrative approach combining chemical-analytical and ecotoxicological test methods. Due to the specific objectives of this thesis and the prevailing circumstances in Karachi, the configuration and application of this effect-directed approach differs in its premises from those of conventional effect-directed approaches. The historic idea of this concept is the confirmation of a causal link between an effect and a distinct substance or group of substances. Due to the local circumstances concerning the massive contamination this seemed not to be feasible. Moreover, this is not expedient in the first characterisation of the exposure situation of a drinking water circuit in a megacity of the developing world. Therefore, the purpose of the biological test system was to prioritize the vast number of resulting fractions with regard to their relevance. Thus, the effort in instrumental analysis and its evaluation could be kept in acceptable limits. At the same time no relevant information can be overlooked. Another important condition which had substantial influence on the method development was the suitability for technology transfer into the study area.

The exposure situation of the study area was characterized successfully by the developed method. 768 fractions from 32 samples were screened for their ecotoxicological relevance by the luminescent bacteria test. The samples originate from all parts of the investigated drinking water circuit. These included the sources (surface and groundwaters), distribution, processing and tapping points for drinking water as well as waste water and the surface waters in which it is discharged. The determined pollution status indicates the alarming condition of the drinking water circuit of Karachi. The waste and surface waters of the city area are severely contaminated, especially with PPCP and industrial chemicals. Particularly the high burden of PPCP contamination is a distinctive feature of the exposure characteristic, which has not been observed in comparable investigations originating from other countries. In an international comparison, the drinking and groundwaters are highly polluted by

disinfection by-products and industrial chemicals. The pollution profiles vary regionally and reflect the contamination of the surrounding area. In the samples of the surface waters from outside Karachi, industrial chemicals dominate the pollution profiles.

The expected high pollution of the rural surface waters by pesticides, originating from the agricultural usage in the investigated area and the monocultures upstream the Indus, could not be confirmed. The same result was obtained regarding the contamination with historical POPs, dioxins and PCBs which is merely existent. These results disprove the thesis that the exposure characteristics in third world countries reflect the situation of the industrialised nations in former times. The official isolated studies regarding environmental pollution as well as first approaches to monitoring in Pakistan are focused exclusively on pesticides, POPs, dioxins and PCBs on the basis of the above mentioned theoretical thoughts regarding the exposure characteristics. Due to the outcome of the present study, focussing on these groups of contaminants has been proven absolutely wrong, resulting in a hazardous underestimation of the current situation and the derived toxic risk potential.

In toxicological terms the status of the waste and surface waters of the city area is particularly alarming. Many contaminants are present in concentrations exceeding their effect thresholds and in some cases even their EC_{50}/LC_{50} levels. The respective water bodies are all in a disastrous condition from an ecological point of view. In some of the drinking water samples, strict EU-limits and "GOWs" of the German UBA are violated, yet there is no acute hazard to consumer health. On the other hand, many identified substances exhibit chronic toxicity effects. The greatest risk, however, is derived from the pollution profiles. These profiles reflect those of the severely contaminated waste and surface waters of the respective surrounding areas. This fact proves that the leaching of waste water and the cross contamination in the dilapidated piping systems is already taking place. The water resource systems of the Indus and Hub River exhibit no acute toxic hazards, apart from occasionally increased concentrations of certain contaminants, but already bear a high burden of pollution. In summary, the usage of these surface waters as drinking water resources can be ensured if immediate measures are taken, concerning the reduction of the emission of contaminants. In the consideration of the individual concentrations and distribution profiles of these substances, conclusions can be drawn regarding their origins. In the general context of environmental sciences a new major introductory pathway of PPCP can be postulated regarding the situation in Karachi. The relation of mother compounds to their transformation products as well as locally restricted high increases in concentrations prove that industrial emissions are the major pathway of PPCP into the aqueous environment in the study area. This is in clear contrast to the situation in industrialised countries, where municipal waste water originating from households are responsible for the major share of PPCP contamination.

The results of this thesis further show the advantage of the combined chemical and ecotoxicological approach compared with the conventional chemical analytical screenings regarding the gained knowledge. In addition to the description of the exposure characteristics, a preliminary risk assessment could be estimated in the joint reflection of the chemical-analytical and ecotoxicological

results. This mainly includes the introductory pathways of which some conclusions have been mentioned already. Concerning a holistic view of this aspect a deeper cognisance was gained and recommendations for immediate measures could be suggested. On the basis of the results of this work it can be confirmed that the lacking treatment of waste water, next to the rudimentary infrastructure of solid waste disposal, is the main reason for the disastrous situation in Karachi. Apart from a sustainable concept of liquid and solid waste disposal, a comprehensive approach of emission prevention is needed. A further important issue tolerating no delay is the maintenance and improvement of the derelict piping system. The results of the presented investigations clearly show the threat towards the viability of the megacity Karachi due to the severe contamination of its drinking water circuit. Solely by fundamental and holistic reforms of the infrastructure an effective resolution can be achieved, requiring a huge endeavour by the responsible decision makers.

Furthermore, many hitherto unknown environmental contaminants were identified in the analysed samples. Several compounds belonging to different classes of organic pollutants, such as pharmaceuticals, pesticides, industrial chemicals and disinfection by-products as well as new transformation products have been identified for the first time in aqueous matrices in the course of this work. This fact proves the outstanding efficacy and performance of the developed effect-directed approach also in the context of current environmental analytical issues. The results of the presented thesis disprove the negation of the suitability of effect-directed analysis cited in the relevant literature, concerning non-target approaches in aqueous media, particularly using a non-specific biotest.

8. Experimenteller Teil

8.1. Reinigung von Materialien und Geräten

Alle Glasgeräte für den Einmalgebrauch (z.B.: Pasteurpipetten, Vials) wurden vor dem Gebrauch über Nacht (mindestens 8 h) bei 250 °C (523 K) ausgeheizt. Alle mehrmals verwendeten Glasgeräte (z.B. Glaskolbeneinsätze für den TurboVap) sowie Edelstahlgeräte (z.B. Spatel, Pinzette) wurden jeweils dreimal mit heißem Leitungswasser, destilliertem Wasser, Wasser (SeralPur), Methanol (SupraSolv), Aceton (SupraSolv) und *n*-Hexan (SupraSolv) gespült und ebenfalls über Nacht bei 250 °C (523 K) ausgeheizt. Alle mehrmals verwendeten Materialien aus PTFE (z.B. Adapter, Schläuche) wurden in der gleichen Reihenfolge mit denselben Lösungsmitteln wie die Glasgeräte gereinigt, mit dem Unterschied, dass die Reinigung mit Hilfe von Ultraschall erfolgte und das Ausheizen aufgrund der Materialeigenschaften von PTFE unterblieb.

8.2. Probenaufarbeitung

8.2.1. Probenahme

Als Behältnisse für die Wasserproben wurden 2,5 L-Braunglasflaschen verwendet, in denen sich vorher nur hochreine Lösungsmittel befanden. Die Flaschen wurden nach der unter Abschnitt 8.1. beschriebenen Prozedur gereinigt. Die Probenahme erfolgte mit einem in der Arbeitsgruppe entworfenen Probenehmer, welcher in der Werkstatt des Fachbereichs gefertigt wurde (s. Abs. 2.1.). Eine Tabelle mit allen detaillierten Angaben zu den einzelnen Probenahmestationen befindet sich im Anhang.

8.2.2. Probenvorbereitung

Alle Proben wurden über einen Büchner-Trichter vorfiltriert, um Schwebstoffe und grobe Verunreinigungen zu entfernen. Dazu wurde ein Glasfaserfilter mit einer Porengröße von 1,6 µm

verwendet (Whatman GF/A). Aus der filtrierten Probe wurden 25 mL zur Ermittlung des pH-Wertes entnommen und diese anschließend mit 200 µL, pro 2,5 L Probenvolumen, der Surrogat-Standards versetzt (Coffein ¹⁵N: 0,5 µg/L; Mecoprop-D₃: 0,1 µg/L).

8.2.3. Vorbereitung der Kartuschen

Die Festphasenextraktion erfolgte mit selbstgepackten Glaskartuschen (8 mL, Fa. Mallinckrodt-Baker, Deutschland), diese wurden bestückt mit:

- PTFE-Fritte (Fa. Mallinckrodt-Baker, Deutschland)
- 350 mg SDB-1 (Fa. Mallinckrodt-Baker, Deutschland)
- PTFE-Fritte (Fa. Mallinckrodt-Baker, Deutschland)
- PTFE-Adapter (Fa. Mallinckrodt-Baker, Deutschland)

Unmittelbar vor der Verwendung wurden die Festphasenkartuschen mit 5 mL *n*-Hexan (SupraSolv), 5 mL Methanol (SupraSolv) und 5 mL Wasser (LichroSolv) konditioniert und vollständig mit Wasser befüllt.

8.2.4. Festphasenextraktion

Auf den Adapter der Extraktionskartusche wurde eine Filterkartusche gesteckt, die nur mit einer Teflonfritte bestückt war. Dies geschah für den Fall, dass die Probe trotz Vorfiltration noch feinste Partikel enthielt, welche die Fritte verstopfen können. So musste in diesem Fall nur die Filterkartusche ausgetauscht werden. Mit dem Adapter der Filterkartusche wurde der Teflonschlauch (Fa. VWR, Deutschland) verbunden, durch den die Probe zugeführt wurde. Die Extraktionskartusche wurde mit einem Luer-Hahn (Fa. Mallinckrodt-Baker, Deutschland) mit der in der Werkstatt des Fachbereichs angefertigten Extraktionseinheit verbunden. An die Extraktionseinheit wurde eine Wasserstrahlpumpe mit Controller angeschlossen und die Extraktion bei mittleren Flussraten von 30-50 mL/h durchgeführt. Anschließend wurden die Kartuschen 2 bis 15 Tage bei 4°C im Dunkeln gelagert, da nicht ausreichend reine Gase zur Trocknung in Pakistan zur Verfügung standen.

8.2.5. Trocknung und Elution

Die Extraktionskartusche wurde mit Stickstoff (5.0; Fa. Linde, Deutschland) getrocknet und anschließend mit 8 mL *n*-Hexan (SupraSolv) eluiert. Nach nochmaliger Trocknung erfolgte eine weitere Elution mit 70 mL Methanol (SupraSolv). Die Eluate wurden mit dem TurboVap Evaporator (Fa. Zymark, USA) auf ein Volumen von 500 µL reduziert und unter gründlichem Nachspülen in ein 1500 µL Tropfenfial überführt. In diesem wurde das Eluat unter einem Stickstoffstrom auf das Injektionsvolumen für die jeweilige HPLC-Fraktionierung reduziert.

8.3. Aufarbeitung der HPLC-Fractionen

NP-HPLC:

Alle acht resultierenden NP-HPLC-Fractionen des *n*-Hexan-Eluats á 6 mL wurden in zwei Aliquote á 3 mL geteilt. Ein Aliquot wurde zur Ermittlung der Toxizität mit dem Leuchtbakterientest gemäß Abschnitt 8.6.2. aufgearbeitet. Das zweite Aliquot wurde unter einem Stickstoffstrom auf ein Volumen von 1 mL reduziert. Dieses Aliquot wurde unter gründlichem Nachspülen in ein 2 mL Vial überführt. Danach erfolgte eine weitere Reduzierung des Volumens unter einem Stickstoffstrom auf etwa 80 µL. Dies wurde unter gründlichem Nachspülen in ein 200 µL Insert überführt und mit 50 µL internem Standard (Anthracen D₁₀: 0,1 µg/mL) versetzt. Anschließend erfolgte ebenfalls unter einem Stickstoffstrom eine Einstellung des Volumens auf 100 µL. Aus diesem Insert wurde ohne Septum, mittels eines Autosamplers in den GC injiziert.

RP-HPLC:

Alle resultierenden RP-HPLC-Fractionen á 6 mL wurden in drei gleiche Aliquote á 2 mL aufgeteilt. Ein Aliquot wurde gemäß Abschnitt 8.4. derivatisiert. Das zweite Aliquot wurde zur Ermittlung der Toxizität mit dem Leuchtbakterientest gemäß Abschnitt 8.6.2. aufgearbeitet. Das dritte Aliquot wurde mit einer seinem Methanol-Gehalt entsprechenden Menge Wasser (Seralpur) versetzt, so dass ein Methanol-Gehalt kleiner 4 Vol% resultierte. Das Aliquot wurde anschließend mit dem TurboVap Evaporator (Fa. Zymark, USA) unter regelmäßigem Spülen der Gefäßwände auf ein Volumen von 500 µL reduziert. Unter gründlichem Nachspülen wurde diese Menge in ein 2 mL Vial überführt. In diesem Vial erfolgte die Rückextraktion der mittelpolaren Kontaminanten in ein GC-kompatibles Lösungsmittel. Dazu wurde dreimal mit jeweils 300 µL Toluol (SupraSolv) extrahiert und

die vereinigten Toluol-Phasen durch Ausfrieren, über Nacht bei -18°C (255 K), getrocknet. Am nächsten Tag wurde die Toluol-Fraktion in ein neues 2 mL-Vial überführt und unter einem Stickstoffstrom auf ein Volumen von ca. 80 μL reduziert. Anschließend wurde unter gründlichem Nachspülen in ein 200 μL -Insert überführt und 50 μL interner Standard (Mecoprop-*iso*-octylester: 0,1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) zugegeben. Das Volumen im Insert wurde auf 100 μL eingestellt und ein Teil dessen ohne Septum mit Hilfe eines Autosamplers in den GC injiziert.

8.4. Derivatisierung mit Methylchlormethanoat (MCM)

Das Aliquot aus der RP-HPLC-Fraktionierung wurde unter einem Stickstoffstrom bis zur Trockne eingeengt und mit 100 μL Methanol wieder aufgenommen. Anschließend wurden 150 μL Wasser (Seralpur) und 20 μL Pyridin (p.a.) sowie 14 μL MCM zugegeben und geschüttelt. Die Lösung wurde für 5 min bei Raumtemperatur stengelassen. Nach erfolgter Reaktion wurden 150 μL Wasser (Seralpur) zugefügt und die Lösung zweimal mit je 400 μL *n*-Hexan (SupraSolv) extrahiert. Die vereinigten *n*-Hexan-Phasen wurden noch einmal mit 200 μL Wasser (Seralpur) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat (p.a.) getrocknet. Nach Zugabe von 50 μL Anthracen D_{10} (0,1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) wurde die Lösung unter einem Stickstoffstrom auf ein Volumen von 100 μL reduziert.

8.5. Instrumentelle Analytik

8.5.1. Verwendete Geräte

GC-MS:

GC-Typ:	Varian 3400 (Varian, USA)
Injektor:	Split/splitless-Injektor 1075
Autosampler:	A 200 SE (CTC, Zwingen, Schweiz)
Trägergas:	Helium 5.0 (Linde, Deutschland), 75 kPa
MS-Typ:	Magnum ITD 40 (Finnigan MAT, Bremen)
Emission:	70 eV, 10 μA (EI)
Software:	Magnum-DS

HPLC:

HPLC-Typ:	Gynkotec HPLC-System (Germering, Deutschland)
Säulenthermostat:	STH 585 (Gynkotec, Deutschland)
Autosampler:	GINA 50 (Gynkotec, Deutschland)
Pumpe (NP):	Licrograph L-6200 Gradienten-Pumpe (Merck-Hitachi, Deutschland)
Pumpe (RP):	M 480 (Gynkotec, Deutschland)
Detektor:	UVD 340S (DAD, UV-VIS), 230-420 nm
Fraktionssammler:	SF-2120 (Advantec/MFS, USA)
Software:	Gynkosoft 5.6

8.5.2. Trennsäulen und Methoden

HPLC:

RP-HPLC:

Zur Fraktionierung des Methanol-Eluats der Festphasenextraktion wurde folgende Trennsäule verwendet:

LiChrocart RP-18, 125 mm Länge, ID 4 mm, LiChrospher 100 RP-18 (5 µm)

HPLC-Parameter:

Injektion:	250 µL
Fluss:	1 mL/min
Programm:	3 min isokratisch H ₂ O/Methanol (95/5), in 42 min graduell auf 100% Methanol, 3 min isokratisch 100% Methanol
Säulentemperatur:	25 °C (298 K)
Fraktionswechsel:	alle 6 min

NP-HPLC:

Zur Fraktionierung des *n*-Hexan-Eluats der Festphasenextraktion wurde folgende Trennsäule verwendet:

LiChrocart Si-60, 125 mm Länge, ID 4 mm, LiChrospher Si-60 (5 µm)

HPLC-Parameter:

Injektion: 250 µL
Fluss: 1 mL/min
Programm: 48 min isokratisch *n*- Hexan
Säulentemperatur: 25 °C (298 K)
Fraktionswechsel: alle 6 min

GC-MS:

n-Hexan-Fractionen:

Hierzu gehören die Fraktionen der NP-HPLC sowie die derivatisierten Aliquote der RP-HPLC-Fractionen. Für die Gaschromatographie wurde folgende Trennsäule verwendet:
VF-5ms, 0,25 mm ID, 0,25 µm Filmdicke, 30 m Länge (Fa. Varian, Deutschland)

GC-Parameter:

Temperaturprogramm: 2,5 min 60 °C (333 K), 6 °/min auf 250 °C (523 K), 15 min 250 °C (523 K)
Injektor: 250 °C (523 K), 2 µL 60 sec splitless
Transfer-Line: 250 °C (523 K)

MS-Parameter:

Mass range: 40 – 500 amu (Full scan mode)
Scan: 2 µscans (0,6 sec/scan)
Fil/Mul delay: 180 sec
Dwell time: 100 µsec
Manifold temperature: 200 °C (473 K)

Toluol-Fractionen:

Hierzu gehören die mit Toluol rückextrahierten Aliquote der RP-HPLC-Fractionen. Für die Gaschromatographie wurde folgende Trennsäule verwendet:

VF-5ms, 0,25 mm ID, 0,25 μ m Filmdicke, 30 m Länge (Fa. Varian, Deutschland)

GC-Parameter:

Temperaturprogramm: 2 min 80 °C (353 K), 6 °/min auf 250 °C (523 K), 15 min 250 °C (523 K)

Injektor: 250 °C (523 K), 2 μ L 60 sec splitless

Transfer-Line: 250 °C (523 K)

MS-Parameter:

Mass range: 40 – 500 amu (Full scan mode)

Scan: 2 μ scans (0,6 sec/scan)

Fil/Mul delay: 240 sec

Dwell time: 100 μ sec

Manifold temperature: 200 °C (473 K)

8.5.3. Auswertung

Software:

MassLib V9.3 (MSP Kofel, MPI für Kohleforschung, Deutschland)

Bibliotheken:

- NIST 02 (NIST/EPA/NIH mass spectral database, US Dept. of Commerce)
- Wiley Registry of Mass spectral data (John Wiley & Sons Inc., USA)
- Chemical Concepts Mass spectral database, 4th ed. (Chemical Concepts, USA)
- Geochemicals 1st ed. (Chemical Concepts, USA)
- MCR collection 1st ed. (Chemical Concepts, USA)

- Food volatiles 1st ed. (TNO Zeist, Deutschland)
- K. Pflieger, H.H. Maurer, A. Weber: Mass spectral and GC data of drugs, poisons, pesticides, pollutants and their metabolites, 2nd ed., VCH, Weinheim, **1992, 2000**

8.6. Ökotoxikologische Methoden

8.6.1. Geräte und Materialien

Geräte:

Thermostat: LUMISTherm (Dr. B. Lange, Deutschland)

Photometer: LUMISMini (Dr. B. Lange, Deutschland)

Bakterien:

Vibrio fischeri, Stamm: NRRL-B-111777 (Dr. B. Lange, Deutschland)

Materialien:

Die Reaktivierungslösung für die gefriergetrockneten Bakterien sowie die 7,5%ige NaCl-Lösung waren im Lieferumfang der Bakterien enthalten (LCK 480, Dr. B. Lange, Deutschland). Die 2%ige NaCl-Lösung wurde mit den unter 8.7. aufgeführten Chemikalien selbst hergestellt.

8.6.2. Probenvorbereitung und Durchführung

Das Aliquot aus der RP-HPLC-Fraktionierung wurde unter einem Stickstoffstrom zur Trockne eingengt und mit 1100 µL einer selbst angesetzten Wiederaufnahmelösung (1 mL Methanol auf 54 mL 2%ige wässrige NaCl-Lösung) wieder gelöst. Das Aliquot aus der NP-HPLC-Fraktionierung wird, unter einem Stickstoffstrom, bis fast zur Trockne eingengt. Danach werden zweimal je 1500 µL der Wiederaufnahmelösung zugegeben und das Volumen jeweils auf 1100 µL reduziert, um etwaige Rückstände von *n*-Hexan zu entfernen. Danach wurden die Testlösungen 5 min im Ultraschallbad behandelt. Je 500 µL (Doppelbestimmung) der Testlösung werden in eine Messküvette gegeben und im Thermostaten für 15 min bei 15 °C (288 K) temperiert. Ebenso werden 2000 µL 2 %ige NaCl-Lösung

und 1000 µL 7,5 %ige NaCl-Lösung in eine Küvette gegeben und unter denselben Bedingungen temperiert. Inzwischen wurde die tiefgefrorene Reaktivierungslösung für die Bakterien bei Raumtemperatur im Wasserbad aufgetaut und für 15 min bei 15 °C (288 K) temperiert. Die gefriergetrockneten Bakterien werden im Wasserbad bei Raumtemperatur 2 min angetaut und nach Zugabe von 500 µL Reaktivierungslösung unter Schwenken vollständig gelöst. Die konzentrierte Bakteriensuspension wird danach im Thermostaten für 15 min bei 15 °C (288 K) temperiert. Anschließend wird diese konzentrierte Bakteriensuspension in die restliche (12 mL) Reaktivierungslösung gegeben und gründlich geschüttelt. 500 µL der verdünnten Bakteriensuspension werden in eine Messküvette gegeben. Für den Vortest, der die Funktionsfähigkeit des Testsystems sicherstellt, werden 500 µL 2 %ige NaCl-Lösung und 500 µL 7,5 %ige NaCl-Lösung zu jeweils 500 µL Bakteriensuspension gegeben und kurz geschüttelt. Nach 5 min Inkubationszeit wird der Vortest mit diesen beiden NaCl-Lösungen durchgeführt (Test LCK 484). Liegt das Ergebnis im Sollbereich zwischen 40 und 60 % Inhibition, kann mit dem eigentlichen Test (LU-Test) begonnen werden. Von allen verdünnten Bakteriensuspensionen wird im Photometer das Anfangsleuchten gemessen und danach sofort 500 µL der Testlösung zugegeben und kurz geschüttelt. Nach genau 30 min Inkubationszeit wird das Endleuchten der Mischung aus Testlösung und Bakteriensuspension gemessen. Als Negativkontrolle und zum Ausgleich natürlicher Schwankungen in der Biolumineszenz der Bakterien werden zwei der verdünnten Bakteriensuspensionen mit 2 %iger NaCl-Lösung versetzt.

8.6.3. Berechnung der prozentualen Hemmung

Die Ausgabe der Ergebnisse im LU-Test erfolgt in arbiträren Leuchteinheiten diese werden mit Hilfe eines excel-sheets in die Inhibition der Biolumineszenz in Prozent umgerechnet.

