

# **Eintrag organischer Umweltchemikalien aus der Oder in den anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Geowissenschaften/Mineralogie  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Elke Fries  
aus Dammbach/Spessart

Frankfurt 2002  
(DF1)

*„Wenn wir Naturgegenstände, besonders aber die lebendigen, dergestalt gewahr werden, dass wir uns eine Einsicht in den Zusammenhang ihres Wesens und Wirkens zu verschaffen wünschen, so glauben wir zu einer solchen Kenntnis am besten durch Trennung der Teile gelangen zu können.“*

Goethe

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1999 bis März 2002 am Institut für Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main im Rahmen des Schwerpunktprogramms 546 der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser“. Für die finanzielle Unterstützung durch die DFG möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. W. Püttmann betreut, dem ich für die Überlassung des aktuellen Themas, für seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie die vorbehaltlose Unterstützung meiner Arbeiten danken möchte. Herrn Privatdozent Dr. R. Schleyer danke ich für die Übernahme der Korreferats.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen anderen Projektpartnern für die unkomplizierte und konstruktive Zusammenarbeit bedanken. Für die Planung und Erstellung der Grundwassermessstellen im Oderbruch sowie für die Bereitstellung zahlreicher Lagepläne, Messstellendaten und eigener Ergebnisse, die mir bei der Interpretation sehr hilfreich waren, möchte ich mich bei Frau G. Massmann aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. A. Peckdeger der FU Berlin ganz herzlich bedanken. Herrn Dr. Merz vom Agrarlandschaft und Landnutzungsforschung (ZALF) in Müncheberg bin ich für die hervorragende Organisation der Beprobungskampagnen im Oderbruch, die zahlreichen Diskussionen und fachlichen Anregungen sowie für die Bereitstellung der Probennahmegeräte dankbar. Bei Herrn M. Schmolinski vom ZALF in Müncheberg bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Probennahme.

Besonders erwähnen möchte ich weiterhin meine Kolleginnen Sabine Hanisch und Christine Achten sowie Herrn Christoph Meyer von der Firma Thermoquest in Egelsbach, die mir mit ihrem Fachwissen bei der Lösung apparativer Probleme behilflich waren. Bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Dr. Stefan Säger für die jederzeit gewährte Hilfestellung bei der Interpretation der massenspektrometrischen Ergebnisse. Weiterhin danke ich Herrn Walter Sommermann und Herrn Robert Sitals für technische Hilfe. Frau Andrea Siebenlist und Herrn Dr. Peter Fries danke ich für das schnelle Korrekturlesen der Arbeit.

Den Mitarbeitern der kommunalen Kläranlagen Eisenhüttenstadt, Frankfurt/Oder und Manschnow sowie der betriebseigenen Kläranlage der Firma EKO Stahl AG in Eisenhüttenstadt danke ich für die unkomplizierte Bereitstellung von Abwasserproben.

Mein besonderer Dank gilt Andrea Beltrami und meinem Sohn Aljoscha für die tatkräftige Unterstützung bei der Geländearbeit.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XII</b>
<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. ZIEL DER ARBEIT</b>	<b>5</b>
<b>3. AUSGEWÄHLTE INDUSTRIECHEMIKALIEN - EINE ÜBERSICHT</b>	<b>7</b>
<b>3.1 Antioxidantien</b>	<b>7</b>
3.1.1 3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxytoluol (BHT)	7
3.1.2 3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyd (BHT-CHO)	13
3.1.3 1,2-Bis(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)ethan (2 -BHT)	14
<b>3.2 Phosphorsäureester</b>	<b>15</b>
3.2.1 Tributylphosphat (TBP)	17
3.2.2 Tris(2-chloroethyl)phosphat (TCEP)	22
3.2.3 Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	26
<b>3.3 Xenoöstrogene</b>	<b>30</b>
3.3.1 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A)	31
3.3.2 4-Nonylphenol (4-NP)	37
<b>4. DAS UNTERSUCHUNGSGEBIET</b>	<b>42</b>
<b>4.1 Das Oderbruch</b>	<b>42</b>
4.1.1 Geographische Lage	42
4.1.2 Geologischer Überblick	44
4.1.2.1 Grundgebirge und präquartäre Deckschichten	44
4.1.2.2 Quartär	44
4.1.3 Hydrogeologischer Überblick	51
4.1.4 Hydrographie der Oder	51
4.1.5 Hydrologischer Überblick	53
4.1.6 Klimatische Bedingungen	55
4.1.7 Oderwasserstand	57
4.1.8 Wasserbeschaffenheit der Oder	58
4.1.9 Abwassereinleitungen	59
4.1.10 Klärschlamm	61
<b>5. METHODISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>63</b>
<b>5.1 Zeitlicher Rahmen der Untersuchungen</b>	<b>63</b>
<b>5.2 Geländearbeiten</b>	<b>63</b>
5.2.1 Übersicht über die Probennahmepunkte	63
5.2.1.1 Lage der Transsekten im Oderbruch	65
5.2.1.2 Probennahmepunkte für Oberflächenwasser	69
5.2.1.3 Probennahmepunkte für Abwasser	70
5.2.1.4 Probennahmepunkte für Niederschlag und Dachablauf	72
5.2.2 Probenumfang	72
5.2.3 Probennahme	73
<b>5.3 Laborarbeiten</b>	<b>75</b>
5.3.1 Festphasenextraktion	76

5.3.1.1	Geräte und Chemikalien	76
5.3.1.2	Prinzip und Mechanismus	77
5.3.1.3	Vorgehensweise	78
5.3.2	Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)	80
5.3.2.1	Geräte	81
5.3.2.2	Quantifizierung mit internem Standard (IS)	82
5.3.3	Methodenvalidierung	85
5.3.3.1	Wiederfindungsrate $W_f$	86
5.3.3.2	Standardabweichung $s$	87
5.3.3.3	Variationskoeffizient $V$	88
5.3.3.4	Nachweisgrenze $x_{NG}$ und Erfassungsgrenze $x_{EG}$	89
5.3.3.5	Bestimmungsgrenze $x_{BG}$	90
5.3.3.6	Angabe der Analyseergebnisse	92
<b>6.</b>	<b>ERGEBNISSE</b>	<b>93</b>
<b>6.1</b>	<b>Qualitativer Nachweis der organischen Umweltchemikalien</b>	<b>93</b>
6.1.1	Antioxidantien	93
6.1.2	Phosphorsäureester	96
6.1.3	Xenoöstrogene	100
<b>6.2</b>	<b>Methodenvalidierung</b>	<b>108</b>
<b>6.3</b>	<b>Quantitativer Nachweis der organischen Umweltchemikalien</b>	<b>112</b>
6.3.1	Abwasser	112
6.3.2	Regenwasser	115
6.3.2.1	Niederschlag	116
6.3.2.2	Dachablauf	116
6.3.2.3	Niederschlag und Dachablauf	119
6.3.3	Oberflächenwasser	119
6.3.3.1	Flüsse und Entwässerungsgräben	119
6.3.3.2	Konzentrationsverlauf entlang der Oder	125
6.3.4	Grundwasser	127
6.3.4.1	Mittlere und maximale Konzentrationen	127
6.3.4.2	Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen	132
6.3.4.2.1	Gesamter Aquiferbereich	132
6.3.4.2.2	Aquiferbereich innerhalb der Transsekte Nieschen	134
6.3.4.2.3	Aquiferbereich innerhalb der Transsekte Bahnbrücke	136
6.3.4.3	Konzentrationsverlauf parallel der Grundwasserfließrichtung	145
6.3.4.4	Konzentrationsverlauf senkrecht der Grundwasserfließrichtung	158
<b>7.</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>162</b>
<b>7.1</b>	<b>Vergleich der Ergebnisse mit Daten aus früheren Untersuchungen</b>	<b>162</b>
7.1.1	Abwasser	162
7.1.2	Oberflächenwasser	168
7.1.3	Niederschlag	178
7.1.4	Grundwasser	182
<b>7.2</b>	<b>Eintragsquellen</b>	<b>183</b>
7.2.1	Eintrag durch Abwasser	183
7.2.2	Eintrag durch Niederschläge	187
7.2.3	Eintrag durch Uferfiltration	193
<b>7.3</b>	<b>Abbauverhalten</b>	<b>195</b>
7.3.1	Photochemische Transformation in der Gasphase	195
7.3.2	Aerober Abbau	196

7.3.3 Anaerober Abbau	200
<b>8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>203</b>
<b>9. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>216</b>
<b>Anhang</b>	
<b>Lebenslauf</b>	

## Abbildungsverzeichnis

### 3. AUSGEWÄHLTE INDUSTRIECHEMIKALIEN - EINE ÜBERSICHT

**Abb. 1:** Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von BHT.

**Abb. 2:** Biochemischer Abbau von BHT in Ratten und Mäusen und DNA-Schädigung durch BHT- Metabolite (verändert nach Oikawa et *al.*, 1998).

**Abb. 3:** Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von BHT-CHO.

**Abb. 4:** Chemische Struktur und molare Masse von 2- BHT.

**Abb. 5:** Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von TBP.

**Abb. 6:** Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von TCEP.

**Abb. 7:** Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von TBEP.

**Abb. 8:** Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von BPA.

**Abb. 9:** Chemische Struktur von 4-n-NP und NPnEO sowie chemische und physikalische Parameter des Isomerengemisches 4-NP.

### 4. DAS UNTERSUCHUNGSGEBIET

**Abb. 10:** Geographische Lage des Oderbruchs.

**Abb. 11:** NW-SE-Profil (A-B) durch das Oderbruch (nach Hannemann, 1970).

**Abb. 12:** Geologische Situation des Oderbruchs (nach Hannemann, 1970) sowie Lage des NW-SE-Profiles (A-B).

**Abb. 13:** Das Einzugsgebiet der Oder.

**Abb. 14:** Grundwassergleichenplan des oberen Hauptgrundwasserleiters (Stichtagsmessung 04.09.1994) sowie Entwässerungsgräben im Oderbruch (LUA Brandenburg, 1998a).

**Abb. 15:** Jahresniederschlagshöhen im Land Brandenburg für den Zeitraum 1901-1950 (LUA Brandenburg, 1997a).

**Abb. 16:** Wasserstandsganglinien der Oder an den Pegeln Neuglietzen, Hohensaaten, Groß Neuendorf und Bahnbrücke (September 1999 bis September 2001) sowie die Zeitpunkte der drei Hauptbeprobungskampagnen.

**Abb. 17:** Gewässergütekarte des Landes Brandenburg für das Jahr 1996 (LUA Brandenburg, 1997b).

**Abb. 18:** Lage der wichtigsten Direkteinleiter (1-5) und Oberflächenwasserprobennahmepunkte entlang der Oder (O\_1-O\_4).

## 5. METHODISCHE GRUNDLAGEN

**Abb. 19:** Lage der Grundwassermessstellen sowie der Probennahmepunkte für Oderwasser, Grabenwasser, Niederschlag und Dachablauf im Oderbruch.

**Abb. 20:** Lage der 2´ Messstellen innerhalb der Transsekten Bahnbrücke und Nieschen.

**Abb. 21:** Geologische Profile im Bereich der Transsekten Bahnbrücke und Nieschen.

**Abb. 22:** Übersicht über die Entnahmepunkte der Oberflächenwasser- und Niederschlagsproben in der BRD.

**Abb. 23:** Analysenmethode.

**Abb. 24:** Vorgehensweise bei der Festphasenextraktion.

**Abb. 25:** Vorgehensweise bei der Methodvalidierung.

**Abb. 26:** Ermittlung der Bestimmungsgrenze  $x_{BG}$  (nach Eurachem/D, 1992).

## 6. ERGEBNISSE

**Abb. 27:** TIC eines Grundwasserextrakts mit den Substanzpeaks für BHT (1), BHT-CHO (2) sowie für den IS Squalan (9).

**Abb. 28:** Massenspur m/z 219 eines Grundwasserextrakts mit dem Substanzpeak für 2-BHT(3).

**Abb. 29:** EI-Massenspektrum von BHT.

**Abb. 30:** EI-Massenspektrum von BHT-CHO.

**Abb. 31:** EI-Massenspektrum von 2-BHT.

**Abb. 32:** Massenspur m/z 125 eines Oderwasserextrakts mit den Substanzpeaks für TBP (4), TBEP (6) sowie für den IS Squalan (9).

**Abb. 33:** Massenspur m/z 63 eines Oderwasserextrakts mit dem Substanzpeak für TCEP (5).

**Abb. 34:** EI-Massenspektren der drei Phosphorsäureester TBP, TCEP und TBEP.

**Abb. 35:** TIC eines Grundwasserextrakts mit dem Substanzpeak für BPA (7) sowie für den IS Squalan (9).

**Abb. 36:** EI - Massenspektrum von BPA.

**Abb. 37:** Massenspur m/z 149 eines Grundwasserextraktes mit den Isomerenpeaks 8a-8d der *Isomeregruppe 1* von 4-NP sowie die entsprechenden chemischen Struktur mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.

**Abb. 38:** Massenspur m/z 135 eines Grundwasserextraktes mit den Isomerenpeaks 8e – 8k der *Isomeregruppe 2* von 4-NP sowie die entsprechenden chemischen Struktur mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.

- Abb. 39:** Massenspur  $m/z$  135 eines Grundwasserextraktes mit den Isomerenpeaks 8l – 8n der *Isomerengruppe 3* von 4-NP sowie die entsprechenden chemischen Struktur mit zugehörigen Fragmentierungsschema.
- Abb. 40:** Massenspur  $m/z$  177 eines Grundwasserextraktes mit den Isomerenpeaks 8o und 8p der *Isomerengruppe 4* von 4-NP sowie die entsprechenden chemischen Struktur mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.
- Abb. 41:** Bildung des Fragmentions  $m/z$  107 (verändert aus Budzikiewicz, 1992).
- Abb. 42:** EI-Massenspektren von 4-n-NP mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.
- Abb. 43:** EI- Massenspektrum der Vertreter der *Isomerengruppe 1* von 4-NP.
- Abb. 44:** EI- Massenspektrum der Vertreter der *Isomerengruppe 2* von 4-NP.
- Abb. 45:** EI- Massenspektrum der Vertreter der *Isomerengruppe 3* von 4-NP.
- Abb. 46:** EI- Massenspektrum der Vertreter der *Isomerengruppe 4* von 4-NP.
- Abb. 47:** Substanzpeaks der Standardreinsubstanzen BHT (1), BHT-CHO (2), TBP (4), TCEP (5) und TBEP (6), BPA (7), 4-n-NP (8) und des IS Squalan (9) im TIC
- Abb. 48:** TIC einer dotierten Trinkwasserprobe [A] und einer dotierten Grundwasserprobe [B] mit den Substanzpeaks für BHT (1), BHT-CHO (2), TBP (4), TCEP (5), TBEP (6), BPA (7), 4-n-NP (8) und IS Squalan (9) [2000 ng je Substanz].
- Abb. 49:** Kalibriergerade für BHT (PSW = Peakschwellenwert,  $x$  = Konzentration,  $y$  = Peakfläche,  $R^2$  = Korrelationskoeffizient).
- Abb. 50:** Kurve zur Ermittlung von  $x_{BG}$  für BHT.
- Abb. 51:** Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den kommunalen Kläranlagenabläufen (Juli 2001).
- Abb. 52:** Konzentration der organischen Umweltchemikalien in einer Niederschlagsprobe (R\_1) sowie in verschiedenen Dachablaufproben (R\_2, R\_3\_R\_4).
- Abb. 53:** Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in der Niederschlagsprobe (a), mittlere Konzentrationen in den Dachablaufproben (b) und mittlere Konzentrationen in Niederschlag und Dachablauf (c).
- Abb. 54:** Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den untersuchten Oberflächengewässern.
- Abb. 55:** Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den untersuchten Oberflächengewässern (gemittelt über die drei Beprobungskampagnen März 2000, November 2000 und März 2001).
- Abb. 56:** Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den untersuchten Oberflächengewässern (gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt).

**Abb. 57:** Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien im Grundwasser.

**Abb. 58:** Maximalkonzentrationen der organischen Umweltchemikalien im Grundwasser (in den Kästchen ist die entsprechende Messstelle sowie der Zeitpunkt, an dem die Maximalkonzentration bestimmt wurde, dargestellt).

**Abb. 59:** Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im gesamten Aquiferbereich (Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt).

**Abb. 60:** Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Nieschen (Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt).

**Abb. 61:** Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke (Messstellen: 1a, 9534F, 2a [Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt]).

**Abb. 62:** Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke (Messstelle: 9531T) [Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].

**Abb. 63:** Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke (Messstellen: 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T, 11/99T) [Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].

**Abb. 64:** Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den Grundwasserproben aus den Messstellen 955F (a) und 955T (b) [gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].

**Abb. 65:** Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke (Multilevelmessstelle: ML10/99)[Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].

**Abb. 66:** Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien mit zunehmender Entfernung von der Oder parallel der Grundwasserfließrichtung (Transsekte Nieschen im März 2001).

**Abb. 67:** Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien mit zunehmender Entfernung von der Oder parallel der Grundwasserfließrichtung (flacher Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke im März 2001).

**Abb. 68:** Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien mit zunehmender Entfernung von der Oder parallel der Grundwasserfließrichtung (tiefer Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke im März 2001).

**Abb. 69:** Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien senkrecht der Grundwasserfließrichtung (Transsekte Bahnbrücke ML10/99, März 2001).

## 7. DISKUSSION

**Abb. 70:** Vergleich der Konzentrationen von BHT, TBP, TCEP und TBEP in Kläranlagenabläufen in Brandenburg (2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen.

**Abb. 71:** Vergleich der Konzentrationen von BPA [a] und 4-NP [b] in Kläranlagenabläufen in Brandenburg (2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (BRD = Deutschland, B.-burg = Brandenburg, F. = Frankfurt., B.W. = Baden-Württemberg, max. = maximal).

**Abb. 72:** Vergleich der BHT-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1970, 1975, 1980, 1991).

**Abb. 73:** Vergleich der TBP-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1980, 1985, 1988, 1989, 1990, 1996).

**Abb. 74:** Vergleich der TCEP-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1988, 1989, 1992, 1994-1998).

**Abb. 75:** Vergleich der TBEP-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1977, 1980, 1983, 1985, 1987, 1991).

**Abb. 76:** Vergleich der BPA-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1988, 1993, 1997, 1998, 1999).

- Abb. 77:** Vergleich der 4-NP-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1984, 1986, 1990, 1991, 1994, 1995, 1997, 1998, 1999).
- Abb. 78:** Organische Umweltchemikalien im Regen.
- Abb. 79:** Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in Zulauf- und Ablaufproben der kommunalen Kläranlagen (Mittelwerte) und der industriellen Kläranlage.
- Abb. 80:** Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien im geklärten Abwasser, in Niederschlag und Dachabläufen, im Oberflächenwasser und im Grundwasser.
- Abb. 81:** Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Deposition einer organischen Verbindung (verändert nach Wania & Mackay, 1993). (HCB = Hexachlorbenzol, BaP = Benzo(a)pyrene, DDT = Dichlordiphenyltrichlorethan, CFCs = Chlorofluorocarbons = Fluorchlorkohlenwasserstoffe).
- Abb. 82:** Konzentrationsvergleich der organischen Umweltchemikalien im Grundwasser aus verschiedenen Aquiferbereichen des Oderbruchs (Transsekte Nieschen und Transsekte Bahnbrücke).
- Abb. 83:** Die hydraulische Situation im Bereich des Entwässerungsgrabens L\_1 innerhalb der Transsekte Bahnbrücke (verändert nach Massmann et al., 2002.)
- Abb. 84:** Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in Oberflächenwasser und Grundwasser.
- Abb. 85:** Sauerstoffgehalt in der Oder zum Zeitpunkt der drei Hauptbeprobungskampagnen in Abhängigkeit von der Temperatur mit den entsprechenden Flusswasserständen.
- Abb. 86:** Mittlere Konzentrationen von BHT und BHT-CHO im Oberflächenwasser der Oder in der Nähe der Transsekten Nieschen [a] und Bahnbrücke [b] (n= Probenanzahl).
- Abb. 87:** Mittlere Konzentrationen von BHT und BHT-CHO in sämtlichen Grundwasserproben (n = Probenanzahl).

---

## Tabellenverzeichnis

### 3. INDUSTRIECHEMIKALIEN IN DER UMWELT - EINE ÜBERSICHT

**Tab. 1:** Konzentrationen von BHT in verschiedenen Oberflächengewässern (n.n. = nicht nachgewiesen).

**Tab. 2:** Konzentrationen von TBP in verschiedenen Oberflächengewässern (max. = Maximalkonzentration).

**Tab. 3:** Konzentrationen von TCEP in verschiedenen Oberflächengewässern (max. = Maximalkonzentration).

**Tab. 4:** Konzentrationen von TBEP in verschiedenen Oberflächengewässern (max. = Maximalkonzentration).

**Tab. 5:** Konzentrationen von BPA in verschiedenen Oberflächengewässern (max. = Maximalkonzentration, Mittel = mittlere Konzentration).

**Tab. 6:** Konzentrationen von 4-NP in verschiedenen Oberflächengewässern (max. = Maximalkonzentration).

### 4. DAS UNTERSUCHUNGSGEBIET

**Tab. 7:** Stratigraphische Abfolge der Pleistozän - Bildungen im Oderbruchgebiet und seiner Umgebung (verändert nach Cepek, 1994)

**Tab. 8:** Verwertung von Klärschlamm (t/a) in den Landkreisen Brandenburgs im Zeitraum 1994 - 2000 (n.n. = nicht nachgewiesen).

### 5. METHODISCHE GRUNDLAGEN

**Tab. 9:** Rechts- und Hochwerte, Entfernung von der Oder [m] sowie Filtertiefen u. GOK [m] der Grundwassermessstellen innerhalb der Transsekte Bahnbrücke (flache Messstellen: hellgrau, tiefe Messstellen: dunkelgrau, Multilevelmessstelle: weiß).

**Tab. 10:** Rechts- und Hochwerte, Entfernung von der Oder [m] sowie Tiefe der Filter der Grundwassermessstellen u. GOK [m] innerhalb der Transsekte Nieschen.

**Tab. 11:** Beprobungskampagnen mit der jeweiligen Probenanzahl (GW = Grundwasser, OW = Oberflächenwasser).

**Tab. 12:** GC/MS-Bedingungen (ID = Innendurchmesser, AD = Aussendurchmesser).

**Tab. 13:** Zur Quantifizierung der ausgewählten Verbindungen verwendete Massenspektren (m/z) mit den jeweiligen Korrekturfaktoren K.

**Tab. 14:** Angabe der Analysenergebnisse ( $x_{NG}$  = Nachweisgrenze,  $x_{EG}$  = Erfassungsgrenze,  $x_{BG}$  = Bestimmungsgrenze, n = nachgewiesen, n.n. = nicht nachgewiesen).

## 6. ERGEBNISSE

**Tab. 15:** Identifizierte organische Umweltchemikalien aus der Gruppe der Antioxidantien (hellgrau), Phosphorsäureester (dunkelgrau) und Xenoöstrogene (weiß) [PNr. = Peaknummer, Rt = Retentionszeit, MW = Molekulargewicht].

**Tab. 16:** Ergebnisse der Methodvalidierung.

**Tab. 17:** Quantitäten der organischen Umweltchemikalien in Zu- und Abläufen ausgewählter Kläranlagen in Brandenburg.

**Tab. 18:** Mittlere Eliminierungsraten der organischen Umweltchemikalien innerhalb der kommunalen Kläranlagen sowie Eliminierungsrate innerhalb der industriellen Kläranlage der EKO Stahl AG.

**Tab. 19:** Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien entlang der Oder (Juli 2001).

**Tab. 20:** Konzentrationen von BHT und BHT-CHO in sämtlichen Grundwasserproben aus den Transekten Nieschen und Bahnbrücke (n.b. = nicht bestimmt, n = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze, n.n. = Wert unterhalb der Nachweisgrenze, u. GOK = unter Geländeoberkante).

**Tab. 21:** Konzentrationen von TBP, TCEP und TBEP in sämtlichen Grundwasserproben aus den Transekten Nieschen und Bahnbrücke (n.b. = nicht bestimmt, n = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze, n.n. = Wert unterhalb der Nachweisgrenze, u. GOK = unter Geländeoberkante).

**Tab. 22:** Konzentrationen von BPA und 4-NP in sämtlichen Grundwasserproben aus den Transekten Nieschen und Bahnbrücke (n.b. = nicht bestimmt, n = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze, n.n. = Wert unterhalb der Nachweisgrenze, u. GOK = unter Geländeoberkante).

**Tab. 23:** Molekulargewichte der in der Literatur beschriebenen Regeninhaltsstoffe.

**Tab. 24:** LogP<sub>OW</sub> – Werte der untersuchten organischen Umweltchemikalien.

**Tab. 25:** Wasserlöslichkeiten, Henry-Konstanten und Dampfdrücke der organischen Umweltchemikalien.

## Abkürzungsverzeichnis

A	Peakfläche
a	Jahr
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
ACN	Acetonitril
AD	Außendurchmesser
AP	Alkylphenole
AOX	adsorbierbare organische Halogenide
b	absolutes Glied
BHT	3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxytoluol
2-BHT	1,2-Bis(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)ethan
BHT-CHO	3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyd
BPA	Bisphenol A
BRD	Bundesrepublik Deutschland
BTX	Benzol/Toluol/Xylol
BUA	Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe
C	Konzentration
Corg	organisch gebundener Kohlenstoff
d	Tag
DCA	Dichloressigsäure
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DNOC	2-Methyl-4,6-dinitrophenol
EC10	niedrigste Wirkkonzentration
EG	Europäische Gemeinschaft
EI	Elektronenstoßionisation
FCKW	Fluorkohlenwasserstoffe
FSM	Flammschutzmittel
FU	Freie Universität
GC	Gaschromatographie
Gl	Gleichung
GW	Grundwasser
ID	Innendurchmesser
IS	Interner Standard
K	Korrekturfaktor
Koc	Sorptionskoeffizient
KS	Klärschlamm
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
l	Liter
LAS	lineare Alkylbenzylsulfonate
LC <sub>50</sub>	letale Konzentration eines Stoffes in mg/l Luft für 50 % der Versuchstiere bei inhalativer Aufnahme
LD <sub>50</sub>	letale Dosis eines Stoffes in mg/kg Körpergewicht für 50 % der Versuchstiere bei oraler oder dermalen Aufnahme
LHKW	leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

---

LogPOW	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LELF	Landesamt für Ernährung und Landwirtschaft Frankfurt/Oder
LUA	Landesumweltamt
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LWA	Landesamt für Wasser und Abfall
m	Steigungsfaktor
min	Minute
μ	Mikrogramm: 10 <sup>-6</sup> g
MCA	Monochloressigsäure
MOL	Märkisch-Oderland
MS	Massenspektrometrie
MW	Molekulargewicht
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
n	Anzahl der Messungen
n.b.	nicht bestimmt
ng	Nanogramm: 10 <sup>-9</sup> g
n.n.	nicht nachgewiesen
NOEL	No Observed Effect Level
4-NP	4-Nonylphenol (technisches Gemisch)
4-n-NP	4-n-Nonylphenol (unverzweigt)
NPnEO	Nonylphenolpolyethoxylate
NRW	Nordrhein-Westfalen
OW	Oberflächenwasser
P	Dampfdruck
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBB	polybromierte Biphenylether
PCB	polychlorierte Biphenyle
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PNr.	Peaknummer
POP	Persistent Organic Pollutants
ppm	parts per million (mg/l oder mg/kg)
PSE	Phosphorsäureester
PSW	Peakschwellenwert
R	Responsefaktor
R <sup>2</sup>	Korrelationskoeffizient
R <sub>i</sub>	Maß für die Richtigkeit
RIWA	River Waterworks Association
Rt	Retentionszeit
s	Standardabweichung
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
t	Tonnen: 10 <sup>6</sup> g
TBP	Tributylphosphat
TBEP	Tris(2-butoxyethyl)phosphat
TCA	Trichloressigsäure
TCEP	Tris(2-chloroethyl)phosphat
TFA	Trifluoressigsäure
TIC	Totalionenstrom-Chromatogramm (Total Ion Current)

---

TS	Trockensubstanz
TVO	Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt
V	Variationskoeffizient
Wf	Wiederfindungsrate
WHO	Weltgesundheitsorganisation
x	Gehaltsgröße
$\bar{x}$	Mittelwert
$x_i$	Einzelwert
$x_{BG}$	Bestimmungsgrenze
$x_{EG}$	Erfassungsgrenze
V	Variationskoeffizient
$x_{NG}$	Nachweisgrenze
WASY	Institute of Water Resources Planning and System Research
ZALF	Zentrum für Agrar- und Landwirtschaftsforschung

## 1. EINLEITUNG

Bis Mitte der 90er Jahre standen schwer abbaubare (persistente) organische Umweltchemikalien (persistent organic pollutants = POPs) im Vordergrund der Diskussion um die Umweltbewertung organischer Industriechemikalien (Jones & Voogt, 1999). Zu dieser Substanzklasse zählen beispielsweise die Pestizide DDT und Hexachlorbenzol, die polychlorierten Biphenyle (PCBs) sowie die Dioxine und Furane. Diese Stoffe standen deshalb im Vordergrund, da sie sich aufgrund ihrer unpolaren Molekülstruktur und den damit verbundenen lipophilen Eigenschaften schnell in der Biosphäre anreichern und durch ihre toxische Wirkung eine Gefahr für die Umwelt darstellen. Aufgrund ihrer Langlebigkeit können POPs auch noch lange nach einem gesetzlichen Verbot in Umweltkompartimenten nachgewiesen werden. Bei der stetigen Diskussion um die Umweltgefährdung, die von persistenten Schadstoffen ausgeht, sind gut abbaubare mittelpolare und polare Substanzen weitgehend in den Hintergrund gerückt. Zu dieser Stoffgruppe zählen beispielsweise die als Flammenschutzmittel eingesetzten Phosphorsäureester. Obwohl sie unter aeroben Bedingungen als gut biologisch abbaubar gelten, ist der Konzentrationsbereich der Phosphorsäureester in Flüssen durchaus mit den Konzentrationen der POPs zu vergleichen, da zeitweise oder lokal die Kapazität der Gewässer zum Abbau dieser Substanzen überschritten werden kann (Galassi, 1991, Tsuda, 1992). Hinzu kommt, dass über den Abbau von mittelpolaren und polaren Verbindungen unter anaeroben Bedingungen, wie sie häufig im Grundwasser anzutreffen sind, so gut wie nichts bekannt ist. Weiterhin können die Umwandlungsprodukte (Metabolite) von leicht abbaubaren Stoffen sowohl im aeroben wie auch im anaeroben Milieu ihrerseits persistent sein, was sie ebenfalls als POPs deklariert.

Seit Mitte der 90er Jahre richtete sich das Augenmerk der Wissenschaftler auf eine neue Stoffgruppe, die sogenannten endokrin wirksamen Substanzen, denen Verbindungen wie 4-Nonylphenol und Bisphenol A zugeordnet werden (Sonnenschein & Soto, 1998, Staples *et al.*, 1998, Lawrence *et al.*, 2000, Guenther *et al.*, 2002). Endokrin wirksame Substanzen täuschen im Organismus aufgrund ihrer chemischen Struktur eine hormonähnliche Wirkung vor. Im Jahr 1993 stellten Joblin & Sumpter (1993) zum ersten Mal einen Zusammenhang zwischen endokrin wirksamen Stoffen im geklärten Abwasser und Reproduktionsstörungen bei Fischen her. Ein Jahr später berichteten Purdom *et al.* (1994), dass bei männlichen Fischen im Abflussbereich von Kläranlagen in England durch den Kontakt mit 4-Nonylphenol eine Dottereiweißbildung hervorgerufen wurde, was normalerweise nur bei Weibchen vorkommt. Oehlmann *et al.* (2000) beobachteten, dass schon 1 µg der Substanz Bisphenol A bei

Schnecken der Gattung *Marisa* zum Auftreten sogenannter „Superweibchen“ führte. Die nach Kontakt mit der weltweit zur Herstellung von Polycarbonaten eingesetzten Industriechemikalie verendeten Weibchen produzierten übermäßig viele Eier, was zu aufgeplatzten Eileitern bei den Tieren führte. Die Autoren beobachteten bei den männlichen Artgenossen stark verkümmerte Geschlechtsorgane, was sie ebenfalls auf den Einfluss von Bisphenol A zurückführten. Im Dezember 1996 wurde von der europäischen Kommission im Rahmen eines Workshops der Einfluss endokrin wirksamer Stoffe auf die Umwelt zusammenfassend dargestellt (European Commission, 1996). Trotz dieser Bemühungen auf europäischer Ebene gibt es immer noch Defizite im Hinblick auf die Folgen von endokrin wirksamen Substanzen für den menschlichen Organismus. Es liegen derzeit noch wenig Anhaltspunkte darüber vor, ob ein kausaler Zusammenhang zwischen endokrin wirksamen Stoffen und Störungen der Fortpflanzungsfähigkeit beim Menschen besteht.

Ein wesentlicher Unterschied bei der Umweltbewertung von Industriechemikalien gegenüber früheren Jahren besteht heute in der stärkeren Beachtung von Konsumgütern. In den letzten Jahren ist daher als Folge dieser Neuorientierung eine weitere, bisher wenig beachtete Gruppe organischer Verbindungen in verschiedenen Umweltkompartimenten beobachtet worden. Es handelt sich um Zusatzstoffe in Pflegemitteln, Kosmetika und Nahrungsmitteln (wie beispielsweise Antioxidantien) oder um Pharmazeutika. Diese Substanzen werden weltweit in großen Mengen produziert und eingesetzt und treten daher ubiquitär in den verschiedenen Umweltkompartimenten auf (Daughton & Ternes, 1999, Kolpin et al., 2002). Über die biochemische Wirkungen dieser Stoffe auf aquatische Organismen ist bis heute noch wenig bekannt (Daughton & Ternes, 1999).

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei der Diskussion um die Umweltrelevanz von Industriechemikalien zunächst die POPs im Vordergrund standen, obwohl andere anthropogene Stoffe wie Antioxidantien, Phosphorsäureester und endokrin wirksame Substanzen ebenfalls ubiquitär in der Umwelt verbreitet sind.

Entscheidend für eine Beurteilung des Umweltverhaltens von Chemikalien sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Substanz, da diese Parameter maßgeblich Transferprozesse und Verteilung zwischen den verschiedenen Umweltkompartimenten bestimmen. Volatilisation und Deposition, Adsorption und Desorption an suspendierten oder sedimentierten Feststoffen, Aufnahme durch Wasserorganismen und Mobilität können über standardisierte Größen wie Dampfdruck, Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient und Wasserlöslichkeit prognostiziert werden. Lösung und Verdünnung, Sorption und Fällung, Abbau und

Verdampfung tragen zu einer Konzentrationsverringerung der Stoffe im aquatischen Milieu bei.

Durch die Produktion und den Gebrauch von Produkten, denen organische Industriechemikalien zugesetzt sind, gelangen die Substanzen ins Abwasser und bei einem unvollständigem biologischen Abbau in den Kläranlagen in die Flüsse (Rogers, 1996). Die Direkteinleitungen der Kläranlagen stellen somit einen wichtigen Eintragspfad für organische Umweltchemikalien dar. Durch den Prozess der Uferfiltration können die organischen Substanzen von den Flüssen bis ins Grundwasser transportiert werden, wo häufig anaerobe Bedingungen anzutreffen sind (Kruhm-Pimpl, 1993, Heberer *et al.*, 1998). Hier zeigt sich ein weiteres Problem in der Umweltbewertung von Industriechemikalien, da über die Persistenz von aerob abbaubaren Substanzen im anaeroben Milieu so gut wie nichts bekannt ist. Die biologische Abbaubarkeit von chemischen Stoffen wird meist unter aeroben Bedingungen im Labor getestet wird. Da im Oderbruch die besondere hydrologische Situation gegeben ist, dass das Flusswasser der Oder in den angrenzenden Aquifer infiltriert, eignet sich dieses Gebiet sehr gut, den Transport organischer Umweltchemikalien von einem Fluss ins Grundwasser zu untersuchen. Im Oderbruchaquifer herrschen reduzierende Verhältnisse, so dass hier das Verhalten der Stoffe unter anaeroben Bedingungen beobachtet werden kann. Da in Deutschland Trinkwasser häufig aus Uferfiltrat gewonnen wird, ist durch das Auftreten anthropogener Stoffe in Oberflächengewässern die potentielle Gefahr einer Trinkwasserverunreinigung gegeben. Die Erforschung der geochemischen Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser war Gegenstand des Schwerpunktprogrammes 546 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Auch wenn häufig davon berichtet wird, dass Umweltchemikalien in Zuläufen von Kläranlagen in weitaus höheren Konzentrationen als in Abläufen nachgewiesen werden (Ternes, 1998, Weltin *et al.*, 2002), kann nicht in jedem Fall von einer endgültigen Eliminierung dieser Substanzen aus der Umwelt ausgegangen werden. Viele organische Verbindungen mit einem hohen Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten besitzen die Tendenz, sich im Klärschlamm anzureichern und gelangen so durch Remobilisierungserscheinungen nach Aufbringung dieser Klärschlämme auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ins Grundwasser. Im Oderbruch werden zum jetzigen Zeitpunkt noch große Mengen an Klärschlamm auf die Felder aufgebracht (LELF, 2001).

Eine weitere wichtige Eintragsquelle für organische Umweltchemikalien in die aquatische Umwelt stellt die Deposition dieser Substanzen auf der Erdoberfläche, also auf freien Wasseroberflächen, Vegetation und Böden, nach einem Transfer in der Atmosphäre dar. Über

das Ausmaß dieses Eintragspfades ist in Bezug auf die Stoffgruppen Antioxidantien, Phosphorsäureester und endokrin wirksame Substanzen noch relativ wenig bekannt.

Dem Schutz des Wassers kommt in Sachen Umweltschutz eine besondere Bedeutung zu, da das Wohlergehen der Menschheit entscheidend davon abhängt, ob sauberes Wasser jederzeit zur Verfügung steht. Dieser Bedeutung versucht die in der Bundesrepublik Deutschland gültige Trinkwasserverordnung (TVO) Rechnung zu tragen. Darin sind zwar zahlreiche Grenzwerte für Schadstoffe, wie beispielsweise Weichmacher, Pestizide, PCBs und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Trinkwasser festgeschrieben, allerdings sind auch viele organische Schadstoffe, die heute sehr wohl in der Umwelt anzutreffen sind, nicht in dieser Verordnung aufgeführt. Dies trifft im Falle der drei Stoffgruppen Antioxidantien, Phosphorsäureester und endokrin wirksame Substanzen zu. Viele Umweltchemikalien treten in Grund- und Oberflächengewässern häufig nur im Spurenbereich auf. Das ist jedoch kein Grund zur Entwarnung. Selbst geringe Konzentrationen in der Umwelt können durch die Stabilität und Bioakkumulierbarkeit der Stoffe zu einer negativen Beeinträchtigung der aquatischen Lebewelt und letztendlich auch des Menschen führen.

## 2. ZIEL DER ARBEIT

Gegenstand dieser Arbeit ist die Erforschung des Eintrags ausgewählter organischer Umweltchemikalien aus der Oder in den anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs. Dazu war es erforderlich, auch die möglichen Eintragsquellen für die ausgewählten Stoffe in die Fließgewässer zu erkunden. Zu den untersuchten Verbindungsklassen zählen Antioxidantien, Phosphorsäureester und Xenööstrogene. Auswahlkriterien waren die Umweltrelevanz dieser Stoffe sowie im Falle der Phosphorsäureester und der Antioxidantien die geringe Zahl der Veröffentlichungen in den letzten Jahren, die sich mit dem Verhalten verschiedener Vertreter dieser Stoffklassen in der aquatischen Umwelt beschäftigen. Das Projekt ist Bestandteil des kürzlich abgeschlossenen Schwerpunktprogrammes 546 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) mit dem Titel „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser“.

Im Vorfeld der eigentlichen Untersuchungen sollte eine ausgiebige Literaturrecherche zur Ermittlung bestehender Daten zum Auftreten der ausgewählten Vertreter aus den drei Stoffklassen in Oberflächengewässern und Abwässern durchgeführt werden. Zunächst sollte eine Analysenmethode entwickelt werden, mit der die Verbreitung von Vertretern der drei Verbindungsklassen in der aquatischen Umwelt erkundet werden kann. Anschließend sollten Wasserproben von Oder, Rhein, Main, Elbe, Nidda und Schwarzbach, Grundwasserproben aus dem Oderbruch sowie Abwasser- und Niederschlagsproben auf die Anwesenheit der ausgewählten Industriechemikalien untersucht werden. Das Ziel dieser Arbeit war es außerdem, den Einfluss von Uferfiltration und Niederschlagsereignissen auf die Stoffkonzentration im anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs zu ermitteln. Das Oderbruch eignet sich in besonderer Weise für die Untersuchung von Infiltrationsprozessen, da hier in unmittelbarer Nähe zum Fluss das Flusswasser in den angrenzenden Aquifer infiltriert. Da im Grundwasserkörper des Oderbruchs durchweg reduzierende Verhältnisse herrschen, bestand die Möglichkeit im Rahmen dieser Arbeit das Verhalten der ausgewählten Substanzklassen unter anaeroben Bedingungen zu erkunden. Die gängigen Abbauversuche mit Klärschlamm werden im Labor unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Somit können die Ergebnisse dieser Versuche in manchen Fällen nicht unmittelbar auf natürliche Gegebenheiten übertragen werden. Ein anaerobes Milieu, welches häufig in einem Grundwasserleiter anzutreffen ist, kann bewirken, dass Verbindungen, die auf der Basis von

---

Laborexperimenten als gut abbaubar deklariert wurden, nicht aus dem Grundwasser eliminiert werden können.

### 3. AUSGEWÄHLTEN INDUSTRIECHEMIKALIEN - EINE ÜBERSICHT

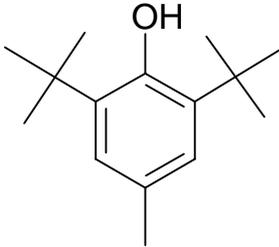
#### 3.1 Antioxidantien

##### 3.1.1 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxytoluol (BHT)

###### Eigenschaften

Abbildung 1 zeigt die chemische Struktur sowie die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Antioxidationsmittels 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxytoluol (BHT). Die Verbindung besitzt eine molare Masse von 220 g/mol und eine Dichte von 1,05 g/cm<sup>3</sup> (20°C).

Der Octanol/Wasserverteilungskoeffizient ( $\log P_{ow}$ ) von BHT ist mit 5,03 relativ hoch und deutet auf ein hohes Akkumulationspotential in Boden und Sediment hin. Die Fähigkeit von BHT an Sediment, Schwebstoffe oder organisches Material zu adsorbieren, wird durch die relativ geringe Wasserlöslichkeit von 0,0006 g/l (25 °C) noch erhöht. In Abbauersuchen mit BHT stellten Mikami et al. (1979a) zufällig fest, dass bei Anwesenheit von Bodenpartikeln die Abnahme der BHT-Konzentration durch Adsorptionseffekte zusätzlich verstärkt wurde. Inui et al. (1979b) berichteten, dass BHT in Wasserorganismen akkumuliert. Die Henry-Konstante von BHT beträgt 0,417 Pa\*m<sup>3</sup>/mol. Der Dampfdruck des Antioxidans liegt mit 0,03 Pa (20°C) in einem mittleren Bereich. Die Substanz nimmt hinsichtlich ihrer Volatilität eine Mittelstellung zwischen schwerflüchtigen Substanzen wie DDT (Dampfdruck 0,00002 Pa bei 25 °C) und leichtflüchtigen Substanzen wie Dichlormethan (Dampfdruck: 58400 Pa bei 25 °C) ein.

 <p><b>3,5-Di-<i>tert.</i>-butyl-4-hydroxytoluol (BHT)</b></p>	<p>CAS-Nr.:128-37-0            Chemische Formel: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O            Molare Masse: 220 g/mol            Dichte: 1,05 g/cm<sup>3</sup>            Dampfdruck: 0,03 Pa (20°C)            Henry-Konstante: 0,417 Pa*m<sup>3</sup>/mol            LogP<sub>ow</sub>: 5,03            Wasserlöslichkeit: 0,0006 g/l (25°C)            Wassergefährdungsklasse 1            (schwach wassergefährdend)</p>
---	---

**Abb. 1: Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von BHT.**

### *Produktion und Verwendung*

Vielen Lebensmitteln wie Brot, Käse, Trockenobst, Margarine oder Fleisch werden synthetische Antioxidantien zugesetzt, um Frische, Nährwert, Aroma und Farbe zu erhalten. Der Wirkungsmechanismus von Antioxidantien besteht in der Hemmung der Lipidperoxidation, indem die bei diesem Prozess entstehenden Oxyradikale und Peroxyradikale von dem Antioxidationsmittel abgefangen werden (JECFA, 1996). Die Haltbarkeit vieler Produkte wird so wesentlich verlängert. Bei Lebensmitteln spielen v.a. Antioxidantien mit phenolischen OH-Gruppen wie das BHT eine große Rolle. Ebenfalls verwendet wird BHT als Alterungsschutzmittel für Kunststoff- und Gummiartikel, Klebstoffe, Mineralölprodukte und Tierfutter (BUA, 1991a). Auch die chemische Stabilität von Pharmazeutika, fettlöslichen Vitaminen und Kosmetika kann durch den Zusatz von BHT erheblich verbessert werden (FDA, 1981).

Das 1947 patentierte BHT ist das am häufigsten eingesetzte, amtlich zugelassene Antioxidans und wird in ca. 40 Ländern als Lebensmittelzusatzstoff verwendet (ILSI, 1984). In der EG werden heute ca. 18000 t/a BHT produziert (Ingendoh, mündliche Mitteilung, 2001). In der Bundesrepublik Deutschland (BRD) wird der Verbrauch des Antioxidationsmittels auf 1500-1600 t/a geschätzt (BUA, 1991a). In den USA nehmen heute zahlreiche Menschen das chemisch hergestellte Antioxidans in Pillenform zu sich, um Krankheiten wie z.B. Herpes Simplex zu verhindern.

### *Eintrag in die Umweltkompartimente*

Bei der Herstellung des Antioxidans BHT finden Emissionen durch Abluft und Abwasser statt, bei der industriellen Anwendung ist vor allem mit Emissionen aus Abluft - besonders bei der Polymerherstellung - in geringem Maße auch durch Abwasser und Abfälle zu rechnen. 1985 durchgeführte Messungen an Arbeitsplätzen der BHT-herstellenden- und verarbeitenden Industrie ergaben Luftkonzentrationen von nicht nachgewiesen (n.n.) bis 2,7 mg/m<sup>3</sup> (BUA, 1991a). Der über den Reifenabrieb zu erwartende Eintrag in die Umwelt wurde auf 40 t/a geschätzt (BUA, 1991a).

Die mengenmäßig bedeutsamsten Einträge sind durch Verdampfung der Substanz aus BHT-haltigen Produkten nach Migration an die Oberfläche zu erwarten. Beispielsweise untersuchten Hodgson et al. (1993) die Emissionen aus vier unterschiedlichen repräsentativen

Teppichbodenmaterialien, die gerade frisch vom Fertigungsband gelaufen waren. In einer der Teppichproben fanden die Autoren neben anderen Verbindungen BHT als Hauptkomponente. Durch den mäßigen Dampfdruck in Verbindung mit der geringen Wasserlöslichkeit besitzt BHT zusätzlich die Fähigkeit von freien Wasseroberflächen und Böden in die Atmosphäre zu verdampfen.

Der Eintrag von BHT über die Abwassereinleitungen der Kläranlagen in die Vorfluter ist ebenfalls von Bedeutung. Das Antioxidans kann als Zusatzstoff in Lebensmitteln und Tierfutter direkt sowie indirekt über vorangegangene Migration aus Kunststoffen in den menschlichen und tierischen Organismus und somit über die Ausscheidungen ins Abwasser gelangen. In verschiedenen Untersuchungen von menschlichem Fettgewebe bei Amerikanern, Briten und Japanern wurden Konzentrationen von 0,02 bis 3,19 mg/kg gemessen (BUA, 1991a). Zusätzlich gelangt BHT durch die Anwendung von Kosmetika (z.B. Lippenstifte, Hautcremes oder Zahnpasta) mit dem Abwasser in die Kläranlagen. Durch unvollständige Eliminierung kann BHT auch nach dem Klärprozess noch im Abwasser enthalten sein und so über die Direkteinleitungen der Kläranlagen in die Oberflächengewässer eingetragen werden.

#### *Verteilung in der Umwelt und Grenzwerte*

Tabelle 1 zeigt die Konzentrationen von BHT in verschiedenen Oberflächengewässern in der BRD, den USA und Japan. In den siebziger Jahren wurden vor dem Bau von Kläranlagen in Oberflächengewässern der BRD noch BHT-Konzentrationen von nicht nachgewiesen (n.n.) bis 14000 ng/l gemessen (BUA, 1991a).

<b>Ort</b>	<b>BHT (ng/l)</b>	<b>Jahr</b>	<b>Literatur</b>
<b>Deutschland</b>			
verschiedene Oberflächengewässer	n.n. - 14000	70er	BUA, 1991a
Donau	30 - 90	1991	BUA, 1991a
Neckar	20 - 80	1991	BUA, 1991a
Rhein	20 - 80	1991	BUA, 1991a
<b>USA</b>			
Tennessee	im Mittel: 152000	1975	Goodley & Gordon, 1976
<b>Japan</b>			
Hayashida	max.1095000	1980	Yasuhara et al., 1981

**Tab. 1: Konzentrationen von BHT in verschiedenen Oberflächengewässern** (n.n. = nicht nachgewiesen).

Bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg wurden 1991 Untersuchungen zum Auftreten von BHT in Oberflächengewässern durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt lagen die BHT-Konzentrationen in Proben von der Donau bei Ulm bei 30-90 ng/l, im Neckar bei Mannheim bei 20-80 ng/l und im Rhein bei Mannheim ebenfalls bei 20-80 ng/l (BUA, 1991a).

Goodley & Gordon (1976) wiesen 1975 in Wasserproben aus dem Fluss Tennessee in den USA durchschnittlich noch 152000 ng/l BHT nach. Im japanischen Fluss Hayashida lag die maximale BHT-Konzentration im Jahr 1980 bei 1095000 ng/l (Yasuhara et al., 1981). In Grundwasserproben aus den USA wurden 1980 BHT-Konzentrationen von 56-200 ng/l gemessen (Tomson et al., 1981).

Derzeit existieren keine Richtlinien, welche Menge an Antioxidantien in Produkten enthalten sein dürfen. Für den praktischen Gebrauch müssen die synthetischen Antioxidantien folgende Bedingungen erfüllen: Sie dürfen nicht toxisch sein; sie sollen in geringer Konzentration (0,01-0,02 %) hochwirksam sein und sich an der Oberfläche der Fettphase anreichern. Weiterhin sollten die zugesetzten Antioxidantien nicht die durch in der Lebensmitteltechnik üblichen Prozesse verändert werden. Trinkwassergrenzwerte für BHT gibt es in der BRD nicht. Da die Substanz selbst nicht als toxisch beschrieben wird, ist sie in die Wassergefährdungsklasse 1 eingestuft (Bundesumweltministerium, 1996).

#### Abbau

Der biochemische Abbauweg von BHT, der von Oikawa et al. (1998) in Tierversuchen mit Ratten und Mäusen untersucht wurde, ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Antioxidans BHT wird im wesentlichen durch zwei Prozesse metabolisiert. Zum einen entsteht durch die Oxidation des aromatischen Ringsystems die Verbindung BHT-OOH. Zum anderen kommt es zur Oxidation des Alkyrests am Ring, wodurch verschiedene Zwischenprodukte unter anderem auch die Verbindung 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (BHT-CHO) gebildet werden. Die Bildung von BHT-CHO durch den Abbau von BHT in Ratten und Mäusen wurde bereits 1983 von Matsuo et al. (1984) beschrieben. Bei der Bildung des letzten Produktes dieses Abbauweges, dem BHT-Chinon, entsteht Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ). Sowohl BHT-OOH als auch  $H_2O_2$  dringen in die Körperzellen der Versuchstiere ein und können bei Anwesenheit von Kupfer- und Eisenionen die DNA schädigen. Durch unkorrekte Zellreparatur kommt es schließlich zur Entstehung von Krebszellen.



Mikami et al. (1979b) führten daneben zahlreiche Untersuchungen zum photochemischen Abbau von BHT durch. Unter dem Einfluss von Sonnenlicht erhöhten sich die Abbauraten erheblich. 94 % des BHT waren nach 30 Tagen photochemisch abgebaut. Dabei konnte von den Autoren ein Anstieg der BHT-CHO-Konzentration beobachtet werden. Sonnenlicht beschleunigte die Oxidation der Methylgruppe. Die Autoren stellten aus diesem Grund ein Auftreten des Antioxidans BHT sowie seiner Abbauprodukte in Umweltkompartimenten in Frage, da sowohl die Muttersubstanz als auch die Metabolite einem relativ raschen Abbau unterlagen. In der Troposphäre wurde aufgrund einer Modellrechnung nach Atkinson (1985) für BHT eine Halbwertszeit von ca. 17 Stunden errechnet.

### *Toxizität*

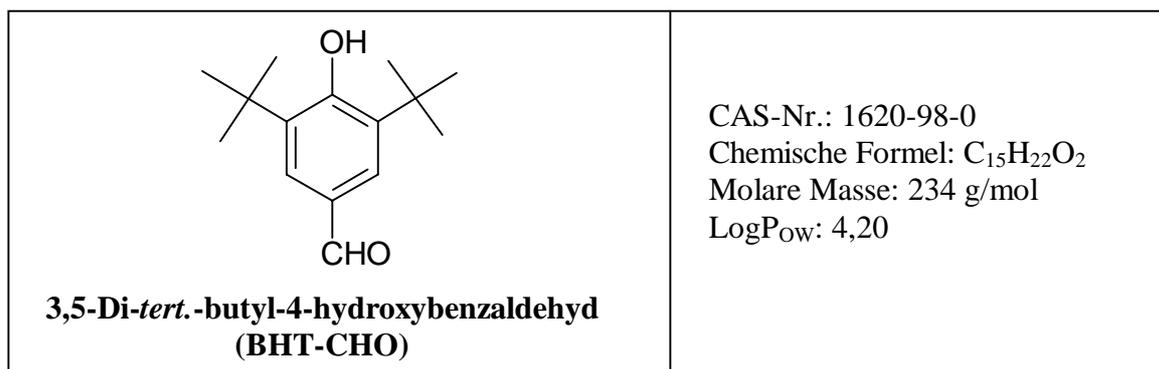
Die akute orale Toxizität von BHT ist mit LD<sub>50</sub>-Werten (letale Dosis eines Stoffes in mg/kg Körpergewicht für 50 % der Versuchstiere bei oraler oder dermaler Aufnahme) für Fische von ca. 2000 mg/kg gering (BUA, 1991a). Bei oraler Gabe letaler Dosen treten bei Mäusen Gewichtsverlust, vergrößerte Lungen mit Lungenödem und Blutungen sowie vereinzelte Blutungen ins Darmlumen auf. Bei Ratten führen akute orale Gaben ebenfalls zu inneren Blutungen, bedingt durch eine Hemmung von Gerinnungsfaktoren. Histologische Veränderungen treten ab 40 mg/kg auf. Beim Menschen wird in einigen Fällen beim Verzehr BHT-haltiger Produkte von Kontaktdermatitis (Hautsensibilisierung) gesprochen (BUA, 1991a).

Williams (1994) belegte durch zahlreiche Untersuchungen eine karzinogene Wirkung von BHT in Konzentrationen über 3000 ppm bei Ratten und Mäusen. Betroffene Organe sind z. B. Rattenleber, -Schilddrüse, -Ösophagus, -Harnblase und -Pankreas sowie Mauslunge. Für den Menschen ist der Einsatz von BHT als Konservierungsstoff in den gebräuchlichen Konzentrationen allerdings unbedenklich. Es konnte keine karzinogene Wirkung auf menschliche Zellen festgestellt werden. Aufgrund der Gesamtdatenlage ergibt sich kein begründeter Verdacht auf mutagene Eigenschaften von BHT (BUA, 1991a). BHT zeigte bei der Kombination mit verschiedenen anderen Stoffen gelegentlich sogar antimutagene und antikanzinogene Eigenschaften (Williams, 1993). Diese Effekte sind nach Meinung des Autors auf die generelle Wirkungsweise von Antioxidantien (z.B. Radikalfänger-Wirkung) zurückzuführen.

### 3.1.2 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (BHT-CHO)

#### *Eigenschaften*

Bei der Verbindung 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (BHT-CHO) handelt es sich um ein Abbauprodukt des Antioxidans BHT. Die chemische Struktur sowie einige bekannte chemische und physikalische Parameter dieses Metabolits sind in Abbildung 3 dargestellt.



**Abb. 3: Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von BHT-CHO.**

BHT-CHO besitzt eine molare Masse von 234 g/mol. Über die Dichte der Verbindung werden keine Angaben gemacht.

Auch Angaben über die Wasserlöslichkeit dieses Metabolits existieren in der Literatur nicht. Allerdings kann sie aufgrund der chemischen Struktur und des geringeren logP<sub>OW</sub> von 4,20 höher als die des Ausgangsproduktes BHT geschätzt werden. Ein Bioakkumulationspotential für BHT-CHO ist ebenfalls gegeben (Inui et al., 1979b). Der Dampfdruck von BHT-CHO dürfte geringer als der von BHT sein, was die Emissionsrate von BHT-CHO gegenüber dem Ausgangsprodukt geringfügig senkt.

#### *Verwendung und Verhalten in der Umwelt*

Eine Verwendung von BHT-CHO als Industriechemikalie ist nicht bekannt. Es existieren daher keine Produktionszahlen für die Verbindung.

Aufgrund des geringeren Dampfdrucks und der besseren Wasserlöslichkeit von BHT-CHO ist die Möglichkeit für eine Evaporation von freien Wasseroberflächen und ein damit verbundener Eintrag in die Atmosphäre geringer als für das Ausgangsprodukt BHT. Von Polkowska et al. (2000) wird allerdings eine photochemische Bildung von Aldehyden aus

Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre beschrieben, wonach eine Bildung von BHT-CHO aus dem Ausgangsprodukt BHT in der Atmosphäre ebenfalls möglich wäre.

Über das Auftreten von BHT-CHO in der Umwelt ist nichts bekannt. Grenzwerte für Grund- oder Trinkwasser existieren nicht.

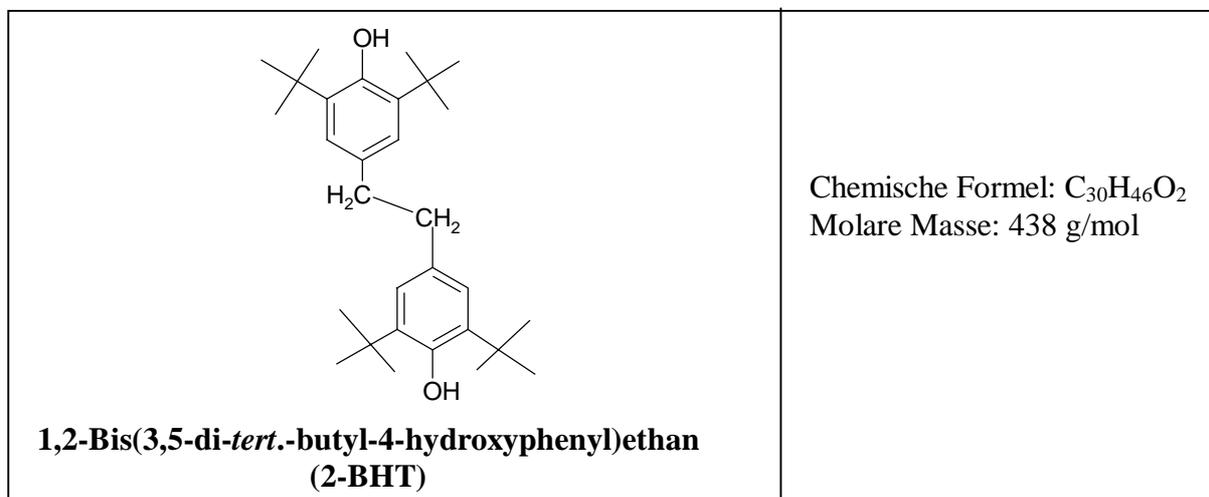
BHT-CHO entsteht durch den Abbau von BHT. Da die Ausgangssubstanz vielfältig als Antioxidationsmittel eingesetzt wird, ist das Auftreten des Abbauproduktes BHT-CHO in der Umwelt zu erwarten. Allerdings unterliegt nach Mikami et al. (1979a) auch das Abbauprodukt einem raschen biologischen Abbau, was nach Meinung der Autoren auch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von BHT-CHO in der Umwelt reduziert.

Nach Oikawa et al. (1998) kann BHT über seine Abbauprodukte Schäden an der DNA hervorrufen (Abb. 2). Irreparable Fehler bei der DNA-Reparatur können zu Zellmutationen und damit zur Entstehung von Krebszellen im Körper führen. Die Ausgangssubstanz BHT ist zwar unbedenklich, doch entstehen aus der Substanz über Abbauprozesse Produkte, die ihrerseits eine karzinogene Wirkung zeigen können. Weitere Untersuchungen der Wirkung von BHT-Metaboliten auf den Menschen sind deshalb notwendig, um den unbedenklichen Einsatz von BHT als Antioxidationsmittel v.a. in Lebensmitteln zu rechtfertigen.

### 3.1.3 1,2-Bis(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxyphenyl)ethan (2-BHT)

#### *Eigenschaften*

Durch Kopplung von zwei BHT Molekülen entsteht die Substanz 1,2-Bis(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxyphenyl)ethan (2-BHT). Daraus ergibt sich eine Molekülstruktur für die Verbindung, die in Abbildung 4 neben ihrer chemischen Formel und der molaren Masse dargestellt ist.



**Abb. 4:** Chemische Struktur und molare Masse von 2- BHT.

Es handelt sich also bei 2-BHT um ein Dimeres des Antioxdationsmittels BHT mit der molaren Masse 438 g/mol. Da diese Substanz in der Literatur nicht beschrieben wird, existieren keine Angaben zu chemischen und physikalischen Eigenschaften.

#### *Verwendung und Verhalten in der Umwelt*

Die Substanz 2-BHT findet in der Industrie keinerlei Verwendung und wird nicht produziert.

Zum Eintrag in die Umwelt von 2-BHT gibt es bisher keine Hinweise in der Literatur.

Abbauversuche mit 2-BHT wurden bisher nicht durchgeführt.

Über die toxikologischen Eigenschaften von 2-BHT ist nichts bekannt.

### **3.2 Phosphorsäureester**

Ca. 250 verschiedene Industriechemikalien gehören zu der Gruppe der phosphororganischen Verbindungen. Ein großer Teil der Substanzen aus dieser Stoffklasse werden als Herbizide eingesetzt. Ca. 2/5 der produzierten Menge an phosphororganischen Verbindungen dienen als Weichmacher, welche zugleich die Brennbarkeit der Endprodukte herabsetzen. Solche Zusatzstoffe werden als Flammenschutzmittel (FSM) bezeichnet. Diese FSM lassen sich in die Gruppe der anorganischen Verbindungen (Antimonoxid und Ammoniumphosphat), die Gruppe der halogenierten organischen Verbindungen (polybromierte Diphenylether und Chlorparaffine) und die Gruppe der phosphororganischen Verbindungen einschließlich der halogenierten phosphororganischen Verbindungen unterteilen (Römpp, 1999). Zu den phosphororganischen Verbindungen gehören zahlreiche Phosphorsäureester (PSE). Die Gefahr der Entflammbarkeit von relativ leicht entzündlichen Stoffen, wie z.B. Schaumstoffen aus Polyurethan oder Folien aus Polypropylen wird durch Zusatz von FSM herabgesetzt (Römpp, 1999). Die Hemmung des Verbrennungsprozesses von Kunststoffen beruht bei den Phosphorverbindungen auf der Ausbildung einer verkohlten Deckschicht an der Polymeroberfläche durch die dehydratisierende Wirkung der entstehenden Phosphorsäure (Römpp, 1999). Diese Deckschicht behindert die weitere Sauerstoffzufuhr bzw. die Oxidation an der Zündquelle und erschwert so das Fortschreiten der oxidativen Zersetzung. Besonders effektiv ist der Mechanismus bei sauerstoffhaltigen Polymeren. Durch Kombination der FSM mit Füllstoffen wie Aluminiumtrihydrat kommt es beim Brand zur Ausbildung glasartiger Schlacken an der Oberfläche. So können diese FSM auch in sauerstofffreien Polymeren

eingesetzt werden. Die chlorhaltigen FSM wirken desweiteren über die Gasphase durch die Freisetzung von hochwirksamen Radikalfängern.

Darüber hinaus werden große Mengen an phosphororganischen Verbindungen als Lösemittel im industriellen Bereich genutzt (Winnacker & Kuchler, 1982). Sie dienen im technisch-industriellen Anwendungsspektrum als Ersatzstoffe für Halogenorganika wie PCB in diversen Anwendungsbereichen (Lombardo & Egry, 1979). Weiterhin werden phosphororganische Verbindungen als Extraktionsmittel zur Reinigung und Gewinnung von Uran, Thorium, seltenen Erden und Platinmetallen verwendet. Die breite Palette der Einsatzmöglichkeiten der Phosphororganika resultiert aus besonderen Eigenschaften, wie hohe Temperaturbeständigkeit, geringe Entflammbarkeit sowie günstige Viskositätsparameter über einen sehr weiten Temperaturbereich.

Nach einer Marktstudie für das Jahr 1998 (Davenport et al., 1999) wird der Gesamtverbrauch an FSM weltweit mit 1140000 t/a angegeben. Dabei entfallen ca. 20 % des weltweiten Gesamtverbrauchs an FSM auf phosphororganische Verbindungen. Durch verschärfte Anforderungen an den Brandschutz und Entwicklungen in neuen Anwendungsgebieten wird die Produktion von FSM bis 2003 mit einer geschätzten jährlichen Wachstumsrate von 3,5-4 % weiter zunehmen (Davenport et al., 1999).

Nach Muir (1984) und Boethling & Cooper (1985) gelangen industriell verwendete Phosphororganika aus ihren Anwendungsbereichen aus unterschiedlichen, nicht punktuellen Quellen in den Wasserkreislauf. Die Chemikalien gelten allgemein als gut abbaubar und folglich nicht als persistent (Saeger et al., 1979, Killer, 1986). Trotzdem ist das Vorkommen mehrerer Vertreter dieser Gruppe in Fließgewässern bereits von verschiedenen Autoren dokumentiert worden (Tsuda et al., 1989, Tsuda et al., 1992, Galassi, 1991, Galassi et al., 1992, ARW, 1989-1992). Zumindest zeitweise oder lokal wird die Kapazität von Fließgewässern zum Abbau der Phosphororganika offenbar überschritten. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass auch relativ gut abbaubare synthetische Chemikalien in ähnlichen Konzentrationsbereichen wie die im Mittelpunkt der öffentlichen Kritik stehenden „persistenten“ Schadstoffen in den verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen werden. Beträchtliche Immissionsraten gleichen offenbar hohe Eliminationsraten aus. Außerdem variieren biologische Abbauraten erheblich in Abhängigkeit von Wasserführung und Temperatur.

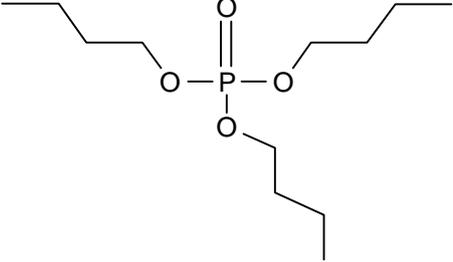
Diese Arbeit beschränkt sich auf den Nachweis der drei Phosphorsäureester Tributylphosphat (TBP), Tris(2-chloroethyl)phosphat (TCEP) und Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) in der aquatischen Umwelt.

### 3.2.1 Tributylphosphat (TBP)

#### *Eigenschaften*

In Abbildung 5 sind die chemische Struktur sowie wichtige chemische und physikalische Parameter von Tributylphosphat (TBP) dargestellt. TBP besitzt eine molare Masse von 266 g/mol und eine Dichte von 0,98 g/cm<sup>3</sup> (20 °C).

Aufgrund eines mittleren logP<sub>ow</sub>-Wertes von 3,82 ist TBP vergleichsweise mobil, was durch die gute Wasserlöslichkeit der Substanz von 1 g/l (20°C) unterstützt wird. Die gemessenen Biokonzentrationsfaktoren sind sehr gering (BUA, 1991b), jedoch ist nach Fooken et al. (1997) mit einer gewissen Anreicherung von TBP im Sediment zu rechnen. Modelluntersuchungen mit verschiedenen Böden (Gehalt an Corg 0,40, 0,65 und 0,80 %) ergaben Sorptionkoeffizienten (K<sub>oc</sub>) von 1460, 1188 und 378 (Williams & Hargardine, 1990), was nach Blume (1990) einer mittleren bis starken Bodensorption entspricht. Nach Meinung des Autors ist der wesentliche Mechanismus bei der Adsorption von TBP an feste Partikel chemischer Natur. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften ist ebenfalls eine Adsorption des Stoffes an organische Substanz zu berücksichtigen, was eine verminderte Mobilität von TBP zur Folge hat (BUA, 1991b).

 <p><b>Tributylphosphat</b> <b>(TBP)</b></p>	<p>CAS-Nr: 126-73-8          Chemische Formel: C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P          Molare Masse: 266 g/mol          Dichte: 0,98 g/cm<sup>3</sup>          Dampfdruck: 0,014 Pa (20 °C)          Henry-Konstante: 0,015 Pa * m<sup>3</sup>/mol  <b>Wasserlöslichkeit: 1 g /l (20°C)</b>          LogP<sub>ow</sub>: 3,82          Wassergefährdungsklasse 2          (wassergefährdend)</p>
---	---

**Abb. 5: Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von TBP.**

TBP besitzt aufgrund seines mittleren Dampfdrucks von 0,014 hPa (20°C) eine nicht zu vernachlässigende Flüchtigkeit. Die Substanz nimmt hinsichtlich ihrer Volatilität ebenfalls eine Mittelstellung zwischen schwerflüchtigen Substanzen wie DDT (Dampfdruck 0,00002 Pa bei 25 °C) und leichtflüchtigen Substanzen wie Dichlormethan (Dampfdruck: 58400 Pa bei 25 °C) ein. Die Henry-Konstante von TBP beträgt 0,015 Pa\*m<sup>3</sup>/mol.

### *Produktion und Verwendung*

TBP wird durch Umsetzung von Phosphoroxidchlorid (POCl<sub>3</sub>) mit n-Butanol in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt (BUA, 1991b).

Als Hersteller in der EG sind bekannt:

- Bayer AG, Leverkusen, BRD
- Protex SA, Chateau Renault, Frankreich

In Deutschland lag 1992 der Verbrauch an TBP bei ca. 500 t/a (BUA, 1991b). Die europäische Produktionsmenge lag im gleichen Jahr bei 1000 – 3000 t/a (BUA, 1991b). In der BRD sind folgende Verwendungen von TBP bekannt:

#### *Hydrauliköle (50%):*

Aufgrund seiner schlechten Entflammbarkeit und des mittleren Dampfdrucks von 0,014 Pa (20 °C) findet TBP Verwendung als Komponente in synthetischen Hydraulikflüssigkeiten für die Flugzeugindustrie. Ein großer Vorteil dieser Hydrauliköle liegt darin, dass sie nicht korrosiv sind. Nach groben Schätzungen werden in der BRD ca. 250 t/a und in der EG ca. 400 t/a der Substanz TBP als Zusatz für Hydraulikflüssigkeiten verwendet (BUA, 1991b).

#### *Entschäumer für Beton (30%):*

TBP wird weiterhin als Entschäumer bei der Betonherstellung verwendet. Der Stoff wird dabei dem Betonverflüssiger in Mengen von < 1 % zugesetzt. Dadurch wird die Betondichte und damit die Festigkeit erhöht.

#### *Textilhilfsmittel (10%):*

Beim Färben von Garnen und Textilien werden Netzmittel verwendet, denen TBP als Entschäumer zugesetzt wird.

*Sonstige Anwendungen (10%):*

Darüber hinaus wird TBP bei der Herstellung von Papierstreichmassen (hochwertige Papiere, Tapeten), Druckfarben und Dispersionsfarben zugesetzt. Weiterhin ist TBP geeignet, aus wässrigen Lösungen Metalle zu extrahieren und wird deshalb bei der Herstellung von Seltenerdenmetallen verwendet (150-200 t/a in der EG). Bei der Aufarbeitung von Kernbrennstäben wird TBP ebenfalls eingesetzt. Dafür finden in der EG 100-150 t/a Verwendung. Bei der Herstellung reiner Phosphorsäure kommen in der EG ca. 500-1000 t/a TBP als Extraktionsmittel zum Einsatz (BUA, 1991b).

*Eintrag in die Umweltweltkompartimente*

Aus Messungen in der Abluft von Produktionsbetrieben ergibt sich für TBP ein Eintrag in die Atmosphäre von etwa 1 kg/a (BUA, 1991b). Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften ist ein Eintrag von TBP in die Atmosphäre durch Evaporation von Wasserflächen und Böden sowie von TBP-haltigen Produkten prinzipiell möglich.

Der Haupteintrag von TBP erfolgt durch Abwassereinleitungen von industriellen und kommunalen Kläranlagen durch die Herstellung und den Gebrauch TBP-haltiger Produkte (BUA, 1991b). Die maximale Eintragsmenge an TBP in Oberflächenwasser über den Ablauf der betriebseigenen Kläranlage der Bayer AG betrug 1990 ca. 1 t/a (BUA, 1991b).

Weiterhin können sich bei der Extraktion von Metallen aus wässriger Lösung geringe Mengen TBP in der wässrigen Phase lösen, die dann ins Abwasser der Betriebe gelangen; aus den Färbungsprozessen der Textilindustrie gelangt der Stoff ebenfalls ins Abwasser.

Bei der Verwendung als Entschäumer in Papierstreichmassen, Druckfarben und Dispersionsfarben verbleibt der Stoff überwiegend im Produkt. Durch Deponiesickerwässer kann TBP schließlich in die aquatische Umwelt gelangen.

Schließlich sollen noch weitere Eintragswege für TBP in die Umwelt erwähnt werden, die allerdings nur bei unsachgemäßer Behandlung TBP-haltiger Produkte eine Rolle spielen. Als Entschäumer bei der Betonzubereitung verbleibt TBP im Beton und wird dort unter stark alkalischen Bedingungen hydrolytisch gespalten. Zum Eintrag in Wasser und Boden kommt es bei unvorsichtigem Umgang z.B. beim Verschütten des Betonzusatzes und beim Spülen der Anlagen zur Herstellung und zum Transport des Betons; Hydraulikflüssigkeiten aus

Flugzeugen werden nach dem Austausch gesammelt und aufgearbeitet. Es ist denkbar, dass durch Leckagen oder bei Wartungsarbeiten Reste solcher Hydraulikflüssigkeiten in die Umwelt gelangen können.