1. Berechnung von fK: $fK = I_tK/I_0K$
2. Berechnung von I_C : $I_C = fK * I_0$
3. Berechnung von % H_t : $H_t = (I_C - I_t) * 100/ I_C$

- I_0 : Leuchtintensität der Bakteriensuspension vor Zugabe der Probe (Anfangsleuchten)
- I_t : Leuchtintensität der Testansätze nach der Inkubationszeit t (Endleuchten nach Zugabe der Probe)
- I_0K, I_tK : Leuchtintensität der Kontrollansätze (2 %ige NaCl-Lösung)
- fK: Korrekturfaktor (s. 1.)
- I_C : um fK korrigierter I_0 der Testansätze
- % H_t : Hemmung/Inhibition des Leuchtens nach der Inkubationszeit t in %

8.7. Verwendete Chemikalien

Tabelle 36: Liste aller verwendeten Chemikalien, Standards und Referenzsubstanzen

Substanz	Lieferant	Signalwort	CAS-Nr.	H- & P-Sätze
Lösungsmittel und Reagenzien				
Aceton, Suprasolv	Merck	Danger	[67-64-1]	H319, 325, 336; P210, 261, 305+351+338
Dichlormethan, Suprasolv	Merck	Warning	[75-09-2]	H351; P281
<i>n</i> -Hexan, Suprasolv	Merck	Danger	[110-54-3]	H225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411; P210, 261, 273, 281, 301+310, 331
Methanol, Suprasolv	Merck	Danger	[67-56-1]	H225, 301, 311, 331, 370; P210, 260 280, 301+310, 311
Toluol, Suprasolv	Merck	Danger	[108-88-3]	H225, 304, 315, 336, 361d, 373; P210, 261, 281, 301+310, 331
Wasser, Lichrosolv	Merck	-	[7732-18-5]	-
Natriumchlorid	Merck	-	[7647-14-5]	-
Natriumsulfat	Merck	-	[7757-82-6]	-
Pyridin	Merck	Danger	[110-86-1]	H225, 302, 312, 332; P210, 280
Methylchlormethanoat	Merck	Danger	[79-22-1]	H225, 302, 312, 314, 330; P210, 280, 305+351+338, 310
Normierungs- und Surrogatstandards				
Anthracen-D ₁₀	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[1719-06-8]	H315, 319, 335, 410; P261, 273, 305+351+338, 501
Mecoprop- <i>iso</i> -octylester	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[28473-03-2]	H302, 317, 400; P273, 280
Mecoprop-D ₃	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[352431-15-3]	H302, 315, 318, 410; P273, 280, 305+351+338, 501
Coffein- ¹⁵ N	LGC Promochem	Warning	[58-08-2]	H302
Referenzstandards (Target-Analyten)				
Pestizide				
Aldrin	LGC Promochem	Danger	[309-00-2]	H301, 311, 351, 372, 410; P273, 280, 301+310, 314, 501
Ametryn	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[834-12-8]	H302, 410; P273, 501
Atrazin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[1912-24-9]	H317, 373, 410; P273, 280, 501
Bendiocarb	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[22781-23-3]	H301, 312, 331, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311, 501
Bifentrin	Sigma-Aldrich	Danger	[82657-04-3]	H301, 332, 410; P273, 301+310, 501
Bifentrin-OH-Metabolit	Dr. Ehrenstorfer	-	[76350-90-8]	-

Bifentrinsäure	Dr. Ehrenstorfer	-	[72748-35-7]	Noch nicht klassifiziert
Bromacil	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[314-40-9]	H302, 315, 319, 335, 400; P261, 273, 305+351+338
Bromocyclen	Riedel de Häen	-	[1715-40-8]	-
Bufencarb	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[8065-36-9]	H311, 301, 410
Carbaryl	LGC Promochem	Warning	[63-25-2]	H332
Carbofuran	LGC Promochem	Danger	[1563-66-2]	H300+330, 410; P260, 264, 273, 284, 301+310,
3-Hydroxy-carbofuran	LGC Promochem	Danger	[16655-82-6]	H300; P264, 301+310
(E)-Chlordan	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[5103-74-2]	H302, 351, 400; P273, 281
(Z)-Chlordan	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[5103-71-9]	H302, 311, 315, 319, 332, 335, 400; P261, 273, 280, 305+351+338, 312
Chlorpyrifos	Sigma-Aldrich	Danger	[2921-88-2]	H301, 410, P273, 301+310, 501
Cypermethrin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[52315-07-8]	H302, 332, 335, 410; P261, 273, 501
2,4-D	LGC Promochem	Danger	[94-75-7]	H302, 317, 318, 335, 412; P261, 273, 280, 305+351+338
2,4-DB	LGC Promochem	Warning	[94-82-6]	H302, 411; P273
2,4-DDD	Inst. f. OC, Warschau	Warning	[53-19-0]	H351; P281
4,4-DDD	Inst. f. OC, Warschau	Danger	[72-54-8]	H301, 312, 351, 410; P273, 280, 301+310, 501
2,4-DDE	Inst. f. OC, Warschau	Danger	[3424-82-6]	H228, 301, 311, 331; P210, 261, 280, 301+310, 311
4,4-DDE	Inst. f. OC, Warschau	Warning	[72-55-9]	H302, 351, 410; P273, 281, 501
2,4-DDT	LGC Promochem	Danger	[789-02-6]	H301, 351, 372, 410; P273, 281, 301+310, 314, 501
4,4-DDT	Inst. f. OC, Warschau	Danger	[50-29-3]	H301, 351, 372, 410; P273, 281, 301+310, 314, 501
Desethylatrazin	LGC Promochem	Warning	[6190-65-4]	H302, 319, 332; P305+351+338
Diclobenil	Avocado	Warning	[1194-65-6]	H312, 411; P273, 280
Diclorprop	LGC Promochem	Danger	[120-36-5]	H302, 312, 315, 318; P280, 305+351+338
Dinoseb	LGC Promochem	Danger	[88-85-7]	H301, 311, 319, 360Df, 410; P201, 273, 280, 301+310, 305+351+338, 308+313
Endosulfan I	LGC Promochem	Danger	[959-98-8]	H301, 410; P273, 301+310, 501
Endosulfan II	LGC Promochem	Danger	[33213-65-9]	H301, 410; P273, 301+310, 501
Endosulfanlacton	Fluka	Danger	[3868-61-9]	H301; P301+310
Endosulfansulfat	Fluka	Danger	[1031-07-8]	H300, 400; P264, 273, 301+310

Endrin	LGC Promochem	Danger	[72-20-8]	H300, 311, 410; P264, 273, 280, 301+310, 312, 501
α -HCH	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[319-84-6]	H301, 312, 351, 410; P273, 280, 301+310, 501
β -HCH	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[319-85-7]	H301, 312, 351, 410; P273, 280, 301+310, 501
γ -HCH	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[58-89-9]	H301, 312, 332, 362, 373, 410; P263, 273, 280, 301+310, 501
δ -HCH	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[319-86-8]	H301, 312, 351, 410; P273, 280, 301+310, 501
ϵ -HCH	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[6108-10-7]	H301, 312, 351, 410; P273, 280, 301+310, 501
Heptachlor	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[76-44-8]	H301, 311, 351, 373, 410; P273, 280, 301+310, 312, 501
<i>endo</i> -Heptachlorepoxyd	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[1024-57-3]	H301, 351, 373, 410; P273, 281, 301+310, 501
<i>exo</i> -Heptachlorepoxyd	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[28044-83-9]	H301, 351, 373, 410; P273, 281, 301+310, 501
Irgarol	Hempel	Warning	[28159-98-0]	H317, 400; P273, 280
Isodrin	LGC Promochem	Danger	[465-73-6]	H300, 310, 330, 410; P260, 264, 273, 280, 284, 301+310
MCPA	Sigma- Aldrich	Danger	[94-74-6]	H302, 315, 318, 410; P273, 280, 305+351+338, 501
Mecoprop	Sigma- Aldrich	Danger	[93-65-2]	H302, 315, 318, 410; P273, 280, 305+351+338, 501
Methiocarb	LGC Promochem	Danger	[2032-65-7]	H301, 410; P273, 501
Methoxychlor	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[72-43-5]	H302+312+332, 351, 410; P273, 280, 501
Metolachlor	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[51218-45-2]	H317, 330; P260, 280, 284, 310
Mirex	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[2385-85-5]	H302, 312, 351, 361fd, 362, 410; P263, 273, 281, 501
Oxamyl	LGC Promochem	Danger	[23135-22-0]	H300, 312, 330, 411; P260, 264, 273, 280, 284, 301+310
Parathion-Methyl	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[298-00-0]	H226, 300, 311, 330, 373, 410; P260, 264, 273, 280, 284, 301+310
(<i>E/Z</i>)-Permethrin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[52645-53-1]	H302, 317, 332, 410; P273, 280, 501
(<i>E/Z</i>)-Permethrinsäure	Dr. Ehrenstorfer	-	[55701-05-8]	Noch nicht klassifiziert
Piperonylbutoxid	Sigma- Aldrich	Danger	[51-03-6]	H331, 410; P261, 273, 311, 501
Pirimicarb	LGC Promochem	Danger	[23103-98-2]	H301, 410; P273, 501
Prometryn	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[7287-19-6]	H332, 400; P273
Propazin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[139-40-2]	H351, 410; P273, 281, 501
Propoxur	LGC	Danger	[114-26-1]	H301, 410; P273,

	Promochem			301+310, 501
Simazin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[122-34-9]	H351, 410, P273, 281, 501
SWEP	Sigma-Aldrich	Warning	[1918-18-9]	H302
Sylvex	LGC Promochem	Warning	[93-72-1]	H302, 315, 410; P273, 501
2,4,5-T	LGC Promochem	Warning	[93-76-5]	H302, 315, 319, 335, 410; P261, 273, 305+351+338, 501
Terbutryn	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[886-50-0]	H319, 400; P273, 305+351+338
Terbuthylazin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[5915-41-3]	H302, 332
Trietazin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[1912-26-1]	H302, 312, 400; P273, 280
PPCP				
Aclofenac	Ambinter	-	[22131-79-9]	Noch nicht klassifiziert
Aspirin	LGC Promochem	Warning	[50-78-2]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
Bayrepelsäure	Synthese S. Selke	-	-	Noch nicht klassifiziert
Benzylparaben	Sigma-Aldrich	Warning	[94-18-8]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
Carbamazepim	Synopharm	Danger	[298-46-4]	H302, 317, 334; P261, 280, 342+311
Clofibrinsäure	ICN	Warning	[882-09-7]	H302
Coffein	Merck	Warning	[58-08-2]	H302
Crotamiton	Merck	Warning	[483-63-6]	H302, 315, 317, 319; P280, 305+351+338
Diazepam	Cerilliant	Danger	[439-14-5]	H301, 311; P280, 301+310, 312
Diclofenac	Synopharm	Danger	[15307-79-6]	H301; P301+310
4'-Hydroxy-diclofenac	TRC	Danger	[64118-84-9]	H301, 315, 318, 335, 410; P261, 273, 280, 301+310, 305+351+338, 501
5-Hydroxy-diclofenac	TRC	-	[69002-84-2]	Noch nicht klassifiziert
8-Chlorcarbazolethansäure	Eigensynthese	-	[131023-44-4]	Noch nicht klassifiziert
Fenoprofen	Sigma-Aldrich	Warning	[53746-45-5]	H302, 312, 332; P280
Fluorbiprofen	Thomae	Danger	[5104-49-4]	H301; P301+310
Ibuprofen	Synopharm	Warning	[15687-27-1]	H302
Hydroxy-ibuprofen	Synthese S. Weigel	-	[51146-55-5]	-
Carboxy-ibuprofen	Synthese S. Weigel	-	[15935-54-3]	-
Ketamin	Cerilliant	Warning	[6740-88-1]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
Ketoprofen	Sigma-Aldrich	Danger	[22071-15-4]	H301, 315, 319, 335; P261, 301+310, 305+351+338
Lidocain	Sigma-Aldrich	Warning	[137-58-6]	H302
Mefenaminsäure	TCI	Warning	[61-68-7]	H302
Methaqualon	LGC Promochem	Danger	[72-44-6]	H301; P301+310
Naproxen	Sigma-	Danger	[26159-34-2]	H302, 360; P201, 308+313

	Aldrich			
O-Desmethylnaproxen	Sigma-Aldrich	Warning	[52079-10-4]	H302, 317, 400; P273, 280
Nikotin	Isolierung J. Kuhlmann	Danger	[54-11-5]	H301, 310, 411; P273, 280, 301+310, 302+350
Phenacetin	Sigma-Aldrich	Danger	[62-44-2]	H302, 350, P201, 308+313
Phenalgen	Sigma-Aldrich	Warning	[103-84-4]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
Phenobarbitol	Cerilliant	Danger	[50-06-6]	H301, 317, 351, 360D; P201, 280, 301+310, 308+313
Propylparaben	Sigma-Aldrich	Warning	[94-13-3]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
Propyphenazon	Synopharm	Warning	[479-92-5]	H302; P264, 270, 301+312+330, 501
Triclosan	LGC Promochem	Warning	[3380-34-5]	H315, 319, 410; P273, 305+351+338, 501
Industriechemikalien				
1-Aminoanthraquinon	Sigma-Aldrich	-	[82-45-1]	-
2-Aminoanthraquinon	Sigma-Aldrich	Warning	[117-79-3]	H351; P281
Anthraquinon	Sigma-Aldrich	Warning	[84-65-1]	H317; P280
Benzothiazol	Merck	Warning	[95-16-9]	H302
Brombenzol	Merck	Warning	[108-86-1]	H226, 315, 411; P273
1-Brom-2,5-dimethoxybenzol	Avocado	Warning	[25245-34-5]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
5-Bromindolin-2-on	Sigma-Aldrich	Warning	[20870-78-4]	H317, 319, P280, 305+351+338
1-Brom-3-iodpropan	Synthese N. Said	-	[22306-36-1]	Noch nicht klassifiziert
6-Bromquinolin	Sigma-Aldrich	Danger	[5332-25-2]	H302, 315, 318, 335; P261, 280, 305+351+338
Bromveratrol	Avocado	-	[2859-78-1]	-
5-Chlorbenzoxazol-2-on	Sigma-Aldrich	Warning	[95-25-0]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
6-Chlorbenzoxazol-2-on	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[19932-84-4]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
4-Chlor-benzulfonamid	Sigma-Aldrich	Warning	[98-64-6]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
6-Chlorquinazolin-2,4-dion	Apollo	-	[1640-60-4]	Noch nicht klassifiziert
4-Chlorphenylisocyanat	Sigma-Aldrich	Danger	[104-12-1]	H302, 315, 318, 330, 334, 335, 410; P260, 273, 280, 284, 305+351+338, 310
1,4-Dibrombenzol	Sigma-Aldrich	Warning	[106-37-6]	H315, 319, 335, 400; P261, 273, 305+351+338
1,4-Dibrom-2,5-dimethoxybenzol	Sigma-Aldrich	Warning	[2674-34-2]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
1,2-Dibrompropan	Merck	Warning	[78-75-1]	H226, 302, 332
1,3-Dibrompropan	Merck	Warning	[109-64-8]	H226, 302, 315, 411; P273
2,5-Dichlorbenzaldehyd	Sigma-Aldrich	Warning	[6361-23-5]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
2,6-Dichlorphenylisocyanat	Sigma-Aldrich	Danger	[39920-37-1]	H301, 311, 315, 319, 331, 335; P261, 280, 301+310, 305+351+338, 311
3,4-Dichlorphenylisocyanat	Acros	Danger	[102-36-3]	H301, 315, 317, 319, 332,

				334, 335; P261, 280, 301+310, 305+351+338, 342+311
2,6-Dichlorpyridin	Sigma-Aldrich	Danger	[2402-78-0]	H301; P301+310
3,5-Dichlorpyridin	Sigma-Aldrich	Danger	[2457-47-8]	H302, 315, 318, 335; P261, 280, 305+351+338
Diethyl-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarboxylat	Acros	Warning	[1149-24-2]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
Diethyl-2,4,6-trimethylpyridin-3,5-dicarboxylat	Acros	Warning	[1150-55-6]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
Diethyl-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarboxylat	Acros	Warning	[632-93-9]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
1,3-Diiodpropan	Sigma-Aldrich	Warning	[627-31-6]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
Hexachlorbutadien	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[87-68-3]	H301, 310, 315, 318, 351; P280, 301+310, 302+350, 305+351+338
2-Methylmercaptobenzothiazol	Merck	Warning	[615-22-5]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
N-Methylquinazolin-2,4-dion	Ambinter	-	[607-19-2]	Noch nicht klassifiziert
Pentabromtoluol	Sigma-Aldrich	-	[87-83-2]	-
Surfynol	Sigma-Aldrich	Warning	[126-86-3]	H319; P305+351+338
Tributylzinnchlorid	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[1461-22-9]	H301, 312, 315, 319, 372, 410; P273, 280, 301+310, 314, 501, 305+351+338
2,3,6-Trichlorbenzaldehyd	Acros	Danger	[4659-47-6]	H314; P280, 310, 305+351+338
Chlorbenzole				
1,2-Dichlorbenzol	Merck	Warning	[95-50-1]	H302, 315, 319, 335, 410; P261, 273, 501, 305+351+338
1,4-Dichlorbenzol	Merck	Warning	[106-46-7]	H319, 351, 410; P273, 281, 501, 305+351+338
1,2,3-Trichlorbenzol	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[87-61-6]	H302, 315, 319, 335, 411; P261, 273, 305+351+338
1,2,4-Trichlorbenzol	Merck	Warning	[120-82-1]	H302, 315, 410; P273, 501
1,3,5-Trichlorbenzol	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[108-70-3]	H302+312+332, 315, 319, 335, 412; P261, 273, 280, 305+351+338
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[634-66-2]	H302, 410; P273, 501
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[634-60-2]	H302, 410; P273, 501
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[95-94-3]	H302, 315, 319, 335, 410; P261, 273, 501, 305+351+338
Hexachlorbenzol	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[118-74-1]	H350, 372, 410; P201, 273, 308+313, 501
3-Chlor-4-fluor-1-nitrobenzol	Sigma-Aldrich	Danger	[350-30-1]	H302, 315, 318, 335, P261, 280, 305+351+338
2,4-Dichlor-1-methylbenzol	Sigma-	-	[95-73-8]	-

	Aldrich			
1,4-Dichlor-2-nitrobenzol	Merck	Warning	[89-61-2]	H302, 319, 411; P273, 305+351+338
Anisole				
4-Bromanisol	Merck	-	[104-92-7]	-
2,4-Dibromanisol	Acros	Warning	[21702-84-1]	H315, 319, 335; P280, 302+352, 304+340, 309+311, 305+351+338
2,6-Dibromanisol	Alfa-Aeasar	Warning	[38603-09-7]	H315, 319, 335; P280, 302+352, 304+340, 309+311, 305+351+338
2,4,5-Tribromanisol	Dr. Ehrenstorfer	-	-	Noch nicht klassifiziert
2,4,6-Tribromanisol	Dr. Ehrenstorfer	-	[607-99-8]	H413
3-Brom-4-chloranisol	Alfa-Aeasar	Warning	[2732-80-1]	H315, 319, 335; P261, 271, 280
3-Chloranisol	Dr. Ehrenstorfer	-	[2845-89-8]	-
4-Chloranisol	Merck	-	[623-12-1]	-
2,3-Dichloranisol	Sigma-Aldrich	-	[1984-59-4]	-
2,4-Dichloranisol	Sigma-Aldrich	-	[553-82-2]	-
2,3,4-Trichloranisol	Dr. Ehrenstorfer	-	[54135-80-7]	H413
Pentachloranisol	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[1825-21-4]	H302, 400; P273
4-Methyl-2-nitroanisol	Sigma-Aldrich	Warning	[119-10-8]	H302, 319; P305+351+338
Aniline				
2-Bromanilin	Merck	Danger	[615-36-1]	H302, 311, 373; P280, 312
2,4-Dibromanilin	Acros	Danger	[615-57-6]	H301, 315, 319, 335; P261, 301+310, 305+351+338
2,4,6-Tribromanilin	Sigma-Aldrich	Danger	[147-82-0]	H301, 311, 315, 318, 331, 373; P261, 280, 301+310, 311, 305+351+338
2-Brom-4-chloranilin	Acros	Warning	[873-38-1]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
4-Brom-2-chloranilin	Sigma-Aldrich	Warning	[38762-41-3]	H302, 312, 332; P280
4-Brom-2,6-dichloranilin	Sigma-Aldrich	Warning	[697-88-1]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
2,6-Dibrom-4-chloranilin	Sigma-Aldrich	Warning	[874-17-9]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
2-Chloranilin	Merck	Danger	[95-51-2]	H301, 311, 331, 373, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311, 501
4-Chloranilin	Sigma-Aldrich	Danger	[106-47-8]	H301, 311, 317, 331, 350, 410; P201, 261, 273, 280, 301+310, 311
2,4-Dichloranilin	Merck	Danger	[554-00-7]	H301, 311, 331, 373, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311, 501
3,4-Dichloranilin	Sigma-Aldrich	Danger	[95-76-1]	H301, 311, 317, 318, 331, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311,

				305+351+338
3,5-Dichloranilin	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[626-43-7]	H301, 311, 331, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311, 501
2,4,6-Trichloranilin	Sigma-Aldrich	Danger	[634-93-5]	H301, 311, 331, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311, 501
3,4,5-Trichloranilin	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[634-91-3]	H301, 311, 331, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311, 501
2,3,4,5-Tetrachloranilin	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[634-83-3]	H301, 311, 331, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311, 501
2,3,5,6-Tetrachloranilin	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[3481-20-7]	H301, 311, 331, 410; P261, 273, 280, 301+310, 311, 501
3-Chlor-2-methylanilin	Merck	Danger	[87-60-5]	H302, 314, 334, P261, 280, 310, 305+351+338
5-Chlor-2-methylanilin	Merck	Danger	[95-79-4]	H302, 312, 315, 319, 332, 335; P261, 280, 305+351+338
4-Chlor-2-methylanilin	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[95-69-2]	H301, 311, 331, 341, 350, 410; P201, 261, 273, 280, 301+310, 311
3-Chlor-4-fluoranilin	Sigma-Aldrich	Danger	[367-21-5]	H301, 311, 331, 373; P261, 280, 301+310, 311
4-Chlor-2-nitroanilin	Sigma-Aldrich	Danger	[89-63-4]	H300, 310, 330, 373, 411; P260, 264, 273, 280, 284, 301+310
2,6-Dichlor-4-nitroanilin	Merck	Danger	[99-30-9]	H300, 310, 330, 373, 411; P260, 264, 273, 280, 284, 301+310
Phenole				
3-Bromphenol	Sigma-Aldrich	Warning	[591-20-8]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
4-Bromphenol	Sigma-Aldrich	Warning	[106-41-2]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
2,4-Dibromphenol	Sigma-Aldrich	Danger	[615-58-7]	H300, 315, 319, 335; P261, 264, 301+310, 305+351+338
2,6-Dibromphenol	Sigma-Aldrich	Warning	[608-33-3]	H302, 312, 332; P280
2,4,6-Tribromphenol	Sigma-Aldrich	Warning	[118-79-6]	H302, 315, 319, 332, 335; P261, 305+351+338
4-Brom-2-chlorphenol	Sigma-Aldrich	Warning	[3964-56-5]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
3-Chlorphenol	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[108-43-0]	H302, 312, 332, 411; P273, 280
4-Chlorphenol	Fluka	Warning	[106-48-9]	H302+312+332, 315, 319, 341, 411; P273, 280, 305+351+338
2,4-Dichlorphenol	Merck	Danger	[120-83-2]	H302, 311, 314, 411; P273, 280, 310, 305+351+338
2,5-Dichlorphenol	Merck	Danger	[583-78-8]	H302, 314; P280, 310, 305+351+338
3,5-Dichlorphenol	Riedel de Häen	Danger	[591-35-5]	H301, 311, 315, 319, 331; P261, 280, 301+310, 311, 305+351+338

2,3,5-Trichlorphenol	Fluka	Warning	[933-78-8]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
2,4,5-Trichlorphenol	Riedel de Häen	Warning	[95-95-4]	H302, 315, 319, 335; P273, 305+351+338, 501
2,4,6-Trichlorphenol	Merck	Warning	[88-06-2]	H302, 315, 319, 351, 410; P273, 281, 501, 305+351+338
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[4901-51-3]	H301, 315, 318, 335, 400; P261, 273, 280, 301+310, 305+351+338
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[935-95-5]	H301, 315, 318, 335; P261, 280, 301+310, 305+351+338
Pentachlorphenol	Sigma- Aldrich	Danger	[87-86-5]	H301, 311, 315, 319, 330, 335, 351, 410; P260, 273, 280, 284, 301+310, 305+351+338
4-Chlor-2-methylphenol	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[1570-64-5]	H314, 331, 400; P261, 273, 280, 310, 305+351+338
4-Chlor-3-methylphenol	Merck	Danger	[59-50-7]	H302, 312, 317, 318, 400; P273, 280, 305+351+338
4-Chlor-3,5- dimethylphenol	Sigma- Aldrich	Warning	[88-04-0]	H302, 315, 317, 319; P280, 305+351+338
2-Amino-4-chlorphenol	Sigma- Aldrich	Warning	[95-85-2]	H302, 315, 317, 319; P280, 305+351+338
Topanol A	Acros	Warning	[1879-09-0]	H335, 332, 302, 312, 315, 319; P280, 302+352, 302+312, 261, 305+351+338, 304+340
Bisphenol A	Sigma- Aldrich	Danger	[80-05-7]	H317, 318, 361; P280, 305+351+338
Säuren				
4-Brombenzoesäure	Sigma- Aldrich	Warning	[586-76-5]	H302, 315, 317, 319; P280, 305+351+338
2-Chlorbenzoesäure	Merck	Warning	[118-91-2]	H319; P305+351+338
3-Chlorbenzoesäure	Merck	Warning	[535-80-8]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
4-Chlorbenzoesäure	Merck	Warning	[74-11-3]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
2,4-Dichlorbenzoesäure	Acros	Warning	[50-84-0]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
2,6-Dichlorbenzoesäure	Lancaster	Warning	[50-30-6]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
2,4,5-Trichlorbenzoesäure	Synthese J. Kuhlmann	Warning	[50-82-8]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
2,4,6-Trichlorbenzoesäure	Lancaster	Warning	[50-43-1]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
2-Chlorphenylethansäure	Merck	Warning	[2444-36-2]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
4-Chlorphenylethansäure	Acros	Warning	[1878-66-6]	H312, 332; P280
2,4- Dichlorphenylethansäure	Lancaster	Warning	[19719-28-9]	H315, 319, 335; P261, 305+351+338
3,4- Dichlorphenylethansäure	Lancaster	-	[5807-30-7]	-
2,3,6- Trichlorphenylethansäure	Lancaster	Warning	[85-34-7]	H302, 411; P273
3,4,5- Trichlorphenylethansäure	Synthese J. Kuhlmann	-	[2903-64-2]	Noch nicht klassifiziert

Organophosphate				
Triethylphosphat	Sigma-Aldrich	Warning	[78-40-0]	H302
Tripropylphosphat	Sigma-Aldrich	Warning	[513-08-6]	H302, 312, 315, 319, 332,335; P261, 280, 305+351+338
Tri- <i>iso</i> -butylphosphat	Fluka	Warning	[126-71-6]	H317, 412; P280, 273, 302+352
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	Sigma-Aldrich	Warning	[126-73-8]	H302, 315, 351; P281
Tris-[2-ethylhexyl]phosphat	Fluka	Warning	[78-42-2]	H315, 319; P305+351+338
Triphenylphosphat	Sigma-Aldrich	Warning	[115-86-6]	H400; P273
Tris-[Butoxyethyl]phosphat	Sigma-Aldrich	Warning	[78-51-3]	H302, 312, 315, 319, 332,335; P261, 280, 305+351+338
Tris-[2-chlorethyl]phosphat	Merck	Danger	[115-96-8]	H302, 351, 360, 411; P201, 273, 281, 308+313
Tris-[2-chlor- <i>iso</i> -propyl]phosphat	Akzo-Nobel	Warning	[1067-98-7]	H302, 319; P305+351+338
Tris-[2-chlor- <i>n</i> -propyl]phosphat	Akzo-Nobel	Warning	[6145-73-9]	H302, 319; P305+351+338
Triphenylphosphinoxid	Sigma-Aldrich	Warning	[791-28-6]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
PAHs, PCB				
Acenaphthalin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[208-96-8]	H302, 315, 319, 335; P261, 305+351+338
Anthracen	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[120-12-7]	H315, 319, 335, 410; P261, 273, 501, 305+351+338
Benzo[a]pyren	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[50-32-8]	H317, 340, 350, 360fd, 410; P201, 273, 280, 308+313, 501
Chrysen	Dr. Ehrenstorfer	Danger	[218-01-9]	H341, 350, 410; P201, 273, 281, 501, 308+313
Fluoren	Dr. Ehrenstorfer	-	[86-73-7]	H413
Naphthalin	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[91-20-3]	H302, 351, 410; P273, 281, 501
Pyren	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[129-00-0]	H410; P273, 501
PCB 52	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[35693-99-3]	H373, 410; P273, 501
PCB 101	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[37680-73-2]	H373, 410; P273, 501
PCB 153	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[35065-27-1]	H373, 410; P273, 501
PCB 180	Dr. Ehrenstorfer	Warning	[35065-29-3]	H373, 410; P273, 501
Desinfektionsnebenprodukte				
Bromchlorethansäure	Supelco	Danger	[5589-96-8]	H314; P280, 310, 305+351+338
Bromdichlorethansäure	Supelco	Danger	[71333-14-7]	H302, 312, 314, 332; P280, 310, 305+351+338
Bromdichlormethan	LGC Promochem	Danger	[75-27-4]	H302, 315, 318, 335, 351; P261, 280, 305+351+338
1-Brom-2,2-dimethoxypropan	LGC Promochem	Warning	[126-38-5]	H226, 315, 319, 335; P261, 305+351+338

Bromoform	LGC Promochem	Danger	[75-25-2]	H302, 315, 319, 331, 411; P261, 273, 311, 305+351+338
3-Brom-1-phenyl-1-propen	Sigma- Aldrich	Danger	[4392-24-9]	H314; P280, 310, 305+351+338
Dibromacetonitril	Supelco	Danger	[3252-43-5]	H301, 319, 400; P273, 301+310, 305+351+338
Dibromchlorethansäure	Supelco	Danger	[5278-95-5]	H314; P280, 310, 305+351+338
Dibromchlormethan	LGC Promochem	Warning	[124-48-1]	H302
Dibromethansäure	Supelco	Danger	[631-64-1]	H302, 312, 314, 332; P280, 310, 305+351+338
Dichlorethansäure	Supelco	Danger	[79-43-6]	H314, 400; P273, 280, 305+351+338, 310
2,2-Dichlorpropansäure	Supelco	Danger	[75-99-0]	H315, 318, 412; P273, 280, 305+351+338
Hexachlorcyclopentadien	Sigma- Aldrich	Danger	[77-47-4]	H330, 311, 302, 314, 410; P273, 280, 305+351+338
Iodoform	Sigma- Aldrich	Warning	[75-47-8]	H302+312+332, 315, 319,335; P261, 280, 305+351+338
Tetrabrommethan	Sigma- Aldrich	Danger	[558-13-4]	H302, 315, 318, 335; P261, 280, 305+351+338
Tribromethansäure	Supelco	Danger	[75-96-7]	H314; P280, 310, 305+351+338
Trichlorethansäure	Supelco	Danger	[76-03-9]	H314, 410; P273, 280, 310, 501, 305+351+338
1,1,1-Trichlorpropan-2-on	Supelco	Warning	[918-00-3]	H227, 315, 319; P210, 264, 280, 337, 302+350, 332+313, 305+351+338, 362, 403+235, 501

9. Literatur

- [1] UNICEF Handbook on Water Quality, UNICEF, New York, **2008**; (http://www.unicef.org/wash/index_documents.html)
- [2] Human Development Report: Beyond scarcity: Power, Poverty and the global water crisis, United Nations Development Programme (UNDP), New York, **2006**; (<http://hdr.undp.org>)
- [3] The U.N. Declaration on Sustainable Development, World Summit on Sustainable Development, Johannesburg, **2002**; (<http://www.worldsummit2002.org>)
- [4] Water Quality: For Ecosystem and Human Health, U.N. Environment Programme, Global Environment Monitoring System (GEMS)/Water, Burlington, **2006**; (<http://www.gemswater.org>)
- [5] The Millenium Development Goals Report, U.N. Department of Economic and Social Affairs, New York, **2011**; (<http://www.un.org/millenniumgoals/reports/shtml>)
- [6] Water Quality: Policy Brief, U.N. Water, New York, **2011**; (<http://www.unwater.org/documents.html>)
- [7] Progress on Drinking Water and Sanitation: 2012 Update, WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation, Genf, **2012**; (<http://www.wssinfo.org/documents-links/documents>)
- [8] World Water Day 2007, Coping with Water Scarcity: Challenge of the 21st Century, U.N. Water, New York, **2007**; (<http://www.worldwaterday07.org>)
- [9] E.H. Oelkers, J.G. Hering, C. Zhu: Water: Is there a global crisis?, *Elements*, **2011**, 7, 157-162
- [10] Water Monitoring: Mapping Existing Global Systems & Initiatives, U.N. Water, New York, **2006**; (<http://www.unwater.org>)
- [11] Status Report on the application of integrated approaches to water resources management, U.N. Environment Programme (UNEP), Genf, **2012**; (<http://www.unwater.org/documents.html>)
- [12] Rotterdam Convention: Share Responsibility: Overview, U.N. Environment Programme (UNEP), Genf, **2005**; (<http://www.unep.ch>)
- [13] M. Herrmann: Das Stockholmer Übereinkommen zu Persistenten Organischen Schadstoffen (POPs), *Mitt. Umweltchem. Ökotox.*, **2005**, 11, 2, 30-35
- [14] Strategic Approach to International Chemicals Management: SAICM texts and resolutions of the International Conference on Chemicals Management, U.N. Environment Programme (UNEP), Genf, **2007**; (<http://www.saicm.org>)
- [15] Water Quality: For Ecosystem and Human Health, U.N. Environment Programme, Global Environment Monitoring System (GEMS)/Water, Burlington, **2008**; (<http://www.gemswater.org>)
- [16] J. Bartram, L. Corrales, A. Davison, D. Deere, D. Drury, B. Gordon, G. Howard, A. Rinehold, M. Stevens: Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking water suppliers, WHO, Genf, **2009**; (http://www.who.int/water_sanitation_health/publications)
- [17] Umweltpolitik: Die Wasserrahmenrichtlinie – Neues Fundament für den Gewässerschutz in Europa (Langfassung), Umweltbundesamt, Berlin, **2004**
- [18] P.C. v. d. Ohe, E. De Deckere, A. Prüß, I. Munoz, G. Wolfram, M. Villagrasa, A. Ginebreda, M. Hein, W. Brack: Toward an Integrated Assessment of the Ecological and Chemical Status of European River Basins, *Integr. Environ. Assess. Manag.*, **2009**, 5, 1, 50-61
- [19] K.G. Steinhäuser, S. Richter, P. Greiner, J. Penning, M. Angrick: Sustainable Chemistry: Principles and Perspectives, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **2004**, 11, 5, 284-290

- [20] Assessing the health and environmental impacts in the context of socio-economic analysis under REACH: Final Report, Risk & Policy Analysts Limited (for the European Commission Directorate-General Environment), Loddon, Norfolk, **2011**
- [21] C. Schulte: Persistente, bioakkumulierende und toxische Stoffe in der EU – Anspruch und Wirklichkeit, *Mitt. Umweltchem. Ökotox.*, **2006**, *12*, 3, 65-68
- [22] E.D. Ongley: Matching water quality programs to management needs in developing countries: The challenge of program modernization, *Eur. Wat. Poll. Control*, **1997**, *7*, 4, 43-48
- [23] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Marinas, A.M. Mayes: Reviews: Science and Technology for Water Purification in the coming Decades, *Nature*, **2008**, *452*, 301-309
- [24] The United Nations World Water Development Report 4: Managing water under uncertainty and risk, UNESCO, Paris, **2012**; (<http://www.unwater.org/documents.html>)
- [25] A. Krämer, M.M.H. Khan, F. Kraas (Eds.): Health in Megacities and Urban Areas, Springer, Heidelberg, 1. Auflage, **2011**
- [26] UN-Water global annual assessment of sanitation and drinking water (GLAAS) 2012 report: The challenge of extending and sustaining services, WHO, Genf, **2012**; (http://www.who.int/water_sanitation_health/publications)
- [27] Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances – Indian Ocean Regional Report, UNEP-Chemicals, Chatelaine, **2002**; (<http://www.chem.unep.ch>)
- [28] H. Dieckmann, M. Bahadir: Globaler Umweltschutz – ist das machbar?, *Mitt. Umweltchem. Ökotox.*, **2007**, *13*, 3, 80-81
- [29] H.J. Liebscher: Potenzielle und aktuelle Wasserkonflikte in grenzüberschreitenden Flussgebieten, *Hydrol. & Wasserbewirt.*, **2004**, *48*, 2, 71-79
- [30] O. Nadeem, R. Hameed: Evaluation of Environmental Impact Assessment system in Pakistan, *Environ. Impact Assess. Rev.*, **2008**, *28*, 562-571
- [31] D. Vidyasagar: Global minute: Water and Health – Walking for Water and Water Wars, *J. Perinatology*, **2007**, *27*, 56-58
- [32] J.L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.T. Watson, C.U. Meteyer, B.A. Rideout, H.L. Shivaprasad, S. Ahmed, M.J.I. Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A.A. Khan: Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* **2004**, *427*, 630-633
- [33] U. Bilitewski: Biochemische Methoden in der Wasseranalytik-Stand der Technik und Perspektiven-Teil I: Molekulare Tests, *Vom Wasser*, **2006**, *104*, 1, 7-15
- [34] U. Bilitewski: Biochemische Methoden in der Wasseranalytik-Stand der Technik und Perspektiven-Teil II: Organismische Tests, *Vom Wasser*, **2006**, *104*, 3, 7-19
- [35] U. Bilitewski: Biochemische Methoden in der Wasseranalytik-Stand der Technik und Perspektiven-Teil III: Signalprofile und effektbasierte Analytik, *Vom Wasser*, **2007**, *105*, 4, 7-17
- [36] D. Schuetzle, J. Lewtas: Bioassay-directed chemical analysis in environmental research, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 11, 1960-1975
- [37] D.I. Mount, L. Anderson-Carnahan: Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations. Phase I Toxicity Characterization Procedures, US-EPA, EPA-600/3-88/034, **1988**
- [38] D.I. Mount, L. Anderson-Carnahan: Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations. Phase II Toxicity Identification Procedures, US-EPA, EPA-600/3-88/035, **1989**
- [39] D.I. Mount: Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations. Phase III Toxicity Confirmation Procedures, US-EPA, EPA-600/3-88/036, **1989**

- [40] N. Klinkow, M. Jekel: Use of toxicity-directed fractionation procedures for the localization and identification of toxicants in wastewaters and environmental samples – A review, *Vom Wasser*, **1999**, *93*, 325-348
- [41] W. Brack: Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures?, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, *377*, 397-407
- [42] W. Brack, H.J.C. Klamer, M. López de Alda, D. Barceló: Effect-directed analysis of key toxicants in European river basins – A review, *Env. Sci. Pollut. Res.*, **2007**, *14*, 1, 30-38
- [43] C.E. Wheelock, B.M. Phillips, B.S. Anderson, J.L. Miller, M.J. Miller, B.D. Hammock: Applications of carboxylesterase activity in environmental monitoring and Toxicity Identification Evaluations (TIEs), *Rev. Env. Cont. Tox.*, **2008**, *195*, 117-178
- [44] C. Meinert, E. Schymanski, E. Küster, R. Kühne, G. Schüürmann, W. Brack: Application of preparative capillary gas chromatography (pcGC), automated structure generation and mutagenicity prediction to improve effect-directed analysis of genotoxicants in a contaminated groundwater, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2010**, *17*, 885-897
- [45] T. Smital, S. Terzic, J. Loncar, I. Senta, R. Zaja, M. Popovic, I. Mikac, K.E. Tollefsen, K.V. Thomas, M. Ahel: Priorisation of organic contaminants in a river basin using chemical analysis and bioassays, *Environ. Sci. Pollut. R.*, **2012**, in press (doi: 10.1007/s11356-012-1059-x)
- [46] R.M. Burgess: Characterizing and identifying toxicants in marine waters: a review of marine toxicity identification evaluations (TIEs), *Int. J. Environ. Poll.*, **2000**, *13*, 1-6, 2-33
- [47] D.P. Weston, M.J. Lidy: Focused toxicity identification evaluations to rapidly identify the cause of toxicity in environmental samples, *Chemosphere*, **2010**, *78*, 368-374
- [48] K.V. Thomas, M.R. Hurst, P. Matthiesen, M. McHugh, A. Smith, M.J. Waldock: An assessment of in vitro androgenic activity and the identification of environmental androgens in United Kingdom estuaries, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2002**, *21*, 7, 1456-1461
- [49] N. Reineke, K. Bester, H. Hühnerfuss, B. Jastorff, S. Weigel: Bioassay-directed chemical analysis of River Elbe surface water including large volume extractions and high performance fractionation, *Chemosphere*, **2002**, *47*, 717-723
- [50] J.W. Hunt, B.S. Anderson, B.M. Phillips, P.N. Nicely, R.S. Tjeerdema, H.M. Puckett, M. Stephenson, K. Worcester, V. de Vlaming: Ambient toxicity due to chlorpyrifos and diazinon in a Central California coastal watershed, *Env. Monit. Assess.* **2003**, *82*, 83-112
- [51] T. Ohe, T. Watanabe, K. Wakabayashi: Mutagens in surface waters: a review, *Mut. Res.*, **2004**, *567*, 109-149
- [52] C.E. Wheelock, J.L. Miller, M.J. Miller, S.J. Gee, G. Shan, B.D. Hammock: Development of toxicity identification evaluation procedures for pyrethroid detection using esterase activity, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2004**, *23*, 11, 2699-2708
- [53] K.V. Thomas, J. Balaam, M.R. Hurst, J.E. Thain: Identification of in vitro estrogen and androgen receptor agonists in North Sea offshore produced water discharges, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2004**, *23*, 5, 1156-1163
- [54] I.-C. Beck, R. Bruhn, J. Gandrass: Bioassay-directed fractionation for analyzing estrogens in surface waters of the German Baltic Sea, *Acta hydrochim. hydrobiol.*, **2006**, *34*, 560-567
- [55] B.S. Anderson, B.N. Phillips, J.W. Hunt, K. Worcester, M. Adams, N. Kapellas, R.S. Tjeerdema: Evidence of pesticide impacts in the Santa Maria River watershed, California, USA, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2006**, *25*, 4, 1160-1170
- [56] M. Scheurell, S. Franke, H. Hühnerfuss: Effect-directed analysis: a powerful tool for the surveillance of aquatic systems, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2007**, *87*, 6, 401-413

- [57] T. Hartnik, H.R. Norli, T. Eggen, G.D. Breedveld: Bioassay-directed identification of toxic organic compounds in creosote-contaminated groundwater, *Chemosphere*, **2007**, *66*, 435-443
- [58] L. Lei, I. Aoyama: Effect-directed investigation and interactive effect of organic toxicants in landfill leachates combining Microtox test with RP-HPLC fractionation and GC/MS analysis, *Ecotoxicology*, **2010**, *19*, 1268-1276
- [59] T. Reemtsma, A. Putschew, M. Jekel: Application of toxicity directed analysis to industrial wastewaters, *Vom Wasser*, **1999**, *92*, 243-255
- [60] T. Smital, S. Terzic, R. Zaja, I. Senta, B. Pivcevic, M. Popovic, I. Mikac, K.E. Tollefsen, K.V. Thomas, M. Ahel: Assessment of toxicological profiles of the municipal wastewater effluents using chemical analysis and bioassays, *Ecotox. Environ. Safe.*, **2011**, *74*, 844-851
- [61] T. Reemtsma: Prospects of toxicity-directed wastewater analysis, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, *426*, 279-287
- [62] M. Farré, D. Barceló: Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis, *Tr. Anal. Chem.*, **2003**, *22*, 5, 299-310
- [63] R.B. Naddy, K. Tapp, A.B. Rehner, D.A. Pillard, L. Schrage: Identifying the cause of toxicity in an algal whole effluent toxicity study-An unanticipated toxicant, *Chemosphere*, **2011**, *85*, 1026-1032
- [64] H.-R. Aerni, B. Kobler, B.V. Rutishauser, F.E. Wettstein, R. Fischer, W. Giger, A. Hungerbühler, M.D. Marazuela, A. Peter, R. Schönenberger, A.C. Vögeli, M. J.-F. Suter, R.I.L. Eggen: Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, *378*, 688-696
- [65] L. Salste, P. Leskinen, M. Virta, L. Kronberg: Determination of estrogens and estrogenic activity in wastewater effluent by chemical analysis and the bioluminescent yeast assay, *Sci. Total Environ.*, **2007**, *378*, 343-351
- [66] M. Grung, R. Lichtenthaler, M. Ahel, K.-E. Tollefsen, K. Langford, K.V. Thomas: Effects-directed analysis of organic toxicants in wastewater effluent from Zagreb, Croatia, *Chemosphere*, **2007**, *67*, 108-120
- [67] C. Björkblom, L. Salste, I. Katsiadaki, T. Wiklund, L. Kronberg: Detection of estrogenic activity in municipal wastewater effluent using primary cell cultures from three-spined stickleback and chemical analysis, *Chemosphere*, **2008**, *73*, 1064-1070
- [68] Y.X. Fang, G.G. Ying, L.J. Zhang, J.L. Zhao, H.C. Su, B. Yang, S. Liu: Use of TIE techniques to characterize industrial effluents in the Pearl River Delta region, *Ecotox. Environ. Safe.*, **2012**, *76*, 143-152
- [69] W. Brack, R. Altenburger, U. Ensenbach, M. Möder, H. Segner, G. Schüürmann: Bioassay-directed identification of organic toxicants in river sediment in the industrial region of Bitterfeld (Germany)-A contribution to hazard assessment, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **1999**, *37*, 164-174
- [70] G. Reifferscheid, S. Buchinger, Z. Cao, E. Claus: Identification of mutagens in freshwater sediments by the Ames-fluctuation assay using nitroreductase and acetyltransferase overproducing test strains, *Environ. Mol. Mutagen.* **2011**, *53*, 397-408
- [71] K.T. Ho, R.M. Burgess, M.C. Pelletier, J.R. Serbst, S.A. Ryba, M.G. Cantwell, A. Kuhn, P. Raczelowski: An overview of toxicant identification in sediments and dredged materials, *Mar. Poll. Bull.*, **2002**, *44*, 286-293
- [72] W.T. Mehler, J. You, J.D. Maul, M.L. Lydy: Comparative analysis of whole sediment and porewater toxicity identification evaluation techniques for ammonia and non-polar organic contaminants, *Chemosphere*, **2010**, *78*, 814-821
- [73] S. Biselli, N. Reineke, N. Heinzl, U. Kamman, 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*, **2005**, *5*, 3, 171-181

- [74] U. Kamman, 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: Bioassay-directed fractionation of organic extracts of marine surface sediments from the North and Baltic Sea – Part II: Results of the biotest battery and development of a biotest index, *J. Soils Sediments*, **2005**, 5, 4, 225-232
- [75] M. Grung, K. Næs, O. Fogelberg, A.J. Nilsen, W. Brack, U. Lübcke-von Varel, K.V. Thomas: Effects-directed analysis of sediments from polluted marine sites in Norway, *J. Toxicol. Env. Heal. A*, **2011**, 74, 439-454
- [76] C. Schmitt, G. Streck, M. Lamoree, P. Leonards, W. Brack, E. de Deckere: Effect-directed analysis of riverine sediments-The usefulness of *Potamopyrgus antipodarum* for *in vivo* effect confirmation of endocrine disruption, *Aquat. Toxicol.*, **2011**, 101, 237-243
- [77] J.M. Weiss, E. Simon, G.J. Stroomberg, R. de Boer, J. de Boer, S.C. van der Linden, P.E.G. Leonards, M.H. Lamoree: Identification strategy for unknown pollutants using high-resolution mass spectrometry: Androgen-disrupting compounds identified through effect-directed analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, 400, 3141-3149
- [78] E.L. Amweg, D.P. Weston: Whole-sediment toxicity identification evaluation tools for pyrethroid insecticides: I. Piperonyl butoxide addition, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2007**, 26, 11, 2389-2396
- [79] D.P. Weston, E.L. Amweg: Whole-sediment toxicity identification evaluation tools for pyrethroid insecticides: II. Esterase addition, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2007**, 26, 11, 2397-2404
- [80] J. Legler, M. van Velzen, P.H. Ceniijn, C.J. Houtman, M.H. Lamoree, J.W. Wegener: Effect-directed analysis of municipal landfill soil reveals novel developmental Toxicants in the zebrafish *Danio rerio*, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, 8552-8558
- [81] W. Brack, L. Bláha, J.P. Giesy, M. Grote, M. Moeder, S. Schrader, M. Hecker: Polychlorinated naphthalenes and other dioxin-like compounds in Elbe River sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2008**, 27, 3, 519-528
- [82] E. Higley, S. Grund, P.D. Jones, T. Schulze, T.B. Seiler, U. Lübcke-von Varel, W. Brack, J. Wölz, H. Zielke, J.P. Giesy, H. Hollert, M. Heckert: Endocrine disrupting, mutagenic, and teratogenic effects of upper Danube River sediments using effect-directed analysis, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2012**, 31, 5, 1053-1062
- [83] M. Casellas, P. Fernandez, J.M. Bayona, A.M. Solanas: Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in urban airborne particulate matter from Barcelona, Spain, *Chemosphere*, **1995**, 30, 4, 725-740
- [84] A.E. Legzdins, B.E. McCarry, C.H. Marvin: Methodology for bioassay-directed fractionation studies of air particulate material and other complex environmental matrices, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1995**, 60, 79-94
- [85] M.P. Hannigan, G.R. Cass, B.W. Penman, C.L. Crespi, A.L. Lafleur, W.F. Busby jr., W.G. Thilly, B.R.T. Simoneit: Bioassay-directed chemical analysis of Los Angeles airborne particulate matter using a human cell mutagenicity assay, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 3502-3514
- [86] M. Ciganek, J. Neca, V. Adamec, J. Janosek, M. Machala: A combined chemical and bioassay analysis of traffic-emitted polycyclic aromatic hydrocarbons, *Sci. Total Environ.*, **2004**, 334-335, 141-148
- [87] D.M. DeMarini, L.R. Brooks, S.H. Warren, T. Kobayashi, M.I. Gilmour, P. Singh: Bioassay-directed fractionation and *Salmonella* mutagenicity of automobile and forklift diesel exhaust particles, *Environ. Health Perspect.*, **2004**, 112, 814-819
- [88] C.H. Marvin, L.M. Hewitt: Analytical methods in bioassay-directed investigations of mutagenicity of air particulate matter, *Mut. Res.*, **2007**, 636, 4-35
- [89] G. Böhmler: Wirkungsbezogene Analytik – Ein neuer Weg in der amtlichen Lebensmittelüberwachung, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **2004**, 100, 12, 491-498

- [90] M. Montano, A.C. Gutleb: Food toxicity characterization using *in vitro* bioassay effect-directed analysis, *Curr. Nutr. Food Sci.*, **2010**, *6*, 1, 70-77
- [91] G. Böhmler, W. Brack, M. Gareis, R. Goerlich: Von der Wirkung zur Substanz: Wirkungsbezogene Analytik als neue Untersuchungsstrategie in der Lebensmittelkontrolle, *J. Verbr. Lebensm.*, **2006**, *1*, 294-300
- [92] W. Brack: Wirkungsorientierte Analytik komplexer Mischungen Erfahrungen aus der Umwelt- und Ökotoxikologie für die Lebensmitteluntersuchung, *J. Verbr. Lebensm.*, **2006**, *1*, 301-309
- [93] M. Petrovic, A. Ginebreda, V. Acuna, R.J. Batalla, A. Elosegi, H. Guasch, M. Lopez de Alda, R. Marcé, I. Munoz, A. Navarro-Ortega, E. Navarro, D. Vericat, S. Sabater, D. Barceló: Combined scenarios of chemical and ecological quality under water scarcity in Mediterranean rivers, *Trends Anal. Chem.*, **2011**, *30*, 8, 1269-1278
- [94] R.I.L. Eggen, M. J.-F. Suter: Analytical chemistry and ecotoxicology-Tasks, needs and trends, *J. Tox. Env. Health, Part A*, **2007**, *70*, 724-726
- [95] Technical Advisory Paper No.3: Future Needs in Water Quality Monitoring and Assessment, U.N. Environment Programme, Global Environment Monitoring System (GEMS)/Water, Burlington, **2006**; (<http://www.gemswater.org>)
- [96] V. deVlaming, V. Connor, C. diGiorgio, H.C. Bailey, L. A. Deanovic, D.E. Hinton: Application of whole effluent toxicity test procedures to ambient water quality assessment, *Env. Toxicol. Chem.*, **2000**, *19*, 1, 42-62
- [97] J. Lahr, J.L. Maas-Diepeveen, S.C. Stuijzand, P.E.G. Leonards, J.M. Drüke, S. Lückner, A. Espeldoorn, L.C.M. Kerkum, P.L.P. van Stee, A.J. Hendriks: Responses in sediment bioassays used in the Netherlands: can observed toxicity be explained by routinely monitored priority pollutants?, *Wat. Res.*, **2003**, *37*, 1691-1710
- [98] J. Artigas, G. Arts, M. Babut, A.B. Caracciolo, S. Charles, A. Chaumot, B. Combourieu, I. Dahllöf, D. Despréaux, B. Ferrari, N. Friberg, J. Garric, O. Geffard, C. Gourlay-Francé, M. Hein, M. Hjorth, M. Krauss, H.J. de Lange, J. Lahr, K.K. Lehtonen, T. Lettieri, M. Liess, S. Lofts, P. Mayer, S. Morin, A. Paschke, C. Svendsen, P. Usseglio-Polatera, N. van den Brink, E. Vindimian, R. Williams: Towards a new research agenda in ecotoxicology, *Environ. Pollut.*, **2012**, *160*, 201-206
- [99] W. Brack, M. Schmitt-Jansen, M. Machala, R. Brix, D. Barceló, E. Schymanski, G. Streck, T. Schulze: How to confirm identified toxicants in effect-directed analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, *390*, 1959-1973
- [100] B. Escher: Neue Ansätze in Ökotoxikologie und Chemikalienbewertung, *GAIA*, **2003**, *12*, 3, 176-180
- [101] J. Kuhlmann: Methodenentwicklung und Bestimmung anthropogener organischer Kontaminanten, ihrer Transformationsprodukte und potentiell biogener Organohalogenverbindungen in der aquatischen Umwelt, Dissertation, **2007**, Universität Hamburg
- [102] C.W. Huck, G.K. Bonn: Review: Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *885*, 51-72
- [103] K. Wille, H.F. de Brabander, E. de Wulf, P. van Caeter, C.R. Janssen, L. Vanhaecke: Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment, *Trends Anal. Chem.*, **2012**, *35*, 87-108
- [104] S. Weigel, R. Kallenborn, H. Hühnerfuss: Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2004**, *1023*, 183-195
- [105] S. Weigel: Occurrence, distribution and fate of pharmaceuticals and further polar contaminants in the marine environment, Dissertation, **2003**, Universität Hamburg