#### *Verteilung in der Umwelt und Grenzwerte*

In Tabelle 2 sind die Konzentrationen von TBP in verschiedenen Oberflächengewässern in der BRD, in der Schweiz, in Norwegen, in Spanien und Japan dargestellt. Die maximalen TBP-Konzentrationen in Sieg (1984) und Wupper (1989) lagen bei 100 bzw. 600 ng/l (LWA Nordrhein-Westfalen, 1990). Im Rhein wurden 1979 100-1000 ng/l TBP und 1990 maximal 3800 ng/l TBP gemessen (LWA Nordrhein-Westfalen, 1990). Im gleichen Zeitraum lag die maximale TBP-Konzentration in der Weser bei 3900 ng/l (LWA Nordrhein-Westfalen, 1990). In Ruhr und Lippe konnten im Jahr 1990 TBP-Konzentrationen bis zu 600 bzw. 800 ng/l festgestellt werden (LWA Nordrhein-Westfalen, 1990). 1992 wurde in der Emscher eine Maximalkonzentration von 3000 ng/l TBP gemessen (LWA Nordrhein-Westfalen, 1990). Die Konzentrationen von TBP in hessischen Fließgewässern schwankten im Zeitraum von 1991 bis 1996 zwischen 100-700 ng/l (Fooker et al., 1997).

1973 wiesen Oberflächenwasserproben aus dem Zürichsee TBP-Konzentration zwischen 54-82 ng/l auf (Grob & Grob, 1974). Im norwegischen Fluss Nitaiva lagen 1980 die TBP-Konzentrationen im Bereich zwischen 100-900 ng/l (Schou & Krane, 1981). Auch in spanischen Flüssen wie Llobregat und Ebro trat 1988 TBP in Konzentrationen bis zu 300 bzw. 20 ng/l auf (Barceló et al., 1990).

Die höchsten Gehalte an TBP konnten in japanischen Gewässern festgestellt werden. In einem Fluss in Japan (Kinsei River, Kawano City) wurden 1974 nahe eines Emittenten (Papierfabrik) TBP-Konzentrationen von 7600-25000 ng/l gemessen (Tatsukawa, 1975). Kawai et al. (1986) bestimmten TBP im japanischen Fluss Yamato Osaka im Jahr 1985 mit Konzentrationen zwischen 20-4500 ng/l.

Im Zeitraum 1978-1980 wurden von LeBel et al. (1981) in Trinkwasserproben aus Kanada TBP-Konzentrationen von bis zu 62 ng/l gemessen.

Auch Sedimente aus Flüssen und Seen weisen hohe Gehalte an TBP auf, was auf eine entsprechende Sedimentsorption schließen lässt (BUA, 1991b). Beispielsweise betragen die TBP-Gehalte in einem Flusssediment bei Tokyo (Japan) 900-7000 ng/kg (Wakabayashi, 1980).

Ort	TBP (ng/l)	Jahr	Literatur
Deutschland			
Rhein	100 - 1000	1979	LWA Nordrhein-Westfalen, 1990
Rhein	max. 3800	1990	LWA Nordrhein-Westfalen, 1990
Sieg	max. 100	1984	LWA Nordrhein-Westfalen, 1990
Wupper	max. 600	1989	LWA Nordrhein-Westfalen, 1990
Weser	max. 3900	1990	LWA Nordrhein-Westfalen, 1990
Ruhr	max. 600	1990	LWA Nordrhein-Westfalen, 1990
Lippe	max. 800	1990	LWA Nordrhein-Westfalen, 1990
Emscher	max. 3000	1992	LWA Nordrhein-Westfalen, 1990
hessische Fließgewässer	100 - 700	1991-1996	Fooken et al., 1997
Schweiz			
Zürichsee	54 - 82	1973	Grob & Grob, 1974
Norwegen			
Nitaiva	100 - 900	1980	Schou & Krane, 1981
Spanien			
Llobregat	max. 300	1988	Barceló et al., 1990
Ebro	max. 20	1988	Barceló et al., 1990
Japan			
Kinsei	7600 - 25000	1974	Tatsukawa, 1975
Yamato Osaka	20 - 4500	1985	Kawai et al., 1986

**Tab. 2: Konzentrationen von TBP in verschiedenen Oberflächengewässern** (max. = Maximalkonzentration).

Zielvorgaben für TBP in verschiedenen Umweltmedien sind nicht bekannt; daher werden häufig die Toxizitätsdaten für eine Bewertung herangezogen (Fooken et al., 1997). TBP ist in die Wassergefährdungsklasse 2 eingeordnet (Bundesumweltministerium, 1996).

### Abbau

Ergebnisse aus Untersuchungen zum biologischen Abbauverhalten von TBP zeigten, dass die Substanz relativ leicht biologisch abbaubar ist (Saeger et al., 1979). Abbaugrad- und Geschwindigkeit sind abhängig von der Stoffkonzentration sowie vom Gehalt und von der Zusammensetzung der Biomasse. Es ist anzunehmen, dass der biologische Abbau schrittweise unter Bildung von Dibutylphosphat und Monobutylphosphat zu ortho-Phosphorsäure und Butanol verläuft. Bei Abbauversuchen wurden 1 mg/l TBP in Oberflächenwasser in 6 Tagen vollständig eliminiert. (Saeger et al., 1979). Vergleichbare Ergebnisse wurden bei Untersuchungen mit Oberflächenwasser des Mississippi (St. Louis) erhalten, bei denen 1 mg/l TBP in 7 Tagen vollständig abgebaut wurden (Saeger et al., 1979). Bei der Ausgangskonzentration

tration von 20 mg/l wurde von anderen Autoren über 14 Tage ein Eliminierungsgrad von 22 % festgestellt (Hattori et al., 1981). Untersuchungen mit Belebtschlamm ergaben ebenfalls vergleichbare Abbauraten (Mausner et al., 1969). Demgegenüber erfolgte in sterilen Wässern kein Stoffabbau (Saeger et al., 1979, Hattori et al., 1981).

Untersuchungen zum Hydrolyseverhalten von TBP bei pH 3,7 und pH 11 (25 °C) über 30 Tage ergaben keinen Hinweis auf eine hydrolytische Zersetzung (Blasberg & Bowman, 1990).

Bei einstündiger Bestrahlung mit UV-Licht wurden 85 % TBP photochemisch abgebaut, was zumindest für flache Gewässer und oberflächennahe Wasserschichten von Bedeutung sein kann (BUA, 1991b). Für den Photoabbau von TBP in der Atmosphäre beträgt die Halbwertszeit bei einer angenommenen mittleren OH-Radikal-Konzentration von  $5 \cdot 10^5$  Molekülen/cm<sup>3</sup> weniger als 0,5 Tage (Atkinson, 1985).

### *Toxizität*

Die LC<sub>50</sub>-Werte von TBP für Fische liegen bei ca. 10 mg/l (Fooken et al., 1997). Als niedrigste Wirkkonzentration (EC<sub>10</sub>) wurden 0,37 mg/l für eine Grünalge erhalten (Fooken et al., 1997). Die bei verschiedenen Fischarten ermittelten akuten Toxizitätswerte liegen im Bereich von 4,2-18,0 mg/l (BUA, 1991b). Im embryonalen Stadium ist eine geringfügig erhöhte Empfindlichkeit im Vergleich zu den älteren Tieren festgestellt worden. Die Einwirkung von TBP auf Pflanzen (Luzernen Gras, Baumwollpflanzen) führt zu einer Schädigung der Blattoberfläche (Verminderung der Atmung) bis zum Austrocknen und Abwerfen der Blätter (BUA, 1991b). Sämtliche tierexperimentelle Untersuchungen mit TBP geben keine Hinweise auf mutagene, teratogene, fertilitätsbeeinflussende oder neurotoxische Wirkung von TBP. Beim Menschen treten bei inhalativer Exposition Übelkeit und Kopfschmerzen auf. Bei *in vitro* Untersuchungen mit Humanblut ist eine geringe Hemmung der Plasma- sowie der Erythrozytencholinesterase beobachtet worden.

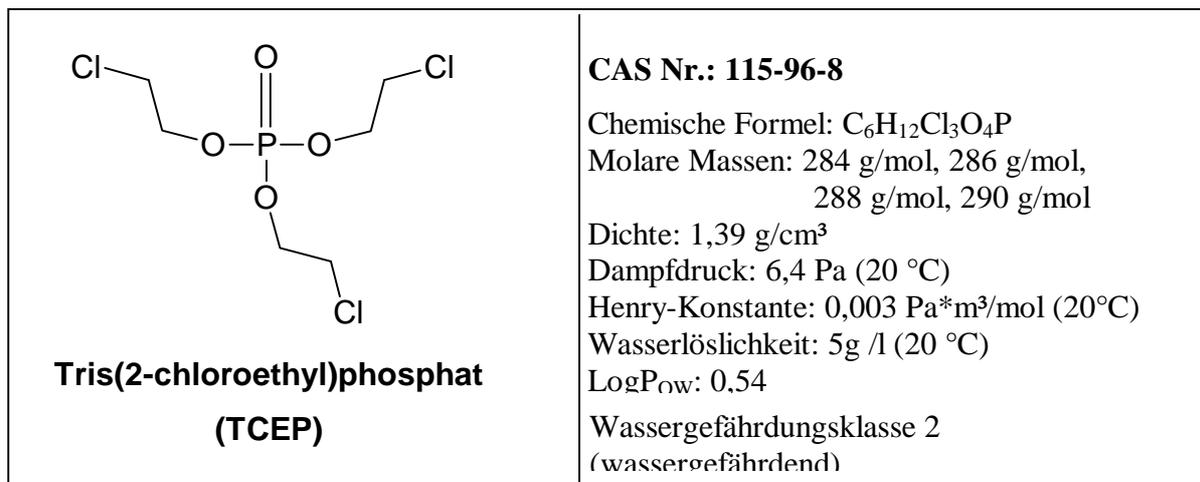
### **3.2.2 Tris(2-chloroethyl)phosphat (TCEP)**

#### *Eigenschaften*

Abbildung 6 zeigt die Struktur sowie wichtige chemische und physikalische Parameter von Tris(2-chloroethyl)phosphat (TCEP). Die Dichte von TCEP beträgt 1,39 g/cm<sup>3</sup>. Chlor tritt in

Form der beiden Isotope  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  auf, wonach das TCEP-Molekül die vier verschiedenen molaren Massen 284, 286, 288 und 290 g/mol besitzen kann.

Der  $\log P_{\text{OW}}$  von TCEP ist mit 0,54 relativ gering, weshalb nicht mit einer Bio- oder Geoakkumulation zu rechnen ist (Fooker *et al.*, 1997). Nach ARGE ELBE (2000) besitzt TCEP eine Feststoffadsorption von nur wenigen %. TCEP ist mit einer Wasserlöslichkeit von 5 g/l (20°C) sehr gut in Wasser löslich und daher relativ mobil. Die Henry-Konstante von 0,003 Pa\*m<sup>3</sup>/mol (20°C) klassifiziert TCEP als eine aus wässrigen Lösungen mittelflüchtige Substanz. Der Dampfdruck von 6,4 Pa (20°C) ist relativ hoch.



**Abb. 6: Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von TCEP.**

### *Produktion und Verwendung*

Nach den Diskussionen der vergangenen Jahre um die Problematik der polybromierten Biphenylether (PBB) wurden Ersatzstoffe gesucht, welche aufgrund ihrer Eigenschaften als FSM Verwendung finden konnten. Dies trifft für die Substanz TCEP zu. Gleichzeitig zeigt diese Verbindung gute Eigenschaften als Weichmacher, wodurch sie für den Einsatz in Polyurethanschäumen, in Bauteilen für Kraftfahrzeuge und Flugzeuge oder auch in Lacken, Farben und Klebstoffen geeignet ist. Die Jahresproduktion von TCEP betrug in der BRD bereits 1986 4000-5000 t/a (BUA, 1988a). Über eine weltweit steigende Tendenz der Produktionsmengen für FSM und damit auch für TCEP wurde berichtet (Davenport *et al.*, 1999).

### *Eintrag in die Umweltweltkompartimente*

Der Eintrag in die Umwelt durch Abluft bei der Produktion und Verwendung von TCEP ist vermutlich gering (BUA, 1988a). Im Hinblick auf die relativ hohe Flüchtigkeit der Substanz ist mit einer langsamen Freisetzung von TCEP aus TCEP – haltigen Materialien zu rechnen. Aufgrund der mittleren Henry-Konstante von  $0,003 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) ist eine Verdampfung der Substanz von Wasser- und Bodenoberflächen und ein damit verbundener Eintrag in die Atmosphäre ebenfalls möglich. Die relativ gute Wasserlöslichkeit kann allerdings die Verdampfung aus dem Wasser hemmen.

Durch die Produktion von TCEP gelangten in der BRD ca. 0,4 % der Produktionsmenge ins Abwasser (BUA, 1988a). Auch durch die Verwendung TCEP-haltiger Produkte gelangt der Stoff durch die Abwassereinleitungen in die Flüsse. Dies wird dadurch verdeutlicht, dass TCEP auch fernab der Produktionsstätten in relativ hohen Konzentrationen in den Oberflächengewässern nachzuweisen war (BUA, 1988a).

Ebenfalls nicht vernachlässigbar ist der Anteil, der aus den TCEP – haltigen Produkten nach Verbringung als Müll in einer Deponie freigesetzt wird und so über das Sickerwasser in die Umwelt gelangt (BUA, 1988a).

### *Verteilung in der Umwelt und Grenzwerte*

In Tabelle 3 sind Ergebnisse aus verschiedenen Gewässeruntersuchungen zum Auftreten von TCEP in deutschen und spanischen Flüssen zusammengefasst. Eine umfassende Studie zur Belastung von Main, Rhein und Rheinuferfiltrat mit Chloralkylphosphaten wurde von der Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V. (ARW) in den Jahren 1995-1998 durchgeführt (ARW, 1996-1999).

Im Zeitraum von 1989 bis 1998 lagen die TCEP-Konzentrationen im Rhein zwischen 48 ng/l im Deltabereich (Hendriks, 1994) und 3000 ng/l in einer Oberflächenwasserprobe aus Köln (ARW, 1996). Die Konzentrationen von TCEP im Main bei Bischofsheim lagen 1995 zwischen 180-1300 ng/l (ARW, 1996). Die TCEP-Konzentrationen in der Elbe lagen 1992 bei 130-900 ng/l. Der Mittelwert betrug dabei 400 ng/l (Götz et al., 1998). 1996 wurden in der Elbe TCEP-Konzentrationen von 12-220 ng/l gemessen (ARGE ELBE, 2000). 1998 betrug der TCEP-Gehalt in der Elbe 25-100 ng/l (ARGE ELBE, 2000). In hessischen Fließgewässern trat TCEP 1997 in fast allen untersuchten Proben auf. Die gemessenen Konzentrationen lagen

bei 100-400 ng/l TCEP (Fooken et al., 1998). Im Schwarzbach wurde zu diesem Zeitpunkt eine Konzentration von 1100 ng/l gemessen (Fooken et al., 1998). In Sieg, Wupper, Emscher und Lippe bewegten sich die Konzentrationen von TCEP 1994 in einem Bereich von 300-4400 ng/l (LUA Nordrhein-Westfalen, 1996) und 1995 in einem Bereich von 460-1200 ng/l (LUA Nordrhein-Westfalen, 1997). Im gleichen Jahr lag die TCEP-Konzentration mit Werten zwischen 40-80 ng/l in den Flüssen Neckar, Mosel, Lahn und Ruhr deutlich unterhalb der in den übrigen Oberflächengewässern festgestellten Konzentrationsbereiche (ARW, 1996).

Im spanischen Fluss Llobregat konnten Barceló et al. (1990) im Jahr 1988 TCEP mit einer maximalen Konzentration von bis zu 400 ng/l nachweisen.

Ort	TCEP (ng/l)	Jahr	Literatur
Deutschland			
Rhein (Deltabereich)	48-172	1989	Hendriks, 1994
Rhein (bei Köln)	max. 3000	1994	ARW, 1996
Rhein (bei Köln)	310 - 640	1995	LUA Nordrhein-Westfalen, 1997
Rhein (bei Köln)	max. 920	1996	ARW, 1997
Rhein (bei Köln)	max. 2100	1997	ARW, 1998
Rhein (bei Köln)	max. 760	1998	ARW, 1999
Main (bei Bischofsheim)	180 - 1300	1995	ARW, 1996
Elbe	130 - 900	1992	Götz et al., 1998
Elbe	12 - 220	1996	ARGE ELBE, 2000
Elbe	25 - 100	1998	ARGE ELBE, 2000
Sieg, Wupper, Emscher, Lippe	300 - 4400	1994	LUA Nordrhein-Westfalen, 1996
Sieg, Wupper, Emscher, Lippe	460 - 1200	1995	LUA Nordrhein-Westfalen, 1997
Neckar, Mosel, Lahn, Ruhr	40 - 80	1995	ARW, 1996
hessische Fließgewässer	100 - 400	1997	Fooken et al., 1998
Schwarzbach	1100	1997	Fooken et al., 1998
Spanien			
Llobregat	max. 400	1988	Barceló et al., 1990

**Tab. 3: Konzentrationen von TCEP in verschiedenen Oberflächengewässern** (max. = Maximalkonzentration).

Für Chloralkylphosphate gibt es ebenfalls keine offiziellen Zielvorgaben. Vom Umweltbundesamt Berlin (UBA, 1998) liegt jedoch eine „Vorläufige Einschätzung zur Aquatotoxizität von Alkylphosphaten“ vor. In dieser Stellungnahme wird ein Grenzwert von 1000 ng/l an chlorierten Alkylphosphaten in Gewässern empfohlen. TCEP ist in die Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft (Bundesumweltministerium, 1996). Ebenfalls wie bei TBP erfolgt häufig eine Bewertung der Gewässerbelastung anhand der aquatischen Toxizitätsdaten von TCEP.

### *Abbau*

Die Bestimmung der Abbaubarkeit von TCEP mittels Belebtschlamm im Standardversuch ergab nach 27 Tagen einen Eliminierungsgrad von < 10 %. Die Substanz gilt demnach als relativ schlecht biologisch abbaubar (BUA, 1988a). In Kläranlagen der Industrie kann ein partieller Abbau der Substanz erfolgen. Hier wurde ein Eliminierungsgrad von 40 % ermittelt (Hoechst, 1985a). Auch ein hydrolytischer Abbau von TCEP im Wasser oder in der Luft erfolgt unter Umweltbedingungen nur sehr langsam (Brown et al., 1975). Die Autoren berichteten über eine Halbwertszeit von 100 Tagen, in der TCEP durch Reaktion mit photochemisch gebildeten OH-Radikalen abgebaut wird.

### *Toxizität*

Gegenüber aquatischen Organismen ist TCEP nur von geringer Toxizität; bei der Bestimmung der akuten LC<sub>50</sub>-Werte ergaben sich Konzentrationen von 5-10 mg/l (Fooker et al., 1998). Bezüglich der Mutagenität liegen widersprüchliche Ergebnisse vor. Nach van Genderen et al. (2000) steht TCEP im Verdacht mutagen zu wirken. Im Tierexperiment mit Ratten konnte eine krebserzeugende Wirkung von TCEP festgestellt werden (Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, 1995). Daneben gibt es weitere Hinweise auf Karzinogenität: In den „Technischen Regeln für Gefahrenstoffe (TRGS 905)“ wurde die Substanz mit K2 bewertet, hingegen nach der Gefahrstoffverordnung nur mit K3 (Kühn & Birett, 1999). Bei der Kategorie K2 bestehen hinreichende Anhaltspunkte zu der begründeten Annahme, dass ein Stoff krebserzeugend beim Menschen ist; bei der Kategorie K3 ist Anlass zur Besorgnis gegeben.

### **3.2.3 Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)**

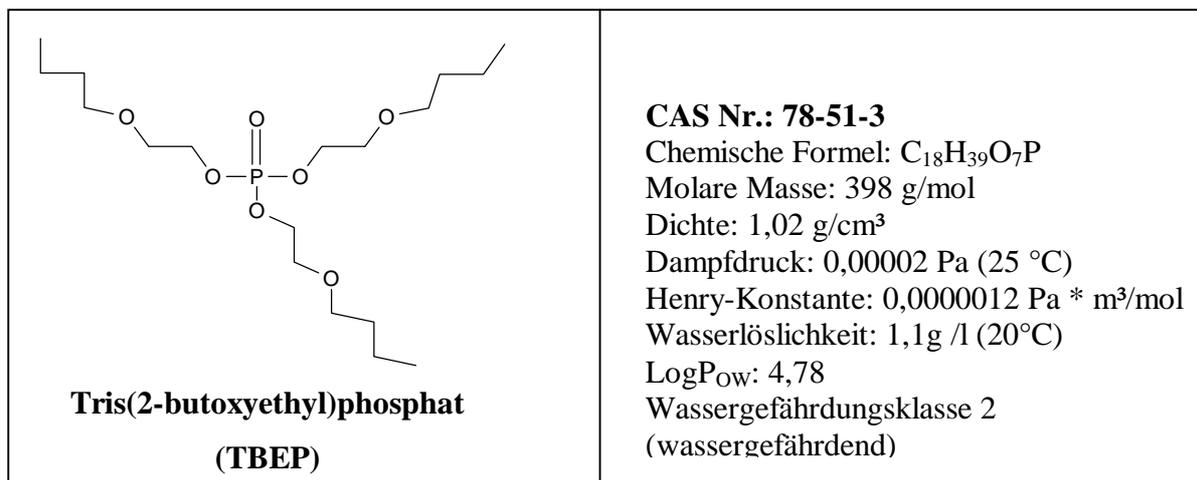
#### *Eigenschaften*

In Abbildung 7 ist die chemische Struktur von Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) neben den wichtigen chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses PSE dargestellt. TBEP besitzt eine molare Masse von 398 g/mol und eine Dichte von 1,02 g/cm<sup>3</sup>.

Der logP<sub>OW</sub> von TBEP ist mit 4,78 relativ hoch. TBEP ist derjenige Vertreter der PSE, der am besten an Sediment und organische Substanz adsorbieren kann. Es ist also mit einer

Anreicherung von TBEP im Sediment zu rechnen. Dennoch ist TBEP aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit von 1,1 g/l (20°C) durchaus mobil.

TBEP besitzt unter allen drei PSE den geringsten Dampfdruck (0,0002 Pa bei 25 °C) und zählt somit wie DDT zu den schwerflüchtigen Verbindungen. Auch die Henry-Konstante ist mit 0,0000012 Pa\*m<sup>3</sup>/mol relativ gering.



**Abb. 7: Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von TBEP.**

#### *Produktion und Verwendung*

TBEP gehört ebenfalls zu den phosphororganischen Verbindungen, wird aber nicht direkt als FSM eingesetzt, sondern findet hauptsächlich Verwendung als Weichmacher. Es wird als Plastifizierungsmittel in Bodenpflegemitteln, Kunststoffen und Gummi eingesetzt. TBEP dient bei Bodenpflegemitteln zur Senkung der Mindestfilmbildetemperatur (erst oberhalb dieser Temperatur bildet sich ein strapazierfähiger Polymerfilm aus) und zur Erhaltung der Flexibilität des ausgebildeten Films. Bei Verzicht auf TBEP kommt es zu Versprödung und Abpudern des Pflegefilms, was eine erhöhte Staubbelastung zur Folge hat. Daneben wird TBEP häufig Schaumstoffen zugesetzt (WHO, 2000).

Das weltweite Produktionsvolumen für TBEP ist nicht genau bekannt, wird aber auf eine Größenordnung von 5000 bis 6000 t/a geschätzt (WHO, 2000).

#### *Eintrag in die Umweltkompartimente*

Aufgrund der geringen Henry-Konstante ist der Eintrag von TBEP in die Atmosphäre durch Evaporation von Wasseroberflächen und Böden relativ gering. Auch die Evaporation aus

TBEP-haltigen Produkten tritt aufgrund des geringen Dampfdrucks in den Hintergrund. Aus der Literatur ist allerdings bekannt, dass Aerosolpartikel in der Atmosphäre eine Senke für semi-volatile und nicht volatile Substanzen darstellen (Junge, 1975, Miguel & Friedlander, 1978, Ligocki & Pankow, 1987). Es besteht also die Möglichkeit, dass TBEP aufgrund seines geringen Dampfdrucks an Aerosolpartikel adsorbiert und mit diesen in der Atmosphäre transportiert wird.

Ein weiterer Eintragsweg für TBEP in die Umwelt liegt in den Abwassereinleitungen der Kläranlagen in die Oberflächengewässer, da die Verbindung nicht vollständig durch den Klärprozess eliminiert wird (WHO, 2000).

#### *Verteilung in der Umwelt und Grenzwerte*

TBEP konnte in Flusswasser, Abwasser und Trinkwasser von verschiedenen Autoren nachgewiesen werden. In Tabelle 4 sind die Konzentrationen für TBEP in verschiedenen Oberflächengewässern in der BRD, den USA und Japan zusammengefasst.

<b>Ort</b>	<b>TBEP (ng/l)</b>	<b>Jahr</b>	<b>Literatur</b>
<b>Deutschland</b>			
Elbe	max. 70	1985	Ernst, 1988
Elbe	max. 125	1987	Bohlen et al., 1989
<b>Japan</b>			
Yamato Osaka, Yodo	200 - 2500	1991	Fukushima et al., 1992
<b>USA</b>			
Delaware	max. 3000	1977	Sheldon & Hites, 1978

**Tab. 4: Konzentrationen von TBEP in verschiedenen Oberflächengewässern** (max. = Maximalkonzentration).

In Deutschland ist TBEP unter allen drei PSE im aquatischen Bereich am wenigsten untersucht worden. Es liegen nur Daten für die Elbe vor. Sie wurde 1985 von Ernst (1988) und 1987 von Bohlen et al. (1989) auf TBEP untersucht. Die TBEP-Maximalkonzentration lag 1985 bei 70 ng/l und stieg 1987 leicht auf 125 ng/l an.

Im Jahr 1991 wiesen Fukushima et al. (1992) TBEP in Konzentrationen von 200-2500 ng/l in den japanischen Flüssen Yamato Osaka und Yodo nach. Eine Maximalkonzentration für TBEP von 3000 ng/l wurde 1977 im amerikanischen Fluss Delaware gemessen (Sheldon & Hites, 1978).

Beachtlich sind die zahlreichen Positivbefunde für TBEP bei der Analyse von Trinkwasserproben. Beispielsweise wurde in Trinkwasserproben aus Kanada 1978 TBEP-Konzentrationen zwischen 9-75 ng/l nachgewiesen (LeBel et al., 1981). Die 1980 von Williams et al. (1982) ermittelten Gehalte von TBEP in Trinkwasserproben aus Kanada bewegten sich zwischen Werten von 1600-276000 ng/l. 1983 lag die TBEP-Konzentration in einer Trinkwasserprobe aus Kanada bei 5400 ng/l (LeBel & Williams, 1983).

Eine Zielvorgabe für TBEP liegt nicht vor; daher werden die Toxizitätsdaten häufig zur Bewertung herangezogen (Fookan et al., 1997). Die Substanz wird der Wassergefährdungsklasse 2 (Bundesumweltministerium, 1996) zugeordnet.

### *Abbau*

TBEP gilt unter aeroben Milieubedingungen als relativ gut biologisch abbaubar. In Abbauprobieren mit Klärschlamm wurden 3 mg/l TBEP innerhalb von 28 Tagen zu 88 % abgebaut (Monsanto, 1976). Hattori et al. (1981) untersuchten das Abbauverhalten von TBEP in natürlichen Gewässern. Nach 7 Tagen waren 1 mg/l TBEP zu 30 % aus dem Flusswasser eliminiert worden. Nach 14 Tagen war die Substanz vollständig abgebaut. Dagegen konnten die Autoren in sterilem Wasser auch nach 15 Tagen noch keinen Abbau von TBEP feststellen. Ernst (1988) untersuchte das Abbauverhalten von TBEP in einem Flussmündungsbereich. Die Halbwertszeit von TBEP lag bei ungefähr 50 Tagen.

### *Toxizität*

TBEP gilt als der am wenigsten gefährliche Stoff unter den drei hier untersuchten PSE. In der Literatur werden weder mutagene noch karzinogene Wirkungen für TBEP beschrieben (WHO, 2000). Die Aufnahme von TBEP kann über Lebensmittel, in die das TBEP aus Verpackungsmaterialien diffundiert ist, oder über das Trinkwasser erfolgen (WHO, 2000). Der NOEL-Wert (No-Observed-Effect-Level) liegt für Ratten bei 15 mg/kg Körpergewicht pro Tag bei oraler Aufnahme im Tierversuch (Monsanto, 1985). Auf Grundlage von Aussagen zur Toxizität von TBEP im aktuellen Bericht der Weltgesundheitsorganisation (WHO, 2000) wurde entschieden, dass mit den durch übliche Expositionswege aufgenommenen Mengen TBEP (Nahrung: <0,2 µg/kg, Trinken: <270 µg/l, Raumluft: < 0,025 µg/m<sup>3</sup>)

bei Weitem keine ausreichende Konzentration erreicht wird, um die Annahme einer gesundheitlichen Beeinträchtigung durch die Substanz zu rechtfertigen.

Carrington et al. (1990) wiesen auf neurotoxische Wirkungen von TBEP hin. Nach Meinung der Autoren hemmt die Chemikalie die Cholinesterase. Dies bedeutet, dass sich immer mehr Acetylcholin, ein wichtiger Neurotransmitter, im synaptischen Spalt aufhält und nicht wie gewohnt von den Cholinesterasen gespalten und in die präsynaptische Faser zurückbefördert wird. Durch die erhöhte Konzentration von Acetylcholin kommt es zu einer Dauerdepolarisation der postsynaptischen Endplattenmembran, was zu einer Lähmung des Nervs führt.

### 3.3 Xenoöstrogene

Seit einigen Jahren wird sowohl in der Wissenschaft als auch in der Öffentlichkeit intensiv darüber diskutiert, inwieweit Chemikalien mit Wirkung auf das Hormonsystem (endokrin wirksame Stoffe) die menschliche Gesundheit beeinträchtigen können. So werden verminderte Spermienzahlen und vermehrtes Auftreten von Hodentumoren bei Männern, Brustdrüsentumore bei Frauen sowie ein gestörtes Reproduktionsverhalten wildlebender Tiere auf solche endokrin wirksame Substanzen zurückgeführt. Die hormonähnliche Wirkung verschiedener Chemikalien wurde vor allem durch die Veröffentlichung von Colborn et al. (1996) „Die bedrohte Zukunft: Gefährden wir unsere Fruchtbarkeit und Überlebensfähigkeit“ allgemein bekannt.

Imitieren solche Industriechemikalien eine östrogene Wirkung, werden sie als Xenoöstrogene bezeichnet. Schon in den 60er Jahren beschäftigten sich Arbeiten mit der östrogenen Wirkung vieler chlororganischer Stoffe wie DDT, Lindan und PCBs (Tullner, 1961, Bitman et al., 1968). Doch auch andere Stoffgruppen wie Alkylphenole und Phthalate zeigen endokrine Wirkung. Dabei handelt es sich um Stoffe, die in konsumnahen Produkten wie beispielsweise in Kunststoffen enthalten sind. Diese Stoffe haben mit den chlororganischen Substanzen eines gemeinsam: sie sind relativ schwer abbaubar und sie reichern sich in der Umwelt und den Organismen an.

Wird beim Menschen gelegentlich der ungesunde Lebensstil als eine Ursache von Fortpflanzungsstörungen diskutiert, so scheidet diese Erklärung bei wild lebenden Tieren aus. In neueren Untersuchungen wurden bei Schnecken, Fischen, Reptilien, Vögeln und Wildkatzen eine Verweiblichung von männlichen Tieren und eine damit verbundene

Veränderung der Geschlechterzusammensetzung von Populationen beobachtet (Colborn & Clement, 1992, Facemire et al., 1995, Fent, 1996, Oehlmann, 2000).

Purdom et al. (1994) untersuchten im Abflussbereich von Kläranlagen in England Substanzen, die bei männlichen Forellen eine Dottereiweissbildung (Vitellogenese) induzierten. Dies kommt normalerweise nur bei den Weibchen vor und wird durch das weibliche Hormon Östradiol gesteuert, indem es ein Gen für die Dottereiweissproduktion "einschaltet". Dieses Gen ist auch bei den Männchen vorhanden. Als auslösende hormonähnliche Substanz wurden Abbauprodukte von Nonylphenolpolyethoxylaten (NPnEO) verdächtigt, welche u.a. in Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sind. Einige dieser Metabolite zeigten im Test eine schwache östrogene Wirkung (Jobling & Sumpter, 1993). Neuere Untersuchungen führten zur sogenannten „Östrogen Hypothese“, wonach Störungen der Entwicklung und der Funktion des Reproduktionssystems bei Männern durch endokrin wirksame Stoffe ausgelöst werden (Toppari et al., 1996, Seibert, 1996).

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Auftreten von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und des Isomerengemisches 4-Nonylphenol (4-NP) in der aquatischen Umwelt betrachtet werden. Diesen beiden Substanzen wird eine östrogene Wirkung zugeschrieben (Krishnan et al. 1993, Soto et al. 1991). Wie viele andere Entdeckungen war auch dies ein Zufallsfund. Soto et al. (1991) hatten ein Testverfahren zum Nachweis östrogenen Wirkung von Umweltchemikalien entwickelt, das mit Kulturen von östrogensensitiven Brustkrebszellen arbeitet. Diese Zellen werden durch östrogene Substanzen zum Wuchern angeregt. Bei Kulturen, die eigentlich östrogenfrei waren, trat der Effekt dennoch auf. Bei der Suche nach den Ursachen dieser Wucherung fand man schließlich Spuren der Substanz 4-NP. Sie stammten in diesem Fall aus dem Plastik der Kulturschalen. Die Autoren stellten darüber hinaus fest, dass Stoffe, die allein nur eine minimale östrogene Wirkung zeigen, in Kombination große Effekte auslösen können.

### **3.3.1 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A)**

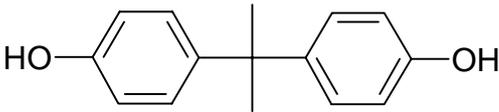
#### *Eigenschaften*

In Abbildung 8 sind neben der chemischen Struktur die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A)

zusammengestellt. Bisphenol A (BPA) besitzt eine molare Masse von 228 g/mol und eine Dichte von 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

Mit einem logP<sub>OW</sub> von 3,4 ist BPA moderat lipophil und adsorbiert mehr oder weniger stark an Boden-, Schwebstoff- und Sedimentpartikel. Nach den von Howard (1990) errechneten Adsorptionskoeffizienten ist BPA im Boden mäßig bis wenig mobil bei einer deutlichen pH-Abhängigkeit. Staples et al. (1998) geben folgende Massenverteilung auf die Umweltkompartimente an: Wasser: 72,2 %, Boden: 14,4 %, Sediment: 13,4 %, suspendiertes Material: <0,1 %, aquatische Biomasse: < 0,1 %, Luft: Spuren. Die Wasserlöslichkeit von BPA beträgt 0,1 g/l (25 °C).

BPA ist mit einem Dampfdruck von 0,000005 Pa (25 °C) eine relativ schwerflüchtige Verbindung. Die Henry-Konstante von BPA liegt bei 0,0000010 Pa\*m<sup>3</sup>/mol.

 <p><b>2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (BPA)</b></p>	<p><b>CAS Nr.: 80-05-7</b>          Chemische Formel: C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>          Molare Masse: 228 g/mol          Dichte: 1,2 g/cm<sup>3</sup>          Dampfdruck: 0,000005 Pa (25 °C)          Henry-Konstante: 0,0000010 Pa*m<sup>3</sup>/mol          Wasserlöslichkeit: 0,1 g/l (25°C)          LogP<sub>OW</sub>: 3,4          Wassergefährdungsklasse: 2          (wassergefährdend)</p>
---	---

**Abb. 8: Chemische Struktur sowie chemische und physikalische Parameter von BPA.**

### *Produktion und Verwendung*

BPA stellt in der Kunststoffindustrie eine bedeutende Ausgangskomponente für die Erzeugung von Polycarbonaten (ca. 70 %) und Epoxidharzen (ca. 30 %) dar. Daneben wird BPA als Antioxidans in Kunststoffen und hydraulischen Flüssigkeiten, zur Herstellung des Flammenschutzmittels Tetrabrombisphenol A, als farbentwickelndes Additiv in Thermopapier und in Zahnfüllmaterialien verwendet (BUA, 1997).

BPA gehört zu den weltweit am häufigsten produzierten Industriechemikalien. Weltweit werden heute jährlich rund 3000000 t BPA produziert (Cefic,1999). Im Jahr 1999 produzierte die Bayer AG allein 300000 t BPA, der Leverkusener Konzern ist damit unangefochtener Weltmarktführer. Der jährliche Verbrauch von BPA in der EU wurde 1997/98 auf über

640000 t/a geschätzt (Cefic,1999). Die Produktionsmenge von BPA in der BRD betrug im Jahr 1995 210000 t (Leisewitz & Schwartz, 1997). In Japan betrug die Produktionsmenge für BPA im Jahr 1994 260000 t/a und im Jahr 1996 240000 t/a. (Cefic, 1999). In Holland waren es 1997 89000 t/a (RIWA, 1998). Die jährliche Wachstumsrate der BPA-Produktion wird auf 7% geschätzt (Cefic,1999).

#### *Eintrag in die Umweltkompartimente*

Angesichts der hohen Produktionsmengen liegen erstaunlich wenig Daten über Vorkommen und Verhalten von BPA in der Umwelt vor. Aufgrund einer mäßigen Wasserlöslichkeit, dem sehr geringen Dampfdruck und der kleinen Henry-Konstante ist der Eintrag von BPA in die Atmosphäre durch Evaporation von Wasserflächen und Böden eher gering. Es besteht viel eher die Möglichkeit eines atmosphärischen Eintrags in Form von Staub bei der Abfüllung und Verladung (SPI; zitiert in EPA, 1985). Die Gesamtemission in die Atmosphäre (gemessen als Staub) aus Herstellung und Verarbeitung zu Polycarbonat und Epoxidharz in den Standorten Uerdingen und Stade wird für 1994 mit  $< 0,45$  t/a angegeben (BUA, 1997). Einträge in die Atmosphäre sind außerdem durch das Aufbringen von Autolacken und durch die Bearbeitung (Trennen und Sägen) von Kunststoffen auf BPA-Basis möglich aber nicht quantifizierbar (BUA, 1997). BPA kann aus Lebensmittelverpackungen aus Polycarbonat, aus Epoxidharzbeschichtungen von Konservendosen sowie aus Kunststoff- zahnfüllungen freigesetzt werden (Spahl et al., 1991, Olea et al.,1996).

Weiterhin wird BPA durch Abwassereinleitungen in die Oberflächengewässer industrieller und kommunaler Kläranlagen in die Umwelt eingetragen. In Kläranlagenabläufen von Firmen, die Polycarbonate und Epoxidharze produzieren oder verarbeiten, lag der durchschnittliche BPA-Gehalt bei 20000 ng/l (TemaNord, 1998). Durch die mäßige Wasserlöslichkeit bleibt ein großer Teil von BPA im Reinigungsprozess der Kläranlagen im Klärschlamm zurück. In brandenburgischen Klärschlämmen lag 1999 die BPA-Konzentration bei 3-1363  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS (LUA Brandenburg, 2000). Beim Aufbringen solcher BPA-haltiger Klärschlämme auf landwirtschaftliche Nutzflächen kann BPA durch Remobilisierungsprozesse bei entsprechenden hydrogeologischen Verhältnissen ins Grundwasser und damit auch ins Trinkwasser gelangen. Zu einer zusätzlichen Verunreinigung des Trinkwassers kommt es durch „leaching – Effekte“ aus Trinkwasserleitungen und Brunnenrohren, die mit BPA-Epoxidharz ausgekleidet sind, um die Korrosion der Leitungen zu verhindern (BUA,

1997). Innerhalb von 7 Tagen können nach Sheftel (1995) bei einer Temperatur von 37°C bis zu 4000 ng/l BPA aus den Epoxidharzverkleidungen der Leitungen ins Trinkwasser gelangen. Weitere Eintragswege über die Entsorgung von Haushaltsgeräten und Elektronikteilen sind möglich, aber nicht quantifizierbar (BUA, 1997).

### *Verteilung in der Umwelt und Grenzwerte*

Tabelle 5 zeigt die BPA-Konzentrationen in verschiedenen Oberflächengewässern in der BRD, in Tschechien und Japan.

<b>Ort</b>	<b>BPA (ng/l)</b>	<b>Jahr</b>	<b>Literatur</b>
<b>Deutschland</b>			
Rhein	10 - 119	1988	Staples et al., 1989
Rhein	max: 100	1993	Franse & de Voogt, 1997
brandenburgische Oberflächengewässer	50 - 135	1998	LUA Brandenburg, 2000
Elbe	17 - 776 (Mittel: 47)	1998/99	Heemken et al., 2000
Schwarze Elster	Mittel: 9	1998/99	Heemken et al., 2000
Mulde	Mittel: 37	1998/99	Heemken et al., 2000
Saale	Mittel: 125	1998/99	Heemken et al., 2000
Körsch und Krähenbach (Baden-Württemberg)	50-272 (Mittel: 94)	1998/99	Bolz et al., 2001
verschiedene Oberflächengewässer	max. 410	1997	Fromme et al., 2002
<b>Tschechien</b>			
Bilina	max: 1290	1998	Gandras, 1998
<b>Japan</b>			
Tama	10 - 90	1976	Matsumo et al., 1977
verschiedene Oberflächengewässer	max: 900	1997	TemaNord, 1998
Fluß bei Tokyo	max: 1900	1998	Olsen et al., 1998
<b>USA</b>			
Fluss in der Nähe einer BPA-verarbeitenden Firma	1000-8000	1997	Staples et al., 2000
verschiedene Oberflächengewässer	90-12000 (Mittel 140)	1999/2000	Kolpin et al., 2002
<b>Taiwan</b>			
verschiedene Oberflächengewässer	50-3000	1999	Ding & Wu, 2000

**Tab. 5: Konzentrationen von BPA in verschiedenen Oberflächengewässern** (max. = Maximalkonzentration, Mittel = mittlere Konzentration).

Staples et al. (1989) berichteten über BPA-Befunde im Rheinwasser. An nicht näher bezeichneten Stellen wurden 1989 in sieben Proben BPA-Konzentrationen von 10-119 ng/l festgestellt. 1993 lag die Maximalkonzentration von BPA im Rhein bei 100 ng/l (Franse & de Voogt, 1997). Auch in brandenburgischen Oberflächengewässern wurde BPA nachgewiesen. Die Konzentrationen schwankten 1998 zwischen 50 und 135 ng/l (LUA Brandenburg, 2000). In der Elbe lagen die BPA-Konzentration 1998/99 bei 17-776 ng/l mit einem Mittelwert von

47 ng/l (Heemken et al., 2000). Die mittlere BPA-Konzentrationen in Schwarzer Elster, Mulde und Saale betragen im gleichen Zeitraum 9, 37 bzw. 125 ng/l (Heemken et al., 2000). Im Zeitraum 1998/99 wurden von Bolz et al. (2001) in Wasserproben aus den Bächen Korsch und Krähenbach in Baden-Württemberg BPA-Konzentrationen zwischen 50-272 ng/l mit einem Mittelwert von 94 ng/l gemessen. Fromme et al. (2002) untersuchten im Jahr 1997 116 Flüsse in der BRD auf die Anwesenheit von BPA und stellten Konzentrationen der endokrin wirksamen Substanz bis maximal 410 ng/l in den Flusswasserproben fest.

Im tschechischen Fluss Bilina wurde BPA im Jahr 1998 mit Konzentrationen bis zu 1290 ng/l nachgewiesen (Gandras, 1998). Im japanischen Fluss Tama fanden Matsumo et al. (1977) im Jahr 1976 BPA-Konzentrationen zwischen 10-90 ng/l. In verschiedenen (industrieeinflussten) Oberflächengewässern Japans zeigen Untersuchungen aus dem Jahr 1997 BPA-Konzentrationen bis zu 900 ng/l (TemaNord, 1998). In einem Fluss bei Tokyo betrug die maximale BPA-Konzentration 1900 ng/l (Olsen et al., 1998). In den USA wurde 1997 in Wasserproben aus einem Fluss nach der Einleitung geklärter Abwässer einer BPA-verarbeitenden Firma 1000-8000 ng/l BPA gemessen (Staples et al., 2000). In anderen amerikanischen Oberflächengewässern lagen im Zeitraum 1999/2000 die BPA-Konzentrationen bei 90-12000 ng/l (Mittelwert: 140 ng/l) [Kolpin et al., 2002]. In Taiwan konnten Ding & Wu (2000) im Jahr 1999 BPA in Wasserproben aus verschiedenen Oberflächengewässern mit Konzentrationen von 50-3000 ng/l bestimmen.

Im Jahr 1981 wurden im Rahmen des US National Toxicology Program Langzeit-Fütterungsstudien mit BPA an Fischen durchgeführt, um die akute Giftigkeit der Substanz zu testen. Hierbei wurde festgelegt, dass bei einer täglichen oralen Aufnahme von 50 Milligramm BPA pro kg Körpergewicht dem Organismus keine Gefahr droht. Bei der Festlegung der maximal zulässigen täglichen Aufnahme wurde der Wert, wie es bei Chemikalienprüfungen üblich ist, durch 1000 geteilt. Von der EU wurde dieser sich daraus ergebende Grenzwert von 50 µg BPA pro kg Körpergewicht pro Tag gesetzlich festgelegt (Seraphin, 2001). Die europäische Chemieindustrie schlug 1999 eine Risikoabschätzung vor, bei der die zulässigen Grenzwerte anhand der beiden Werte „Predicted Environmental Concentration“ (PEC, berechnete Umweltkonzentration) und „Predicted No Effect Concentration“ (PNEC, höchste Konzentration ohne schädigende Wirkung) berechnet werden sollten. Überschreitet das Verhältnis von PEC/PNEC den Wert 1 nicht, ist kein Grund zur Besorgnis gegeben (Furrer, 2001). Damit wird versucht, die bei der Freisetzung von BPA zu erwartende Konzentration in der Umwelt zu berechnen. Beim derzeitigen Kenntnisstand über

Stoffpfade und Abbauverhalten von BPA in den verschiedenen Teilen der Umwelt ist es allerdings nahezu unmöglich, vorauszusagen, in welchen Konzentrationen die Substanz in der aquatischen Umwelt auftreten wird. Dieses Berechnungsverfahren ist somit wissenschaftlich unhaltbar. In Deutschland wird BPA der Wassergefährdungsklasse 2 zugeordnet (Bundesumweltministerium, 1996).

### *Abbau*

Nach Untersuchungen von Dorn *et al.* (1987) wurde die Abbaurrate für BPA in natürlichen Gewässern > 90 % bestimmt. Beim biologischen Abbau von BPA durch einen aeroben Bakterienstamm wurden von den Autoren folgende Zwischenprodukte identifiziert:

4-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2Bis(4-hydroxyphenyl)-1-propanol und 2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,2-propandiol (Lobos *et al.*, 1992). In Oberflächengewässern gilt BPA als ungefähr doppelt so schnell biologisch abbaubar wie im Grundwasser (Franse & de Voogt, 1997). In TemaNord (1998) werden ebenfalls geringe Abbauraten für BPA im anaeroben Milieu diskutiert.

Unter Umweltbedingungen ist kein hydrolytischer Abbau von BPA in Wasser zu erwarten (BUA, 1997). Bei einer mittleren OH-Radikalkonzentration in der Troposphäre von  $5 \cdot 10^5$  Molekülen/cm<sup>3</sup> errechnet sich für den photochemisch-oxidativen Abbau eine Halbwertszeit von 4,5 Stunden (Atkinson, 1985).

### *Toxizität*

Oral verabreichtes BPA wird aus dem Gastrointestinaltrakt resorbiert und vollständig ausgeschieden. Die akute inhalative, orale und dermale Toxizität von BPA ist gering. Die NOEL-Werte für BPA liegen bei der Ratte bei 100 mg/kg und beim Hund bei 300 mg/kg (BUA, 1997). BPA besitzt *in vitro* und am Tier eine schwache östrogene Aktivität, weshalb die Substanz verstärkt in die Diskussion gekommen ist (BUA, 1997). Im Rahmen einer Expositionsabschätzung durch das Umweltbundesamt errechnet sich in der BRD im Bereich des Papier-Recyclings ein mögliches Umweltrisiko (BUA, 1997).

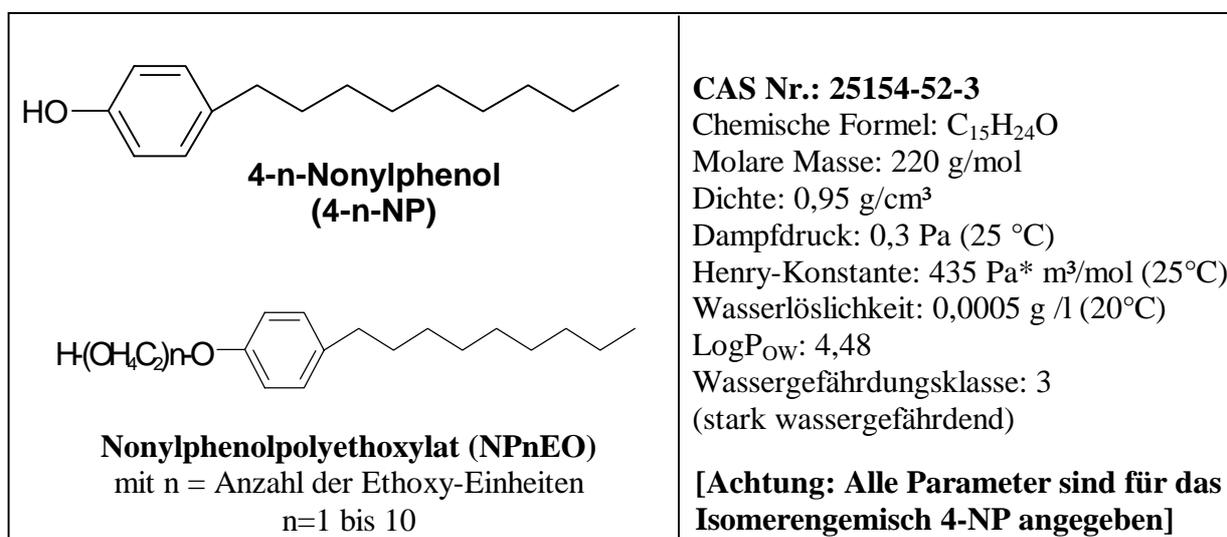
### 3.3.2 4-Nonylphenol (4-NP)

#### Eigenschaften

Eine zweite Stoffgruppe, denen eine östrogene Aktivität zugeschrieben wird, stellen die Alkylphenole (AP) und deren Derivate dar. Unter den produzierten AP dominiert in der BRD das 4-Nonylphenol (4-NP), bei dem es sich um ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren handelt. Abbildung 9 zeigt die chemische Struktur des unverzweigten Moleküls 4-n-Nonylphenol (4-n-NP) sowie die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Isomerengemisches 4-NP. Das Gemisch aus verschiedenen Isomeren 4-NP besitzt eine molare Masse von 220 g/mol und eine Dichte von 0,95 g/cm<sup>3</sup>.

Der logP<sub>OW</sub> von 4-NP liegt bei 4,48. Die Verbindung kann relativ gut an Feststoffe adsorbieren oder sich in Wasserorganismen anreichern (Ahel & Giger, 1993). 4-NP ist mit einer Wasserlöslichkeit von 0,0005 g/l (20°C) relativ schlecht in Wasser löslich. Der Dampfdruck des Isomerengemisches von 0,3 Pa (25°C) liegt in einem mittleren Bereich.

4-NP besitzt eine relativ hohe Henry-Konstante von 435 Pa \* m<sup>3</sup>/mol (25°C).



**Abb. 9: Chemische Struktur von 4-n-NP und NPnEO sowie chemische und physikalische Parameter des Isomerengemisches 4-NP.**

#### Verwendung, Vorkommen und Verbreitung

70-80 % des in Deutschland produzierten 4-NP wird zu Nonylphenolpolyethoxylaten (NPnEO), die zur Gruppe der nichtionischen Tensiden gehören, umgesetzt. Die chemische Struktur von NPnEO ist Abbildung 9 zu entnehmen. Diese Stoffe finden sich v.a. in

Haushaltswasch- und Reinigungsmitteln. Daneben werden sie als Hilfsmittel bei der Leder- und Papierherstellung, als Reiniger in der Metallindustrie, zur Herstellung von Latexfarben sowie als Emulgatoren in Pestiziden, Bohr- und Färbehilfsmittel verwendet. Weiterhin dient 4-NP zur Herstellung von Phenolharzen und Kunststoffadditiven.

Produziert wird 4-NP in Deutschland von den Firmen Akzo, Henkel und Rewo (RIWA,1998). 1995 wurden in Deutschland ca. 24000 t 4-NP hergestellt (Leisewitz & Schwartz, 1997). In Japan lag die Produktionsmenge für 4-NP 1995 bei 54000 t/a (Japan, 1997).

#### *Eintrag in die Umweltkompartimente*

Bei 4-NP handelt es sich um eine flüchtige Verbindung, die aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit leicht von offenen Wasserflächen oder Böden in die Atmosphäre verdampfen kann. Auch ein Eintrag durch Evaporation aus 4-NP-haltigen Produkten ist zu beachten.

In Oberflächengewässern nachgewiesenes 4-NP stammt allerdings überwiegend aus dem biologischen Abbau von NPnEO während der Abwasserbehandlung durch hydrolytische Abspaltung der Ethoxygruppen. Der Eintrag von 4-NP durch Abwassereinleitungen in die Oberflächengewässer ist aufgrund des hohen Verbreitungsgrades von nichtionischen Tensiden somit relativ hoch. Mehr als 70 % der in Kläranlagenabläufen nachgewiesenen 4-Nonylphenole sind Metabolite von NPnEO (BUA, 1988b).

4-NP besitzt daneben eine starke Tendenz zur Akkumulation an Klärschlamm, weshalb ein großer Teil (ca. 20-25 %) das Klärwerk mit dem Klärschlamm verlässt (Ahel et al., 1994a). In brandenburgischen Kläranlagen resultierten im Jahr 1996 aus den häuslichen Abwässern 4-NP-Konzentrationen im Klärschlamm bis zu 143000 µg 4-NP pro kg Trockensubstanz (TS) und aus industriellen Abwässern bis zu 39000 µg/kg TS (Gülden et al., 1997). 1999 wurden von Hegemann & Busch (2000) in brandenburgischen Klärschlämmen immer noch 4-NP-Konzentrationen von bis zu 14180 µg/kg TS bestimmt. Wird der Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgebracht, kann 4-NP in die Atmosphäre verdampfen oder durch Remobilisierung in das Grundwasser gelangen.

#### *Verteilung in der Umwelt und Grenzwerte*

Die vielfältigen Anwendungen der NPnEO führen zu beträchtlichen diffusen Einträgen dieser Stoffe sowie deren Abbauprodukte in die Umwelt. Im Jahr 1986 gaben die Produktionsfirmen

in Deutschland eine freiwillige Verzichtserklärung bezüglich des Einsatzes von NPnEO in Wasch- und Reinigungsmitteln ab und legten außerdem einen Stufenplan zum Ersatz dieser Stoffe bis 1992 in bestimmten Industriebereichen vor (BUA, 1988b). Trotzdem hat das Umweltbundesamt für 1994 im Produktbereich industrielle/gewerbliche Reinigungsmittel einen Einsatz von 1100-1700 t/a NPnEO ermittelt (UBA, 1995). Die Konzentrationen von 4-NP in verschiedenen Oberflächengewässern in der BRD, der Schweiz und England sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

In Deutschland ist die Gewässerbelastung mit 4-NP seit 1986 deutlich zurückgegangen. Eine 4-NP-Konzentration von 10000 ng/l, wie sie 1984 im Rhein auftrat (BUA, 1988b), konnte später nie wieder in deutschen Oberflächengewässern nachgewiesen werden. 1986 war 4-NP in der Lippe mit einer Konzentration von 2000-5000 ng/l vertreten (BUA, 1988b). 1998/99 lagen die 4-NP-Konzentrationen in der Elbe bei 7-53 ng/l (Heemken *et al.*, 2000). Im Main wurde 4-NP zwischen 1989 und 1991 regelmäßig gemessen. In der Wasserphase wurden hier im März 1990 Konzentrationen zwischen 7-3300 ng/l und im Juni 1991 Konzentrationen zwischen 9-1300 ng/l bestimmt (BLAU, 1995). Bolz *et al.* (2001) wiesen in den Bächen Körsch und Krähenbach (Baden-Württemberg) im Zeitraum 1998/99 maximal 458 ng/l 4-NP nach (Mittelwert 77 ng/l). In ausgewählten bayerischen Oberflächengewässern sank die 4-NP-Konzentration von 1990 bis 1995 von maximal 800 ng/l (Trapp *et al.*, 1992) auf 100-400 ng/l (Zellner & Kalbfus, 1997). In verschiedenen Oberflächengewässern in Brandenburg schwankte die 4-NP-Konzentration 1998 zwischen 80-2720 ng/l (Fromme *et al.*, 1998).

Untersuchungen von Flusswasserproben aus der Schweiz in den Jahren 1983-1986 ergaben 4-NP-Konzentrationen zwischen Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze (300 ng/l) und 45000 ng/l (Ahel *et al.*, 1994b). In England und Wales lag die Konzentration von 4-NP in verschiedenen Oberflächenwasserproben bei 200-53000 ng/l (Blackburn & Waldock, 1995). In Wasserproben aus den Great Lakes und des Flusses St. Lawrence in Kanada konnten Bennie *et al.* (1997) im Zeitraum 1994/95 4-NP-Konzentrationen von 10-920 ng/l (Mittelwert: 210 ng/l) messen. In Wasserproben aus verschiedenen amerikanischen Oberflächengewässern lagen im Jahr 1997 die 4-NP-Konzentrationen zwischen 52-1190 ng/l (Mittelwert: 693 ng/l) [Snyder *et al.*, 1999]. Kolpin *et al.* (2002) wiesen im Zeitraum 1999/2000 4-NP-Gehalte in anderen amerikanischen Oberflächengewässern von 500-40000 mit einem Mittelwert von 800 ng/l nach. Ding & Wu (2000) bestimmten im Jahr 1999 4-NP in Wasserproben aus verschiedenen Oberflächengewässern in Taiwan. Die Konzentrationen schwankten hier zwischen 400-2400 ng/l.

Ort	4-NP (ng/l)	Jahr	Literatur
Deutschland			
Rhein	max. 10000	1984	BUA, 1988b
Elbe	7 - 53	1998/99	Heemken et al., 2000
Main	7 - 3300	1990	BLAU, 1995
Main	9 - 1300	1991	BLAU, 1995
Weser	max. 569	1999	Freie Hansestadt Bremen, 1999
Lippe	2000 - 5000	1986	BUA, 1988b
Körsch und Krähenbach (Baden-Württemberg)	max. 458 (Mittel: 77)	1998/99	Bolz et al., 2001
brandenburgische Oberflächengewässer	80 - 2720	1998	Fromme et al., 1998
bayerische Oberflächengewässer	max. 800	1990	Trapp et al., 1992
bayerische Oberflächengewässer	100 - 400	1995	Zellner & Kalbfus, 1997
Schweiz			
verschiedene Oberflächengewässer	300 - 45000	1983 -1986	Ahel et al., 1994b
England und Wales			
verschiedene Oberflächengewässer	200 - 53000	1995	Blackborn & Waldock, 1995
Kanada			
Great Lakes and St. Lawrence	10-920 (Mittel 210)	1994/95	Bennie et al., 1997
USA			
verschiedene Oberflächengewässer	52-1190 (Mittel 693)	1997	Snyder et al., 1999
verschiedene Oberflächengewässer	500-40000 (Mittel 800)	1999/2000	Kolpin et al., 2002
Taiwan			
verschiedene Oberflächengewässer	400-2400	1999	Ding & Wu, 2000

**Tab. 6: Konzentrationen von 4-NP in verschiedenen Oberflächengewässern** (max. = Maximalkonzentration).

Bei den Analysen von Grundwasserproben, die aus dem Uferfiltrat des Mains entnommen wurden, konnten mit zunehmender Entfernung vom Main sinkende 4-NP-Konzentrationen von 150 auf 47 ng/l nachgewiesen werden. Aus den weiter entfernten Brunnen, die eine Belastung von 93 bzw. 47 ng/l aufwiesen, handelte es sich um Trinkwasserbrunnen. In aufbereitetem Trinkwasser lagen die Konzentrationen zu verschiedenen Zeiten zwischen 27-65 ng/l (Zellner & Kalbfus, 1997). Durch die Trinkwasseraufbereitung ist also keine nennenswerte Minderung der 4-NP-Gehalte messbar.

4-NP hat eine hohe aquatische Toxizität, weshalb es der Wassergefährdungsklasse 3 zugeordnet ist (Bundesumweltministerium, 1996). Der Schadenswert für Grundwasser liegt für 4-NP bei 20000 ng/l (Berliner Liste, 1996). In Schnaak (1995) wird ein ökotoxikologisch abgeleiteter Grenzwert für 4-NP in Klärschlamm angegeben. Er beträgt 60 mg/kg Trockensubstanz (TS).

### *Abbau*

In der Abwasserbehandlung entsteht 4-NP durch biologischen Abbau von NPnEO unter aeroben und anaeroben Bedingungen; die aerobe Schlammbehandlung hat signifikant niedrigere 4-NP-Werte verglichen mit der anaeroben zur Folge (ATV-Arbeitsgruppe, 1992). Der Gehalt von 4-NP im Klärschlamm fällt aufgrund des intensiveren NPnEO-Abbaus in den Sommermonaten höher aus (Gülden et al., 1997). Zunächst entstehen beim biologischen Abbau von NPnEO durch hydrolytische Abspaltung der Ethoxygruppen Nonylphenolmonoethoxylate (NP1EO) und -Diethoxylate (NP2EO). Diese sind biologisch schwer abbaubar; sie werden wegen ihrer geringen Hydrophilie in höherem Maße an Feststoffe adsorbiert als ihre Ausgangsprodukte mit mehreren Ethoxyeinheiten. Ein weiterer Teil dieser niedrig ethoxilierten Verbindungen wird zu Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) bzw. Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) carboxyliert. Bei der anaeroben Stabilisierung des Klärschlammes werden NP1EP bzw. NP2PO biologisch weiter zu 4-NP abgebaut (Gülden et al., 1997). Nach Ahel et al. (1994a) werden 40 % des 4-NP während der Abwasserbehandlung vollständig abgebaut. Der Rest gelangt gebunden an Klärschlamm sowie durch Abwassereinleitungen in aquatische die Umwelt. Abiotisch kann 4-NP im Wasser photochemisch abgebaut werden. An der Oberfläche natürlicher Gewässer wurde eine Halbwertszeit von 10 bis 15 Stunden ermittelt (Ahel et al., 1994c).

### *Toxizität*

4-NP besitzt gegenüber dem Ausgangsprodukt NPnEO eine beträchtlich höhere aquatische Toxizität (Ahel et al., 1994a). Die LC<sub>50</sub>-Werte liegen für Fische bei 0,13-1,3 mg/l (BUA, 1988b). Für die empfindlichste Art der getesteten aquatischen Lebewesen (Garnele) wurde ein NOEL-Wert von 4000 ng/l ermittelt (BLAU, 1995). Nicht nur aufgrund der Toxizität dieser Verbindung, sondern gerade vor dem Hintergrund der Diskussion über endokrin wirksame Substanzen kommt 4-NP eine besondere Bedeutung zu. Durch Untersuchungen von Harris et al. (1999) in England konnte unterhalb von Kläranlagenabläufen eine östrogene Wirkung von 4-NP auf Fische bei männlichen Tieren nachgewiesen werden. Damit konnten die von Soto et al. (1991) vermutete östrogene Wirkung von 4-NP auf Organismen bestätigt werden. Die hormonelle Wirkung von 4-NP ist darauf zurückzuführen, dass sich die Substanz aufgrund ihrer Strukturähnlichkeit zu den Steroidhormonen an die entsprechenden Rezeptoren anlagert (Soto et al., 1991).

## 4. DAS UNTERSUCHUNGSGEBIET

### 4.1 Das Oderbruch

#### 4.1.1 Geographische Lage

In Abbildung 10 ist die geographische Lage des Oderbruchs dargestellt. Diese nordwest-südost streichende Niederung an der östlichen Grenze der BRD, etwa 60 km nordöstlich von Berlin, stellt das Hauptuntersuchungsgebiet dar. Das Oderbruch liegt im Bundesland Brandenburg und wird vom Landkreis Märkisch-Oderland (MOL) verwaltet. Den östlichen Rand des Oderbruchs markiert der Flußlauf der Oder. Der Fluß stellt gleichzeitig die Grenze zwischen Deutschland und Polen dar. Die Oder ist mit 854 km Länge der sechst größte Süßwasserzufluss zur Ostsee. Im Süden bei Flusskilometer 586 des Oderlaufs liegt die Stadt Frankfurt/Oder und im nördlichen Teil bei km 665 die Stadt Hohensaaten. Das Oderbruch ist als Teil des Odertals eine der geomorphologisch auffälligsten Landschaftsformen innerhalb der pleistozänen Jungmoränengebiete des norddeutschen Tieflandes. Durch seine geomorphologische Tiefenlage ist es deutlich gegen die Hochflächen Barnim und Lebus im Westen abgegrenzt.

Das Oderbruch gliedert sich in *Nieder-Oderbruch*, *Mittel-Oderbruch* und *Ober-Oderbruch* (Tietze, 1979). Das Nieder-Oderbruch umfasst das Gebiet von der nördlichen Begrenzungslinie des Oderbruchs (Niederfinow-Oderberg-Hohensaaten) bis etwa Bad Freienwalde. Südlich schließt sich bis etwa zur Linie Güstebiese-Wriezen das Mittel-Oderbruch an. Der südöstliche, flächenmäßig größte Teil des Oderbruchs bis zur Ortschaft Reitwein wird als Ober-Oderbruch bezeichnet (Abb.10).

Die Länge des Oderbruchs beträgt zwischen Niederfinow im Nordwesten und Reitwein im Südosten ca. 57 km; die maximale Breite beträgt bei Letschin ca. 27 km. Das Oderbruch umfasst zwischen Hohensaaten und Reitwein eine Gesamtfläche von 920 km<sup>2</sup>, wovon 770 km<sup>2</sup> auf deutscher Seite liegen. Damit ist das Oderbruch das größte geschlossene Flusspoldergebiet Deutschlands. Aufgrund der vom Oderstrom zweimal im Jahr ausgehenden Hochwassergefahr wurden vor allem im 19. Jahrhundert vom preußischen Staat zahlreiche Dammbau- und Regulierungsarbeiten durchgeführt. Parallel zum Fluss wurde im Oderbruch ein Deichsystem angelegt.

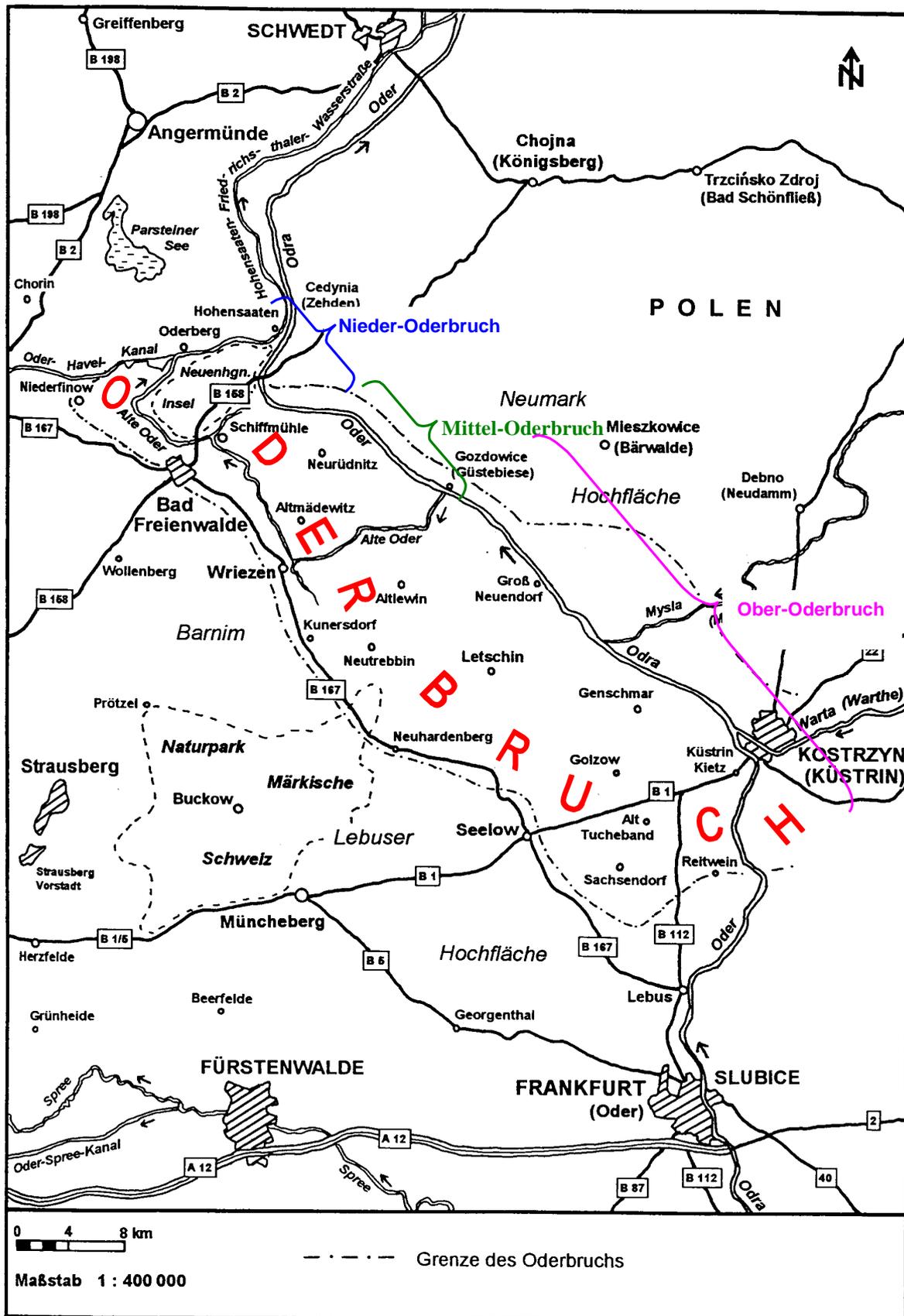


Abb. 10: Geographische Lage des Oderbruchs.

Ebenfalls charakteristisch für die Landschaft sind das ebene Gelände, die großen Felder mit überwiegend heterogenen Böden, viele Einzelgehöfte sowie zahlreiche Baumreihen entlang der Straßen und Wasserläufe.

## 4.1.2 Geologischer Überblick

### 4.1.2.1 Grundgebirge und präquartäre Deckschichten

Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten Grundwasserproben aus dem Oderbruch stammen ausschließlich aus dem Grundwasserleiter, der aus jungquartären Schichten aufgebaut ist. Eine ausführliche Darstellung der Schichtenfolgen des Grundgebirges sowie der präquartären Deckschichten im nordöstlichen Brandenburg und speziell im Oderbruch findet sich bei: Ahrens et al., 1982, Ahrens et al., 1994, Diener, 1967, Franke et al., 1989, Katzung & Ehmke, 1993, Kölbel, 1967, Lotsch, 1967, Musstow, 1968, Rost & Schimanski, 1967, Rusitzka, 1967 und Schmidt & Franke, 1977.

### 4.1.2.2 Quartär

Das nordöstliche Brandenburg gehört zum südlichen Teil des pleistozänen nordeuropäischen Vereisungsgebietes. Der strukturelle Bau und die lithologische Ausbildung des quartären Untergrundes sind damit im wesentlichen das Ergebnis der mehrfachen Inlandeisvorstöße während der drei großen Kaltzeiten **Elster**, **Saale** und **Weichsel** sowie der mit dem Eisrückzug verbundenen Warmzeiten **Holstein** und **Eem**. Die endgültige Ausgestaltung des heutigen Landschaftsbildes in Nordost-Brandenburg erfolgte vor allem während des etappenweisen Abschmelzens des weichselglazialen Inlandeises und der anschließenden holozänen Überformung. Hannemann (1969) weist darauf hin, dass in den Jungmoränengebieten Brandenburgs die weichselzeitlichen Ablagerungen gegenüber denen aus der Elster- und Saalezeit insgesamt deutlich zurücktreten und an vielen Stellen nur unvollständig ausgebildet sind oder völlig fehlen.

#### *Pleistozäne Ablagerungen*

Nach Hannemann (1970) zeigt die Reliefgestaltung der Quartärbasisfläche in den Jungmoränengebieten Brandenburgs im allgemeinen keine tektonisch bedingte Abhängigkeit zur Lage und Ausbildung des präquartären Untergrundes. Für den ostbrandenburgischen

Raum schließt Hannemann (1964) auch eine nachträgliche Verschiebung der Basisfläche im Randbereich von Salinarstrukturen aus. Für vergleichsweise deutlich tiefer liegende Bereiche, in denen oft die gesamte tertiäre Schichtenfolge fehlt, macht er statt dessen glazigene Kräfte während des ersten elsterglazialen Inlandeisvorstoßes verantwortlich. Die Ausbildung der quartären Basisfläche hat während des Elsterglazials schließlich ihren Abschluss gefunden.

Abbildung 11 zeigt ein geologisches NW-SE-Profil durch das Oderbruch mit den Eisrandlagen sowie den jungpleistozänen Ablagerungen in den angrenzenden Gebieten des Oderbruchs. Der zugehörige Profilverlauf A-B sowie die geologische Umrahmung des Oderbruchgebietes ist Abbildung 12 zu entnehmen.

Die Tiefenlage der Quartärbasis im Bereich des Oderbruchs unterliegt z.T. deutlichen Schwankungen. Im Norden liegt sie aufgrund der hier zu verzeichnenden Tertiärhochlage generell höher. Hannemann (1964) geht allerdings davon aus, dass die primäre Tertiäroberfläche an keiner Stelle im ostbrandenburgischen Raum aufgrund der glazialen Überprägung erhalten geblieben ist. Die Schwankungen der Quartärbasisfläche spiegelt sich in der unterschiedlichen Gesamtmächtigkeit der im Oderbruch erbohrten quartären Schichtenfolge wieder. Sie liegt im nördlichen Teil des Oderbruchs bei 10 bis 50 m und nimmt nach Süden hin bis auf 160 m zu. Nach Hannemann (1970) fehlen in Bereichen, in denen die quartären Schichten eine Gesamtmächtigkeit von 130 m erreichen, im allgemeinen die tertiären Ablagerungen, so dass hier das Quartär diskordant auf Sedimenten der Oberkreide lagert.