- [106] M. Scheurell: Biotestgeleitete Nontarget- und Target-Untersuchungen von Umweltkontaminanten im Trinkwasser, Trinkwasserressourcen und Abwässern, Diplomarbeit, **2003**, Universität Hamburg
- [107] N. Reineke: Methodenentwicklung zur biotestgeleiteten Analytik von organischen Substanzen in Umweltproben mit Hilfe des Leuchtbakterientests, Diplomarbeit, **1999**, Universität Bremen
- [108] N. Reineke: Biotestgeleitete Analytik von ökotoxikologisch relevanten organischen Substanzen in Sedimentextrakten von Nord- und Ostsee, Dissertation, **2003**, Universität Hamburg
- [109] O. Fiehn, M. Jekel: Comparison of sorbents using semipolar to highly hydrophilic compounds for a sequential solid-phase extraction procedure of Industrial wastewaters, *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3083-3089
- [110] S. Butz, H.-J. Stan: Determination of chlorophenoxy and other acidic herbicide residues in ground water by capillary gas chromatography of their alkyl esters formed by rapid derivatization using various chloroformates, *J. Chromatogr.*, **1993**, *643*, 227-238
- [111] P. Husek: Derivatization and gas chromatographic determination of hydroxycarboxylic acids treated with chloroformates, *J. Chromatogr.*, **1991**, *547*, 307-314
- [112] P. Husek, J.A. Rijks, P.A. Leclercq, C.A. Cramers: Fast esterification of fatty acids with alkyl chloroformates, *J. High Res. Chrom.*, **1990**, *13*, 633-638
- [113] E.A. Meighen: Molecular Biology of bacterial bioluminescence, *Microbiol. Rev.*, **1991**, *55*, 1, 123-142
- [114] T. Miyashiro, E.G. Ruby: Micro Review: Shedding light on bioluminescence regulation in *Vibrio fischeri*, *Mol. Microbiol.*, **2012**, *84*, 5, 795-806
- [115] A.J. Collins, T.R. Schleicher, B.A. Rader, S.V. Nyholm: Understanding the role of host hemocytes in a squid/*Vibrio* symbiosis using transcriptomics and proteomics, *Front. Immunol.*, **2012**, *3*, 1-14
- [116] M. McFall-Ngai, E.A.C. Heath-Heckman, A.A. Gilette, S.M. Peyer, E.A. Harvie: Review: The secret languages of coevolved symbioses: Insights from the *Euprymna scolopes-Vibrio fischeri* symbiosis, *Semin. Immunol.*, **2012**, *24*, 3-8
- [117] D. Schlee: Ökologische Biochemie, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, **1992**, 359ff
- [118] V.S. Danilov, A.D. Ismailov, N.A. Baranova: The inhibition of bacterial bioluminescence by xenobiotics, *Xenobiotica*, **1985**, *15*, 4, 271-276
- [119] S.M. Steinberg, E.J. Poziomek, W.H. Engelmann, K.R. Rogers: A review of environmental applications of bioluminescence measurements, *Chemosphere*, **1995**, *30*, 11, 2155-2197
- [120] E. Teuscher, U. Lindequist: Biogene Gifte, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, **1994**
- [121] B.I. Escher, N. Bramaz, P. Quayle, S. Rutishauser, E.L.M. Vermeirssen: Monitoring of the ecotoxicological hazard potential by polar organic micropollutants in sewage treatment plants and surface waters using a mode-of-action based test battery, *J. Environ. Monit.*, **2008**, *10*, 622-631
- [122] K.L.E. Kaiser: Correlations of *Vibrio fischeri* bacteria test data with bioassay data for other organisms, *Environ. Health Perspect.*, **1998**, *106*, Suppl. 2, 583-591
- [123] S. Waara, C. Färm: An assessment of the potential toxicity of runoff from an urban roadscape during rain events, *Env. Sci. Pollut. Res.*, **2008**, *15*, 3, 205-210
- [124] A.M. Amat, A. Arques, A. García-Ripoll, L. Santos-Juanes, R. Vicente, I. Oller, M.I. Maldonado, S. Malato: A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses, *Wat. Res.*, **2009**, *43*, 784-792
- [125] R. Berglind, P. Leffler, M. Sjöström: Interactions between pH, potassium, calcium, bromide, and phenol and their effects on the bioluminescence of *Vibrio fischeri*, *J. Toxicol. Env. Heal. A*, **2010**, *73*, 1102-1112

- [126] E.A. Power, R.S. Boumphrey: International trends in bioassay use for effluent management, *Ecotoxicology*, **2004**, *13*, 377-398
- [127] B.I. Escher, R.P. Schwarzenbach: Mechanistic studies on baseline toxicity and uncoupling of organic compounds as a basis for modelling effective membrane concentrations in aquatic organisms, *Aquat. Sci.*, **2002**, *64*, 20-35
- [128] B.I. Escher, R.I.L. Eggen, U. Schreiber, Z. Schreiber, E. Vye, B. Wisner, R.P. Schwarzenbach: Baseline toxicity (narcosis) of organic chemicals determined by *In Vitro* membrane potential measurements in energy-transducing membranes, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*, 1971-1979
- [129] H. Segner, T. Braunbeck: Cellular response profile to chemical stress, in *Ecotoxicology*, D. Schüürmann, B. Markert (Eds.), Wiley-Verlag, New York, **1998**, 526ff
- [130] M.T.D. Cronin, T.W. Schultz: Structure-toxicity relationships for three mechanisms of action of toxicity to *Vibrio fischeri*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **1998**, *39*, 65-69
- [131] H. Terada: Uncouplers of oxidative phosphorylation, *Environ. Health Perspect.*, **1990**, *87*, 213-218
- [132] T.W. Schultz, M.T.D. Cronin: Quantitative structure-activity relationships for weak acid respiratory uncouplers to *Vibrio fischeri*, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1997**, *16*, 2, 357-360
- [133] I. Kruk: Environmental toxicology and chemistry of oxygen species, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Frankfurt a. M., **1998**
- [134] G.W. Winston, R.T. di Giulio: Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms, *Aquatic Toxicology*, **1991**, *19*, 137-161
- [135] L.H. Grimme, R. Altenburger, T. Backhaus, W. Bödecker, M. Faust, M. Scholze: Vorhersagbarkeit und Beurteilung der aquatischen Toxizität von Stoffgemischen, UFZ-Bericht Nr. 25/**1998**, ISSN 0948-9452, 192ff
- [136] A. Willemsen, M.A. Vaal, D. de Zwart: Microbiotests as tools for environmental monitoring, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, Rapport Nr.: 607042005, Bilthoven, **1995**
- [137] B.I. Escher, N. Bramaz, M. Maurer, M. Richter, D. Sutter, C. von Känel, M. Zschokke: Screening test battery for pharmaceuticals in urine and wastewater, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2005**, *24*, 3, 750-758
- [138] J.M. Ribo, K.L.E. Kaiser: *Photobacterium phosphoreum* toxicity bioassay, I. Test procedures and applications, *Tox. Assess.*, **1987**, *2*, 305-323
- [139] S. Parvez, C. Venkataraman, S. Mukherji: Toxicity assessment of organic pollutants: Reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared *Vibrio fischeri*, *Toxicology in Vitro*, **2008**, *22*, 1806-1813
- [140] V. Aruoja, M. Sithmäe, H.C. Doubourgier, A. Kahru: Toxicity of 58 substituted anilines and phenols to algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and bacteria *Vibrio fischeri*: Comparison with published data and QSARs, *Chemosphere*, **2011**, *84*, 1310-1320
- [141] D. Fatta-Kassinos, M.I. Vasquez, K. Kümmerer: Review: Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes-Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemosphere*, **2011**, *85*, 693-709
- [142] J.M. Ribo, M. Canuela, E. Griful: Repeatability and reproducibility of the luminescent bacteria bioassay, *Environ. Toxicol.*, **2001**, *16*, 127-135
- [143] G. Persoone, K. Wadhia, K.C. Thompson: Rapid tokit microbiotest for water contamination emergencies; Special publication – Royal Society of Chemistry, 293 (Water Contamination Emergencies), **2004**, 122-130
- [144] W. Funk, V. Damman, G. Donnevert: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **2005**

- [145] S. Kromidas: Validierung in der Analytik, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **2011**
- [146] K. Danzer, L.A. Currie: Guidelines for calibration in analytical chemistry part 1. Fundamentals and single component calibration, *Pure & Appl. Chem.*, **1998**, 70, 4, 993-1014
- [147] K. Danzer, M. Otto, L.A. Currie: Guidelines for calibration in analytical chemistry part 2. Multispecies calibration (IUPAC Technical report), *Pure & Appl. Chem.*, **2004**, 76, 6, 1215-1225
- [148] W. Steck, K. Camman: IUPAC-Empfehlungen: Harmonisierter Leitfaden für die Validierung von Analysenmethoden durch Einzellaboratorien, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 2019-2034
- [149] D. Schiel, B. Güttler, O. Rienitz, R. Matschat, M. Koch, U. Borchers: Der Weg zu international vergleichbaren Messergebnissen, *Nachr. Chem.*, **2008**, 56, 4, 455-456
- [150] G. Papke: Kontrolle und Sicherheit, *Nachr. Chem.*, **2005**, 53, 4, 475-477
- [151] M.A. Yaqoob, M.W. Mumtaz, H. Mukhtar, F. Anwar, A. Shahzad: Determination of organophosphorous pesticide residue in water samples using gas chromatography-electron capture detector, *Asian J. Chem.*, **2008**, 20, 3, 2064-2068
- [152] Z. Karim, M. Mumtaz, T. Kamal: Health Risk Assessment of Trihalomethanes from tap water in Karachi, Pakistan, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2011**, 33, 2, 215-219
- [153] M.A. Khan, N.A. Khan, O. Hany: Occurrence and distribution of pesticides in underground water of Malir River catchment area: A preliminary study, *Int. J. Biol. Biotech.*, **2005**, 2, 3, 641-646
- [154] V.K. Dewani, I.A. Ansari, M.Y. Khuhawar: Total phenols as pollution indicator of sewage and sewage contaminated canal, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2003**, 25, 3, 206-209
- [155] C. Sanpera, X. Ruiz, G.A. Llorente, L. Jover, R. Jabeen: Persistent organochlorine compounds in sediment and biota from the Haleji Lake: A wildlife sanctuary in South Pakistan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, 68, 237-244
- [156] N. Khan, J. Muller, S.H. Khan, S. Amjad, S. Nizamani, M.I. Bhanger: Organochlorine pesticides (OCPs) contaminants in sediments from Karachi harbour, Pakistan, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2010**, 32, 4, 542-549
- [157] S. Begum, Z. Begum, M.S. Alam: Organochlorine pesticide contamination of rainwater, domestic tap water and wellwater of Karachi City, *J. Chem. Soc. Pak.*, **1992**, 14, 1, 8-11
- [158] A. Azizullah, M.N. Khan Khattak, P. Richter, D.P. Häder: Water pollution in Pakistan and its impact on public health-A review, *Environ. Int.*, **2011**, 37, 479-497
- [159] S.A.M.A.S. Eqani, R.N. Malik, A. Alamdar, H. Faheem: Status of organochlorine contaminants in the different environmental compartments of Pakistan-A review on occurrence and levels, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2012**, 88, 303-310
- [160] United Nations Environment Programme: Report of the expert group on the assessment of the production and use of DDT and its alternatives for disease vector control, Third Meeting, Dakar **2007** (http://www.pops.int/documents/meetings/cop3/meetingdocs/cop3_24/24-K0760230%20POPS-COP3.pdf)
- [161] K. Bester, H. Hühnerfuss: Triazine herbicide concentrations in the German Wadden Sea, *Chemosphere*, **1996**, 32, 10, 1919-1928
- [162] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, A. Hart, Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater, *Sci. Total Environ.*, **2012**, 416, 1-21
- [163] Proposal for a directive of the European parliament and of the council, amending directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, COM (2011) 876 final, Brüssel, Januar **2012**

- [164] S. Knutson, C.A. Downs, R.H. Richmond: Concentrations of irgarol in selected marinas of Oahu, Hawaii and effects on settlement of coral larval, *Ecotoxicology*, **2012**, *21*, 1-8
- [165] C. Hao, B. Nguyen, X. Zhao, E. Chen, P. Yang: Determination of residual carbamate, organophosphate, and phenyl urea pesticides in drinking and surface water by high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *J. AOAC Int.*, **2010**, *93*, 2, 400-410
- [166] R.B. Schäfer, P.C. von der Ohe, R. Kühne, G. Schüürmann, M. Liess: Occurrence and toxicity of 331 organic pollutants in large rivers of North Germany over a decade (1994-2004), *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, 6167-6174
- [167] T. Reemtsma, J.B. Quintana, R. Rodil, M. García-López, I. Rodríguez: Organophosphate flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate, *Trends Anal. Chem.*, **2008**, *27*, 9, 727-737
- [168] BUA-Stoffbericht 223 (Ergänzungsbericht VII), Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker, S. Hirzel, **2000**, 1-6
- [169] K. Bester, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, W. Lange, N. Theobald: Results of non target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight IV: Identification and quantification of chloronitrobenzenes and dichloronitrobenzenes, *Environ. Pollut.*, **1998**, *102*, 163-169
- [170] T. Reemtsma, M. Jekel: Organic pollutants in the water cycle, Wiley-VCH, New York, **2006**
- [171] A. Young, G. Lai, B. Hung, A. Yuen, Y. He: Determination of trace chloroanilines in environmental water samples using hollow fiber-based liquid phase microextraction, *Chromatographia*, **2011**, *74*, 83-88
- [172] S. Susarla, Y. Yonezaws, S. Masunaga: Reductive transformation of halogenated aromatics in anaerobic estuarine sediment: kinetics, products and pathways, *Wat. Res.*, **1998**, *32*, 3, 639-648
- [173] R. Gatermann: Verteilung, Anreicherung und Transformation nitroaromatischer und polyzyklischer Moschusduftstoffe sowie weiterer N- und P-haltiger Problemstoffe in der Umwelt, Dissertation, Universität Hamburg, **2000**
- [174] S.K. Khetan, T.J. Collins: Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2319-2364
- [175] J.M. Brausch, G.M. Rand: A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity, *Chemosphere*, **2011**, *82*, 1518-1532
- [176] P. Verlicchi, M. al Aukidy, E. Zambello: Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment. A review, *Sci. Total Environ.*, **2012**, in press (doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.028)
- [177] L.H.M.L.M. Santos, A.N. Araujo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro: Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *175*, 45-95
- [178] M. Scheurell, S. Franke, R.M. Shah, H. Hühnerfuss: Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan, *Chemosphere*, **2009**, *77*, 870-876
- [179] P.C. von der Ohe, M. Schmitt-Jansen, J. Slobodnik, W. Brack: Triclosan-the forgotten priority substance?, *Environ. Sci. Pollut. R.*, **2012**, *19*, 585-591
- [180] B. Kolb: Gaschromatographie in Bildern, VCH-Wiley, Weinheim, 2. Auflage, **2002**
- [181] K. Camman (Hrsg.): Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendung und Qualitätssicherung, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2001**
- [182] H.-J. Hübschmann: Handbook of GC-MS, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **2008**

- [183] M.A. Quilliam, W.R. Hardstaff, J.F. Anacleto, D.M. LeBlanc, V. Stergiopoulos, K.L. Dick, M.T. Bowser, J.M. Curtis, D.J. Embree: Preparation and certification of perdeuterated polycyclic aromatic compounds intended for use as surrogate standards, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **1994**, 350, 3, 109-118
- [184] V. Ferreira, C. Pena, R. López, C. Crespo, J. Cacho: Concentrations of small volumes of nonpolar solutions containing trace volatile compounds, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 824, 195-203
- [185] K.H. Chang: Limit of detection and its establishment in analytical chemistry, *Health Env. J.*, **2011**, 2, 38-43
- [186] J.M. Ribo, K.L.E. Kaiser: *Photobacterium phosphoreum* toxicity bioassay: II. Toxicity data compilation, *Tox. Assess.*, **1988**, 3, 195-237
- [187] D. DeZwaart, W. Sloof: The Microtox as an alternative assay in the acute toxicity assessment of water pollutants, *Aquat. Toxicol.*, **1983**, 4, 129-138
- [188] M.W. Jacobs, J.J. Delfino, G. Bitton: The toxicity of sulphur to Microtox from acetonitrile extracts of contaminated sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1992**, 11, 1137-1143
- [189] A. Hasan: The Urban Resource Centre, Karachi, *Environ. Urban.*, **2007**, 19, 1,275-292
- [190] A.A. Langah, K.M. Khan, Q. Haque, S. Perveen, Z. Ullah: Physical and Bacteriological Analyses of Drinking Water of Korangi, Landhi and Malir Towns of Karachi, Pakistan, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2008**, 30, 2, 315-322
- [191] G. Pappas: Pakistan and water: New pressures on global security and human health, *Am. J. Public Health*, **2011**, 101, 786-788
- [192] A. Mashiatullah, R.M. Qureshi, M.A. Tasneem, T. Javed, C.B. Gaye, E. Ahmad, N. Ahmad: Isotope hydrochemical investigation of saline intrusion in the coastal aquifer of Karachi, Pakistan, *Radioactiv. Environm.*, **2006**, 8, 382-393
- [193] B. Barletta, S. Meinardi, I.J. Simpson, H.A. Khwaja, D.R. Blake, F.S. Rowland: Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan, *Atmos. Environ.*, **2002**, 36, 3429-3443
- [194] U.A. Alam: Questioning the water wars rationale: a case study of the Indus Waters Treaty, *Geogr. J.*, **2002**, 168, 4, 341-353
- [195] A. Rahman, H.K. Lee: Domestic water contamination in rapidly growing megacities of Asia: Case of Karachi, Pakistan, *Environ. Monit. Assess.*, **1997**, 44, 339-360
- [196] M.A. Khan, S.R. Zafar, S. Arif, I. Hashmi: Quality of drinking water in Hub River catchment area, Sindh, Pakistan, *Int. J. Biol. Biotech.*, **2006**, 3, 1, 161-167
- [197] K.H. Buschmann: Pakistan: Mai's Weltführer; Nr. 25, Dreieich; **1995**
- [198] T. Javed, R.M. Qureshi, S. Ahmad, M.I. Sajjad, A. Mashiatullah, Z. Shah: An overview of environmental pollution status and waste treatment technology used in Pakistan, Radiation technology for conservation of the environment, Proceedings of a symposium held in Zakopane, Poland, *IAEA-TECDOC 1023*, **1997**, 521-530
- [199] M.M. Aslam, M.A. Baig, I. Hassan, I. A Qazi, M. Malik, H. Saeed: Textile wastewater characterization and reduction of its COD & BOD by oxidation, *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, **2004**, 3, 6, 804-811
- [200] M.A. Khan, O. Hany, M. Azeem, S.A. Hasan, S. Jabeen, M.A. Khan: Pollution profile of Malir River, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **2007**, 50, 2, 96-100
- [201] M. Syed, T. Saleem, S. ur-Rehman, M.A. Iqbal, F. Javed, M.B.S. Khan, K. Sadiq: Effect of leather industry on health and recommendations improving the situation in Pakistan, *Arch. Environ. Occup. H.*, **2010**, 65, 3, 136-172

- [202] N. Ahmed, M. Sohail: Alternate water supply arrangements in peri-urban localities: *awami* (people's) tanks in Orangi township, Karachi, *Environ. Urban.*, **2003**, *15*, 2, 33-42
- [203] D.R. Hashmi, G.H. Shaikh, T.H. Usmani: Air Quality in the Atmosphere of Karachi City – An overview, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2005**, *27*, 1, 6-13
- [204] Orangi Pilot Project, Institutions and programs, 129th Quarterly Report, **2012**, (<http://www.oppinstitutions.org>)
- [205] M.I. Qaimkhani: Water irrigation chemistry of underground water in Malir valley, Karachi (Pakistan), *J. Chem. Soc. Pak.*, **2002**, *24*, 2, 86-92
- [206] S.N. Mahmood, S. Naeem, I. Siddiqui, F.A. Khan: Studies on physico-chemical nature of ground water of Korangi/Landhi (Karachi), *J. Chem. Soc. Pak.*, **1997**, *19*, 1, 42-48
- [207] A. Hasan: Participatory development: The story of the Orangi Pilot Project-research and training institute and the urban resource center, Karachi, Pakistan, Oxford University Press, New York, 1. Auflage, **2010**
- [208] A. Hasan: Orangi Pilot Project: the expansion of work beyond Orangi and the mapping of informal settlements and infrastructure, *Environ. Urban.*, **2006**, *18*, 2, 451-480
- [209] C. Sanpera, X. Ruiz, L. Jover, G. Llorente, R. Jabeen, A. Muhammad, E. Boncompagni, M. Fasola: Persistent Organic Pollutants in Little Egret Eggs from selected Wetlands in Pakistan, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2003**, *44*, 360-368
- [210] M.Z. Khan, D. Abbas, S.A. Ghalib, R. Yasmeen, S. Siddiqui, N. Mehmood, A. Zehra, A. Begum, T. Jabeen, G. Yasmeen, T.A. Latif: Effects of environmental pollution on aquatic vertebrates and inventories of Haleji and Keenjhar Lakes: Ramsar sites, *CJPAS*, **2012**, *6*, 1, 1759-1783
- [211] V.K. Dewani, I.A. Ansari, M.Y. Khuhawar: Determination and Transport of metal ions in River Indus at Kotri Barrage, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2002**, *24*, 3, 190-194
- [212] V.K. Dewani, I.A. Ansari, M.Y. Khuhawar: Influence of water discharge on chemical assessment of water quality of River Indus at Kotri Barrage, Pakistan, *J. Chem. Soc. Pak.*, **1997**, *19*, 4, 267- 272
- [213] M.Z. Khan, A. Begum, S.A. Ghalib, A.R. Khan, R. Yasmeen, T.F. Siddiqui, A. Zehra, D. Abbas, F. Tabassum, S. Siddiqui, T. Jabeen, B. Hussain: Effects of environmental pollutants on aquatic vertebrate biodiversity and inventory of Hub Dam: Ramsar site, *CJPAS*, **2012**, *6*, 2, 1913-1935
- [214] M.I. Qaimkhani, M. Kamil, A. Anbrat, G. Khan: Water irrigation chemistry of underground water in Hub valley, Karachi (Pakistan), *J. Chem. Soc. Pak.*, **2005**, *27*, 6, 585-589
- [215] A. Masroor: Not a single water sample in Karachi found potable, *The News*, **2009**, May 19; (http://www.thenews.com.pk/daily_detail.asp?id=170248)
- [216] M.A.A. Beg, S.N. Mahmood, A.H.K. Yousufzai, N. Basit, F. Siddiqui: Inexpensive Technologies for water Decontamination: Part I. Studies on disinfection of well waters by simple diffusion chlorinators, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **1989**, *32*, 12, 825-828
- [217] A. Zubair, B. Rippey: Evaluation of shallow groundwater quality in urban areas of Karachi (Pakistan)- Inorganic nutrients and bacterial contamination, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **2000**, *43*, 4, 221-225
- [218] S.P. Luby, A.H. Syed, N. Atiullah, M.K. Faizan, S. Fischer-Hoch: Limited effectiveness of home drinking water purification efforts in Karachi, Pakistan, *Int. J. Infect. Dis.*, **1999**, *4*, 3-7
- [219] M.R. Shaikh, S. Azhar, D. Shaikh: Potability of water obtained through boring in Karachi, *J. Pak. Med. Assoc.*, **1994**, *44*, 12, 286-287
- [220] S.K. Alvi, F.A. Khan, I. Siddiqui, U. Asghar, T.H. Usmani: Trace metals contamination in ground waters of SITE area Karachi, *J. Chem. Soc. Pak.*, **2006**, *28*, 3, 223-229

- [221] M. Memon, M.S. Soomro, M.S. Akhtar, K.S. Memon: Drinking water quality assessment in southern Sindh, Pakistan, *Environ. Monit. Assess.*, **2011**, 177, 39-50
- [222] M. Qadir, Y. Nergis, N.A. Mughal, M. Sharif, M.A. Farooq: Impact of marine pollution at Karachi coast in perspective of Lyari River, *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, **2011**, 10, 5, 737-743
- [223] A.A. Langah, Q. Haque, Z.T. Maqsood, S. Perveen: Heavy metal analysis of drinking water in Korangi, Landhi and Malir Towns of Karachi, *Int. J. Biol. Biotech.*, **2006**, 3, 3, 631-637
- [224] S. Nazneen, F. Begum: Hydrological studies of Lyari River, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **1988**, 31, 1, 26-29
- [225] A. Amin, T. Ahmad, M. Ehsanullah, I.M.M. Khatak, M.A. Khan: Evaluation of industrial and city effluent quality using physicochemical and biological parameters, *EJEAFChe*, **2010**, 9, 5, 931-939
- [226] M.A. Khan, M.A. Khan, I. Hashmi, A. Rashid, G.R. Niaz, F. Khan: Studies on Lyari River effluent, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **1999**, 42, 5, 230-235
- [227] M. ul Haq, R.A. Khattak, H.K. Puno, S. Saif, K.S. Memon: Surface and ground water contamination in NWFP and Sindh provinces with respect to trace elements, *Int. J. Agri. Biol.*, **2005**, 7, 2, 214-217
- [228] M.A.A. Beg, S.N. Mahmood, S. Naeem: Pollution due to tannery effluents in the Korangi Industrial Area Karachi, *Pak. J. Sci. Ind. Res.*, **1990**, 33, 10, 431-435
- [229] C.G. Daughton, T.A. Ternes: Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment: Agents of subtle change?, *Environ. Health Perspec.*, **1999**, 107, Suppl. 6, 907-938
- [230] C.G. Daughton: Pharmaceuticals in the environment: sources and their management, *Comp. Anal. Chem.*, **2007**, 50, 1-58
- [231] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas: Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.*, **2009**, 35, 803-814
- [232] A. Bergmann, R. Fohrmann, F.A. Weber: Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, UBA-Texte 66/2011, Umweltbundesamt, Dessau, **2011**; (<http://www.uba.de/uba-info-medien/4188.html>)
- [233] B.W. Brooks, D.B. Huggett, A.B.A. Boxall: Pharmaceuticals and Personal Care Products: Research needs for the next decade, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, 28, 12, 2469-2472
- [234] C.G. Daughton: Chemicals from the practice of healthcare: Challenges and unknowns posed by residues in the environment, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, 28, 12, 2490-2494
- [235] S. Pérez, D. Barceló: Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Trends Anal. Chem.*, **2007**, 26, 6, 494-514
- [236] P.K. Jjemba: Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **2006**, 63, 113-130
- [237] A. Ziyilan, N.H. Ince: The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 187, 24-36
- [238] B.R. Ramaswamy, G. Shanmugam, G. Velu, B. Rengarajan, D.G.J. Larsson: GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepim and parabens in Indian rivers, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 186, 1586-1593
- [239] K. Kümmerer: Arzneimittel, Diagnostika und Desinfektionsmittel in der Umwelt: Beurteilung und Risikomanagement, *Z. Umweltchem. Ökotox.*, **2001**, 13, 5, 269-276