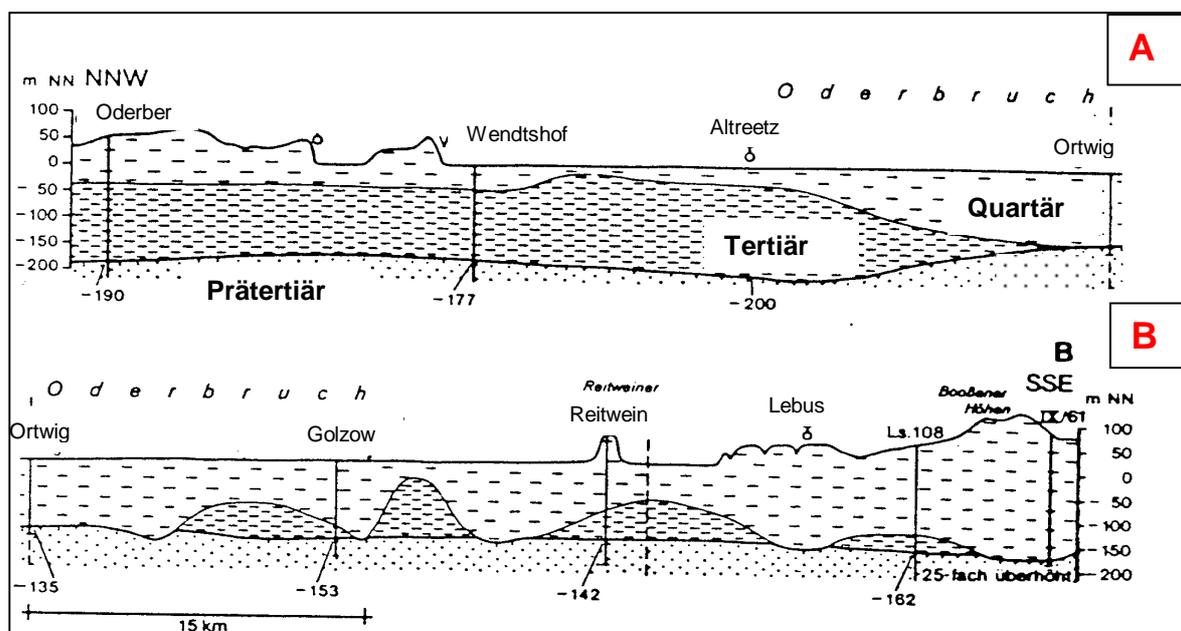


Abb. 11: NW-SE-Profil (A-B) durch das Oderbruch (nach Hannemann, 1970).

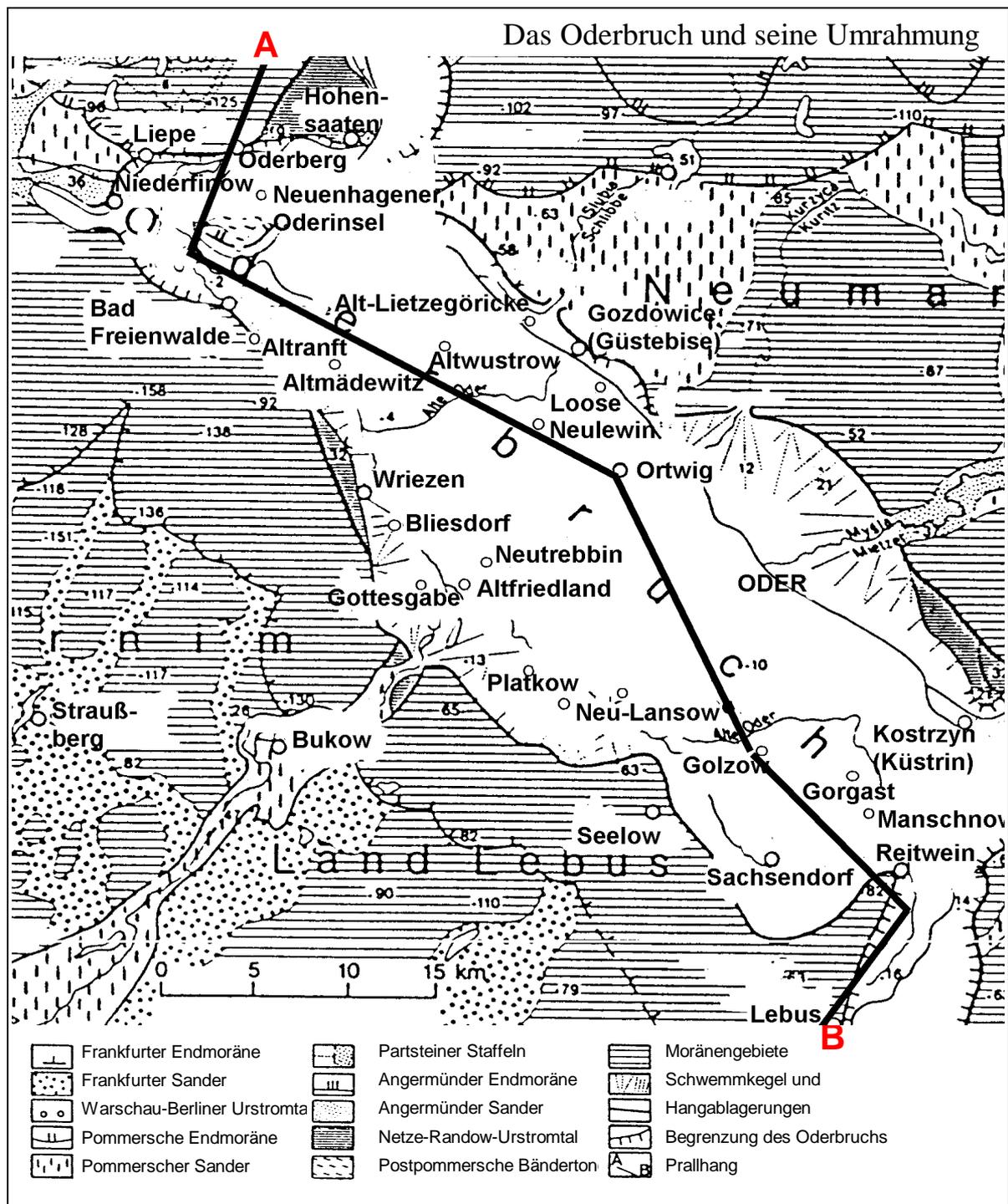


Abb. 12: Geologische Situation des Oderbruchs (nach Hannemann, 1970) sowie Lage des NW-SE-Profils (A-B).

Die Erstellung feinstratigraphischer Profile für die pleistozäne Schichtenfolge des Oderbruchs gestaltet sich bis heute als schwierig, da es wenige Bohrungen gibt, die das gesamte Quartär vollständig durchteufen und damit eine Korrelation mit den entsprechenden Profilen aus angrenzenden Gebieten ermöglichen. Hinzu kommt, dass in den zahlreichen Erkundungsbohrungen, die im Rahmen der hydrogeologischen Untersuchungsarbeiten im

Oderbruch Anfang der 60er Jahre niedergebracht wurden, keine eindeutigen interglazialen Ablagerungen nachgewiesen werden konnten (Meinert, 1962). Tabelle 7 gibt einen Überblick der pleistozänen Ablagerungen im Oderbruchgebiet und seiner Umgebung. Die nachfolgende Beschreibung der quartären Schichten im Untergrund des Oderbruchs basiert auf folgenden Lithofazieskarten im Maßstab 1:50 000: Bad Freienwalde [5 Blatt] (1977), Wriezen [4 Blatt] (1982) sowie Gorgast [4 Blatt] (1983). Dazu sei angemerkt, dass sich auf den Karten im Bereich des Oderbruchs immer wieder der Hinweis finden läßt „weite Teile sind Gebiete ungenügenden Erforschungsgrades“.

In Teilen des Oderbruchs fehlen **elsterglaziale Ablagerungen** völlig. Dort, wo sie vorhanden sind, dominieren feinsandige und schluffige Sedimente (Tab. 7). Nach Süden hin sind Wechsellagerungen von Tonen und Schluffen mit zwischengeschalteten Sanden verbreiteter. Die Elster-I-Grundmoräne ist durch nachfolgende Eisvorstöße nahezu komplett ausgeräumt worden, Reste der Elster-II-Grundmoräne wurden im Raum Gottesgabe-Neutrebbin-Bliesdorf-Oder, Platkow-Gusow-Neulangow-Oder sowie Gorgast-Manschnow erbohrt (Abb. 12). Stratigraphisch gesicherte **Holstein-Interglazial-Vorkommen** im zentralen Bereich des Oderbruchs sind nicht bekannt.

**Saaleeiszeitliche Ablagerungen** sind im Untergrund des Oderbruchs weit verbreitet und trennen den oberen vom unteren Hauptgrundwasserleiter ab. Hannemann (1969) kam aufgrund von geschiebestatistischen Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass zumindest in den südlichen Teilen des Oderbruchs die im quartären Schichtenprofil auftretenden Geschiebemergel ausschließlich saaleeiszeitlichen Alters sind (Tab. 7). Sie erreichen hier - bei gleichzeitiger Schichtreduzierung des Tertiärs und des älteren Quartärs - eine Gesamtmächtigkeit von bis zu 120 m. Entsprechend der o.g. Lithofazieskarten ist die Saale-I-Grundmoräne bis auf den nördlichen Teil, d.h. bis auf die Gebiete etwa nördlich der Linie Bliesdorf-Altstädewitz-Altwestrow-Altlietzegörücke-Loose, fast flächendeckend im Oderbruch vorhanden (Abb. 12). Darüber befindet sich eine Wechsellagerung von Tonen, Schluffen und Sanden, die als Nachschüttungen des SaaleI-Komplexes bzw. Vorschüttungen des SaaleII-Komplexes zu betrachten sind (Tab. 7). Die Saale-II-Grundmoräne ist bis auf einige nördliche Gebietsabschnitte, etwa nördlich der Linie Bliesdorf-Wriezen-Altranft-Neunhagener Oderinsel-Altwestrow-Neulewin-Oder, ebenfalls fast flächendeckend im Oderbruch anzutreffen (Abb. 12). Stellenweise fehlen im Hangenden entsprechende Nachschüttsande bzw. Vorschüttungen des Saale-III-Komplexes. Daneben liegen in weiten Teilen im Hangenden Wechsellagerungen von Tonen, Schluffen und Sanden, deren genaues Ablagerungsmilieu nicht mehr bestimmbar ist.

Allgemeine Gliederung Nord-Deutschland	Detaillierte Gliederung Nordost-Deutschland <sup>1)</sup>	Alter (Jahre vor heute)	Symbol (Erläuterung siehe unten)	Wesentliche Ablagerungen = nur in der Nähe des Gebiets gefunden == im Gebiet unbekannt
<b>HOLOZÄN</b>	<b>Präboreal</b>	~ 10.200		
<b>WEICHSEL</b>	<b>Weichsel</b>	115.000 <sup>2)</sup>	gf-fuWII, WIII gl WIIn gf WIIn (b)ge WII g WII gf, gl WIIv gf, gl WIIn g WI gf, gl WIv	Talsandterrassen Bänderschluße Nachschütt-einschließlich Sandersande Blockpackungen Geschiebemergel Vorschüttsande Nachschüttsande u. Bänderschluße Geschiebemergel Vorschüttsande
<b>EEM</b>	<b>Eem</b>	128.000	l iE	Limnische Mudden u. Seekalke
<b>SAALE KOMPLEX</b>	<b>Lausitz (Saale III)</b>	230.000	l SIIIk gf SIIIIn g SIII gf, gl SIIIv	= (Limnische Schluffe Vevais/Oderbruch) Nachschüttsande u. Bänderschluße Geschiebemergel Vorschüttsande u. Bänderschluße
	<b>Rügen</b>	240.000	iR	= =
	<b>Fläming (Saale II)</b>	320.000	gf, gl SIIIn g SII gf, gl SIIv	<b>Nachschüttsande u. Bänderschluße</b> <b>Geschiebemergel, mehrere Bänke</b> <b>Vorschüttsande u. Bänderschluße</b>
	<b>Uecker</b>	330.000	l iUe	= (Limnische Mudden: Röpersdorf)
	<b>Saale im engeren Sinne (Saale I)</b>	410.000	gf, gl SIn g SI gf, gl, SIv f SIa	<b>Nachschüttsande u. Bänderschluße</b> <b>Geschiebemergel</b> Vorschüttsande u. Bänderschluße Fluviatile Sande, frühglazial
	<b>Dömnitz</b>	420.000	iD	= =
	<b>Fuhne</b>	480.000	f F	Fluviatile Sande
<b>HOLSTEIN</b>	<b>Holstein</b>	500.000	l, f iH	Limnische-fluviatile Tonschluffe, Mudden u. Sande
<b>ELSTER KOMPLEX</b>	<b>Elster II</b>	? ?	f EIIk gl EII gf EIIIn g EII gl, gf EIIv	Fluviatile Sande, spätglazial Beckensande u. schluffe Nachschüttsande Geschiebemergel, mehrere Bänke Vorschüttsande u. schluffe
	<b>Elster I</b>		gl, gf, EIn g EI gl, gf EI	Nachschüttsande, z.T. Warven Geschiebemergel Vorschüttsande u. schluffe
Älteres Pleistozän	Älteres Pleistozän			Große Erosionslücke = =
<b>Erläuterung der Symbole und weitere Anmerkungen:</b>				
a	frü- (ana) glazial	gl	glazilimnisch	Die <b>stratigraphischen Kürzel</b> ergeben sich aus den Anfangsbuchstaben der Namen von Glazialen und Interglazialen, z.B.: W- Weichsel            H - Holstein 1) Cepek (1994) weist darauf hin, dass die detaillierte Gliederung noch kontrovers diskutiert wird. 2) Alle bisher bekannten Weichselablagerungen in diesem Raum sind nicht älter als 25.000 Jahre
b	Blockpackung	i	interglazial	
f	fluviatil	k	spät-(kata-)glazial	
g	glazigen	l	limnisch	
ge	glazigen im Zuge der Endmoräne	n	Nachschütt	
gf	glaziofluviatil	v	Vorschütt	

**Tab. 7: Stratigraphische Abfolge der Pleistozän-Bildungen im Oderbruchgebiet und seiner Umgebung** (verändert nach Cepek, 1994) [Hinweis: Ablagerungen, die im Untergrund des Oderbruchs weit verbreitet sind und hier den Hauptanteil der pleistozänen Schichtenfolge bilden, sind durch „Fettdruck“ hervorgehoben].

Die Saale-III-Grundmoräne ist im Oderbruch bisher nur in einem nördlichen Gebietsstreifen erbohrt worden. Ansonsten sind im Gebiet des Oderbruchs vom Saale-III-Komplex nur entsprechende Vorschüttbildungen bekannt (Tab. 7).

Stratigraphisch eindeutige Ablagerungen des **Eem-Interglazials** werden bis heute nur von einem Vorkommen am westlichen Oderbruchrand beschrieben (Korn, 1912, Brose, 1995). Demnach handelt es sich hier um maximal 8 m mächtige Süßwasserkalke, die während der Eemwarmzeit unter aueähnlichen Verhältnissen in Seen und Altarmen der Oder abgelagert wurden (Tab. 7).

**Weichselglaziale Ablagerungen** sind im Oderbruch nur noch sehr unvollständig bzw. lokal eng begrenzt anzutreffen. Die Weichsel-I-Grundmoräne mit entsprechenden Nachschüttbildungen konnte bisher nur auf den westlich angrenzenden Hochflächen eindeutig nachgewiesen werden und scheint im Gebiet des Oderbruchs vollständig ausgeräumt zu sein. Sedimente des Weichsel-II-Komplexes sind nur noch in Form von Nachschüttbildungen, die aus Weichsellagerungen von Tonen und Schluffen bestehen, ausgebildet. Die Weichsel-II-Grundmoräne ist ebenfalls nicht mehr vorhanden (Tab. 7).

#### *Holozäne Ablagerungen*

Die holozäne Auenentwicklung im Oderbruch ist weitgehend von klimatisch und hydrodynamisch gesteuerten Wasserspiegelschwankungen des weitverzweigten Fließgewässersystems der Oder bestimmt worden (Brose, 1995). Infolge der regelmäßigen Überschwemmungen des vorgeprägten Reliefs kam es im Holozän zur flächenhaften Ablagerung feinkörniger Sedimente, dem sogenannten „**Auelehm**“, so dass für das Niederungsgebiet heute sandunterlagerte Ton- und Lehm Böden charakteristisch sind (Müller et al., 1992a). Allgemein werden unter dem Begriff „Auelehm“ die im Oderbruch verbreiteten bindigen Deckschichten zusammengefasst, die sich durch wechselnde Ton- und Schluffgehalte sowie durch quantitativ unterschiedliche Beimengungen von Feinsand auszeichnen. Die Tongehalte dieser Deckschichten können bis zu 60 % betragen (Eyrich, 1971). Meinert (1962) spricht in diesem Zusammenhang von einem flächenhaft verbreiteten „Oderschlick“, den er als einen sehr zähen, mit organischen Resten durchsetzten Ton von blaugrauer Farbe beschreibt. Lokal sind in die bindigen Deckschichten auch holozäne Sande eingeschaltet. Die Mächtigkeit des Auelehms nimmt bei durchschnittlichen Werten von 0,5-2,0 m generell von Süden nach Norden hin zu. In den südlichen bis mittleren Abschnitten des Oderbruchs wird der Auelehm von **organisch-mineralischen Übergangsböden** unterlagert. Derartige organogene Ablagerungen sind das Ergebnis von Verlandungserscheinungen im Bereich der

Stillwasserzonen, wie sie auch heute noch im Oderbruch in Altarmen der Oder und seenartigen Senken anzutreffen sind. In den nördlichen, ehemals sehr feuchten Gebieten des Oderbruchs, finden sich in größerem Umfang unterhalb des Auelehms **Moorböden**. Die hier auftretenden Torfe sind in der Regel stark zersetzt (Müller et al., 1992a).

Hrabowski et al. (1983) weisen auf das Netz von flachen, meist mäanderartig verlaufenden **Sandrücken** hin, die die Niederung des Oderbruchs durchziehen. Die sich meist 1-2 m von der Umgebung abhebenden sandigen Höhenrücken markieren den Uferverlauf gegenwärtiger und ehemaliger Flussarme und gehen auf entsprechende Hochwasserabsätze zurück.

Nach der FAO-Klassifikation sind die **Böden** des Oderbruchs als *Eutric Gleysols* und *Eutric Fluvisols* einzustufen. Der Begriff „*Eutric*“ weist dabei auf Nährstoffreichtum der Böden hin. „*Gleysols*“ deutet an, dass die Böden meist hydromorph geprägt sind und „*Fluvisols*“ bezieht sich auf den fluvialen Absatz des Substrats (Müller et al., 1992a). Allgemein gelten die Böden des Oderbruchs mit den daraus resultierenden negativen Eigenschaften (geringe Durchlässigkeit, erhöhte Vernässungsgefahr) als „schwer“, was nicht durch die hohen Tongehalte, sondern durch deren Feuchte und die hohen Humusgehalte bedingt wird. Aufgrund der intensivierten ackerbaulichen Nutzung des Oderbruchs seit der Oderregulierung im 18. Jahrhundert haben jedoch in den letzten 200 Jahren vielerorts die Tongehalte im Oberboden (Heraufarbeiten von Sand durch tiefgründigere Bodenbearbeitung) sowie allgemein die Bodenfeuchte und der Humusgehalt abgenommen. Bindige Unterböden, die weniger stark grundwasserbeeinflusst sind, weisen dabei infolge der besseren Durchlüftung und dem damit verbundenen verstärkten Abbau organischer Substanz geringere Humusgehalte auf als entsprechende Böden, die ständig in Kontakt mit dem Grundwasser stehen (Müller et al., 1992a).

Charakteristisch für das Oderbruch ist die **Bodenheterogenität** (Lorenz, 1951), d.h. der engräumige Substratwechsel von Sand und Ton. Tonreiche Böden weisen dabei eine gute Speicherkapazität für Wasser und Nährstoffe auf. Negativ zu bewerten sind dagegen die Schwierigkeiten bei der Bewirtschaftung und eine entsprechende Disposition für Staunässe. Hinzu kommt, dass zu tief entwässerte Tonböden im Oderbruch bis auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens schrumpfen können und dadurch die Gefahr des Eintrags von Schadstoffen entlang von Schrumpfrissen in die wassergesättigte Zone erhöht (Müller et al., 1992b). Leichtere und annähernd humusfreie sandige Böden sind dagegen zwar gut zu

bewirtschaften, die agrarwirtschaftliche Nutzung wird jedoch durch ihre geringen Nährstoffgehalte und ihr erhöhtes Potential für Nähr- und Schadstoffmigrationen stark eingeschränkt.

### **4.1.3 Hydrogeologischer Überblick**

Aus hydrogeologischer Sicht ist die quartäre Schichtenfolge im Oderbruch in einen oberen und einen unteren Hauptgrundwasserleiter geteilt, die beide durch einen mächtigen grundwasserstauenden Sedimentkomplex getrennt werden (Meinert, 1962). Die Untersuchungen dieser Arbeit beschränken sich ausschließlich auf den 20-30 m mächtigen oberen Hauptgrundwasserleiter und besonders auf dessen oberflächennahe Bereiche. Die Schichtenfolge des oberen Hauptgrundwasserleiters beginnt mit kiesigen bis steinigen Lagen an der Basis, die schließlich in pleistozäne Mittel- bis Grobsande übergehen. Zum Hangenden hin wird der Hauptgrundwasserleiter zunehmend feinkörniger. Die oberen Horizonte des Hauptgrundwasserleiters sind im wesentlichen aus homogenen Fein- und Mittelsanden aufgebaut. Diese durchweg fluviatil bzw. glaciofluviatil abgelagerten pleistozänen und holozänen Sande und Kiese zeigen im allgemeinen einen guten Sortierungsgrad, die Kf-Werte liegen in einem Größenbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  m/s (Meinert, 1962).

An manchen Stellen werden die Sande flächenhaft vom Auelehm überdeckt. In diesen Bereichen ist das Grundwasser gespannt. Nach Westen hin nimmt die Mächtigkeit der Auelehmdecke allerdings ab und wird zunehmend von Talsandbildungen durchbrochen. Der Eintrag von Schadstoffen durch Niederschlag und ihr Transport mit dem Sickerwasser wird dadurch begünstigt.

### **4.1.4 Hydrographie der Oder**

Die Oder durchfließt das Oderbruch auf seiner gesamten Länge am östlichen, morphologisch höher gelegen Rand und bestimmt aufgrund der gebietscharakteristischen Merkmale in entscheidendem Maße die hydrologischen Verhältnisse im Oderbruch. Abbildung 13 zeigt die Oder von der Quelle bis zur Mündung mit ihrem Einzugsgebiet.

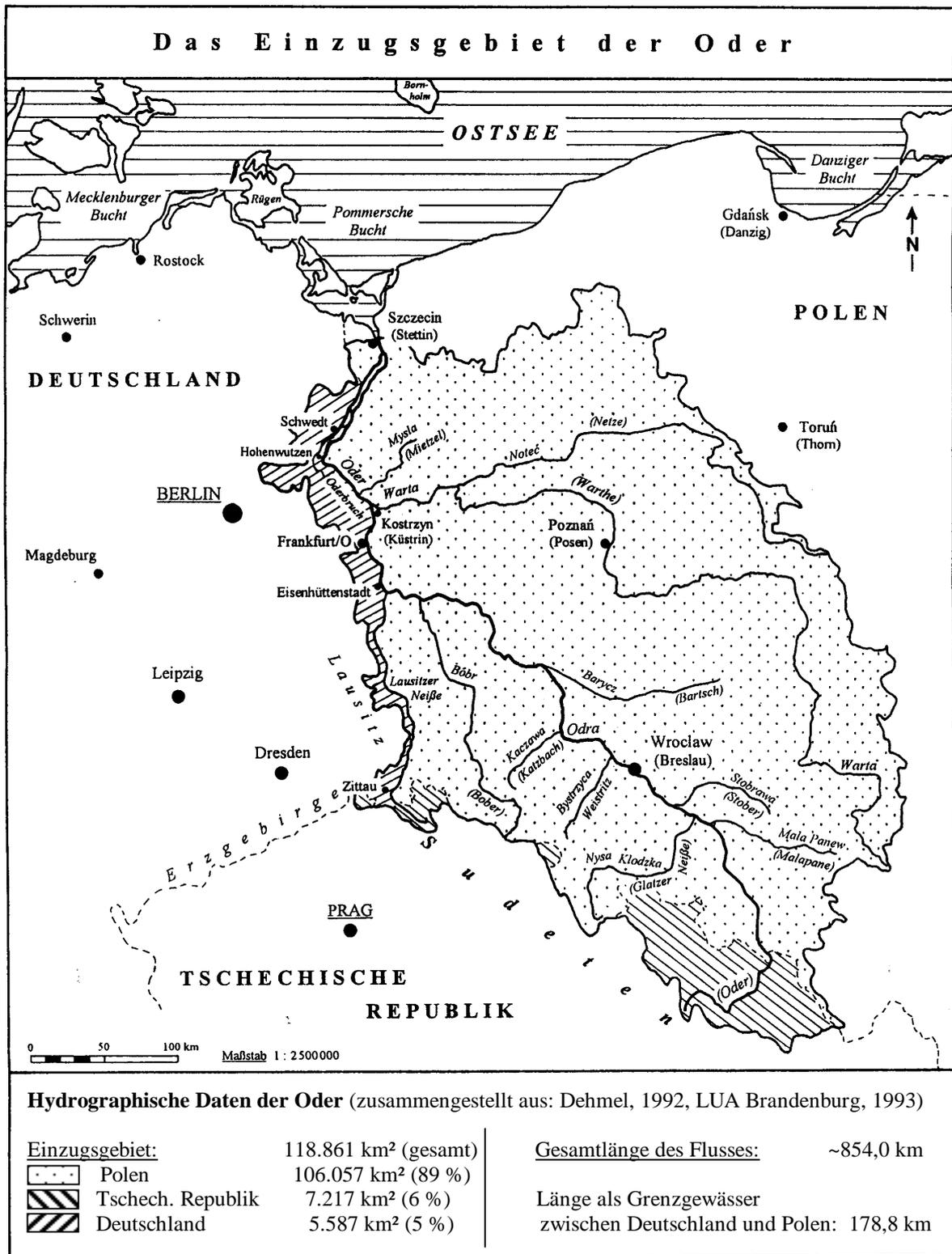


Abb. 13: Das Einzugsgebiet der Oder.

Eine umfassende Zusammenstellung wichtiger hydrographischer Daten der Oder geben Dehmel (1992) und das LUA Brandenburg (1993, 1998a).

Der etwa 854 km lange Fluss (polnisch und tschechisch: Odra) entspringt in einer Höhe von 634 m ü. NN im Odergebirge der tschechischen Ostsudeten. Südöstlich von Eisenhüttenstadt fließt die Oder mit der Lausitzer Neise zusammen, um sich danach als Grenzfluss zwischen Polen und Deutschland nach Norden zu wenden. Die Oder erreicht bei Strom-km 600 nördlich von Lebus das Oderbruch und durchfließt das Niederungsgebiet am östlichen Rand auf der gesamten Länge bis zur Ortschaft Hohensaaten (siehe Abb.10). In Höhe der Stadt Kostrzyn mündet die Warta von polnischer Seite kommend in die Oder. Am Nordwestrand des Oderbruchs driftet die Oder schließlich nach Nordosten ab, um auf polnisches Gebiet überzutreten. Durch das Wehr Widuchowa (Marienhof) wird der Fluss bei Flusskilometer 704 in Ost- und Westoder geteilt. Dabei stellt die Ostoder den eigentlichen Strom des Flusses dar. Nördlich der Stadt Szczecin (Stettin) fließt sie wieder als ein Strom und mündet schließlich über das Stettiner Haff in die Ostsee.

Wie Abbildung 13 zeigt, nimmt der rechtsseitige Abschnitt im mittleren und unteren Teil des Odereinzugsgebietes im Vergleich zum linksseitigen eine weitaus größere Fläche ein. Diese ungleiche Verteilung hängt damit zusammen, dass die Warta als größter Zufluss der Oder erst im letzten Fünftel des Flusslaufs rechtsseitig in die Oder einmündet.

#### **4.1.5 Hydrologischer Überblick**

Der heutige Kenntnisstand über die hydraulischen Verhältnisse im Oderbruch basiert im wesentlichen auf den Ergebnissen von Forschungsarbeiten zur Quantifizierung der Dränagewasseranteile am Gesamtabfluss des Oderbruchs (Quast, 1971, Quast & Müller, 1973). Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 546 arbeiten derzeit zwei weitere Arbeitsgruppen von der Freien Universität (FU)-Berlin und vom Zentrum für Agrarlandschaft und Landnutzungsforschung (ZALF) in Müncheberg daran, den bisherigen Kenntnisstand über die hydraulischen Verhältnisse im Oderbruch zu erweitern. Grundlage der Untersuchungen beider Arbeitsgruppen bilden umfangreiche Feldmessungen und Modellierungen der Strömungsverhältnisse im Gelände.

Aufgrund der seit 1753 immer wieder durchgeführten Verlegung des Oderbettes an den vergleichsweise höher gelegenen Ostrand, trifft man im Oderbruch auf eine besondere hydrologische Situation. Entlang des gesamten Westuferabschnittes der Oder in Höhe des Oderbruches herrschen sogenannte „umgekehrte“ Infiltrationsverhältnisse. Das Grundwasser im Untergrund strömt nicht zum Vorfluter, wie es unter normalen hydraulischen

Verhältnissen der Fall ist, sondern das Uferfiltrat infiltriert in den Grundwasserleiter. Der Aquifer im Oderbruch wird zu ca. 90 % von infiltrierendem Flusswasser gespeist (Quast, 1997). Der unterirdische Zustrom von der Oder liegt bei Mittelwasser der Oder bei etwa 4-6 m<sup>3</sup>/s und erreicht bei Oderhochwasser Werte von 10-12 m<sup>3</sup>/s (Quast, 1997). Nach Massmann *et al.* (2002) beträgt die Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers in Flussnähe 0,5-1,5 m/d, wobei lokal auch Maximalwerte von 5 m/s erreicht werden können. Nach Meinung der Autoren sinkt die Strömungsgeschwindigkeit des unterirdischen Grundwassers ab einer Entfernung vom Fluss von 150 m auf 0,2 m/d. Die hydraulischen und hydrochemischen Vorgänge im oberflächennahen Aquifer werden vor allem in Flussnähe stark vom Zustrom des Uferfiltrats beeinflusst. Die Strömungsverhältnisse im oberen Grundwasserleiter des Oderbruchs veranschaulicht der Grundwassergleichenplan in Abbildung 14. Dem Plan liegen Daten von etwas mehr als 100 Grundwassermessstellen des Landesumweltamtes Brandenburg zugrunde. Weiterhin gibt Abbildung 14 einen groben Überblick über das großangelegte Grabensystem im Oderbruch. Im Untergrund verläuft die Grundwasserströmungsrichtung in Odernähe nahezu senkrecht zum Fluss-, Graben- und Deichverlauf (Abb. 14). Der obere Hauptgrundwasserleiter lässt sich im Liegenden eindeutig durch eine schlecht durchlässige Schicht aus Geschiebemergel zum tieferen Grundwasserstockwerk abgrenzen. Zwischen beiden Grundwasserstockwerken besteht keine hydraulische Verbindung, was dazu führt, dass das infiltrierte Flusswasser gezwungen wird, nach der Untergrundpassage in den zahlreichen Entwässerungsgräben als Druckwasser nahezu parallel zum Oderverlauf wieder aufzuströmen (Abb. 14). Es tritt in den Gräben aus und wird dann über die alte Oder abgeführt (Abb. 10, Seite 43). Die größten hydraulischen Gradienten im Oderbruch treten in den odernahen Zustrombereichen auf, die niedrigsten dagegen in den zentralen Abschnitten des Oderbruchs. Die Austauschraten des Grundwassers im oberen Grundwasserleiter des Oderbruchs bewegen sich demnach in sehr unterschiedlichen Größenordnungen. In den odernahen Regionen sind für einen Grundwasseraustausch wenige Tage bis Monate anzunehmen. Je weiter man sich von der Oder weg bewegt, desto langsamer werden die Grundwassergeschwindigkeiten, was in den mittleren Bereichen des Oderbruchs Zeitangaben von 50-100 Jahren für einen vollständigen Grundwasseraustausch realistisch macht (mündliche Mitteilung: Merz, 2001). Die hydraulische Situation ändert sich an der sogenannten „Grenzstromlinie“, die eine hydraulische Trennlinie markiert (Quast, 1971). Westlich dieser Trennlinie, die gleichzeitig die Grenze des Einzugsgebietes der Oder nach Westen darstellt, wird der Grundwasserleiter des Oderbruchs im Wesentlichen durch die Hangzuflüsse der umliegenden Hochflächen gespeist (Abb. 14).

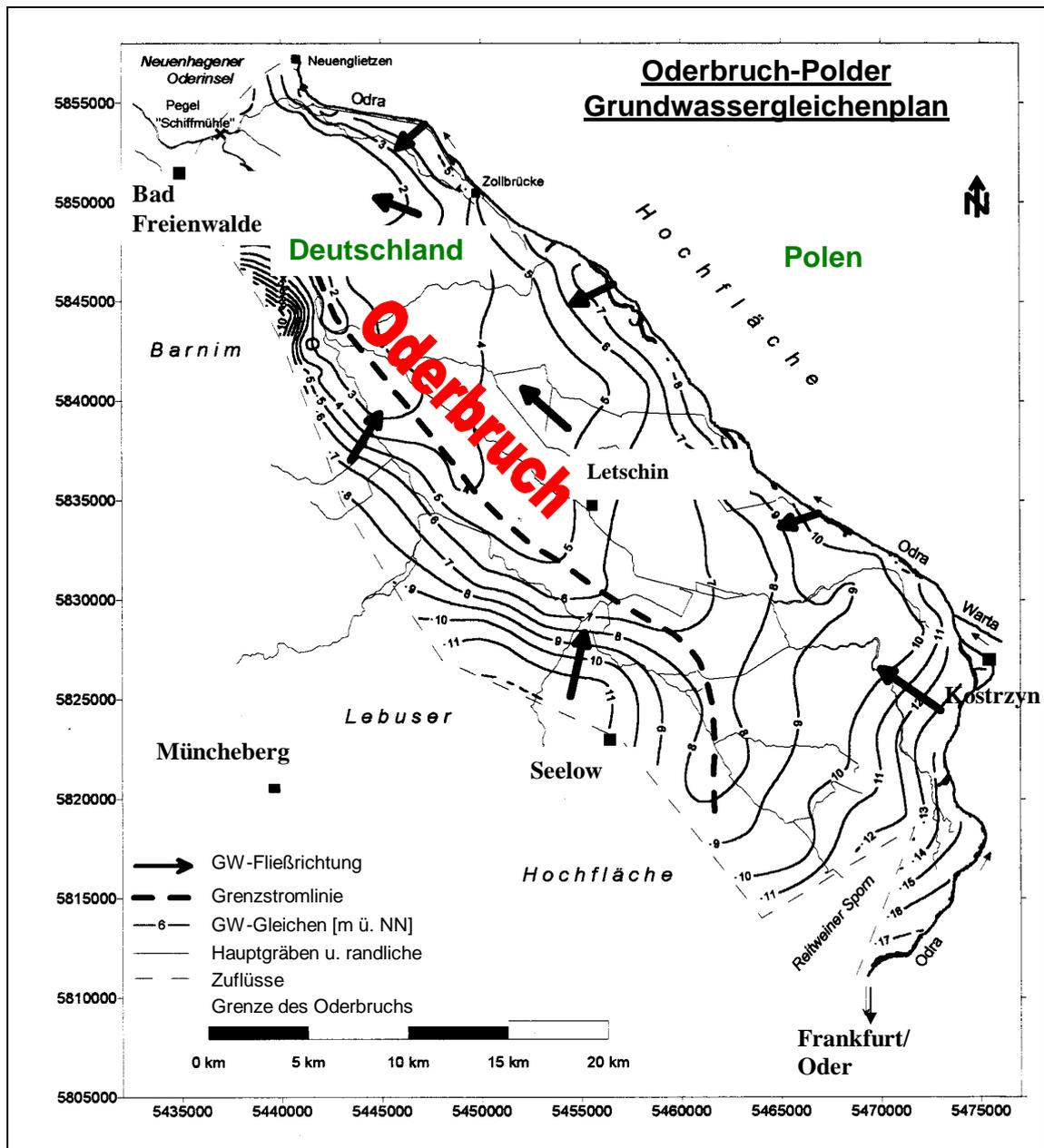


Abb. 14: Grundwassergleichenplan des oberen Hauptgrundwasserleiters (Stichtagsmessung 04.09.1994) sowie Entwässerungsgräben im Oderbruch (LUA Brandenburg, 1998a).

#### 4.1.6 Klimatische Bedingungen

Das Oderbruch ist dem Bereich des mecklenburgisch-brandenburgischen Übergangsklimas zuzuordnen, das als trockenes Binnenlandklima mit kontinentalem Charakter eingestuft wird (Vetter, 1989). In Abbildung 15 sind die von LUA Brandenburg (1997a) bestimmten

mittleren Jahresniederschlagswerte für die Jahre 1901-1950 dargestellt. Innerhalb dieses Zeitraumes fielen im Oderbruch durchschnittlich nur 450-500 mm Niederschlag pro Jahr. Die Karte zeigt, dass das Oderbruch damit zu den niederschlagsärmsten Regionen Deutschlands gehört. Betrachtet man die langjährigen Mittel der Niederschläge der Wetterstation Manschnow von 1951-1980, so sind im Oderbruch mit durchschnittlich nur 434 mm/a auch für diesen Zeitraum die geringsten Niederschläge in Deutschland zu verzeichnen (Veit et al., 1987). Die Niederschlagsverteilung ist ganzjährig relativ ausgeglichen, wogegen die Verdunstung in den Monaten Oktober bis März gering ist, aber in den Monaten April bis September das Niederschlagsangebot übersteigt. Die Niederschläge verdunsten also v.a. im Sommer fast völlig und tragen damit nur wenig zur Grundwasserneubildung bei (UBA, 2001). Die Jahresmitteltemperaturen schwankten zwischen 7,3 °C im Jahre 1965 und 9,6 °C im Jahre 1975.

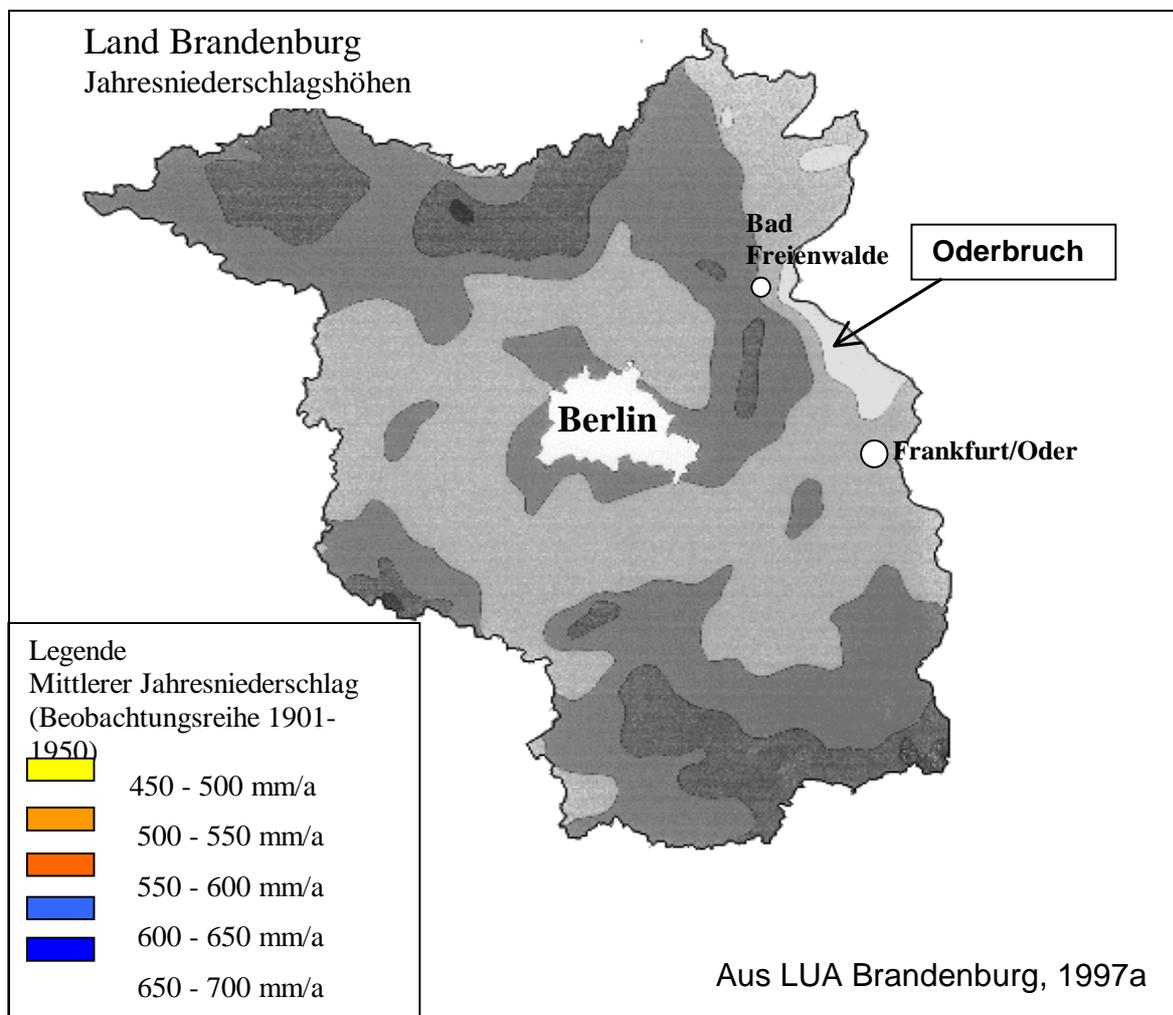
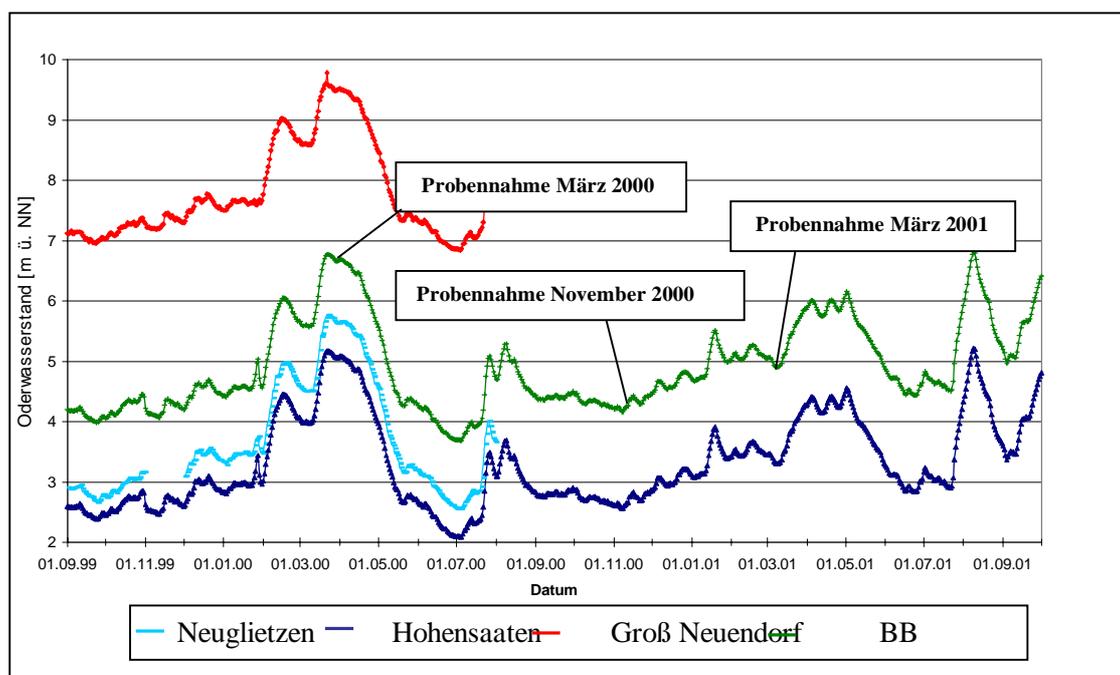


Abb. 15: Jahresniederschlagshöhen im Land Brandenburg für den Zeitraum 1901-1950 (aus LUA Brandenburg, 1997a).

### 4.1.7 Oderwasserstand

Das Abflussregime der Oder wird in Abhängigkeit der jeweils vorherrschenden klimatischen Verhältnisse von verschiedenen Hochwasserereignissen beeinflusst. Der Oderwasserstand bestimmt daneben auch in direktem Maße den Dränagewasserzustrom von der Oder in das Poldergebiet. Bei Hochwasser nehmen nach Quast (1994) die Infiltrationsgeschwindigkeiten zu, was zu Verdünnungseffekten im Aquifer führt. Eine Zunahme der Niederschläge hat ebenfalls Verdünnungseffekte im Aquifer zur Folge.

Abbildung 16 zeigt die Wasserstandsganglinien der Oder von September 1999 bis September 2001 mit den Hauptbeprobungskampagnen im März 2000, November 2000 und März 2001. Aus den Wasserstandsdaten der Pegel Neuglietzen, Hohensaaten und Groß Neuendorf konnten die Wasserstände in Höhe der Transsekte Bahnbrücke für den Untersuchungszeitraum berechnet werden (in Abb. 16 „BB interpoliert“). Der Verlauf der Wasserstandslinie zeigt für die Oder in den Abflußjahren 1999 bis 2001 unterschiedlich stark ausgeprägte Hoch- und Niedrigwasserereignisse. Die Beprobung im März 2000 fand zu einem Zeitpunkt statt, der durch ein Hochwasserereignis geprägt war. Der Oderwasserstand betrug zu diesem Zeitpunkt ca. 6,8 m ü. NN. Bei der darauf folgenden Probennahme im November 2000 lag der Wasserstand der Oder mit 4,3 m ü. NN auf einem deutlich niedrigeren Niveau.



**Abb. 16: Wasserstandsganglinien der Oder an den Pegeln Neuglietzen, Hohensaaten, Groß Neuendorf und Bahnbrücke (September 1999 bis September 2001) sowie die Zeitpunkte der drei Hauptbeprobungskampagnen.**

Im März 2001 war wieder ein geringer Anstieg des Oderwasserstandes auf 5,0 m zu verzeichnen. Der Höchststand vom März 2000 wurde allerdings nicht erreicht.

#### 4.1.8 Wasserbeschaffenheit der Oder

Seit 1990 werden die Fließgewässer in der BRD und damit auch die Oder im Land Brandenburg nach dem bundeseinheitlichen Gewässergüteklassifizierungssystem der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) bewertet. Dabei wird vorwiegend die sauerstoffzehrende Belastung mit biologisch abbaubaren organischen Inhaltsstoffen beurteilt. Grundlage bildet die Analyse der Besiedlung mit Organismen, deren Vorkommen Rückschlüsse auf die Gewässergüte zulässt. Die Ergebnisse werden in Gewässergütekarten zusammengefasst. In Abbildung 17 ist eine solche Gewässergütekarte für das Bundesland Brandenburg für das Jahr 1996 dargestellt.

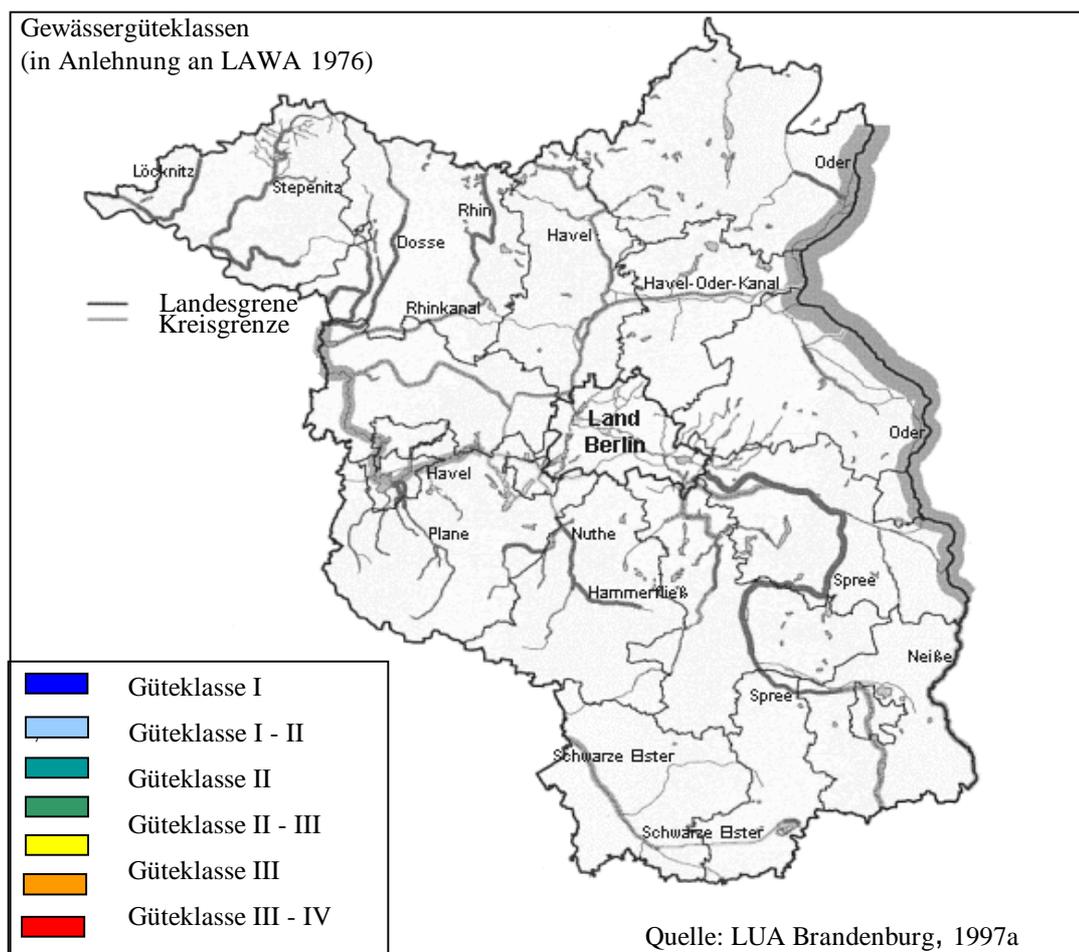


Abb. 17: Gewässergütekarte des Landes Brandenburg für das Jahr 1996 (LUA Brandenburg, 1997b).

Die Oder selbst ist 1996 noch in die Gewässergüteklasse II-III (kritisch belastet) eingestuft worden (Abb. 17). Dabei wirkt sich im Land Brandenburg der hohe Anteil rückgestauter und planktondominierter Fließgewässer bei der Gewässergütebeurteilung im Landesmaßstab nachteilig aus. Es kommt im Frühjahr bzw. Frühsommer zu Algenmassenentwicklungen, wie sie für überdüngte stehende Gewässer typisch sind. Der Grund hierfür liegt in langen Aufenthaltszeiten in den Staustufen sowie in den zahlreichen durchflossenen Seen und seenartigen Erweiterungen. Kennzeichnend für das Oderwasser sind relativ starke Sauerstoffschwankungen bis zum Sauerstoffschwund mit lebensbedrohlichen Auswirkungen für die aquatische Fauna (LUA Brandenburg, 1997b). Hinzu kommt, dass die Wasserqualität der Oder im Abschnitt des Oderbruchs erheblich von der Gewässergüte ihrer größten Zuflüsse Warta und Lausitzer Neiße mitbestimmt.

Für die Wasserphase der Oder kann man bezüglich einiger Parameter auf langjährige Messreihen der vor Ort ansässigen Institutionen, wie die Wasserwirtschaftsdirektion Oder-Havel und seit 1992 das LUA Brandenburg zurückgreifen. Vom LUA Brandenburg wurde 1993 ein Untersuchungsprogramm unter besonderer Berücksichtigung von Schwermetallen und organischen Spurenstoffen in der Wasserphase der Oder durchgeführt. Nennwerte oder signifikant grenzwertüberschreitende Konzentrationen für Schwermetalle wie Blei, Kupfer, Nickel, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Arsen und Zink oder für organische Schadstoffe wie Chlorpestizide, PAK, PCB, AOX, LHKW und BTEX kommen (in Bezug auf Schutzgüter) an den beobachteten Messstellen in der Oder nicht vor (LUA Brandenburg, 1998b).

Aufgrund fehlender gerätetechnischer Voraussetzungen sind jedoch stoffliche Identifikationen und langjährige Messreihen v.a. im Bereich organischer Spurenstoffe nicht vorhanden. Dies führt dazu, dass Aussagen zur Schadstoffbelastung der Oder nur in geringem Umfang und beschränkt auf die oben genannten organischen Substanzen in der Literatur zu finden sind.

#### **4.1.9 Abwassereinleitungen**

Im allgemeinen ist im Raum Brandenburg seit Anfang der 90er Jahre eine deutliche Intensivierung der Abwasserbehandlung zu verzeichnen. Die damit verbundene Verbesserung der Gewässergüte hat zwei Ursachen:

- Der Neubau bzw. die Modernisierung von Kläranlagen verbesserte die Abwasserbehandlung. Insgesamt wurde der Anschlussgrad der Bevölkerung an leistungsfähige

Kläranlagen erhöht (von 53 % im Jahr 1990 auf 67 % im Jahr 1997) sowie die Reinigungsleistung bestehender Anlagen verbessert.

- Die Betriebsstilllegungen oder Produktionsveränderungen bzw. technischen Verbesserungen bei der industriellen Abwasserbehandlung.

Der Abwasseranfall im Land Brandenburg liegt nach Angaben des LUA Brandenburg derzeit im ländlichen Raum bei 20 bis 30 m<sup>3</sup> pro Einwohner und Jahr, in Städten bei 35 bis 40 m<sup>3</sup> pro Einwohner und Jahr. Durch Direkteinleitungen der geklärten Abwässer in die Oder und ihre Zuflüsse können Schadstoffe in den natürlichen Wasserkreislauf gelangen, die durch die Abwasserbehandlung nicht entfernt wurden. In Abbildung 18 sind die bedeutendsten Direkteinleitungen in die Oder aus dem industriellen und aus dem kommunalen Bereich dargestellt.



Abb. 18: Lage der wichtigsten Direkteinleiter in die Oder (1-5).

Es handelt sich hierbei auf deutscher Seite um die kommunalen Kläranlagen Manschnow (2), Frankfurt/Oder (3) und Eisenhüttenstadt (4) sowie um die industrielle Kläranlage der Stahlverarbeitungsfirma EKO Stahl AG (5) in Eisenhüttenstadt. Die täglichen Abwasser-

mengen betragen jeweils (2) 757 m<sup>3</sup>/d, (3) 12000 m<sup>3</sup>/d, (4) 10500 m<sup>3</sup>/d und (5) 8000 m<sup>3</sup>/d. Darüber hinaus leiten auf polnischer Seite im Abschnitt der Oder/Warta Mündung die kommunale Kläranlage der Stadt Kostrzyn (1a) und eine Papierfabrik (1b) ihre geklärten Abwässer in die Oder. Die Abwassermengen beider Kläranlagen auf polnischer Seite liegen zusammen zwischen 10000-30000 m<sup>3</sup>/d. Nach LUA Brandenburg (1998b) bilden sich nach einer Direkteinleitung je nach Konzentrationsgradient Abwasserfahnen in der Oder aus, deren Längen über 10 km messtechnisch nachweisbar sind. Die Kontrolle der Stoffvielfalt stellt sich jedoch als äußerst kompliziert dar.

#### **4.1.10 Klärschlamm**

Seit 1994 werden Klärschlämme (KS) aus Brandenburg und anderen Bundesländern auf landwirtschaftlichen Nutzflächen im Land Brandenburg eingesetzt. Folgende Ausführungen basieren auf dem Bericht des Landesamtes für Ernährung und Landwirtschaft Frankfurt/Oder (LELF) aus dem Jahr 2001 über den Klärschlammeinsatz im Land Brandenburg im Zeitraum 1994-2000. Die Entwicklung des Klärschlammeinsatzes in unterschiedlichen Landkreisen des Landes Brandenburg von 1994-2000 ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Der Klärschlamm-einsatz in der Landwirtschaft hat nach vorliegenden Ergebnissen stetig zugenommen, insgesamt bis auf annähernd 33000 t im Jahr 1997. In den Folgejahren 1998 bis 2000 hat sich der Einsatz der Klärschlämme bei einer Größenordnung von 25000 bis 32000 t/a stabilisiert. Auf der Grundlage der übergebenen Daten lässt sich nachweisen, dass in den Landkreisen sehr unterschiedliche Mengen Klärschlamm landwirtschaftlich eingesetzt wurden. In den nordwestlichen Landkreisen Prignitz und Ostprignitz-Ruppin sowie in den Landkreisen Oberhavel, Potsdam-Mittelmark und Märkisch-Oderland, zu dem das Untersuchungsgebiet zählt, wurden im Untersuchungszeitraum die größten Mengen KS auf landwirtschaftlichen Nutzflächen eingesetzt. Neben den hohen Klärschlammimporten wird hier auch mehr KS aus dem Land Brandenburg als in den anderen Landkreisen verwertet. Die geringsten Mengen werden in den Landkreisen Teltow-Fläming, Spree-Neise, Havelland und Dahme-Spreewald in der Landwirtschaft eingesetzt, wobei es sich hier ausschließlich um brandenburger KS handelt. Der Landkreis Uckermark verzichtet bereits seit 3 Jahren auf eine Klärschlammverwertung. Bei der Wertung des Klärschlammeinsatzes sind einerseits die bisherigen Ergebnisse kritisch zu beurteilen und andererseits auch die Akzeptanz des Klärschlammeinsatzes bei den Landwirten, Nahrungsmittelherstellern und Verbrauchern einzubeziehen.

<b>Kreis</b>	<b>1994</b> Klärschlamm [t/a]	<b>1995</b> Klärschlamm [t/a]	<b>1996</b> Klärschlamm [t/a]	<b>1997</b> Klärschlamm [t/a]	<b>1998</b> Klärschlamm [t/a]	<b>1999</b> Klärschlamm [t/a]	<b>2000</b> Klärschlamm [t/a]
<b>Barnim</b>	n.n.	n.n.	1250	390	378	1960	1070
<b>Elbe-Elster</b>	2813	3179	792	4011	409	357	1318
<b>Havelland</b>	340	n.n.	1068	1357	n.n.	268	582
<b>Dahme-Spreewald</b>	n.n.	250	165	833	408	814	414
<b>Oder-Spree</b>	n.n.	3522	2012	2654	1572	2335	1679
<b>Märkisch-Oderland</b>	1425	3410	1893	1431	2743	2305	3168
<b>Oberhavel</b>	117	64	96	1678	2440	4258	3063
<b>Ostprignitz-Ruppin</b>	1210	6779	2573	3435	4627	3316	3050
<b>Oberspreewald- Lausitz</b>	n.n.	n.n.	190	5	25	46	1049
<b>Potsdam-Mittelmark</b>	2629	5297	3658	7706	3037	3663	2014
<b>Prignitz</b>	4415	3105	9137	9049	9570	10871	8835
<b>Spree-Neise</b>	1310	1538	242	321	n.n.	195	166
<b>Teltow-Fläming</b>	n.n.	873	900	587	369	1727	648
<b>Uckermark</b>	335	791	n.n.	208	n.n.	n.n.	n.n.
<b>Frankfurt/Oder</b>	2417	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
<b>SUMME</b>	<b>17011</b>	<b>28807</b>	<b>23977</b>	<b>33663</b>	<b>25578</b>	<b>32115</b>	<b>27058</b>

**Tab. 8: Verwertung von Klärschlamm [t/a] in den Landkreisen Brandenburgs im Zeitraum 1994-2000** [n.n. = nicht nachgewiesen] (nach LELF, 2001).

Obwohl die in der Landwirtschaft eingesetzten Klärschlämme gegenüber den derzeit noch zulässigen Grenzwerten nur geringe Schadstoffgehalte aufweisen, sind die damit auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen aufgebrachten Schadstoffmengen beachtlich. Diese Schadstoffzufuhr ist wesentlich niedriger als nach AbfKlärV (1992) gestattet, ist aber im Vergleich zu anderen Düngemitteln immer noch sehr hoch und führt bei wiederholter Klärschlammaufbringung zur Schadstoffanreicherung in den Böden. Darüber hinaus ist zu bedenken, dass von den an Klärschlämmen adsorbierten Schadstoffen nach den Vorschriften der AbfKlärV (1992) gegenwärtig nur ein Bruchteil untersucht werden. So werden z.B. die in den Abwässern enthaltenen organischen Reststoffe und Abbauprodukte von Farbstoffen, Weichmachern und Arzneimitteln im Klärschlamm angereichert und so auf landwirtschaftliche Nutzflächen aufgebracht. Beim Einsatz von Klärschlämmen ist abzusichern, dass mit dessen Einsatz keine Anreicherung von Schadstoffen im Wertstoffkreislauf verursacht wird und die Risiken des Eintrages bisher nicht untersuchter Schadstoffe wie beispielsweise Arzneimittel und Antibiotika soweit wie möglich reduziert werden (KrW-/AbfG, § 5 Abs. 3).

## **5. METHODISCHE GRUNDLAGEN**

### **5.1 Zeitlicher Rahmen der Untersuchungen**

Die fünf Beprobungen des Grundwassers aus dem Oderbruch wurden zeitgleich mit den Beprobungen der FU Berlin und des ZALF Müncheberg durchgeführt. Dabei dienten die ersten beiden Beprobungen im März 1999 und November 1999 ausschließlich dazu, eine geeignete Analysenmethode zu entwickeln, so dass die hieraus gewonnenen Ergebnisse später nicht in die Interpretation mit aufgenommen wurden. Bei den Grundwasserproben der Kampagnen im März 2000, November 2000 und März 2001 konnte die entwickelte Analysenmethode schließlich erfolgreich angewendet werden. Die aus diesen Kampagnen resultierenden Daten stellten daher die Grundlage zur Diskussion der Ergebnisse dar. Parallel zu diesen drei Hauptbeprobungskampagnen wurden jeweils zwei Entwässerungsgräben im Oderbruch, die Oder selbst sowie fünf weitere Oberflächengewässer in Deutschland beprobt. Sowohl im November 2000 als auch im März 2001 wurde Regenwasser von einem Dachablauf aus Eltville bei Wiesbaden untersucht. Am Ende der Geländearbeiten stand im Juli 2001 die Beprobung der Zu- und Abläufe wichtiger Direkteinleiter in die Oder. Weiterhin wurden im Juli 2001 eine Niederschlagsprobe sowie zwei Regenwasserproben von Dachabläufen aus dem Oderbruch untersucht. Im Rahmen dieser letzten Beprobungskampagne wurde die Oder über eine Strecke von ca. 25 km an drei verschiedenen Stellen beprobt. Abbildung 19 gibt einen Überblick über die Entnahmepunkte der Oberflächen-, Grundwasser-, Niederschlags- und Dachablaufproben im Oderbruch.

### **5.2 Geländearbeiten**

#### **5.2.1 Übersicht über die Probennahmepunkte**

Die Grundlage der vorliegenden Arbeit bildet ein umfangreicher Probensatz von Grund- und Oberflächenwasser aus dem Zeitraum 2000-2001. Die nachfolgenden Kapitel erläutern das Messstellennetz, das sich aus 24 Grundwassermessstellen im Oderbruch sowie mehreren Entnahmepunkten von Oberflächenwasser aus Flüssen und Entwässerungsgräben zusammensetzt.

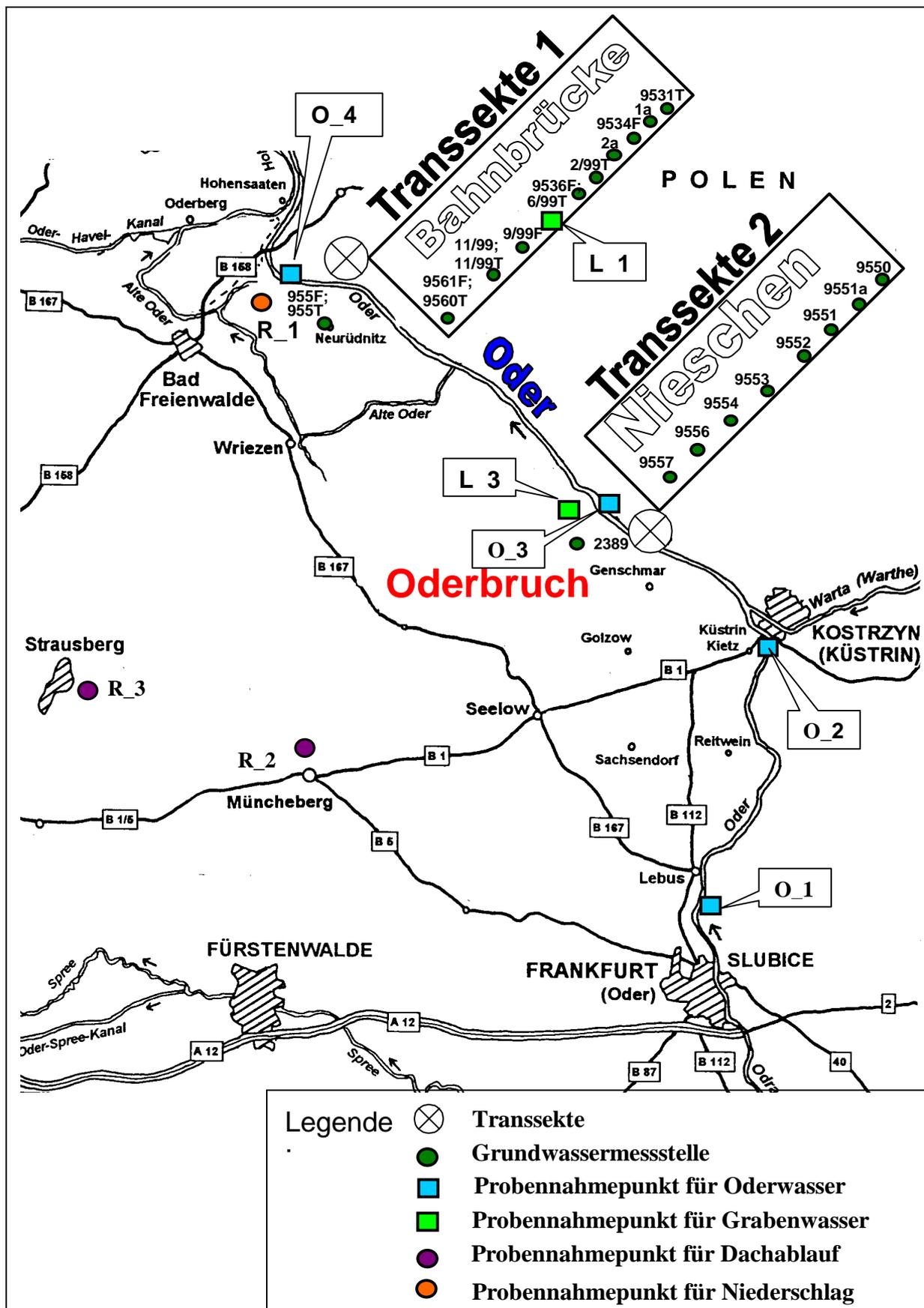


Abb. 19: Lage der Grundwassermessstellen sowie der Probennahmepunkte für Oderwasser, Grabenwasser, Niederschlag und Dachablauf im Oderbruch.

### 5.2.1.1 Lage der Transekten im Oderbruch

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben älteren Grundwassermessstellen auch neue Messstellen genutzt, die in Form der odernahen Transekten **Bahnbrücke** und **Nieschen** von der FU Berlin in Zusammenarbeit mit dem ZALF Müncheberg in den Jahren 1998/99 errichtet wurden. Die Lage der beiden Transektenstandorte im Oderbruch ist Abbildung 19 zu entnehmen. Das eigentliche Untersuchungsgebiet erstreckt sich auf einer Länge von ca. 30 Flusskilometer von ca. 10 km nordwestlich der Stadt Küstrin bis ca. 15 km östlich der Stadt Bad Freienwalde. Nach Westen reicht es von der Oder ca. 5 km in das Oderbruchgebiet. Die beiden Transekten bestehen jeweils aus mehreren, möglichst parallel zur Grundwasserströmungsrichtung angeordneten flachen 2''-Messstellen (F) und tiefen 2''-Messstellen (T) sowie einer Multilevelmessstelle (ML). Abbildung 20 zeigt einen vergleichenden Überblick der beiden Standorte mit den jeweiligen Bezeichnungen der Messstellen.

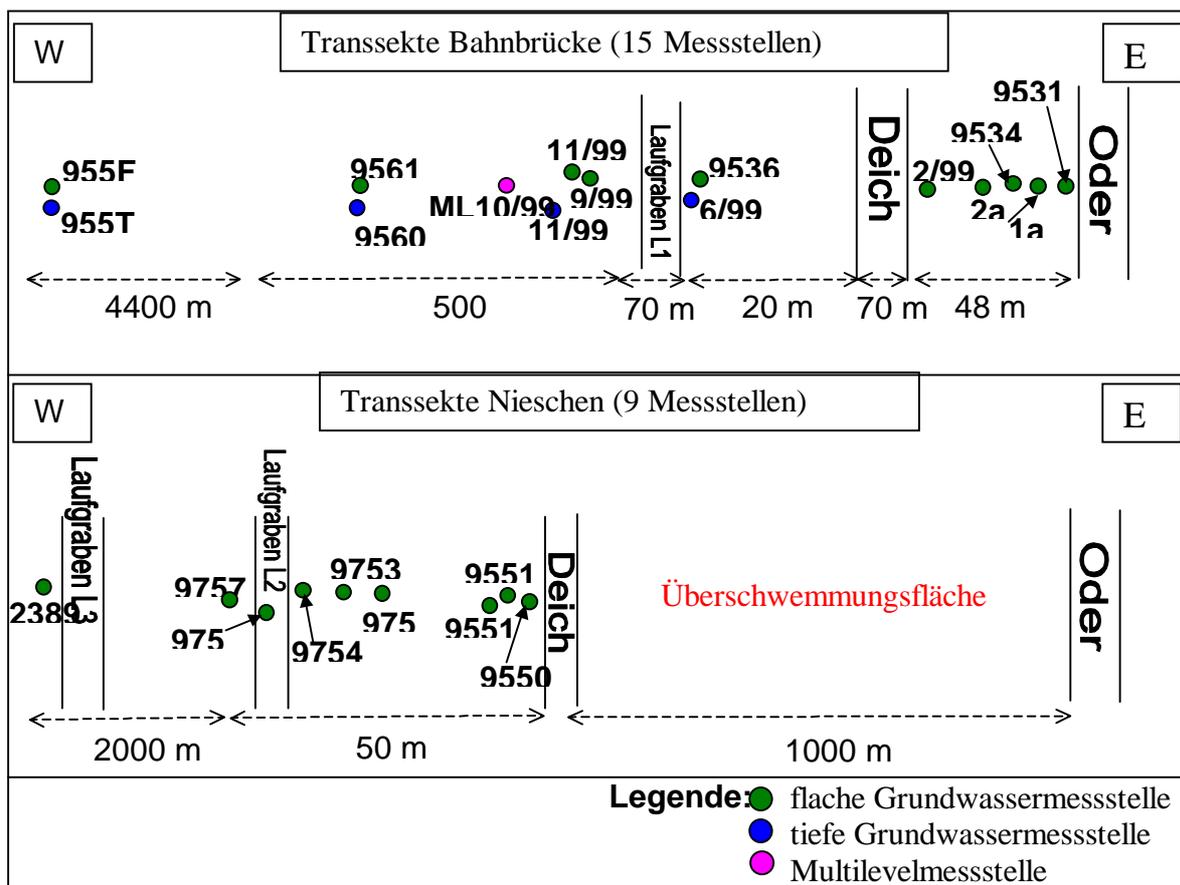


Abb. 20: Lage der 2''-Messstellen innerhalb der Transekten Bahnbrücke und Nieschen.

In Tabelle 8 sind Rechts- und Hochwerte der Grundwassermessstellen innerhalb der Transekte **Bahnbrücke** dargestellt. Die genauen Filtertiefen unter Geländeoberkante (u.

GOK) sowie die genauen Abstände der jeweiligen Messstellen von der Oder sind ebenfalls Tabelle 9 zu entnehmen.

Bezeichnung der Messstelle	Rechtswert	Hochwert	Entfernung von der Oder [m]	Tiefe der Filter u. GOK [m]
9531T	5447539	5853757	4,5	7,0
1a	5447533	5853753	8,0	1,5
9534F	5447528	5853751	13,0	2,0
2a	5447523	5853748	22,0	2,5
9536F	5447413	5853689	138,0	5,0
9/99F	5447416	5853518	260,0	4,0
11/99F	5447404	5853508	274,0	6,5
9561F	5447239	5853217	604,0	5,0
955F	5444050	5850050	5096,0	5,0
2/99T	5447508	5853731	42,0	19,0
6/99T	5447413	5853689	138,0	16,0
11/99T	5447153	5853619	274,0	15,5
9560T	5447239	5853217	604,0	19,0
955T	5444050	5850050	5096,0	11,0
ML 10/99	5447153	5853619	367,0	3,0/7,0/11,0/17,0/21,0

**Tab. 9: Rechts- und Hochwerte, Entfernung von der Oder [m] sowie Filtertiefen u. GOK [m] der Grundwassermessstellen innerhalb der Transekte Bahnbrücke** (flache Messstellen [F]: hellgrau, tiefe Messstellen [T]: dunkelgrau, Multilevelmessstelle [ML]: weiß).

Der Abstand der Messstellen zur Oder beträgt 4,5 m (9531T), 8,0 m (1a), 13,0 m (9534F), 22,0 m (2a), 42,0 m (2/99T), 138,0 m (9536F und 6/99T), 260,0 m (9/99F), 274,0 m (11/99F und 11/99T), 367,0 m (ML 10/99), 604,0 m (9561F und 9560T) und 5096,0 m (955F und 955T) [Abb. 20, Tab. 9]. Die drei flachen Messstellen zwischen Oder und Deich (1a, 9534F und 2a) besitzen eine Filtertiefe von 1,5, 2,0 bzw. 2,5 m, wogegen die Messstellen 9531T und 2/99T, die ebenfalls zwischen Oder und Deich liegen, Filtertiefen von 7,0 m bzw. 19,0 m aufweisen. Bei den Messstellen zwischen Deich und Graben (9536F und 6/99T) wurden Endteufen von 5,0 bzw. 16,0 m erreicht. Ca. 140 m westlich der Oder befindet sich der Laufgraben L1 des Entwässerungssystems (Abb. 18 und 20). Bei den flachen Messstellen westlich des Grabens (9/99F, 11/99F, 9561F und 955F) wurden Endteufen zwischen 4,0 und

6,5 m erreicht (Tab. 9). Bei den tiefen Messstellen westlich des Grabens (11/99T, 9560T und 955T) liegen die Filtertiefen bei 15,5, 19,0 bzw. 11,0 m (Tab. 9).

Die Transsekte **Nieschen** liegt ca. 30 km flussaufwärts, ca. 1 km nordöstlich der Ortschaft Genschmar (Abb.19). In Tabelle 10 sind die Rechts- und Hochwerte der einzelnen Messstellen dieser Transsekte, die Filtertiefen u. GOK sowie die Abstände der einzelnen Messstellen von der Oder dargestellt.

Bezeichnung der Messstelle	Rechtswert	Hochwert	Entfernung von der Oder [m]	Tiefe der Filter u. GOK [m]
<b>9550</b>	5468052	5832887	1000,0	7,0
<b>9551a</b>	5468050	5832886	1002,0	5,0
<b>9551</b>	5468048	5832886	1003,0	5,5
<b>9752</b>	5468040	5832860	1031,0	5,0
<b>9753</b>	5468033	5832857	1035,0	4,0
<b>9754</b>	5468029	5832856	1040,0	5,0
<b>9756</b>	5468028	5832853	1046,0	5,0
<b>9757</b>	5468017	5832853	1050,0	5,0
<b>2389</b>	5467315	5834000	3000,0	8,0

**Tab. 10: Rechts- und Hochwerte, Entfernung von der Oder [m] sowie Tiefe der Filter der Grundwassermessstellen u. GOK [m] innerhalb der Transsekte Nieschen.**

Die Transsekte Nieschen erstreckt sich ungefähr senkrecht zum Oderlauf über eine Länge von ca. 50 m. Der Deich befindet sich in einer Entfernung von ca. 900 m westlich der Oder. Der Laufgraben L2 des Entwässerungssystems ist hier 1046,0 m von der Oder entfernt. Die Messstellen 9550, 9551a, 9551, 9572, 9753 und 9754 liegen im Bereich zwischen Deich und Laufgraben L2 (Abb. 20). Der Abstand dieser Messstellen von der Oder beträgt für 9550 1000,0 m, für 9551a 1002,0 m, für 9551 1003,0 m, für 9572 1031,0 m, für 9753 1035,0 m und für 9754 1040,0 m. Die Messstelle 9756 wurde innerhalb des Grabens L2 installiert. Sie liegt 1046,0 m von der Oder entfernt. Die Messstelle 9757 befindet sich ca. 4,0 m westlich dieses Entwässerungsgrabens und damit 1050,0 m von der Oder entfernt. Außerhalb der Transsekte Nieschen liegt die Messstelle 2389, ca. 400,0 m westlich des Laufgrabens L3. Der Abstand dieser Messstelle zur Oder beträgt ca. 3000,0 m (Abb. 20, Tab. 10). Die Filtertiefe der Messstellen beträgt 7,0 (9550), 5,0 m (9551a), 5,5 m (9551), 5,0 m (9572), 4,0 m (9753), 5,0 m (9754), 5,0 m (9756), 5,0 m (9757) und 8,0 m (2389) [Tab. 10].

Die geologische Situation entlang der Transekten Bahnbrücke und Nieschen veranschaulichen die schematisierten Profilschnitte in Abbildung 21.

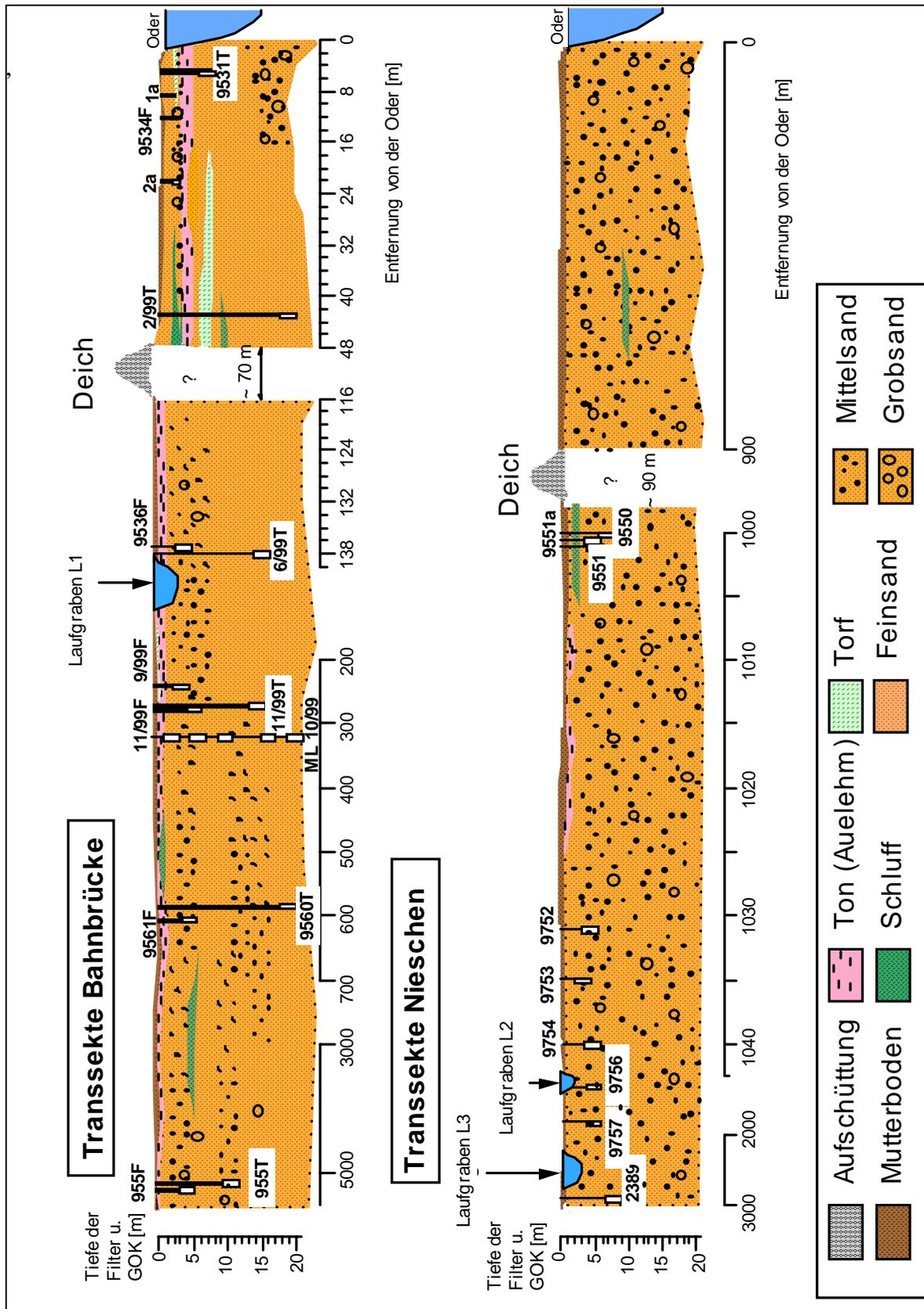


Abb. 21: Geologische Profile im Bereich der Transekten Bahnbrücke und Nieschen.

Innerhalb der **Transsekte Bahnbrücke** trennt zwischen Oder und Deich eine Tonschicht den Grundwasserleiter in einen oberen und einen unteren Bereich auf. Dieser gering durchlässige 1,2 bis 1,9 m mächtige Schichtkomplex besteht aus grauen bis bläulichgrauen, kompakten Tonen sowie einzelnen, stark zersetzten Torflagen (Liedholz, 2001). Die drei flach verfilterten Messstellen 1a, 9534F und 2a erschließen den oberen Bereich des Aquifers, welcher an der Basis grobsandig bis feinkiesig ausgebildet ist und eine Gesamtmächtigkeit von etwa 1,9 m bis maximal 3,5 m besitzt (Liedholz, 2001). Das Grundwasser, das aus den Messstellen 9531T und 2/99T gefördert wird, stammt dagegen aus dem unteren Bereich des Aquifers, welcher im wesentlichen aus Feinsanden aufgebaut ist. Zur Oder hin werden die Sedimente mittel- grobkörnig.

Im Bereich der Messstellen 9536F, 6/99T, 9/99F, 11/99F, 11/99T, ML10/99, 9561F und 9560T hinter dem Deich sind die erbohrten grundwasserführenden Schichten feinsandig, zum Hangenden hin auch stärker schluffig ausgebildet. Das Grundwasser ist hier aufgrund der bindigen Deckschichten teilweise gespannt. Die Mächtigkeit dieser Deckschichten nimmt mit zunehmender Entfernung von der Oder ab. Auch der Aquiferbereich, der durch die beiden Messstellen 955F und 955T, die außerhalb der Transsekte Bahnbrücke liegen, erschlossen wird, besteht überwiegend aus Feinsand. Hier fehlt die grundwasserstauende Deckschicht, so dass das Grundwasser in diesem Bereich nicht mehr gespannt ist (Abb. 21).

Die Schichtenfolge im Bereich der **Transsekte Nieschen** besteht zum größten Teil aus Mittelsanden, in die lagenweise Grob- und Feinsande eingeschaltet sind. Das Grundwasser ist hier aufgrund fehlender grundwasserstauender Deckschichten im Gegensatz zur Transsekte Bahnbrücke nicht gespannt (Abb. 21).

### 5.2.1.2 Probennahmepunkte für Oberflächenwasser

Bei jeder Grundwasserbeprobung wurde das Oberflächenwasser der Oder im Bereich der beiden Transsekten Bahnbrücke (O\_4) und Nieschen (O\_3) beprobt (Abb. 19, Seite 64). Zusätzlich wurden Wasserproben aus den Entwässerungsgräben in Transsekten nahe entnommen. Es handelt sich hierbei um den Laufgraben L1, der innerhalb der Transsekte Bahnbrücke liegt, und um den Laufgraben L3, der sich ca. 2 600 m entfernt von der Oder in der Nähe der Messstelle 2389 befindet (Abb. 19, 20 und 21).

Im Juli 2001 wurde die Oder an drei verschiedenen Stellen ab Frankfurt/Oder flussabwärts beprobt, um die Konzentrationen der organischen Substanzen im Fließverlauf der Oder zu

bestimmen. Die Stellen im Flußlauf der Oder, an denen jeweils eine Wasserprobe genommen wurde, sind Abbildung 19 (Seite 64) zu entnehmen. Zunächst wurde die Oder kurz nach Einleitung der Kläranlage Frankfurt/Oder beprobt (O\_1). Der zweite Probennahmepunkt O\_2 liegt ca. 7 km flussabwärts nahe der Stadt Kostrzyn. Der letzte Entnahmepunkt O\_3, an dem im Juli 2001 eine Oderwasserprobe entnommen wurde, liegt ca. 15 km weiter flussabwärts in Höhe der Transsekte Nieschen. Am letztgenannten Punkt lässt sich die Wasserqualität der Oder nach Einmündung der Warta sowie nach den Einleitungen der kommunalen Kläranlage der Stadt Kostrzyn und der industriellen Kläranlage der Papierfabrik/Kostrzyn in die Oder feststellen.

Parallel zu den drei Beprobungskampagnen in März 2000, im November 2000 und im März 2001 im Oderbruch wurden im Rahmen dieses Forschungsprojektes die Flüsse Rhein (bei Rüsselsheim), Main (bei Frankfurt/Main), Elbe (bei Hamburg und bei Dresden), Nidda (bei Frankfurt/Main) und Schwarzbach (bei Rüsselsheim) beprobt. Die Lage der jeweiligen Probennahmepunkte der verschiedenen Oberflächengewässer in der BRD sind in Abbildung 22 dargestellt.

### **5.2.1.3 Probennahmepunkte für Abwasser**

Im Rahmen dieses Projektes wurden jeweils Zu- und Abläufe der wichtigsten Direkteinleiter in die Oder in der Umgebung des Oderbruchs beprobt. Es handelt sich hierbei um die kommunalen Kläranlagen Eisenhüttenstadt, Frankfurt/Oder und Manschnow sowie um die betriebseigene Kläranlage der Firma EKO Stahl AG in Eisenhüttenstadt. Die genaue Lage der Kläranlagen ist Abbildung 18 (Seite 60) zu entnehmen. Zunächst leitet die kommunale Kläranlage Eisenhüttenstadt sowie die industrielle Kläranlage der Firma EKO Stahl AG in Eisenhüttenstadt ihre geklärten Abwässer in die Oder. Ca. 15 km flussaufwärts befindet sich die kommunale Kläranlage der Stadt Frankfurt/Oder. Ca. 10 km flussaufwärts leitet die kommunale Kläranlage Manschnow aus zahlreichen Gemeinden der Umgebung gesammelte und geklärte Abwässer in die Oder. Abwasserproben aus Kläranlagen auf polnischer Seite konnten leider keine entnommen werden.

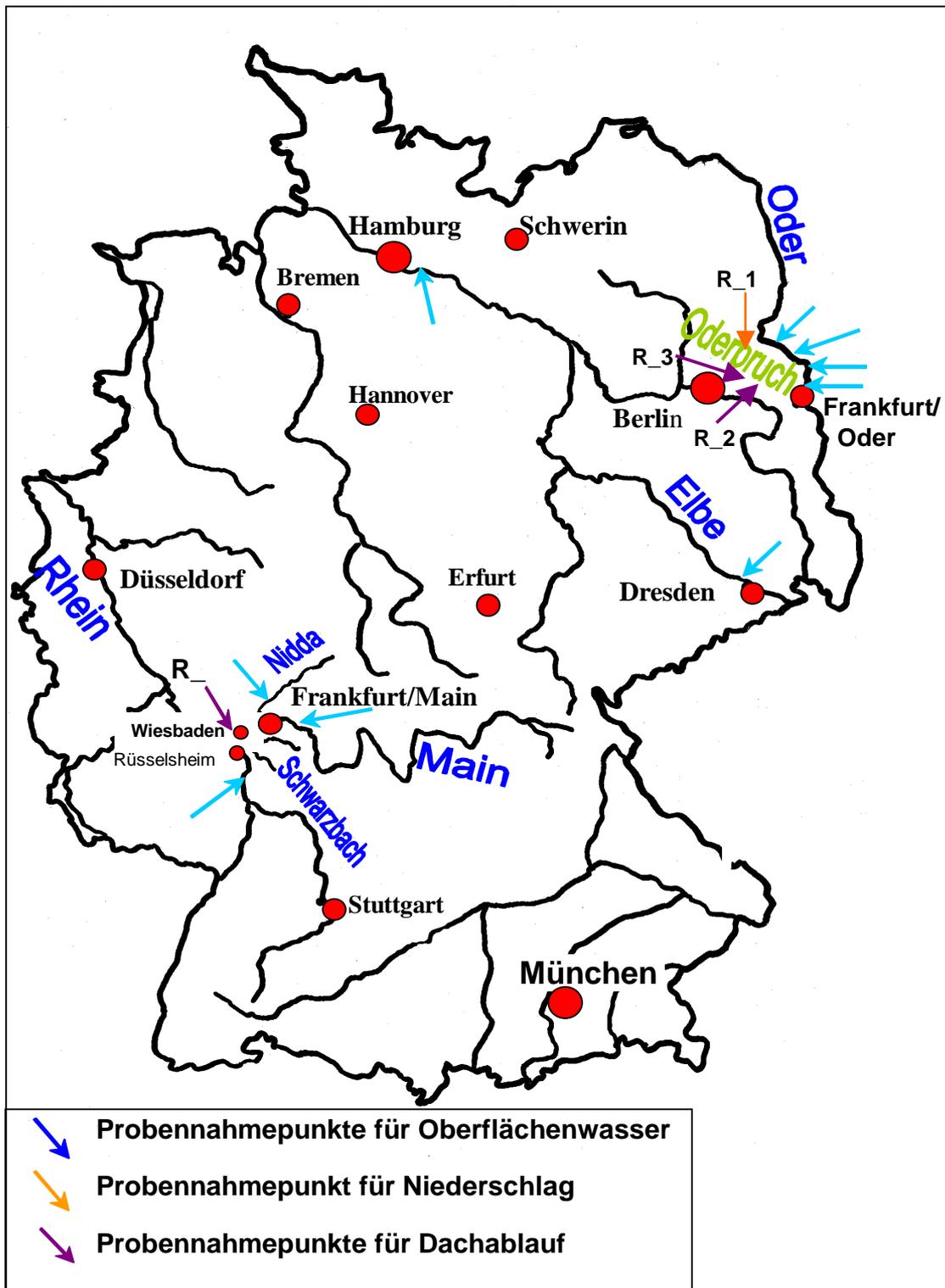


Abb. 22: Übersicht über die Entnahmepunkte der Oberflächenwasser- und Niederschlagsproben in der BRD.

### 5.2.1.4 Probennahmepunkte für Niederschlag und Dachablauf

Die Lage des Probennahmepunktes für Dachablauf im November 2000 und im März 2001 bei Eltville (R\_4), ca. 12 km westlich der Stadt Wiesbaden, ist Abbildung 22 zu entnehmen. Die Lage der Probennahmepunkte für Niederschlag und Dachabläufe im Oderbruch ist in Abbildung 19 (Seite 64) sowie in Abbildung 22 dargestellt. Im Juli 2001 wurde im Oderbruch sowohl in Müncheberg (R\_2) als auch in Straußberg (R\_3) ein Dachablauf beprobt. Zur gleichen Zeit wurde in der Nähe der Transsekte Bahnbrücke eine Niederschlagsprobe (R\_1) genommen.

### 5.2.2 Probenumfang

Wie Tabelle 11 zeigt, wurden von März 1999 bis Juli 2001 insgesamt 175 Proben genommen, die sich auf 115 Grundwasserproben, 47 Oberflächenwasserproben, acht Abwasserproben, vier Dachablaufproben und eine Niederschlagsprobe verteilen.

Zeitraum	GW-Proben (Transsekten)	OW-Proben (Flüsse, Gräben)	Abwasser- proben	Dachablauf- proben	Niederschlags- proben	Gesamt- proben- zahl
März 1999	10	6	--	--	--	16
November 1999	29	6	--	--	--	35
März 2000	22	10	--	--	--	32
November 2000	26	11	--	1	--	38
März 2001	28	11	--	1	--	40
Juli 2001	--	3	8	2	1	14
Gesamtanzahl	115	47	8	4	1	175

**Tab. 11: Beprobungskampagnen mit der jeweiligen Probenanzahl** (GW = Grundwasser, OW = Oberflächenwasser).

In fünf Grundwasserbeprobungskampagnen (März 1999, November 1999, März 2000, November 2000 und März 2001) wurden insgesamt 115 **Grundwasserproben** genommen.

Im März 1999 waren es 10 Grundwasserproben aus den Messstellen der Transsekte Nieschen. Die Messstellen der Transsekte Bahnbrücke wurden erst beim zweiten Probennahmezyklus im November 1999 mit in die Beprobung einbezogen, da diese Transsekte im März 1999 noch nicht fertiggestellt war.

Im November 1999 wurden schließlich 29 Grundwasserproben aus den Messstellen beider Transekten entnommen.

Im März 2000 konnten sämtliche Messstellen der Transekte Bahnbrücke zwischen Oder und Deich nicht beprobt werden, da sie aufgrund von Hochwasser nicht zugänglich waren. Zu diesem Zeitpunkt wurden daher nur 22 Grundwasserproben genommen.

Die Messstelle 2389 wurde erst im November 2000 mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Zu diesem Zeitpunkt konnte die Messstelle 9752 nicht beprobt werden, da diese kein Grundwasser führte. Die Messstelle 9/99F konnte aufgrund von Beschädigung im November 2000 ebenfalls nicht beprobt werden. Im November 2000 wurden somit insgesamt 26 Grundwasserproben und im März 2001 28 Grundwasserproben aus den Messstellen der Transekten Nieschen und Bahnbrücke genommen.

Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 47 Oberflächenwasserproben untersucht. Im März 1999 und im November 1999 wurden jeweils sechs **Oberflächenwasserproben** aus der Oder und den Entwässerungsgräben im Oderbruch genommen. Im März 2000 wurden die Flüsse Main, Elbe, Nidda und Schwarzbach in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Zu diesem Zeitpunkt wurden insgesamt 10 Oberflächenwasserproben untersucht. Ab November 2000 wurde auch Rheinwasser analysiert. Somit waren es im November 2000 und im März 2001 insgesamt 11 Oberflächenwasserproben. Im Juli 2001 wurden drei Wasserproben aus der Oder entnommen.

Im November 2000 und im März 2001 wurde jeweils eine **Regenwasserprobe** aus einem Dachablauf westlich von Wiesbaden genommen. Im Juli 2001 wurden zwei Dachablaufproben, eine Niederschlagsprobe sowie acht **Abwasserproben** aus dem Oderbruch genommen.

### 5.2.3 Probennahme

Zur Grundwasserentnahme an den flachen Messstellen wurde eine kleine Tauchpumpe (1 1/16´´) der Firma Eijkelkamp (Typ Gigant) verwendet, deren Pumpleistung je nach Einbautiefe (maximale Förderhöhe etwa 10 m) und Ladungszustand der Batterie zwischen 4 und 8 l/min liegt. Die tiefen Messstellen wurden mit einer MP1-Pumpe der Firma Grundfos beprobt, die Multilevelmessstelle ML10/99 mit einer Schlauchpumpe. Während des Abpumpens der Messstelle wurden die Parameter Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential  $E_0$ ,

Leitfähigkeit sowie der Sauerstoffgehalt kontinuierlich im Durchfluss bestimmt. Nach Hölting (1992) wurde zu jedem Messwert des Redoxpotentials  $E_0$  das Potential der Bezugselektrode von 210 mV addiert, um das Redoxpotential  $E_h$  zu erhalten, welches sich aus historischen Gründen auf das Potential der Wasserstoffelektrode bezieht. Die Probennahme erfolgte, nachdem sich alle Parameter auf einen konstanten Wert eingestellt hatten (nach ca. 20-40 Minuten).

Sämtliche Flusswasserproben wurden vom Uferrand aus einer Wassertiefe von 10-20 cm direkt in die Probennahmeflaschen gefüllt.

An den Kläranlagen wurde jeweils eine Schöpfprobe aus den Zu- und Abläufen entnommen.

Die beiden Dachablaufproben aus Eltville (R\_4) sowie die Dachablaufprobe R\_3 aus Straußberg wurden jeweils aus einer Regentonne aus Kunststoff entnommen, wogegen die Dachablaufprobe R\_2 aus Müncheberg direkt vom Dachablauf in die Probenflasche gefüllt wurde. Die Niederschlagsprobe R\_1 wurde in einer Kunststoffwanne gesammelt.

Alle Wasserproben wurden in braune Glasflaschen gefüllt, die zuvor gespült, mit Aceton gereinigt und bei 150 °C im Trockenofen ausgeheizt wurden. Als zusätzliche Maßnahme gegen Kontamination wurden die Flaschen vor der eigentlichen Probennahme intensiv mit dem jeweiligen Probenwasser vorgespült. Die Probennahmeflaschen wurden stets bis zum Rand vollgefüllt, um eine Oxidation der organischen Substanzen durch Luftsauerstoff auszuschließen. Das Probenvolumen betrug für alle Wasserproben sowie für die Kläranlagenabläufe 5 Liter. Aus den Zuläufen der Kläranlagen wurden jeweils 1 Liter Probe entnommen, da ein höheres Probenvolumen aufgrund der hohen Matrixgehalte der ungeklärten Abwasserproben bei der Probenaufbereitung Schwierigkeiten bereitete. Nach der Probenahme wurden die Proben gekühlt und unverzüglich ins Labor gebracht, wo sie bis zur Analyse bei 4 °C im Dunkeln gelagert wurden. Sämtliche Proben wurden innerhalb einer Woche aufbereitet und analysiert.

### 5.3 Laborarbeiten

Alle Wasserproben wurden direkt nach der Ankunft im Labor mittels Faltenfilter 597 ½ (Ø 185 mm, Schleicher & Schüll) gefiltert, um das Wasser von Schwebstoffen zu befreien, die bei der Festphasenextraktion zum schnellen Verstopfen der Extraktionssäulen führen können. Aufgrund der möglichen Vielfalt polarer funktioneller Gruppen in den Analyten, einhergehend mit einer guten Wasserlöslichkeit, lassen sich mittelpolare bis polare Verbindungen nur schwer aus der Wassermatrix anreichern. So war der Nachweis solcher Chemikalien lange Zeit auf wenige Verbindungsklassen beschränkt. In neuerer Zeit ist es aufgrund verbesserter Anreicherungsverfahren mit Hilfe modifizierter Festphasenmaterialien möglich, zusätzliche Stoffgruppen zu analysieren. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Analysenmethode ist im Flussdiagramm in Abbildung 23 dargestellt.

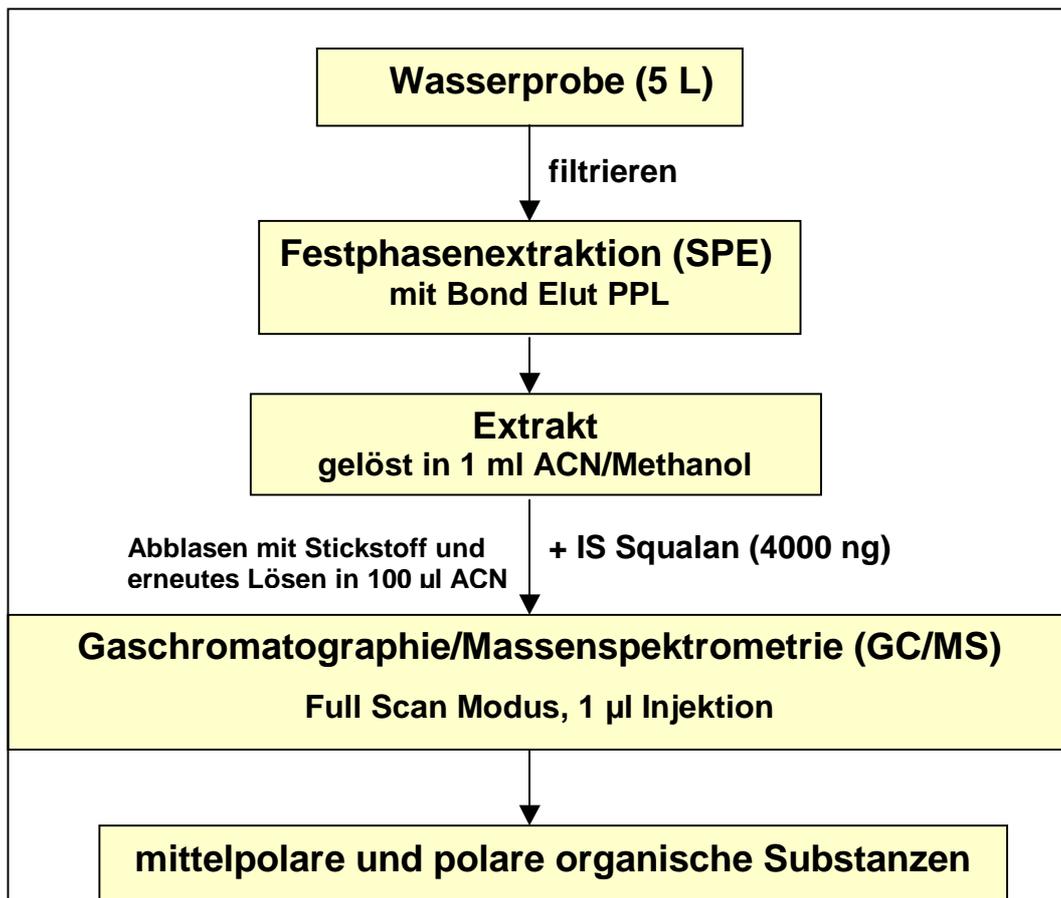


Abb. 23: Analysenmethode.

Die Methode basierte auf der Anreicherung mittelpolarer und polarer organischer Substanzen aus Wasser durch Festphasenextraktion mit geeigneten Festphasensorbentien. Die in den

jeweiligen Festphasenextrakten angereicherten Analyten wurden mit einem Gaschromatographen gekoppelt an ein Massenspektrometer analysiert.

### 5.3.1 Festphasenextraktion

In Anlehnung an DIN V 38 407 Teil 12 (1994) wurde die Festphasenextraktion zur Probenanreicherung mittelpolarer und polarer Substanzen aus Wasserproben eingesetzt. Zur Bestimmung der organischen Spurenstoffe im Wasser war wegen der geringen Konzentration der Verbindungen eine Aufkonzentrierung der Einzelkomponenten notwendig. Die Festphasenextraktion (engl. Solid Phase Extraction = SPE) wurde gewählt, da sie gegenüber der bisher häufig angewandten Flüssig-Flüssig Extraktion einige Vorteile aufweist. Es können bei der Festphasenextraktion viele parallel gewonnene Wasserproben mit einem geringen apparativen Aufwand aufbereitet werden. Der Verbrauch an teuren organischen Lösungsmitteln ist bei dieser Art von Probenaufbereitung relativ gering.

#### 5.3.1.1 Geräte und Chemikalien

Geräte und Chemikalien, die mit der Wasserprobe in Berührung kommen, müssen frei von Rückständen sein, die Blindwerte verursachen können. Deshalb wurden vorzugsweise Behältnisse und Geräte aus Glas, nichtrostendem Stahl und Teflon verwendet.

##### *Geräte:*

- Festphasenkartuschen „Bond Elut PPL: 100 mg/ 1ml“ (Varian)
- Festphasenkartuschenvorrichtung „Vac Elut 20“ (Varian)
- Bond Elut Adapter (Varian)
- Teflon-Schläuche (□ □ mm) (Varian)
- Vakuum Pumpe „CV2 II“ (Vacuubrand)
- Erlenmeyerkolben aus Glas, Nennvolumen 10 ml (Merck)
- Gewindemikroflaschen aus Glas, Nennvolumen 1,1 ml (Trott)
- Gewindeflaschen aus Glas, Nennvolumen 30,0 ml (Trott)
- Stickstoffgenerator „ESP 2“ (DVT)
- Wasserdestillationsanlage „Seralpur Pro C“ (Seral)

##### *Chemikalien:*

- Methanol (Merck)
- Acetonitril, HPLC-grade (Fluka)

- bidest. Wasser
- Standardreinsubstanzen: BHT (99 %, Sigma-Aldrich), BHT-CHO (98 %, ABCR), TBP (99 %, Sigma-Aldrich), TCEP (97%, Sigma-Aldrich), TBEP (99%, Sigma-Aldrich), BPA (99 %, Sigma-Aldrich), 4-n-Nonylphenol (98 %, Dr. Ehrendorfer), Squalan (99 %, Fluka)

### 5.3.1.2 Prinzip und Mechanismus

Die konventionelle Festphasenextraktion mit Extraktionskartuschen, sogenannte „SPE-Cartridges“, wurde in ihrer heutigen Form Ende der 70er Jahre entwickelt (Blevins, 1994). Vorher wurde das Extraktionsverfahren mit Ionenaustauscherharzen durchgeführt. Aufgrund zu geringer Wiederfindungsraten setzten sich diese Sorbensmaterialien bei der Festphasenextraktion allerdings nicht durch (Heberer, 1995).

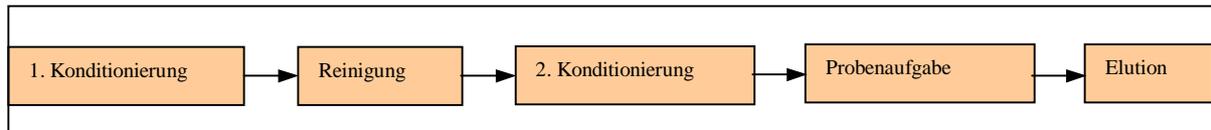
Das Prinzip der Aufkonzentrierung organischer Substanzen aus Wasser mittels SPE besteht aus der Adsorption der Substanzen an einem Adsorbiermaterial, das sich in den Festphasenkartuschen befindet. Der Anreicherung der organischen Substanzen aus den Wasserproben liegt ein physikalischer Extraktionsprozess zugrunde, der zwischen der wässrigen und der festen Phase stattfindet. Weisen die zu untersuchenden Substanzen eine stärkere Wechselwirkung mit der festen (stationären) Phase als mit der wässrigen (mobilen) Matrix auf, können diese aus dem Wasser entfernt werden. Die Wechselwirkungen müssen allerdings reversibel sein, so dass die Analyten anschließend mit einem geeigneten Elutionsmittel wieder von der festen Phase gelöst werden können.

Für die Anreicherung von mittelpolaren bis polaren Substanzen aus Wasser wurden verschiedene Festphasenmaterialien der Firma Varian getestet. Die besten Wiederfindungsraten wurden mit der Festphasenkartusche „Bond Elut PPL“ erzielt. Bei dem gering polaren Material handelt es sich um ein Styrol-Divinylbenzol-Polymer, das einen relativ geringen Fließwiderstand besitzt, wodurch die Extraktion mit einem geringen Zeitaufwand durchgeführt werden konnte. Die Porenweite der festen Phase in der Kartusche beträgt 150 Å, die Größe der Partikel 125 µm bei einer Festphasenoberfläche von 700 m<sup>2</sup> pro Gramm Sorbens. Die Sorbensmenge beträgt 100 mg und das Porenvolumen 1 ml/g. Nach Angabe des Herstellers können mit diesem Sorbensmaterial mittelpolare bis polare Substanzen mit einer Wiederfindungsrate von 80 bis 100 % angereichert werden.

Sowohl die nachfolgende Methodenbeschreibung als auch die anschließende Methodenvalidierung beziehen sich ausschließlich auf die PPL-Kartuschen, die für die Extraktion sämtlicher Proben verwendet wurden.

### 5.3.1.3 Vorgehensweise

Die einzelnen Schritte der Festphasenextraktion sind schematisch in Abbildung 24 dargestellt.



**Abb. 24: Vorgehensweise bei der Festphasenextraktion.**

#### *Erste Konditionierung*

Vor der eigentlichen Probenaufgabe wurde das Sorbensmaterial konditioniert, um die freibeweglichen Alkylketten des lipophilen Sorbensmaterials aufzurichten und so benetzbar zu machen. Als Konditionierungsmittel diente 1 ml Methanol. Bei der Konditionierung ist darauf zu achten, dass der Sorbent in der Kartusche nicht trocken fällt, da sich sonst kleine Kanäle im Sorbenten bilden, sie sich bei der anschließenden Extraktion negativ auf die Wiederfindungsraten auswirken.

#### **Reinigung**

Nach dem ersten Konditionierungsschritt wurde das Sorbensmaterial mit 1 ml eines Acetonitril/Methanol-Gemisches (50:50) gespült, um so eine Kontamination der Probe durch das Sorbensmaterial auszuschließen.

#### *Zweite Konditionierung*

Nach der Reinigung des Sorbensmaterials wurde es erneut mit 1 ml Methanol konditioniert.

### *Probenaufgabe*

Nach Zugabe von 1 ml bidest. Wasser auf die Festphasenkartusche wurden jeweils 5 Liter einer Probe mit einem Durchfluss von etwa 1000 ml/h auf den konditionierten Sorbenten der Festphasenkartusche gegeben. Die Flussrate wurde so gewählt, dass es durch einen zu hohen Durchfluss nicht zur Bildung von Kanälen im Sorbenten kommen kann, was ebenfalls die Wiederfindungsraten beeinträchtigt.

Von den Zuläufen der Kläranlagen wurden jeweils nur 1 Liter Probe aufkonzentriert. Ein höheres Probenvolumen war nicht notwendig, da viele organische Verbindungen in ungeklärten Abwässern meist in höheren Konzentrationen vorhanden sind als in natürlichen Wässern. Aufgrund des hohen Matrixgehaltes in den Zulaufproben kam es relativ schnell zur Verstopfung der Kartuschen, weshalb das Probenvolumen der Kläranlagenzuläufe (1 Liter) auf fünf Festphasenkartuschen verteilt wurde (jeweils 200 ml/Kartusche).

Es wurden immer 14 Proben gleichzeitig aufbereitet. Die Proben wurden jeweils durch einen Teflonschlauch über eine Festphasenkartuschenvorrichtung mit Hilfe einer Vakuumpumpe durch die Kartuschen gesaugt. Gegen Ende des Extraktionsverfahrens kam es bei einigen stark eisenhaltigen Grundwasserproben zu einer leichten Verstopfung der Kartuschen, da das gelöste  $\text{Fe}^{2+}$  während der Extraktion durch den Kontakt mit dem Luftsauerstoff zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidierte, welches dann im Wasser ausfiel. Bei den betroffenen Kartuschen wurde der Durchfluss durch eine entsprechende Erhöhung des Unterdruckes der Vakuumpumpe konstant gehalten. Nachdem jede Wasserprobe durch die entsprechende PPL-Kartusche gelaufen war, wurde die Probenflasche mit 20 ml bidest. Wasser gespült, um sicherzustellen, dass keine Analyten durch Wandadsorption im Probengefäß zurückblieben. Anschließend wurde der Sorbent unter Stickstoffstrom ca. 20 Minuten getrocknet (500 ml/min bei Raumtemperatur). Stickstoff wurde verwendet, weil bei Trocknung an der Luft unerwünschte chemische Reaktionen ausgelöst werden können.

### *Elution*

Die Wahl des Elutionsmittels hängt stark von der jeweiligen Polarität der Zielanalyten ab. Nach der Regel, dass sich Gleiches in Gleichem löst (*similia similibus solvuntur*) erwies sich 1 ml eines Methanol/Acetonitril-Gemisches im Verhältnis 50:50 als am besten geeignet, die aufkonzentrierten Verbindungen vom Sorbenten zu lösen. Ein Gemisch aus Methanol und Dichlormethan war zur Elution nicht geeignet, da sich in den Extrakten bei Zugabe dieses

Lösungsmittelgemisches aufgrund der Anwesenheit von Wasser ein weißer Niederschlag bildete. Zur Blindwertbestimmung wurden jeweils fünf konditionierte und gereinigte PPL – Kartuschen mit dem Elutionsmittel eluiert, ohne dass vorher eine Probe aufgegeben wurde. Die Elution erfolgte portionsweise in drei Schritten ( $3 * 0,333$  ml), so dass die adsorbierten Verbindungen möglichst vollständig vom Sorbenten gelöst wurden. Bei jeder Eluentenaufgabe wurde eine Einwirkzeit von zwei Minuten eingehalten. Das Extrakt jeder Probe wurde jeweils in einer Gewindemikroflasche aus Glas (1,1 ml) aufgefangen. Anschließend wurden die Extrakte unter einem leichten Stickstoffstrom eingedampft, um die organischen Verbindungen dann erneut in 100 µl Acetonitril zu lösen.

Die fünf Eluate jeder Kläranlagenzulaufprobe wurden in einer Gewindeflasche aus Glas (30 ml) aufgefangen und das Lösungsmittel durch Abblasen mit Stickstoff entfernt. Anschließend wurde das Gesamtextrakt jeder Zulaufprobe in 100 µl ACN gelöst und ebenfalls in eine Gewindemikroflasche aus Glas (1,1 ml) überführt.

Durch die Festphasenextraktion wurde ein Anreicherungsfaktor von 50000 für die Wasserproben und Ablaufproben der Kläranlagen bzw. von 10000 für die Zulaufproben erreicht.

Die Quantifizierung der Zielanalyten erfolgte anhand der internen Standardkalibration. Allen Extrakten wurde daher nach der Festphasenextraktion jeweils 4000 ng des Alkans Squalan zugegeben. Anschließend wurden die Extrakte mittels einer Kombination aus Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert.

### **5.3.2 Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)**

Die Gaschromatographie (GC) ist neben der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) die am meisten verbreitete Methode für die Analytik von organischen Umweltkontaminanten im Spurenbereich. Voraussetzung für eine gaschromatographische Trennung der Analyten ist, dass sich die Verbindungen unzersetzt bei Temperaturen zwischen 50-300 °C verdampfen lassen und somit eine ausreichende Flüchtigkeit vorausgesetzt wird.

Durch die Kopplung von Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC/MS) konnten die ausgewählten organischen Verbindungen in den Proben identifiziert werden. Die automatische Auswertung der Chromatogramme und Massenspektren erfolgte zunächst anhand der Software „MASSLAB“ (Finnigan, 1994). Am Ende der GC/MS-Analytik stand

der Vergleich der erzeugten Massenspektren mit gesammelten Spektren der Wiley Spektrenbibliothek auf CD-ROM (McLafferty, 1989). Der vollständige Nachweis einzelner Verbindungen wurde zusätzlich durch einen Retentionszeitenvergleich mit den entsprechenden Standardeinzelsubstanzen durchgeführt.

### 5.3.2.1 Geräte

In Tabelle 12 sind die GC/MS Bedingungen, unter denen alle Probenextrakte analysiert wurden, zusammengefasst. Eine Derivatisierung der Extrakte war nicht notwendig. 1 µl des jeweiligen Extrakts wurde direkt mit Hilfe des Autosamplers AS 800 (Fisons) über den Injektor im „splitless Modus“ injiziert. Die Injektortemperatur betrug dabei 280 °C. Die Auftrennung der einzelnen Verbindungen erfolgte mittels des Gaschromatographen GC 8000 Series (Fisons) in einer 30 m langen FS-Supreme®-5 Kapillar-Säule mit einer Filmdicke von 0,25 µm (Chromatographie-Sevice, Langerwehe). Als Trägergas diente Helium. Der Gasdruck betrug 70 kPa. Die Ofentemperatur wurde zunächst 1 Minute bei 80 °C gehalten, um sie dann mit einer Rate von 4°C/min auf 300 °C hochzuheizen. An jede Analyse schloss sich eine Ausheizphase des Säulenofens von 20 Minuten bei 300 °C an.

<b>GC: GC 8000 Series (Fisons)</b>	
Kapillarsäule	FS-Supreme®-5, Länge: 30 m, ID: 0,25 mm; AD: 0,35 mm; Filmdicke: 0,25 µm
Trägergas	Helium
Gasdruck	70 kPa
Injektortemperatur	280 °C
Splitverhältnis	splitless
Einspritzmenge	1 µl
Anfangstemperatur	80°C
Aufheizrate	4°C/min (linear)
Endtemperatur	300 °C
Ausheizphase	20 min
<b>MS: MD 800 (Fisons)</b>	
Massenbereich	50 – 500 mit 1 Scan/Sekunde
Fragmentierung	EI
Potentialdifferenz	70 V

**Tab. 12: GC/MS-Bedingungen** (ID = Innendurchmesser, AD = Aussendurchmesser).

Die substanzspezifischen Massenspektren wurden mittels des Massenspektrometers MD 800 (Fisons) im „Full Scan Modus“ erzeugt. Dabei wurde der Massenbereich  $m/z$  50-500 mit 1 Scan pro Sekunde vermessen. Die Fragmentierung der Probenmoleküle erfolgte durch „Elektronenstoßionisation“ (EI). Dabei werden die gasförmigen Substanzen einer Ionenquelle mit aus einer Glühkathode emittierten Elektronen beschossen, die mittels einer Potentialdifferenz von 70 V zu einer Anode hin beschleunigt werden. Zum einen ionisieren die Elektronen, die eine Energie von 70 eV besitzen, die Probenmoleküle unter Erzeugung sogenannter „Molekülionen  $[M+1]$ “, zum anderen führen sie zu einer ausgiebigen Fragmentierung dieser Moleküle (Budzikiewicz, 1992).

### 5.3.2.2 Quantifizierung mit internem Standard (IS)

Die Quantifizierung der ausgewählten Verbindungen erfolgte anhand der internen Standardkalibration. Dazu wurde jedem Festphasenextrakt vor der GC/MS-Analyse eine definierte Menge eines Standards zugegeben, um anschließend die Peakfläche des Standards im TIC mit der Peakfläche der gesuchten Verbindung im Totalionenstrom-Chromatogramm (engl. Total Ion Chromatogram = TIC) zu vergleichen. Dies ist möglich, da bei diesem Analyseverfahren die Peakfläche der jeweiligen Verbindung ihrer Menge proportional ist (Gottwald, 1995). Als interner Standard (IS) wurde jedem Extrakt direkt nach der SPE 4000 ng des Alkans Squalan zugegeben (Abb. 23, Seite 75).

#### *Korrekturfaktor $K$*

Da die Konzentrationen der ausgewählten Verbindungen in den untersuchten Proben häufig so gering waren, dass kein Signal im TIC zu erkennen war, wurde die Quantifizierung jeder Verbindung in den in Tabelle 13 dargestellten Massenspuren durchgeführt. Außerdem vermeidet man durch Quantifizierung der Substanzen in den einzelnen Massenspuren, dass durch Peaküberlappungen mehrerer Verbindungen im TIC fälschlicherweise zu hohe Konzentrationen für eine Substanz bestimmt werden. Für die Verbindungen BHT-CHO, TBP, TCEP und BPA wurden die Massenspuren der jeweiligen Basepeaks verwendet (BHT-CHO:  $m/z$  219, TBP:  $m/z$  99, TCEP:  $m/z$  63 und BPA:  $m/z$  213). Für die Substanzen BHT und TCEP wurden die Massenspuren  $m/z$  220 bzw.  $m/z$  125 zur Quantifizierung herangezogen.

Die Quantifizierung des Isomergemisches 4-NP stellte sich als äußerst schwierig heraus, da die einzelnen Isomere nicht als Standardreinsubstanz zu beziehen sind. Zwar war es möglich,

4-NP als technisches Gemisch zu bestellen, Angaben zum Isomereninhalt dieses Gemisches konnten aber seitens des Herstellers nicht gemacht werden. Deshalb wurden die verschiedenen Isomere anhand ihrer Massenspektren in vier verschiedene Isomerengruppen eingeteilt. Die Quantifizierung der einzelnen Vertreter der ersten drei Isomerengruppen in 4-NP erfolgte in den Massenspuren der jeweiligen Basepeaks (Isomerengruppe 1:  $m/z$  149, Isomerengruppe 2:  $m/z$  135 und Isomerengruppe 3:  $m/z$  121). Die Vertreter der Isomerengruppe 4, die den Basepeak bei  $m/z = 107$  besitzen, wurden in der Massenspur  $m/z$  177 quantifiziert, da  $m/z$  107 ein typisches Fragment aller Isomere von 4-NP ist. Die tatsächliche Konzentration von 4-NP wurde schließlich durch das Aufsummieren der Peakflächen aller Vertreter der vier Isomerengruppen bestimmt.

Substanzname	Zur Quantifizierung verwendete Massenspur ( $m/z$ )	Korrekturfaktor K
3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxytoluol (BHT)	220	14,0
3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyd (BHT-CHO)	219	4,1
1,2-Bis(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)ethan (2 BHT)	--	--
Tributylphosphat (TBP)	99	4,4
Tris(2-chloroethyl)phosphat (TCEP)	63	8,9
Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	125	11,8
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (BPA)	213	6,2
4-Nonylphenol (4-NP)		
Isomerengruppe 1	149	3,8
Isomerengruppe 2	135	6,0
Isomerengruppe 3	121	4,1
Isomerengruppe 4	177	12,5

**Tab. 13:** Zur Quantifizierung der ausgewählten Verbindungen verwendete Massenspuren ( $m/z$ ) mit den jeweiligen Korrekturfaktoren K.

Quantifiziert man eine Substanz in einer bestimmten Massenspur  $m/z$ , muss die Peakfläche des Signals in dieser Massenspur noch mit einem *Korrekturfaktor*  $K$  multipliziert werden, um die tatsächliche Peakfläche des entsprechenden Signals im TIC zu erhalten.

Um die in Tabelle 13 dargestellten substanzspezifischen Korrekturfaktoren zu bestimmen, wurde für jede Verbindung mit der jeweiligen Standardreinsubstanz das Verhältnis der Peakfläche im TIC zur Peakfläche in der jeweiligen Massenspur bestimmt. Daraus ergaben sich folgende Korrekturfaktoren: 14,0 für BHT, 4,1 für BHT-CHO, 4,4 für TBP, 8,9 für TCEP, 11,8 für TBEP und 6,2 für BPA. Für 4-NP wurden für alle vier Isomerengruppen anhand der entsprechenden Isomere in der Standardreinsubstanz unterschiedliche Werte für  $K$

bestimmt: Isomerengruppe 1: 3,8, Isomerengruppe 2: 6,0, Isomerengruppe 4: 4,1 und Isomerengruppe 4: 12,5 (Tab. 13).

### *Responsefaktor*

Da die Peakflächen des IS und der zu quantifizierenden Substanz bei gleichen Konzentrationen nie gleich groß sind, muss für jede Verbindung die Bestimmung des *Responsefaktors*  $R$  durchgeführt werden (Gottwald, 1995).  $R$  beschreibt also das Peakflächenverhältnis der zu quantifizierenden Verbindung und des IS und ist damit substanzspezifisch.

Wird die Komponentenmenge, die in den Detektor gelangt, innerhalb seines linearen Bereiches registriert, so gilt die in Gleichung 1 (Gl.1 ) dargestellte Proportion:

$$R = A(Ko)/A(IS) \quad (\text{Gl. 1}) \quad \text{mit } R \quad \text{Responsefaktor}$$

$A(Ko)$  Peakfläche der zu quantifizierenden Verbindung  
 $A(IS)$  Peakfläche des internen Standards

Durch Einsetzen von  $K$  und  $R$  in Gleichung 2 (Gl. 2) kann die Konzentration jeder Verbindung in 5 Liter einer Wasserprobe bei Zugabe von 4000 ng IS berechnet werden.

$$C(Ko) [\text{ng/l}] = K * 4000 \text{ ng/l} * 1/R * A(Ko)/A(IS)/5 \quad (\text{Gl. 2})$$

mit  $K$  Korrekturfaktor  
 $C(Ko)$  Konzentration der zu quantifizierenden Verbindung [in ng/l]  
 $1/R$  reziproker Wert des Responsefaktors  
 $A(Ko)$  Peakfläche der zu quantifizierenden Verbindung im TIC  
 $A(IS)$  Peakfläche des internen Standards im TIC

### *Vorgehensweise*

Aus den Standardeinzelsubstanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP und TBEP (je 2000 ng pro Analyt) wurden 10 Standardgemische hergestellt (n=10). Weiterhin wurden jeweils 10 Einzellösungen (n=10) mit 2000 ng BPA hergestellt. Anstelle des Isomerengemisches 4-NP diente zur Berechnung des *Responsefaktors*  $R$  das unverzweigte 4-n-NP. Aus dieser Standardreinsubstanz (2000 ng) wurden ebenfalls 10 Einzellösungen (n=10) hergestellt.

Allen 30 Standardlösungen wurde jeweils 2000 ng Squalan als IS hinzugegeben und anschließend unter den in Kapitel 5.3.2 (Seite 80) beschriebenen Bedingungen chromatographiert.

#### *Auswertung*

Die 10 Peakflächen jeder Verbindung im TIC wurden gemittelt und zusammen mit den gemittelten Peakflächen des IS im entsprechenden TIC in Gleichung 1 eingesetzt, um daraus  $R$  für jede Einzelverbindung zu errechnen.

### **5.3.3 Methodvalidierung**

Unverzichtbare Grundlage zur Erfassung und Bewertung des Zustandes von Gewässern im Rahmen nationaler und internationaler Monitoring-Programme sind die Richtigkeit bzw. Vergleichbarkeit der erhobenen Daten. Dies kann nur durch die Einrichtung eines internen Qualitätsmanagementsystems in jedem beteiligten Labor gewährleistet werden. Wichtiger Bestandteil eines solchen Systems ist der Einsatz validierter Analysenmethoden. Das Ziel der Validierung von Prüf- und Kalibrierverfahren ist nach DIN EN 45000 (1997) der Nachweis, dass das Verfahren für den vorgesehenen Zweck geeignet ist und dass die Ergebnisse eine annehmbare Unsicherheit haben.

Im Nachfolgenden soll die Ermittlung derjenigen Kenngrößen beschrieben werden, die im Rahmen einer Methodvalidierung von Bedeutung sind.

Um die Eignung der zuvor beschriebenen Analysenmethode zu verdeutlichen, wurden für die ausgewählten Verbindungen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-n-NP Wiederfindungsversuche durchgeführt. Dadurch konnten die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze sowie die Kenngrößen Wiederfindungsrate, Standardabweichung und Variationskoeffizient, die ein Maß für die Reproduzierbarkeit einer Analysenmethode sind, ermittelt werden. Diese Parameter geben die Rahmenbedingungen an, innerhalb derer die Analysen verlässlich sind. In Abbildung 25 ist ein Flussdiagramm dargestellt, das die Vorgehensweise bei der Bestimmung dieser Analysenparameter wiedergibt. Alle analytischen Parameter wurden für das gesamte Verfahren (SPE und GC/MS) bestimmt. Die mit den entsprechenden Standardreinsubstanzen dotierten Wiederfindungsproben durchliefen also das komplette Analysenverfahren.

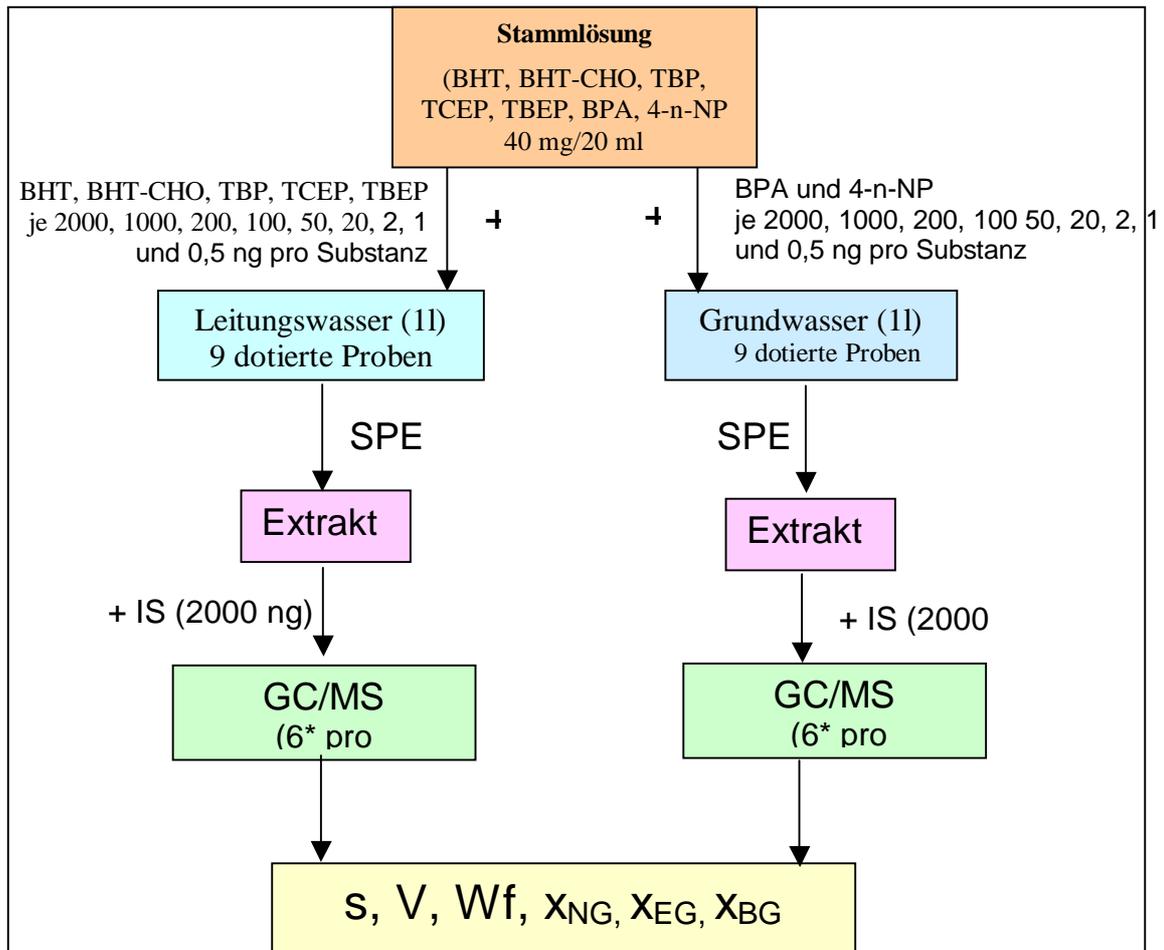


Abb. 25: Vorgehensweise bei der Methodvalidierung.

### 5.3.3.1 Wiederfindungsrate $W_f$

Die Auswahl des geeigneten Festphasenmaterials ist von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Analysenmethode. Die *Wiederfindungsrate*  $W_f$  ist eine Größe, anhand derer die Leistungsfähigkeit des angewendeten Extraktionsverfahrens demonstriert wird. Sie gibt die Ausbeute, also diejenige Substanzmenge in Prozent an, die detektiert wurde, nachdem die Probe das komplette Analysenverfahren durchlaufen hat (Kromidas *et al.*, 1995). Es handelt sich dabei sozusagen um einen Soll/Ist-Wert Vergleich. Die Wiederfindungsrate für eine Substanz bei einer Konzentration an der Bestimmungsgrenze sollte zwischen 70% und 120% liegen (Vogelsang & Hädrich, 1998).

Im Rahmen der Methodenentwicklung zur Bestimmung der organischen mittelpolaren bis polaren Verbindungen in Wasserproben wurden insgesamt drei verschiedene Kartuschen der

Firma Varian getestet (NH<sub>2</sub>, RP-C<sub>18</sub> und Bond Elut PPL). Die besten Wiederfindungsraten für die Zielanalyten wurden mit der Festphasenkartusche Bond Elut PPL erzielt, welche daher für die Aufkonzentrierung sämtlicher Proben benutzt wurde. Die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche beziehen sich daher alle auf diese Festphasenkartusche. Die Wiederfindungsrate für sämtliche organische Verbindungen wurde mittels internem Standard (2000 ng Squalan) nach Gleichung 3 (Gl. 3) berechnet:

$$\text{Wf (\%)} = \frac{\mathbf{K} * \mathbf{2000 \text{ ng/l}} * \mathbf{1/R} * \mathbf{A (Ko)/A (IS)} * \mathbf{100 \%}}{\mathbf{C (Ko) [ng/l]}} \quad \text{(Gl. 3)}$$

mit	K	Korrekturfaktor
	1/R	reziproker Wert des Responsefaktors Verbindung
	A (Ko)	Peakfläche der zu quantifizierenden
	A(IS)	Peakfläche des internen Standards
	C (Ko)	Ausgangskonzentration der Komponente
	Wf	Wiederfindungsrate

Angegeben wurde die Wiederfindungsrate für jede Verbindung im Bereich der Bestimmungsgrenze der jeweiligen Verbindung.

### 5.3.3.2 Standardabweichung s

Die deutsche Industrienorm DIN 55 350 (1994), die unter anderem auch bindende Definitionen von Genauigkeit und Qualität einer Analysenmethode umfasst, definiert den Begriff „Genauigkeit“ als „Ausmaß der Annäherung von Ermittlungsergebnissen an den Bezugswert“. Unter Bezugswert wird der „wahre und richtige“ Wert verstanden. Die Kenngrößen für den Oberbegriff „Genauigkeit“ sind dabei die beiden Begriffe „Richtigkeit“ und „Präzision“. Wird die Genauigkeit verfehlt, liefert eine Analysenmethode keine repräsentativen Ergebnisse. Als Maß für die „Richtigkeit“ wird in Gleichung 4 (Gl. 4) pragmatisch die relative Abweichung von Ergebnissen vom *Mittelwert*  $\bar{x}$  definiert:

$$\mathbf{R_i = (\bar{x} - x_i)/\bar{x}} \quad \text{(Gl. 4)} \quad \text{mit } R_i \text{ Maß für die Richtigkeit}$$

$\bar{x}$  Mittelwert aller Messungen  
 $x_i$  Einzelwert

Als Maß für die „Präzision“ dient die *Standardabweichung*  $s$ . Die angenäherte Standardabweichung  $s$  einer normalverteilten Messreihe kann nach Gleichung 5 (Gl. 5) berechnet werden:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit  $s$  Standardabweichung  
 $x_i$  Einzelwert  
 $\bar{x}$  Mittelwert aller Messungen  
 $n$  Anzahl der Messungen

Der in der Gleichung Gl. 4 verwendete Mittelwert  $\bar{x}$  wird mit Hilfe der Gleichung 6 (Gl. 6) ermittelt:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{Gl. 6})$$

mit  $\bar{x}$  Mittelwert aller Messungen  
 $x_i$  Einzelwert  
 $n$  Anzahl der Messungen

*Standardabweichung*  $s$  und *Mittelwert*  $\bar{x}$  wurden in dieser Arbeit anhand des Tabellenkalkulationsprogramms EXCEL berechnet.

### 5.3.3.3 Variationskoeffizient V

Ein weiterer wichtiger Wert zur Begutachtung und Klassifizierung von Abweichungen in der Chromatographie ist der *Variationskoeffizient*  $V$ . Er gibt das Verhältnis von Standardabweichung  $s$  und Mittelwert  $\bar{x}$  an (Gl. 7):

$$V (\%) = s/\bar{x} * 100 \% \quad (\text{Gl. 7})$$

mit  $V$  Variationskoeffizient  
 $s$  Standardabweichung  
 $\bar{x}$  Mittelwert aller Messungen

Die Gleichungen 4-7 (Gl.4-Gl.7) gelten für ausreichend viele Wiederholungsmessungen ( $n=6$ ). Angegeben wurde  $V$  für jede Verbindung im Bereich der Nachweisgrenze der jeweiligen Verbindung.

### 5.3.3.4 Nachweisgrenze $x_{NG}$ und Erfassungsgrenze $x_{EG}$

Im Bereich sehr niedriger Konzentrationen werden die Grenzgrößen *Nachweisgrenze*  $x_{NG}$  und *Erfassungsgrenze*  $x_{EG}$  durch den DIN-Normentwurf DIN 32 645 (1992) geregelt. Zur Bestimmung der *Nachweisgrenze*  $x_{NG}$  wird ein sogenannter kritischer Schwellenwert (Peakschwellenwert) für jede Substanz im Detektor bestimmt. Erst dann, wenn das Detektorsignal für die entsprechende Substanz gerade über diesen kritischen Schwellenwert gelangt, wird das Signal als „realistisch“ anerkannt. Die Abhängigkeit der Größe der Peakfläche von der Konzentration der betreffenden Substanz muss bekannt sein. Dazu werden definierte Lösungen des Stoffes, die jeweils steigende Konzentrationen aufweisen, jeweils sechsmal unter gleichen Bedingungen chromatographiert. Detektorlinearität innerhalb der verwendeten Konzentrationsbereiche wird vorausgesetzt. Trägt man in einem Diagramm die Peakfläche in Abhängigkeit von der Konzentration auf, ergibt die Funktion bei geltenden Konzentrationsbereichen eine Kalibriergerade mit der Geradengleichung 8 (Gl. 8):

$$y = m \cdot x \text{ (ng/l)} + b \quad (\text{Gl. 8}) \quad \text{mit}$$

$y$	Peakfläche
$x$	Konzentration
$m$	Steigungsfaktor
$b$	absolutes Glied

Aus den entsprechenden Konzentrationswerten und den erhalten Peakflächen der einzelnen Kalibrierlösungen, die durch separate Verdünnungsoperationen hergestellt werden, kann man durch das mathematische Verfahren der „linearen Regression“ die beiden Parameter *Steigung*  $m$  und *absolutes Glied*  $b$  erhalten.

Anschließend werden noch größere Verdünnungen der jeweiligen Substanz hergestellt und chromatographiert. Die Peakfläche der Verdünnung, bei der man gerade noch den jeweiligen Substanzpeak erkennen kann, wird als „*Peakschwellenwert*“ ( $PSW$ ) bezeichnet. Durch Einsetzen dieses  $PSW$  in die umgeformte Geradengleichung 9 (Gl. 9) wird die *Nachweisgrenze*  $x_{NG}$  ermittelt:

$$x_{NG} \text{ (ng/l)} = \frac{PSW - b}{m} \quad (\text{Gl. 9}) \quad \text{mit}$$

$x_{NG}$	Nachweisgrenze
$PSW$	Peakschwellenwert
$m$	Steigungsfaktor
$b$	absolutes Glied

Bei der Verwendung der Nachweisgrenze  $x_{NG}$  können sich einige Schwierigkeiten ergeben, denn durch Schwankungen innerhalb der Methode wäre die Irrtumswahrscheinlichkeit zu hoch. Daher schlägt die DIN-Norm 32 645 (1992) die Verwendung der *Erfassungsgrenze*  $x_{EG}$  vor, welche nach Gleichung 10 (Gl. 10) die doppelte Menge der Nachweisgrenze darstellt:

$$x_{EG} \text{ (ng/l)} = 2 * x_{NG} \text{ (ng/l)} \quad \text{(Gl. 10)} \quad \text{mit } x_{EG} \text{ Erfassungsgrenze}$$

$x_{NG}$  Nachweisgrenze

### 5.3.3.5 Bestimmungsgrenze $x_{BG}$

Auch die Erfassungsgrenze  $x_{EG}$  ist für eine quantitative Bestimmung noch zu unsicher. Daher schlägt die DIN 32 645 (1992) die Ermittlung der *Bestimmungsgrenze*  $x_{BG}$ , vor.

Eurachem/D (1992) veröffentlichte in den Richtlinien zur Interpretation der Normenserie DIN EN 45 000 und ISO GUIDE 25 eine neue Möglichkeit, die Bestimmungsgrenze zu definieren. Dazu werden Verdünnungsreihen des zu bestimmenden Stoffes hergestellt und jede Verdünnung sechsmal unter absolut gleichen Bedingungen chromatographiert. Von den dabei entstehenden sechs Peakflächen für jede einzelne Verdünnung wird der mittlere Wert für  $V$  (%) nach Gleichung 7 (Gl. 7) berechnet. Dieser wird gegen die entsprechende Konzentration des zu bestimmenden Stoffes in der Verdünnungsreihe aufgetragen. Daraus ergibt sich für jede Verbindung eine charakteristische Kurve, die schematisch in Abbildung 26 dargestellt ist.

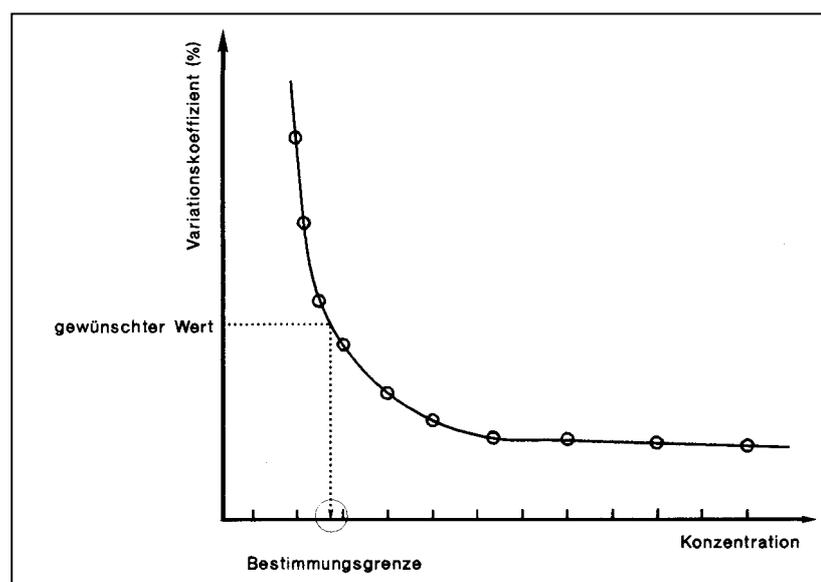


Abb. 26: Ermittlung der Bestimmungsgrenze  $x_{BG}$  (nach Eurachem/D, 1992).

Der von der Bestimmungsmethode oder dem Auftraggeber gewünschte Variationskoeffizient  $V$  (%) wird in die Kurve eingetragen und daraus die *Bestimmungsgrenze*  $x_{BG}$  nach Extrapolation erhalten.

### *Vorgehensweise*

Für jede Standardreinsubstanz wurde eine Stammlösung hergestellt, indem 40 mg der Substanz im Messzylinder in 20 ml eines Gemisches aus ACN/Methanol (50:50) gelöst wurden. Der anschließende Vorgang der Verdünnungsherstellung wurde solange wiederholt, bis das Detektorsignal im Hintergrundrauschen des Auswertesystems unterging. Aus den Stammlösungen der Standardreinsubstanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP und TBEP wurden dazu 2000, 1000, 200, 100, 50, 20, 2, 1 und 0,5 ng zu jeweils einem Liter Leitungswasser zudosiert. Da die Verbindung BPA in Vorversuchen im Leitungswasser in nicht unerheblichen Konzentrationen nachgewiesen wurde, wurde jeweils ein Liter einer Grundwasserprobe, die diese Substanz nicht enthielt, mit verschiedenen BPA-Mengen dotiert (2000, 1000, 200, 100, 50, 20, 2, 1 und 0,5 ng). Bei der Methodvalidierung wurden im Falle von 4-NP stellvertretend für alle Isomere sämtliche Parameter mit der Standardreinsubstanz des unverzweigten 4-n-NP berechnet. Dazu wurden 2000, 1000, 200, 100, 50, 20, 2, 1 und 0,5 ng des 4-n-NP in die der jeweiligen Verdünnung entsprechenden BPA-Wiederfindungsproben gegeben. Zur Bestimmung von  $W_f$  wurde anschließend jeder dotierten Probe nach der Festphasenextraktion 2000 ng Squalan zugegeben (Abb. 25).

Diese 18 Wiederfindungsproben durchliefen anschließend das komplette Analysenverfahren mit Aufkonzentrierung durch Festphasenextraktion (Kapitel 5.3.1, Seite 76) sowie anschließender Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (Kap. 5.3.2, Seite 80). Jede Probe mit der jeweiligen Verdünnung wurde sechsmal unter exakt den gleichen Bedingungen chromatographiert und die entstandenen Peakflächen registriert.

### *Auswertung*

Die ermittelten Peakflächen für jede Verdünnung und jede Verbindung wurden in das Tabellenkalkulationsprogramm EXCEL eingetragen. Danach wurde der Mittelwert der sechs Peakflächen jeder einzelnen Verdünnung gebildet und daraus für jede Verbindung eine Kalibriergerade aufgestellt. Mit Hilfe der „linearen Regression“ wurden aus jeder Kalibriergerade die substanzspezifischen Parameter  $m$  und  $b$  errechnet. Der  $PSW$  jeder

Verbindung stellte die Peakfläche derjenigen Verdünnungslösung dar, bei welcher das Signal sich gerade noch vom Hintergrundrauschen abhob. Durch Einsetzen der Werte  $PSW$ ,  $b$  und  $m$  in Gl. 9 und Gl. 10 wurden die beiden Werte  $x_{NG}$  und  $x_{EG}$  für jede Verbindung ermittelt.

Mittels des Tabellenkalkulationsprogramms EXCEL wurde  $s$  für jede Verbindung berechnet. Durch Einsetzen der Werte  $x'$  und  $s$  in Gl. 7 wurde  $V$  ermittelt, welcher in Abhängigkeit der jeweiligen Konzentration in ein Diagramm aufgetragen wurde. Bei  $V = 10\%$  wurde daraus der Wert für  $x_{BG}$  jeder Substanz bestimmt.

### 5.3.3.6 Angabe der Analysenergebnisse

Nach Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Analysenverfahrens wurden sämtliche Konzentrationsangaben nach den in Tabelle 14 getroffenen Festlegungen angegeben.

Ergebnis	Angabe	Zusatzangaben
$x \geq x_{BG}$	Gehalt	Angabe der Konzentration
$x_{NG} > x < x_{BG}$	n.	nicht bestimmbar
$x < x_{NG}$	n.n.	Höchstgehalt $x_{EG}$

**Tab. 14: Angabe der Analysenergebnisse** ( $x_{NG}$  = Nachweisgrenze,  $x_{EG}$  = Erfassungsgrenze,  $x_{BG}$  = Bestimmungsgrenze, n = nachgewiesen, n.n. = nicht nachgewiesen).

Eine Verbindung gilt demnach erst als sicher nachgewiesen, wenn das Ergebnis der Quantifizierung oberhalb von  $x_{BG}$  liegt oder zumindest diesen Wert erreicht, weshalb auf Konzentrationsangaben unterhalb von  $x_{BG}$  verzichtet wurde. Ergibt die Quantifizierung einen Wert zwischen  $x_{BG}$  und  $x_{NG}$ , gilt die Substanz als nachgewiesen (n.). Sobald der Wert  $x_{NG}$  unterschreitet, gilt die Verbindung als nicht nachgewiesen (n.n.).

## 6. ERGEBNISSE

### 6.1 Qualitativer Nachweis der organischen Umweltchemikalien

In Tabelle 15 sind die Peaknummern, die Molekulargewichte sowie die wichtigsten mittels EI-Massenspektrometrie gemessenen Ionen der ausgewählten organischen Verbindungen dargestellt (die in Klammern angegebenen relativen Intensitäten der einzelnen Fragmentationen beziehen sich auf die Intensität der jeweiligen Basepeaks, die 100 % beträgt). In den untersuchten Wasserproben konnten verschiedene Vertreter der drei Substanzklassen Antioxidantien, Phosphorsäureester und Xenoöstrogene identifiziert werden.

Substanzname	PNr.	MW [g/mol]	Base- peak	wichtige Massen (relative Intensität in %)
3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxytoluol ( <b>BHT</b> )	1	220	205	220 (34), 177 (16)
3,5-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxybenzaldehyd ( <b>BHT-CHO</b> )	2	234	219	191 (42), 234 (25)
1,2-Bis-(3,5-di- <i>tert.</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)ethan ( <b>2 BHT</b> )	3	438	219	438 (8)
Tributylphosphat ( <b>TBP</b> )	4	266	99	155 (18), 211 (6)
Tris(2-chloroethyl)phosphat ( <b>TCEP</b> )	5	285	63	249 (57), 205 (40), 143 (41)
Tris(2-butoxyethyl)phosphat ( <b>TBEP</b> )	6	398	57	125 (45), 199 (27), 299 (11)
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan ( <b>BPA</b> )	7	228	213	228 (31)
4-Nonylphenol ( <b>4-NP</b> )				
▪ Isomerengruppe 1	8a - 8d	220	149	121 (91), 107 (50), 191 (10)
▪ Isomerengruppe 2	8e - 8k	220	135	107 (24), 121(5)
▪ Isomerengruppe 3	8l – 8n	220	121	163 (36), 177 (15), 149 (3)
▪ Isomerengruppe 4	8o u. 8p	220	107	121 (90), 177 (44), 149 (39), 163 (25)

**Tab. 15: Identifizierte organische Umweltchemikalien aus der Gruppe der Antioxidantien (hellgrau), Phosphorsäureester (dunkelgrau) und Xenoöstrogene (weiß) [PNr. = Peaknummer, Rt = Retentionszeit, MW = Molekulargewicht].**

#### 6.1.1 Antioxidantien

Zu der Gruppe der Antioxidantien zählt das Antioxidationsmittel 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxytoluol (**BHT**), der Metabolit 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (**BHT-CHO**),

bei dem es sich um ein Abbauprodukt von BHT handelt, sowie die Verbindung 1,2-Bis(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxyphenyl)ethan (**2-BHT**), ein Dimeres des BHT-Moleküls.

Abbildung 27 zeigt das Totalionenstromchromatogramm (TIC) eines Grundwasserextrakts mit den jeweiligen Substanzpeaks für BHT (1), BHT-CHO (2) und den IS Squalan (9) sowie die jeweiligen chemischen Strukturen dieser Verbindungen. Die Verbindung 2-BHT (3) konnte aufgrund ihrer geringen Konzentrationen in den Extrakten nur anhand der Massenspur  $m/z$  219, welche in Abbildung 28 dargestellt ist, identifiziert werden.

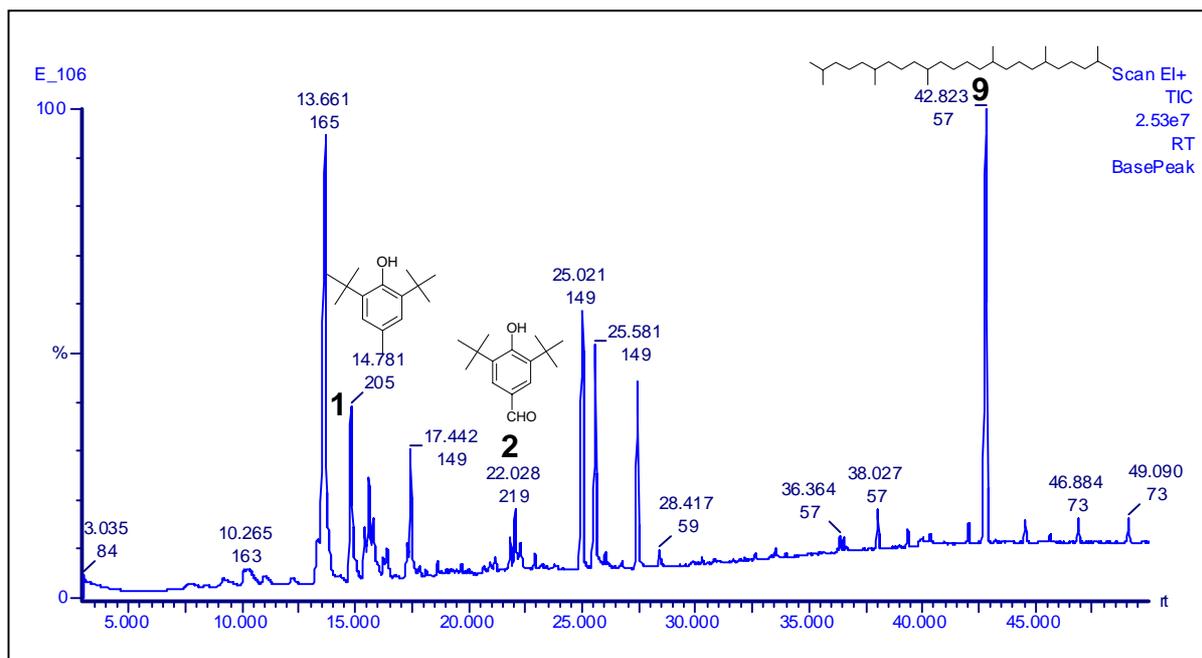


Abb. 27: TIC eines Grundwasserextrakts mit den Substanzpeaks für BHT (1), BHT-CHO (2) sowie für den IS Squalan (9).