- [240] B.F. da Silva, A. Jelic, R. López-Serna, A.A. Mozeto, M. Petrovic, D. Barceló: Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids, and sediments of the Ebro River Basin, Spain, *Chemosphere*, **2011**, 85, 1331-1339
- [241] C.G. Daughton, I.S. Ruhoy: Environmental footprint of pharmaceuticals: The significance of factors beyond direct excretion to sewers, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, 28, 12, 2495-2521
- [242] M.D. Celiz, J. Tso, D.S. Aga: Pharmaceutical metabolites in the environment: Analytical challenges and ecological risks, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, 28, 12, 2473-2484
- [243] B. Halling-Sørensen, S. Nors-Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten-Lützhöft, S.E. Jörgensen: Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review, *Chemosphere*, **1998**, 36, 2, 357-393
- [244] K. Kümmerer: The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges, *J. Environ. Manage.*, **2009**, 90, 8, 2354-2366
- [245] P. Verlicchi, M. al Aukidy, A. Galetti, M. Petrovic, D. Barceló: Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.*, **2012**, 430, 109-118
- [246] A. Pal, K.Y.H. Gin, A.Y.C. Lin, M. Reinhard: Impacts of emerging contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate, and effects, *Sci. Total Environ.*, **2010**, 408, 6062-6069
- [247] K.V. Thomas, K. Langford: Occurrence of pharmaceuticals in the aqueous environment, *Comp. Anal. Chem.*, **2007**, 50, 337-359
- [248] Y. Valcárcel, S. González-Alonso, J.L. Rodríguez-Gil, R. Romo Maroto, A. Gil, M. Catalá: Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river and drinking-water of the Madrid region in Spain, *Chemosphere*, **2011**, 82, 1062-1071
- [249] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy: The occurrence pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK, *Water Res.*, **2008**, 42, 3498-3518
- [250] T. Heberer, S. Zühlke, B. Fanck: Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt, *Laborpraxis*, **2004**, 3, 16-21
- [251] O.A. Jones, J.N. Lester, N. Voulvoulis: Pharmaceuticals: a threat to drinking water?, *Trends Biotechnol.*, **2005**, 23, 4, 163-167
- [252] J. Siemens, G. Huschek, C. Siebe, M. Kaupenjohann: Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City – Mezquital Valley, *Water Res.*, **2008**, 42, 8-9, 2124-2134
- [253] R. Bort, X. Ponsoda, R. Jover, M.J. Gómez-Lechón, J.V. Castell: Diclofenac toxicity to hepatocytes: A role for drug metabolism in cell toxicity, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **1998**, 288, 1, 65-72
- [254] A.B.A. Boxall, L.A. Fogg, P.A. Blackwell, P. Kay, E.J. Pemberton, A. Croxford: Veterinary medicines in the environment, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2004**, 180, 1-91
- [255] J.L. Zhao, G.G. Ying, Y.S. Liu, F. Chen, J.F. Yang, L. Wang, X.B. Yang, J.L. Stauber, M.S.J. Warne: Occurrence and a screening-level risk assessment of human pharmaceuticals in the Pearl River system, South China, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2010**, 29, 6, 1377-1384
- [256] M.J. Martínez Bueno, M.J. Gomez, S. Herrera, M.D. Hernando, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba: Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring, *Environ. Pollut.*, **2012**, 164, 267-273
- [257] N. Nakada, T. Tanishima, H. Shinohara, K. Kiri, H. Takada: Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.*, **2006**, 40, 3297-3303

- [258] N. Nakada, K. Kiri, H. Shinohara, A. Harada, K. Kuroda, S. Takizawa, H. Takada: Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water-soluble molecular markers of sewage, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 6347-6353
- [259] S.K. Behera, H.W. Kim, J.E. Oh, H.S. Park: Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Sci. Total Environ.*, **2011**, *409*, 4351-4360
- [260] D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward: Emerging contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence, *Environ. Pollut.*, **2012**, *136*, 287-303
- [261] M.J. Gómez, M.J. Martínez-Bueno, S. Lacorte, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera: Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere*, **2007**, *66*, 993-1002
- [262] R.J. Cuthbert, R. Dave, S.S. Chakraborty, S. Kumar, S. Prakash, S.P. Ranade, V. Prakash: Assessing the ongoing threat from veterinary non-steroidal anti-inflammatory drugs to critically endangered *Gyps* vultures in India, *Oryx*, **2011**, *45*, 3, 420-426
- [263] S. Grujic, T. Vasiljevic, M. Lausevic: Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2009**, *1216*, 4989-5000
- [264] A. Qayyum, M.H. Najmi, Z.R. Farooqi: Determination of pharmacokinetics of Flurbiprofen in Pakistani population using modified HPLC method, *J. Chromatogr. Sci.*, **2011**, *49*, 108-113
- [265] C. Lacey, G. McMahon, J. Bones, L. Barron, A. Morrissey, J.M. Tobin: An LC-MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples, *Talanta*, **2008**, *75*, 1089-1097
- [266] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas: Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, **2003**, *50*, 1319-1330
- [267] J.T. Yu, K.J. Bisceglia, E.J. Bouwer, A.L. Roberts, M. Coelhan: Determination of pharmaceuticals and antiseptics in water by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry: analysis via pentafluorobenzoylation and stable isotope dilution, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, *403*, 583-591
- [268] H. Matsuo, H. Sakamoto, K. Arizono, R. Shinohara: Behaviour of pharmaceuticals in waste water treatment plant in Japan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2011**, *87*, 31-35
- [269] K. Reddersen, T. Heberer, U. Dünnebier: Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water, *Chemosphere*, **2002**, *49*, 539-544
- [270] K. Kuroda, M. Murakami, K. Oguma, Y. Muramatsu, H. Takada, S. Takizawa: Assessment of groundwater pollution in Tokyo using PPCPs as sewage markers, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46*, 1455-1464
- [271] S. Weigel, U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, H. Hühnerfuss: Determination of selected pharmaceuticals in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites, *Chemosphere*, **2004**, *56*, 583-592
- [272] D.E. Latch, J.L. Packer, B.L. Stender, J. VanOverbeke, W.A. Arnold, K. McNeill: Aqueous photochemistry of Triclosan: Formation of 2,4-Dichlorophenol, 2,8-Dichloro-*p*-dioxin, and oligomerization products, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2005**, *24*, 3, 517-525
- [273] G. Teijon, L. Candela, K. Tamoh, A. Molina-Díaz, A.R. Fernández-Alba: Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/EC) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain), *Sci. Total Environ.*, **2010**, *408*, 3584-3595
- [274] N. Fucci: Phenacetin and cocaine in a body packer, *Forensic Sci. Int.*, **2004**, *141*, 59-61

- [275] A.W. Jones: Early drug discovery and the rise of pharmaceutical chemistry, *Drug Test. Analysis*, **2011**, *3*, 337-344
- [276] S. Schneider, F. Meys: Analysis of illicit cocaine and heroin samples seized in Luxembourg from 2005-2010, *Forensic Sci. Int.*, **2011**, *212*, 242-246
- [277] J. Albaiges, F. Casado, F. Ventura: Organic indicators of groundwater pollution by a sanitary landfill, *Water Res.*, **1986**, *20*, 9, 1153-1159
- [278] R.D. Gibbons, D.G. Dolan, H. May, K. O'Leary, R. O'Hara: Statistical comparison of leachate from hazardous, codisposal, and municipal solid waste landfills, *Ground Water Monit. R.*, **1999**, *19*, 4, 57-72
- [279] T. Belal, T. Awad, C.R. Clark: Stability-indicating simultaneous determination of paracetamol and three of its related substances using a direct GC/MS method, *J. AOAC Int.*, **2009**, *92*, 6, 1622-1630
- [280] J.V. Holm, K. Rügge, P.L. Bjerg, T.H. Christensen: Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grinsted, Denmark), *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, *29*, 5, 1415-1420
- [281] E. Villaverde de Saá, I. González-Marino, J.B. Quintana, R. Rodil, I. Rodríguez, R. Cela: In-sample acetylation-non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction for the determination of parabens and triclosan in water samples, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, *397*, 2559-2568
- [282] H. Yamamoto, I. Tamura, Y. Hirata, J. Kato, K. Kagota, S. Katsuki, A. Yamamoto, Y. Kagami, N. Tatarazako: Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach, *Sci. Total Environ.*, **2011**, *410-411*, 102-111
- [283] P.C. Rúa-Gómez, W. Püttmann: Occurrence and removal of lidocaine, tramadol, venlafaxine and their metabolites in German wastewater treatment plants, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2012**, *19*, 689-699
- [284] P.C. Rúa-Gómez, W. Püttmann: Impact of wastewater treatment plant discharge of lidocaine, tramadol, venlafaxine and their metabolites on the quality of surface waters and groundwater, *J. Environ. Monit.*, **2012**, *14*, 1391-1399
- [285] M. Kahle, I.J. Buerge, M.D. Müller, T. Poiger: Hydrophilic anthropogenic markers for quantification of wastewater contamination in ground- and surface waters, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, *28*, 12, 2528-2536
- [286] E. Mohle, S. Horvath, W. Merz, J.W. Metzger: Determination of hardly degradable organic compounds in wastewater – identification of drugs, *Vom Wasser*, **1999**, *92*, 207-223
- [287] M. Buffet, N. Dupin: Current treatment for scabies, *Fundam. Clin. Pharm.*, **2003**, *17*, 217-225
- [288] A.Y.C. Lin, X.H. Wang, C.F. Lin: Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters, *Chemosphere*, **2010**, *81*, 562-570
- [289] D.R. Baker, B. Kasprzyk-Hordern: Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2011**, *1218*, 1620-1631
- [290] A.C. Chiaia, C. Banta-Green, J. Field: Eliminating solid phase extraction with large volume injection LC/MS/MS: Analysis of illicit and legal drugs and human urine indicators in US wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 8841-8848
- [291] P. Vazquez-Roig, V. Andreu, C. Blasco, F. Morillas, Y. Picó: Spatial distribution of illicit drugs in surface waters of the natural park of Pego-Oliva Marsh (Valencia, Spain), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2012**, *19*, 971-982
- [292] M. Huerta-Fontela, M.T. Galceran, J. Martin-Alonso, F. Ventura: Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewater in north-eastern Spain, *Sci. Total Environ.*, **2008**, *397*, 31-40

- [293] A.A. Grové, E.R. Rohwer, J.B. Laurens, B.C. Vorster: The analysis of illicit methaqualone containing preparations by gas chromatography-mass spectrometry for forensic purposes, *J. Forensic Sci.*, **2006**, *51*, 2, 376-380
- [294] E.F. van Zyl: A survey of reported synthesis of methaqualone and some positional and structural isomers, *Forensic Sci. Int.*, **2001**, *122*, 142-149
- [295] D. Herzberg: Blockbusters and controlled substances: Miltown, Quaalude, and consumer demand for drugs in postwar America, *Stud. Hist. Philos. Biol. Biomed. Sci.*, **2011**, *42*, 415-426
- [296] A. Johnston, L.A. King: Heroin profiling: Predicting the country of origin of seized heroin, *Forensic Sci. Int.*, **1998**, *95*, 47-55
- [297] M.L. Richardson, J.M. Bowron: The fate of pharmaceutical chemicals in the environment, *J. Pharm. Pharmacol.*, **1985**, *37*, 1-12
- [298] M. Peschka, J.P. Eubeler, T.P. Knepper: Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, 7200-7206
- [299] P. Kwan, M.J. Brodie: Phenobarbital for the treatment of epilepsy in the 21st century: A critical review, *Epilepsia*, **2004**, *45*, 9, 1141-1149
- [300] U. Hass, U. Dünnbier, G. Massmann, A. Pekdeger: Simultaneous determination of psychoactive substances and their metabolites in aqueous matrices by ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal. Methods*, **2011**, *3*, 902-910
- [301] T. Heberer: Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water, *J. Hydrol.*, **2002**, *266*, 3-4, 175-189
- [302] U. Hass, U. Dünnbier, G. Massmann: Vorkommen ausgewählter Psychopharmaka in rieselfeldbeeinflusstem Grundwasser in Berlin, *Mitt. Umweltchem. Ökotox.*, **2012**, *18*, 1, 6-8
- [303] B. Böhm, H. Markwardt in: Stiftung Sächsische Gedenkstätten (Hrsg.): Nationalsozialistische Euthanasieverbrechen. Beiträge zur Aufarbeitung ihrer Geschichte in Sachsen, Dresden, **2004**, 87ff
- [304] D. Petik, N. Ács, F. Bánhidly, A.E. Czeizel: A study of the effects of large doses of glutethimide that were used for self-poisoning during pregnancy on human fetuses, *Toxicol. Ind. Health*, **2008**, *24*, 69-78
- [305] The Merck Index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 14. Auflage, **2006**, Whitehouse Station, NJ, USA
- [306] T. Kosjek, S. Perko, M. Zupanc, M. Zanoski Hren, T. Landeka-Dragizevic, D. Zign, B. Kompare, E. Heath: Environmental occurrence, fate and transformation of benzodiazepines in water treatment, *Water Res.*, **2012**, *46*, 355-368
- [307] WHO model list of essential medicines, 17th list; **2011**; (http://whqlibdoc.who.int/hq/2011/a95053_eng.pdf)
- [308] A. Jurado, N. Mastroianni, E. Vázquez-Sune, J. Carrera, I. Tubau, E. Pujades, C. Postigo, M. López de Alda, D. Barceló: Drugs of abuse in urban groundwater. A case study: Barcelona, *Sci. Total Environ.*, **2012**, *424*, 280-288
- [309] Y. Valcarcel, F. Martínez, S. González-Alonso, Y. Segura, M. Catalá, R. Molina, J.C. Montero-Rubio, N. Mastroianni, M. López de Alda, C. Postigo, D. Barceló: Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: Heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation, *Environ. Int.*, **2012**, *41*, 35-43
- [310] I.J. Buerge, T. Poiger, M.D. Müller, H.-R. Buser: Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37*, 691-700

- [311] I.J. Buerge, M. Kahle, H.-R. Buser, M.D. Müller, T. Poiger: Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: Application as chemical markers for domestic wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 6354-6360
- [312] M.R. Boleda, M. Huerta-Fontela, F. Ventura, M.C. Galceran: Evaluation of the presence of drugs of abuse in tap waters, *Chemosphere*, **2011**, *84*, 1601-1607
- [313] Y. Valcárcel, S. González Alonso, J.L. Rodríguez-Gil, A. Gil, M. Catalá: Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid region (Spain) and ecotoxicological risk, *Chemosphere*, **2011**, *84*, 1336-1348
- [314] S. Kern, K. Fenner, H.P. Singer, R.P. Schwarzenbach, J. Hollender: Identification of transformation products of organic contaminants in natural waters by computer-aided prediction and high-resolution mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*, 7039-7046
- [315] F. von Bruchhausen, G. Dannhardt, S. Ebel, A.W. Frahm, E. Hackenthal, R. Hänsel, U. Holzgrabe, K. Keller, E. Nürnberg, H. Rimpler, G. Schneider, P. Surmann, H.U. Wolf, G. Wurm: Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Band 8, Springer-Verlag, Berlin, **1994**
- [316] M. Stumpf, T.A. Ternes, K. Haberer, W. Baumann: Isolierung von Ibuprofen Metaboliten und deren Bedeutung als Kontaminanten der aquatischen Umwelt, *Vom Wasser*, **1998**, *91*, 291-303
- [317] N. Gottschall, E. Topp, C. Metcalfe, M. Edwards, M. Payne, S. Kleywegt, P. Russell, D.R. Lapen: Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field, *Chemosphere*, **2012**, *87*, 194-203
- [318] S. Selke, M. Scheurell, M.R. Shah, H. Hühnerfuss: Identification and enantioselective gas chromatographic mass spectrometric separation of *O*-desmethylnaproxen, the main metabolite of the drug naproxen as a new environmental contaminant, *J. Chromatogr. A*, **2010**, *1217*, 419-423
- [319] T.B. Vree, M. van den Biggelaar-Martea, C.P.W.G.M. Verwey-van Wissen, M.L. Vree, P.J.M. Guelen: The pharmacokinetics of naproxen, its metabolite *O*-desmethylnaproxen, and their acyl glucuronides in humans. Effect of cimetidine, *Br. J. Clin. Pharmacol.*, **1993**, *35*, 467-472
- [320] C.V. Winder, D.H. Kaump, A.J. Glazko: Experimental observations of flufenamic, mefenamic, and meclofenamic acids, *Ann. Phys. Med.*, **1967**, 7-49
- [321] W. Schneider, P.H. Degen: Simultaneous determination of diclofenac sodium and its hydroxy metabolites by capillary column gas chromatography with electron capture detection, *J. Chromatogr. A*, **1981**, *217*, 263-271
- [322] W. Riess, H. Stierlin, P. Degen, J.W. Faigle, A. Gérardin, J. Moppert, A. Sallmann, K. Schmid, A. Schweizer, M. Sulc, W. Theobald, J. Wagner: Pharmacokinetics and metabolism of the anti-inflammatory agent Voltaren, *Scand. J. Rheumatol.*, **1978**, *7*, S22, 17-29
- [323] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, M. Spittler: Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents, *Sci. Total Environ.*, **2008**, *405*, 310-316
- [324] T. Poiger, H.-R. Buser, M.D. Müller: Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: Pathway, field measurements, and mathematical modelling, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2001**, *20*, 2, 256-263
- [325] A. Agüera, L.A. Pérez-Estrada, I. Ferrer, E.M. Thurman, S. Malato, A.R. Fernández-Alba: Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight, *J. Mass Spectrom.*, **2005**, *40*, 908-915
- [326] K. Reddersen, T. Heberer: Formation of an artefact of diclofenac during acidic extraction of environmental water samples, *J. Chromatogr. A*, **2003**, *1011*, 221-226
- [327] R. Hájková, P. Solich, M. Pospíšilová, J. Sicha: Simultaneous determination of methylparaben, propylparaben, sodium diclofenac and its degradation product in a topical emulgel by reversed-phase liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, *467*, 91-96

- [328] J.S. van Dyk, B. Pletschke: Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment, *Chemosphere*, **2011**, 82, 291-307
- [329] M. Kahle, I. Nöh: Biozide in Gewässern, UBA-Texte 09/09, Umweltbundesamt, Dessau, **2009**
- [330] M.I. Tariq, S. Afzal, I. Hussain, N. Sultana: Pesticide exposure in Pakistan: A review, *Environ. Int.*, **2007**, 33, 1107-1122
- [331] M. Younes, H. Galal-Gorchev: Pesticides in drinking water-A case study, *Food Chem. Toxicol.*, **2000**, 38, S87-S90
- [332] J.H. Syed, R.N. Malik: Occurrence and source identification of organochlorine pesticides in the surrounding surface soils of the Ittehad Chemical Industries Kalashah Kaku, Pakistan, *Environ. Earth Sci.*, **2011**, 62, 1311-1321
- [333] L. Guo, H.K. Lee: Low-density solvent based ultrasound-assisted emulsification microextraction and on-column derivatization combined with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of carbamate pesticides in environmental water samples, *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1235, 1-9
- [334] R.J. Gilliom: Pesticides in U.S. streams and groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41, 10, 3408-3414
- [335] L. Neumeister, W. Reuter, M. Krautter (Hrsg.): Die Schwarze Liste der Pestizide, Greenpeace e.V., Hamburg, **2008**
- [336] T. Turner, E. Cartmell, J.N. Lester, F. Casse, S.D.W. Comber, M.D. Scrimshaw: The pharmaceutical use of permethrin: Sources and behaviour during municipal sewage treatment, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2011**, 61, 193-201
- [337] M.B. Woudneh, D.R. Oros: Pyrethroids, pyrethrins, and piperonyl butoxide in sediments by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1135, 71-77
- [338] E. Crespo-Corral, M.J. Santos-Delgado, L.M. Polo-Díez, A.C. Soria: Determination of carbamate, phenylurea and phenoxy acid herbicide residues by gas chromatography after potassium *tert*-butoxide/dimethyl sulphoxide/ethyl iodide derivatization reaction, *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1209, 22-28
- [339] M. Koureas, A. Tsakalof, A. Tsatsakis, C. Hadjichristodoulou: Systematic review of biomonitoring studies to determine the association between exposures to organophosphorus and pyrethroid insecticides and human health outcomes, *Toxicol. Lett.*, **2012**, 210, 155-168
- [340] S.C. Joshi, P. Sharma: Male reproductive toxicity of organophosphorus compounds: A review, *Toxicol. Environ. Chem.*, **2011**, 93, 7, 1486-1507
- [341] A.R. McCarthy, B.M. Thomson, I.C. Shaw, A.D. Abell: Estrogenicity of pyrethroid insecticide metabolites, *J. Environ. Monit.*, **2006**, 8, 197-202
- [342] S. Lacorte, I. Guiffard, D. Fraisse, D. Barceló: Broad spectrum analysis of 109 priority compounds listed in the 76/464/CEE council directive using solid-phase extraction and GC/EI/MS, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 1430-1440
- [343] A.A. Boyd-Boland, S. Magdic, J.B. Pawliszyn: Simultaneous determination of 60 pesticides in water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Analyst*, **1996**, 121, 929-938
- [344] D.C.G. Muir, C.A. de Wit: Review: Trends of legacy and new persistent organic pollutants in the circumpolar arctic: Overview, conclusions, and recommendations, *Sci. Total Environ.*, **2010**, 408, 3044-3051
- [345] P.B. Kurt-Karakus, C. Teixeira, J. Small, D. Muir, T.F. Bidleman: Current-use pesticides in inland lake waters, precipitation, and air from Ontario, Canada, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2011**, 30, 7, 1539-1548

- [346] L. Delgado-Moreno, K. Lin, R. Veiga-Nascimento, J. Gan: Occurrence and toxicity of three classes of insecticides in water and sediment in two southern California coastal watersheds, *J. Agr. Food Chem.*, **2011**, 59, 9448-9456
- [347] M.L. Feo, E. Eljarrat, D. Barceló: Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples, *Trends Anal. Chem.*, **2010**, 29, 7, 692-705
- [348] J. You, D. Wang, M.J. Lydy: Determination of pyrethroid insecticides in sediment by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry, *Talanta*, **2010**, 81, 136-141
- [349] V. Casas, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cela, T. Dagnac: Effects of sample pretreatment and storage conditions in the determination of pyrethroids in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 387, 1841-1849
- [350] Bericht des Bundesministeriums für Gesundheit und des Umweltbundesamtes an die Verbraucherinnen und Verbraucher über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser) in Deutschland (Trinkwasserbericht), Bonn/Dessau, **2011**
- [351] M.L. Hladik, K.M. Kuivila: Assessing the occurrence and distribution of pyrethroids in water and suspended sediments, *J. Agric. Food Chem.*, **2009**, 57, 9079-9085
- [352] D.P. Weston, M.J. Lydy: Urban and agricultural sources of pyrethroid insecticides to the Sacramento-San Joaquin Delta of California, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44, 5, 1833-1840
- [353] Z. Parveen, M.I. Khuhro, N. Rafiq: Monitoring of pesticide residues in vegetables (2000-2003) in Karachi, Pakistan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2005**, 74, 170-176
- [354] M.I. Tariq, S. Afzal, I. Hussain: Pesticides in shallow groundwater of Bahawalnagar, Muzafargarh, D.G. Khan and Rajan Pur districts of Punjab, Pakistan, *Environ. Int.*, **2004**, 30, 471-479
- [355] A. Kamal, R.N. Malik, N. Fatima, A. Rashid: Review: Chemical exposure in occupational settings and related health risks: A neglected area of research in Pakistan, *Environ. Toxicol. Phar.*, **2012**, 34, 46-58
- [356] M. Naveed, A. Salam, M.A. Saleem, A.H. Sayyed: Effect of foliar applications of some insecticides on *Bemisia tabaci*, predators and parasitoids: Implications in its management in Pakistan, *Phytoparasitica*, **2008**, 36, 4, 377-387
- [357] K. Hayat, M. Ashfaq, U. Ashfaq, M.A. Saleem: Determination of pesticide residues in blood samples of villagers involved in pesticide application at district Vehari (Punjab), Pakistan, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 4, 10, 666-684
- [358] M. Ishtiaq, M.A. Saleem, M. Razaq: Monitoring of resistance in *Spodoptera exigua* (Lepidoptera: Noctuidae) from four districts of the Southern Punjab, Pakistan to four conventional and six new chemistry insecticides, *Crop Prot.*, **2012**, 33, 13-20
- [359] T.A. Saqib, S.N.H. Naqvi, P.A. Siddiqui, M.A. Azmi: Detection of pesticide residues in muscles, liver and fat of 3 species of *Labeo* found in Kalri and Haleji lakes, *J. Environ. Biol.*, **2005**, 26, SUPP 2, 433-438
- [360] K. Abdi, M. Vossoghi, K. Kazemi-Zarkuei, A. Mandegary: Simultaneous and simple determination of four active ingredients of a pesticide formulation using gas chromatography-flame ionization detector, *Pak. J. Biol. Sci.*, **2006**, 9, 8, 1411-1415
- [361] M. Ahmad, M. I. Arif, M. Ahmad: Occurrence of insecticide resistance in field populations of *Spodoptera litura* (Lepidoptera: Noctuidae) in Pakistan, *Crop. Prot.*, **2007**, 26, 809-817
- [362] Riazuddin, M.F. Khan, S. Iqbal, M. Abbas: Determination of multi-residue insecticides of organochlorine, organophosphorus, and pyrethroids in wheat, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2011**, 87, 303-306
- [363] Y. Latif, S.T.H. Sherazi, M.I. Bhangar: Assessment of pesticide residues in commonly used vegetables in Hyderabad, Pakistan, *Ecotox. Environ. Safe.*, **2011**, 74, 2299-2303

- [364] A.B. Munshi, D. Schulz-Bull, R. Schneider, R. Zuberi: Organochlorine concentrations in various fish from different locations at Karachi Coast, *Mar. Pollut. Bull.*, **2004**, *49*, 567-601
- [365] Z. Parveen, Riazuddin, S. Iqbal, M.I. Khuhro, M.A. Bhutto, M. Ahmed: Monitoring of multiple pesticide residues in some fruits in Karachi, Pakistan, *Pak. J. Bot.*, **2011**, *43*, 4, 1915-1918
- [366] Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland, Ergebnisse der Meldungen gemäß §19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2010, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig, **2011**
- [367] D.A. Haith: Ecological risk assessment of pesticide runoff from grass surfaces, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, 16, 6496-6502
- [368] M. Köck, M. Farré, E. Martínez, K. Gajda-Schranz, A. Ginebreda, A. Navarro, M. López de Alda, D. Barceló: Integrated ecotoxicological and chemical approach for the assessment of pesticide pollution in the Ebro River delta (Spain), *J. Hydrol.*, **2010**, *383*, 73-82
- [369] J.-L. Zhao, G.G. Ying, L. Wang, J.-F. Yang, X.-B. Yang, L.-H. Yang, X. Li: Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *407*, 962-974
- [370] S. González, R. López-Roldán, J.L. Cortina: Presence and biological effects of emerging contaminants in Llobregat River basin: A review, *Environ. Pollut.*, **2012**, *161*, 83-92
- [371] Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte, Umweltbundesamt, Dessau, **2010**
- [372] F. Hernández, J.M. Marín, O.J. Pozo, J.V. Sancho, F.J. López, I. Morell: Pesticide residues and transformation products in groundwater from a Spanish agricultural region on the Mediterranean Coast, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2008**, *88*, 6, 409-424
- [373] R. Rodil, J.B. Quintana, E. Concha-Grana, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez: Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain), *Chemosphere*, **2012**, *86*, 1040-1049
- [374] R. McKinlay, J.A. Plant, J.N.B. Bell, N. Voulvoulis: Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment, *Environ. Int.*, **2008**, *34*, 168-183
- [375] D.R. Oros, W.M. Jarman, T. Lowe, N. David, S. Lowe, J.A. Davis: Surveillance for previously unmonitored organic contaminants in the San Francisco Estuary, *Mar. Pollut. Bull.*, **2003**, *46*, 1102-1110
- [376] M.E. DeLorenzo, G.I. Scott, P.E. Ross: Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: A review, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2001**, *20*, 1, 84-98
- [377] R. Götz, O.H. Bauer, P. Friesel, K. Roch: Organic trace compounds in the water of the River Elbe near Hamburg. Part II, *Chemosphere*, **1998**, *36*, 9, 2103-2118
- [378] C. Almeida, P. Serodio, M.H. Florencio, J.M.F. Nogueira: New strategies to screen for endocrine-disrupting chemicals in the Portuguese marine environment utilizing large volume injection-capillary gas chromatography-mass spectrometry combined with retention time locking libraries (LVI-GC-MS-RTL), *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, *387*, 2569-2583
- [379] S. Weigel, K. Bester, H. Hühnerfuss: New method for rapid solid-phase extraction of large-volume water samples and its application to non-target screening of North Sea water for organic contaminants by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2001**, *912*, 151-161
- [380] S. Weigel, K. Bester, H. Hühnerfuss: Identification and quantification of pesticides, industrial chemicals, and organobromine compounds of medium to high polarity in the North Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, **2005**, *50*, 252-263