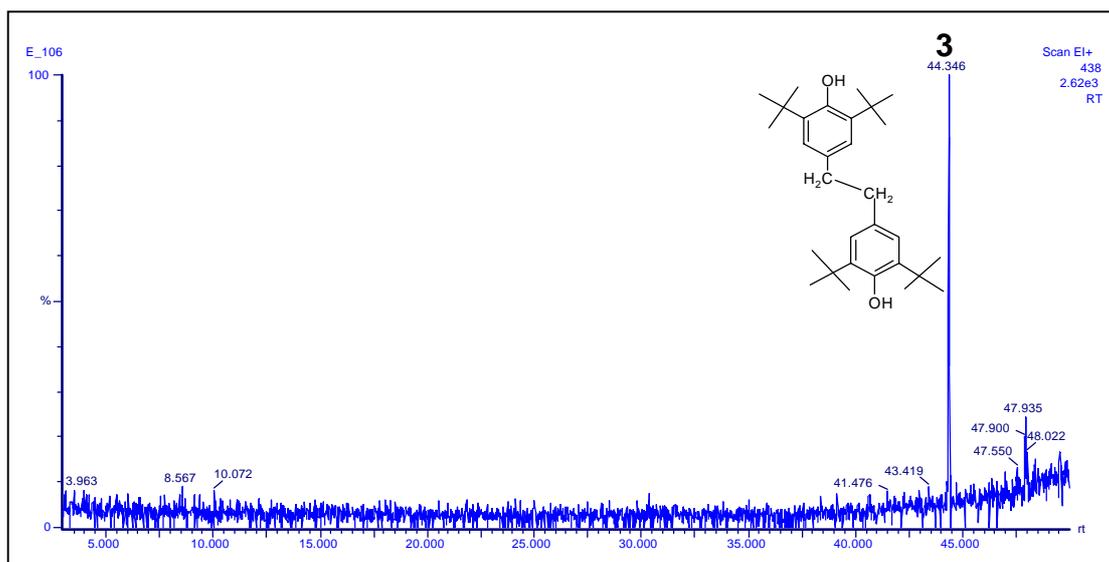


Abb. 28: Massenspur  $m/z$  219 eines Grundwasserextrakts mit dem Substanzpeak für 2-BHT (3).

In den Abbildungen 29, 30 und 31 sind die EI-Massenspektren von BHT, BHT-CHO und 2-BHT, anhand derer die Verbindungen aus der Gruppe der Antioxidantien identifiziert wurden, neben den entsprechenden Strukturformeln dargestellt.

Wie das Fragmentierungsschema von **BHT** beweist, zählen das Moleküllion  $m/z$  220 mit einer relativen Intensität von 34 %, der Basepeak  $m/z$  205, der durch Abspaltung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe entsteht, und das Fragmention  $m/z$  177, das durch den zusätzlichen Verlust eines  $\text{CO}$ -Moleküls entsteht und eine Intensität von 16 % besitzt, zu wichtigsten Ionen im Massenspektrum (Abb. 29).

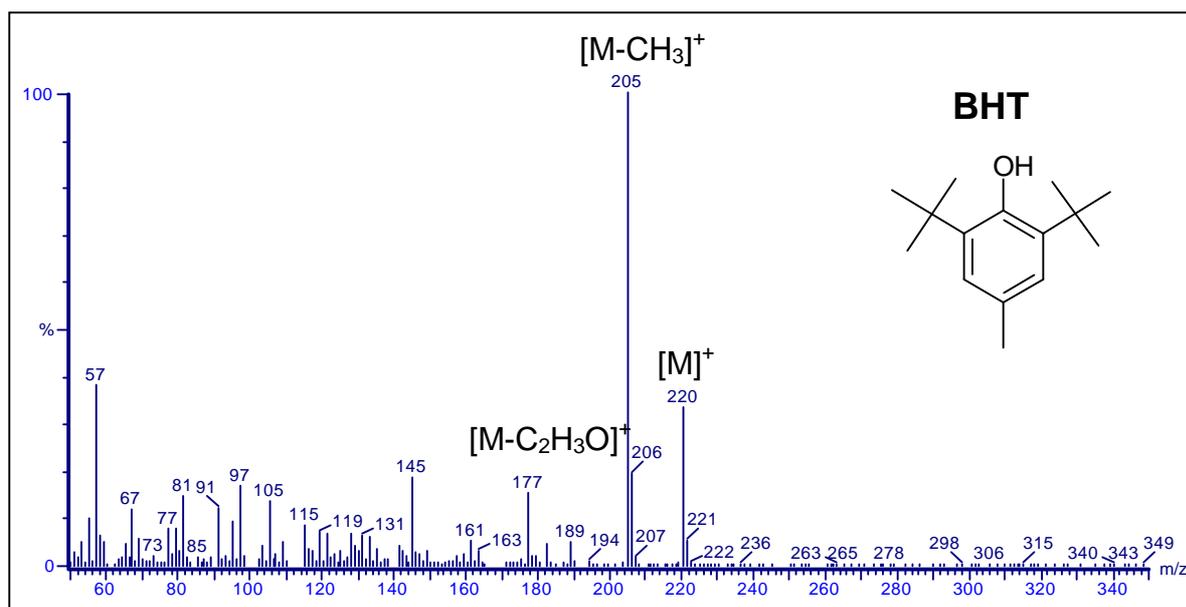


Abb. 29: EI-Massenspektrum von BHT.

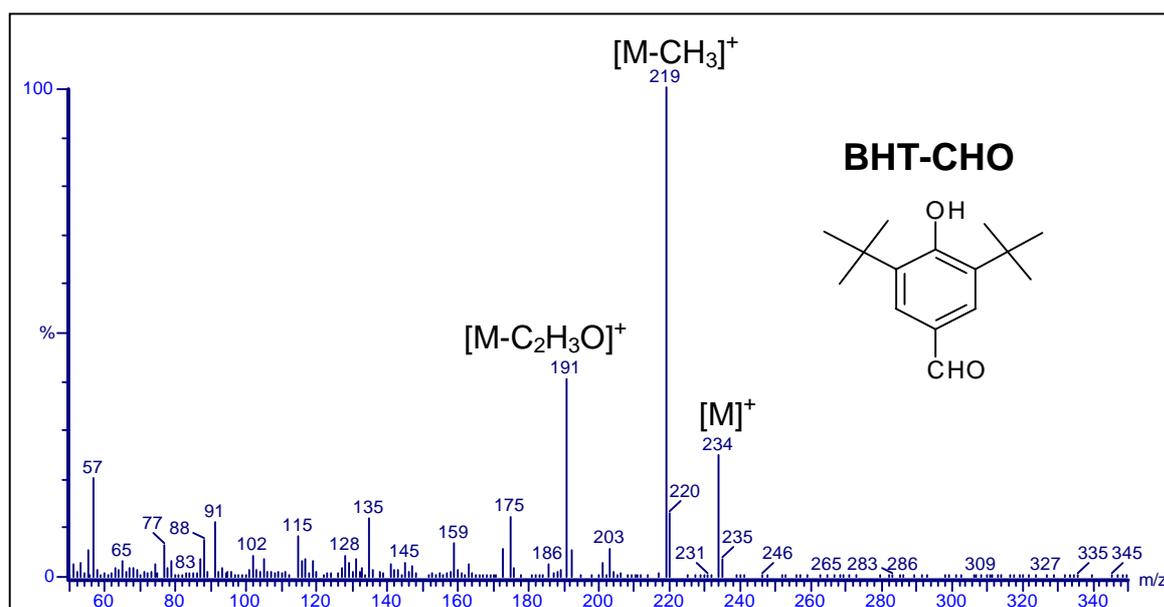
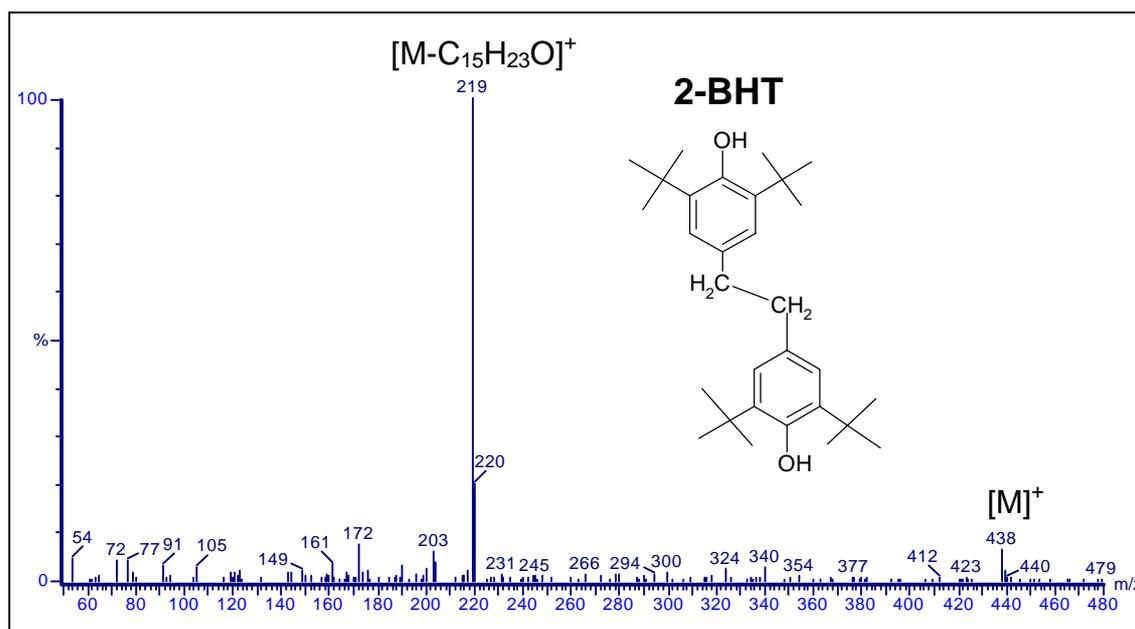


Abb. 30: EI-Massenspektrum von BHT-CHO.



**Abb. 31: EI-Massenspektrum von 2-BHT.**

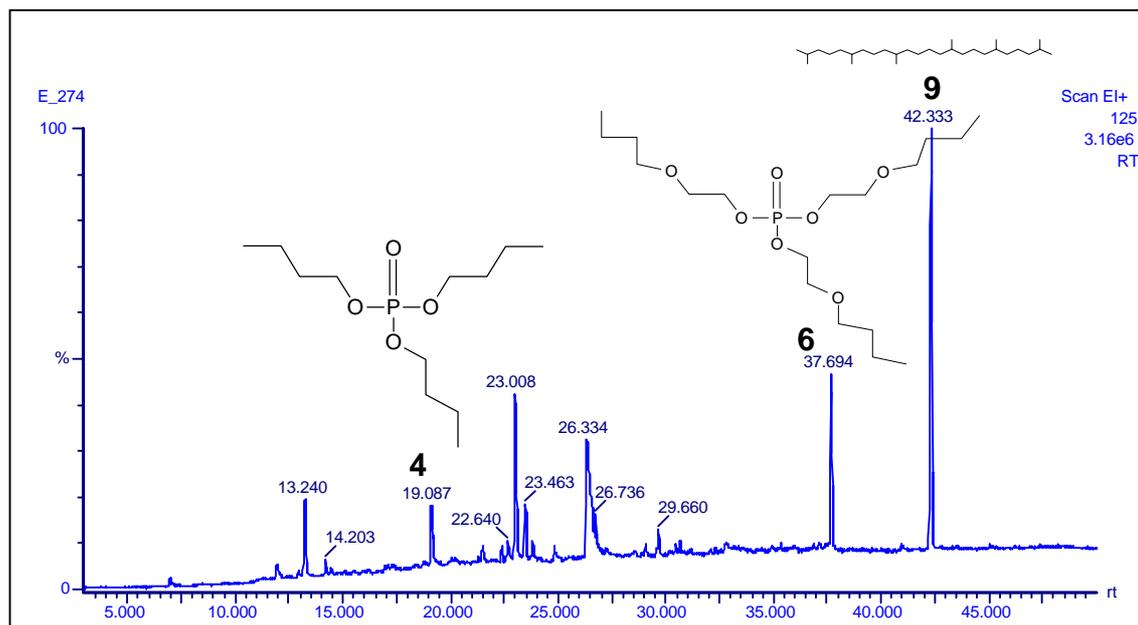
Das Molekülion von **BHT-CHO** m/z 234 erscheint im Massenspektrum in Abbildung 30 mit einer Intensität von 25 % relativ zum Basepeak, der bei m/z 219 vorliegt und durch die Abspaltung einer Methylgruppe entsteht. Die Entstehung des Fragmentions m/z 191 mit einer Intensität von 42 % kann wie im Falle von BHT mit einem zusätzlichen Verlust von CO erklärt werden.

Im Molekül **2-BHT** sind zwei BHT-Moleküle miteinander verbunden. Wie das Fragmentierungsschema in Abbildung 31 beweist, ist das Molekülion m/z 438 nicht sehr stabil und tritt deshalb nur mit einer relativ geringen Intensität von 8 % im Massenspektrum auf. Das Ion m/z 219, welches hier auf die Spaltung der zentralen C-Bindung zwischen den beiden BHT-Molekülen zurückzuführen ist, stellt den Basepeak im Massenspektrum dar. Das dimere Molekül wird also in zwei gleiche Hälften fragmentiert.

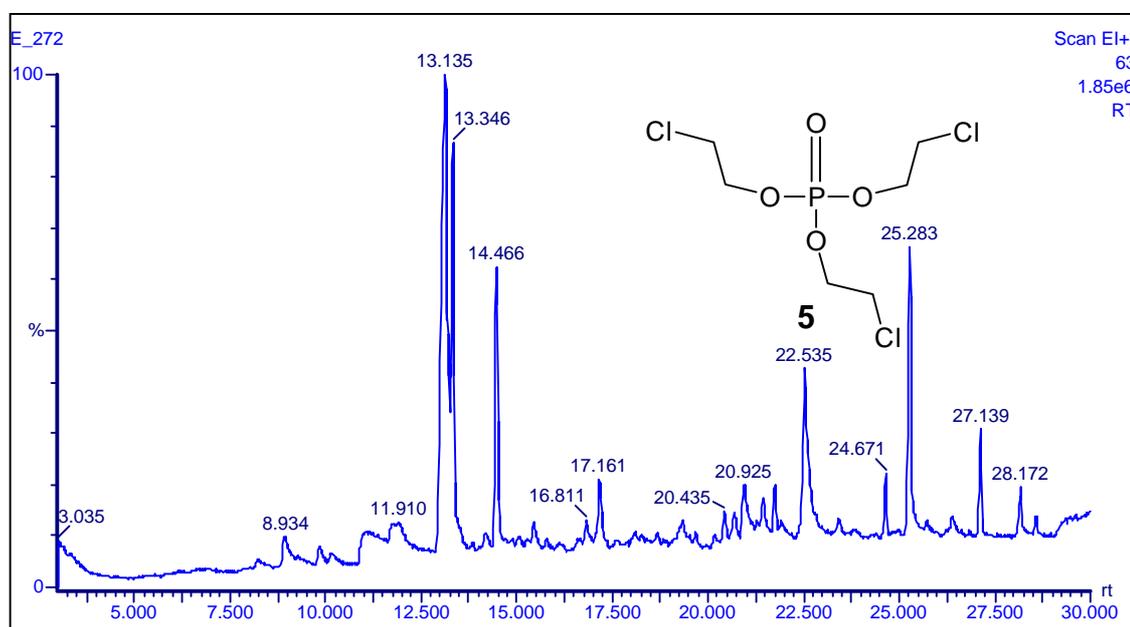
### 6.1.2 Phosphorsäureester

Die drei organischen Verbindungen Tributylphosphat (**TBP**), Tris(2-chloroethyl)phosphat (**TCEP**) und Tris(2-butoxyethyl)phosphat (**TBEP**) gehören zur Gruppe der Phosphorsäureester. Abbildung 32 zeigt die Massenspur m/z 125 eines Oderwasserextrakts mit den Substanzpeaks für TBP (4), TBEP (6) und den IS Squalan (9) sowie die chemische Struktur der drei Verbindungen. In Abbildung 33 ist die Massenspur m/z 63 eines weiteren Oderwasserextrakts dargestellt, anhand derer die Substanz TCEP (5) identifiziert werden

konnte. Da diese Verbindung mit der Substanz BHT-CHO im TIC koeluiert, ist die Quantifizierung beider Verbindungen nur anhand unterschiedlicher Massenspuren möglich.



**Abb. 32:** Massenspur  $m/z$  125 eines Oderwasserextrakts mit den Substanzpeaks für TBP (4), TBEP (6) sowie für den IS Squalan (9).



**Abb. 33:** Massenspur  $m/z$  63 eines Oderwasserextrakts mit dem Substanzpeak für TCEP(5).

Die EI-Massenspektren der drei Phosphorsäureester TBP (A), TCEP (B) und TBEP (C) mit den chemischen Strukturen der jeweiligen Verbindung sind in Abbildung 34 dargestellt.

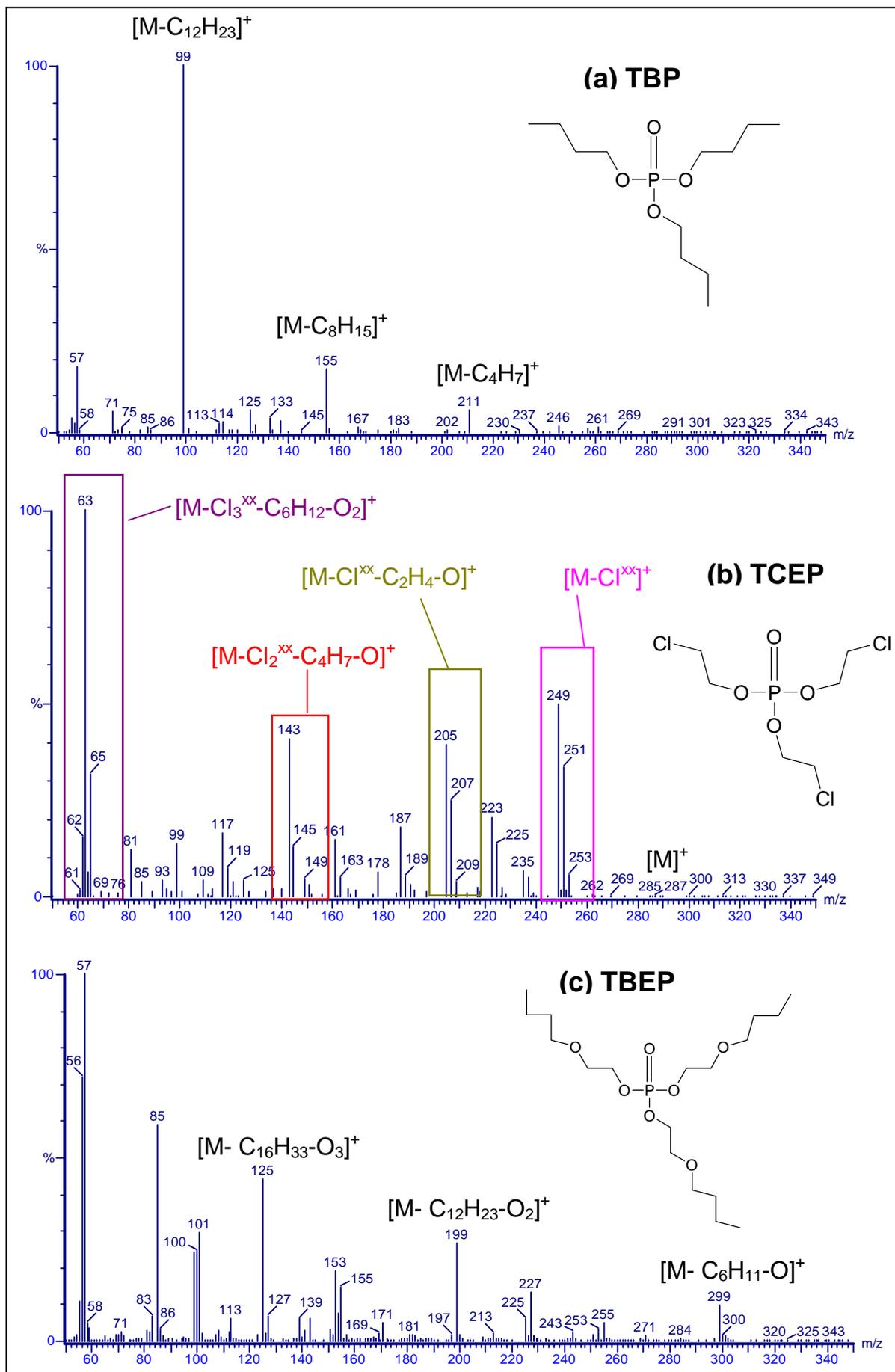


Abb. 34: EI-Massenspektren der drei Phosphorsäureester TBP, TCEP und TBEP.

Wie das Fragmentierungsschema von **TBP** beweist, ist das Molekülion  $m/z$  266 sehr instabil und tritt daher nicht im Massenspektrum auf. Das Massenspektrum von TBP zeigt die Hauptfragmente  $m/z$  211, welches durch die Abspaltung einer  $C_4H_7$ -Gruppe entsteht,  $m/z$  155, das durch den Verlust von zwei Butylgruppen entsteht und  $m/z$  99, das den Basepeak darstellt und durch die Abspaltung von drei Butylgruppen entsteht. Die relative Intensität der Fragmentationen beträgt für  $m/z$  211 6 % und für  $m/z$  155 18 % (Abb. 34a).

Ganz anderes sieht das Massenspektrum der Substanz **TCEP** aus. Die Verbindung enthält drei Cl-Atome. Das Element Chlor kommt in der Natur überwiegend in Form der Isotope  $Cl^{35}$  und  $Cl^{37}$  vor. Daraus folgt, dass für Massenberechnungen nie die Atommasse von Cl, die den mittleren Massenwert des natürlichen Cl-Isotopengemisches angibt, sondern nur die Isotopenmassen verwendet werden dürfen (Budzikiewicz, 1992). Nach Mortimer (1987) beträgt die Isotopenverteilung 75,77 %  $Cl^{35}$  und 24,23 %  $Cl^{37}$ . Je nachdem, welche Cl-Isotopenverteilung in einem TCEP-Molekül vorherrscht, ergeben sich für die Substanz verschiedene molare Massen: 284 g/mol ( $3 * Cl^{35}$ ), 286 g/mol ( $2 * Cl^{35}$  und  $1 * Cl^{37}$ ), 288 g/mol ( $1 * Cl^{35}$  und  $2 * Cl^{37}$ ) und 290 ( $3 * Cl^{37}$ ), wobei letztere Isotopenverteilung nur einen geringen Anteil ausmacht.

Im Massenspektrum von TCEP entstehen durch die verschiedenen Cl-Isotopenverteilungen sogenannte Satellitenpeaks, die jeweils durch zwei Masseneinheiten getrennt sind. Von den verschiedenen Molekülionen ist nur  $m/z$  286 ( $2 * Cl^{35}$  und  $1 * Cl^{37}$ ) gerade noch im Massenspektrum von TCEP zu erkennen. Die Fragmentationen  $m/z$  249 (Intensität: 57 %),  $m/z$  251 und  $m/z$  253 entstehen durch den Verlust eines Chloratoms. Da es dabei sowohl zu einem Verlust von  $Cl^{35}$  als auch von  $Cl^{37}$  kommen kann, sollen im folgenden sämtliche Cl-Atome als  $Cl^{xx}$  bezeichnet werden. Eine weitere charakteristische Ionengruppe ist  $m/z$  205 (Intensität: 40 %),  $m/z$  207 und  $m/z$  209, deren Bildung auf zusätzliche Abspaltung eines  $C_2H_4-O$ -Restes zurückzuführen ist. Durch die Abspaltung von zwei  $C^{xx}$ -Atomen sowie eines  $C_4H_7-O$ -Restes entstehen die Fragmentationen  $m/z$  143 (Intensität: 41 %) und  $m/z$  145. Die letzte wichtige Ionengruppe im Massenspektrum von TCEP enthält den Basepeak  $m/z$  63 sowie die Fragmentationen  $m/z$  61 und  $m/z$  65. Diese Satellitenpeaks entstehen durch den Verlust von drei  $Cl^{xx}$ -Atomen sowie eines  $C_6H_{12}-O_2$ -Restes (Abb. 34b).

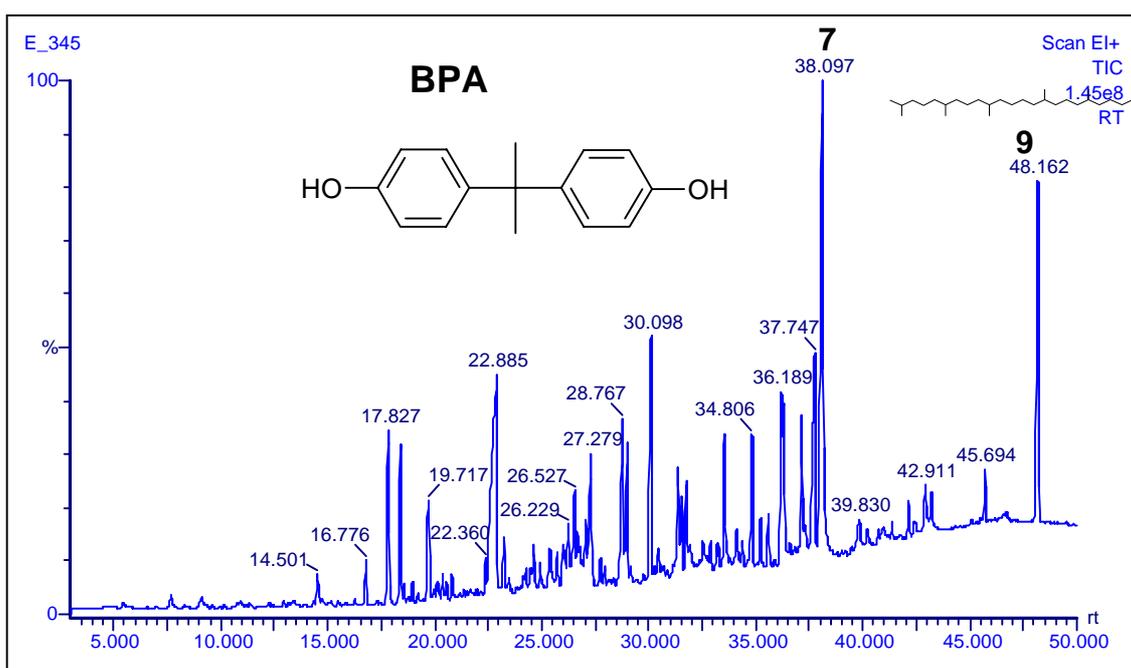
Das Molekülion von **TBEP**  $m/z$  398 wird vollständig fragmentiert und tritt daher im EI-Massenspektrum nicht auf. Wichtige Fragmente sind die Ionen  $m/z$  299, das durch die Abspaltung eines  $C_6H_{11}-O$ -Restes gebildet wird und eine relative Intensität von 11 % besitzt,  $m/z$  199 mit einer relativen Intensität von 27 %, welches auf den zusätzlichen Verlust eines

$C_6H_{12}-O$ -Restes zurückzuführen ist, sowie  $m/z$  125 mit einer relativen Intensität von 45 %, das durch die zusätzliche Abspaltung von  $C_4H_{10}-O$  entsteht (Abb. 34c).

### 6.1.3 Xenööstrogene

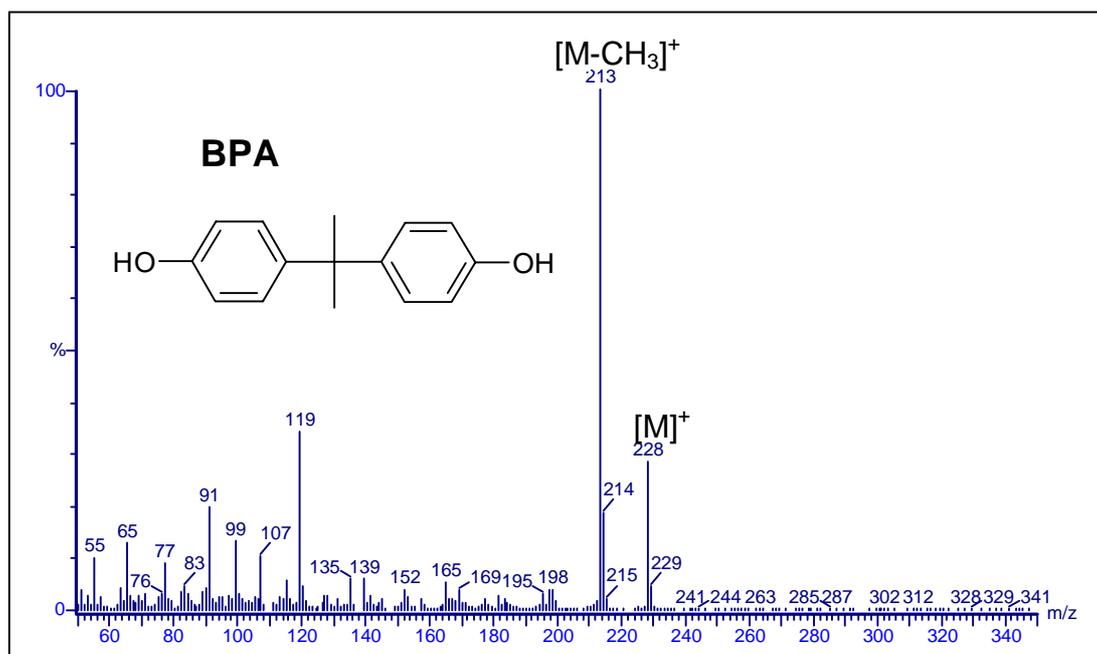
Als Vertreter der zahlreichen Industriechemikalien, denen eine hormonähnliche Wirkung zugeschrieben wird, sind im Rahmen dieser Untersuchungen die Substanz BPA und das Isomergemisch 4-NP ausgewählt worden.

Abbildung 35 zeigt den TIC eines Grundwasserextraktes mit den Substanzpeaks für **BPA** (7) und den IS Squalan (9) sowie die chemische Struktur der Verbindungen. Im Vergleich zu den vorherigen Analysen haben sich die Retentionszeiten um ca. fünf Minuten verlängert, da vor der Analyse dieses Grundwasserextrakts die GC-Säule erneuert wurde.



**Abb. 35:** TIC eines Grundwasserextrakts mit dem Substanzpeak für BPA (7) sowie für den IS Squalan (9).

In Abbildung 36 ist das EI-Massenspektrum von BPA mit den Hauptfragmenten dargestellt. Das Fragmentierungsmuster zeigt ein relativ stabiles Molekülion  $m/z$  228 mit einer Intensität von 31 %. Es zählt zusammen mit dem Basepeak  $m/z$  213, der durch Abspaltung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe entsteht, zu den intensivsten Ionen im Massenspektrum.



**Abb. 36: EI-Massenspektrum von BPA.**

**4-NP** ist ein komplexes Gemisch aus verschiedenen Isomeren, die dadurch entstehen, dass die aliphatische Seitenkette des Moleküls 4-n-NP verschieden verzweigt sein kann. Gemeinsam ist allen Isomeren, dass sich die Kohlenstoffseitenkette in Parastellung befindet. Ca. 90 % des Gemisches 4-NP besteht aus solchen Para-Isomeren. Nach Gerhard (1979) befindet sich bei nur 10 % der Isomeren die Kohlenstoffseitenkette in Ortho-Stellung.

Die zahlreichen Isomere wurden anhand der Basepeaks  $m/z$  149,  $m/z$  135,  $m/z$  121 und  $m/z$  107 in vier verschiedene Isomerengruppen eingeteilt. In den Abbildungen 37-40 sind die Massenspuren  $m/z$  149,  $m/z$  135,  $m/z$  121 und  $m/z$  177 eines Grundwasserextrakts neben den Molekülstrukturen der entsprechenden Isomere der vier Gruppen dargestellt. Es konnten 16 verschiedene Isomere von 4-NP gaschromatographisch aufgetrennt werden (8a-8p).

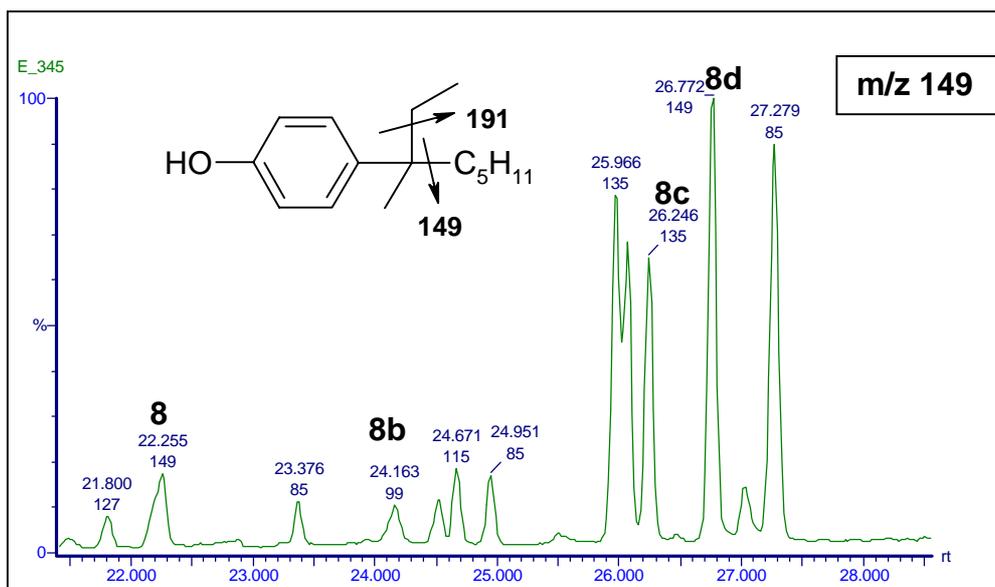


Abb. 37: Massenspur m/z 149 eines Grundwasserextraktes mit den Isomerenpeaks 8a-8d der *Isomerengruppe 1* von 4-NP sowie die entsprechende chemische Struktur mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.

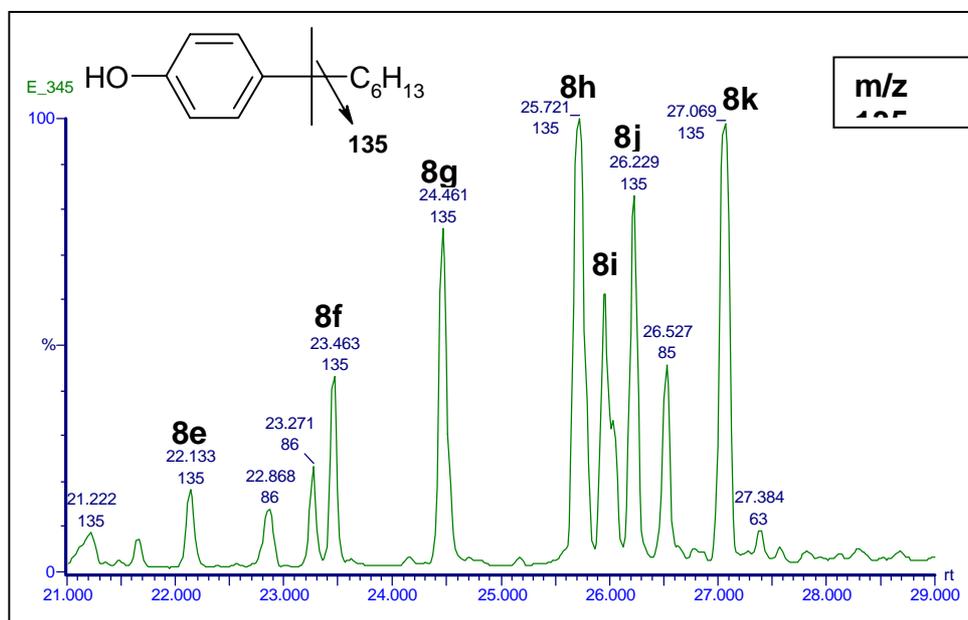


Abb. 38: Massenspur m/z 135 eines Grundwasserextraktes mit den Isomerenpeaks 8e – 8k der *Isomerengruppe 2* von 4-NP sowie die entsprechende chemische Struktur mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.

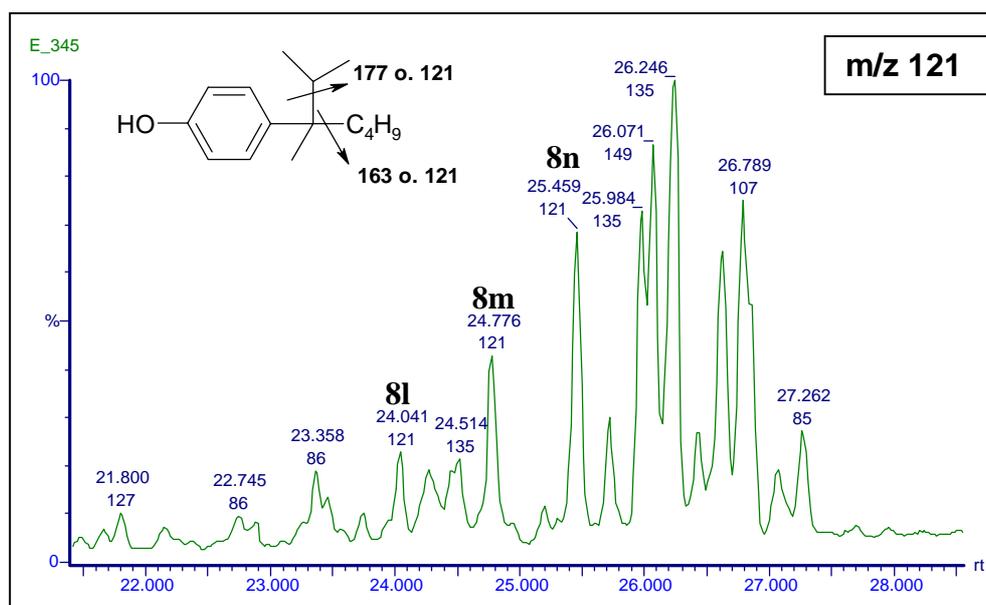


Abb. 39: Massenspur  $m/z$  135 eines Grundwasserextraktes mit den Isomerenpeaks 8l – 8n der *Isomerengruppe 3* von 4-NP sowie die entsprechende chemische Struktur mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.

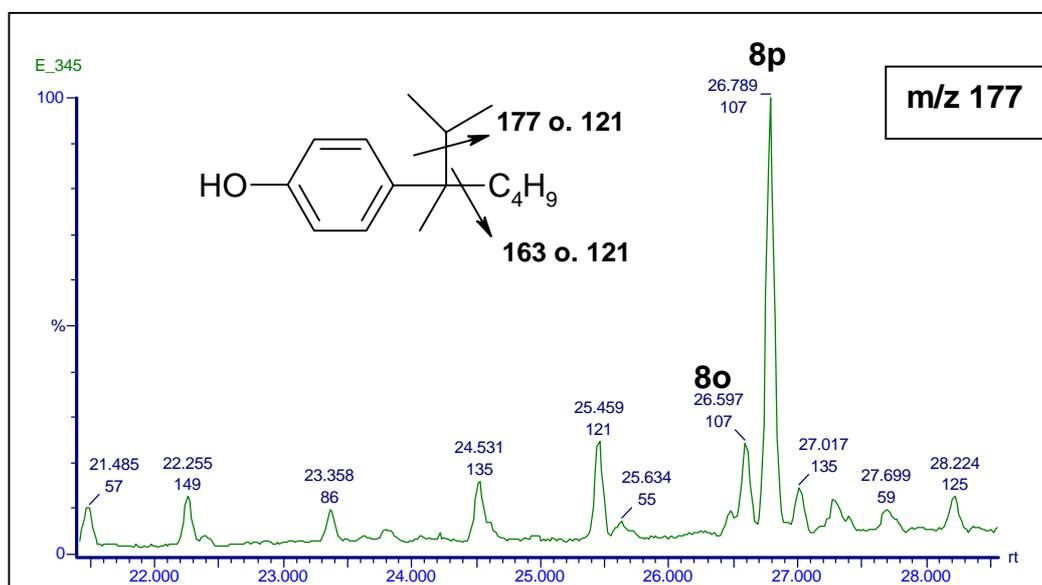


Abb. 40: Massenspur  $m/z$  177 eines Grundwasserextraktes mit den Isomerenpeaks 8o und 8p der *Isomerengruppe 4* von 4-NP sowie die entsprechende chemische Struktur mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.

Die Massenspektren aller Vertreter der vier Isomerengruppen von 4-NP zeigen vier verschiedene Fragmentationsmuster, die folgendes gemeinsam haben:

- Das Fragmentation  $m/z$  107. In Abbildung 41 ist die Bildung dieses Fragments am Beispiel eines Isomeren von 4-NP dargestellt. Durch die Abspaltung einer  $C_6H_{13}$ -Gruppe wird zunächst das Fragmentation  $m/z$  135 gebildet. Schließlich kommt es zu einer Auflösung des Benzolrings und einer Abspaltung von CHO (Budzikiewicz, 1992).
- Das Molekülion  $m/z$  220 tritt mit einer relativ geringen Intensität von ca. 2-5 % auf.

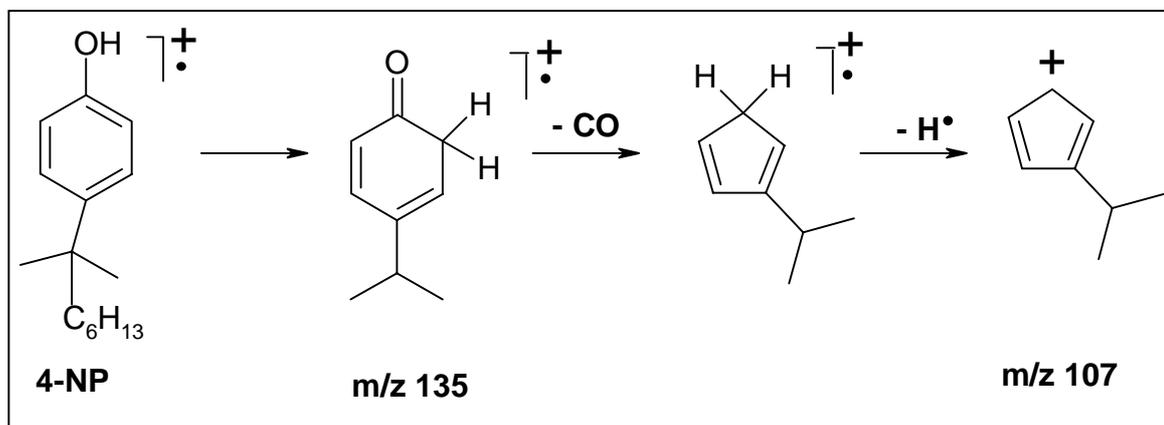


Abb. 41: Bildung des Fragmentions  $m/z$  107 (verändert aus Budzikiewicz, 1992).

#### 4-n-NP

Das EI-Massenspektrum des unverzweigten 4-n-NP ist in Abbildung 42 dargestellt. Diese Verbindung trat in keiner der untersuchten Proben auf. Dennoch soll das Massenspektrum der unverzweigten Ausgangsverbindung 4-n-NP an dieser Stelle zum Vergleich erläutert werden.

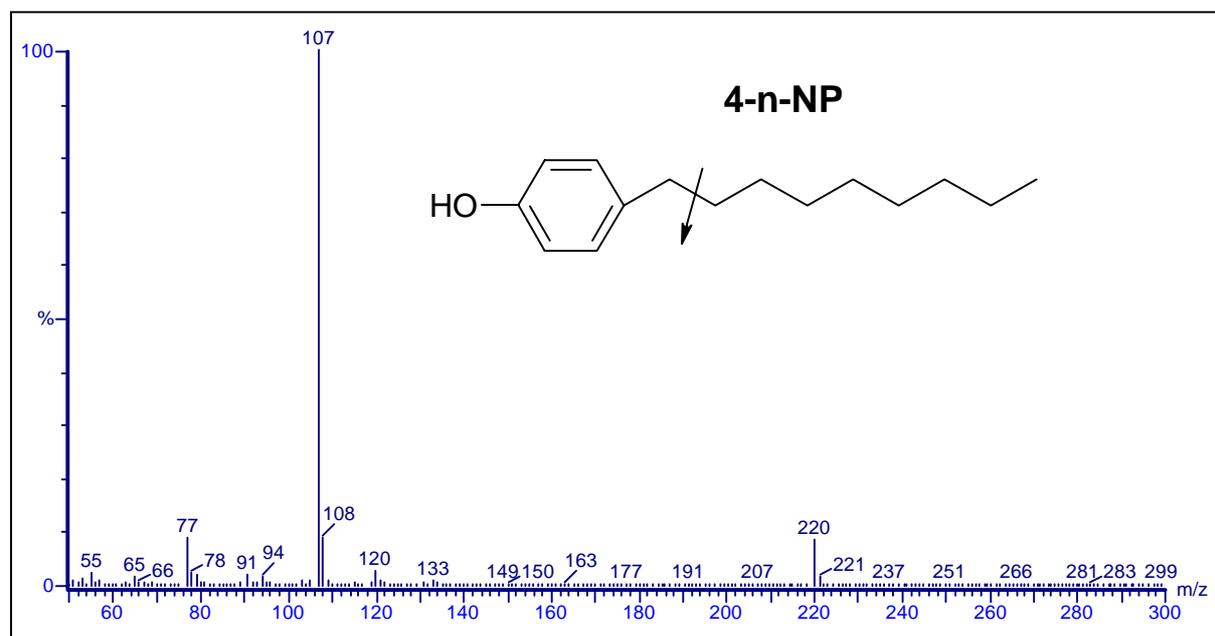
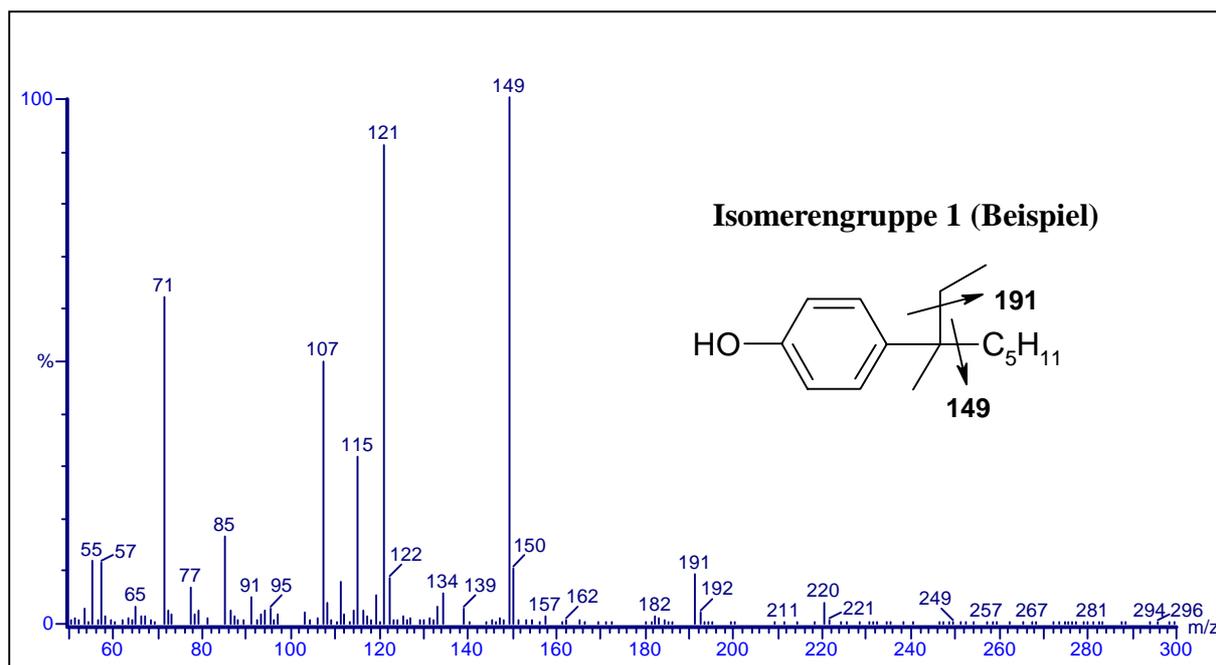


Abb. 42: EI-Massenspektren von 4-n-NP mit dem zugehörigen Fragmentierungsschema.

Neben dem Basepeak  $m/z$  107 ist das Molekülion  $m/z$  220 im EI-Massenspektren des unverzweigten 4-n-NP mit einer relativen Intensität von 16 % erhalten. Der Basepeak  $m/z$  107 entsteht entweder durch Abspaltung einer  $C_3H_{17}$ -Gruppe (Abb. 42) oder durch den Verlust von CHO nach Verengung des Benzolrings (Abb. 41).

### Isomerengruppe 1 (8a – 8d)

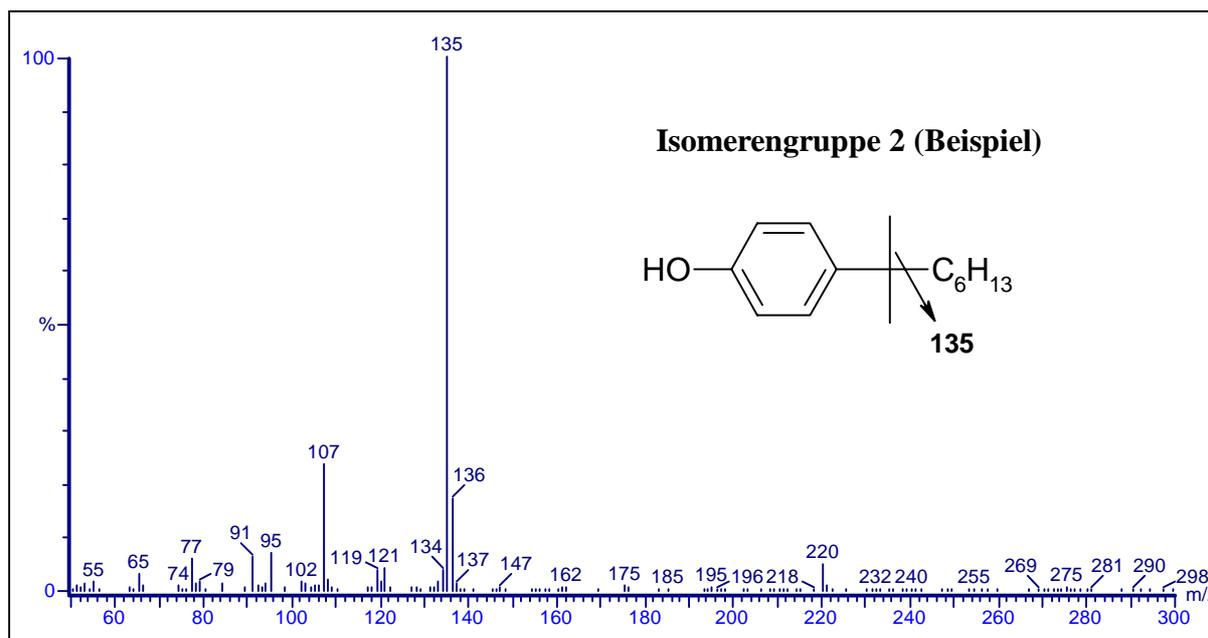
Das charakteristische EI-Massenspektrum, das alle Vertreter der Isomerengruppe 1 zeigen, ist in Abbildung 43 dargestellt. Alle Isomere, die zu dieser Gruppe gehören (Signale 8a-8d in Abb. 36, Seite 101) zeigen den Basepeak bei  $m/z$  149 und besitzen die Hauptfragmentationen  $m/z$  121 (relative Intensität: 91 %),  $m/z$  107 (relative Intensität: 50 %), und  $m/z$  191 (relative Intensität: 10 %). Der Basepeak  $m/z$  149 ist auf die Abspaltung einer  $C_5H_{11}$ -Gruppe zurückzuführen. Das Fragmentation  $m/z$  191 entsteht durch die Abspaltung einer  $C_2H_5$ -Gruppe. Die Moleküle dieser Isomerengruppe besitzen demnach eine  $\alpha$ -Ethyl- $\alpha$ -methyl-substituierte Nonylseitenkette (Abb. 43).



**Abb. 43:** EI- Massenspektrum der Vertreter der *Isomerengruppe 1* von 4-NP.

### Isomerengruppe 2 (8e – 8k)

Abbildung 44 zeigt ein charakteristisches EI-Massenspektrum der Vertreter der Isomerengruppe 2.



**Abb. 44:** EI-Massenspektrum der Vertreter der *Isomerengruppe 2* von 4-NP.

Alle EI-Spektren der Signale dieser Isomere (8e-8k in Abb. 37, Seite 102) zeigen den Basepeak bei  $m/z$  135, welcher durch die Abspaltung von  $C_6H_{13}$  entsteht. Die Fragmentionen  $m/z$  107 und  $m/z$  121 treten nur mit sehr geringen relativen Intensitäten von 24 bzw. 5 % auf. Das Fragmention  $m/z$  107 ist wiederum auf eine zusätzliche Abspaltung von CHO zurückzuführen. Die Isomere dieser Gruppe besitzen eine  $\alpha$ -Dimethyl-Anordnung der Nonylseitenkette (Abb. 44).

#### *Isomerengruppe 3 (8l-8n)*

Das charakteristische EI-Spektrum der Isomere, die der dritten Isomerengruppe angehören, ist in Abbildung 45 dargestellt. Alle Massenspektren der Signale 8l-8n (Abb. 38, Seite 102) zeigen den Basepeak bei  $m/z$  121, welcher durch die Abspaltung von  $C_7H_{15}$  entsteht. Weitere Hauptfragmentionen sind  $m/z$  163 mit einer Intensität von 36 %, das durch den Verlust einer  $C_4H_9$ -Gruppe gebildet wird, sowie  $m/z$  177 mit einer Intensität von 15 %, das aus dem Verlust einer  $C_3H_7$ -Gruppe resultiert. Aus diesem Fragmentationsschema ergibt sich eine  $\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -butyl-Anordnung für alle Isomere dieser Gruppe (Abb. 45).

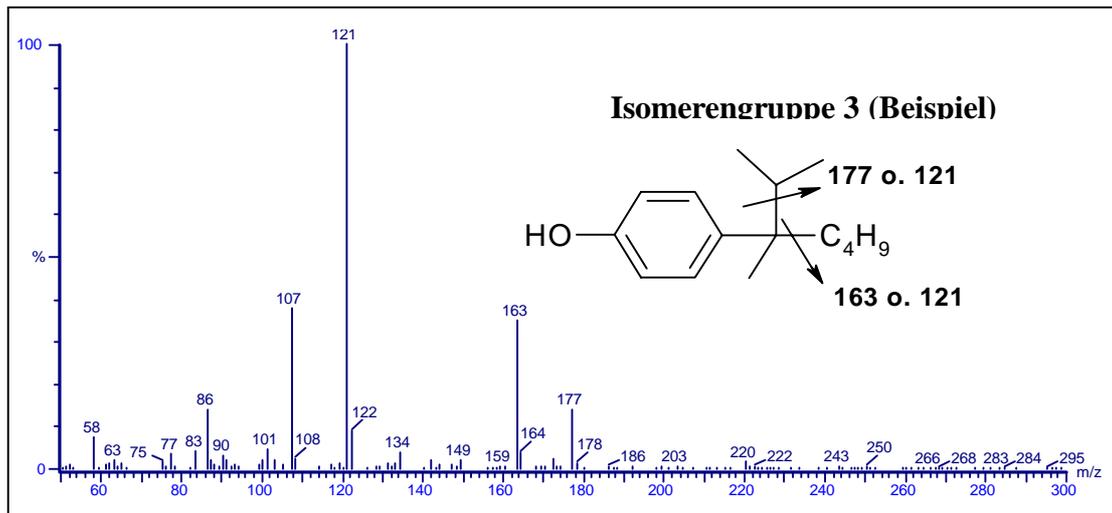


Abb. 45: EI-Massenspektrum der Vertreter der *Isomerengruppe 3* von 4-NP.

#### *Isomerengruppe 4 (8o und 8p)*

Abbildung 46 zeigt das typische Massenspektrum der Vertreter der Isomerengruppe 4 (Signale 8o und 8p in Abb. 39, Seite 103). Es enthält die gleichen Fragmentationen wie die Massenspektren der Vertreter der Isomerengruppe 3 (Abb. 45), allerdings mit unterschiedlichen Intensitäten. Genauso wie beim unverzweigten Molekül 4-n-NP stellt hier den Basepeak das Ion  $m/z$  107 dar. Hauptfragmente sind  $m/z$  121 (Abspaltung von  $C_7H_{15}$ ) mit einer Intensität von 90 %,  $m/z$  177 (Abspaltung von  $C_3H_7$ ) mit einer Intensität von 44 %,  $m/z$  149 (Abspaltung von  $C_5H_{11}$ ) mit einer Intensität von 39 % und  $m/z$  163 (Abspaltung von  $C_4H_9$ ) mit einer Intensität von 25 %. Die Nonylseitenkette dieser Gruppe zeigt somit ebenfalls eine  $\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -butyl-Anordnung.

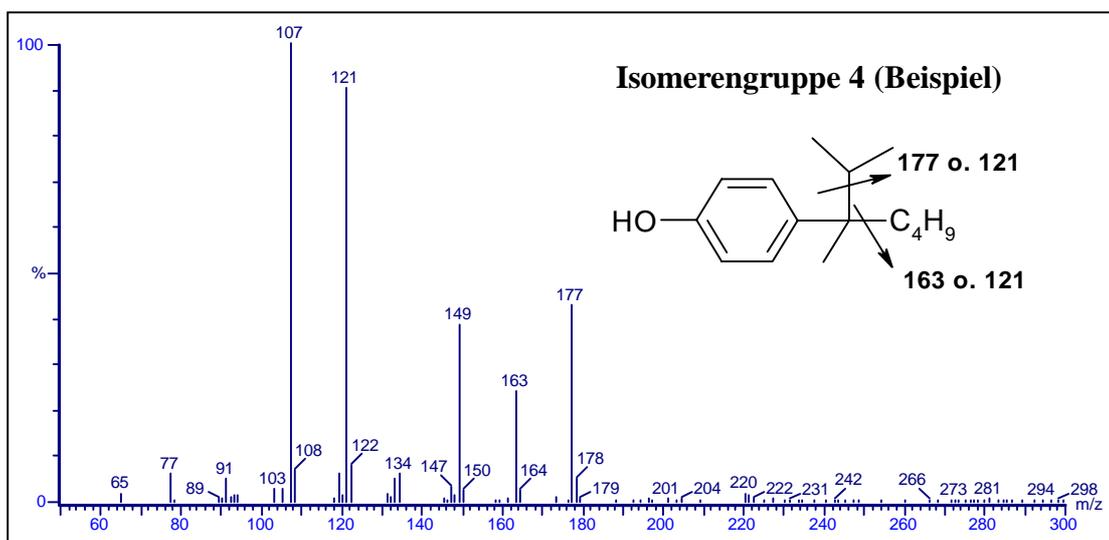
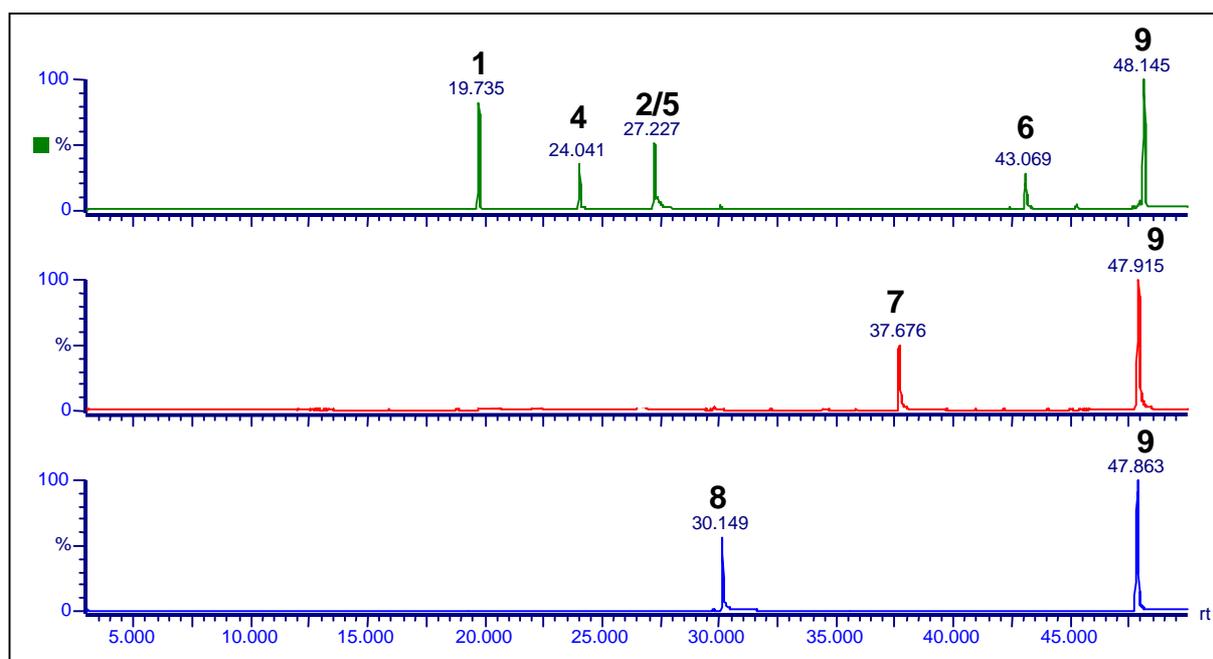


Abb. 46: EI-Massenspektrum der Vertreter der *Isomerengruppe 4* von 4-NP.

## 6.2 Methodenvalidierung

Abbildung 47 zeigt die Substanzpeaks der Standardeinzelsubstanzen BHT (1), BHT-CHO (2), TBP (4), TCEP (5), TBEP (6), BPA (7) und 4-n-NP (8) im TIC eines Standardgemisches aus diesen Verbindungen. Bei Peak Nr. 9 handelt es sich jeweils um den Substanzpeak des IS Squalan.

Die *Responsefaktoren*  $R$  der einzelnen Verbindungen, die anhand der jeweiligen Standardeinzelsubstanzen bestimmt wurden, sind in Tabelle 16 dargestellt. Für die Substanz BHT war  $R = 0,363$  und für BHT-CHO =  $0,230$ . Die Responsefaktoren für die PSE waren  $0,196$  für TBP,  $0,198$  für TCEP und  $0,149$  für TBEP. Für BPA und 4-n-NP lag  $R$  bei  $0,411$  bzw. bei  $0,466$  (im Falle des Isomerengemisches 4-n-NP wurde als Annäherung für alle Isomere das Verhältnis der Peakfläche der Standardreinsubstanz 4-n-NP zur Fläche des IS zugrunde gelegt).

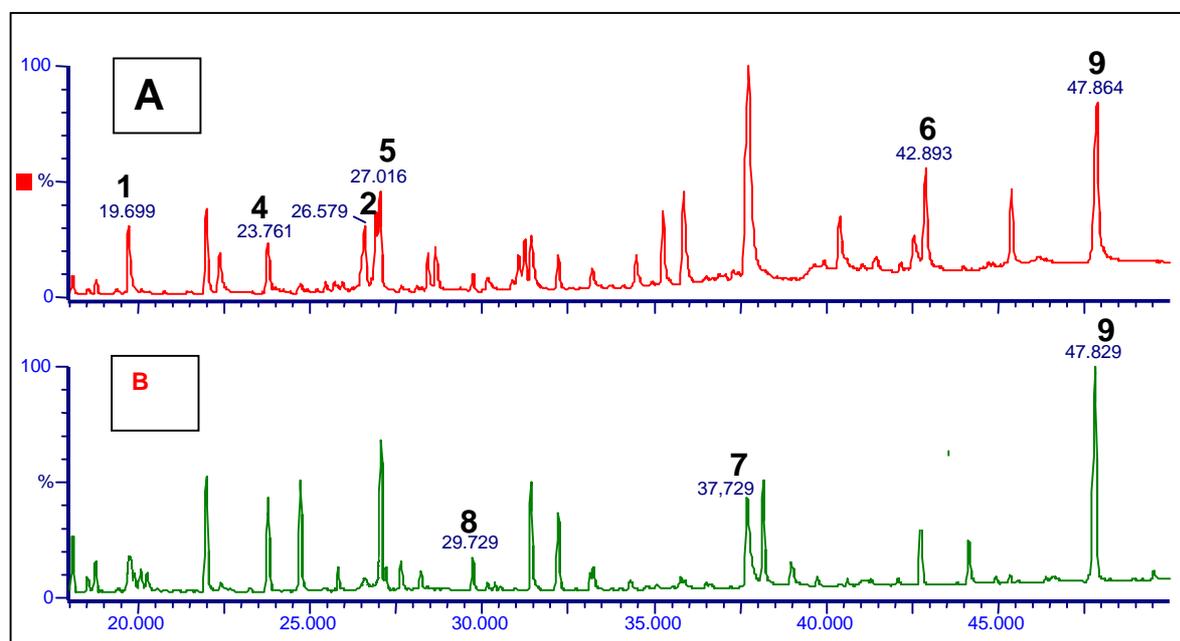


**Abb. 47:** Substanzpeaks der Standardreinsubstanzen BHT (1), BHT-CHO (2), TBP (4), TCEP (5) und TBEP (6), BPA (7), 4-n-NP (8) und des IS Squalan (9) im TIC.

Parameter	BHT	BHT-CHO	TBP	TCEP	TBEP	BPA	4-n-NP
Wf (%)	95,0	79,9	86,0	68,0	74,5	85,6	90,0
V (%)	16,0	16,8	15,0	18,9	18,1	20,9	17,7
R	0,363	0,230	0,196	0,198	0,149	0,411	0,466
$x_{NG}$ (ng/l)	1	5	7	5	6	10	6
$x_{EG}$ (ng/l)	2	10	14	10	12	20	12
$x_{BG}$ (ng/l)	3	16	15	20	17	53	25

**Tab. 16: Ergebnisse der Methodenvalidierung** (Wf = Wiederfindungsrate, V = Variationskoeffizient, R = Responsefaktor,  $x_{NG}$  = Nachweisgrenze,  $x_{EG}$  = Erfassungsgrenze,  $x_{BG}$  = Bestimmungsgrenze).

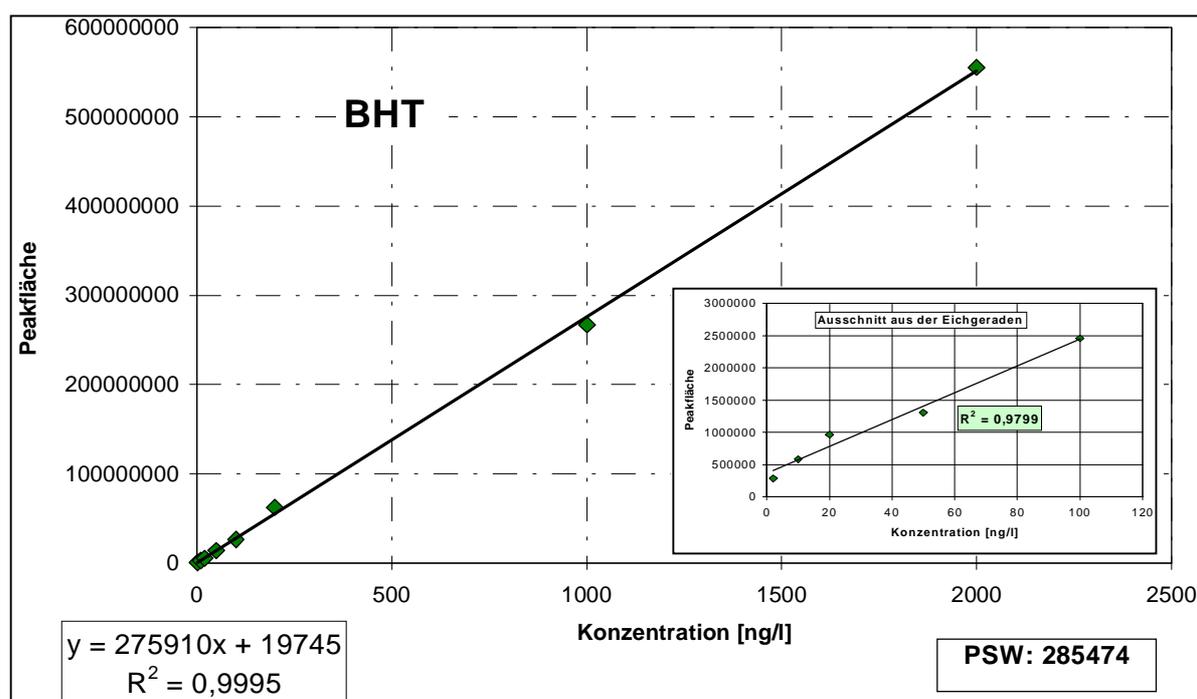
Abbildung 48 zeigt den TIC des Extrakts der mit 2000 ng der Standardreinsubstanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP und TBEP dotierten Trinkwasserprobe (A) sowie den TIC des Extrakts der mit jeweils 2000 ng der Standardreinsubstanzen BPA und 4-n-NP dotierten Grundwasserprobe (B) [Peak Nr. 9 repräsentiert in beiden TIC's den IS Squalan]



**Abb. 48: TIC einer dotierten Trinkwasserprobe [A] und einer dotierten Grundwasserprobe [B] mit den Substanzpeaks für BHT (1), BHT-CHO (2), TBP (4), TCEP (5), TBEP (6), BPA (7), 4-n-NP (8) und IS Squalan (9) [2000 ng je Substanz].**

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Methodvalidierung für alle sieben Verbindungen zusammengestellt. Im Falle des Isomerengemisches 4-NP wurden wiederum als Annäherung für alle Isomere die Ergebnisse für das unverzweigte 4-n-NP zugrunde gelegt. Die Kalibriergeraden sowie die Kurven zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen der einzelnen Verbindungen sind Anhang A bzw. Anhang B zu entnehmen. Die *Wiederfindungsraten*  $W_f$  der Festphasenkartuschen NH<sub>2</sub> und RP-C18 waren mit durchschnittlich 50 % für alle Zielanalyten unbefriedigend. Dagegen waren die Werte für  $W_f$  mit den Bond Elut PPL-Kartuschen für alle Substanzen gut bis sehr gut. Im Bereich der jeweiligen Bestimmungsgrenzen der einzelnen Verbindungen lagen die Werte für  $W_f$  zwischen 68,0 % (TCEP) und 95,0 % (BHT). Für die Verbindung BHT-CHO lag  $W_f$  bei 79,9 %. Für die Verbindung TBP lag  $W_f$  bei 86,0 % und für TBEP bei 74,5 %. BPA und 4-n-NP konnten zu 85,6 bzw. 90,0 % aus den Wasserproben extrahiert werden. Die Werte des *Variationskoeffizienten*  $V$  im Bereich der Nachweisgrenzen der jeweiligen Verbindungen lagen zwischen 15,0 % (TBP) und 20,9 % (BPA). Für BHT lag  $V$  bei 16,0 %, für BHT-CHO bei 16,8 % und für 4-n-NP bei 17,7 %. Für die Verbindungen TCEP, TBEP und BPA waren die Werte für  $V$  mit 18,9, 18,1 bzw. 20,9 % etwas höher, aber dennoch akzeptabel.

Besonders empfindlich war der Nachweis des Antioxidationsmittels BHT. Abbildung 49 zeigt die Kalibriergerade dieser Verbindung im Konzentrationsbereich von 2-2000 ng/l mit der Geradengleichung und dem *Korrelationskoeffizienten*  $R^2$ .



**Abb. 49: Kalibriergerade für BHT** (PSW = Peakwellenwert,  $x$  = Konzentration,  $y$  = Peakfläche,  $R^2$  = Korrelationskoeffizient).

Zusätzlich ist in Abbildung 49 ein Ausschnitt aus der Kalibriergerade für den Konzentrationsbereich von 2-100 ng/l dargestellt. Die Kalibriergerade ist im Bereich von 2-2000 ng/l mit  $R^2 = 0,9995$  über sieben Eichpunkte hinweg linear. Im unteren Konzentrationsbereich zwischen 2-100 ng/l liegt  $R^2$  bei 0,9799. Eine ausreichende Linearität ist damit auch für diesen Konzentrationsbereich gegeben. Die Nachweisgrenze  $x_{NG}$  von BHT lag bei 1 ng/l.

Die Kalibriergeraden der übrigen Verbindungen waren im Bereich von 10-2000 ng/l ebenfalls linear (Anhang A). Die entsprechenden Geradengleichungen sowie die Werte für  $R^2$  für jede einzelne Verbindung sind Anhang A zu entnehmen. Es ergaben sich folgende Werte für die *Nachweisgrenzen*  $x_{NG}$ : 5 ng/l für BHT-CHO, 7 ng/l für TBP, 5 ng/l für TCEP, 6 ng/l für TBEP, 10 ng/l für BPA und 6 ng/l für 4-n-NP. Der Wert für  $x_{EG}$  jeder Verbindung ist nach Gl. 10 (Seite 90) jeweils doppelt so hoch (Tab. 16).

Abbildung 50 zeigt die Kurve zur Ermittlung der *Bestimmungsgrenze*  $x_{BG}$  für das Antioxidationsmittel BHT sowie deren Kurvengleichung. Die Bestimmungsgrenze  $x_{BG}$  für BHT beträgt bei einem Variationskoeffizienten von 10 % 3 ng/l. Die Kurven zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen  $x_{BG}$  der übrigen Verbindungen sowie die entsprechenden Kurvengleichungen sind Anhang B zu entnehmen. Bei einem Variationskoeffizienten von 10 % ergaben sich folgende Werte für  $x_{BG}$ : 16 ng/l für BHT-CHO, 15 ng/l für TBP, 20 ng/l für TCEP, 17 ng/l für TBEP, 53 ng/l für BPA und 25 ng/l für 4-n-NP (Tab. 16).