- [381] M. Köck-Schulmeyer, A. Ginebreda, S. González, J.L. Cortina, M. López de Alda, D. Barceló: Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River basin (NE Spain), *Chemosphere*, **2012**, *86*, 8-16
- [382] J. Ge, J. Cong, Y. Sun, G. Li, Z. Zhou, C. Qian, F. Liu: Determination of endocrine disrupting chemicals in surface water and industrial wastewater from Beijing, China, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2010**, *84*, 401-405
- [383] L. Elflein, E. Berger-Preiss, K. Levsen, G. Wünsch: Development of a gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of household insecticides in indoor air, *J. Chromatogr. A*, **2003**, *985*, 147-157
- [384] R. Carafa, L. Faggiano, M. Real, A. Munné, A. Ginebreda, H. Guasch, M. Flo, L. Tirapu, P.C. von der Ohe: Water toxicity assessment and spatial pollution patterns identification in a Mediterranean river basin district. Tools for water management and risk analysis, *Sci. Total Environ.*, **2011**, *409*, 4269-4279
- [385] D.P. Weston, R.W. Holmes, M.J. Lydy: Residential runoff as a source of pyrethroid pesticides to urban creeks, *Environ. Pollut.*, **2009**, *157*, 287-294
- [386] T. Anwar, I. Ahmad, S. Tahir: Determination of pesticide residues in soil of Nawabshah District, Sindh, Pakistan, *Pakistan J. Zool.*, **2012**, *44*, 1, 87-93
- [387] D. Fabbri, A. Crime, M. Davezza, C. Medana, C. Baiocchi, A. Bianco Prevot, E. Pramauro: Surfactant-assisted removal of sweep residues from soil and photocatalytic treatment of the washing wastes, *Appl. Catal. B-Environ.*, **2009**, *92*, 318-325
- [388] P. Kovacic, S. Ratnasamy: Propoxur: a novel mechanism for insecticidal action and toxicity, *Rev. Environ. Contam. T.*, **2012**, *218*, 141-150
- [389] D.V. Brkic, S.L. Vitorovic, S.M. Gasic, N.K. Neskovic: Carbofuran in water: Subchronic toxicity to rats, *Environ. Toxicol. Phar.*, **2008**, *25*, 334-341
- [390] P.O. Otieno, J.O. Lalah, M. Virani, I.O. Jondiko, K.W. Schramm: Carbofuran use and abuse in Kenya: residues in soils, plants, water courses and the African white-backed vultures (*Gyps africanus*) found dead, *Environmentalist*, **2011**, *31*, 382-393
- [391] R. Le Grand, S. Dulaurent, J.M. Gaulier, F. Saint-Marcoux, C. Moesch, G. Lachatre: Simultaneous determination of five synthetic pyrethroid metabolites in urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Application to 39 persons without known exposure to pyrethroids, *Toxicol. Lett.*, **2012**, *210*, 248-253
- [392] R.W. Holmes, B.S. Anderson, B.M. Phillips, J.W. Hunt, D.B. Crane, A. Mekebri, V. Connor: Statewide investigation of the role of pyrethroid pesticides in sediment toxicity in California's urban waterways, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 18, 7003-7009
- [393] R. Rodil, M. Moeder: Stir bar sorptive extraction coupled to thermodesorption-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of insect repelling substances in water samples, *J. Chromatogr. A*, **2008**, *1178*, 9-16
- [394] M.G. Nillos, S. Chajkowski, J.M. Rimoldi, J. Gan, R. Lavado, D. Schlenk: Stereoselective biotransformation of permethrin to estrogenic metabolites in fish, *Chem. Res. Toxicol.*, **2010**, *23*, 1568-1575
- [395] N. Martí, D. Aguado, L. Segovia-Martínez, A. Bouzas, A. Seco: Occurrence of priority pollutants in WWTP effluents and Mediterranean coastal waters of Spain, *Mar. Pollut. Bull.*, **2011**, *62*, 615-625
- [396] C.P. Kaushik, H.R. Sharma, A. Kaushik: Organochlorine pesticide residues in drinking water in the rural areas of Haryana, India, *Environ. Monit. Assess.*, **2012**, *184*, 103-112
- [397] J. Schwarzbauer, M. Ricking, S. Franke, W. Francke: Halogenated organic contaminants in sediments of the Havel and Spree Rivers (Germany). Part 5 of organic compounds as contaminants of the Elbe River and its tributaries, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 20, 4015-4025

- [398] T.N. Brown, F. Wania: Screening chemicals for the potential to be persistent organic pollutants: A case study of Arctic contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 14, 5202-5209
- [399] S. Comber, M. Gardner: An assessment of trends in European environmental data for mercury and chlorinated organic compounds in water and biota, *Sci. Total Environ.*, **1999**, *243/244*, 193-201
- [400] D. de Almeida Azevedo, S. Lacorte, T. Vinhas, P. Viana, D. Barceló: Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *879*, 13-26
- [401] S.A.M.A.S. Eqani, R.N. Malik, A. Katsoyannis, G. Zhang, P. Chakraborty, A. Mohammad, K.C. Jones: Distribution and risk assessment of organochlorine contaminants in surface water from River Chenab, Pakistan, *J. Environ. Monit.*, **2012**, *14*, 1345-1654
- [402] R.J. Swindlehurst, P.A. Johnston, S. Tröndle, R.L. Stringer, A.D. Stephenson, I.M. Stone: Regulation of toxic chemicals in the Mediterranean: The need for an adequate strategy, *Sci. Total Environ.*, **1995**, *171*, 243-264
- [403] A. Yasuhara, H. Shiraishi, M. Nishikawa, T. Yamamoto, O. Nakasugi, T. Okumura, K. Kenmotsu, H. Fukui, M. Nagase, Y. Kawagoshi: Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites, *Waste Manage. Res.*, **1999**, *17*, 186-197
- [404] J. Weber, C.J. Halsall, D. Muir, C. Teixeira, J. Small, K. Solomon, M. Hermanson, H. Hung, T. Bidleman: Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic, *Sci. Total Environ.*, **2010**, *408*, 2966-2984
- [405] T.S. Bhalariao, P.R. Puranik: Biodegradation of organochlorine pesticide, endosulfan, by a fungal soil isolate, *Aspergillus niger*, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **2007**, *59*, 315-321
- [406] H. Xie, F.W. Gao, W. Tan, S.G. Wang: A short-term study on the interaction of bacteria, fungi and endosulfan in soil microcosm, *Sci. Total Environ.*, **2011**, *412-413*, 375-379
- [407] J.L. Fernández Moreno, A.G. Frenich, P. Plaza Bolanos, J.L. Martínez Vidal: Multiresidue method for the analysis of more than 140 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, **2008**, *43*, 1235-1254
- [408] UBA-Presseinformation 26/2011: Endosulfan wird "dreckige Nummer 22", *Mitt. Umweltchem. Ökotox.*, **2011**, *17*, 2, 43
- [409] N. Sethunathan, M. Megharaj, Z.L. Chen, B.D. Williams, G. Lewis, R. Naidu: Algal degradation of a known endocrine disrupting insecticide, Endosulfan, and its metabolite, Endosulfan sulfate, in liquid medium and soil, *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, *52*, 3030-3035
- [410] H. Berrada, G. Font, J.C. Moltó: Influence of the solvent on the gas chromatographic behaviour of urea herbicides, *Chromatographia*, **2001**, *54*, 253-262
- [411] N. Badawi, S. Ronhede, S. Olsson, B.B. Kragelund, A.H. Johnsen, O.S. Jacobsen, J. Aamand: Metabolites of the phenylurea herbicides chlorotoluron, diuron, isoproturon and linuron produced by the soil fungus *Mortierella* sp., *Environ. Pollut.*, **2009**, *157*, 2806-2812
- [412] A. Luna-Acosta, T. Renault, H. Thomas-Guyon, N. Faury, D. Saulnier, H. Budzinski, K. Le Menach, P. Pardon, I. Fruitier-Arnaudin, P. Bustamante: Detection of early effects of a single herbicide (diuron) and a mix of herbicides and pharmaceuticals (diuron, isoproturon, ibuprofen) on immunological parameters of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) spat, *Chemosphere*, **2012**, *87*, 1335-1340
- [413] R. Huston, Y.C. Chan, T. Gardner, G. Shaw, H. Chapman: Characterisation of atmospheric deposition as a source of contaminants in urban rainwater tanks, *Water Res.*, **2009**, *43*, 1630-1640
- [414] S.A. Snyder: Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water, *Ozone-Sci. Eng.*, **2008**, *30*, 65-69

- [415] H. Kusakabe, K. Yamakage, S. Wakuri, K. Sasaki, Y. Nakagawa, M. Watanabe, M. Hayashi, T. Sofuni, H. Ono, N. Tanaka: Relevance of chemical structure and cytotoxicity to the induction of chromosome aberrations based on the testing results of 98 high production volume industrial chemicals, *Mutat. Res.-Gen. Tox. En.*, **2002**, 517, 187-198
- [416] D. Daniram, A. Collins, K. Singh, N. Voulvoulis: Pollutants, human health and the environment: A risk based approach, John Wiley & Sons, Chichester, 1. Auflage, **2012**
- [417] E. Fries, W. Püttmann: Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany, *J. Environ. Monit.*, **2001**, 3, 621-626
- [418] A. Möller, R. Sturm, Z. Xie, M. Cai, J. He, R. Ebinghaus: Organophosphorus flame retardants and plasticizers in airborne particles over the Northern Pacific and Indian Ocean toward the polar regions: Evidence for global occurrence, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46, 3127-3134
- [419] J. Cristale, J. Quintana, R. Chaler, F. Ventura, S. Lacorte: Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water, *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1241, 1-12
- [420] A.F. Lehner, F. Samsing, W.K. Rumbelha: Organophosphate ester flame retardant-induced acute intoxication in dogs, *J. Med. Toxicol.*, **2010**, 6, 448-458
- [421] A. M. Sundkvist, U. Olofsson, P. Haglund: Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk, *J. Environ. Monit.*, **2010**, 12, 943-951
- [422] K. Bester: Comparison of TCPP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant-comparison of sewage sludge from 20 plants, *J. Environ. Monit.*, **2005**, 7, 509-513
- [423] J. Regnery, W. Püttmann: Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany, *Water Res.*, **2010**, 44, 4097-4104
- [424] J. Schwarzbauer, S. Heim: Lipophilic organic contaminants in the Rhine river, Germany, *Water Res.*, **2005**, 39, 4735-4748
- [425] T.L. ter Laak, L.M. Puijker, J.A. van Leerdam, K.J. Raat, A. Kolkman, P. de Voogt, A.P. van Wezel: Broad target chemical screening approach used as tool for rapid assessment of groundwater quality, *Sci. Total Environ.*, **2012**, 427-428, 308-313
- [426] U.E. Bollmann, A. Möller, Z. Xie, R. Ebinghaus, J.W. Einax: Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters, *Water Res.*, **2012**, 46, 531-538
- [427] G.A. Loraine, M.E. Pettigrove: Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in southern California, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 687-695
- [428] K. Solbu, H.L. Daae, R. Olsen, S. Thorud, D.G. Ellingsen, T. Lindgren, B. Bakke, E. Lundanes, P. Molander: Organophosphates in aircraft cabin and cockpit air-method development and measurements of contaminants, *J. Environ. Monit.*, **2011**, 13, 1393-1403
- [429] L. Badoil, D. Benanou: Characterization of volatile and semivolatile compounds in waste landfill leachates using stir bar sorptive extraction-GC/MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 393, 1043-1054
- [430] V.W. Saeger, O. Hicks, R.G. Kaley, P.R. Michael, J.P. Mieure, E.S. Tucker: Environmental fate of selected phosphate esters, *Environ. Sci. Technol.*, **1979**, 13, 7, 840-844
- [431] T.P. Knepper, F. Sacher, F.T. Lange, H.J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, K. Lindner: Detection of polar organic substances relevant for drinking water, *Waste Manage.*, **1999**, 19, 77-99
- [432] L. Dsikowitzky, J. Schwarzbauer, R. Littke: The anthropogenic contribution to the organic load of the Lippe River (Germany). Part II: quantification of specific organic contaminants, *Chemosphere*, **2004**, 57, 1289-1300

- [433] S.P. James, M.A. Pue, D.H. Richards: Metabolism of 1,3-dibromopropane, *Toxicol. Lett.*, **1981**, *8*, 7-15
- [434] S.K. Lee, D.J. Lee, H. Jeong, S.R. Bista, M.J. Kang, E.S. Lee, J.K. Son, D.H. Nam, H.W. Chang, S.H. Lee, Y. Jahng, T.C. Jeong: Hepatotoxic and immunotoxic effects produced by 1,3-dibromopropane and its conjugation with glutathione in female BALB/c mice, *J. Toxicol. Env. Heal. A*, **2007**, *70*, 1381-1390
- [435] L. Crombie, R.C.F. Jones, S. Osborne, A.R. Mat-Zin: Medium ring heterocycles: Transamidation reactions of β -lactams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, *17*, 959-960
- [436] M. Lag, J.G. Omichinsky, E. Dybing, S.D. Nelson, E.J. Söderlund: Mutagenic activity of halogenated propanes and propenes: effect of bromine and chlorine positioning, *Chem.-Biol. Interact.*, **1994**, *93*, 73-84
- [437] M.J. Begley, L. Crombie, D. Haigh, R.C.F. Jones, S. Osborne, R.A.B. Webster: Study of the transamidative ring expansion of *N*- ω -halogenoalkyl- β -lactams of alkyl chain lengths 2-12 in liquid ammonia and other liquid amines: Syntheses of 7-, 8- and 9-membered 1,5-diaza cyclic ketones, including routes to (\pm)-dihydroperiphylline and (\pm)-celabenzine, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1993**, *17*, 2027-2046
- [438] A. Hirao, M. Tohyama, S. Nakahama: Synthesis of end-functionalized polymers by means of living anionic polymerization. 8. Reactions of living anionic polymers with α,ω -dihaloalkanes, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 3484-3489
- [439] F.C. Stevens, W.E. Bloomquist, A.G. Borel, M.L. Cohen, C.A. Droste, M.L. Heiman, A. Kriauciunas, D.J. Sall, F.C. Tinsley, C.D. Jesudason: Potent oxindole based human β_3 adrenergic receptor agonists, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, *17*, 6270-6273
- [440] Z.L. Shen, K.K.K. Goh, Y.S. Yang, Y.C. Lai, C.H.A. Wong, H.L. Cheong, T.P. Loh: Direct synthesis of water-tolerant alkyl indium reagents and their application in palladium-catalyzed couplings with aryl halides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 511-514
- [441] L.B. Sun, Z.M. Zong, J.H. Kou, J.P. Cao, G.Y. Yu, W. Zhao, B.M. Li, C.W. Lee, K.C. Xie, X.Y. Wei: Identification of organic chlorines and iodines in the extracts from hydrotreated argonne premium coal residues, *Energ. Fuel.*, **2007**, *21*, 2238-2239
- [442] O. Connan, E. Tessier, D. Maro, D. Amouroux, D. Hébert, M. Rozet, C. Voiseux, L. Solier: Water to atmosphere fluxes of ^{131}I in relation with alkyl-iodide compounds from the Seine estuary (France), *J. Environ. Radioactiv.*, **2008**, *99*, 1102-1110
- [443] M. Kleinschmitz, P. Schreier: Identification and semi-quantitative determination of a migration contaminant from beverage carton packages into mineral water by on-line solid phase extraction gas chromatography-mass spectrometry (SPE-GC-MS), *Chromatographia*, **1998**, *48*, 7/8, 581-583
- [444] E. Heinisch, A. Kettrup, W. Bergheim, D. Martens, S. Wenzel: Persistent chlorinated hydrocarbons (PCHC), source-oriented monitoring in aquatic media. 4. The chlorobenzenes, *Fresen. Environ. Bull.*, **2006**, *15*, 3, 148-169
- [445] X. Zhou, S. Deng, J. Huang, G. Yu, H. Lv: Occurrence and distribution of chlorobenzenes in the Tonghui River of Beijing, China, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2009**, *57*, 32-41
- [446] C.L. Lee, H.J. Song, M.D. Fang: Pollution topography of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in sediments along the Kaohsiang coast, Taiwan—a comparison of two consecutive years' survey with statistical interpretation, *Chemosphere*, **2005**, *58*, 1503-1516
- [447] K.C. Jones, N.J.L. Green, F.J. Guzmán Bernardo: A contribution to the determination of polychlorobenzenes in sediments, *Soil Sediment Contam.*, **2006**, *15*, 315-326
- [448] C. Rodriguez, K. Linge, P. Blair, F. Buseti, B. Devine, P. van Buynder, P. Weinstein, A. Cook: Recycled water: Potential health risks from volatile organic compounds and use of 1,4-dichlorobenzene as treatment performance indicator, *Water Res.*, **2012**, *46*, 93-106

- [449] A.D. Nikolau, S.K. Goufopoulos, M.N. Kostopoulou, G.A. Kolokythas, T.D. Lekkas: Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece, *Water Res.*, **2002**, *36*, 2883-2890
- [450] R. Götz, O.H. Bauer, P. Friesel, K. Roch: Organic trace compounds in the water of the River Elbe near Hamburg, *Chemosphere*, **1998**, *36*, 9, 2085-2101
- [451] Z. Juvancz, R. Bodane-Kendrovics, P. Beleznyai, I. Erdelyi, M. Klujber-Mohr: Determination of 1,4-dichlorobenzene in environmental matrices, *Chromatographia*, **2010**, *71*, S125-S128
- [452] B.K. Hope, L. Pillsbury, B. Boling: A state-wide survey in Oregon (USA) of trace metals and organic chemicals in municipal effluent, *Sci. Total Environ.*, **2012**, *417-418*, 263-272
- [453] J. Regueiro, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cele: Development of a solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of chlorinated toluenes in environmental waters, *J. Chromatogr. A*, **2009**, *1216*, 2816-2824
- [454] K.D. Kwon, W.K. Jo, H.J. Lim, W.S. Jeong: Characterization of emissions composition for selected household products available in Korea, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *148*, 192-198
- [455] I. Martí, R. Lloret, J. Martín-Alonso, F. Ventura: Determination of chlorinated toluenes in raw and treated water samples from the Llobregat River by closed loop stripping analysis and gas chromatography-mass spectrometry detection, *J. Chromatogr. A*, **2005**, *1077*, 68-73
- [456] J.L. Zurita, A. Jos, A. del Peso, M. Salguero, M. López-Artíguez, G. Repetto: Ecotoxicological assessment of bromobenzene using a test battery with five model systems, *Food Chem. Toxicol.*, **2007**, *45*, 575-584
- [457] J.A. Szymanska, E. Bruchajzer, S. Sporny: Comparison of hepatotoxicity of 1,2-, 1,3- and 1,4-dibromobenzenes: The dynamics of changes of selected parameters of liver necrosis in acute poisoning in mice, *J. Appl. Toxicol.*, **1996**, *16*, 1, 35-41
- [458] Toxicological review of bromobenzene, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., **2009**
- [459] T. Öberg, K. Warman, J. Bergström: Brominated aromatics from combustion, *Chemosphere*, **1987**, *16*, 10-12, 2451-2465
- [460] M.R. Ras, R.M. Marcé, F. Borrull: Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *407*, 4312-4319
- [461] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé: Chronic risk assessment of exposure to volatile organic compounds in the atmosphere near the largest Mediterranean industrial site, *Environ. Int.*, **2012**, *39*, 200-209
- [462] J.M. Logue, T.E. McKone, M.H. Sherman, B.C. Singer: Hazard assessment of chemical air contaminants measured in residences, *Indoor Air*, **2011**, *21*, 92-109
- [463] F. Li, X. Li, J. Shao, P. Chi, J. Chen, Z. Wang: Estrogenic activity of anthraquinone derivatives: *In vitro* and *in silico* studies, *Chem. Res. Toxicol.*, **2010**, *23*, 1349-1355
- [464] Y. Wang, J. Chen, L. Ge, D. Wang, X. Cai, L. Huang, C. Hao: Experimental and theoretical studies on the photoinduced acute toxicity of a series of anthraquinone derivatives towards the water flea (*Daphnia magna*), *Dyes Pigments*, **2009**, *83*, 276-280
- [465] T.K.S. Janssens, D. Giesen, J. Marien, N.M. van Straalen, C.A.M. van Gestel, D. Roelofs: Narcotic mechanisms of acute toxicity of chlorinated anilines in *Folsomia candida* (Collembola) revealed by gene expression analysis, *Environ. Int.*, **2011**, *37*, 929-939
- [466] L. Müller, E. Fattore, E. Benfenati: Determination of aromatic amines by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry in water samples, *J. Chromatogr. A*, **1997**, *791*, 221-230

- [467] V. Vijay, E.M. White, M.D. Kaminsky, J.E. Riviere, R.E. Baynes: Dermal permeation of biocides and aromatic chemicals in three generic formulations of metalworking fluids, *J. Toxicol. Env. Heal. A*, **2009**, *72*, 832-841
- [468] A. Farran, S. Ruiz: Application of solid-phase extraction and micellar elektrokinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides, *J. Chromatogr. A*, **2004**, *1024*, 267-274
- [469] K. Bester, S. Biselli, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, W. Lange, N. Theobald: Results of non target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight III: Identification and quantification of 2,5-dichloroaniline, *Chemosphere*, **1998**, *36*, 9, 1973-1983
- [470] G. Könnecker, A. Boehncke, S. Schmidt: Ecotoxicological assessment of *p*-chloroaniline – fate and effects in aquatic systems, *Fresen. Environ. Bull.*, **2003**, *12*, 6, 589-593
- [471] K. Kadokami, D. Jinya, T. Iwamura, T. Tanizaki: Chemical pollution in coastal waters around Kitakyushu City and their origins, *Kankyo Kagaku*, **1998**, *8*, 3, 435-453
- [472] Y. Hanada, K. Kadokami, H. Shiraishi, K. Imamura, S. Suzuki, A Hasegawa, H. Murayama: Identification of chemical substances in environmental samples by gas chromatography/mass spectrometry, *Kankyo Kagaku*, **1995**, *5*, 1, 47-64
- [473] P. López, S.A. Brandsma, P.E.G. Leonards, J. de Boer: Methods for the determination of phenolic brominated flame retardants, and by-products, formulation intermediates and decomposition products of brominated flame retardants in water, *J. Chromatogr. A*, **2009**, *1216*, 334-345
- [474] H. F. Schöler, V.W. Niedan in: Halogenorganische Verbindungen / ATV DVWK, Bd. 18, **2000**, Hennef, GFA, 11-29
- [475] T. Miyazaki, S. Kaneko, S. Horii, T. Yamagishi: Identification of polyhalogenated anisoles and phenols in oysters collected from Tokyo Bay, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **1981**, *26*, 577-584
- [476] U. Führer, A. Deißler, K. Ballschmiter: Determination of biogenic halogenated methyl-phenyl ethers (halogenated anisoles) in the picogram m⁻³ range in air, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, *354*, 333-343
- [477] S. Susarla, Y. Yonezawa, S. Masunaga: Reductive transformations of halogenated aromatics in anaerobic estuarine sediment: Kinetics, products and pathways, *Water Res.*, **1998**, *32*, 3, 639-648
- [478] U. Führer, K. Ballschmiter: Bromochloromethoxybenzenes in the marine troposphere of the Atlantic ocean: A group of organohalogenes with mixed biogenic and anthropogenic origin, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 15, 2208-2215
- [479] A. Díaz, F. Ventura, M.T. Galceran: Determination of odorous mixed chloro-bromoanisoles in water by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass detection, *J. Chromatogr. A*, **2005**, *1064*, 97-106
- [480] Bisphenol A – Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen, Umweltbundesamt, Dessau, **2010**
- [481] Y.Q. Huang, C.K.C. Wong, J.S. Zheng, H. Bouwman, R. Barra, B. Wahlström, L. Neretin, M.H. Wong: Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts, *Environ. Int.*, **2012**, *42*, 91-99
- [482] M. Ghisari, E.C. Bonefeld-Jorgensen: Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions, *Toxicol. Lett.*, **2009**, *189*, 67-77
- [483] K. Morohoshi, F. Shiraishi, Y. Oshima, T. Koda, N. Nakajima, J.S. Edmonds, M. Morita: Synthesis and estrogenic activity of bisphenol A mono- and di-β-D-glucopyranosides, plant metabolites of bisphenol A, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2003**, *22*, 10, 2275-2279
- [484] R. Loos, G. Locoro, S. Contini: Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS² analysis, *Water Res.*, **2010**, *44*, 2325-2335

- [485] C. Bicchi, T. Schiliro, C. Pignata, E. Fea, C. Cordero, F. Canale, G. Gilli: Analysis of environmental endocrine disrupting chemicals using the E-screen method and stir bar sorptive extraction in wastewater treatment plant effluents, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *407*, 1847-1851
- [486] R. Céspedes, S. Lacorte, D. Raldúa, A. Ginebreda, D. Barceló, B. Pina: Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain), *Chemosphere*, **2005**, *61*, 1710-1719
- [487] M.Z. Fiume: Cosmetic Ingredient Review: Final report on the safety assessment of *p*-chloro-*m*-cresol, *Int. J. Toxicol.*, **1997**, *16*, 235-268
- [488] U. Bolz, H. Hagenmaier, W. Körner: Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany, *Environ. Pollut.*, **2001**, *115*, 291-301
- [489] G. Favaro, D. de Leo, P. Pastore, F. Magno, A. Ballardini: Quantitative determination of chlorophenols in leather by pressurized liquid extraction and liquid chromatography with diode-array detection, *J. Chromatogr. A*, **2008**, *1177*, 36-42
- [490] A. Penalver, E. Pocarull, F. Borrull, R.M. Marcé: Solid-phase microextraction of the antifouling Irgarol 1051 and the fungicides diclofluanid and 4-chloro-3-methylphenol in water samples, *J. Chromatogr. A*, **1999**, *839*, 253-260
- [491] K. Schmidt-Bäumler, T. Heberer, H.J. Stan: Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part II: Substituted phenols in Berlin surface water, *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, **1999**, *27*, 3, 143-149
- [492] J.L. Pérez Pavón, A.M. Casas Ferreira, M.E. Fernández Laespada, B.M. Cordero: Use of a programmed temperature vaporizer and an *in situ* derivatization reaction to improve sensitivity in headspace-gas chromatography. Application to the analysis of chlorophenols in water, *J. Chromatogr. A*, **2009**, *1216*, 1192-1199
- [493] T. Wu, C. Wang, X. Wang, Q. Ma: Simultaneous determination of 21 preservatives in cosmetics by ultra performance liquid chromatography, *Int. J. Cosmetic Sci.*, **2008**, *30*, 367-372
- [494] C. Mahugo Santana, M.E. Torres Padrón, Z. Sosa Ferrera, J.J. Santana Rodríguez: Development of a solid-phase microextraction method with micellar desorption for the determination of chlorophenols in water samples. Comparison with conventional solid-phase microextraction method, *J. Chromatogr. A*, **2007**, *1140*, 13-20
- [495] A.O. Olaniran, E.O. Igbinsola: Review: Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes, *Chemosphere*, **2011**, *83*, 1297-1306
- [496] J. Gao, L. Liu, X. Liu, H. Zhou, S. Huang, Z. Wang: Levels and spatial distribution of chlorophenols – 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China, *Chemosphere*, **2008**, *71*, 1181-1187
- [497] M.D. Ertürk, M.T. Sacan: First toxicity data of chlorophenols on marine alga *Dunaliella tertiolecta*: Correlation of marine algal toxicity with hydrophobicity and interspecies toxicity relationships, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2012**, *31*, 5, 1113-1120
- [498] M. Jin, Y. Yang: Simultaneous determination of nine trace mono- and di-chlorophenols in water by ion chromatography atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *566*, 193-199
- [499] J.L. Acero, P. Piriou, U. van Gunten: Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: Assessment of taste and odor development, *Water Res.*, **2005**, *39*, 2979-2993
- [500] 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 Seas-concentrations and effects, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2006**, *51*, 186-196

- [501] G.W. Gribble: The natural production of organobromine compounds, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **2000**, *7*, 1, 37-49
- [502] A. Putschew, S. Wischnack, M. Jekel: Bildung organischer Bromverbindungen in Oberflächengewässern, *Wasser & Boden*, **2001**, *53/4*, 21-23,
- [503] E. Agus, N. Voutchkov, D.L. Sedlak: Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: A literature review, *Desalination*, **2009**, *237*, 214-237
- [504] S.D. Richardson, A.D. Thruston, S.W. Krasner, H.S. Weinberg, R.J. Miltner, K.M. Schenck, M.G. Narotsky, A.B. McKague, J.E. Simmons: Integrated disinfection by-products mixtures research: Comprehensive characterization of water concentrates prepared from chlorinated and ozonated/postchlorinated drinking water, *J. Toxicol. Env. Heal. A*, **2008**, *71*, 1165-1186
- [505] J.A. Field, R. Sierra-Alvarez: Microbial transformation of chlorinated benzenes, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **2008**, *7*, 191-210
- [506] M. Muzikar, Z. Kresinova, K. Svobodova, A. Filipova, M. Cvancarova, K. Cajthamlova, T. Cajthaml: Biodegradation of chlorobenzoic acids by ligninolytic fungi, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *196*, 386-394
- [507] H. Wang, C. Wang, W. Wu, Z. Mo, Z. Wang: Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and risk assessment, *Chemosphere*, **2003**, *50*, 557-562
- [508] V.W. Niedan, F. Keppler, B. Ahlsdorf, H.F. Schöler: *De novo* formation of organochlorines in a sewage treatment plant, *Biogeochemistry*, **2003**, *62*, 3, 277-287
- [509] L.J. Audus (Hrsg.): *Herbicides*, Vol. I, Academic Press, London, 2. Auflage, **1976**
- [510] E.F. Elkady, M.A. Fouad: Two liquid chromatographic methods for the simultaneous determination of ibuprofen and methocarbamol or chloroxazone in the presence of their degradation products, *J. Liq. Chromatogr. R. T.*, **2012**, *35*, 882-895
- [511] D. Lucas, R. Ferrara, E. Gonzales, A. Albores, M. Manno, F. Berthou: Cytochrome CYP2E1 phenotyping and genotyping in the evaluation of health risks from exposure to polluted environments, *Toxicol. Lett.*, **2001**, *124*, 71-81
- [512] R. Chou, K. Peterson, M. Helfand: Comparative efficacy and safety of skeletal muscle relaxants for spasticity and musculoskeletal conditions: A systematic review, *J. Pain Symptom Manag.*, **2004**, *28*, 2, 140-175
- [513] A. Petsalo, M. Turpeinen, O. Pelkonen, A. Tolonen: Analysis of nine drugs and their cytochrome P450-specific probe metabolites from urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry utilizing sub 2 µm particle size column, *J. Chromatogr. A*, **2008**, *1215*, 107-115
- [514] <https://scifinder.cas.org> (accessed on July 2nd, 2012)
- [515] A. Andreani, S. Burnelli, M. Granaiola, A. Leoni, A. Locatelli, R. Morigi, M. Rambaldi, L. Varoli, L. Landi, C. Prata, M.V. Berridge, C. Grasso, H.H. Fiebig, G. Kelter, A.M. Burger, M.W. Kunkel: Antitumor activity of bis-indole derivatives, *J. Med. Chem.*, **2008**, *51*, 4563-4570
- [516] H. Zhang, H. Ankati, S.K. Akubathini, E. Biehl: Structure reports: (E)-5-bromo-3-(2,6-dichlorobenzylidene)indolin-2-one, *Acta Cryst.*, **2009**, *E65*, o2217
- [517] F.J. López Chávez, P.R. Chávez, K. Oyama: Brominated precursors of Tyrian purple (C.I. Natural Violet 1) from *Plicopurpura pansa*, *Plicopurpura columellaris* and *Plicopurpura patula*, *Dyes Pigments*, **2009**, *83*, 7-13
- [518] R.A. Smits, I.J.P. de Esch, O.P. Zuiderveld, J. Broeker, K. Sansuk, E. Guaita, G. Coruzzi, M. Adami, E. Haaksma, R. Leurs: Discovery of quinazolines as histamine H₄ receptor inverse agonists using a scaffold hopping approach, *J. Med. Chem.*, **2008**, *51*, 7855-7865

- [519] S. Mignani, D. Damour, A. Doble, R. Labaudiniere, J.L. Malleron, O. Piot, C. Gueremy: New indole derivatives as potent and selective serotonin uptake inhibitors, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1993**, 3, 10, 1913-1918
- [520] H. Salehi, Q. Li, H. Yin, Y. Ding, Q. Guo: Electron ionization mass spectrometric study of 1,4-dihydro-4-substituted 2,6-dimethyl-3,5-bis(alkoxycarbonyl)pyridines, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, 18, 3093-3098
- [521] R.H. Böcker, F.P. Guengerich: Oxidation of 4-aryl- and 4-alkyl-substituted 2,6-dimethyl-3,5-bis(alkoxycarbonyl)-1,4-dihydropyridines by human liver microsomes and immunochemical evidence for the involvement of a form of cytochrome P-450, *J. Med. Chem.*, **1986**, 29, 1596-1603
- [522] H.R. Memarian, A. Mirjafari: Solid state photochemistry of 1,4-dihydropyridines, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, 15, 3423-3425
- [523] D.B. Ramachary, M. Kishor, G.B. Reddy: Development of drug intermediates by using direct organocatalytic multi-component reactions, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4, 1641-1646
- [524] A.C. Cochón, N. González, L.C. San Martín de Viale: Effects of the porphyrinogenic compounds hexachlorobenzene and 3,5-diethoxycarbonyl-1,4-dihydrocollidine on polyamine metabolism, *Toxicology*, **2002**, 176, 209-219
- [525] F. Bardag-Gorce, J. Oliva, J. Li, B.A. French, S.W. French: SAME prevents the introduction of the immunoproteasome and preserves the 26S proteasome in the DDC-induced MDB mouse model, *Exp. Mol. Pathol.*, **2010**, 88, 353-362
- [526] S. Gelover, E.R. Bandala, T. Leal-Ascencio, S. Pérez, E. Martínez: GC-MS determination of volatile organic compounds in drinking water supplies in Mexico, *Environ. Toxicol.*, **2000**, 15, 2, 131-139
- [527] B. Vrana, H. Paschke, A. Paschke, P. Popp, G. Schüürmann: Performance of semipermeable membrane devices for sampling of organic contaminants in groundwater, *J. Environ. Monit.*, **2005**, 7, 500-508
- [528] S.M. Pyle, G.W. Sovocool, L.A. Riddick: Analysis of volatiles and semivolatiles in drinking water by microextraction and thermal desorption, *Talanta*, **2006**, 69, 494-499
- [529] S.C. Soh, M.P. Abdullah: Determination of volatile organic compounds pollution sources in Malaysian drinking water using multivariate analysis, *Environ. Monit. Assess.*, **124**, 39-50
- [530] L. Malleret, J. Dugay, A. Bruchet, M.C. Hennion: Simultaneous determination of "earthy-musty" odorous haloanisoles and their corresponding halophenols in water samples using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with electron capture detection, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 999, 135-144
- [531] L. Maggi, A. Zalacain, V. Mazzoleni, G.L. Alonso, M.R. Salinas: Comparison of stir bar sorptive extraction and solid-phase microextraction to determine halophenols and haloanisoles by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry, *Talanta*, **2008**, 75, 753-759
- [532] A.R. Fontana, J.C. Altamirano: Sensitive determination of 2,4,6-trichloroanisole in water samples by ultrasound assisted emulsification microextraction prior to gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis, *Talanta*, **2010**, 81, 1536-1541
- [533] P.B.M. Pinheiro, J.C.G. Esteves da Silva: Detection of 2,4,6-trichloroanisole in chlorinated water at nanogram per litre levels by SPME-GC-ECD, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 382, 341-346
- [534] B. Wu, Y. Zhang, X. Zhang, S. Cheng: Health risk from exposure of organic pollutants through drinking water consumption in Nanjing, China, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **2010**, 84, 46-50
- [535] M.Breu in NOVO, Heft 100: 5-8, **2009**
- [536] S.D. Richardson, M.J. Plewa, E.D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini: Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, *Mutat. Res.*, **2007**, 636, 178-242

- [537] S.K. Goufopoulos, A.D. Nikolaou: Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece, *Desalination*, **2005**, 176, 13-24
- [538] S.K. Goufopoulos, A.D. Nikolaou: Disinfection by-products and volatile organic compounds in the water supply system in Athens, Greece, *J. Environ. Sci. Health*, **2001**, A36, 4, 483-499
- [539] S.D. Richardson: New disinfection by-product issues: Emerging DBPs and alternative routes of exposure, *Global NEST J.*, **2005**, 7, 1, 43-60
- [540] A. Hebert, D. Forestier, D. Lenés, D. Benanou, S. Jacob, C. Arfi, L. Lambomez, Y. Levi: Innovative method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on the basis of their potential impact on public health, *Water Res.*, **2010**, 44, 3147-3165
- [541] C. Legay, M.J. Rodriguez, J.B. Serodes, P. Levallois: Estimation of chlorination by-products presence in drinking water in epidemiological studies on adverse reproductive outcomes: A review, *Sci. Total Environ.*, **2010**, 408, 456-472
- [542] S.E. Hrudey: Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me, *Water Res.*, **2009**, 43, 2057-2092
- [543] D.B. Jones, A. Saglam, A. Triger, H. Song, T. Karanfil: I-THM formation and speciation: Preformed monochloramine versus prechlorination followed by ammonia addition, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45, 10429-10437
- [544] R.J. Miltner, T.F. Speth, S.D. Richardson, S.W. Krasner, H.S. Weinberg, J.E. Simmons: Integrated disinfection by-products mixtures research: Disinfection of drinking water by chlorination and ozonation/postchlorination treatment scenarios, *J. Toxicol. Env. Heal. A*, **2008**, 71, 1133-1148
- [545] D.B. Jones, A. Saglam, A. Triger, H. Song, T. Karanfil: The impact of bromide/iodide concentration and ratio on iodinated trihalomethane formation and speciation, *Water Res.*, **2012**, 46, 11-20
- [546] G. Hua, D.A. Reckhow, J. Kim: Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection by-products during chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 3050-3056
- [547] S. Allard, J.W.A. Charrois, C.A. Joll, A. Heitz: Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1238, 15-21
- [548] T.F. Speth, R.J. Miltner, S.D. Richardson, J.E. Simmons: Integrated disinfection by-products mixtures research: Concentration by reverse osmosis membrane techniques of disinfection by-products from water disinfected by chlorination and ozonation/postchlorination, *J. Toxicol. Env. Heal. A*, **2008**, 71, 1149-1164
- [549] B. Cancho, F. Ventura, M. Galceran, A. Diaz, S. Ricart: Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes, *Water Res.*, **2000**, 34, 13, 3380-3390
- [550] S.D. Richardson, A.D. Thruston, T.V. Caughran, P.H. Chen, T.W. Collette, T.L. Floyd: Identification of new drinking water disinfection by-products formed in the presence of bromide, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 3378-3383
- [551] S.D. Richardson, A.D. Thruston, T.V. Caughran, P.H. Chen, T.W. Collette, K.M. Schenck, B.W. Lykins, C. Rav-Acha, V. Glezer: Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine, *Water Air Soil Poll.*, **2000**, 123, 95-102
- [552] D. Baytak, A. Sofuoglu, F. Inal, S.C. Sofuoglu: Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in Izmir and associated human health risks, *Sci Total Environ.*, **2008**, 407, 286-296
- [553] W. Wang, B. Ye, L. Yang, Y. Li, Y. Wang: Risk assessment on disinfection by-products of drinking water of different water sources and disinfection processes, *Environ. Int.*, **2007**, 33, 219-225

- [554] T.E. Arbuckle, S.E. Hrudey, S.W. Krasner, J.R. Nuckols, S.D. Richardson, P. Singer, P. Mendola, L. Dodds, C. Weisel, D.L. Ashley, K.L. Froese, R.A. Pegram, I.R. Schultz, J. Reif, A.M. Bachand, F.M. Benoit, M. Lynberg, C. Poole, K. Waller: Assessing exposure in epidemiologic studies to disinfection by-products in drinking water: Report from an international workshop, *Environ. Health Persp.*, **2002**, *110*, Supp. 1, 53-60
- [555] M. Martino, G.P. Mills, J. Woeltjen, P.S. Liss: A new source of volatile organoiodine compounds in surface seawater, *Geophys. Res. Lett.*, **2009**, *36*, L01609, 1-5
- [556] V. Uyak: Multi-pathway risk assessment of trihalomethanes exposure in Istanbul drinking water supplies, *Environ. Int.*, **2006**, *32*, 12-21
- [557] P.H. Howard, D.C.G. Muir: Identifying new persistent and bioaccumulative organics among chemicals in commerce, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, 2277-2285
- [558] C.-H. Mo, Q.-Y. Cai, Y.-H. Li, Q.-Y. Zeng: Occurrence of priority organic pollutants in the fertilizers, China, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *152*, 1208-1213
- [559] C. Lacey, S. Basha, A. Morrissey, J.M. Tobin: Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater process streams in Dublin, Ireland, *Environ. Monit. Assess.*, **2012**, *184*, 1049-1062
- [560] M. Ragugnetti, M.L. Adams, A.T.B. Guimaraes, G. Sponchiado, E.C. de Vasconcelos, C.M.R. de Oliveira: Ibuprofen genotoxicity in aquatic environment: An experimental model using *Oreochromis niloticus*, *Water Air Soil Poll.*, **2011**, *218*, 361-364
- [561] E.R. Cooper, T.C. Siewicki, K. Phillips: Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment, *Sci. Total Environ.*, **2008**, *398*, 26-33
- [562] O.A.H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester: Ecotoxicity of pharmaceuticals, *Comp. Anal. Chem.*, **2007**, *50*, 387-424
- [563] M.E. DeLorenzo, J.M. Keller, C.D. Arthur, M.C. Finnegan, H.E. Harper, V.L. Winder, D.L. Zdankiewicz: Toxicity of the antimicrobial compound triclosan and formation of the metabolite methyl-triclosan in estuarine systems, *Environ. Toxicol.*, **2008**, *23*, 2, 224-232
- [564] H. Sanderson, M. Thomsen: Comparative analysis of pharmaceuticals versus industrial chemicals acute aquatic toxicity classification according to the United Nations classification system for chemicals. Assessment of the (Q)SAR predictability of pharmaceuticals acute aquatic toxicity and their predominant acute mode-of-action, *Toxicol. Lett.*, **2009**, *187*, 84-93
- [565] M. Letzel, G. Metzner, T. Letzel: Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input, *Environ. Int.*, **2009**, *35*, 363-368
- [566] V.L.K. Jennings, M.H. Rayner-Brandes, D.J. Bird: Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*Vibrio fischeri*): A comparison of three commercial systems, *Water Res.*, **2001**, *35*, 14, 3448-3456
- [567] European Commission: Updated European Risk Assessment Report on 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A), Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, **2008**
- [568] K.O. Kusk, T. Krüger, M. Long, C. Taxvig, A.E. Lykkesfeldt, H. Frederiksen, A.M. Andersson, H.R. Andersen, K.M.S. Hansen, C. Nellemann, E.C. Bonefeld-Jorgensen: Endocrine potency of wastewater: Contents of endocrine disrupting chemicals and effects measured by *in vivo* and *in vitro* assays, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2011**, *30*, 2, 413-426
- [569] P.C. von der Ohe, V. Dulio, J. Slobodnik, E. de Deckere, R. Kühne, R.U. Ebert, A. Ginebreda, W. de Cooman, G. Schüürmann, W. Brack: A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive, *Sci. Total Environ.*, **2011**, *409*, 2064-2072
- [570] D.F. Juang, C.S. Yuan, S.C. Hsueh, L.J. Chiou: Distribution of volatile organic compounds around a polluted river, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **2009**, *6*, 1, 91-104

- [571] M.T.D. Cronin, T.W. Schultz: Validation of *Vibrio fischeri* acute toxicity data: mechanism of action-based QSARs for non-polar narcotics and polar narcotic phenols, *Sci. Total Environ.*, **1997**, *204*, 75-88
- [572] F. Pomati, S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rosetti, D. Calamari: Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, 2442-2447
- [573] T. Ternes: Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf: Ergebnisse eines gemeinsamen Arbeitskreises der Wasserchemischen Gesellschaft und der DWA, *Vom Wasser*, **2008**, *106*, 27-30

10. Anhang

- I)** Konzentrationen der einzelnen Analyten an den Probenahmestationen.

- II)** Gegenüberstellung von den Toxizitätsergebnissen der Fraktionen einiger beispielhaft ausgewählter Proben mit exemplarischen besonders hoch konzentrierten Kontaminanten.

- III)** Detaillierte Informationen über die Probenahmeorte der in dieser Arbeit untersuchten Wasserproben aus dem Trinkwasserkreislauf von Karachi.

PPCP in den Proben aus dem Stadtgebiet

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
Mefenaminsäure	39000	7800	730	2700	1400	10500	21400	3600	12600
Ibuprofen	9500	4100	300	22000	5900	5600	4100	8000	3100
Diclofenac	4400	2650	130	8600	1400	1200	670	2000	1000
Naproxen	3200	2300	150	1400	700	2450	2500	1600	1150
Fluorbiprofen	670	380	40	530	210	260	280	170	130
Ketoprofen	100	210	n.d.	120	n.d.	n.d.	40	n.d.	40
Carbamazepim	160	70	n.d.	50	n.d.	320	n.d.	n.d.	n.d.
Propyphenazon	20	70	8	80	60	10	6	40	4
Triclosan	1000	1100	n.d.	n.d.	30	330	110	100	130
Phenacetin	350	n.d.	n.d.	380	n.d.	180	n.d.	7	n.d.
Phenalgen	300	n.d.	n.d.	200	n.d.	160	60	n.d.	30
Propylparaben	400	20	5	150	140	210	80	100	40
Benzylparaben	n.d.	n.d.	n.d.	500	n.d.	40	n.d.	40	n.d.
Lidocain	130	180	5	1900	150	240	50	100	40
Crotamiton	40	20	5	160	n.d.	n.d.	40	10	20
Ketamin	n.d.	n.d.	n.d.	10	60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Methaqualon	n.d.	3	n.d.	450	900	2	n.d.	190	n.d.
Phenobarbitol	n.d.	n.d.	n.d.	20	n.d.	90	n.d.	50	n.d.
Glutethimid	n.d.	n.d.	n.d.	65	60	n.d.	12	60	7
Diazepam	n.d.	n.d.	n.d.	50	n.d.	8	20	n.d.	15
Koffein	13000	14500	140	5500	2500	31400	10000	6000	5000
Nikotin	8600	19000	90	4200	1100	7300	5600	4400	3700

PPCP in den Trinkwasserproben

Substanz	Probenahmestation / gefundene Konzentration [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
Ibuprofen	-	<LOQ	1	-	1	-	1	240	9	-
Fluorbiprofen	-	1	-	-	-	-	-	75	-	-
Propyphenazon	-	4	-	-	-	-	-	-	<LOQ	1
Crotamiton	-	1	-	-	-	-	-	60	2	-
Carbamazepim	-	70	-	-	5	-	-	-	-	-
Lidocain	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenobarbitol	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Koffein	5	7	13	5	30	2	4	-	90	13
Nikotin	-	-	13	9	70	7	-	-	290	16
Propylparaben	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-

PPCP in den Proben außerhalb des Stadtgebiets

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
Ibuprofen	n.d.	n.d.	6	1	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2	n.d.
Fluorbiprofen	1	2	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mefenaminsäure	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Naproxen	2	2	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propyphenazon	n.d.	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Carbamazepim	n.d.	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Koffein	n.d.	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5	8	n.d.	6	7
Nikotin	n.d.	8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25	50	n.d.	n.d.	n.d.
Crotamiton	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	1
Bayrepelsäure	20	85	65	10	n.d.	4	7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Propylparaben	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.

Pestizide in den Proben aus dem Stadtgebiet

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
MCPA	410	60	12	110	n.d.	n.d.	20	n.d.	20
2,4-D	n.d.	n.d.	14	n.d.	n.d.	n.d.	1	40	7
2,4,5-T	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazin	n.d.	n.d.	n.d.	65	n.d.	n.d.	n.d.	15	n.d.
Terbutylazin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4	n.d.	n.d.
Terbutryn	n.d.	4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ametryn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4
Chlorpyrifos	n.d.	50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3	10
SWEP	370	150	n.d.	5	11	9	n.d.	n.d.	n.d.
Propoxur	n.d.	25	n.d.	15	n.d.	n.d.	10	n.d.	3
Carbofuran	n.d.	n.d.	n.d.	55	55	n.d.	5	45	3
Bendiocarb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10	n.d.	n.d.	n.d.
Permethrinsäure	120	180	40	250	180	65	130	180	120
Bifentrinsäure	4	13	3	n.d.	30	n.d.	n.d.	13	n.d.
Piperonyl-Butoxid	240	280	<LOQ	n.d.	n.d.	30	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan-Lacton	50	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3,4-Dichlorphenylisocyanat	100	100	6	n.d.	15	180	25	2	50
4-Chlorphenylisocyanat	760	500	n.d.	n.d.	90	570	190	270	200
Summe 4,4' DDX	n.d.	n.d.	n.d.	< 1	n.d.	n.d.	n.d.	< 1	n.d.
Summe HCHs	1	n.d.	n.d.	6	25	n.d.	n.d.	2	n.d.

Pestizide in den Trinkwasserproben

Substanz	Probenahmestation / gefundene Konzentration [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
3,4-Dichlorphenylisocyanat	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	4	n.d.
Endosulfan-Lacton	3	2	8	10	10	n.d.	2	n.d.	16	50
Permethrinsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	4
Bifentrinsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1
Atrazin	< 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 1	n.d.	6	10
SWEP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2
2,4-D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2
MCPA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1

Pestizide in den Proben außerhalb des Stadtgebiets

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
SWEP	n.d.	2	< 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.	7
Endosulfan-Lacton	7	7	4	4	5	6	80	3	15	120	n.d.	5	n.d.
Permethrinsäure	1	3	1	1	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	7	n.d.	8	11
Bifentrinsäure	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazin	1	<LOQ	< 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2	2
Ametryn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	1
MCPA	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Industriechemikalien in den Proben aus dem Stadtgebiet

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]								
	1	15	16	20	21	23	24	28	41
Summe Organophosphate	10000	2500	75	2500	6500	150	150	3200	300
1,3-Dibrompropan	740	1000	1300	3100	5800	4400	9000	1600	1800
1-Brom-3-iodpropan	40	85	64	80	170	130	280	50	55
1,3-Diiodpropan	20	30	30	14	33	30	40	8	12
Surfynol	120	15	35	280	15	30	30	30	90
Summe Chlorbenzole	120	100	50	30	180	80	62	30	20
Brombenzol	660	520	1600	540	1000	350	770	300	280
1-Aminoanthrachinon	190	n.d.	n.d.	2400	1600	n.d.	1100	1300	1400
Summe Chloraniline	720	100	15	480	500	2000	150	230	80
Summe Bromchloraniline	36	n.d.	n.d.	36	45	n.d.	n.d.	12	n.d.
Summe Bromaniline	21	n.d.	n.d.	22	15	40	1	7	n.d.
Summe Chloranisole	25	n.d.	n.d.	100	14	n.d.	14	10	40
3-Brom-4-chloranisol	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	n.d.
Summe Bromanisole	n.d.	n.d.	n.d.	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,4-Dibrombenzol	n.d.	2	6	2	3	n.d.	1	2	2
Hexachlorbutadien	n.d.	n.d.	n.d.	4	6	1	4	3	5
Bisphenol A	270	900	n.d.	16000	6000	150	140	3000	120
4-Chlor-3-methylphenol	1300	n.d.	n.d.	2000	11000	n.d.	n.d.	1800	n.d.
4-Chlor-3,5-dimethylphenol	760	2000	3	n.d.	150	620	10	230	7
Summe Chlorphenole	160	20	2	300	160	10	50	120	200
Summe Bromphenole	40	20	5	26	33	6	12	11	10
Summe Chlorbenzoesäuren	120	100	12	100	n.d.	n.d.	200	n.d.	n.d.
Summe Chlorphenylethansäuren	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	190	n.d.	105
5-Chlorbenzoxazolone	n.d.	n.d.	n.d.	200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6-Brom-5-chlorbenzoxazolone	n.d.	n.d.	n.d.	300	200	n.d.	n.d.	350	n.d.
5,6-Dibrombenzoxazolone	20	n.d.	n.d.	160	20	n.d.	n.d.	85	n.d.
5-Bromindolin-2-on	n.d.	n.d.	n.d.	90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6-Bromindolin-2-on	n.d.	n.d.	n.d.	15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6-Chlorquinazolin-2,4-dion	n.d.	n.d.	n.d.	50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
N-Methylquinazolin-2,4-dion	n.d.	n.d.	n.d.	45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diethyl-2,4,6-trimethylpyridin-3,5-dicarboxylat	n.d.	n.d.	n.d.	30	30	n.d.	n.d.	20	n.d.
Diethyl-2,6-dimethylpyridin-3,5-dicarboxylat	n.d.	n.d.	n.d.	30	n.d.	n.d.	n.d.	6	n.d.