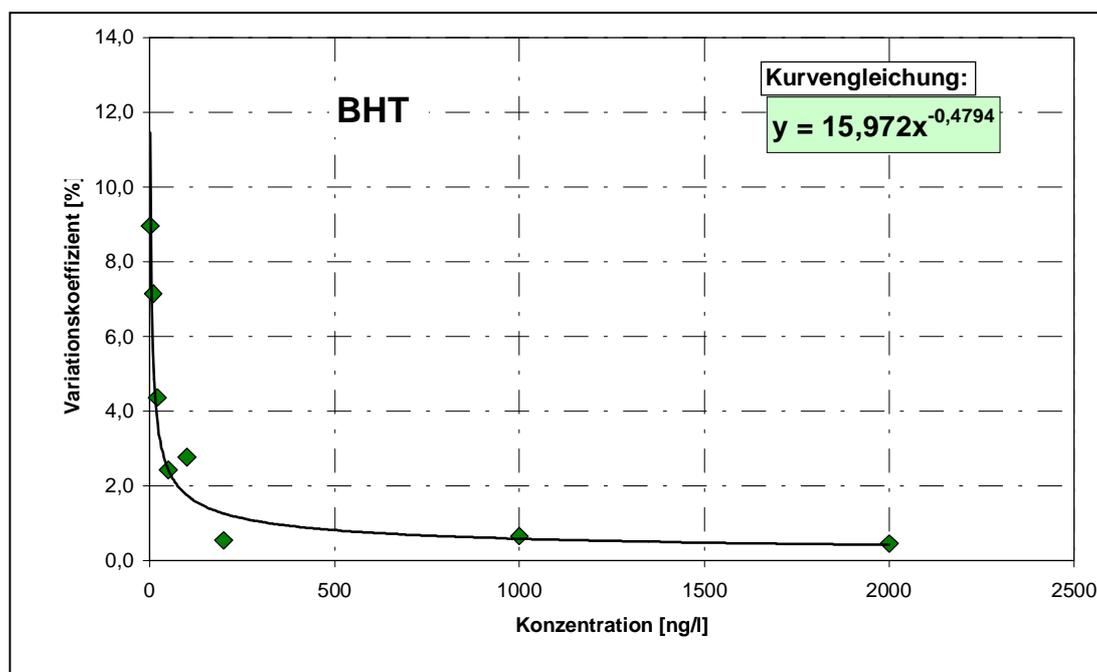


Abb. 50: Kurve zur Ermittlung von  $x_{BG}$  für BHT.

### 6.3 Quantitativer Nachweis der organischen Umweltchemikalien

#### 6.3.1 Abwasser

Zur Klärung des Eintrags der ausgewählten organischen Umweltchemikalien in die Oder wurden Zu- und Ablaufproben von Kläranlagen, die ihre Abwässer in die Oder einleiten, untersucht. In Tabelle 17 sind die Gehalte der organischen Verbindungen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in den Zu- und Abläufen ausgewählter Kläranlagen in Brandenburg im Juli 2001 zusammengefasst. Die Lage der Kläranlagen ist Abbildung 18 (Seite 60) zu entnehmen.

Lokalität	Probe	BHT [ng/l]	BHT-CHO [ng/l]	TBP [ng/l]	TCEP [ng/l]	TBEP [ng/l]	BPA [ng/l]	4-NP [ng/l]
EKO Stahl AG (industriell)	Zulauf	263	1627	2341	568	1901	13717	6966
EKO Stahl AG (industriell)	Ablauf	95	24	235	n.n.	162	9732	269
Eisenhüttenstadt (kommunal)	Zulauf	348	82	19941	1123	8165	7089	n.n.
Eisenhüttenstadt (kommunal)	Ablauf	258	101	694	557	775	1681	414
Frankfurt/Oder (kommunal)	Zulauf	350	148	12962	853	27424	8990	n.n.
Frankfurt/Oder (kommunal)	Ablauf	115	70	50	286	7178	2560	552
Manschnow (kommunal)	Zulauf	478	110	13310	983	2916	3659	n.n.
Manschnow (kommunal)	Ablauf	22	39	1121	214	913	728	188
Mittelwert (kommunal)	Zulauf	392	113	15404	986	12835	6579	- -
Mittelwert (kommunal)	Ablauf	132	70	622	352	2955	1656	385

**Tab. 17: Quantitäten der organischen Umweltchemikalien in Zu- und Abläufen ausgewählter Kläranlagen in Brandenburg (Juli 2001).**

Abbildung 51 zeigt die mittleren Konzentrationen der Substanzen in den kommunalen Kläranlagenabläufen im Juli 2001. Aus den Mittelwerten der Zu- und Abläufe der drei kommunalen Kläranlagen wurde die Eliminierung sämtlicher untersuchter organischer Verbindungen durch die Abwasserbehandlung berechnet (da die Beprobung der Zu- und Abläufe am gleichen Tag stattgefunden hat, blieb die Verweilzeit der Stoffe in der Kläranlage bei der Interpretation der Eliminierungsraten unberücksichtigt). In Tabelle 18 sind die daraus resultierenden mittleren Eliminierungsraten innerhalb der kommunalen Kläranlagen neben der Eliminierungsrate innerhalb der industriellen Kläranlage dargestellt.

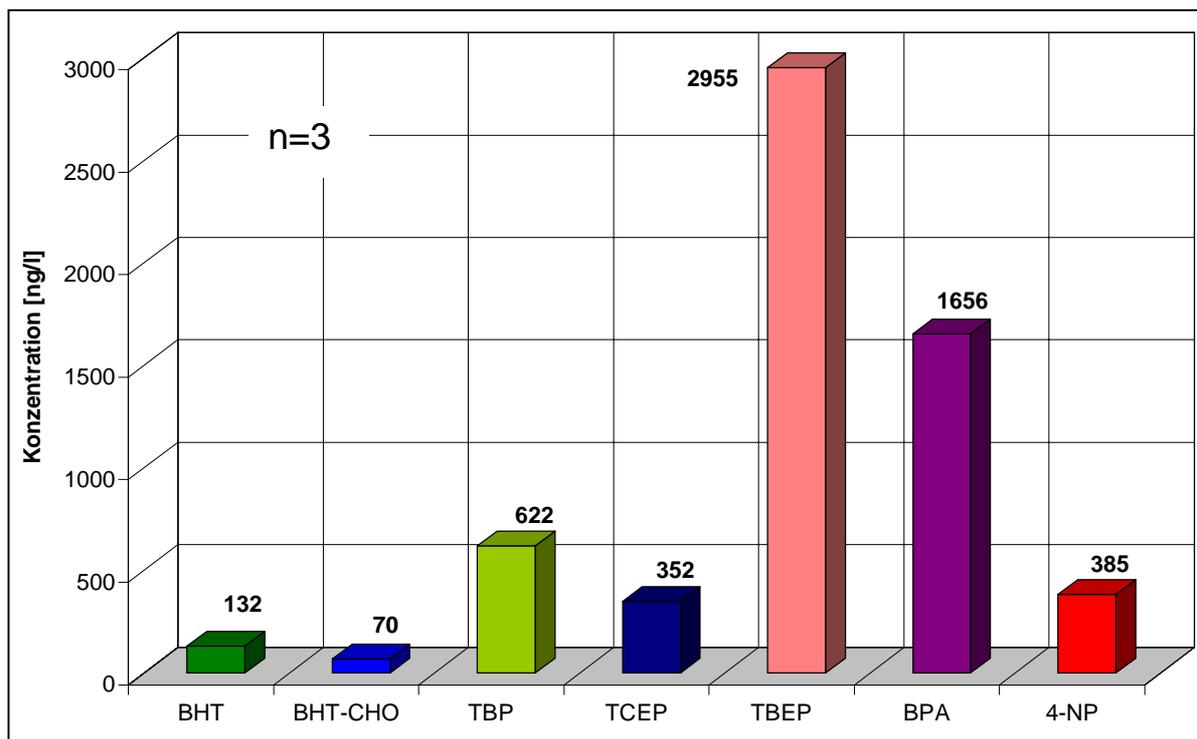


Abb. 51: Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den kommunalen Kläranlagenabläufen (Juli 2001).

	BHT	BHT-CHO	TBP	TCEP	TBEP	BPA	4-NP
Mittlere Eliminierungsraten innerhalb der kommunalen Kläranlagen	66,3 %	38,1 %	96,0 %	64,3 %	77,0 %	74,8 %	++
Eliminierungsrate innerhalb der industriellen Kläranlage	63,9 %	98,5 %	90,0 %	100,0 %	91,5 %	29,1 %	96,1 %

Tab. 18: Mittlere Eliminierungsraten der organischen Umweltchemikalien innerhalb der kommunalen Kläranlagen sowie Eliminierungsrate innerhalb der industriellen Kläranlage der EKO Stahl AG.

### *Antioxidantien*

Die mittlere Konzentration von **BHT** in den Zuläufen der kommunalen Kläranlagen Eisenhüttenstadt, Frankfurt/Oder und Manschnow betrug im Juli 2001 392 ng/l. In den drei Abläufen dieser Kläranlagen konnten durchschnittlich 132 ng/l BHT nachgewiesen werden. Daraus ergibt sich für BHT eine mittlere Eliminierung von 66,3 % durch den Klärprozess. In

der Kläranlage Manschnow konnten sogar 95,4 % des BHT in der Kläranlage eliminiert werden.

Die Konzentrationen für BHT im Zu- und Ablauf der industriellen Kläranlage der EKO Stahl AG lagen mit 263 ng/l und 95 ng/l geringfügig unter den Mittelwerten der kommunalen Zu- und Ablaufproben. Durch die Abwasserbehandlung der Kläranlage der Firma EKO Stahl AG wurden 63,9 % des BHT eliminiert.

Die mittlere Konzentration des BHT-Metabolits **BHT-CHO** in den Zuläufen der drei kommunalen Kläranlagen lag bei 113 ng/l. Nach dem Klärprozess wurden durchschnittlich 70 ng/l BHT-CHO in diesen Kläranlagenabläufen gemessen. Demnach wurden durchschnittlich 38,1 % des BHT-CHO durch den Klärprozess entfernt.

BHT-CHO ist im Zulauf der industriellen Kläranlage mit einer Maximalkonzentration von 1627 ng/l nachgewiesen worden. Hier wurden 98,5 % des BHT-CHO durch die Abwasserbehandlung eliminiert, so dass der BHT-CHO-Gehalt im Ablauf nur noch 24 ng/l betrug.

### *Phosphorsäureester*

Mit einer mittleren Konzentration von 15404 ng/l war **TBP** durchschnittlich mit der höchsten aller Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen im unbehandelten Abwasser der kommunalen Kläranlagen vertreten. Im Ablauf wurden nur noch 622 ng/l nachgewiesen, was für TBEP durch die Abwasserbehandlung eine mittlere Eliminierungsrate von 96,0 % ergab.

In der industriellen Kläranlage lag die TBP-Konzentration sowohl im Zulauf (2341 ng/l) als auch im Ablauf (235 ng/l) deutlich unterhalb des durchschnittlichen TBP-Gehaltes der kommunalen Kläranlagen. Auch innerhalb dieser Kläranlage war die Eliminierung des Stoffes mit 90,0 % relativ hoch.

Die Substanz **TCEP** hatte mit durchschnittlich 986 ng/l den geringsten Anteil am PSE-Gehalt in den Zulaufproben der kommunalen Kläranlagen. Aus einem mittleren Gehalt von 352 ng/l in den Abläufen wurde eine mittlere Eliminierungsrate von 64,3 % für TCEP durch die kommunale Abwasserbehandlung errechnet.

Die TCEP-Konzentration im Zulauf der industriellen Kläranlage lag bei nur 568 ng/l. Im Ablauf dieser Kläranlage konnte TCEP nicht oberhalb der Nachweisgrenze von 5 ng/l nachgewiesen werden, was einer Eliminierung von TCEP durch die Abwasserbehandlung von 100 % entsprach.

Den zweitgrößten Anteil der PSE in den kommunalen Kläranlagenzuläufen machte die Verbindung **TBEP** mit einer mittleren Konzentration von 12835 ng/l aus. Auch für TBEP war

die mittlere Eliminierungsrate durch den Klärprozess mit 77,0 % relativ hoch. Die durchschnittliche TBEP-Konzentration in den Abläufen der kommunalen Kläranlagen lag bei 2955 ng/l.

Im Zulauf der industriellen Kläranlage war die TBEP-Konzentration mit 1901 ng/l ungefähr um den Faktor sieben niedriger als die mittlere TBEP-Konzentration in den kommunalen Kläranlagen. Die Eliminierungsrate durch die Abwasserbehandlung der industriellen Kläranlage betrug für TBEP 91,5 %. Im Ablauf konnten noch 162 ng/l TBEP nachgewiesen werden.

### *Xenoöstrogene*

In den Abwasserproben der kommunalen Kläranlagen war **BPA** mit einer durchschnittlichen Konzentration von 6579 ng/l in den Zuläufen und 1656 ng/l in den Abläufen nachweisbar. Daraus ergibt sich für BPA während der Abwasserreinigung eine durchschnittliche Eliminierung von nur 74,8 %. Durch den industriellen Reinigungsprozess wurden nur 29,1 % des BPA eliminiert. Im Zulauf dieser Kläranlage wurde mit 13717 ng/l der absolute Höchstwert für BPA in den Abwasserproben festgestellt. In der Ablaufprobe der industriellen Kläranlage lag die BPA-Konzentration immer noch bei 9732 ng/l.

**4-NP** konnte in den kommunalen Kläranlagen nur in den Ablaufproben nachgewiesen werden. Die mittlere Konzentration betrug hier 385 ng/l. Dagegen lag die Konzentration von 4-NP im Zulauf der industriellen Kläranlage bei 6966 ng/l. Im Ablauf konnten hier noch 269 ng/l nachgewiesen werden, was einer Eliminierung von 96,1 % entspricht.

### **6.3.2 Regenwasser**

Im Rahmen dieses Projektes wurden eine Niederschlagsprobe (R\_1 im Juli 2001) sowie vier Dachablaufproben (R\_2 im Juli 2001, R\_3 im Juli 2001, R\_4 im November 2000 und im März 2001) auf die Anwesenheit der ausgewählten Verbindungen untersucht. Die Lage der Probennahmepunkte für Niederschlag und Dachablauf ist Abbildung 22 (Seite 71) zu entnehmen. In allen Regenwasserproben konnten die Substanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP nachgewiesen werden. Die jeweiligen Konzentrationen in den einzelnen Dachablaufproben sowie in der Niederschlagsprobe sind Abbildung 52 zu entnehmen.

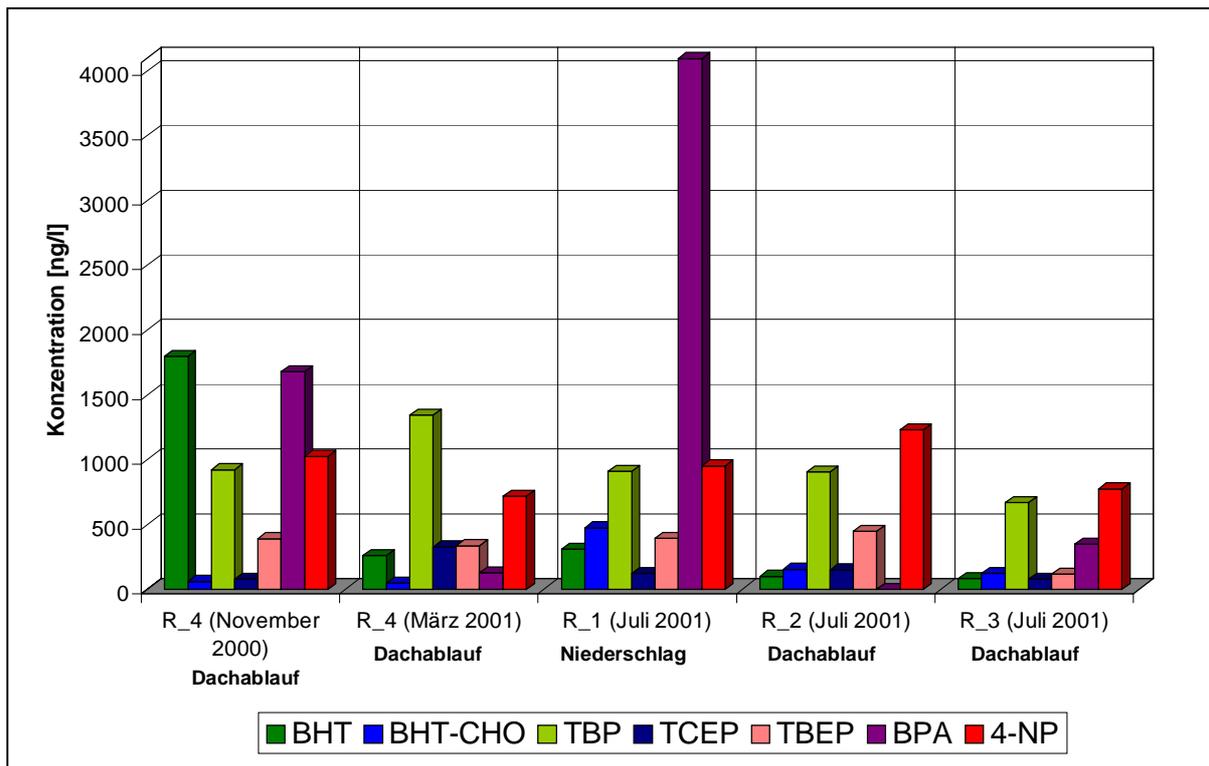


Abb. 52: Konzentration der organischen Umweltchemikalien in einer Niederschlagsprobe (R\_1) sowie in verschiedenen Dachablaufproben (R\_2, R\_3 und R\_4).

### 6.3.2.1 Niederschlag

In Abbildung 53a sind die Gehalte der ausgewählten organischen Umweltchemikalien in der Niederschlagsprobe R\_1 aus dem Oderbruch im Juli 2001 dargestellt (n=1). **BHT** und **BHT-CHO** konnten mit 308 bzw. 474 ng/l im Niederschlag nachgewiesen werden. **TBP** war mit 911 ng/l in der Niederschlagsprobe vertreten. Auch die Substanzen **TCEP** und **TBEP** konnten mit 121 bzw. 394 ng/l im Niederschlag nachgewiesen werden. Den größten Anteil im Niederschlag machten zu diesem Zeitpunkt die beiden Xenoöstrogene BPA mit 4095 ng/l und 4-NP mit 954 ng/l aus.

### 6.3.2.2 Dachablauf

Abbildung 53b zeigt die mittleren Gehalte der organischen Verbindungen in den drei untersuchten Dachabläufen R\_2, R\_3 und R\_4 (n=4).

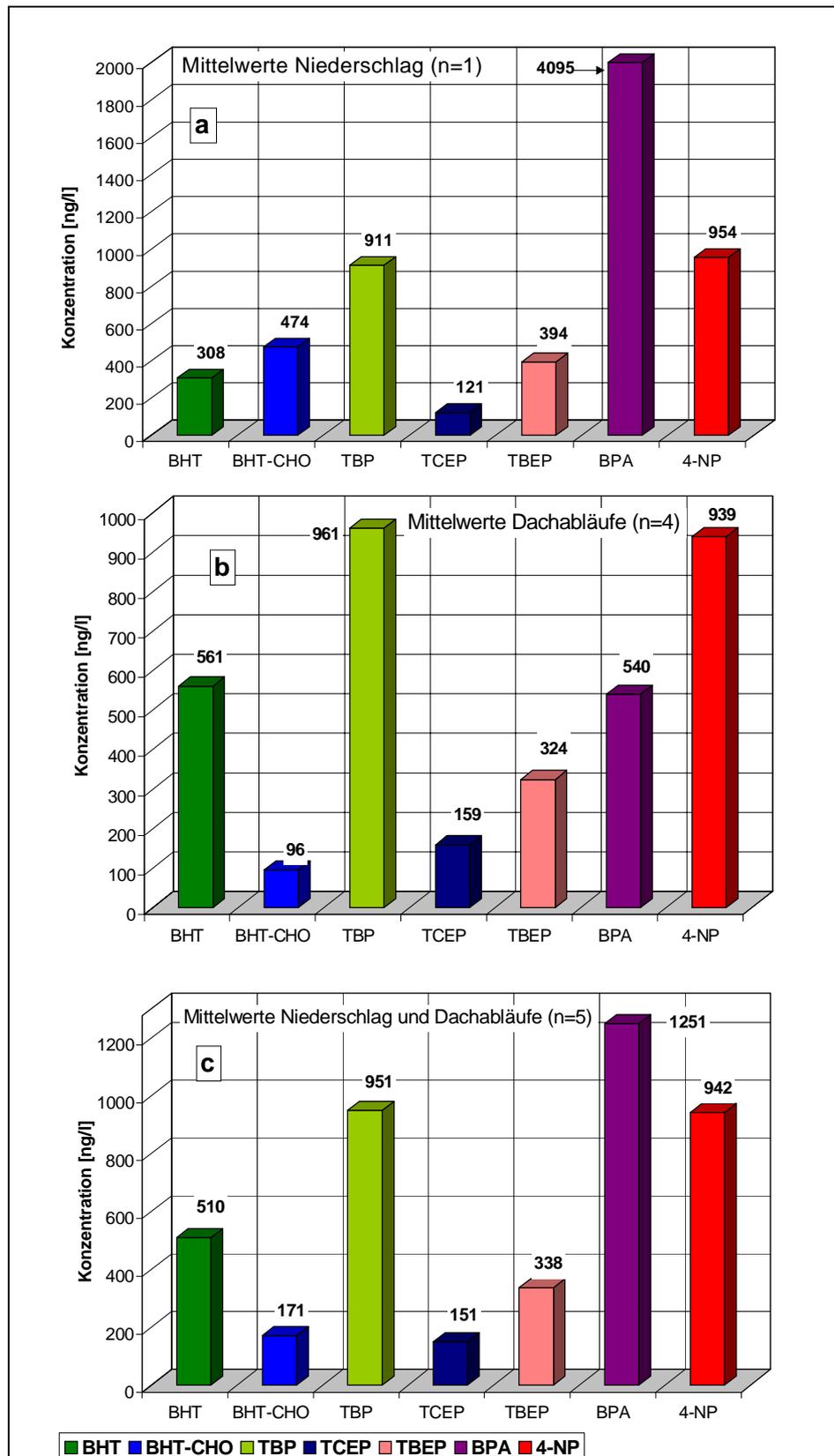


Abb. 53: Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in der Niederschlagsprobe (a), mittlere Konzentrationen in den Dachablaufproben (b) und mittlere Konzentrationen in Niederschlag und Dachablauf (c).

### *Antioxidantien*

Das Antioxidans **BHT** konnte mit durchschnittlich 561 ng/l in den Dachablaufproben nachgewiesen werden (Abb. 53b). Generell schwankte die BHT-Konzentration in den einzelnen Dachablaufproben relativ stark. Im November 2000 lag der BHT-Gehalt in der Dachablaufprobe R\_4 bei 1797 ng/l. Im März 2001 waren hier nur noch 261 ng/l BHT nachzuweisen. Im Juli 2001 lagen die BHT-Konzentration in den Dachablaufproben aus dem Oderbruch bei 99 ng/l (R\_2) und 85 ng/l (R\_3) [Abb. 52].

Die durchschnittliche Konzentration des Abbauproduktes **BHT-CHO** in den Dachablaufproben lag mit 96 ng/l deutlich unterhalb der mittleren Konzentration der Ausgangssubstanz BHT (Abb. 53b). Im November 2000 lag die BHT-CHO-Konzentration in der Dachablaufprobe R\_4 mit 59 ng/l unter der BHT-Konzentration. Auch im März 2001 konnte BHT-CHO nur mit 47 ng/l in der Dachablaufprobe R\_4 bestimmt werden. In den Dachablaufproben aus dem Oderbruch R\_2 und R\_3 lag im Juli 2001 der BHT-CHO-Gehalt bei 155 bzw. 121 ng/l und damit in beiden Dachablaufproben wie in der Niederschlagsprobe deutlich oberhalb der BHT-Konzentration (Abb. 52).

### *Phosphorsäureester*

Die mittlere **TBP**-Konzentration in allen Dachablaufproben betrug 961 ng/l (Abb. 53b). Die TBP-Konzentrationen im Dachablauf schwankten zwischen 669 ng/l (R\_3 im Juli 2001) und 1344 ng/l (R\_4 im März 2001). Die Schwankungsbreite der TBP-Konzentrationen war damit etwas geringer als die von BHT. Im November 2000 betrug der TBP-Gehalt im Dachablauf aus Eltville (R\_4) 922 ng/l. Im Juli 2001 konnten in der Dachablaufprobe R\_2 aus dem Oderbruch 907 ng/l TBP nachgewiesen werden (Abb. 52).

**TCEP** konnte mit durchschnittlich 159 ng/l im Dachablauf bestimmt werden (Abb. 53b). Die Konzentrationen lagen dabei zwischen 79 ng/l (R\_4 im November 2000) und 327 ng/l TCEP (R\_4 im März 2001). In den Proben R\_2 und R\_3 aus dem Oderbruch lagen die TCEP-Konzentrationen im Juli 2001 bei 148 bzw. 80 ng/l (Abb. 52).

Im Mittel wurden 324 ng/l **TBEP** im Dachablauf bestimmt (Abb. 53b). Die TBEP-Konzentrationen schwankten zwischen 120 ng/l (R\_3 im Juli 2001) und 448 ng/l (R\_2 im Juli 2001). In den übrigen Dachablaufproben konnten ähnliche TBEP-Gehalte bestimmt werden. Im November 2000 lag der TBEP-Gehalt in der Probe R\_4 bei 393 ng/l, und im März 2001 bei 335 ng/l (Abb. 52).

## *Xenoöstrogene*

Das Xenoöstrogen **BPA** konnte mit einer durchschnittlichen Konzentration von 540 ng/l im Dachablauf nachgewiesen werden (Abb. 53b). Dabei schwankten die Konzentrationen relativ stark zwischen einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze (R\_2 im Juli 2001) und 1680 ng/l (R\_4 im November 2000). Im März 2001 wurden in der Dachablaufprobe R\_4 nur noch 128 ng/l BPA gemessen. Im Juli 2001 lag der BPA-Gehalt in der Dachablaufprobe R\_3 aus dem Oderbruch bei 350 ng/l (Abb. 52).

Die mittlere **4-NP**-Konzentration im Dachablauf betrug 939 ng/l (Abb. 53b). Die Konzentrationen schwankten zwischen 721 ng/l (R\_4 im März 2001) und 1231 ng/l (R\_2 im Juli 2001). Im November 2000 wurde 4-NP in der Dachablaufprobe R\_4 mit 1027 ng/l bestimmt. Im Juli 2001 lagen die 4-NP-Konzentration in der Dachablaufprobe R\_3 bei 776 ng/l (Abb. 52).

### **6.3.2.3 Niederschlag und Dachablauf**

Um einen Überblick über den Gehalt der organischen Umweltchemikalien im Regenwasser zu geben, sind in Abbildung 53c die mittleren Konzentrationen der ausgewählten organischen Umweltchemikalien sämtlicher Regenwasserproben (Niederschlag und Dachablauf) dargestellt (n=5). Die durchschnittliche BHT-Konzentration lag hier bei 510 ng/l. BHT-CHO wurde im Mittel mit 171 ng/l in beiden Regenprobentypen nachgewiesen. TBP, TCEP und TBEP konnten mit durchschnittlich 951 ng/l, 151 ng/l und 338 in Niederschlag und Dachablauf nachgewiesen werden. Die beiden Xenoöstrogene BPA und 4-NP waren mit durchschnittlich 1251 bzw. 942 ng/l im Regenwasser vertreten.

## **6.3.3 Oberflächenwasser**

### **6.3.3.1 Flüsse und Entwässerungsgräben**

Im März 2000, November 2000 und März 2001 wurden die Flüsse Rhein, Main, Elbe, Oder, Nidda und Schwarzbach sowie zwei Entwässerungsgräben im Oderbruch auf die ausgewählten Vertreter der Stoffklassen Antioxidantien, Phosphorsäureester und Xenoöstrogene untersucht. Die Probennahmepunkte in den Flüssen ist in Abbildung 22 (Seite 71) dargestellt. Die Lage der Entnahmepunkte für Grabenwasser ist Abbildung 19 (Seite 64)

zu entnehmen. Die Konzentrationen der verschiedenen organischen Verbindungen in den Oberflächenwasserproben schwankten z.T. erheblich. Die mittleren Konzentrationen der ausgewählten organischen Verbindungen im Oberflächenwasser sind in Abbildung 54 dargestellt. Die einzelnen Konzentrationen der Substanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in der Wasserphase der untersuchten Flüsse und Laufgräben sind in Anhang C zusammengefasst. In Abbildung 55 sind die Mittelwerte aller Substanzen in den einzelnen Oberflächengewässern aus den drei Beprobungskampagnen März 2000, November 2000 und März 2001 dargestellt. Abbildung 56 zeigt die mittleren jahreszeitlichen Konzentrationsschwankung der organischen Umweltchemikalien in den untersuchten Oberflächengewässern.

### Antioxidantien

Der Anteil der Proben mit **BHT**-Konzentrationen in den Oberflächenwasserproben oberhalb der Bestimmungsgrenze von 3 ng/l lag bei 89 %. Die Konzentrationen schwankten dabei zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze und 1594 ng/l im Laufgraben im November 2000. Die geringsten BHT-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze wurden im März 2000 im Schwarzbach und im November 2000 in der Nidda gemessen (Anhang C). In allen untersuchten Oberflächenwasserproben konnte BHT mit einem Mittelwert von 233 ng/l nachgewiesen werden (Abb. 54).

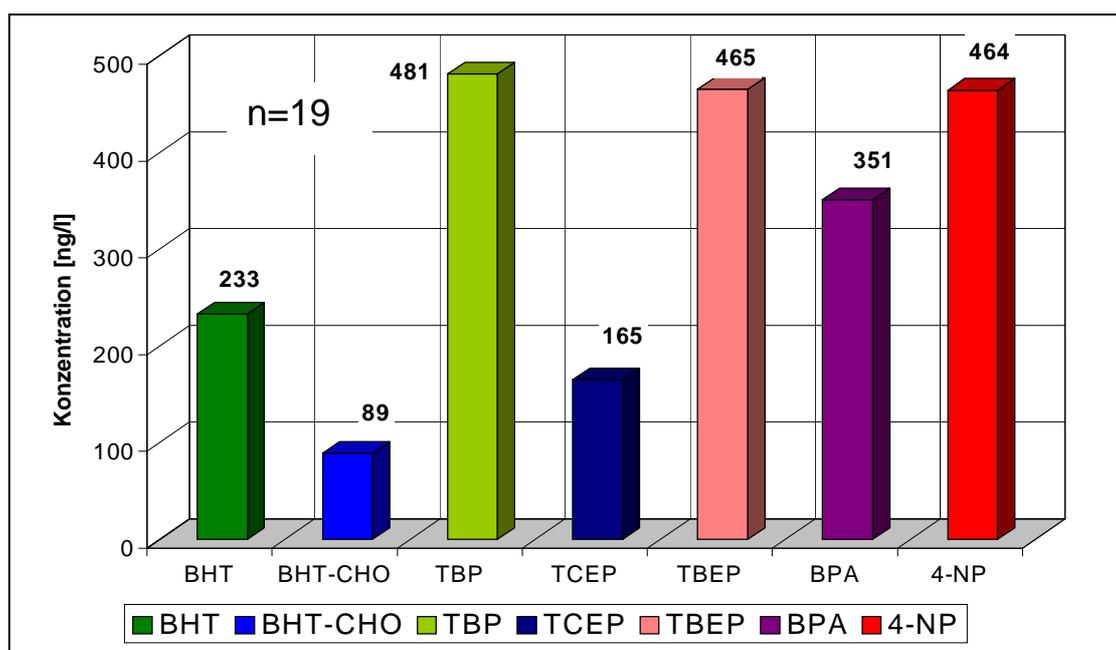


Abb. 54: Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den untersuchten Oberflächengewässern.

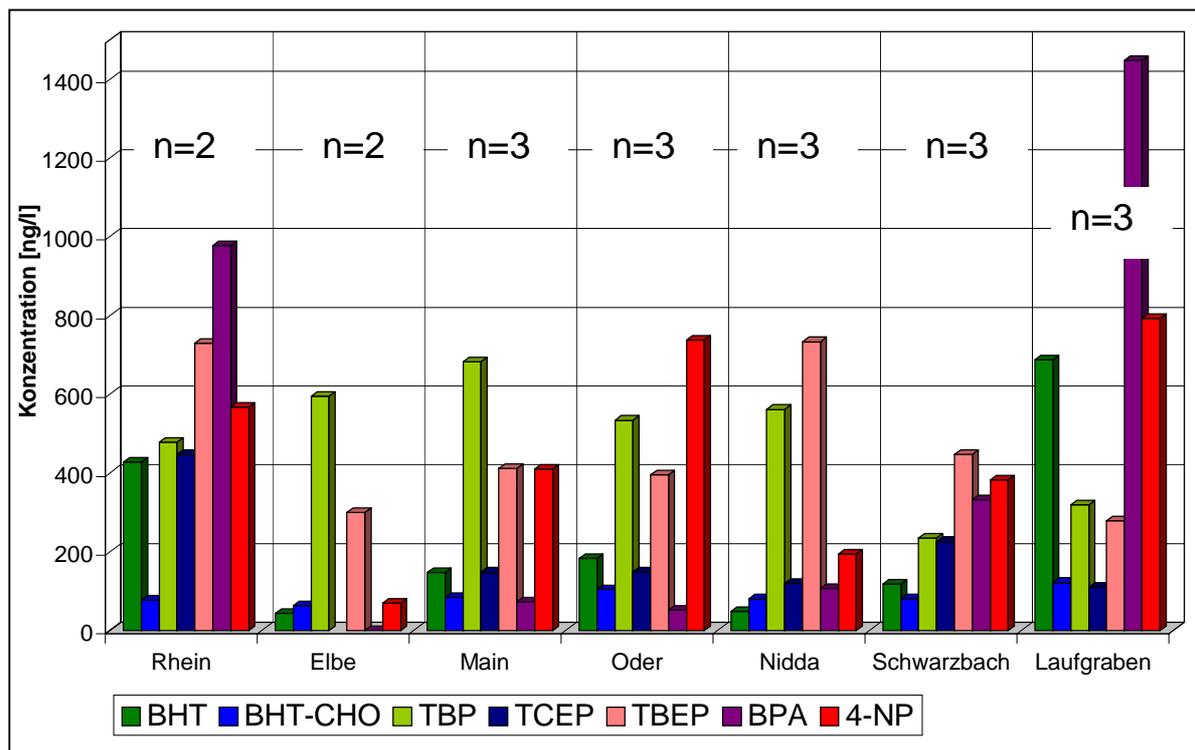


Abb. 55: Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den untersuchten Oberflächengewässern (gemittelt über die drei Beprobungskampagnen März 2000, November 2000 und März 2001).

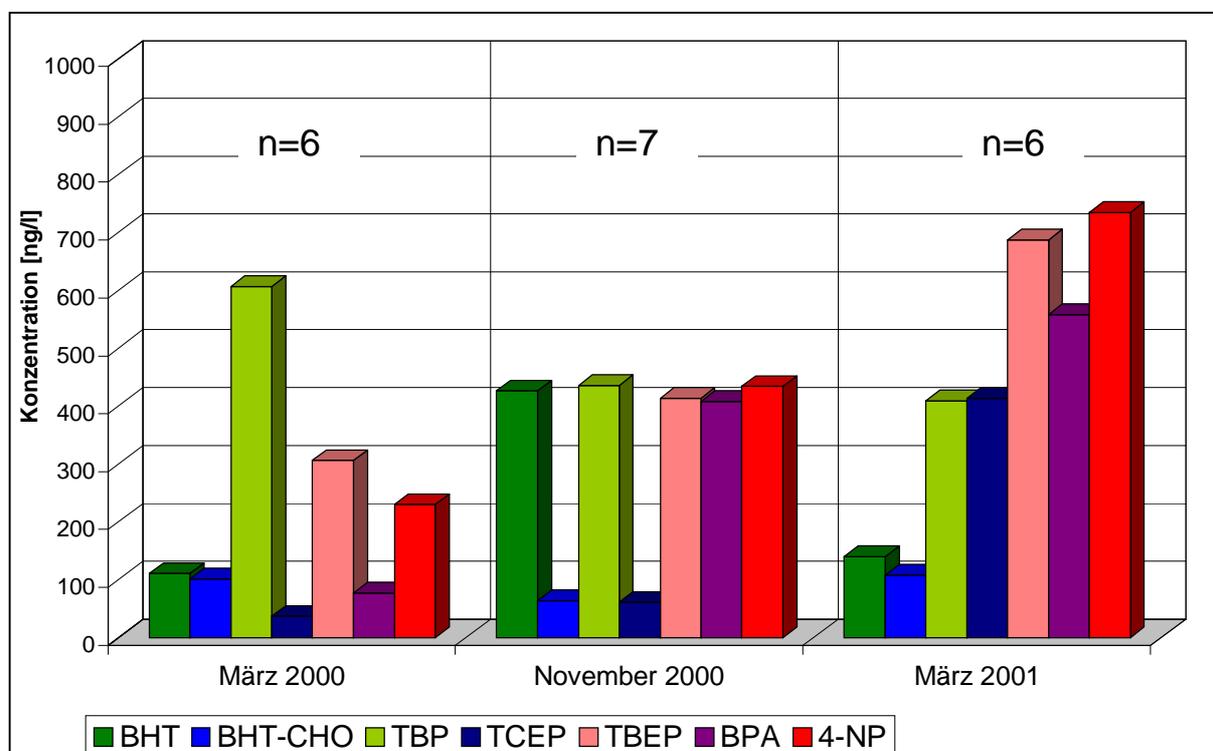


Abb. 56: Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den untersuchten Oberflächengewässern (gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt).

Im Oberflächenwasser des Rheins lag der Mittelwert für BHT über den gesamten Beprobungszeitraum von März 2000 bis März 2001 bei 428 ng/l. In der Elbe wurden gemittelt über den gleichen Zeitraum nur 43 ng/l BHT nachgewiesen. Im Main lag die durchschnittliche BHT-Konzentration von März 2000 bis März 2001 bei 147 ng/l. In der Oder konnten in diesem Zeitraum durchschnittlich 183 ng/l BHT bestimmt werden. In Nidda und Schwarzbach lagen die Mittelwerte für BHT gemittelt über den gesamten Beprobungszeitraum bei 48 ng/l bzw. bei 118 ng/l. Die mittlere BHT-Konzentration in den Oberflächenwasserproben der Laufgräben im Oderbruch lag bei 687 ng/l (Abb. 55).

Im März 2000 betrug die BHT-Konzentration in den untersuchten Oberflächenwasserproben im Mittel 111 ng/l. Im November 2000 stieg sie auf 426 ng/l an. Im März 2001 nahm der Gehalt an BHT in den untersuchten Oberflächengewässern wieder auf durchschnittlich 140 ng/l ab (Abb. 56).

Die Bestimmungsgrenze für **BHT-CHO** lag bei 16 ng/l. In 89 % aller untersuchten Oberflächenwasserproben lag der Wert für BHT-CHO oberhalb dieses Grenzwertes. Das absolute BHT-CHO-Maximum von 236 ng/l (Laufgräben im November 2000) lag deutlich unter dem absoluten Maximum von BHT. Die geringsten BHT-CHO-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze wurden im März 2000 in den Laufgräben im Oderbruch und im November 2000 im Main bestimmt (Anhang C). Die mittlere BHT-CHO-Konzentration in allen Oberflächenwasserproben lag bei 89 ng/l (Abb. 54).

Die durchschnittliche BHT-CHO-Konzentration gemittelt über den Zeitraum März 2000 bis März 2001 lag im Rhein bei 78 ng/l, in der Elbe bei 63 ng/l, im Main bei 84 ng/l, in der Oder bei 104 ng/l, in Nidda und Schwarzbach bei jeweils 81 ng/l und im Oberflächenwasser der Laufgräben bei durchschnittlich 122 ng/l (Abb. 55).

Die mittlere BHT-CHO-Konzentration in allen Oberflächengewässern lag im März 2000 bei 101 ng/l. Im November 2000 nahm die BHT-CHO-Konzentration auf ihr Minimum von 64 ng/l ab, um im März 2001 wieder auf 108 ng/l anzusteigen (Abb. 56).

### *Phosphorsäureester*

In allen untersuchten Oberflächenwasserproben lag die Konzentration von **TBP** oberhalb der Bestimmungsgrenze von 15 ng/l. Der geringste absolut gemessene Wert für TBP betrug 100 ng/l und wurde im November 2000 in der Nidda bestimmt. Das absolute Maximum für TBP wurde im Main im März 2000 nachgewiesen und lag bei 1510 ng/l (Anhang C). Die

durchschnittliche TBP-Konzentration aller untersuchten Oberflächengewässer gemittelt über den Zeitraum März 2000 bis März 2001 betrug 481 ng/l (Abb. 54).

Die mittleren TBP-Werte in den Flüssen schwankten im Beobachtungszeitraum zwischen 235 ng/l im Schwarzbach und 682 ng/l im Main. Im Rhein lag die TBP-Konzentration durchschnittlich bei 478 ng/l, in der Elbe bei 594 ng/l, in der Oder bei 534 ng/l, in der Nidda bei 561 ng/l und im Oberflächenwasser der Laufgräben bei 319 ng/l (Abb. 55). Die Schwankungsbreite des TBP-Gehaltes war relativ gering.

Im März 2000 war die mittlere Konzentration für TBP in allen Oberflächengewässern mit 607 ng/l am höchsten. Im November 2000 nahmen die TBP-Werte auf durchschnittlich 435 ng/l ab, um danach im März 2001 noch weiter auf 409 ng/l zu sinken (Abb. 56).

Der Anteil der Positivbefunde für **TCEP** betrug bei einer Bestimmungsgrenze von 20 ng/l 74 %. TCEP trat im Mittel mit nur 165 ng/l in den ausgewählten Oberflächengewässern auf (Abb. 54). Es handelt sich somit um denjenigen Vertreter der PSE mit der geringsten mittleren Konzentration in den untersuchten Oberflächengewässern. Die absolut höchste Konzentration für TCEP wurde im März 2001 im Rhein bestimmt und lag bei 869 ng/l. Die geringsten TCEP-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze wurden in Elbe und Nidda im November 2000 sowie in den Laufgräben im Oderbruch im März 2000 gemessen (Anhang C).

Im Rhein wurde mit durchschnittlich 447 ng/l die höchste mittlere TCEP-Konzentration in den Oberflächengewässern im Beprobungszeitraum März 2000 bis März 2001 gemessen. In der Elbe konnte TCEP dagegen nie mit Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Der mittlere TCEP-Gehalt im Main lag bei 142 ng/l, in der Oder bei 149 ng/l, in der Nidda bei 119 ng/l, im Schwarzbach bei 226 ng/l und im Oberflächenwasser der Laufgräben bei durchschnittlich 110 ng/l (Abb. 55).

Im März 2000 und im November 2000 lagen die durchschnittlichen Werte für TCEP in den Oberflächengewässern mit 37 bzw. 61 ng/l auf einem ähnlich niedrigen Niveau. Im März 2001 wurde mit 414 ng/l eine erheblich höhere durchschnittliche TCEP-Konzentration in den Oberflächengewässern gemessen (Abb. 56).

Der letzte Vertreter dieser Stoffklasse, das **TBEP**, war in allen untersuchten Oberflächenwasserproben mit einem Mittelwert von 465 ng/l gemittelt über alle drei Beprobungskampagnen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 17 ng/l vertreten (Abb. 54). Die höchste Konzentration für diese Verbindung wurde im März 2001 im Rhein gemessen

und lag bei 1137 ng/l. Das TBEP-Minimum wurde mit 103 ng/l in der Elbe im März 2000 bestimmt (Anhang C).

Mit einer relativ hohen Schwankungsbreite lagen die durchschnittlichen Konzentrationen für TBEP zwischen 278 ng/l in den Laufgräben und 733 ng/l in der Nidda. Der Rhein wies ähnlich hohe mittlere TBEP-Konzentration von 729 ng/l auf. In der Elbe lag die Konzentration für TBEP durchschnittlich bei 299 ng/l, im Main bei 411 ng/l, in der Oder bei 395 ng/l und im Schwarzbach bei 447 ng/l (Abb. 55).

Die geringste mittlere TBEP-Konzentration wurde im März 2000 gemessen (306 ng/l). Im November 2000 stieg sie geringfügig auf 413 ng/l an, um sich im März 2001 noch einmal um fast das Doppelte auf 687 ng/l zu erhöhen (Abb. 56).

### *Xenoöstrogene*

**BPA** wurde in 63 % der untersuchten Oberflächenwasserproben oberhalb der Bestimmungsgrenze von 53 ng/l mit einer mittleren Konzentration von 351 ng/l gemittelt über alle drei Beprobungskampagnen nachgewiesen (Abb. 54). Das absolute Maximum der BPA-Konzentration lag bei 1672 ng/l (Laufgräben im November 2000). BPA-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze wurden im März 2000 in Elbe und Laufgräben sowie im November 2000 in Elbe, Main, Nidda und Schwarzbach bestimmt (Anhang C).

Die Laufgräben im Oderbruch wiesen mit durchschnittlich 1007 ng/l die höchste mittlere BPA-Konzentration von allen untersuchten Oberflächengewässern auf. Die geringsten mittleren Gehalte dieser Verbindung wurden in der Elbe mit Werten unterhalb der Nachweisgrenze bestimmt. Im Oberflächenwasser des Rheins konnten durchschnittlich 978 ng/l BPA nachgewiesen werden. In der Oder lag die mittlere BPA-Konzentration bei 51 ng/l, in der Nidda bei 106 ng/l, im Schwarzbach bei 332 ng/l und im Oberflächenwasser des Mains bei 73 ng/l (Abb. 55).

Im März 2000 lag die mittlere BPA-Konzentration in allen untersuchten Oberflächengewässern bei 77 ng/l. Im November 2000 stieg sie schließlich auf durchschnittlich 408 ng/l an. Im März 2001 wurde mit durchschnittlich 558 ng/l der höchste mittlere Gehalt an BPA in im Oberflächenwasser bestimmt (Abb. 56)

In 95 % aller Proben lagen die Gehalte für **4-NP** oberhalb der Bestimmungsgrenze von 25 ng/l. Die durchschnittliche 4-NP-Konzentration im Oberflächenwasser lag bei 464 ng/l. In der Oder konnte im März 2001 mit 1220 ng/l das absolute Maximum für 4-NP festgestellt werden

Der geringste 4-NP-Gehalt wurde im November 2000 in der Nidda mit einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze bestimmt (Anhang C).

Die mittleren 4-NP-Konzentrationen in untersuchten Oberflächengewässern zeigen innerhalb des Beobachtungszeitraums von März 2000 bis März 2001 eine große Schwankungsbreite und lagen zwischen 70 ng/l in der Elbe und 793 ng/l in den Laufgräben im Oderbruch. Im Rhein konnte durchschnittlich 567 ng/l 4-NP nachgewiesen werden. Im Main lag die mittlere 4-NP-Konzentration bei durchschnittlich 410 ng/l, in der Oder bei 737 ng/l, in der Nidda bei 194 ng/l und im Schwarzbach bei 382 ng/l (Abb. 55)

Im März 2000 lag die 4-NP-Konzentration in allen untersuchten Oberflächenwasserproben bei 230 ng/l. Im November 2000 war sie um fast das Doppelte auf 434 ng/l angestiegen. Im März 2001 stieg der 4-NP-Gehalt in den Flüssen noch einmal auf durchschnittlich 734 ng/l an (Abb. 56).

### 6.3.3.2 Konzentrationsverlauf entlang der Oder

In Tabelle 19 ist der Konzentrationsverlauf der Substanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP im Juli 2001 in der Oder flussabwärts dargestellt. Die Lage der Oberflächenprobennahmepunkte ist Abbildung 19 (Seite 64) zu entnehmen.

	<b>O_1</b> (Frankfurt/Oder)	<b>O_2</b> (Grenzübergang Kostrzyn)	<b>O_3</b> (Transekte Nieschen)
<b>BHT [ng/l]</b>	365	25	124
<b>BHT-CHO [ng/l]</b>	153	63	80
<b>TBP [ng/l]</b>	632	231	495
<b>TCEP [ng/l]</b>	1236	554	656
<b>TBEP [ng/l]</b>	952	359	378
<b>BPA [ng/l]</b>	788	63	460
<b>4-NP [ng/l]</b>	373	54	858

**Tab. 19: Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien entlang der Oder (Juli 2001).**

### *Antioxidantien*

Am Messpunkt O\_1 betrug die **BHT**-Konzentration in der Oder 365 ng/l. Bei O\_2 konnte ein rapider Konzentrationsrückgang auf 25 ng/l beobachtet werden. Am Probennahmepunkt O\_3 in Höhe der Transsekte Nieschen war für BHT wieder ein leichter Konzentrationsanstieg auf 124 ng/l zu verzeichnen.

Am Messpunkt O\_1 wurde im Juli 2001 auch für **BHT-CHO** die höchste Konzentration in der Oder gemessen. Sie betrug an dieser Stelle 153 ng/l. Bei O\_2 nahm die Konzentration auf 63 ng/l ab, um danach bei O\_3 wieder geringfügig auf 80 ng/l anzusteigen.

### *Phosphorsäureester*

Der Konzentrationsverlauf der PSE flussabwärts verhielt sich ähnlich wie der von BHT und BHT-CHO. An der ersten Messstelle O\_1 wurden 632 ng/l für **TBP**, 1236 ng/l für **TCEP** und 952 ng/l für **TBEP** gemessen. Folgte man dem Flusslauf der Oder flussabwärts, nahmen die Konzentrationen aller drei Verbindungen am Probennahmepunkt O\_2 auf folgende Werte ab: 231 ng/l für TBP, 554 ng/l für TCEP und 359 ng/l für TBEP. Bei O\_3 war wieder ein leichter Konzentrationsanstieg zu verzeichnen. TBP wurde an dieser Stelle mit 495 ng/l in der Oder nachgewiesen. Die TCEP- und TBEP-Gehalte stiegen an diesem Probennahmepunkt auf 656 ng/l bzw. 378 ng/l an.

### *Xenoöstrogene*

Die höchste **BPA**-Konzentration im Flusslauf der Oder wurde ebenfalls bei O\_1 nachgewiesen und betrug 788 ng/l. Am Messpunkt O\_2 verringerte sich die BPA-Konzentration auf 63 ng/l. Wie im Falle aller anderen Verbindungen stieg auch der BPA-Gehalt bei O\_3 wieder an. Hier wurden 460 ng/l BPA in der Oder gemessen.

**4-NP** wurde am Probennahmepunkt O\_1 mit einer Konzentration von 373 ng/l nachgewiesen. Bei O\_2 nahm die 4-NP-Konzentration auf 54 ng/l ab. Die höchste Konzentration der Verbindung von 858 ng/l wurde im Fließverlauf der Oder am Probennahmepunkt O\_3 bestimmt.

## 6.3.4 Grundwasser

### 6.3.4.1 Mittlere und maximale Konzentrationen

Innerhalb der drei Hauptbeprobungskampagnen (März 2000, November 2000 und März 2001) wurden insgesamt 76 Grundwasserproben auf die ausgewählten organischen Umweltchemikalien untersucht. Die Konzentrationen von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in sämtlichen Grundwasserproben aus den einzelnen Messstellen der Transsekte Nieschen und Bahnbrücke sind in Tabelle 20, 21 und 22 zusammengestellt.

Transsekte	BHT [ng/l]			BHT-CHO [ng/l]		
	März 00	November 00	März 01	März 00	November 00	März 01
<b>Transsekte Nieschen</b>						
O_3 (Oder)	80	172	253	160	38	61
9550	n.n.	31	618	304	196	93
9551a	112	1270	96	74	56	132
9551	36	n.	59	36	n.	104
9752	n.n.	n.b.	942	78	n.b.	223
9753	406	89	248	n.n.	111	98
9754	148	n.n.	n.n.	199	340	94
9756	n.n.	17	107	65	34	62
9757	436	774	490	151	41	59
2389	n.b.	647	304	n.b.	16	126
<b>Transsekte Bahnbrücke</b>						
O_4 (Oder)	96	251	244	223	67	72
9531T	n.b.	912	263	n.b.	156	n.n.
1a	n.b.	379	322	n.b.	48	79
9534F	n.b.	709	222	n.b.	124	76
2a	n.b.	108	93	n.b.	86	73
9536F	254	907	29	n.	124	77
9/99F	n.n.	n.b.	41	n.	n.b.	n.n.
11/99F	n.	1727	290	49	205	24
9561F	n.	991	436	n.n.	24	71
955F	19	1171	120	141	149	n.n.
<b>Transsekte Bahnbrücke</b>						
O_4 (Oder)	96	251	244	223	67	72
2/99T	n.b.	1370	248	n.b.	161	116
6/99T	n.n.	132	40	n.	n.	20
11/99T	69	1121	91	27	115	91
9560T	777	108	155	175	115	n.n.
955T	n.	1551	8	116	92	n.n.
<b>Transsekte Bahnbrücke ML</b>						
ML10/99V (3 m u. GOK)	n.	2156	137	136	285	541
ML10/99IV (7 m u. GOK)	104	913	652	n.n.	209	81
ML10/99III (11 m u. GOK)	n.n.	506	149	76	132	334
ML10/99II (17 m u. GOK)	n.n.	1134	48	18	204	348
ML10/99I (21 m u. GOK)	n.	246	34	n.	197	345

**Tab. 20: Konzentrationen von BHT und BHT-CHO in sämtlichen Grundwasserproben aus den Transsekten Nieschen und Bahnbrücke** (n.b. = nicht bestimmt, n = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze, n.n. = Wert unterhalb der Nachweisgrenze, u. GOK = unter Geländeoberkante).

Transsekte	TBP [ng/l]			TCEP [ng/l]			TBEP [ng/l]		
	März 00	November 00	März 01	März 00	November 00	März 01	März 00	November 00	März 01
<b>Nieschen</b>									
O_3 (Oder)	451	987	320	59	220	274	471	431	665
9550	178	n.n.	352	n.n.	n.n.	42	261	58	318
9551a	61	n.n.	236	n.n.	n.n.	217	2010	73	175
9551	n.n.	n.	1191	n.n.	n.n.	371	n.n.	n.n.	885
9752	75	n.b.	697	n.	n.b.	715	116	n.b.	467
9753	101	257	239	n.n.	n.	346	33	179	1877
9754	147	1605	209	n.n.	n.n.	n.n.	316	465	1001
9756	69	399	467	n.n.	n.n.	113	69	25	257
9757	107	159	211	n.n.	n.n.	61	64	n.	281
2389	n.b.	n.	368	n.b.	n.n.	45	n.b.	58	1611
<b>Transsekte</b>									
<b>Bahnbrücke</b>									
O_4 (Oder)	69	1044	333	n.n.	67	290	232	384	628
9531T	n.b.	n.n.	1120	n.b.	n.n.	312	n.b.	154	339
1a	n.b.	265	157	n.b.	n.n.	203	n.b.	136	127
9534F	n.b.	479	266	n.b.	n.n.	n.n.	n.b.	504	223
2a	n.b.	229	263	n.b.	n.n.	369	n.b.	143	605
9536F	72	430	17	195	111	306	84	169	145
9/99F	113	n.b.	121	n.	n.b.	141	38	n.b.	114
11/99F	208	1116	134	n.n.	210	30	33	408	84
9561F	110	n.n.	87	n.n.	n.n.	152	24	n.n.	126
955F	221	916	56	n.n.	n.n.	n.n.	112	780	59
<b>Transsekte</b>									
<b>Bahnbrücke</b>									
O_4 (Oder)	69	1044	333	n.	67	290	232	384	628
2/99T	n.b.	457	251	n.b.	55	276	n.b.	210	284
6/99T	36	680	217	n.	113	283	n.	373	683
11/99T	101	840	149	n.n.	190	206	44	384	133
9560T	71	n.n.	44	n.n.	n.n.	121	395	486	51
955T	72	445	n.	n.n.	n.n.	38	141	434	59
<b>Transsekte</b>									
<b>Bahnbrücke ML</b>									
ML10/99V (3 m u. GOK)	64	1402	194	n.n.	26	32	75	651	109
ML10/99IV (7 m u. GOK)	67	531	156	n.n.	23	27	43	486	122
ML10/99III (11 m u. GOK)	97	690	123	n.n.	72	31	44	268	85
ML10/99II (17 m u. GOK)	389	627	130	n.n.	754	273	47	881	91
ML10/99I (21 m u. GOK)	67	70	131	n.n.	152	183	26	869	85

**Tab. 21: Konzentrationen von TBP, TCEP und TBEP in sämtlichen Grundwasserproben aus den Transsekten Nieschen und Bahnbrücke (n.b. = nicht bestimmt, n = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze, n.n. = Wert unterhalb der Nachweisgrenze, u. GOK = unter Geländeoberkante).**

Transsekte	BPA [ng/l]			4-NP [ng/l]		
	März 00	November 00	März 01	März 00	November 00	März 01
<b>Nieschen</b>						
O_3 (Oder)	n.	n.n.	83	1133	930	1309
9550	n.	n.n.	862	140	n.n.	1210
9551a	446	n.n.	62	444	777	369
9551	109	n.n.	58	328	n.n.	395
9752	n.n.	n.b.	1369	n.n.	n.b.	1772
9753	n.n.	n.n.	60	236	140	1228
9754	n.n.	182	n.	226	119	1035
9756	n.n.	n.n.	n.	79	604	1052
9757	n.n.	2261	1856	142	921	1019
2389	n.b.	1845	1934	n.b.	693	965
<b>Transsekte</b>						
<b>Bahnbrücke</b>						
O_4 (Oder)	n.	70	84	122	726	1131
9531T	n.b.	3463	2731	n.b.	772	1173
1a	n.b.	201	58	n.b.	967	651
9534F	n.b.	n.	124	n.b.	1488	1193
2a	n.b.	258	95	n.b.	785	890
9536F	n.n.	1575	169	278	1972	757
9/99F	n.	n.b.	n.	292	n.b.	528
11/99F	90	99	2382	855	1756	709
9561F	n.n.	n.n.	2522	164	n.	608
955F	n.n.	1616	1607	201	2542	318
<b>Transsekte</b>						
<b>Bahnbrücke</b>						
O_4 (Oder)	n.	70	84	122	726	1131
2/99T	n.b.	1175	n.	n.b.	1355	940
6/99T	122	2240	n.	227	1112	304
11/99T	n.n.	1257	n.	351	1255	231
9560T	n.n.	n.n.	1668	156	231	447
955T	195	4557	n.	51	2207	174
<b>Transsekte</b>						
<b>Bahnbrücke ML</b>						
ML10/99V (3 m u. GOK)	603	1904	1640	1388	2137	547
ML10/99IV (7 m u. GOK)	n.	1558	500	867	1394	930
ML10/99III (11 m u. GOK)	n.	967	546	450	1465	404
ML10/99II (17 m u. GOK)	n.	1908	227	232	1929	937
ML10/99I (21 m u. GOK)	n.n.	660	614	397	1321	361

**Tab. 22: Konzentrationen von BPA und 4-NP in sämtlichen Grundwasserproben aus den Transsekten Nieschen und Bahnbrücke** (n.b. = nicht bestimmt, n = Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze, n.n. = Wert unterhalb der Nachweisgrenze, u. GOK = unter Geländeoberkante).

Die mittleren Konzentrationen der Verbindungen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in allen Grundwasserproben zeigt Abbildung 57 (die jeweiligen Mittelwerte wurden aus allen Werten gebildet, beinhalten also auch Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze). In Abbildung 58 sind die Maximalkonzentrationen aller ausgewählten Verbindungen im Grundwasser dargestellt.

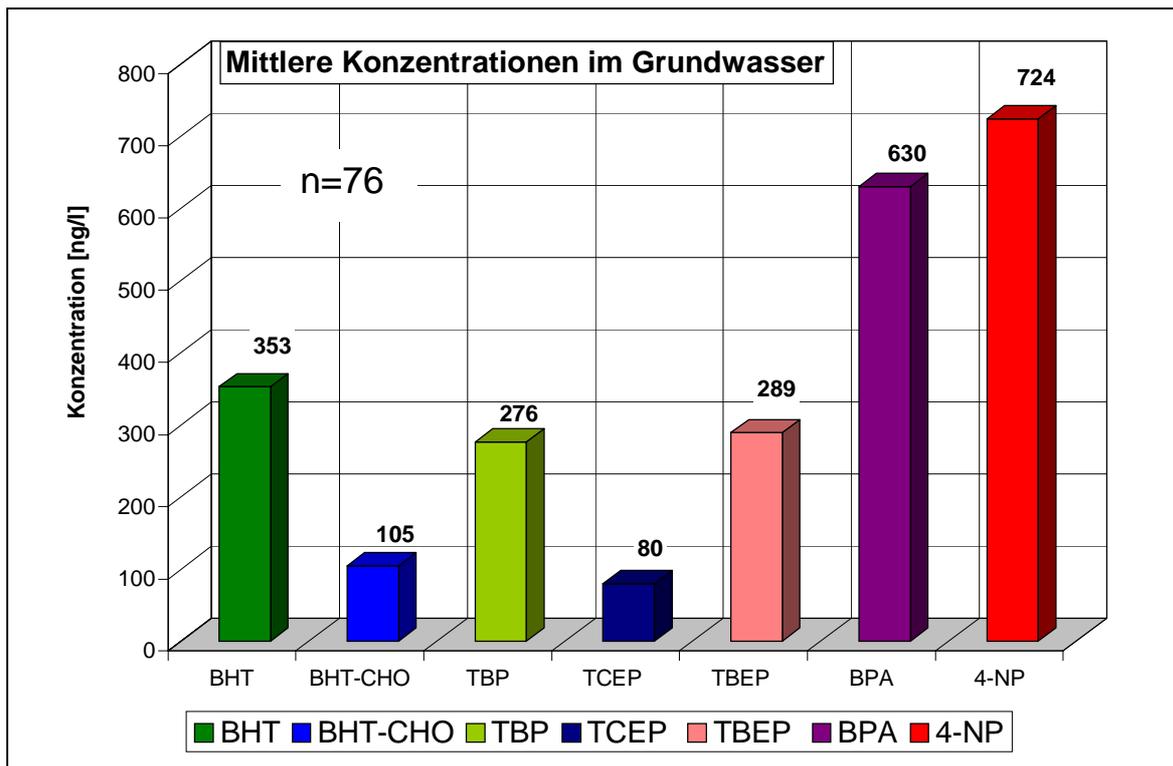


Abb. 57: Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien im Grundwasser.

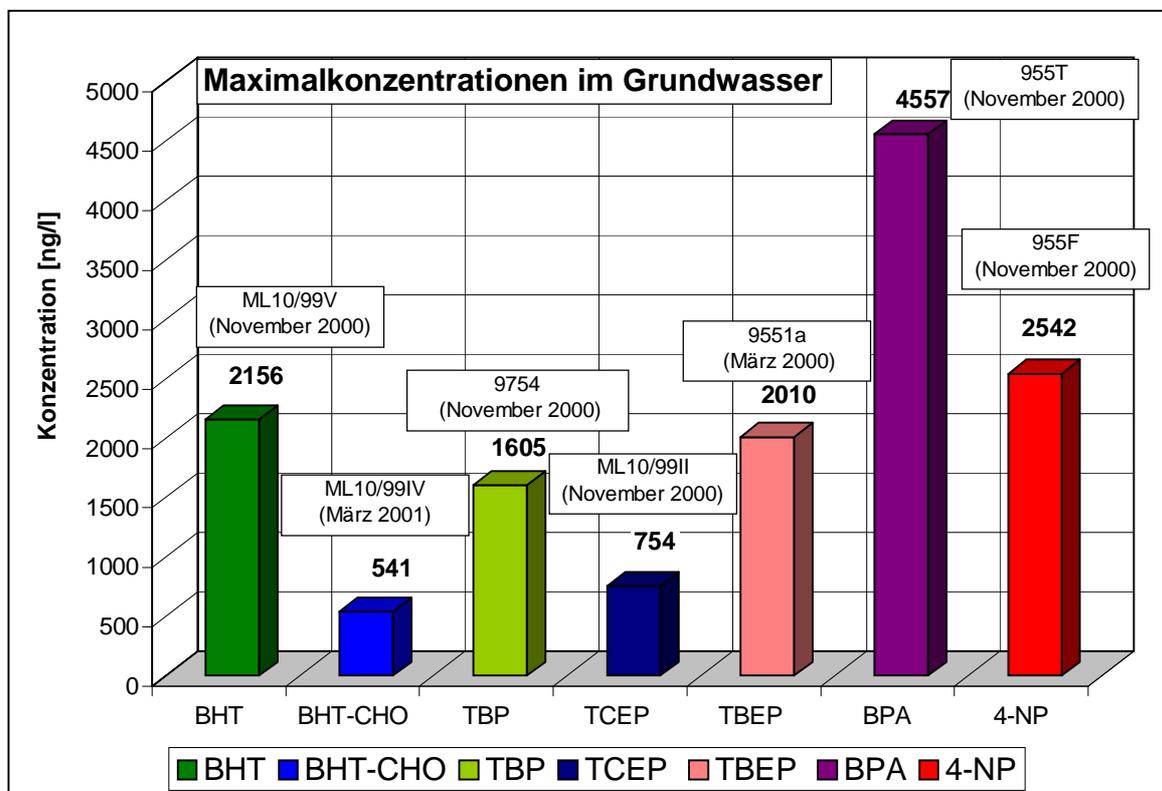


Abb. 58: Absolute Maximalkonzentrationen der organischen Umweltchemikalien im Grundwasser (in den Kästchen ist die entsprechende Messstelle sowie der Zeitpunkt, an dem die Maximalkonzentration bestimmt wurde, dargestellt).

### *Antioxidantien*

Die Konzentration von **BHT** im Grundwasser reichte von Werten unterhalb der Nachweisgrenze (1 ng/l) bis zu einem Maximalwert von 2156 ng/l, der in der Multilevelmessstelle ML10/99V in 3 m Tiefe im November 2000 bestimmt wurde (Abb. 58). Der Anteil der Proben mit BHT-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze lag bei 80 %. Die mittlere BHT-Konzentration in allen Grundwasserproben gemittelt über den gesamten Beobachtungszeitraum (März 2000, November 2000 und März 2001) lag bei 353 ng/l (Abb. 57).

Die **BHT-CHO**-Konzentration lag bei 80 % aller untersuchten Grundwasserproben oberhalb der Bestimmungsgrenze von 16 ng/l. Der BHT-CHO-Gehalt reichte von Werten unterhalb der Nachweisgrenze (5 ng/l) bis zu 541 ng/l, die in der Grundwasserprobe aus ML 10/99V in 3 m Tiefe im März 2001 nachgewiesen wurden (Abb. 58). Über alle drei Beprobungskampagnen gemittelt enthielten die Grundwasserproben durchschnittlich 105 ng/l BHT-CHO (Abb. 57).

Da das Dimere **2-BHT** nicht als Standardreinsubstanz erhältlich war, konnte die Verbindung in den Grundwasserproben zwar identifiziert aber nicht quantifiziert werden. Von allen untersuchten Wasserproben konnte 2-BHT nur im Grundwasser nachgewiesen werden.

### *Phosphorsäureester*

In 88 % aller untersuchten Grundwasserproben war die Substanz **TBP** oberhalb der Bestimmungsgrenze von 15 ng/l nachzuweisen. Die Konzentrationen bewegten sich zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze (7 ng/l) bis zu einem Maximalwert von 1605 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9754 im November 2000 (Abb. 58). Die mittlere TBP-Konzentration gemittelt über alle drei Beprobungskampagnen (März 2000, November 2000 und März 2001) lag bei 276 ng/l (Abb. 57).

Nur in 50 % der Grundwasserproben war **TCEP** oberhalb der Bestimmungsgrenze von 20 ng/l nachzuweisen. Die TCEP-Konzentrationen schwankten zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze (5 ng/l) und 754 ng/l in der Grundwasserprobe aus ML 10/99II im November 2000 (Abb. 58). Im Mittel wurden nur 80 ng/l TCEP im Grundwasser nachgewiesen (Abb. 57).

Der Anteil der Positivbefunde innerhalb der drei Beprobungskampagnen für den letzten Vertreter der PSE, das **TBEP**, betrug 93 %. Die gemessenen Konzentrationen lagen dabei im

Mittel bei 289 ng/l (Abb. 57). Die höchste Konzentration für TBEP wurde im Grundwasser der Messstelle 9551a im März 2000 gemessen und lag bei 2010 ng/l (Abb. 58).

### *Xenoöstrogene*

**BPA** konnte in 58 % aller untersuchten Grundwasserproben mit einer maximalen Konzentration von 4557 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 955T im November 2000 nachgewiesen werden (Abb. 58). Im Mittel betrug die BPA-Konzentration in den Grundwasserproben gemittelt über alle drei Beprobungskampagnen 630 ng/l (Abb. 57).

Positivbefunde für **4-NP** wurden bei 95 % der Grundwasserproben erhalten. Im Mittel lag der 4-NP-Gehalt in sämtlichen Grundwasserproben bei 724 ng/l, womit 4-NP unter allen hier untersuchten Verbindungen die größte Durchschnittskonzentration im Grundwasser aufwies (Abb. 57). Im November 2000 wurde 4-NP mit einer maximalen Konzentration von 2542 ng/l im Grundwasser der Messstelle 955F nachgewiesen (Abb. 58).

## **6.3.4.2 Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen**

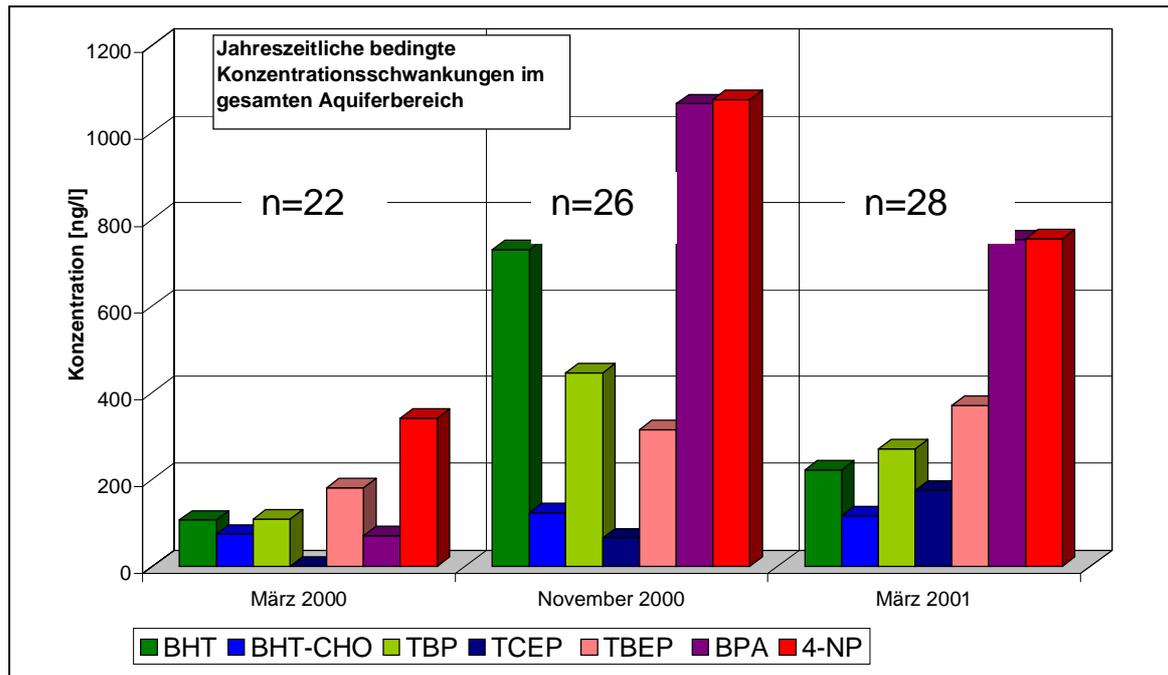
### **6.3.4.2.1 Gesamter Aquiferbereich**

Abbildung 59 zeigt die mittleren Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils eine Beprobungskampagne, um die jahreszeitlichen Konzentrationsschwankungen der einzelnen Substanzen aufzuzeigen.

### *Antioxidantien*

Allgemein war von März 2000 bis November 2000 ein rapider Anstieg der mittleren **BHT**-Konzentration von 107 ng/l auf 730 ng/l in den Grundwasserproben zu beobachten. Im März 2001 nahm die durchschnittliche BHT-Konzentration in allen Grundwasserproben wieder auf 223 ng/l ab (Abb. 59).

Von März 2000 bis November 2000 stieg die durchschnittliche **BHT-CHO**-Konzentration in allen Grundwasserproben von 75 ng/l auf 124 ng/l an. Im März 2001 betrug die mittlere BHT-CHO-Konzentration in allen Grundwasserproben 117 ng/l (Abb. 59).



**Abb. 59: Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im gesamten Aquiferbereich** (Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt).

### *Phosphorsäureester*

Im März 2000 konnte **TBP** mit einer durchschnittlichen Konzentration von 110 ng/l in den Grundwasserproben nachgewiesen werden. Im November 2000 wurde mit durchschnittlich 446 ng/l die höchste TBP-Konzentration im Grundwasser gemessen. Im März 2001 nahm die mittlere TBP-Konzentration sämtlicher Grundwasserproben erneut auf 271 ng/l ab (Abb. 59).

Im März 2000 konnte **TCEP** nur in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9536F der Transsekte Bahnbrücke oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden (195 ng/l) [Tab. 21]. Im November 2000 lag die durchschnittliche TCEP-Konzentration im Grundwasser bei 66 ng/l. Im März 2001 wurde TCEP in allen Grundwasserproben mit durchschnittlich 175 ng/l nachgewiesen (Abb. 59).

Im März 2000 war die Durchschnittskonzentration für **TBEP** mit 181 ng/l am geringsten. Im November 2000 stieg sie auf 315 ng/l an. Wie im Falle von TCEP wurde auch für TBEP die maximale Durchschnittskonzentrationen aller Grundwasserproben im März 2001 gemessen. Sie lag bei 371 ng/l TBEP (Abb. 59).

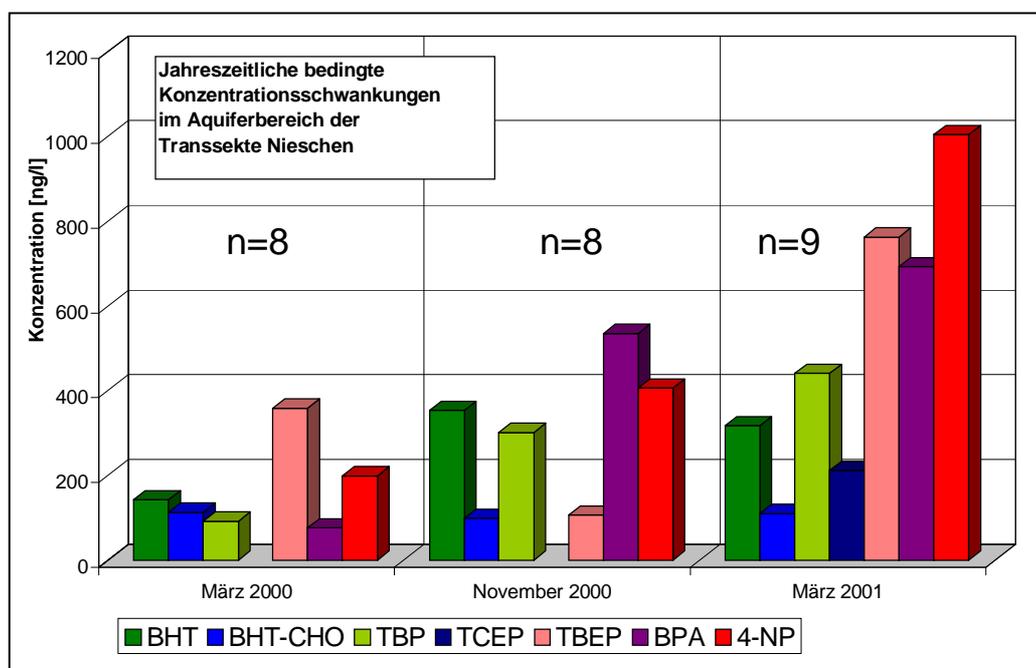
### Xenoöstrogene

Im März 2000 lag die durchschnittliche **BPA**-Konzentration in den Grundwasserproben aus sämtlichen Messstellen nur bei 71 ng/l. Im November 2000 stieg sie auf 1066 ng/l an. Im März 2001 fiel die mittlere BPA-Konzentration sämtlicher Grundwasserproben wieder auf 753 ng/l (Abb. 59).