Industriechemikalien in den Trinkwasserproben

Substanz	Probenahmestation / gefundene Konzentration [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
Brombenzol	2000	4100	3500	4500	100	850	260	170	150	200
1,3-Dibrompropan	450	2500	3300	2600	180	360	150	900	500	600
1-Brom-3-iodpropan	20	100	85	100	10	15	8	40	15	18
1,3-Diodpropan	6	30	30	50	3	6	4	7	3	4
Summe Organophosphate	9	140	n.d.	3	9	38	5	n.d.	100	16
1,4-Dibrombenzol	n.d.	3	3	5	1	10	3	3	1	n.d.
Summe Chlorbenzole	6	8	10	7	1	3	1	5	n.d.	2
Summe Haloaniline	3	2	5	10	12	n.d.	7	<LOQ	10	n.d.
Summe Haloanisole	2	1	2	9	7	1	1	3	1	8
Summe Chlorbenzoesäuren	10	480	10	10	3	1	n.d.	n.d.	4	13
Bisphenol A	n.d.	3	n.d.	n.d.	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
Surfynol	n.d.	n.d.	n.d.	5	n.d.	16	4	n.d.	15	15
Summe Chlorphenylethansäuren	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14	n.d.
Summe Chlorphenole	2	3	2	5	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Summe Bromphenole	5	1	n.d.	8	20	n.d.	n.d.	n.d.	2	8
Hexachlorbutadien	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 1	< 1	4	3	5

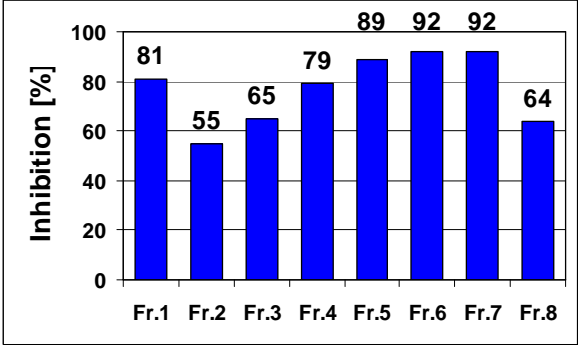
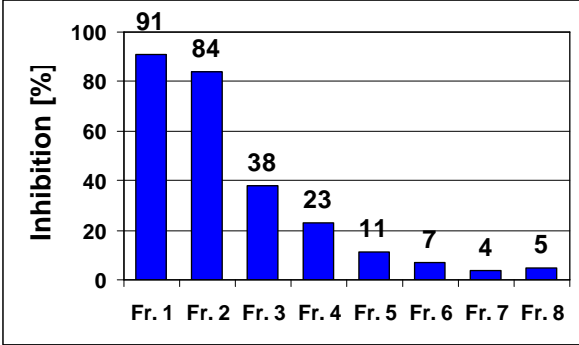
Industriechemikalien in den Proben außerhalb des Stadtgebiets

Substanz	Probenahmestation / Konzentration in [ng/L]												
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	30	32	34	35
Brombenzol	850	1000	1000	400	1500	1800	1400	3200	3700	350	250	800	n.d.
1,3-Dibrompropan	150	350	1000	150	500	700	1100	2400	1900	3500	1700	2300	270
1-Brom-3-iodpropan	3	12	30	12	14	20	50	80	100	100	60	60	8
1,3-Diiiodpropan	5	3	6	6	4	6	20	40	50	10	8	10	5
Summe Chlorbenzole	550	n.d.	90	70	130	160	40	50	7	2	5	1	6
1,4-Dibrombenzol	2	2	2	2	1	2	2	1	5	2	2	3	n.d.
Summe Haloaniline	n.d.	1	1	n.d.	n.d.	1	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Summe Haloanisole	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	1	5	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hexachlorbutadien	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5	5	6	n.d.
Summe Organophosphate	10	12	3	5	30	15	20	17	3	110	n.d.	10	20
Summe Chlorbenzoesäuren	2	50	10	8	2	210	10	17	n.d.	9	n.d.	11	14
Surfynol	10	3	7	4	30	4	25	15	2	550	n.d.	10	6
Summe Chlorphenole	2	n.d.	30	n.d.	1	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3	3
2,4,6-Tribromphenol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6	5	2	2	n.d.	<1	n.d.
Bisphenol A	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3	n.d.	n.d.	n.d.
3,4,5-Trichlorphenylethansäure	n.d.	n.d.	n.d.	3	n.d.	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

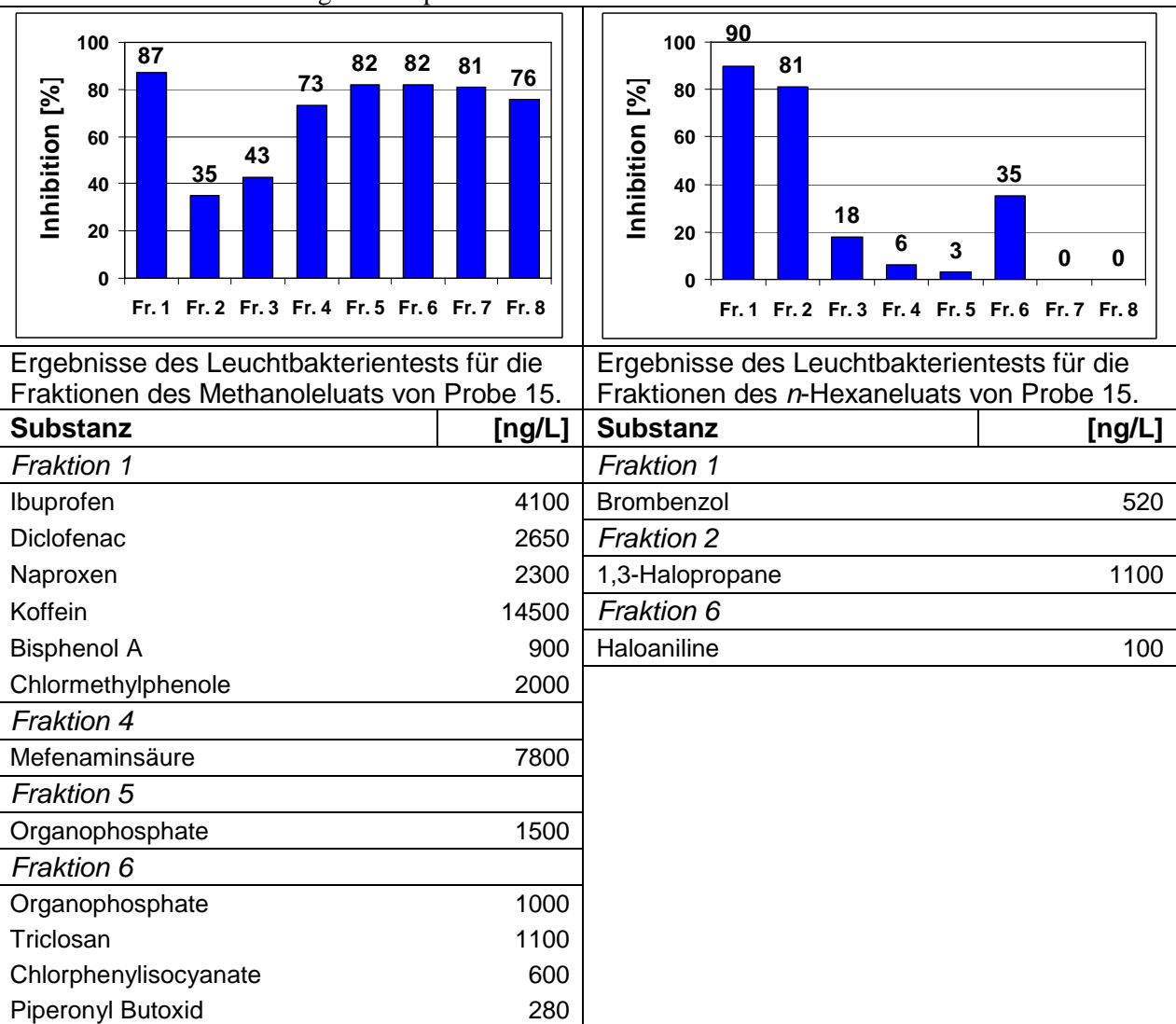
Desinfektionsnebenprodukte in den Trinkwasserproben

Substanz	Probenahmestation / gefundene Konzentration [ng/L]									
	2	3	13	14	17	18	19	22	40	44
Bromoform	40	n.d.	130	1600	500	40	70	170	n.d.	n.d.
Bromchloriodmethan	n.d.	n.d.	130	1000	60	15	30	n.d.	n.d.	n.d.
Chlordiidmethan	8	n.d.	n.d.	500	20	<LOQ	15	n.d.	n.d.	n.d.
Dibromiodmethan	4	n.d.	30	600	40	4	10	n.d.	n.d.	n.d.
Iodoform	n.d.	1	n.d.	16	60	n.d.	5	n.d.	n.d.	n.d.
Bromdiidmethan	n.d.	n.d.	3	60	10	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.
Bromdichlormethan	3	n.d.	50	15	15	2	8	n.d.	n.d.	n.d.
Dibromchlormethan	n.d.	n.d.	8	10	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibromchloracetonitril	n.d.	n.d.	2	n.d.	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dichlornitromethan	30	4	60	8	11	4	14	n.d.	n.d.	n.d.
Hexachlorcyclopentadien	n.d.	n.d.	15	1	5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Gegenüberstellung der Toxizitätsergebnisse der Einzelfraktionen des Methanol- und des *n*-Hexan-eluats von Probe 24 mit einigen exemplarischen besonders hoch konzentrierten Kontaminanten.

			
Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fraktionen des Methanoleluats von Probe 24.		Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fraktionen des <i>n</i> -Hexaneluats von Probe 24.	
Substanz	[ng/L]	Substanz	[ng/L]
<i>Fraktion 1</i>		<i>Fraktion 1</i>	
Ibuprofen	4100	Brombenzol	770
Koffein	10000	<i>Fraktion 2</i>	
Diclofenac	670	1,3-Halopropane	9300
Naproxen	2500		
<i>Fraktion 3</i>			
Nikotin	5600		
<i>Fraktion 4</i>			
Mefenaminsäure	21400		
<i>Fraktion 5</i>			
1-Aminoanthrachinon	1100		
Organophosphate	50		
<i>Fraktion 6</i>			
Organophosphate	100		
Chlorphenylisocyanate	210		

Gegenüberstellung der Toxizitätsergebnisse der Einzelfraktionen des Methanol- und des *n*-Hexan-eluats von Probe 15 mit einigen exemplarischen besonders hoch konzentrierten Kontaminanten.



Gegenüberstellung der Toxizitätsergebnisse der Einzelfractionen der Methanoleluate von Probe 1 und 20 mit einigen exemplarischen besonders hoch konzentrierten Kontaminanten.

Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fraktionen des Methanoleluats von Probe 1.		Ergebnisse des Leuchtbakterientests für die Fraktionen des Methanoleluats von Probe 20.	
Substanz	[ng/L]	Substanz	[ng/L]
<i>Fraktion 1</i>		<i>Fraktion 1</i>	
Ibuprofen	9500	Ibuprofen	22000
Diclofenac	4400	Diclofenac	8600
Naproxen	3200	Naproxen	1400
Koffein	13000	Koffein	5500
Chlormethylphenole	2500	Chlormethylphenole	2000
<i>Fraktion 3</i>		Bisphenol A	
Nikotin	8600	<i>Fraktion 3</i>	
<i>Fraktion 4</i>		Nikotin	
Mefenaminsäure	39000	<i>Fraktion 4</i>	
<i>Fraktion 5</i>		Mefenaminsäure	
Organophosphate	3000	<i>Fraktion 5</i>	
1-Aminoanthrachinon	200	Organophosphate	800
<i>Fraktion 6</i>		Lidocain	1900
Organophosphate	7000	1-Aminoanthrachinon	2400
Triclosan	1000	<i>Fraktion 6</i>	
Chlorphenylisocyanate	800	Organophosphate	1700

Detaillierte Angaben zu den Probenahmestellen

Nr.	Art	Datum	Position	Beschreibung	Vol. [L]	pH
1	Oberflächenwasser	29.11.2006	24° 51' 03.38'' N 67° 05' 39.33'' E	Malir River, einer der beiden großen Flüsse in Karachi. In diesen werden alle Abwässer der Stadtteile eingeleitet, die er durchfließt. Probenahme von einer Brücke im Stadtteil Landhi weit flussabwärts. Das Wasser hat eine schwarze Farbe und einen starken (schwefligen) Fäulnisgeruch.	2,5	7,9
2	Trinkwasser	29.11.2006	24° 50' 52.58'' N 67° 07' 05.31'' E	Probenahme am Wasserhahn des Sanitärbereichs (Leitungsversorgung) einer Textilfabrik im Korangi Industrial and Trading estate (KITE).	10	8,5
3	Trinkwasser	29.11.2006	24° 51' 11.57'' N 67° 11' 33.15'' E	Privater Wasserhändler in Landhi, welcher das Wasser aus dem Untergrund hochpumpt. Quelle ist entweder das Grundwasser, ein unterirdischer Flusslauf oder eine illegal angezapfte städtische Leitung. Probenahme direkt aus der Versorgungsleitung, mit der die Tankwagen befüllt werden.	10	8,6
4	Oberflächenwasser	30.11.2006	25° 26' 37.80'' N 68° 18' 44.39'' E	Probenahme aus dem Indus vom Staudamm (Kotri Barrage), kurz bevor das Induswasser in das Kalri Baghar-Kinjhar Lake System geleitet wird.	5	8,7
5	Oberflächenwasser	30.11.2006	25° 26' 35.74'' N 68° 18' 39.08'' E	Probenahme aus dem Kalri Baghar Kanal, der den Kinjhar Lake speist, direkt hinter der Schleuse, durch die das Indus-Wasser in den Kanal geleitet wird.	5	8,8
6	Oberflächenwasser	30.11.2006	26° 02' 20.36'' N 68° 08' 09.63'' E	Probenahme aus dem Kalri Baghar Kanal, der den Kinjhar Lake speist, direkt am Übergang zwischen Kanal und See	5	8,4
7	Oberflächenwasser	30.11.2006	24° 59' 41.79'' N 68° 06' 30.96'' E	Probenahme aus dem Kinjhar Lake im Nordosten, der Wasserkörper an diesem Punkt des Sees weist auf der Satellitenaufnahme eine andere Farbe auf. (Hinweis auf eine evtl. strömungsbedingte Senke)	5	8,9
8	Oberflächenwasser	30.11.2006	24° 55' 07.77'' N 68° 04' 25.59'' E	Probenahme aus dem Kinjhar Lake im Südosten, direkt neben	5	8,9

				einer Pumping Station.		
9	Oberflächenwasser	30.11.2006	24° 50' 24.23'' N 67° 59' 21.60'' E	Probenahme aus dem Cheliabunb Kanal, der den Haleji Lake aus dem Kinjhar Lake speist.	5	8,8
10	Oberflächenwasser	03.12.2006	24° 47' 29.53'' N 67° 45' 10.58'' E	Probenahme aus dem Haleji Lake am Westufer gegenüber dem Punkt an dem der Cheliabunb Kanal einleitet. Der Haleji Lake ist ein Naturschutzgebiet und das Reservoir am Ende des Kalri Baghar-Kinjhar-Systems.	5	8,1
11	Oberflächenwasser	02.12.2006	25° 14' 36.28'' N 67° 06' 47.59'' E	Probenahme aus dem Hub-Stausee, einem Trinkwasserreservoir zur Versorgung der nordwestlichen Stadtteile Karachis.	5	8,5
12	Oberflächenwasser	02.12.2006	25° 11' 50.39'' N 67° 03' 00.64'' E	Probenahme von einer Brücke aus dem Hub-Kanal. Der offene Hub-Kanal transportiert das Wasser aus dem Hub-Stausee nach Karachi.	5	8,5
13	Trinkwasser	02.12.2006	24° 58' 29.78'' N 66° 59' 13.79'' E	Einfacher Awami-Tank der ersten Generation (ca. 1998) in einem ärmeren Teil des Katchi abadi Orangi. Rechteckige Betonkonstruktion, wartungsbedürftig, teilweise fehlende Abdeckung und zahlreiche Leckagen.	10	8,6
14	Trinkwasser	02.12.2006	24° 58' 19.65'' N 66° 59' 00.40'' E	Awami Tank der zweiten Generation, große Stahlkonstruktion, Größe und Form entsprechen einem Öltank. Das Wasser wird über Rohrleitungen in die Häuser eines besseren Teils des Katchi abadi Orangi geleitet. Das Wasser hat einen sehr starken Chlorgeruch.	10	8,3
15	Abwasser	04.12.2006	24° 47' 56.02'' N 67° 02' 00.12'' E	Probenahme am Ende eines Abwasserrohres, welches direkt über den Clifton Beach in das Arabische Meer einleitet. Das Abwasser kommt aus dem Innenstadtbereich, zu dem das Wohnviertel Clifton mit dem höchsten Durchschnittseinkommen Karachis gehört.	2,5	7,5
16	Oberflächenwasser	09.12.2006	24° 50' 29.10'' N 66° 59' 21.02'' E	Probenahme an der Verbindung der Hafenlagune mit dem Arabischen Meer (Bucht im Hafengebiet). Die Hafenlagune besteht aus einem großen	5	7,8

				Mangroven-Sumpf, in diese werden Abwässer der Innenstadt (Privat und Gewerbe) eingeleitet.		
17	Trinkwasser	11.12.2006	24° 56' 37.62'' N 67° 07' 24.24'' E	Probenahme aus dem unterirdischen Betonreservoir der Pumping Station, welche den ICCBS (Int'l Center f. Chem. and Biol. Studies), einen Teil der Universität von Karachi mit Trinkwasser versorgt. Das Wasser hat einen leichten Chlorgeruch.	10	8,3
18	Trinkwasser	09.12.2006	24° 56' 42.29'' N 67° 07' 24.48'' E	Trinkwasserspender im HEJ-Laborgebäude, im zweiten Stock, dem ein Filterkartuschensystem vorgeschaltet ist. Versorgung durch 17.	10	8,5
19	Trinkwasser	10.12.2006	24° 56' 42.29'' N 67° 07' 24.48'' E	Wasserhahn im Männer-WC des HEJ-Laborgebäude im zweiten Stock. Versorgung durch 17.	10	8,6
20	Abwasser	02.05.2007	24° 48' 51.96'' N 67° 07' 10.17'' E	Der Korangi drain ist ein offener Abwasserkanal, der alle Abwässer der Wohn- und Industriegebiete der Stadtteile Landhi und Korangi aufnimmt. Die Probenahme erfolgte kurz vor dem Ende Kanals, bevor dieser die Abwässer in die Gizri Bucht einleitet. Das Wasser hat eine schwarze Farbe und einen starken (schwefligen) Fäulnisgeruch.	2,5	7,8
21	Abwasser	02.05.2007	24° 50' 04.07'' N 67° 07' 11.66'' E	Die Probenahme erfolgte aus dem Verlauf des Korangi drain (s. St. 20) im Stadtteil Korangi in der Nähe von Station 2. Das Wasser hat eine schwarze Farbe und einen starken (schwefligen) Fäulnisgeruch.	2,5	8,5
22	Trinkwasser	02.05.2007	24° 50' 51.59'' N 67° 11' 26.39'' E	Die Probenahme erfolgte an einem Wasserhahn in einem Privathaushalt im Stadtteil Landhi. Das Wasser stammt nach Auskunft der Bewohner aus dem Haleji Lake. Die elektr. Pumpe im Keller lässt jedoch vermuten, dass hier eine städtische Leitung oder das Grundwasser die Quelle ist. Diese illegale Förderung ist verbreitete Praxis in Karachi.	10	8,4
23	Abwasser	02.05.2007	24° 50' 54.27'' N 67° 11' 24.25'' E	Die Probenahme erfolgte am Beginn des Korangi drain (s.	2,5	7,1

				St. 20) im Stadtteil Landhi. Das Wasser hat eine schwarze Farbe und einen starken (schwefligen) Fäulnisgeruch. In der Wohngegend werden Nutztiere gehalten.		
24	Oberflächenwasser	02.05.2007	24° 53' 18.42'' N 67° 01' 34.80'' E	Die Probenahme erfolgte von einer Fussgängerbrücke aus dem Lyari River. Der Lyari River ist der zweite große Fluss im Stadtgebiet, in den ebenfalls alle Abwässer der angrenzenden Stadtgebiete eingeleitet werden. Am Ort der Probenahme leitet der Orangi main nala alle Abwässer des Stadtteils Orangi ein. Das Wasser hat eine schwarze Farbe und einen starken (schwefligen) Fäulnisgeruch. Das Flussbett ist übersät von festen Abfällen aller Art.	2,5	8,4
28	Oberflächenwasser	04.05.2007	24° 48' 23.49'' N 67° 06' 10.02'' E	Probenahme am Übergang vom Korangi Nala (gespeist vom Korangi drain s. St. 20, 21,23) in die Gizri Bucht. In die Gizri Bucht mündet auch der Malir River (St. 1). Das Wasser hat eine schwarze Farbe und einen starken (schwefligen) Fäulnisgeruch.	2,5	7,5
30	Oberflächenwasser	06.05.2007	24° 47' 41.26'' N 67° 47' 54.82'' E	Probenahme aus dem Haleji Lake am Ostufer neben dem Punkt an dem der Cheliabunb Kanal einleitet. Der Haleji Lake ist ein Naturschutzgebiet und das Reservoir am Ende des Kalri Baghar-Kinjhar-Systems.	5	9,1
32	Oberflächenwasser	07.05.2007	25° 26' 37.80'' N 68° 18' 44.39'' E	Probenahme erfolgte am selben Ort wie 4. Der Wasserstand des Indus war höher als im Winter 2006 und das Wasser schwebstoffhaltiger.	5	8,7
34	Oberflächenwasser	07.05.2007	25° 22' 08.37'' N 68° 18' 53.52'' E	Probenahme am Ufer des Indus, flussabwärts vom Staudamm (Kotri Barrage, St. 4, 32) auf Höhe der Stadt Kotri. An dieser Stelle wird das Flusswasser in Becken gepumpt (aeration) und ohne weitere Behandlung in das Trinkwassersystem von Kotri eingespeist.	5	8,4
35	Oberflächenwasser	07.05.2007	25° 22' 11.50'' N 68° 18' 56.66'' E	Probenahme aus dem Indus erfolgte auf gleicher Höhe wie Station 34 in der Mitte des Flusses.	5	8,5

40	Trinkwasser	09.05.2007	24° 55' 47.05'' N 67° 07' 10.12'' E	Probenahme bei einem privaten Wasserverkäufer im Slum gegenüber der Universität. Das Wasser aus unbekannter Quelle wird in einem offenen und offensichtlich verschmutzten Betontank gelagert.	10	8,9
41	Oberflächenwasser	09.05.2007	24° 54' 21.23'' N 67° 03' 52.61'' E	Probenahme aus dem Lyari River flussaufwärts von Station 24. Das Wasser hat eine schwarze Farbe und einen starken (schwefligen) Fäulnisgeruch.	2,5	7,6
44	Trinkwasser	09.05.2007	24° 48' 50.39'' N 66° 59' 40.88'' E	Die Probenahme erfolgte aus dem Wasserhahn des Männer-WC im Erdgeschoss des Inst. of Oceanography. Die Probe repräsentiert das Trinkwasser des wohlhabenden Stadtteils Clifton.	10	8,5

Erklärung:

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

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Markus Scheurell

Eidesstattliche Versicherung:

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt und die verwendeten wörtlichen oder inhaltlichen Quellen als solche kenntlich gemacht habe.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Markus Scheurell

Danksagung:

In all den Jahren die letztendlich zu dieser Arbeit geführt haben, kommen viele Namen zusammen denen Dank an dieser Stelle geschuldet sei. Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. H. Hühnerfuß für die Überlassung dieser interessanten und sinnvollen Thematik bedanken. Dazu gehören die Freiheit bei der Durchführung der Arbeit, aber auch die einmaligen Erfahrungen auf unseren gemeinsamen Expeditionen in Pakistan, die mir immer in Erinnerung bleiben werden. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Heike Dannhauer bedanken, die mir nicht nur beim manövrieren in administrativen Untiefen mit ihrer stets freundlich kompetenten Art geholfen hat, sondern mir auch im Labor in Karachi helfend zur Seite stand. Dank gilt auch unserem Kooperationspartner vor Ort, dem Arbeitskreis von Prof. Dr. R. M. Shah insbesondere Nadeem Said, für die freundliche Aufnahme und die Unterstützung bei den Probenahmefahrten und im Labor.

Allen Kollegen des Arbeitskreises sei für ein freundlich kollegiales Umfeld gedankt. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle Dr. Ninja Reineke die mich im Rahmen des Schwerpunktpraktikums an diese wundervolle Thematik herangeführt hat. Für eine schöne Zeit und Freundschaft, hilfreiche fachliche Diskussionen und eine gute Teamarbeit in allen Fragestellungen der instrumentellen Analytik gilt mein Dank Dr. Stephanie Selke. Ferner sei für die Einführung in die wunderbare Welt der HPLC und der GC-MS insbesondere Dr. Hai Pham Tuan und Dr. Jan Kuhlmann gedankt. Erinnern möchte ich an dieser Stelle an Dr. Stephan Franke an dessen unermesslichem Wissen in Fragen der Massenspektrometrie ich teilhaben durfte und an seine hilfreiche Art in den vielen gemeinsamen Stunden im Dioxin-Labor.

Des Weiteren danke ich meinen Eltern, die mir immer unterstützend zur Seite standen und für ihr unerschütterliches Vertrauen zu jeder Zeit. Auch all meinen Freunden, die mich im Laufe der Jahre begleitet haben gilt mein Dank für Unterstützung, Ablenkung und Verzicht, ob sich die Wege im Verlaufe der langen Zeit trennten oder nicht. Besonders dir Susann gilt mein besonderer Dank für deine Unterstützung in jeglicher Hinsicht. Auch meinem jetzigen Arbeitgeber sei für die Unterstützung bei der Fertigstellung gedankt.

Lebenslauf

Entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen.