Im März 2000 lagen die Werte für **4-NP** im Grundwasser bei durchschnittlich 341 ng/l. Im November 2000 stieg die 4-NP-Konzentration auf einen Durchschnittswert von 1075 ng/l an. Im März 2001 verringerte sich die mittlere 4-NP-Konzentration im Grundwasser auf 755 ng/l (Abb. 59).

#### 6.3.4.2.2 Aquiferbereich innerhalb der Transsekte Nieschen

Abbildung 60 zeigt die mittleren jahreszeitlich bedingten Konzentrationsschwankungen von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in sämtlichen Grundwasserproben aus den Messstellen 9550, 9551a, 9551, 9752, 9753, 9754, 9756, 9757 und 2389 im Bereich der Transsekte Nieschen. Die Lage der einzelnen Messstellen ist Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen.



**Abb. 60: Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Nieschen** (Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt).

### *Antioxidantien*

Von März 2000 bis November 2000 stieg die mittlere **BHT**-Konzentration in den Grundwasserproben der Transsekte Nieschen von 142 ng/l auf 354 ng/l an. Im März 2001 betrug der durchschnittliche Wert für BHT in den Grundwasserproben aus diesem Bereich 318 ng/l (Abb. 60).

Der mittlere Wert für **BHT-CHO** in den Grundwasserproben aus der Transsekte Nieschen betrug im März 2000 113 ng/l und im November 2000 99 ng/l. Im März 2001 konnte mit durchschnittlich 91 ng/l in den Grundwasserproben aus diesem Aquiferbereich keine deutliche Konzentrationsänderung festgestellt werden (Abb. 60).

### *Phosphorsäureester*

In den Messstellen der Transsekte Nieschen stieg die mittlere **TBP**-Konzentration von 92 ng/l im März 2000 auf 302 ng/l im November 2000 an. Im März 2001 war ein weiterer Konzentrationsanstieg auf durchschnittlich 441 ng/l TBP zu beobachten (Abb. 60).

Weder im März 2000 noch im November 2000 konnte **TCEP** in einer Grundwasserprobe aus der Transsekte Nieschen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Im März 2001 konnten dagegen durchschnittlich 212 ng/l TCEP in den Grundwasserproben aus diesem Aquiferbereich gemessen werden (Abb. 60).

Von März 2000 bis November 2000 nahm die **TBEP**-Konzentration in den Grundwasserproben aus den Messstellen der Transsekte Nieschen von durchschnittlich 359 ng/l auf 107 ng/l ab. Im März 2001 stieg die durchschnittliche TBEP-Konzentration wieder auf 763 ng/l an (Abb. 60).

### *Xenoöstrogene*

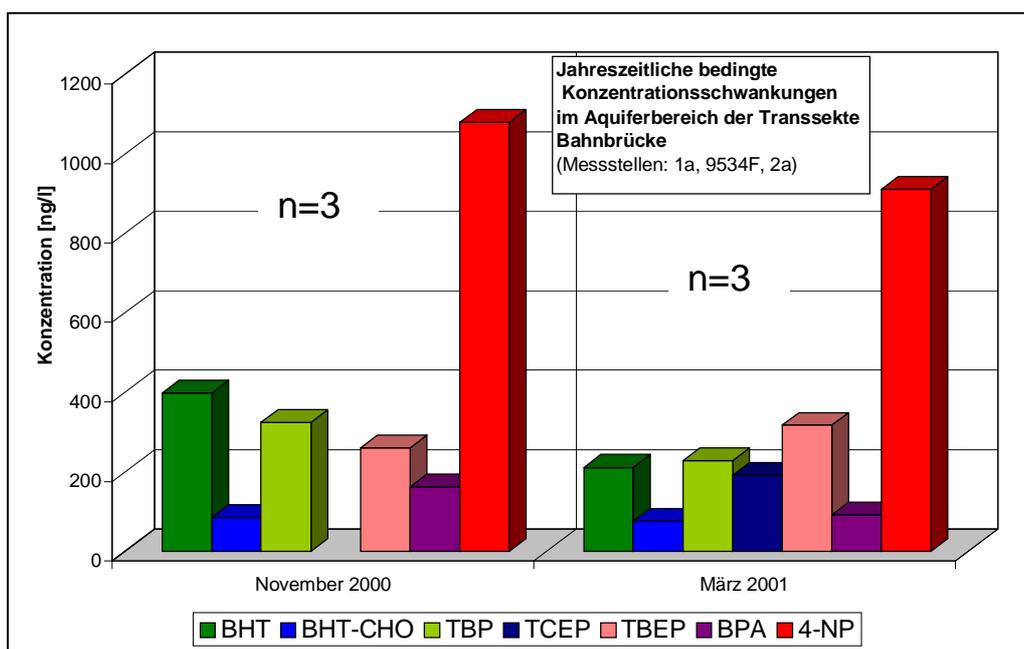
In den Grundwasserproben aus der Transsekte Nieschen stieg der **BPA**-Gehalt von durchschnittlich 76 ng/l im März 2000 auf durchschnittlich 536 ng/l im November 2000 an (Abb. 60). Der Wert für BPA lag im November 2000 nur in den Grundwasserproben aus den Messstellen 9754, 9757 und 2389 oberhalb der Nachweisgrenze (Tab. 22). Im März 2001 konnten durchschnittlich 693 ng/l BPA in den Grundwasserproben aus dem Aquiferbereich der Transsekte Nieschen gemessen werden (Abb. 60).

Der durchschnittliche **4-NP**-Gehalt im Grundwasser im Bereich der Transsekte Nieschen lag im März 2000 bei 199 ng/l, stieg im November 2000 auf 407 ng/l an und erreichte im März 2001 seinen Maximum von 1005 ng/l (Abb. 60).

### 6.3.4.2.3 Aquiferbereich innerhalb Transsekte Bahnbrücke

#### *Messstellen 1a, 9534F und 2a*

In Abbildung 61 sind die mittleren jahreszeitlich bedingten Konzentrationsschwankungen von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in den Grundwasserproben aus den nur durch Niederschlagsinfiltration beeinflussten Messstellen 1a, 9534F und 2a im Bereich der Transsekte Bahnbrücke dargestellt. Die Lage der einzelnen Messstellen ist Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen. Im März 2000 konnten diese Messstellen nicht beprobt werden, da sie aufgrund des Oder-Hochwassers zu diesem Zeitpunkt nicht zugänglich waren.



**Abb. 61: Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke (Messstellen: 1a, 9534F, 2a) [Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].**

### *Antioxidantien*

In den Grundwasserproben aus den Messstellen 1a, 9534F und 2a war von November 2000 bis März 2001 ein durchschnittlicher Konzentrationsrückgang für **BHT** von 399 ng/l auf 212 ng/l zu beobachten (Abb. 61).

Die mittlere **BHT-CHO**-Konzentration in den Grundwasserproben aus diesem Aquiferbereich blieb dagegen mit 86 ng/l im November 2000 und 76 ng/l im März 2001 relativ konstant (Abb. 61).

### *Phosphorsäureester*

Betrachtet man die Grundwasserproben aus den Messstellen 1a, 9534F und 2a, nahm die mittlere **TBP**-Konzentration im Grundwasser aus diesem Bereich geringfügig von 324 ng/l im November 2000 auf 228 ng/l im März 2001 ab (Abb. 61).

**TCEP** konnte im November 2000 in den Grundwasserproben aus den Messstellen 1a, 9534F und 2a nie oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt werden. Im März 2001 betrug die durchschnittliche TCEP-Konzentration in diesem Aquiferbereich 191 ng/l (Abb. 61).

Die Substanz **TBEP** wurde in den Grundwasserproben aus den Messstellen 1a, 9534F und 2a im November 2000 mit durchschnittlich 261 ng/l nachgewiesen. Im März 2001 nahm der mittlere TBEP-Gehalt im Grundwasser aus diesem Aquiferbereich geringfügig auf 318 ng/l zu (Abb. 61).

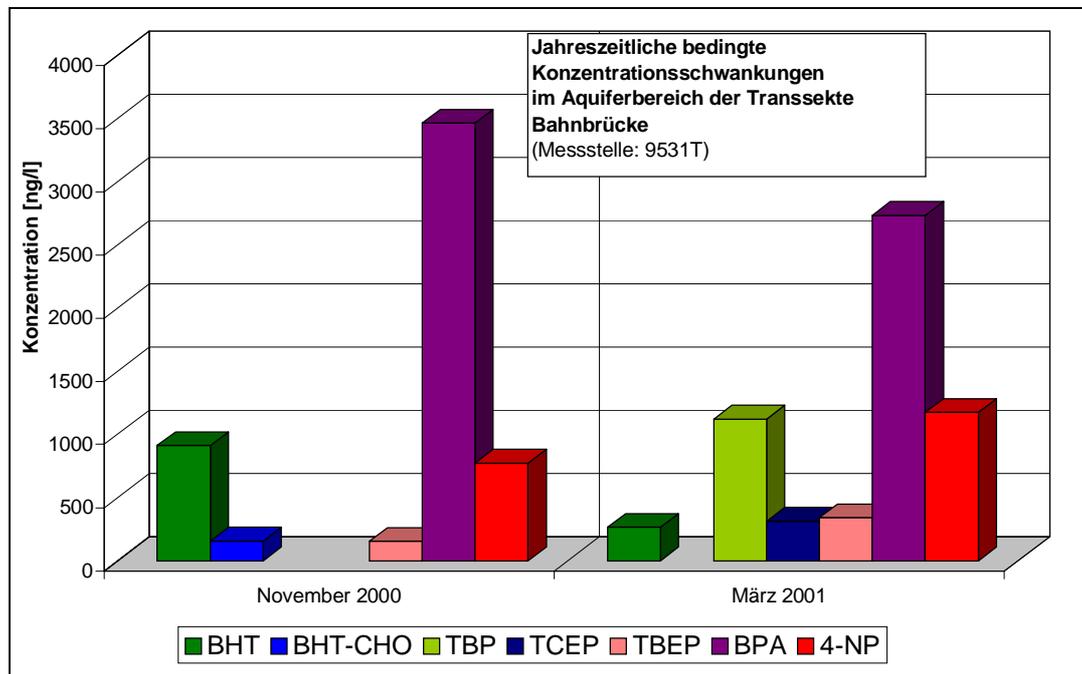
### *Xenoöstrogene*

In den Grundwasserproben aus den Messstellen 1a, 9534F und 2a nahm die durchschnittliche **BPA**-Konzentration von November 2000 bis März 2001 von 163 ng/l auf 92 ng/l ab (Abb. 61). Im gleichen Zeitraum verringerte sich die mittlere **4-NP**-Konzentration in diesem Aquiferbereich ebenfalls von 1080 ng/l auf 911 ng/l (Abb. 61).

### *Messstelle 9531T*

In Abbildung 62 sind die mittleren jahreszeitlich bedingten Konzentrationsschwankungen von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in den Grundwasserproben aus der überwiegend durch Uferfiltrat beeinflussten Messstellen 9531T im odernahen Bereich der

Transsekte Bahnbrücke dargestellt. Die Lage dieser Messstelle ist Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen. Die Messstelle 9531T konnte im März 2000 aufgrund des Oder-Hochwassers zu diesem Zeitpunkt ebenfalls nicht beprobt werden.



**Abb. 62: Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke (Messstelle: 9531T) [Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].**

### *Antioxidantien*

Im Grundwasser der Messstelle 9531T ging die **BHT**-Konzentration von 912 ng/l im November 2000 auf 263 ng/l im März 2001 zurück (Abb. 62).

Betrag der Wert für **BHT-CHO** im Grundwasser aus der Uferfiltratzone der Messstelle 9531T im November 2000 noch 156 ng/l, konnte der Metabolit im März 2001 an dieser Stelle nicht mehr oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden (Abb. 62).

### *Phosphorsäureester*

Innerhalb der Transsekte Bahnbrücke war **TBP** in der Grundwasserprobe aus 9531T im November 2000 nicht nachzuweisen.

Dagegen lag die TBP-Konzentration im März 2001 in der Grundwasserprobe aus dieser Messstelle bei 1120 ng/l (Abb. 62).

Innerhalb der Transsekte Bahnbrücke wurde **TCEP** im oderbeeinflussten Grundwasser aus 9531T ebenfalls nur im März 2001 mit 312 ng/l nachgewiesen (Abb. 62).

**TBEP** konnte im November 2000 mit 154 ng/l und im März 2001 mit 339 ng/l in der Grundwasserprobe aus 9531T nachgewiesen werden (Abb. 62).

### *Xenoöstrogene*

Im Bereich der Transsekte Bahnbrücke betrug der Gehalt für **BPA** in der Messstelle 9531T im November 2000 3463 ng/l und fiel im März 2001 auf 2731 ng/l (Abb. 62).

Innerhalb dieses Aquiferbereichs war für **4-NP** von November 2000 bis März 2001 ein Konzentrationsanstieg von 772 ng/l auf 1173 ng/l zu beobachten.

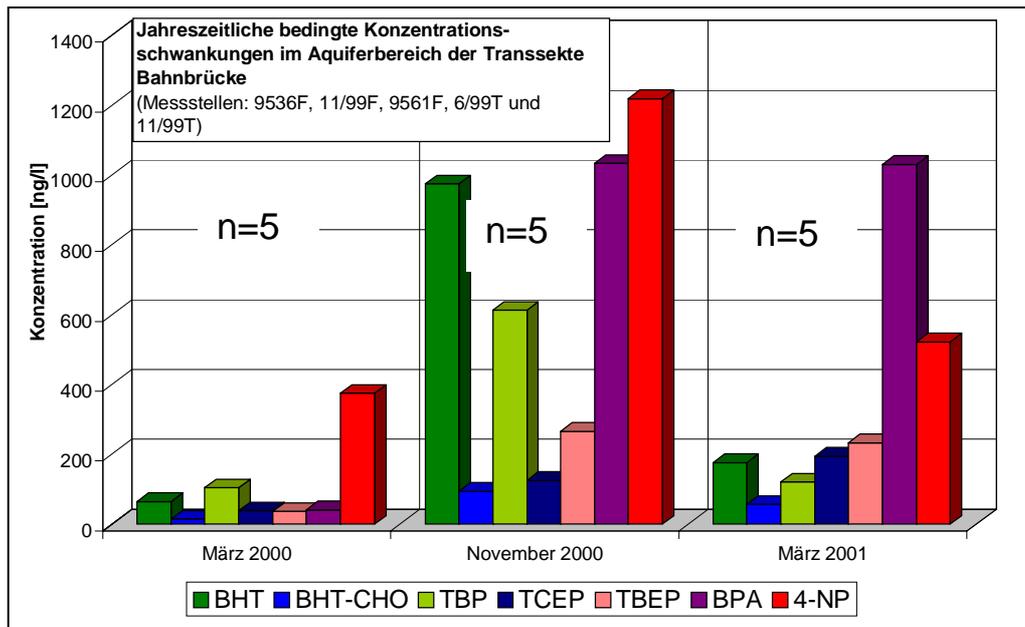
### **Messstellen 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T**

Abbildung 63 zeigt die mittleren jahreszeitlich bedingten Konzentrationsschwankungen von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in den Grundwasserproben aus den Messstellen 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T im Bereich der Transsekte Bahnbrücke. Die Lage der einzelnen Messstellen ist Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen.

### *Antioxidantien*

In den Grundwasserproben aus den Messstellen 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T der Transsekte Bahnbrücke war für **BHT** von März 2000 bis November 2000 ein Konzentrationsanstieg von durchschnittlich 65 ng/l auf 976 ng/l zu beobachten. Im März 2001 betrug die BHT-Konzentration im Grundwasser aus diesem Aquiferbereich nur noch 177 ng/l (Abb. 63).

Im Grundwasser aus den Messstellen der Transsekte Bahnbrücke 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T nahm die durchschnittliche **BHT-CHO**-Konzentration von 15 ng/l im März 2000 auf 94 ng/l im November 2000 zu, wobei BHT-CHO im Grundwasser der Messstelle 6/99T zu beiden Probennahmezeitpunkten nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte (Tab. 20). Im März 2001 nahm die durchschnittliche BHT-CHO-Konzentration im Grundwasser aus diesen Messstellen wieder auf 57 ng/l ab (Abb. 63).



**Abb. 63: Jahreszeitlich bedingte Konzentrationschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsecte Bahnbrücke** (Messstellen: 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T, 11/99T) [Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].

### *Phosphorsäureester*

Im Grundwasser aus den Messstellen der Transsecte Bahnbrücke 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T war für **TBP** von März 2000 bis November 2000 ebenfalls ein Konzentrationsanstieg von durchschnittlich 105 ng/l auf 613 ng/l zu beobachten. Im März 2001 verringerte sich die mittlere TBP-Konzentration auf 121 ng/l im Grundwasser aus diesem Aquiferbereich (Abb. 63).

Betrachtet man die Messstellen der Transsecte Bahnbrücke 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T, so lag der mittlere **TCEP**-Gehalt im März 2000 nur in der Grundwasserprobe aus 9536F mit 195 ng/l oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 21). Die mittlere TCEP-Konzentration in den Grundwasserproben aus diesem Aquiferbereich lag zu diesem Zeitpunkt bei 39 ng/l. Im November 2000 stieg die TCEP-Konzentration in sämtlichen Grundwasserproben aus diesem Bereich auf durchschnittlich 125 ng/l an. Im März 2001 konnten hier durchschnittlich 195 ng/l TCEP nachgewiesen werden (Abb. 63).

Im Grundwasser aus den Messstellen der Transsecte Bahnbrücke 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T stieg die durchschnittliche **TBEP**-Konzentration von März 2000 bis November 2000 von 37 ng/l auf 267 ng/l an. Im März 2001 blieb der mittlere Wert für TBEP im Grundwasser aus diesem Aquiferbereich mit 234 ng/l relativ konstant (Abb. 63).

### *Xenoöstrogene*

Im Grundwasser aus den Messstellen der Transsekte Bahnbrücke 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T lag die **BPA**-Konzentration im März 2000 nur in der Grundwasserprobe aus 11/99F oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 22). Die Durchschnittskonzentration für BPA in diesem Aquiferbereich lag bei 42 ng/l. Im November 2000 stieg der Wert für BPA für diese Messstellen auf einen Mittelwert von 1034 ng/l an. Im März 2001 lag die durchschnittliche Konzentration für BPA im Grundwassern aus diesem Bereich bei 1032 ng/l (Abb. 63).

Im Grundwasser aus den Messstellen der Transsekte Bahnbrücke 9536F, 11/99F, 9561F, 6/99T und 11/99T betrug die durchschnittliche **4-NP**-Konzentration im März 2000 375 ng/l. Sie stieg im November 2000 auf 1219 ng/l an, um im März 2001 wieder auf 522 ng/l zu sinken (Abb. 63).

### *Messstellen 955F und 955T*

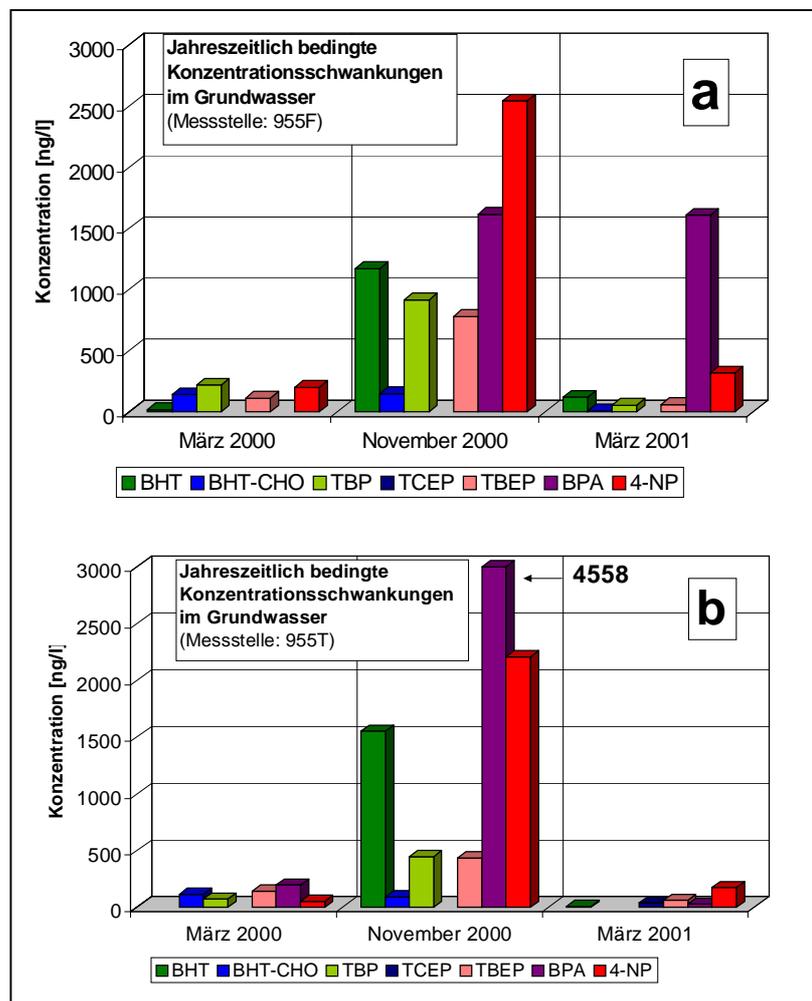
Abbildung 64 zeigt die mittleren jahreszeitlich bedingten Konzentrationsschwankungen von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in den Grundwasserproben aus den Messstellen 955F und 955T. Die Lage dieser Messstellen ist Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen. Beide Messstellen befinden sich ca. 5000 m westlich der Transsekte Bahnbrücke. Das Grundwasser wird aufgrund der fehlenden stauenden Deckschichten in diesem Bereich des Oderbruchs direkt vom infiltrierenden Niederschlagswasser beeinflusst.

### *Antioxidantien*

In ca. 5000 m Entfernung von der Oder nahm der **BHT**-Gehalt in der flachen Messstelle 955F von 19 ng/l im März 2000 auf 1171 ng/l im November 2000 zu. In der tiefen Messstelle 955T lag der Wert für BHT im März 2000 unterhalb der Bestimmungsgrenze und stieg im November 2000 auf 1551 ng/l an. Im März 2001 wurden in den Messstellen 955F und 955T nur noch 120 bzw. 8 ng/l BHT nachgewiesen (Abb. 64).

In der flachen Messstelle 955F blieb die **BHT-CHO**-Konzentration von März 2000 mit 141 ng/l bis November 2000 mit 149 ng/l relativ konstant. Im gleichen Zeitraum nahm die BHT-CHO-Konzentration in der tiefen Messstelle 955T geringfügig von 116 ng/l auf 92 ng/l ab. Im März 2001 war in beiden Grundwasserproben ein eindeutiger Rückgang der BHT-CHO-

Konzentration von 149 ng/l auf 9 ng/l (955F) bzw. von 92 ng/l auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze (955T) zu beobachten (Abb. 64).



**Abb. 64: Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in den Grundwasserproben aus den Messstellen 955F (a) und 955T (b) [gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].**

### *Phosphorsäureester*

In den Messstellen 955F und 955T stieg die **TBP**-Konzentration im Zeitraum von März 2000 bis November 2000 von 221 ng/l auf 916 ng/l bzw. von 72 ng/l auf 445 ng/l an. Dagegen wurde im März 2001 in der Grundwasserprobe der Messstelle 955F nur 56 ng/l TBP gemessen. In der Grundwasserprobe aus 955T lag der TBP-Gehalt zu diesem Zeitpunkt unterhalb der Bestimmungsgrenze (Abb. 64).

In den Messstellen 955F und 955T konnte die Verbindung **TCEP** weder im März 2000 noch im November 2000 oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden. Im März 2001 lag

die TCEP-Konzentration im Grundwasser aus der Messstelle 955F ebenfalls unterhalb der Nachweisgrenze. Im Grundwasser aus der tiefen Messstelle 955T trat TCEP zu diesem Zeitpunkt mit einer Konzentration von 38 ng/l im Grundwasser auf (Abb. 64).

In den Messstellen 955F und 955T war für **TBEP** von März 2000 bis November 2000 ebenfalls ein Konzentrationsanstieg von 112 ng/l auf 780 ng/l bzw. von 141 ng/l auf 434 ng/l zu verzeichnen. Im März 2001 verringerte sich der TBEP-Gehalt in beiden Messstellen auf jeweils 59 ng/l (Abb. 64).

### *Xenoöstrogene*

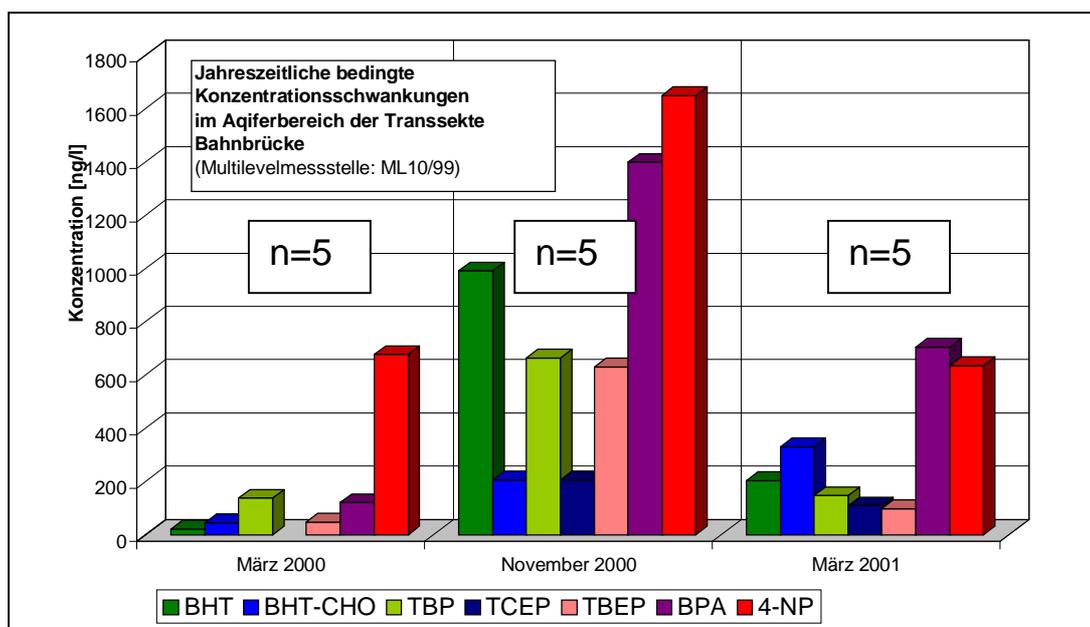
In den Messstellen 955F und 955T konnte von März 2000 bis November 2000 ein drastischer Konzentrationsanstieg für **BPA** von einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze auf 1616 ng/l bzw. von 195 ng/l auf die absolute Maximalkonzentration von 4557 ng/l beobachtet werden.

Im März 2001 blieb der Wert für BPA in der flachen Messstelle 955F mit 1607 ng/l relativ konstant. Im Grundwasser aus der tiefen Messstelle 955T lag der Wert für BPA im März 2001 unterhalb der Bestimmungsgrenze (Abb. 64).

In den Grundwasserproben aus 955F und 955T stieg die **4-NP**-Konzentration von März 2000 bis November 2000 von 201 ng/l auf 2542 ng/l bzw. von 51 ng/l auf 2207 ng/l an. Im März 2001 lag die 4-NP-Konzentration in der Grundwasserprobe aus der flachen Messstelle 955F bei 318 ng/l und in der Grundwasserprobe aus der tiefen Messstelle 955T bei 174 ng/l (Abb. 64)

### *Multilevel Messstelle ML10/99*

Abbildung 65 zeigt die mittleren jahreszeitlich bedingten Konzentrationsschwankungen von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in den Grundwasserproben aus sämtlichen Tiefen der Multilevelmessstelle ML10/99. Die Lage von ML10/99 innerhalb der Transsekte Bahnbrücke sowie die verschiedenen Filtertiefen sind Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen.



**Abb. 65: Jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transekte Bahnbrücke (Multilevelmessstelle: ML10/99) [Mittelwerte aus sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt].**

### *Antioxidantien*

Im März 2000 konnte **BHT** in den Grundwasserproben aus ML10/99 nur in einer Tiefe von 7 m mit 104 ng/l nachgewiesen werden (Tab. 20, Seite 127). Die durchschnittliche BHT-Konzentration in der Messstelle ML10/99 betrug zu diesem Zeitpunkt 21 ng/l. Im November 2000 stieg die durchschnittliche BHT-Konzentration in den Grundwasserproben aus sämtlichen Tiefen des ML10/99 auf eine Konzentration von 991 ng/l an. Im März 2001 nahm die mittlere BHT-Konzentration gemittelt über alle Tiefen des ML10/99 auf 204 ng/l ab (Abb. 65).

Die durchschnittliche **BHT-CHO**-Konzentration in den Grundwasserproben aus ML10/99 betrug im März 2000 46 ng/l. Im November 2000 stieg sie auf 205 ng/l an. Im März 2001 war in den Grundwasserproben aus ML10/99 für BHT-CHO ein Konzentrationsanstieg auf durchschnittlich 330 ng/l zu verzeichnen (Abb. 65).

### *Phosphorsäureester*

Die durchschnittliche Konzentration für **TBP** in den Grundwasserproben aus der Multilevelmessstelle ML10/99 betrug im März 2000 gemittelt über die gesamte

Aquifermächtigkeit 137 ng/l. Im November 2000 stieg die Durchschnittskonzentration für TBP auf 664 ng/l an. Im März 2001 fiel die TBP-Konzentration in den Grundwasserproben aus ML10/99 erneut auf durchschnittlich 147 ng/l (Abb. 65).

**TCEP** konnte im März 2000 in keiner Grundwasserprobe aus der ML10/99 oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt werden (Tab. 21, Seite 128). Im November 2000 betrug die gemittelte TCEP-Konzentration über die gesamte Aquifermächtigkeit, die durch ML10/99 erschlossen wird, 205 ng/l. Im März 2001 nahm die durchschnittliche TCEP-Konzentration in diesem Aquiferbereich auf 109 ng/l ab (Abb. 65).

Die durchschnittliche **TBEP**-Konzentration in den Grundwasserproben aus ML10/99 lag im März 2000 bei 47 ng/l. Im November 2000 wurde hier ein TBEP-Gehalt von durchschnittlich 631 ng/l gemittelt über die gesamte Aquifermächtigkeit gemessen. Der Mittelwert für TBEP sank im März 2001 in den Grundwasserproben aus ML10/99 wieder auf 98 ng/l ab (Abb. 65).

### *Xenoöstrogene*

Im März 2000 lag der Wert für **BPA** nur in der Grundwasserprobe aus ML10/99V mit 605 ng/l oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 22, Seite 129). Der Mittelwert über die gesamte Aquifermächtigkeit betrug demnach 121 ng/l. Im November 2000 stieg die durchschnittliche BPA-Konzentration im Aquiferbereich des ML10/99 sprunghaft auf 1399 ng/l an. Im März 2001 verringerte sich die mittlere BPA-Konzentration in den Grundwasserproben aus ML10/99 wieder auf 705 ng/l (Abb. 65).

Im März 2000 betrug die durchschnittliche **4-NP**-Konzentration in den Grundwasserproben aus ML10/99 667 ng/l. Auch der 4-NP-Gehalt stieg im November 2000 auf einen Mittelwert von 1649 ng/l an. Im März 2001 nahm die durchschnittliche 4-NP-Konzentration in den Grundwasserproben aus diesem Aquiferbereich erneut auf 636 ng/l ab (Abb. 65).

#### **6.3.4.3 Konzentrationsverlauf parallel der Grundwasserfließrichtung**

Im folgenden soll der Konzentrationsverlauf der Substanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP im Grundwasser aus Messstellen, die ungefähr parallel der Grundwasserfließrichtung angeordnet sind, mit zunehmender Entfernung von der Oder erläutert werden. Grundlagen dieser Interpretationen stellten die Analysenergebnisse aus der letzten Beprobungskampagne im März 2001 dar.

### Transsekte Nieschen

Abbildung 66 zeigt die Konzentrationsentwicklung der organischen Umweltchemikalien in der Transsekte Nieschen bei der Probennahme im März 2001.

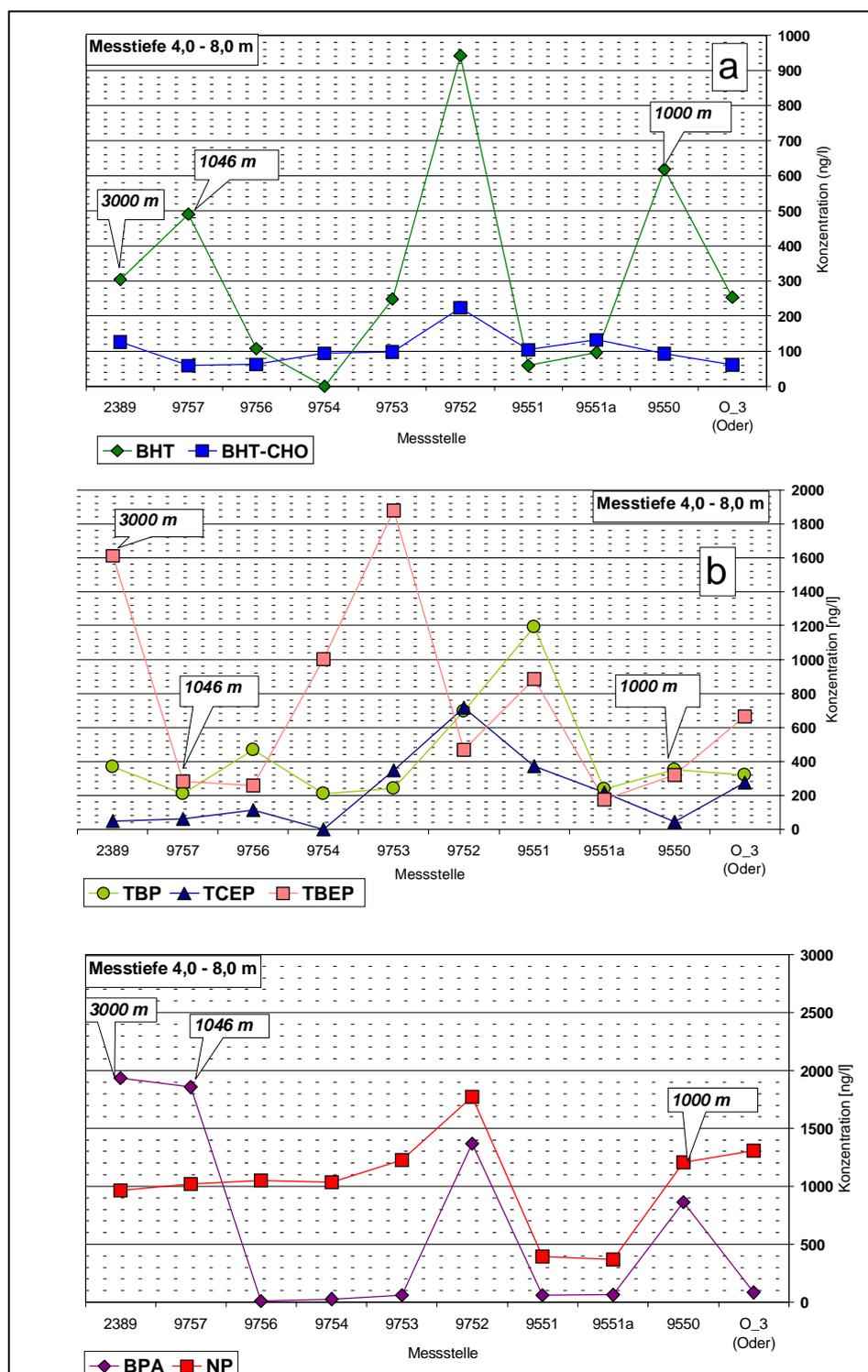


Abb. 66: Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien mit zunehmender Entfernung von der Oder parallel der Grundwasserfließrichtung (Transsekte Nieschen im März 2001).

Die Entfernungen der Messstellen 9550, 9551a, 9551, 9752, 9753, 9754, 9756, 9757 und 2389 sind ebenfalls Abbildung 66 zu entnehmen. Die Filtertiefen dieser Grundwassermessstellen liegen zwischen 1,5 bis 7,0 m. Die Lage der einzelnen Messstellen sowie deren exakte Filtertiefen ist Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen.

### *Antioxidantien*

Das Antioxidans **BHT** war im März 2001 in den Grundwasserproben aus den Messstellen der Transsekte Nieschen mit einer Konzentration von durchschnittlich 318 ng/l vertreten. Die Konzentrationen lagen zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9754 bis maximal 942 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9752 (Tab. 20, Seite 127).

Abbildung 66a zeigt den Konzentrationsverlauf der beiden Vertreter der Antioxidantien BHT und BHT-CHO im Aquiferbereich der *Transsekte Nieschen*. Im Grundwasser der Messstelle 9550, die der Oder am nächsten liegt, lag die BHT-Konzentration mit 618 ng/l über der Oderwasserkonzentration von 253 ng/l (O\_3) zum gleichen Zeitpunkt. In den folgenden Messstellen 9551a und 9551 nahm die BHT-Konzentration auf relativ geringe Werte von 96 bzw. 59 ng/l ab, um im Grundwasser der nachfolgenden Messstelle 9752 ihr Maximum von 942 ng/l zu erreichen. Im weiteren Verlauf der Transsekte verringerte sich die BHT-Konzentration in den Grundwasserproben der Messstellen 9753 (248 ng/l) und 9754 (n.n.) mit zunehmender Entfernung von der Oder bis auf 107 ng/l in der Grundwasserprobe aus 9756. Sowohl in der Messstelle 9757 westlich des Grabens als auch in der ca. 3000 m von der Oder entfernten Messstelle 2389 stieg die BHT-Konzentration wieder auf 490 ng/l bzw. 304 ng/l an.

Die Schwankungsbreite der Gehalte des Abbauproduktes **BHT-CHO** im Grundwasser aus den Messstellen der Transsekte Nieschen war mit Werten zwischen 59 ng/l (9757) und 223 ng/l (9752) relativ gering (Tab. 20, Seite 127). Die Durchschnittskonzentration für BHT-CHO in den Grundwasserproben aus diesem Aquiferbereich betrug 110 ng/l. Zunächst stieg die BHT-CHO-Konzentration von 61 ng/l, die im März 2001 in der Oder gemessen wurden, auf 93 ng/l in der Grundwasserprobe aus 9550 an. In der Probe aus 9551a war noch einmal ein leichter Konzentrationsanstieg auf 132 ng/l zu beobachten. Im Grundwasser, das durch die Messstelle 9551 erschlossen wird, lag der BHT-CHO-Gehalt zu diesem Zeitpunkt bei 104 ng/l. In der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9752 erreichte der BHT-CHO-Gehalt mit 223 ng/l schließlich sein Maximum, um danach kontinuierlich bis auf 59 ng/l im

Grundwasser, das durch die Messstelle 9757 erschlossen wird, abzusinken. In der Messstelle 2389, die ca. 5000 m von der Oder entfernt liegt, konnten wieder 126 ng/l BHT-CHO gemessen werden.

Eine Konzentrationsabnahme innerhalb des Aquiferbereichs, der durch die Messstellen der Transsekte Nieschen erschlossen wird, konnte mit zunehmender Entfernung von der Oder weder für die Ausgangssubstanz BHT noch für den Metabolit BHT-CHO beobachtet werden.

### *Phosphorsäureester*

Die mittleren Konzentrationen für die drei PSE **TBP**, **TCEP** und **TBEP** lagen in den Grundwasserproben aus den Messstellen der *Transsekte Nieschen* im März 2001 bei 441, 212 bzw. 763 ng/l. Die TBP-Konzentrationen schwankten hier zwischen 209 ng/l (9754) und 1191 ng/l (9551), die TCEP-Konzentrationen zwischen einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze (9754) und 715 ng/l (9752) und die TBEP-Konzentrationen zwischen 175 ng/l (9551a) und 1877 ng/l im Grundwasser aus 9753 (Tab. 21, Seite 128).

Abbildung 66b zeigt den Konzentrationsverlauf der drei Vertreter der Phosphorsäureester TBP, TCEP und TBEP im Aquiferbereich der *Transsekte Nieschen*. In der Grundwasserprobe der ersten Messstelle 9550 verringerte sich im Vergleich zur Oderwasserkonzentration die Konzentration sowohl für TCEP als auch für TBEP auf 42 bzw. 318 ng/l. Die Konzentration für TCEP im Oderwasser bei Probennahmepunkt O\_3 lag zum gleichen Zeitpunkt noch bei 274 ng/l, für TBEP bei 665 ng/l. Die TBP-Konzentration stieg dagegen in diesem Bereich im Vergleich zur Oderwasserkonzentration bei O\_3 (320 ng/l) geringfügig auf 352 ng/l an. Im Grundwasser der Messstelle 9756 in Laufgrabennähe (siehe Abb. 21 auf Seite 68) gingen die Konzentrationen sowohl für TBP als auch für TCEP und TBEP auf ein niedrigeres Niveau zurück (467 ng/l für TBP, 113 ng/l für TCEP und 257 ng/l für TBEP). In der Messstelle 9757 westlich des Grabens verringerten sich die Werte für TBP und TCEP noch einmal geringfügig auf 211 ng/l bzw. 61 ng/l. Die TBEP-Konzentration blieb dagegen in diesem Bereich mit 281 ng/l relativ konstant. In der am weitesten von der Oder entfernt liegenden Messstelle 2389 stieg der Wert für TBEP sprunghaft auf einen Wert von 1611 ng/l an. TBP und TCEP dagegen blieben mit 368 bzw. 45 ng/l auch im weiter entfernten Aquiferbereich auf einem ähnlichen Konzentrationsniveau.

Die Konzentrationsganglinien innerhalb der Transsekte Nieschen schwankten für alle drei PSE ab der Messstelle 9551a mit zunehmender Entfernung vom Fluss relativ stark. Dabei wurde bis zur Messstelle 9752 eine positive Korrelation der Konzentrationsänderungen von TBP und TBEP im Grundwasser der einzelnen Messstellen beobachtet. Für TCEP konnte ab der Messstelle 9752 mit zunehmender Entfernung von der Oder eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme beobachtet werden.

### *Xenoöstrogene*

Die durchschnittliche **BPA**-Konzentration in den Grundwasserproben aus der *Transsekte Nieschen* betrug im März 2001 693 ng/l. Die BPA-Konzentrationen reichten von Werten zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze in den Grundwasserproben aus den Messstellen 9754 und 9756 bis maximal 1934 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 2389. **4-NP** war mit Werten zwischen 369 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9551a und 1772 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9752 bei einem Mittelwert von 1005 ng/l im Grundwasser aus diesem Aquiferbereich vertreten (Tab. 22, Seite 129).

In Abbildung 66c ist der Konzentrationsverlauf der beiden Vertreter der Xenoöstrogene BPA und 4-NP im Aquiferbereich der *Transsekte Nieschen* dargestellt. Im Grundwasser der ersten Messstelle 9550 der Transsekte Nieschen betrug der BPA-Gehalt 862 ng/l. Die 4-NP-Konzentration in der Probe aus dieser Messstelle lag bei 1210 ng/l. In der Messstellen 9551a nahm sowohl der BPA- als auch der 4-NP-Gehalt im Grundwasser auf 62 bzw. 369 ng/l ab. In der Grundwasserprobe der folgenden Messstelle 9551 blieben die Konzentrationen für beide Xenoöstrogene mit 58 ng/l (BPA) bzw. 395 ng/l (4-NP) relativ konstant. In der Grundwasserprobe aus der nächstgelegenen Messstelle 9752 wurde für beide Substanzen ein Konzentrationsanstieg auf 1369 ng/l (BPA) bzw. 1772 ng/l (4-NP) beobachtet. Nähert man sich dem Laufgraben, verringerte sich die Konzentration sowohl für BPA als auch für 4-NP. Die Werte für BPA im Grundwasser aus diesem Bereich lagen nur zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze (9754, 9756). In der Messstelle 9757 westlich des Grabens stieg die BPA-Konzentration wieder sprunghaft auf 1856 ng/l an. Die 4-NP-Konzentration im Grundwasser aus 9757 blieb dagegen mit 1019 ng/l auf einem ähnlichen Niveau wie im Grundwasser aus der Messstelle 9756 (1052 ng/l), die genau innerhalb des Laufgrabens liegt. Beide Xenoöstrogene wurden ebenfalls im Grundwasser aus der Messstelle 2389, die 3000 m entfernt von der Oder gelegen ist, mit einer Konzentration von 1934 ng/l für BPA und 965 ng/l für 4-NP nachgewiesen.

Eine Abnahme der Konzentrationen beider Xenoöstrogen mit zunehmender Entfernung von der Oder war im Aquiferbereich der Transsekte Nieschen nicht zu erkennen. Die Konzentrationsganglinien für BPA und 4-NP korrelierten bis zur Messstelle 9756 relativ gut.

### ***Transsekte Bahnbrücke (Messtiefe 1,5 bis 7,0 m)***

Der Konzentrationsverlauf der ausgewählten organischen Substanzen parallel der Grundwasserfließrichtung im Grundwasser aus den flachen Messstellen der *Transsekte Bahnbrücke* im März 2001 ist in Abbildung 67 dargestellt. Hier erschließen die Messstellen 9531T, 1a, 9534F, 2a, 9536F, 9/99F, 11/99F, 9561F und 955F einen Bereich des Aquifers zwischen 1,5 und 7,0 m. Die Lage der einzelnen Messstellen sowie deren exakte Filtertiefen ist wiederum Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen.

### *Antioxidantien*

**BHT** wurde im Grundwasser aus den flacheren Aquiferbereichen der Transsekte Bahnbrücke im März 2001 mit einer mittleren Konzentration von 202 ng/l nachgewiesen. Die Werte schwankten zwischen 29 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9536F und 436 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9561F (Tab. 20, Seite 127).

Abbildung 67a zeigt den Konzentrationsverlauf der beiden Vertreter der Antioxidantien BHT und BHT-CHO im flachen Aquiferbereich der *Transsekte Bahnbrücke*. Die BHT-Konzentration in der Grundwasserprobe aus der der Oder am nächsten gelegen Messstelle 9531T lag mit 263 ng/l im Bereich der Oderwasserkonzentration zum gleichen Zeitpunkt (244 ng/l). Diese Messstelle wird überwiegend vom Oderfiltrat beeinflusst, was sich in ähnlichen Konzentrationen zum gleichen Zeitpunkt widerspiegelte. In der Messstelle 1a lag der BHT-Gehalt im März 2001 bei 322 ng/l. Von hier ab nahm die BHT-Konzentration mit zunehmender Entfernung von der Oder bis zu 41 ng/l im Grundwasser aus 9/99F kontinuierlich ab. In der Messstelle 11/99F war schließlich wieder ein Anstieg des BHT-Gehaltes auf 290 ng/l zu beobachten. Im Grundwasser der Messstelle 9561F nahm die Konzentration weiter auf 436 ng/l zu. Auch in der Messstelle 955F, die ca. 5000 m von der Oder entfernt liegt, konnte BHT noch mit 120 ng/l nachgewiesen werden.

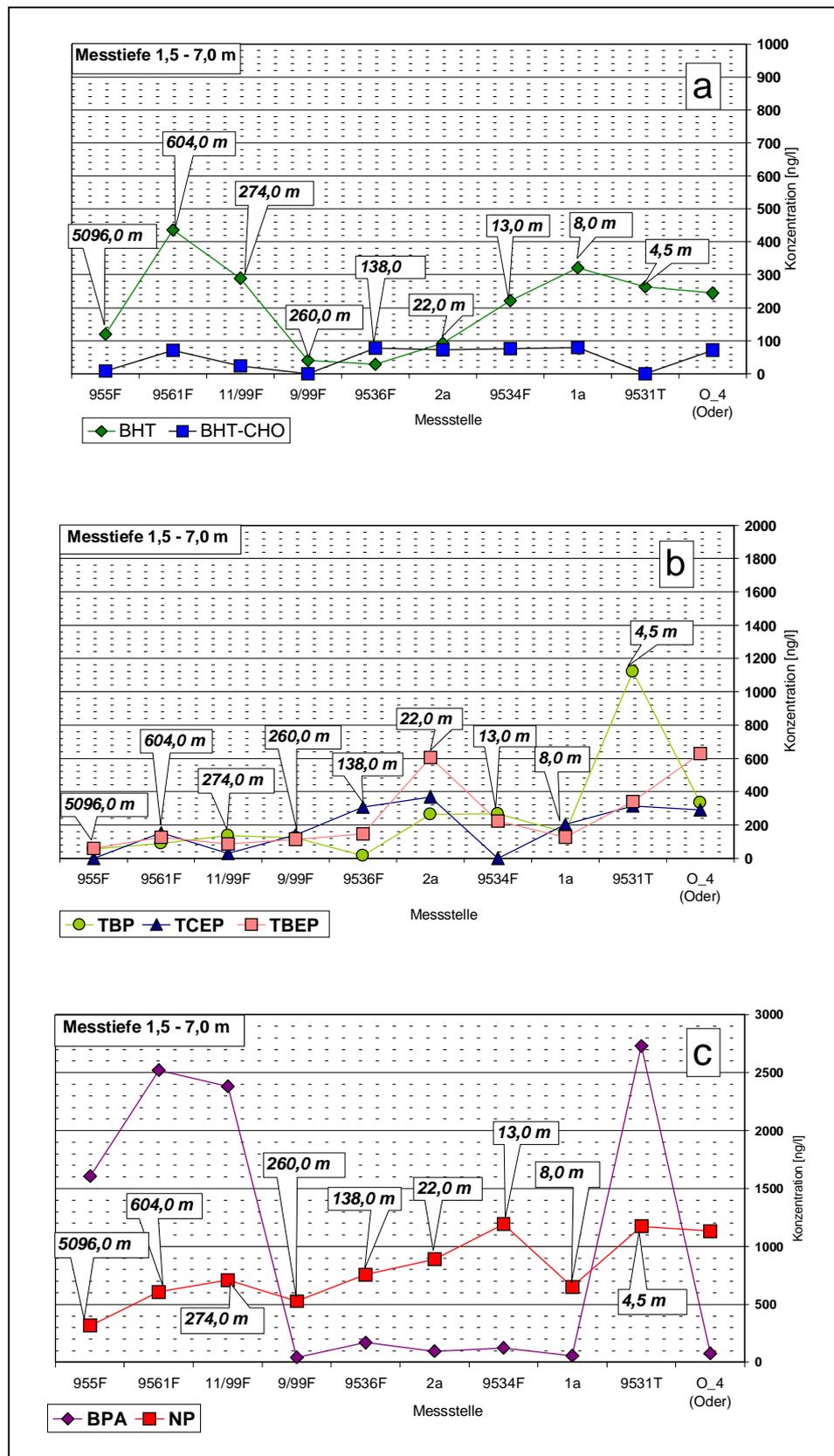


Abb. 67: Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien mit zunehmender Entfernung von der Oder parallel der Grundwasserfließrichtung (flacher Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke im März 2001).

Die Schwankungsbreite der **BHT-CHO**-Konzentrationen in den Grundwasserproben aus den flacheren Messstellen der Transsekte Bahnbrücke lag im März 2001 bei Werten unterhalb der Nachweisgrenze bis zu 79 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 1a mit einem Mittelwert von 44 ng/l (Tab. 20, Seite 127). In der Messstelle 9531T lag der Wert für BHT-CHO unterhalb der Nachweisgrenze obwohl die Oderwasserkonzentration zum gleichen Zeitpunkt 72 ng/l BHT-CHO betrug. In den überwiegend durch Niederschlagsinfiltration beeinflussten Messstellen 1a, 9534F und 2a lagen die BHT-CHO-Konzentrationen dagegen mit 76, 73 bzw. 77 ng/l im Bereich der Oderwasserkonzentration. Im weiteren Konzentrationsverlauf schwankte der Gehalt des Abbauproduktes BHT-CHO zwischen einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze (9/99F) und 77 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9536F.

Eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme von BHT und BHT-CHO konnte im flachen Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke mit zunehmender Entfernung von der Oder ebenfalls nicht beobachtet werden. Die Konzentrationsganglinien der Ausgangssubstanz BHT und des Abbauproduktes BHT-CHO zeigen in diesem Aquiferbereich eine positive Korrelation.

#### *Phosphorsäureester*

Die durchschnittliche **TBP**-Konzentration im Grundwasser aus dem flach verfilterten Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke lag bei 247 ng/l. Die TBP-Gehalte lagen zwischen 17 ng/l (9536F) und 1120 ng/l im Grundwasser aus 9531T (Tab. 21, Seite 128).

Abbildung 67b zeigt den Konzentrationsverlauf von TBP, TCEP und TBEP im flachen Aquiferbereich der *Transsekte Bahnbrücke*. Die TBP-Konzentration in der Messstelle 9531T, die nur wenige Meter von der Oder entfernt liegt und überwiegend vom Oderfiltrat beeinflusst wird, lag mit 1120 ng/l deutlich über dem TBP-Gehalt von 333 ng/l, der zum gleichen Zeitpunkt im Oderwasser gemessen wurde. Im Grundwasser aus dem Aquiferbereich, der von den überwiegend durch Niederschlagsinfiltration beeinflussten Messstellen 1a, 9534F und 2a erschlossen wird, lag die TBP-Konzentration bei 157, 266 bzw. 263 ng/l. In der Messstelle 9536F, die in unmittelbarer Nähe des Laufgrabens steht, war eine deutliche Abnahme der TBP-Konzentration auf einen Wert von 17 ng/l zu beobachten. Ab dieser Messstelle stieg der Wert für TBP in den Grundwasserproben nur noch geringfügig auf 134 ng/l in der Messstelle 11/99F an, um danach wieder auf Werte von 87 ng/l (9561F) und 56 ng/l (955F) abzufallen.

**TCEP** wurde im März 2001 mit durchschnittlich 168 ng/l in den Grundwasserproben aus diesem Aquiferbereich nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze (9534F, 955F) und 369 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 2a (Tab. 21, Seite 128).

Der TCEP-Gehalt in der Messstelle 9531T lag mit 312 ng/l im Bereich des zum gleichen Zeitpunkt in der Oder gemessenen Wertes von 290 ng/l. Im weiteren Verlauf nahm die TCEP-Konzentration kontinuierlich bis auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze ab (9534F). Im Grundwasser aus der Messstelle 2a, das überwiegend vom Niederschlag beeinflusst wird, erreichte die TCEP-Konzentration ihr Maximum von 369 ng/l. Ab hier nahm die TCEP-Konzentration mit zunehmender Entfernung von der Oder auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze in der Grundwasserprobe aus 955F ab.

Im März 2001 war **TBEP** im Grundwasser aus einer Tiefe von 1,5 bis 7,0 m innerhalb der Transsekte Bahnbrücke mit durchschnittlich 202 ng/l nachzuweisen. Die Konzentrationen lagen zwischen 59 ng/l (955F) und 605 ng/l im Grundwasser aus der Messstelle 2a (Tab. 21, Seite 128). Die TBEP-Konzentration im Grundwasser der Messstelle 9531T betrug mit 339 ng/l ungefähr die Hälfte der zum gleichen Zeitpunkt im Oderwasser nachgewiesenen Konzentration von 628 ng/l. In der Messstelle 1a nahm die TBEP-Konzentration weiter auf 127 ng/l ab, um in den folgenden Messstellen 9534F und 2a auf 223 bzw. 605 ng/l anzusteigen. Mit zunehmender Entfernung von der Oder nahm die TBEP-Konzentration kontinuierlich bis auf einen Wert von 59 ng/l (955F) ab.

Für TBP, TCEP und TBEP war in den flach verfilterten Messstellen der *Transsekte Bahnbrücke* parallel der Grundwasserfließrichtung mit zunehmender Entfernung von der Oder eine Konzentrationsabnahme sowie eine positive Korrelation der Konzentrationen der PSE zu beobachten.

### *Xenoöstrogene*

**BPA** wurde im März 2001 mit durchschnittlich 1081 ng/l im oberen Bereich des Aquifers bis zu einer Tiefe von 7,0 m in den Grundwasserproben aus der *Transsekte Bahnbrücke* nachgewiesen. Dabei lagen die BPA-Konzentrationen bei einem Wert zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze (9/99F) und 2731 ng/l in der Grundwasserprobe der Messstelle 9531T (Tab. 22, Seite 129).

In Abbildung 67c ist der Konzentrationsverlauf der beiden Vertreter der Xenooestrogene BPA und 4-NP im flachen Aquiferbereich der *Transsekte Bahnbrücke* dargestellt. Die BPA-Konzentration in der odernahesten Messstelle 9531T ist mit 2 731 ng/l ca. 40 mal höher als die Konzentration im Oderwasser bei O\_4 zum gleichen Zeitpunkt (84 ng/l). In den flach verfilterten Messstellen, die allein durch Regenwasserinfiltration beeinflusst werden, betrug die BPA-Konzentration 58 (1a), 124 (9534F) bzw. 95 ng/l (2a). Auch in der grabennahen Messstelle 9536F war der BPA-Gehalt mit 169 ng/l noch relativ gering. Vom absoluten BPA-Minimum zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze in der Grundwasserprobe der Messstelle 9/99F stieg die BPA-Konzentration ab diesem Bereich mit zunehmender Entfernung von der Oder sprunghaft auf 2382 ng/l (11/99F) an. Im Grundwasser der Messstelle 9561F nahm die Konzentration für BPA weiter auf 2522 ng/l zu. Auch in der Messstelle 955F war die BPA-Konzentration mit 1607 ng/l noch relativ hoch.

Der Mittelwert für **4-NP** in allen Grundwasserproben aus den flachen Aquiferbereichen innerhalb der *Transsekte Bahnbrücke* betrug 758 ng/l. Die Konzentrationen schwankten dabei zwischen 318 ng/l (955F) und 1193 ng/l im Grundwasser aus 9534F (Tab. 22, Seite 129).

In der odernahesten Messstelle 9531T war der 4-NP-Gehalt mit 1173 ng/l geringfügig höher als zum gleichen Zeitpunkt im Oderwasser bei Probennahmepunkt O\_4 (1131 ng/l). In den flach verfilterten Messstellen 1a, 9534F und 2a, die überwiegend durch Regenwasser beeinflusst sind, blieb die 4-NP-Konzentration mit 6511, 1193 ng/ bzw. 890 ng/l auf einem relativ hohen Niveau. Im weiteren 4-NP-Verlauf parallel der Grundwasserfließrichtung bis zur Messstelle 9536F, die in unmittelbarer Nähe des Laufgrabens liegt, ließ sich eine Abnahme der 4-NP-Konzentration auf 757 ng/l feststellen. Dieser Trend setzte sich in den Messstellen, die weiter entfernt von der Oder liegen, fort. In der am weitesten entfernten Messstelle 955F wurde die geringste 4-NP-Konzentration von 318 ng/l gemessen.

Mit zunehmender Entfernung vom Fluss kann für BPA in den Grundwasserproben aus den flachen Bereichen der *Transsekte Bahnbrücke* eine starke Konzentrationszunahme beobachtet werden. Betrachtet man dagegen die 4-NP-Konzentration in diesen flachen Bereichen des Aquifers innerhalb der *Transsekte Bahnbrücke*, ist eindeutig eine Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Entfernung von der Oder zu erkennen.

### ***Transsekte Bahnbrücke (Messstiefe 10,0 bis 19,0 m)***

Der Konzentrationsverlauf der organischen Substanzen parallel der Grundwasserfließrichtung im Grundwasser aus den tiefen Messstellen der *Transsekte Bahnbrücke* im März 2001 ist in Abbildung 68 dargestellt. Hier erschließen die Messstellen 2/99T, 6/99T, 11/99T, 9560T und 955T einen Bereich des Aquifers zwischen 10,0 und 19,0 m. Die Lage der einzelnen Messstellen sowie deren exakte Filtertiefen ist Abbildung 21 (Seite 68) zu entnehmen.

#### *Antioxidantien*

Die Konzentrationen für **BHT** in den Grundwasserproben aus den Messstellen innerhalb der *Transsekte Bahnbrücke*, die den Aquiferbereich zwischen 10,0 und 19,0 m erschließen, schwankten mit einem Mittelwert von 108 ng/l zwischen 8 ng/l (955T) und 248 ng/l in der Grundwasserprobe aus 2/99T (Tab. 20).

Abbildung 68a zeigt den Konzentrationsverlauf der beiden Vertreter der Antioxidantien BHT und BHT-CHO im tiefen Aquiferbereich der *Transsekte Bahnbrücke*. Im Bereich der Messstelle 2/99T konnte mit 248 ng/l noch ein ähnlicher Wert für BHT wie in der Oderwasserprobe O\_4 (244 ng/l) zum gleichen Zeitpunkt gemessen werden. In der Messstelle 6/99T, die sich in unmittelbarer Nähe des Grabens befindet, lag der BHT-Gehalt dagegen nur noch bei 40 ng/l. Im Grundwasser aus den Messstellen 11/99T und 9560T war noch einmal ein leichter Konzentrationsanstieg für BHT auf 91 bzw. 155 ng/l zu verzeichnen. In der Messstelle 955T, die am weitesten von der Oder entfernt liegt, lag der BHT-Gehalt im März 2001 mit 8 ng/l nur noch knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze.

Die **BHT-CHO**-Werte in den Grundwasserproben aus dem tieferen Aquiferbereich der *Transsekte Bahnbrücke* schwankten zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze (9560T, 955T) und 116 ng/l (2/99T) mit einem Mittelwert von 45 ng/l (Tab. 20).

In der der Oder am nächsten gelegenen Messstelle 2/99T konnte BHT-CHO noch mit 116 ng/l nachgewiesen werden. In der Grundwasserprobe aus der folgenden Messstelle 6/99T lag die BHT-CHO-Konzentration mit 20 ng/l nur noch knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze. Mit zunehmender Entfernung von der Oder wurde BHT-CHO mit 91 ng/l nur noch in der Grundwasserprobe aus 11/99T oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

Generell nahm sowohl die BHT-Konzentration als auch die Konzentration des Metabolits BHT-CHO in den Messstellen, die den tieferen Aquiferbereich innerhalb der *Transsekte Bahnbrücke* erschließen, mit zunehmender Entfernung von der Oder ab.

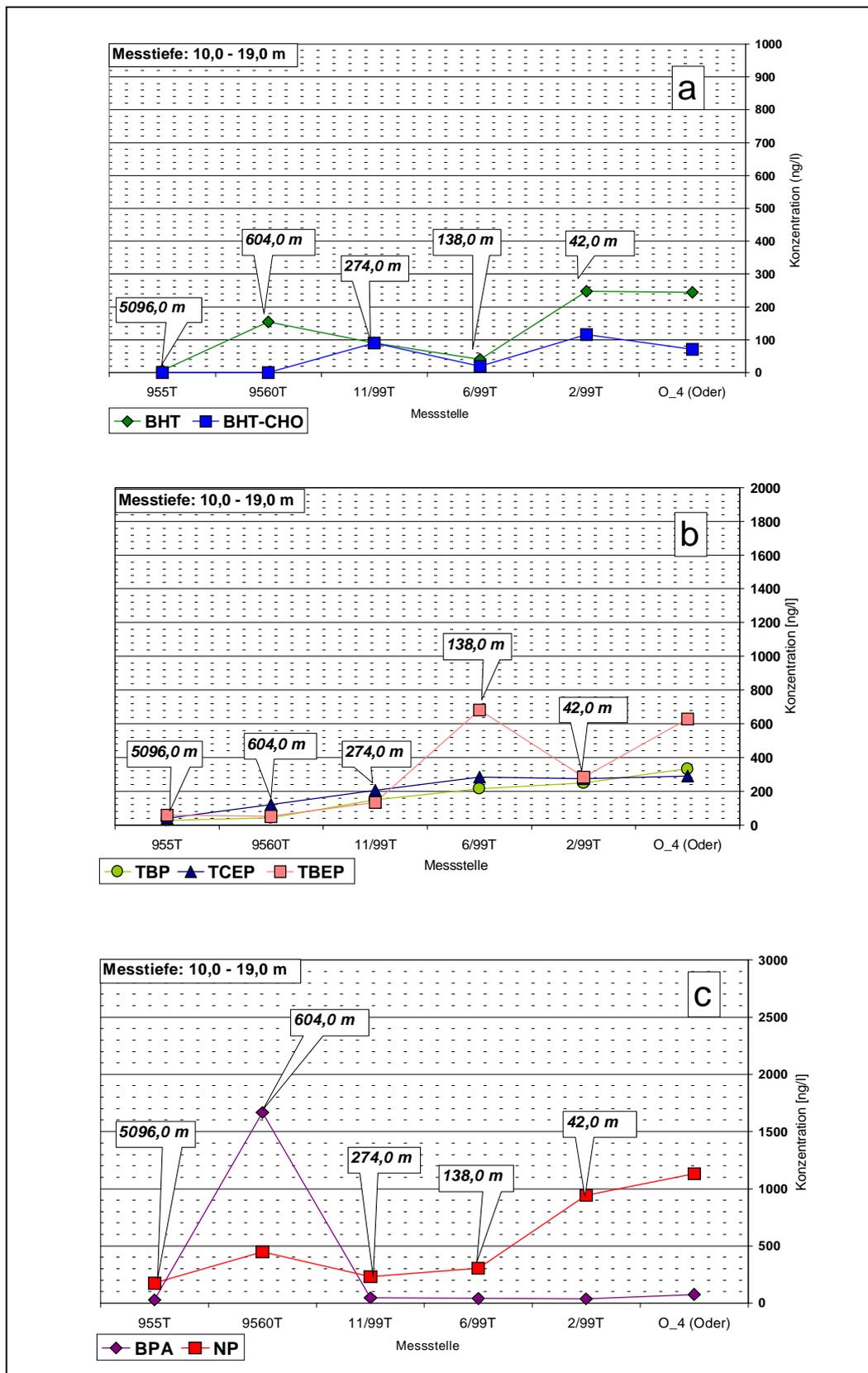


Abb. 68: Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien mit zunehmender Entfernung von der Oder parallel der Grundwasserfließrichtung (tiefer Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke im März 2001).

### *Phosphorsäureester*

Die durchschnittliche Konzentration der Verbindung **TBP** betrug im Grundwasser aus diesem Aquiferbereich 132 ng/l. **TCEP** war hier mit durchschnittlich 185 ng/l, **TBEP** mit 242 ng/l vertreten. Die TBP-Konzentration reichte von einem Wert zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 955T bis zu einem Maximalwert von 251 ng/l im Grundwasser der Messstelle 2/99T. TCEP wurden in einem Konzentrationsbereich von 38 ng/l (955T) und 283 ng/l (6/99T) nachgewiesen. Die Schwankungsbreite von TBEP lag zwischen 51 ng/l in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9560T und 683 ng/l in der Grundwasserprobe aus 6/99T (Tab. 21, Seite 128).

Abbildung 68b zeigt den Konzentrationsverlauf von TBP, TCEP und TBEP im tiefen Aquiferbereich der *Transsekte Bahnbrücke*. In der odernahen Messstelle 2/99T wurden noch 251 ng/l TBP, 276 ng/l TCEP und 284 ng/l TBEP gemessen. Mit zunehmender Entfernung von der Oder nahmen die Konzentrationen von TBP, TCEP und TBEP kontinuierlich ab. In der ca. 5000 m von der Oder entfernten Messstelle 955T lag der TBP-Gehalt bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die TCEP-Konzentration erreichte in der Grundwasserprobe aus diesem Aquiferbereich ihr Minimum von 38 ng/l. Auch TBEP konnte im Grundwasser aus 955T nur noch mit 59 ng/l nachgewiesen werden.

### *Xenoöstrogene*

Die **BPA**-Konzentrationen im tieferen Aquiferbereich innerhalb der *Transsekte Bahnbrücke* lagen in den Grundwasserproben aus den Messstellen 2/99T, 6/99T, 11/99T, 955T alle zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Nur in der Grundwasserprobe aus der Messstelle 9560T lag der BPA-Gehalt mit 1668 ng/l oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 22, Seite 129).

In Abbildung 68c ist der Konzentrationsverlauf der beiden Vertreter der Xenoöstrogene BPA und 4-NP im tiefen Aquiferbereich der *Transsekte Bahnbrücke* dargestellt. BPA konnte in Tiefen zwischen 10,0 und 19,0 m überhaupt nur in einer Grundwasserprobe (9560T) oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

**4-NP** dagegen wurde auch in größeren Tiefen mit einer relativ hohen mittleren Konzentration von 419 ng/l bestimmt. Die 4-NP-Konzentrationen in diesem Aquiferbereich schwankten zwischen 124 ng/l (955T) und 940 ng/l in der Grundwasserprobe aus 2/99T (Tab. 22, Seite 129).

Die 4-NP-Konzentration verringerte sich kontinuierlich von der ersten Messstelle 2/99T (1880 ng/l) bis zur Messstelle 955T (347 ng/l), die am weitesten von der Oder entfernt liegt.

BPA war in größeren Tiefen nur in einer Grundwasserprobe nachweisbar. Dagegen ist 4-NP auch in tieferen Aquiferbereichen relativ häufig vertreten und zeigt hier mit zunehmender Entfernung von der Oder eine deutliche Konzentrationsabnahme.

#### 6.3.4.4 Konzentrationsverlauf senkrecht der Grundwasserfließrichtung

In der Multilevelmessstelle ML10/99 innerhalb der Transsekte Bahnbrücke konnten die ausgewählten organischen Umweltchemikalien in Grundwasserproben aus fünf unterschiedlichen Tiefen u. GOK (3 m, 7 m, 11 m, 17 m und 21 m) bestimmt werden (Tab. 19, Seite 127, 21, Seite 128 und 22, Seite 129). In Abbildung 69 ist der Konzentrationsverlauf von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP in den Grundwasserproben aus ML10/99 mit zunehmender Aquifertiefe, also senkrecht zur Grundwasserfließrichtung, dargestellt. Basis der Interpretation stellten wiederum die Analysenergebnisse aus der letzten Beprobungskampagne im März 2001 dar.

##### *Antioxidantien*

In Abbildung 69a ist der Konzentrationsverlauf der beiden Vertreter der Antioxidantien BHT und BHT-CHO mit zunehmender Tiefe im Grundwasserleiter dargestellt. Im flacheren Bereichen des Aquifers in der Grundwasserprobe aus 3 m Tiefe u. GOK wurden 137 ng/l **BHT** nachgewiesen. In 7 m Tiefe stieg die BHT-Konzentration auf den Maximalwert von 652 ng/l an, um danach in einer Tiefe von 11 m wieder auf 149 ng/l abzusinken. In den Grundwasserproben, die aus 17 bzw. 21 m entnommen wurden, lagen die BHT-Gehalte nur bei 48 bzw. bei 34 ng/l (Tab. 20, Seite 127).

Die Konzentration des Abbauproduktes **BHT-CHO** blieb über die gesamte Aquifermächtigkeit relativ konstant. Die BHT-CHO-Gehalte betragen 541 ng/l (3 m), 81 ng/l (7 m), 334 ng/l (11 m), 348 ng/l (17 m) und 345 ng/l in der Grundwasserprobe aus 21 m (Tab. 20, Seite 127).

Mit zunehmender Aquifertiefe war für das Ausgangsprodukt BHT eine Konzentrationsabnahme zu beobachten, die Konzentration des Metaboliten BHT-CHO blieb dagegen über die gesamte Aquifermächtigkeit relativ konstant. Zu beachten ist, dass im März 2001 fast über

die gesamte Aquifermächtigkeit, außer in 7 m Tiefe, die BHT-Konzentration geringer war als die Konzentration des Metabolits BHT-CHO, was auf eine gewisse Stabilität des Abbauprodukts hindeutet.

### *Phosphorsäureester*

Abbildung 69b zeigt den Konzentrationsverlauf der drei Vertreter der Phosphorsäureester TBP, TCEP und TBEP mit zunehmender Tiefe im Aquifer. Die Substanz **TBP** konnte in der Grundwasserprobe aus dem oberen Bereich des Aquifers (3 m) mit 194 ng/l nachgewiesen werden. Mit zunehmender Tiefe blieb die TBP-Konzentration relativ konstant. Sie betrug 156 ng/l in 7 m Tiefe, 123 ng/l in 11 m Tiefe, 130 ng/l in 17 m Tiefe und 131 ng/l in 21 m Tiefe (Tab. 21, S. 129).

Betrachtet man den Konzentrationsverlauf von **TCEP** senkrecht der Grundwasserfließrichtung, konnten die höchsten Konzentrationen in den Grundwasserproben, die aus tieferen Aquiferbereich stammen, nachgewiesen werden. In einer Tiefe von 17 m betrug die TCEP-Konzentration 273 ng/l und auch in 21,0 m Tiefe konnten noch 183 ng/l TCEP nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu lag der TCEP-Gehalt in den Grundwasserproben aus den flacheren Bereichen des Aquifers nur bei 32 ng/l (3 m), 27 ng/l (7 m) und bei 31 ng/l in der Grundwasserprobe aus 11 m Tiefe (Tab. 21, Seite 128).

Die **TBEP**-Konzentration blieb ähnlich wie die Konzentration des TBP über die gesamte Aquifermächtigkeit relativ konstant. Die Werte schwankten zwischen 122 ng/l (7 m) und 85 ng/l (11 m, 21 m). In 3 m Tiefe konnten 109 ng/l TBEP in der Grundwasserprobe nachgewiesen werden. Die Grundwasserprobe aus 7 m Tiefe zeigte einen TBEP-Gehalt von 91 ng/l (Tab. 21, Seite 128).

Über die gesamte Aquifermächtigkeit blieben die Konzentrationen von TBP und TBEP relativ konstant. Die TCEP-Konzentration nahm dagegen mit zunehmender Tiefe im Aquifer zu.

### *Xenoöstrogene*

Abbildung 69c zeigt den Konzentrationsverlauf der beiden Vertreter der Xenoöstrogene BPA und 4-NP mit zunehmender Tiefe im Aquifer.

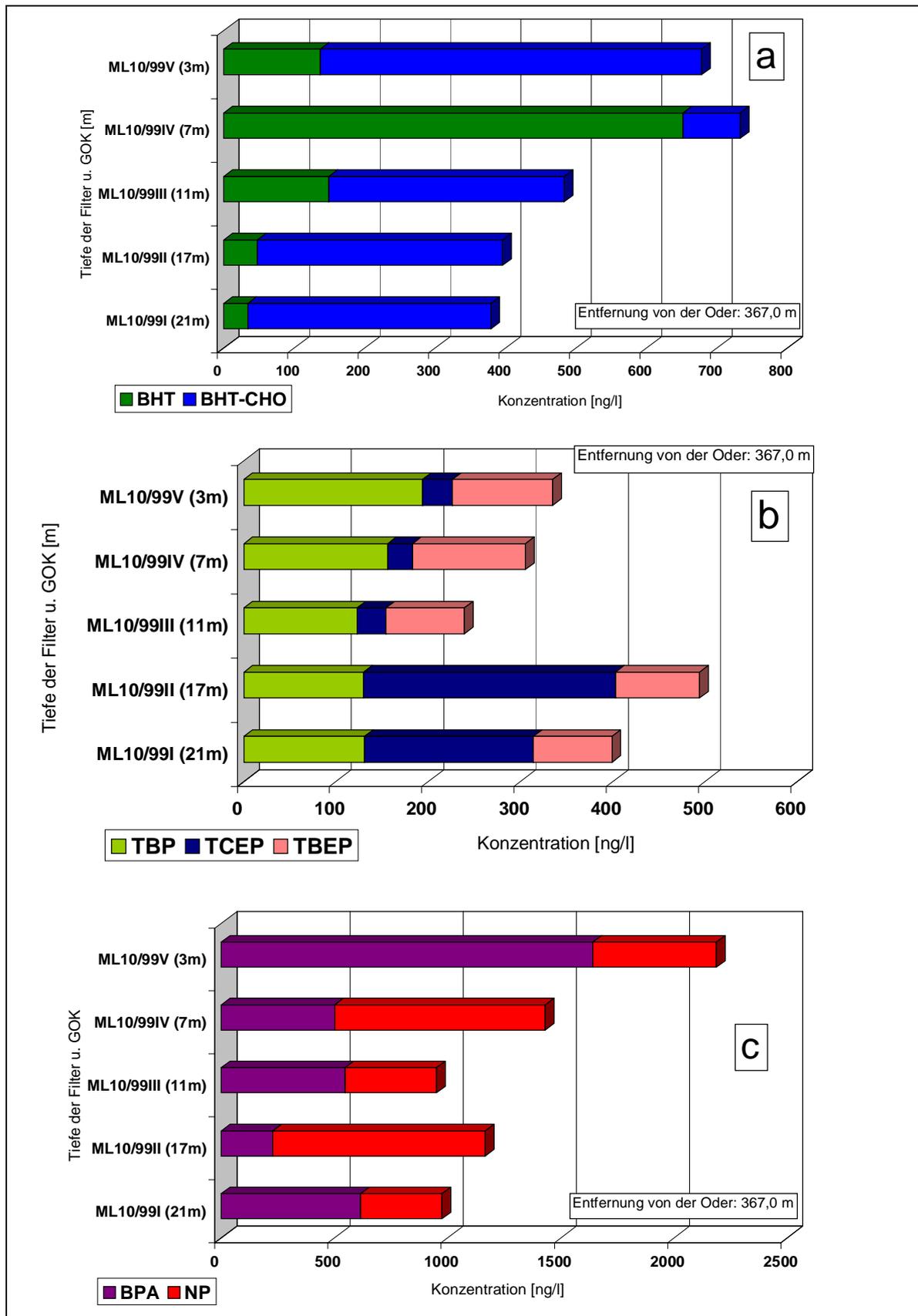


Abb. 69: Konzentrationsverlauf der organischen Umweltchemikalien senkrecht der Grundwasserfließrichtung (Transsekte Bahnbrücke ML10/99, März 2001).

Die höchste **BPA**-Konzentration im Grundwasser aus ML10/99 lag bei 1640 ng/l und wurde in einer Tiefe von 3 m u. GOK gemessen. In 7 m Tiefe nahm der BPA-Gehalt im Grundwasser auf 500 ng/l ab. In größeren Tiefen konnte BPA ebenfalls im Grundwasser nachgewiesen werden. Die Werte betragen dabei 546 ng/l (11 m), 227 ng/l (17 m) und 614 ng/l in der Grundwasserprobe aus 21 m Tiefe (Tab. 22, Seite 129).

**4-NP** war ebenfalls in allen Tiefen des Grundwasserleiters, die durch ML10/99 erschlossen werden, in relativ hohen Konzentration nachzuweisen. Die Schwankungsbreite der 4-NP-Konzentration lag zwischen 361 ng/l (21 m) und 937 ng/l (17 m). In der Grundwasserprobe aus 3 m Tiefe konnten 547 ng/l des Xenööstrogens 4-NP bestimmt werden. In einer Aquifertiefe von 7 m lag die 4-NP-Konzentration bei 930 ng/l. In der Grundwasserprobe aus 11 m Tiefe war für 4-NP ein Konzentrationsrückgang auf 404 ng/l zu verzeichnen (Tab. 22, Seite 129).

Die höchste BPA-Konzentration wurde im flacheren Bereich des Aquifers gemessen. Ab einer Tiefe von 3 m stellte sich der BPA-Gehalt im Grundwasser auf ein konstantes Niveau ein. Die 4-NP-Konzentration zeigte über den ganzen Aquiferbereich ähnliche Werte.

## 7. DISKUSSION

### 7.1 Vergleich der Ergebnisse mit Daten aus früheren Untersuchungen

#### 7.1.1 Abwasser

##### *Antioxidantien*

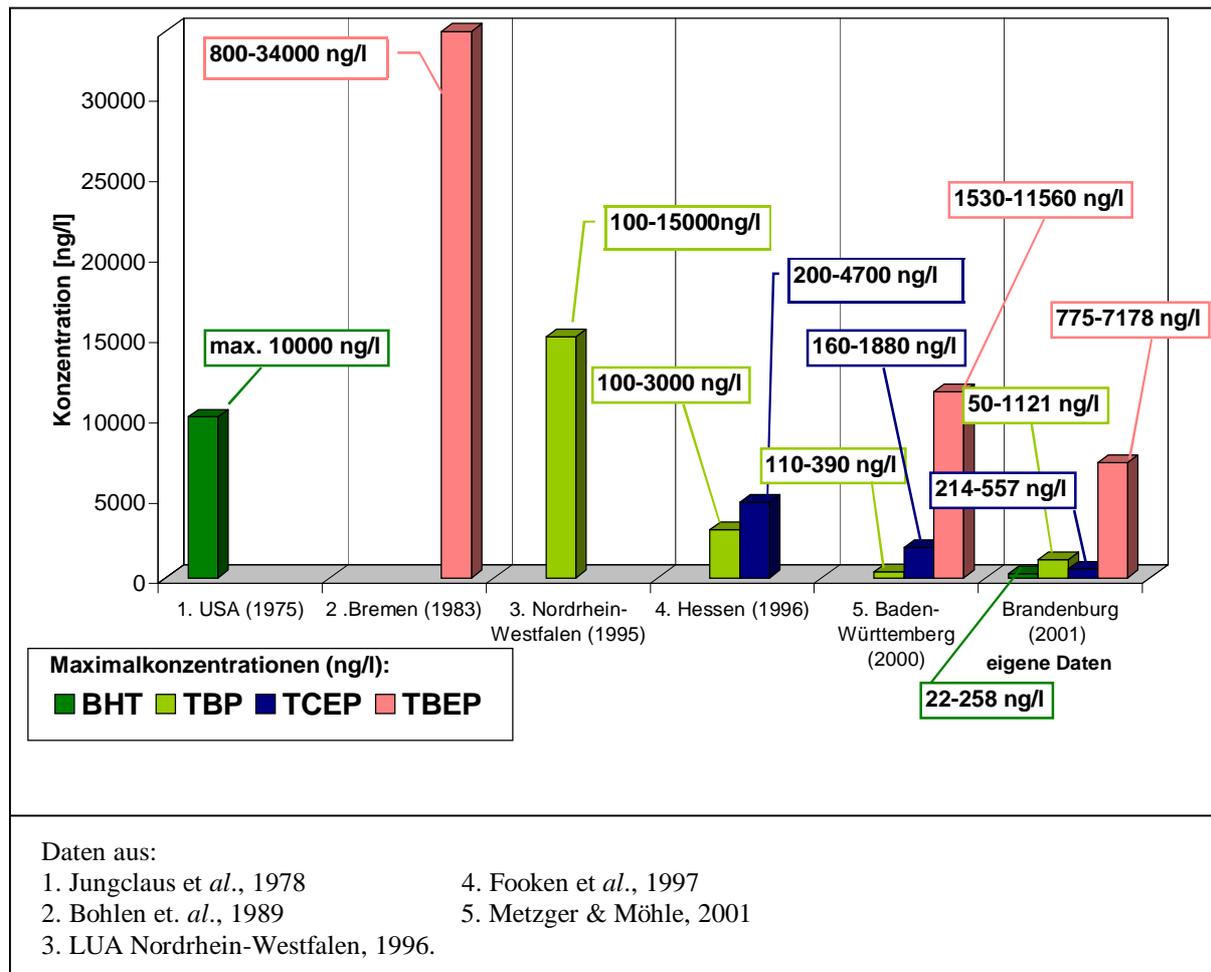
In Abbildung 70 ist die Maximalkonzentration des Antioxidationsmittels **BHT** im Ablauf einer kommunalen Kläranlage in den USA aus dem Jahr 1975 neben den aus den eigenen Untersuchungen resultierenden BHT-Konzentrationen in den Ablaufproben der drei kommunalen Kläranlagen in Brandenburg dargestellt. Weitere Daten zu BHT im Abwasser liegen nicht vor. Im Jahr 1975 konnten in den USA 10000 ng/l BHT im geklärten Abwasser nachgewiesen werden (Jungclaus et al., 1978). Im Jahr 2001 betrug die BHT-Konzentration im geklärten Abwasser 22-258 ng/l (Abb. 70).

Vor fast 30 Jahren gelangte in den USA demnach vereinzelt noch ungefähr die 100fache Menge an BHT über Abwassereinleitungen in die Vorfluter, was auf fehlende Abwasserreinigungsanlagen in der Vergangenheit zurückzuführen ist.

Vergleichsdaten zum Abbauprodukt **BHT-CHO** im Abwasser liegen nicht vor.

##### *Phosphorsäureester*

In Abbildung 70 sind die Konzentrationen von TBP, TCEP und TBEP in den Ablaufproben der drei kommunalen Kläranlagen in Brandenburg neben Abwasserdaten für PSE im geklärten Abwasser in der BRD aus früheren Untersuchungen dargestellt. In Abläufen kommunaler Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen traten 1995 Werte für **TBP** von 100-15000 ng/l auf (LUA Nordrhein-Westfalen, 1996). Die Konzentrationen für TBP in kommunalen Kläranlagenabläufen in Hessen lagen im Jahr 1996 bei 100-3000 ng/l (Fooker et al., 1997). In Baden Württemberg schwankten nach Metzger & Möhle (2001) im Jahr 2000 die TBP-Konzentrationen in 22 Kläranlagenabläufen zwischen 110-390 ng/l. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit lieferten für TBP in den Abläufen von drei kommunalen Kläranlagen in Brandenburg einen Gehalt von 50-1121 ng/l (Abb. 70).



**Abb. 70: Vergleich der Konzentrationen von BHT, TBP, TCEP und TBEP in Kläranlagenabläufen in Brandenburg (2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen.**

In den Abläufen aller untersuchten hessischen kommunalen Kläranlagen (n=12) war **TCEP** im Jahr 1996 nach Fooken et al. (1997) mit Konzentrationen zwischen 200-4700 ng/l nachweisbar. In industriellen Kläranlagen lagen die TCEP-Konzentrationen im Bereich von 5000-150000 ng/l (Fooken et al., 1997). Auch in Baden-Württemberg wurde TCEP in zahlreichen Kläranlagenabläufen nachgewiesen. Die TCEP-Konzentrationen lagen im Jahr 2000 nach Metzger & Möhle (2001) bei 160-1880 ng/l. In den Abläufen der drei kommunalen Kläranlagen in Brandenburg, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, lag der TCEP-Gehalt im Jahr 2001 bei 214-557 ng/l (Abb. 70).

In Bremen konnte der letzte Vertreter dieser Gruppe, das **TBEP**, im Jahr 1983 in Kläranlagenabläufen mit Konzentrationen im Bereich von 800-34000 ng/l nachgewiesen werden (Bohlen et al., 1989). In den von Metzger & Möhle (2001) untersuchten Kläranlagenabläufen in Baden-Württemberg lagen im Jahr 2000 die Konzentrationen von TBEP zwischen 1530-11560 ng/l. Die TBEP-Konzentrationen in brandenburgischen Kläranlagenabläufen,

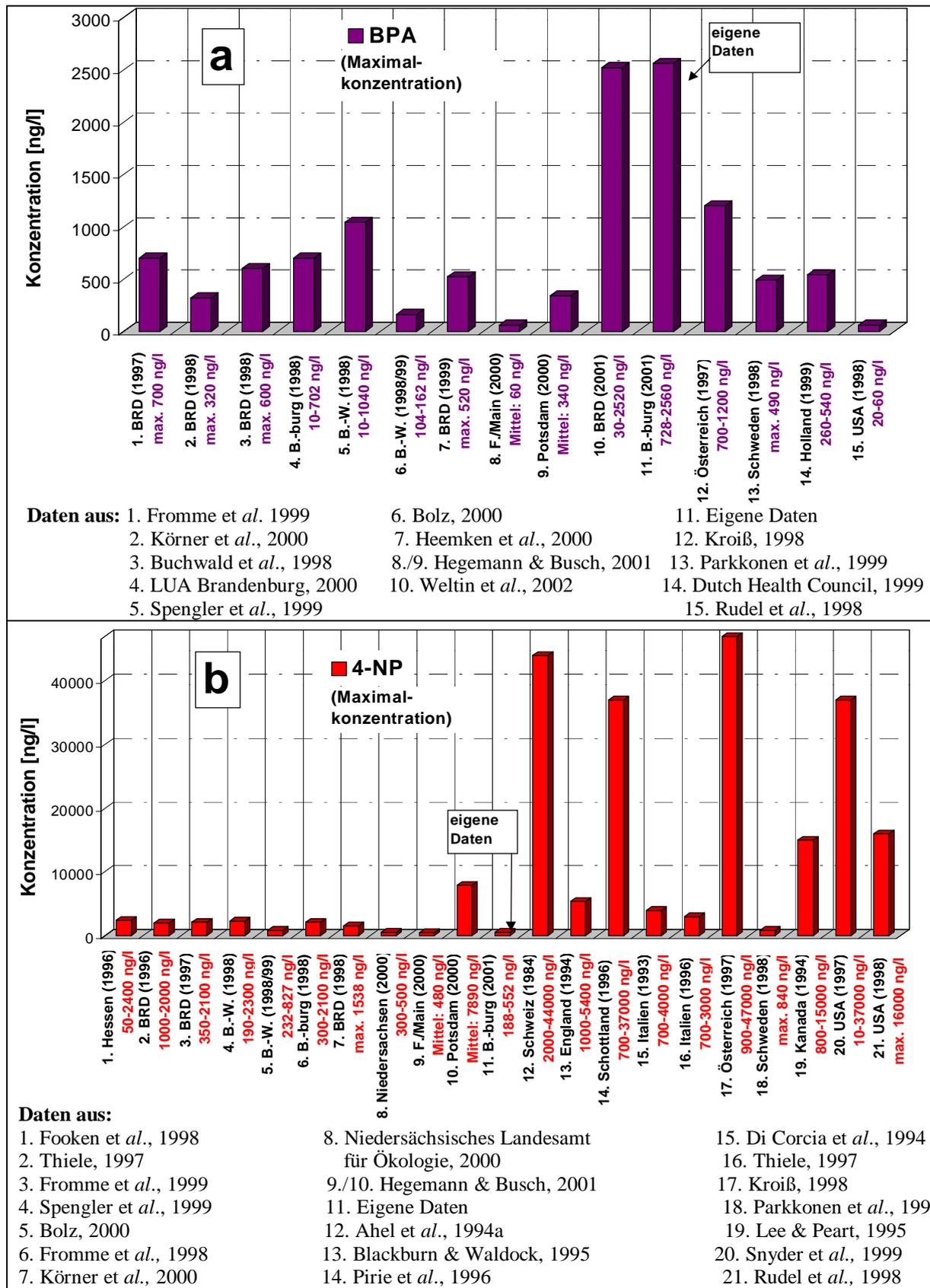
dies aus den eigenen Arbeiten resultierten, schwankten im Jahr 2001 zwischen 775-7178 ng/l (Abb. 70).

In der BRD war in Bezug auf TBP, TCEP und TBEP in den letzten 20 Jahren eine Konzentrationsabnahme im geklärten Abwasser zu beobachten. Der Grund hierfür liegt vor allem in der Ausweitung des Kläranlagennetzes in der Vergangenheit. Die relativ geringen Konzentrationen der PSE in den Abläufen, die aus diesen Untersuchungen resultierten, sind letztendlich darauf zurückzuführen, dass alle Kläranlagen, die im Rahmen dieser Arbeit beprobt wurden, zum Zeitpunkt der Beprobung nicht älter als 3 Jahre waren. Damit liegen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Abwasserreinigungsanlagen im Bundesland Brandenburg wahrscheinlich über dem deutschen Standard.

Mit der hier eingesetzten Analysenmethode konnte sichergestellt werden, dass die tatsächlichen Gehalte der organischen Umweltchemikalien in den Abwasserproben nicht durch Laborhintergrund verfälscht wurden. Durch eine präzise gaschromatographische Trennung der Analyten konnte weiterhin eine Koelution mehrerer Substanzen vermieden und gegebenenfalls massenspektrometrisch überprüft und korrigiert werden. Aus diesen Gründen ist ein scheinbarer Konzentrationsanstieg der organischen Umweltchemikalien durch Analysefehler ausgeschlossen.

### *Xenoöstrogene*

Ein Vergleich von Ergebnissen aus früheren Untersuchungen zum Auftreten der beiden endokrin wirksamen Substanzen BPA und 4-NP im geklärten Abwasser mit den Gehalten beider Verbindungen in Kläranlagenabläufen, die aus den eigenen Untersuchungen resultierten, ist Abbildung 71 zu entnehmen. Im Zeitraum 1997/98 lagen die maximalen BPA-Konzentrationen in deutschen Kläranlagenabläufen zwischen 320-700 ng/l (Buchwald et al., 1998, Fromme et al., 1999, Körner et al., 2000). Heemken et al. (2000) ermittelten 1999 in geklärten Abwasserproben kommunaler Kläranlagen in der BRD eine maximale BPA-Konzentration von 520 ng/l. Weltin et al. (2002) wiesen im Jahr 2001 BPA-Gehalte von 30-2520 ng/l in 12 deutschen Kläranlagenabläufen nach. In Baden-Württemberg wurde BPA im Jahr 1998 von Spengler et al. (1999) mit Konzentrationen zwischen 10-1040 ng/l und im Zeitraum 1998/99 von Bolz (2000) mit Konzentrationen zwischen 104-162 ng/l im geklärten Abwasser bestimmt.



**Abb. 71: Vergleich der Konzentrationen von BPA [a] und 4-NP [b] in Kläranlagenabläufen in Brandenburg (2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (BRD = Deutschland, B.-burg = Brandenburg, F. = Frankfurt., B.-W. = Baden-Württemberg, max. = maximal).**

Untersuchungen des Kläranlagenablaufs der Kläranlage Frankfurt/Main (Niederrad) ergaben im Jahr 2000 eine mittlere Konzentration für BPA von 60 ng/l im geklärten Abwasser (Hegemann & Busch, 2001). Die Autoren wiesen BPA zum gleichen Zeitpunkt im Ablauf der Kläranlage Potsdam (Nord) mit durchschnittlich 340 ng/l nach. In Ablaufproben von brandenburgischen Kläranlagen wurden im Jahr 1998 BPA-Konzentrationen von 10-702 ng/l bestimmt (LUA Brandenburg, 2000). Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ergaben für das Jahr 2001 BPA-Gehalte im geklärten Abwasser von 728-2560 ng/l (Abb. 71a).

In Österreich wies Kroiß (1998) im Jahr 1997 BPA im geklärtem Abwasser mit Konzentrationen zwischen 700-1200 ng/l nach. In schwedischen Kläranlagenabläufen bestimmten Parkkonen et al. (1999) im Jahr 1998 eine maximale BPA-Konzentration von 490 ng/l. In holländischen kommunalen Kläranlagenabläufen schwankte die Konzentration von BPA im Jahr 1999 zwischen 260-540 ng/l (Dutch Health Council, 1999), was ungefähr der von Heemken et al. (2000) ermittelten BPA-Konzentration im geklärten Abwasser in der BRD zu diesem Zeitpunkt entspricht. In den USA lag die BPA-Konzentration in Kläranlagenabläufen im Jahr 1998 nur bei 20-60 ng/l (Rudel et al., 1998).

Die BPA-Konzentrationen, die im Rahmen dieser Untersuchungen im geklärten Abwasser bestimmt wurden, waren im Vergleich zu früheren Studien in der BRD generell höher. Die erst kürzlich von Weltin et al. (2002) im geklärten Abwasser gemessenen BPA-Gehalte lagen dagegen in einem ähnlich hohen Bereich wie die eigenen Werte. In der BRD sind die BPA-Gehalte im geklärten Abwasser in den letzten Jahren angestiegen, was auf eine steigende Produktion von Polycarbonat verbunden mit einer steigenden Produktionszahl für BPA zurückgeführt werden kann.

Europäische Studien zeigen im Zeitraum 1997-1999 für BPA ähnliche Konzentrationen wie in deutschen Kläranlagenabläufen. Die BPA-Gehalte in amerikanischen Kläranlagen waren dagegen deutlich niedriger.

In den letzten 10 Jahren beschäftigten sich zahlreiche Arbeiten mit dem Auftreten von **4-NP** in Kläranlagenabflüssen. Daten zu 4-NP im geklärten Abwasser liegen aus den Bundesländern Hessen, Baden-Württemberg, Niedersachsen und Brandenburg sowie aus den Ländern Österreich, Italien, Schweiz, Schottland, England, Schweden, Kanada und den USA vor. Von Thiele (1997) wurden im Jahr 1996 in deutschen Kläranlagenabläufen 4-NP-Gehalte zwischen 1000-2000 ng/l nachgewiesen. In den darauffolgenden Jahren 1997 und 1998 lagen die 4-NP-Gehalte in der BRD bei 350-2100 ng/l (Fromme et al., 1997) bzw. bei maximal

1538 ng/l (Körner et al., 2000). In Baden-Württemberg wurden im geklärten Abwasser im Jahr 1998 für 4-NP Konzentrationen von 190-2300 ng/l (Spengler et al., 1999) und im Zeitraum 1998/99 von 232-827 ng/l (Bolz, 2000) bestimmt. Die 4-NP-Konzentrationen in hessischen Kläranlagenabläufen lagen im Jahr 1996 bei 50-2400 ng/l (Fooken et al., 1998). Fromme et al. (1998) wiesen 4-NP in den Abläufen brandenburgischer Kläranlagen im Jahr 1998 mit Konzentrationen zwischen 300-2100 ng/l nach. In Kläranlagen Niedersachsens wurden im Jahr 2000 4-NP-Gehalte von 300-500 ng/l in Ablaufproben bestimmt (Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, 2000). Die 4-NP-Konzentrationen in den Abläufen der Kläranlagen Frankfurt/Niederrad und Potsdam/Nord betragen im Jahr 2000 durchschnittlich 480 bzw. 7890 ng/l (Hegemann & Busch, 2001). Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ergaben für drei kommunale Kläranlagen in Brandenburg 4-NP-Konzentrationen im geklärten Abwasser von 188-552 ng/l (Abb. 71b).

1984 wurde von Ahel et al. (1994a) in schweizer Kläranlagenabläufen 4-NP-Konzentrationen von 2000-44000 ng/l gemessen. In England wurde 4-NP im Jahr 1994 mit 100-5400 ng/l im geklärten Abwasser nachgewiesen (Blackburn & Waldock, 1995). In schottischen Kläranlagen lagen 1996 die 4-NP-Konzentrationen in einem Bereich von 700-37000 ng/l (Pirie et al., 1996). In Italien konnte Di Corcia et al. (1994) im Jahr 1993 4-NP-Gehalte von 700-4000 ng/l im geklärten Abwasser nachweisen. Thiele (1997) bestimmte in Italien im Jahr 1996 mit 700-3000 ng/l ähnliche 4-NP-Werte im geklärten Abwasser. In Österreich betragen die 4-NP-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen im Jahr 1997 900-47000 ng/l (Kroiß, 1998). In schwedischen Kläranlagen bestimmten Parkkonen et al. (1999) im Jahr 1998 eine maximale 4-NP-Konzentration von 840 ng/l im geklärten Abwasser. In Kanada wurde 4-NP im Jahr 1994 mit Konzentrationen zwischen 800-15000 ng/l in Kläranlagenabläufen bestimmt (Lee & Peart, 1995). Auch in den USA wurde 4-NP in den Jahren 1997 und 1998 mit 10-37000 ng/l (Snyder et al., 1999) bzw. maximal 16000 ng/l (Rudel et al., 1998) im geklärten Abwasser in erheblichen Konzentrationen nachgewiesen (Abb. 71b).

Vergleicht man die Maximalwerte von 4-NP in den Abläufen deutscher Kläranlagen der letzten fünf Jahre, lässt sich für diesen Zeitraum generell eine Konzentrationsabnahme für diese Verbindung im geklärten Abwasser beobachten.

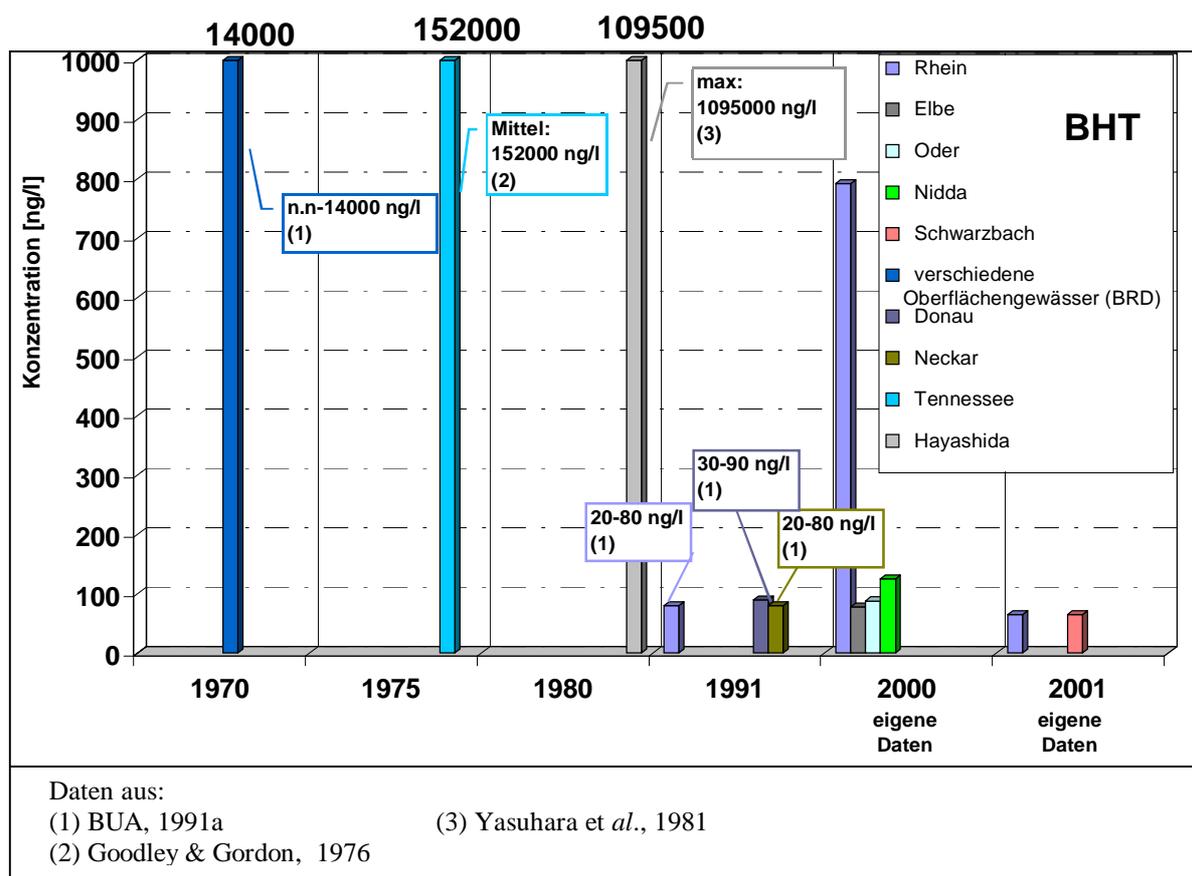
Im internationalen Vergleich sind die Gehalte des Isomergemisches 4-NP im geklärten Abwasser deutscher Kläranlagen relativ gering. Nur in Schweden lagen die Konzentrationen für 4-NP im geklärten Abwasser auf einem ähnlich niedrigen Niveau wie die eigenen 4-NP-Werte, die aus dieser Arbeit resultierten. Durch den geringeren Einsatz nichtionischer Tenside

in den Produkten gelangen weniger NPnEOs in die Kläranlagen. Folglich wird im Verlauf der Abwasserbehandlung auch weniger 4-NP durch biologischen Abbau gebildet.

### 7.1.2 Oberflächenwasser

#### *Antioxidantien*

In Abbildung 72 sind die Konzentrationen des Antioxidationsmittels **BHT** in verschiedenen deutschen Oberflächengewässern, im Neckar, in der Donau und im Rhein sowie in einem japanischen und einem amerikanischen Fluss (siehe Kap. 3.1.1, Seite 7) neben den Ergebnissen, die im Rahmen dieser Arbeit zum Auftreten von BHT in deutschen Oberflächen- gewässern in den Jahren 2000 und 2001 gewonnen wurden, dargestellt (siehe Kap. 6.3.3.1, Seite 119).



**Abb. 72:** Vergleich der BHT-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1970, 1975, 1980, 1991).

Im Jahr 1970 wurde in Wasserproben aus verschiedenen deutschen Flüssen eine BHT-Konzentration von bis zu 14000 ng/l nachgewiesen (BUA, 1991a). Die BHT-Konzentrationen

in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächengewässern waren mit Werten von bis zu 1594 ng/l ungefähr um den Faktor 10 niedriger als noch vor 30 Jahren. Im Jahr 1991 lag der maximale BHT-Gehalt im Rhein bei 80 ng/l (BUA, 1991a). Neun Jahre später war die BHT-Konzentration im Rhein im November 2000 um das 10fache auf 791 ng/l gestiegen (Abb. 72). Diese Konzentrationsangaben beziehen sich allerdings auf Flusswasserproben, die von verschiedenen Stellen im Rhein stammen. Die Probe aus dem Jahr 1991 wurde bei Mannheim entnommen. Die Probe aus dem Jahr 2000 stammte aus dem Rhein bei Rüsselsheim und somit von einer Stelle weiter flussabwärts. Der Konzentrationsanstieg um die 10fache Menge ist also nicht unbedingt auf eine Konzentrationszunahme mit der Zeit zurückzuführen. Ein Eintrag von BHT durch Abwassereinleitung und Niederschläge in den Fluss und eine damit verbundene Konzentrationserhöhung flussabwärts ist als mögliche Erklärung ebenfalls in Betracht zu ziehen.

Im März 2001 lag die BHT-Konzentration in einer Wasserprobe aus dem Rhein, die ebenfalls bei Rüsselsheim entnommen wurde, bei nur 65 ng/l. Dieser Konzentrationsrückgang im Vergleich zum November 2000 ist auf jahreszeitlich bedingte Konzentrationsschwankungen durch Verdünnungseffekte oder einen verstärkten aeroben Abbau von BHT im Frühjahr zurückzuführen.

Die BHT-Konzentrationen in Neckar und Donau von 20-80 bzw. 30-90 ng/l aus dem Jahr 1991 (BUA, 1991a) entsprechen in etwa der BHT-Konzentration in der Oder im März 2000 (88 ng/l), in der Nidda im März 2000 (125 ng/l), in der Elbe im November 2000 (78 ng/l), im Rhein im März 2001 (65 ng/l) und im Schwarzbach im März 2001 (65 ng/l) [Abb. 72].

Dagegen liegen die BHT-Konzentrationen in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächengewässern um Größenordnungen niedriger als die durchschnittliche BHT-Konzentration von 152000 ng/l, die vor 25 Jahren im amerikanischen Fluss Tennessee von Goodley & Gordon (1976) bestimmt wurde. Im japanischen Fluss Hayashida lag die maximale BHT-Konzentration vor 20 Jahren bei 1095000 ng/l (Yasuhara et al., 1981) [Abb. 72].

Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass ein Vergleich der Konzentrationen organischer Umweltchemikalien in Oberflächengewässern problematisch ist, da im Gelände viele Faktoren wie Probennahmeort, Probennahmezeitpunkt und hydrologische Randbedingungen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, die nicht direkt miteinander verglichen werden können. Punktuelle Einträge durch Abwassereinleitungen führen beispielsweise nur lokal zu höheren Konzentrationen, die aber nicht für die gesamte Fließstrecke des Oberflächen-

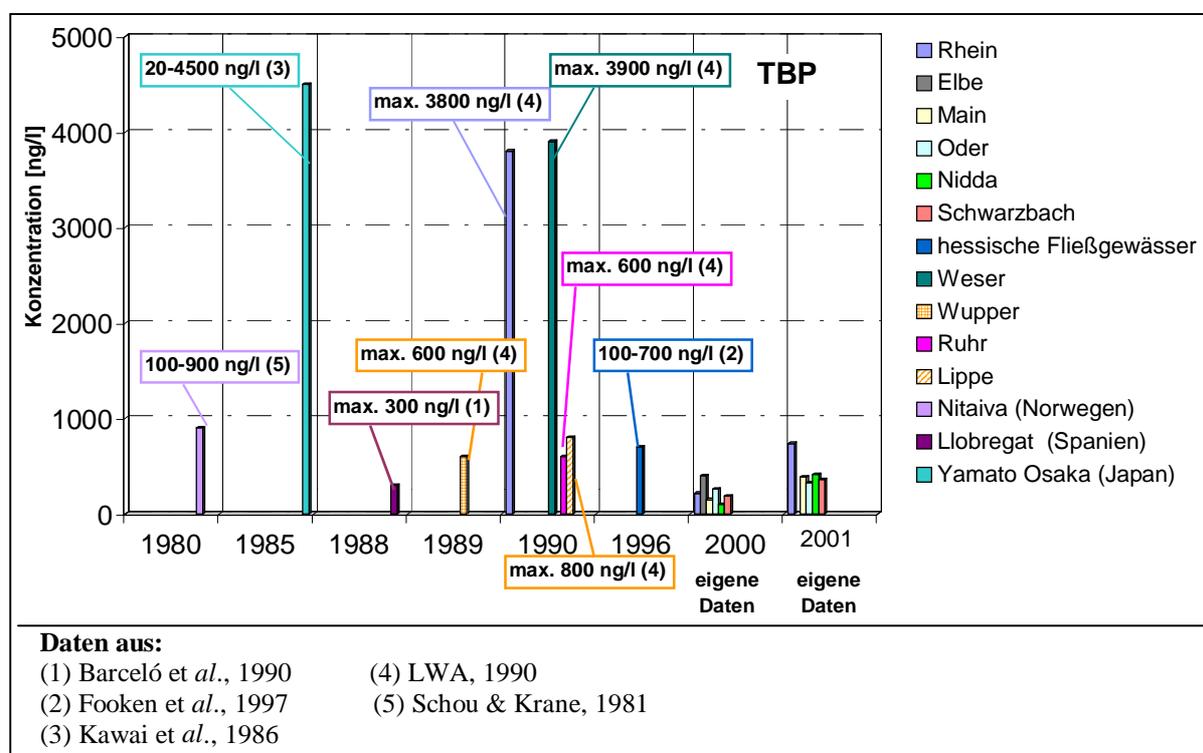
gewässers gelten. Insbesondere spielen Verdünnungseffekte bei Hochwasserereignissen eine große Rolle, durch die es zu geringeren Konzentrationen der Stoffe im Fluss kommt.

Die hohen BHT-Konzentrationen in Amerika und Japan in der Vergangenheit sind vor allem darauf zurückzuführen, dass vor 20 Jahren noch viel mehr ungeklärte Abwässer in die Oberflächengewässer eingeleitet wurden.

In der Literatur gibt es keine Hinweise zum Auftreten des Abbauprodukts **BHT-CHO** in Oberflächengewässern.

### Phosphorsäureester

Die maximalen Konzentrationen von TBP in Oberflächengewässern aus früheren (siehe Kap. 3.1.2, Seite 17) und eigenen Untersuchungen (siehe Kap. 6.3.3.1, Seite 119) sind in Abbildung 73 gegenübergestellt. Noch vor 11 Jahren lagen die **TBP**-Maximalkonzentrationen in Rhein und Weser bei fast 4000 ng/l (LWA, 1990). In keinem der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächengewässer erreichte der TBP-Gehalt einen Wert in diesem Größenbereich.



**Abb. 73:** Vergleich der TBP-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1980, 1985, 1988, 1989, 1990, 1996).

Im Vergleich dazu betrug der TBP-Gehalt im Rhein bei Rüsselsheim im November 2000 nur 218 ng/l. Im März 2001 konnten an dieser Stelle im Rhein allerdings wieder 738 ng/l TBP gemessen werden (Abb. 73).

Die TBP-Konzentrationen in Wupper, Ruhr und Lippe lagen mit Werten zwischen 100-800 ng/l (LWA, 1990) im Zeitraum 1989-1990 im Bereich der TBP-Konzentration in der Elbe im März 2000 (399 ng/l), im Main im November 2000 (151 ng/l) und im März 2001 (386 ng/l), in der Oder im März 2000 (260 ng/l) und im März 2001 (327 ng/l), in der Nidda im November 2000 (100 ng/l) und im März 2001 (412 ng/l) sowie im Schwarzbach im November 2000 (186 ng/l) und im März 2001 (361 ng/l) [Abb. 73]. In hessischen Fließgewässern konnten Fooken et al. (1997) im Zeitraum von 1991-1996 ähnliche TBP-Konzentrationen zwischen 100-700 ng/l bestimmen.

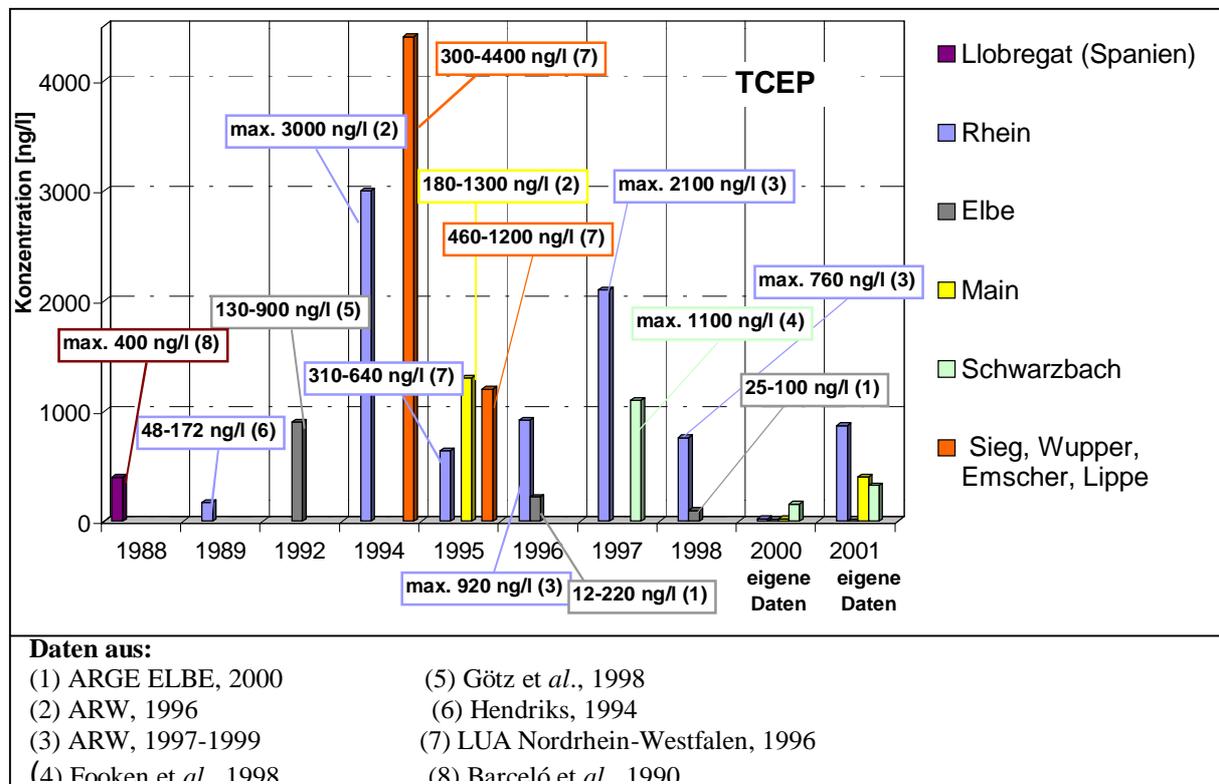
Im Vergleich zu den TBP-Konzentrationen von 20-4500 ng/l im japanischen Fluss Osaka im Jahr 1985 (Kawai et al., 1986) liegen die Werte in Rhein und Weser mit maximal 3800 bzw. 3900 ng/l aus dem Jahre 1990 (LWA, 1990) nur geringfügig darunter. Dagegen liegen die Maximalkonzentrationen für TBP in den Flüssen Llobregat (Spanien) im Jahr 1988 und Nitaiva (Norwegen) im Jahr 1980 mit 300 ng/l (Barceló et al., 1990) bzw. 900 ng/l (Schou & Krane, 1981) deutlich unter den maximalen TBP-Konzentrationen in Rhein und Weser.

Abbildung 74 zeigt die Konzentrationen von **TCEP** in Oberflächengewässern aus früheren (siehe Kap. 3.1.2, Seite 22) und eigenen Untersuchungen (siehe Kap. 6.3.3.1, Seite 119).

**TCEP** wurde im Jahr 1989 im Rhein mit Konzentrationen zwischen 48-172 ng/l bestimmt (Hendriks, 1994). Im Jahr 1994 stieg die TCEP-Konzentration im Oberflächenwasser des Rheins bis auf einen Maximalwert von 3000 ng/l an (ARW, 1996). Seitdem nahm der TCEP-Gehalt im Rhein kontinuierlich ab (ARW, 1997-1999). Im November 2000 konnten im Rahmen dieser Arbeiten nur noch 24 ng/l TCEP im Rhein bestimmt werden. Im März 2001 betrug die TCEP-Konzentration an der gleichen Stelle im Rhein 869 ng/l. Der Wert aus dem Jahr 1994 wurde somit nicht erreicht.

Auch in den Flüssen Sieg, Wupper, Emscher und Lippe wurde 1994 TCEP mit einer Konzentration von 300-4400 ng/l bestimmt. Schon ein Jahr später ging die Konzentration in diesen Oberflächengewässern auf 460-1200 ng/l zurück (LUA Nordrhein-Westfalen, 1996). In der Elbe konnten 1992 noch TCEP-Konzentrationen von 130-900 ng/l bestimmt werden (Götz et al., 1998). 1996 und 1998 lagen die TCEP-Gehalte in der Elbe nur noch bei 12-220 bzw. 25-100 ng/l (ARGE ELBE, 2000). Im Rahmen der eigenen Untersuchungen konnte

TCEP im Zeitraum 2000/01 in der Elbe nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von 20 ng/l nachgewiesen werden.



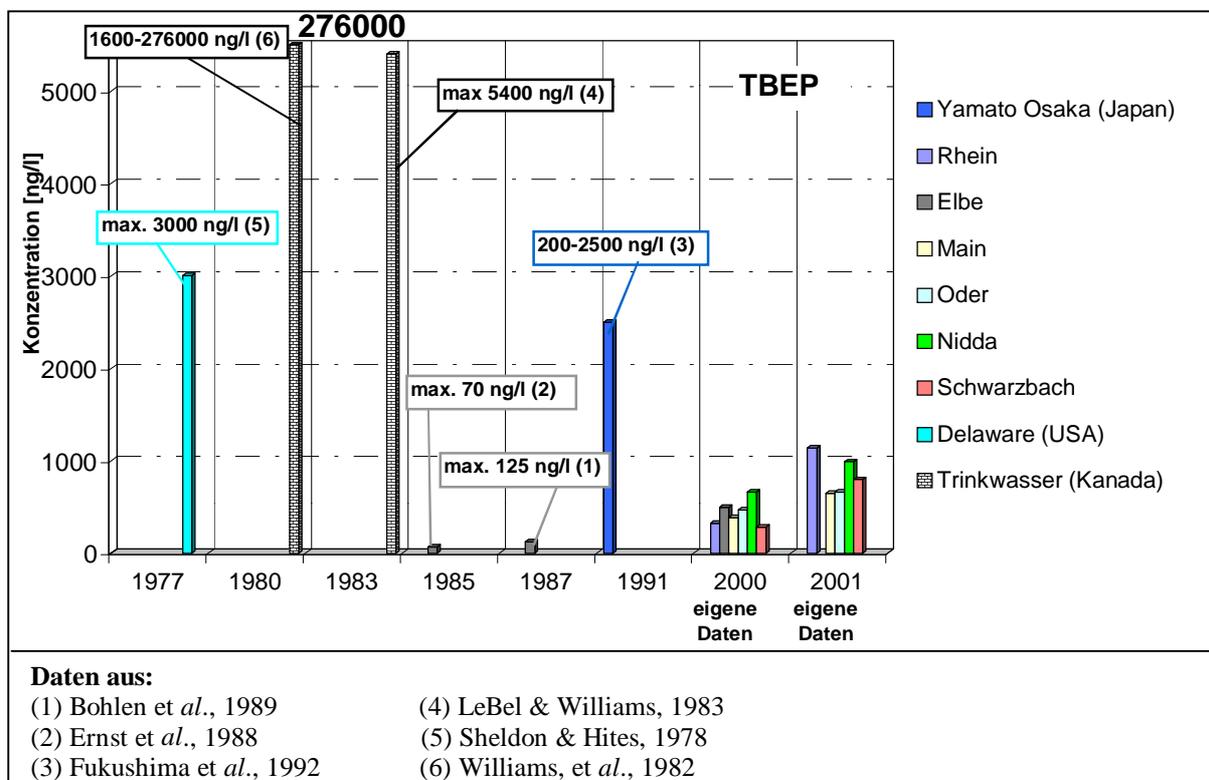
**Abb. 74: Vergleich der TCEP-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1988, 1989, 1992, 1994-1998).**

Im Main bei Bischofsheim lagen die TCEP-Konzentrationen im Jahr 1995 bei Werten zwischen 180-1300 ng/l (ARW, 1996). Im November 2000 und im März 2001 wurden für TCEP im Main Konzentrationen von 23 bzw. 402 ng/l bestimmt.

Im Schwarzbach lag die maximale TCEP-Konzentration 1997 noch bei 1100 ng/l (Fooker et al., 1998). Im März 2000 konnten im Schwarzbach nur noch 156 ng/l und im März 2001 325 ng/l TCEP nachgewiesen werden.

Für einen internationalen Vergleich können nur Daten zum Auftreten von TCEP in spanischen Oberflächengewässern aus dem Jahr 1988 herangezogen werden. Zu diesem Zeitpunkt wies das Oberflächenwasser des Llobregat eine TCEP-Konzentration von bis zu 400 ng/l auf (Barceló et al., 1990) und lag damit im Bereich der aktuellen TCEP-Konzentration in deutschen Fließgewässern.

Abbildung 75 zeigt die Konzentrationen der Substanz **TBEP** in verschiedenen Oberflächengewässern und im kanadischen Trinkwasser für den Zeitraum 1977-1991. Anhand dieser Abbildung werden Ergebnisse aus früheren Untersuchungen (siehe Kap. 3.1.3, Seite 26) zum Auftreten von TBEP in der aquatischen Umwelt mit den TBEP-Konzentrationen in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächengewässern (siehe Kap. 6.3.3.1, Seite 119) verglichen. Daten zu TBEP in deutschen Oberflächengewässern liegen so gut wie keine vor. Vergleichsdaten existieren nur für die Elbe. Im Jahr 1985 konnten Ernst et al. (1988) im Oberflächenwasser der Elbe maximal 70 ng/l TBEP nachweisen. Bohlen et al. (1989) bestimmten 1987 in der Elbe eine TBEP-Maximalkonzentration von 125 ng/l. Dagegen war die TBEP-Konzentration in der Elbe im November 2000 mit 494 ng/l leicht erhöht (Abb. 75). TBEP-Gehalte bis zu 3000 ng/l bzw. 200-2500 ng/l, wie sie im Jahr 1977 im amerikanischen Fluss Delaware (Sheldon & Hites, 1978) und im Jahr 1991 im japanischen Fluss Yamato Osaka (Fukushima et al., 1992) gemessen wurden, wurden in deutschen Fließgewässern nie nachgewiesen. Die aktuellen Konzentrationen von TBEP in deutschen Fließgewässern liegen ebenfalls weit unter den TBEP-Werten, die 1980 (1600-276000 ng/l) und 1983 (max. 5400 ng/l) in Trinkwasserproben aus Kanada bestimmt wurden (Williams et al., 1982, LeBel & Williams, 1983) [Abb. 75].



**Abb. 75: Vergleich der TBEP-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1977, 1980, 1983, 1985, 1987, 1991).**

Betrachtet man die Konzentrationen der Phosphorsäureester TBP, TCEP und TBEP in verschiedenen Oberflächengewässern, lässt sich zusammenfassend sagen, dass im vergangenen Jahrzehnt sowohl die Konzentrationen für TBP als auch für TCEP in deutschen Oberflächengewässern zurückgegangen sind. Die TBEP-Konzentration in der Elbe ist dagegen in den letzten 15 Jahren geringfügig angestiegen.

Im Vergleich zu Studien aus Spanien, Norwegen und Japan liegen die TBP-Gehalte in deutschen Flüssen in einem ähnlichen Bereich. Im Vergleich zu Japan und Amerika ist die Konzentration von TBEP in deutschen Oberflächengewässern gering. Im Vergleich zu TBEP-Gehalten im Trinkwasser aus Kanada spielt die Verbindung in deutschen Flüssen ebenfalls eher eine untergeordnete Rolle.

### *Xenoöstrogene*

Der Vergleich früherer Konzentrationen des Xenoöstrogens **BPA** in Oberflächengewässern (siehe Kap. 3.3.1, Seite 31) mit den aktuellen Ergebnissen zum Auftreten von BPA in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächengewässern (siehe Kap. 6.3.3.1, Seite 119) ist Abbildung 76 zu entnehmen.

Im Vergleich zu den BPA-Konzentrationen von 50-135 ng/l, die 1998 in verschiedenen brandenburgischen Oberflächengewässern gemessen wurden (LUA Brandenburg, 2000), lagen die BPA-Konzentrationen, die im November 2000 und im März 2001 im Rahmen dieser Arbeit in der Oder gemessen wurden, mit 70 bzw. 84 ng/l auf einem ähnlich niedrigen Niveau. Im Zeitraum 1998/99 bestimmten Bolz et al. (2001) in den Bächen Körsch und Krähenbach (Baden-Württemberg) BPA-Konzentrationen zwischen 50-272 ng/l mit einem Mittelwert von 94 ng/l. In der Elbe konnten 1998/99 BPA-Konzentrationen von 17-776 ng/l nachgewiesen werden (Heemken et al., 2000). Im Rahmen der eigenen Untersuchungen lagen die BPA-Werte in Wasserproben aus der Elbe im Zeitraum 2000/01 nie oberhalb der Bestimmungsgrenze von 53 ng/l. Im Rhein wurden von Staples et al. (1989) im Jahr 1988 maximal 119 ng/l und von Franse & de Voogt (1997) im Jahr 1993 maximal 100 ng/l BPA nachgewiesen. Die BPA-Konzentration im Rhein ist mit 1114 ng/l im November 2000 und mit 841 ng/l im März 2001 in den letzten 13 Jahren deutlich gestiegen. Im Main und Nidda konnten im März 2000 mit 100 bzw. 164 ng/l und im März 2001 mit 120 bzw. 153 ng/l ebenfalls ähnliche BPA-Konzentrationen wie vor 13 Jahren bestimmt werden. Im Schwarzbach war der BPA-Gehalt im Vergleich zu Oder, Main und Nidda mit 798 ng/l im



Untersuchungen einen Konzentrationsbereich für BPA in Flusswasserproben von 90-12000 ng/l mit einem Mittelwert von 149 ng/l. Auch in taiwanischen Oberflächengewässern wurde BPA im Jahr 1999 mit Konzentrationen zwischen 50-3000 ng/l nachgewiesen (Ding & Wu, 2000).

Aus dem Konzentrationsvergleich lässt sich schließen, dass die BPA-Konzentration im Rhein im Laufe des letzten Jahrzehnts gestiegen ist, was mit einer steigenden Produktionsrate dieser Industriechemikalie in Verbindung gebracht werden kann, die sich vor allem in Ballungsgebieten in steigenden Stoffkonzentrationen in den Flüssen äußert. Die BPA-Gehalte im Rhein, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, sind mit den Konzentrationen in japanischen und tschechischen Flüssen vergleichbar. Die aktuellen BPA-Konzentrationen in Main, Elbe, Nidda und Oder liegen dagegen auf einem niedrigeren Niveau als die BPA-Konzentrationen, die noch vor 3-4 Jahren in anderen deutschen Flüssen und Bächen gemessen wurden. Bei einem Vergleich mit den USA und Taiwan sind die Werte für BPA in deutschen Flüssen eher gering.

Abbildung 77 zeigt die Konzentrationen von **4-NP** in Oberflächengewässern aus früheren Untersuchungen (siehe Kap. 3.3.2, Seite 37) im Vergleich mit den Ergebnissen aus eigenen Untersuchungen zum Auftreten von 4-NP in Oberflächengewässern (siehe Kap. 6.3.3.1, Seite 119).

Im Rhein konnten 1984 noch maximal 10000 ng/l der Substanz 4-NP nachgewiesen werden (BUA, 1988b). Im Vergleich dazu hat sich die 4-NP-Konzentration im Rhein heute ungefähr um den Faktor 20 verringert, sofern die Messwerte vom November 2000 (588 ng/l) und März 2001 (546 ng/l), die aus dieser Arbeit resultierten, zugrunde gelegt werden.

In der Elbe konnten Heemken et al. (2000) im Zeitraum 1998/99 4-NP-Konzentrationen von 7-53 ng/l nachweisen. Im März 2000 lag der 4-NP-Gehalt in der Elbe mit 28 ng/l ebenfalls auf einem relativ niedrigen Niveau. Im November 2000 konnten in der Elbe 112 ng/l der endokrin wirksamen Substanz 4-NP nachgewiesen werden.

In bayerischen Gewässern ist die Gewässerbelastung mit 4-NP von 1990 (max. 800 ng/l) bis 1995 (max. 400 ng/l) um die Hälfte zurückgegangen (Trapp et al., 1992, Zellner & Kalbfus, 1997).

Auch im Main war von 1990 (7-3300 ng/l) bis 1991 (9-1300 ng/l) ein Rückgang der 4-NP-Konzentration um 50 % zu verzeichnen (BLAU, 1995). Im März 2000 und im November

2000 lag die 4-NP-Konzentration mit 140 bzw. 224 ng/l im Main ebenfalls auf einem relativ niedrigen Niveau.

Die 4-NP-Konzentration in der Oder lag im März 2000 bei 628 ng/l. Im darauffolgenden Jahr (März 2001) wurde eine 4-NP-Konzentration von 1220 ng/l in der Oder bestimmt. Diese beiden Werte lagen im Bereich der 4-NP-Konzentration von 80-2720 ng/l, die 1998 in brandenburgischen Oberflächengewässern gemessen wurde (Fromme et al., 1998). Bolz et al. (2001) wiesen 4-NP in den Bächen Körsch und Krähenbach (Baden-Württemberg) mit einem Mittelwert von 77 ng/l nach. Die maximale 4-NP-Konzentration bestimmten die Autoren mit 458 ng/l.

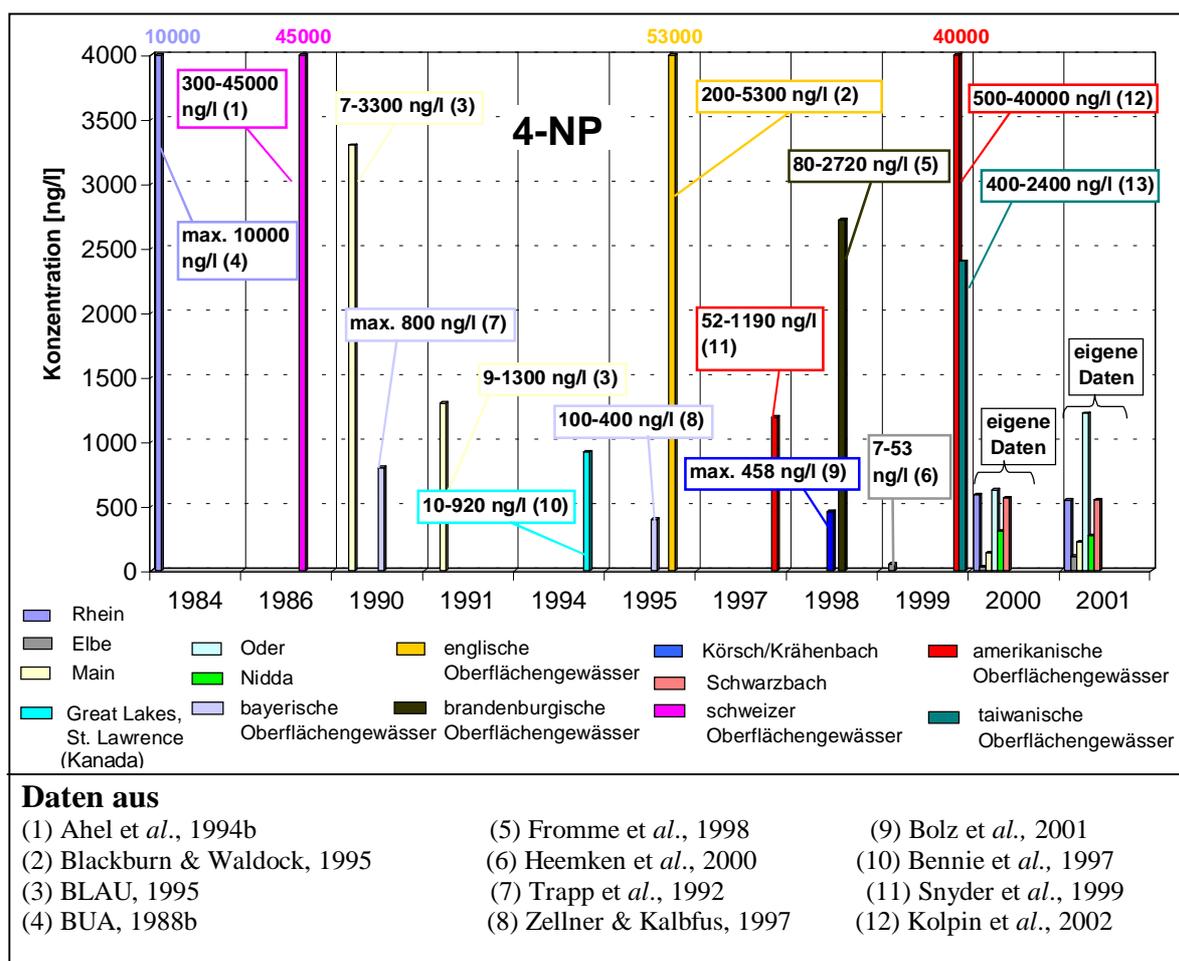
Außerhalb von Deutschland liegen zum Auftreten von 4-NP in Oberflächengewässern Daten aus der Schweiz, aus England, aus Kanada, den USA und aus Taiwan vor. In Flusswasserproben aus der Schweiz wurden zwischen 1983 und 1986 4-NP-Konzentrationen von 300-45000 ng/l nachgewiesen (Ahel et al., 1994b). In England und Wales lagen die Konzentration von 4-NP in Wasserproben aus verschiedenen Oberflächengewässern im Jahr 1995 bei 200-53000 ng/l (Blackburn & Waldock, 1995). In Wasserproben aus den Great Lakes und des Flusses St. Lawrence in Kanada konnten Bennie et al. (1997) im Zeitraum 1994/94 4-NP mit Konzentrationen zwischen 10-920 ng/l nachweisen (Mittelwert: 210 ng/l). Aus den USA liegen ebenfalls Daten zum Auftreten von 4-NP in Oberflächengewässern vor. Snyder et al. (1999) bestimmen hier in Wasserproben aus verschiedenen Flüssen 4-NP-Konzentrationen zwischen 52-1190 ng/l (Mittelwert: 693 ng/l). Im Zeitraum 1999/2000 wiesen Kolpin et al. (2002) mit 500-40000 ng/l erheblich höhere 4-NP-Konzentrationen in verschiedenen amerikanischen Oberflächengewässern nach. Die Autoren bestimmen im Rahmen ihrer Untersuchungen für 4-NP im Flusswasser einen Mittelwert von 800 ng/l.

Die Konzentrationen für 4-NP sind in Deutschland stark zurückgegangen. Dieser Konzentrationsrückgang für 4-NP in deutschen Flüssen hängt genau wie die rückläufige Konzentrationsentwicklung für 4-NP im geklärten Abwasser mit der freiwilligen Verzichtserklärung der NPnEO-herstellenden und -verarbeitenden Industrie im Jahr 1986 zusammen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass ein Eintrag von 4-NP durch Abwassereinleitungen, trotz freiwilliger Selbstverpflichtung der chemischen Industrie auf diese nichtionischen Tenside in Haushaltsreinigungsmitteln zu verzichten, dennoch stattfindet. Es gelangen nach wie vor erhebliche Konzentrationen von NPnEOs in die Abwässer. Durch biologischen Abbau dieser Stoffe in den Kläranlagen kommt es zur Bildung des Isomerengemisches 4-NP,

welches schließlich durch die Einleitung geklärter Abwässer in die Vorfluter im Nanogramm/l in deutschen Flüssen nachzuweisen ist.

Die 4-NP-Konzentrationen, die in der Vergangenheit und im Rahmen dieser Arbeit in deutschen Oberflächengewässern bestimmt wurden, lagen im Vergleich zu Daten aus der Schweiz, aus England, aus den USA und aus Taiwan meist um einige Größenordnungen niedriger. Dagegen liegen die 4-NP-Gehalte in kanadischen Gewässern auf einem ähnlich niedrigen Niveau wie die Gehalte, die in deutschen Oberflächengewässern zu gemessen wurden.

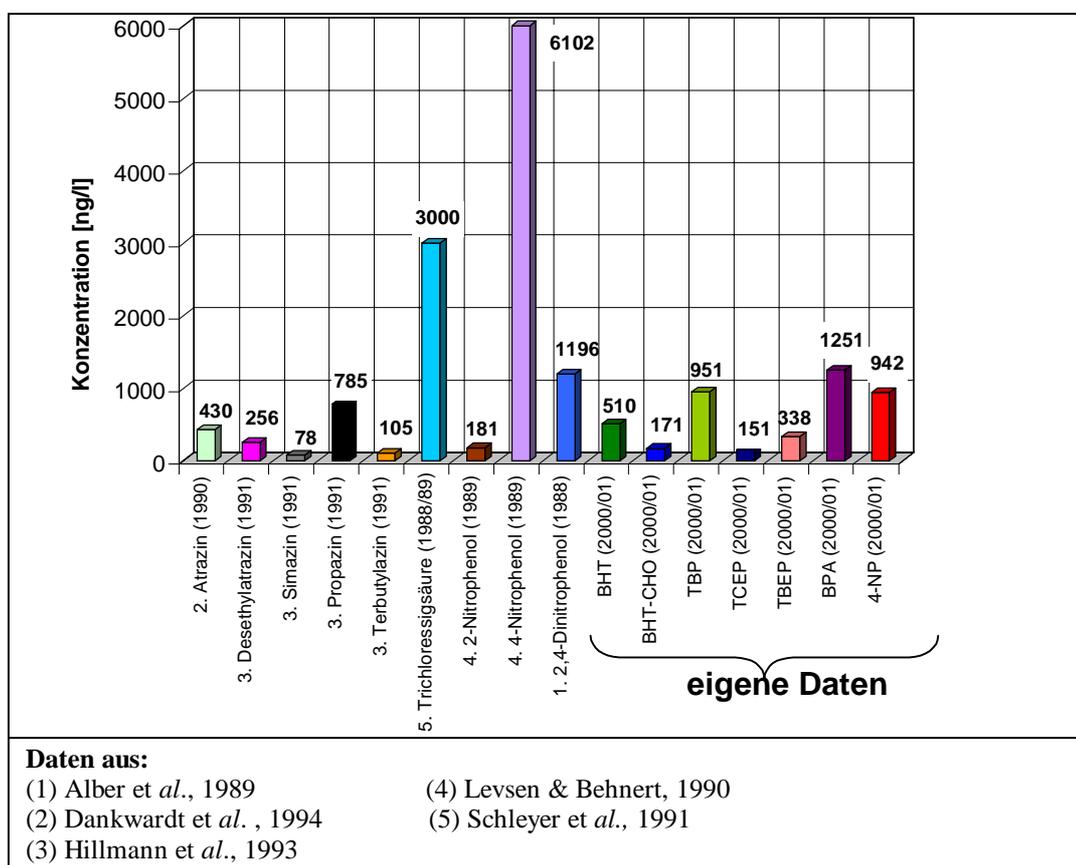


**Abb. 77: Vergleich der 4-NP-Konzentrationen in Oberflächengewässern aus eigenen Untersuchungen (2000, 2001) mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen (1984, 1986, 1990, 1991, 1994, 1995, 1997, 1998, 1999).**

### 7.1.3 Niederschlag

Da für BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP keine Niederschlagsdaten existieren, sollen zum Vergleich Untersuchungen anderer Autoren zum Gehalt von Pflanzenschutzmitteln, Halogencarbonsäuren und Nitrophenolen im Regen herangezogen

werden. In Abbildung 78 sind die Mittelwerte dieser organischen Stoffe im Regenwasser den mittleren Gehalten der ausgewählten organischen Verbindungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Niederschlags- und Dachablaufproben gegenübergestellt (sämtliche Konzentrationsangaben der zitierten Autoren wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Molekulargewichte, die in Tabelle 23 aufgeführt sind, von nmol/l in ng/l umgerechnet)



**Abb. 78: Organische Umweltchemikalien im Regen.**

### *Pflanzenschutzmittel*

Pflanzenschutzmittel werden auf die Felder aufgebracht, verflüchtigen sich danach und werden so in die Atmosphäre eingetragen. In Abhängigkeit vom Dampfdruck, vom Substrat, von der Pflanze und von den meteorologischen Bedingungen können sich zum Teil über 50 % eines ausgebrachten Mittels verflüchtigen (Boehncke et al., 1989). Ein bis 1991 häufig eingesetztes Pflanzenschutzmittel ist **Atrazin**, das zur Gruppe der Triazine gezählt wird. Seit 1991 ist das Ausbringen von Atrazin verboten. Dankwardt et al. (1994) bestimmten in Niederschlagsproben bei der Ortschaft Berg im Jahr 1990 eine durchschnittliche Atrazin-Konzentration von 430 ng/l (Abb. 78). Herterich (1992) konnte 1989 in Niederschlagsproben aus dem Fichtelgebirge 170-1560 ng/l Atrazin messen (n=4).

Substanz	Molekulargewicht (g/mol)
Atrazin	215
Desethylatrazin	187
Simazin	201
Propazin	230
Terbutylazin	230
Trichloressigsäure	163
Monochloressigsäure	94
Dichloressigsäure	128
Trifluoressigsäure	114
2-Nitrophenol	139
4-Nitrophenol	139
2,4-Dinitrophenol	184

**Tab. 23: Molekulargewichte der in der Literatur beschriebenen Regeninhaltsstoffe.**

In Iowa (USA) wurden von Bations & Hallberg (1992) im Zeitraum 1987-1990 im Niederschlag Atrazin-Konzentrationen von 100-4000 ng/l mit einem Mittelwert von 910 ng/l nachwiesen. Hillmann et al. (1993) wiesen **Desethylatrazin**, bei dem es sich um ein Abbauprodukt von Atrazin handelt, im Jahr 1991 mit durchschnittlich 256 ng/l in Niederschlagsproben von der Bergstation Schauinsland bei Freiburg nach (Abb. 78).

Ein weiteres Pflanzenschutzmittel, das ebenfalls zu den Triazinen gehört, ist das in der Vergangenheit vielfach als Herbizid verwendete **Simazin**. Der Einsatz dieses Pflanzenschutzmittels ist in Deutschland seit 1991 ebenfalls verboten. Im Jahr 1991 konnten Hillmann et al. (1993) im Niederschlag bei Darmstadt durchschnittlich 78 ng/l Simazin nachweisen. Im Rahmen ihrer Untersuchungen bestimmten die Autoren im gleichen Jahr auch die beiden Herbizide **Propazin** und **Terbutylazin** mit durchschnittlich 785 bzw. 105 ng/l im Niederschlag (Abb. 78).

### *Halogen-carbonsäuren*

Weiterhin finden sich in der Literatur zahlreiche Hinweise auf das Auftreten verschiedener Vertreter der Halogen-carbonsäuren im Niederschlagswasser. Hierzu zählt die Substanz **Trichloressigsäure (TCA)**, die durch die Photooxidation des Kohlenwasserstoffes Tetrachlorethen in der Atmosphäre gebildet wird (Frank et al., 1990). Die photochemische Oxidation von in die Atmosphäre emittierten C<sub>2</sub>-Chlorkohlenwasserstoffen hat daher dazu

geführt, dass TCA ubiquitär in der Atmosphäre und im Niederschlagswasser verbreitet ist. Plümacher & Renner (1993) wiesen TCA in Niederschlagsproben aus Berlin in den Jahren 1990/91 mit einem Mittelwert von 1956 ng/l nach. In Niederschlagsproben aus Hessen konnten Schleyer et al. (1991) in den Jahren 1988/89 eine durchschnittliche TCA-Konzentration von 3000 ng/l ermitteln (Abb. 78).

Weitere wichtige Regeninhaltsstoffe, die ebenfalls zu den Halogen-carbonsäuren zählen, sind die Verbindungen **Monochloressigsäure (MCA)**, **Dichloressigsäure (DCA)** und **Trifluoressigsäure (TFA)**. In Niederschlagsproben aus dem Rhein-Sieg-Gebiet wurden von Clemens (1990) im Jahr 1989 MCA-Konzentrationen von 67-1589 ng/l gemessen. Zum gleichen Zeitpunkt konnte der Autor die Substanz DCA in einem Konzentrationsbereich von 50-2982 ng/l im Niederschlag nachweisen. Frank et al. (1995) ermittelten in Niederschlagsproben TFA-Konzentrationen, die in einem Bereich von 3-1402 ng/l lagen.

### *Nitrophenole*

Nitrophenole und Methylnitrophenole werden seit ca. 20 Jahren ebenfalls ubiquitär im Niederschlag nachgewiesen. Aus Smogkammerexperimenten ist bekannt, dass Nitrophenole und Methylnitrophenole in der Troposphäre photochemisch aus monozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Toluol oder aus Stickoxiden gebildet werden können (Grosjean, 1984, 1985). Ein direkter Eintragsweg für Nitrophenole in die Atmosphäre stellen Abgase aus Verbrennungsmotoren dar. Schließlich sind einige Vertreter dieser Substanzklasse wie das 2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC) Herbizidwirkstoffe, die bis Mitte der 80er Jahre Verwendung fanden (Maier-Bode, 1971, Perkow, 1988). Im Jahr 1989 lagen die durchschnittlichen Konzentrationen der Verbindungen 2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol im Regenwasser bei Hannover bei 181 bzw. 6102 ng/l (Levsen & Behnert, 1990). Alber et al. (1989) wiesen im Jahr 1988 im Regenwasser bei Hannover durchschnittlich 1196 ng/l der Verbindung 2,4-Dinitrophenol nach (Abb. 78).

Betrachtet man die Daten aus der Literatur sowie die Ergebnisse aus den eigenen Untersuchungen zum Auftreten organischer Umweltchemikalien im Regenwasser, variieren die mittleren Gehalte mit Werten zwischen 78 ng/l für Simazin (Hillmann et al., 1993) und 6102 ng/l für 4-Nitrophenol (Levsen & Behnert, 1990) relativ stark. Die Verbindungen 4-Nitrophenol und Trichloressigsäure sind mit mittleren Konzentrationen von 6102 ng/l (Levsen & Behnert, 1990) bzw. 3000 ng/l (Schleyer et al., 1991) am stärksten im Niederschlag

vertreten. 2,4-Dinitrophenol (Alber *et al.*, 1989) und die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte endokrin wirksame Substanz BPA waren ebenfalls mit relativ hohen Konzentrationen im Mikrogramm/l-Bereich im Niederschlag bzw. Dachablauf nachzuweisen. Der geringe Dampfdruck des BPA von 0,000005 Pa (25°C) reicht nicht aus, die hohen Konzentrationen im Regenwasser zu erklären. Da BPA fast ausschließlich als Vorprodukt für Polycarbonate (70%) bzw. Epoxidharze (30%) verwendet wird (BUA, 1997), wurden Probennahmegefäße verwendet, die diese Stoffe nicht enthalten. Daneben wird BPA allerdings auch als Antioxidans in anderen Kunststoffen verwendet (BUA, 1997), weshalb die hohen BPA-Konzentrationen in den Regenwasserproben dennoch auf eine Kontamination aus den Kunststoffregentonnen bzw. der Kunststoffwanne zurückzuführen sind. Dieser Verdacht wird dadurch bestätigt, dass die Dachablaufprobe R\_2 aus Müncheberg, die direkt vom Dachablauf in die Probenflasche gefüllt wurde, kein BPA enthielt. Daher ist die Analyse weiterer Regenwasserproben auf BPA mit einer verbesserten Probenahmetechnik notwendig. Aus diesem Grund kann über den tatsächlichen BPA-Gehalt im Regenwasser zum jetzigen Zeitpunkt keine zuverlässige Aussage gemacht werden.

Die Substanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP und 4-NP zeigten in den Niederschlag- und Dachablaufproben durchschnittliche Konzentrationen im Nanogramm/l-Bereich. Für all diese organischen Umweltchemikalien ist somit ein Eintrag über den Niederschlag in Grund- und Oberflächenwasser und ein damit verbundenes Risiko für Pflanzen, Tiere und Menschen gegeben.

#### 7.1.4 Grundwasser

Ein Vergleich der Konzentrationen von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP und BPA mit Daten aus anderen Untersuchungen war nicht möglich, da in der Literatur keine Daten zum Auftreten dieser Verbindungen im Grundwasser existieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine mittlere 4-NP-Konzentration von 724 ng/l in sämtlichen Grundwasserproben bestimmt. Von Ahel *et al.* (1996) wurden mit durchschnittlich 500 ng/l ähnlich hohe 4-NP-Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen. Solch hohe Konzentrationen im Grundwasser weisen auf eine hohe Persistenz dieser Verbindung unter anaeroben Bedingungen ist. Die von Zellner & Kalbfus (1997) bestimmten 4-NP-Konzentrationen im Uferfiltrat des Mains lagen bei 47-150 ng/l und waren damit geringer als die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten 4-NP-Gehalte im Grundwasser des Oderbruchaquifers.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass auch beim Grundwasser der Verdacht einer Hintergrundkontamination mit BPA besteht. Betrachtet man die BPA-Konzentration in den Grundwasserproben, fällt auf, dass diese sehr starken Schwankung unterliegt, die an dieser Stelle nicht erklärt werden können. Eine BPA-Kontamination der Grundwasserproben bei der Probennahme ist hier als Grund für die starken Konzentrationschwankungen in Erwägung zu ziehen. Die beprobten Messstellen im Oderbruch sind zur Förderung des Grundwassers mit Kunststofflinern ausgestattet, die eventuell BPA als Antioxidans enthalten. Aus diesem Grund soll bei der weiteren Diskussion auf die BPA-Konzentration im Grundwasser nicht weiter eingegangen werden.

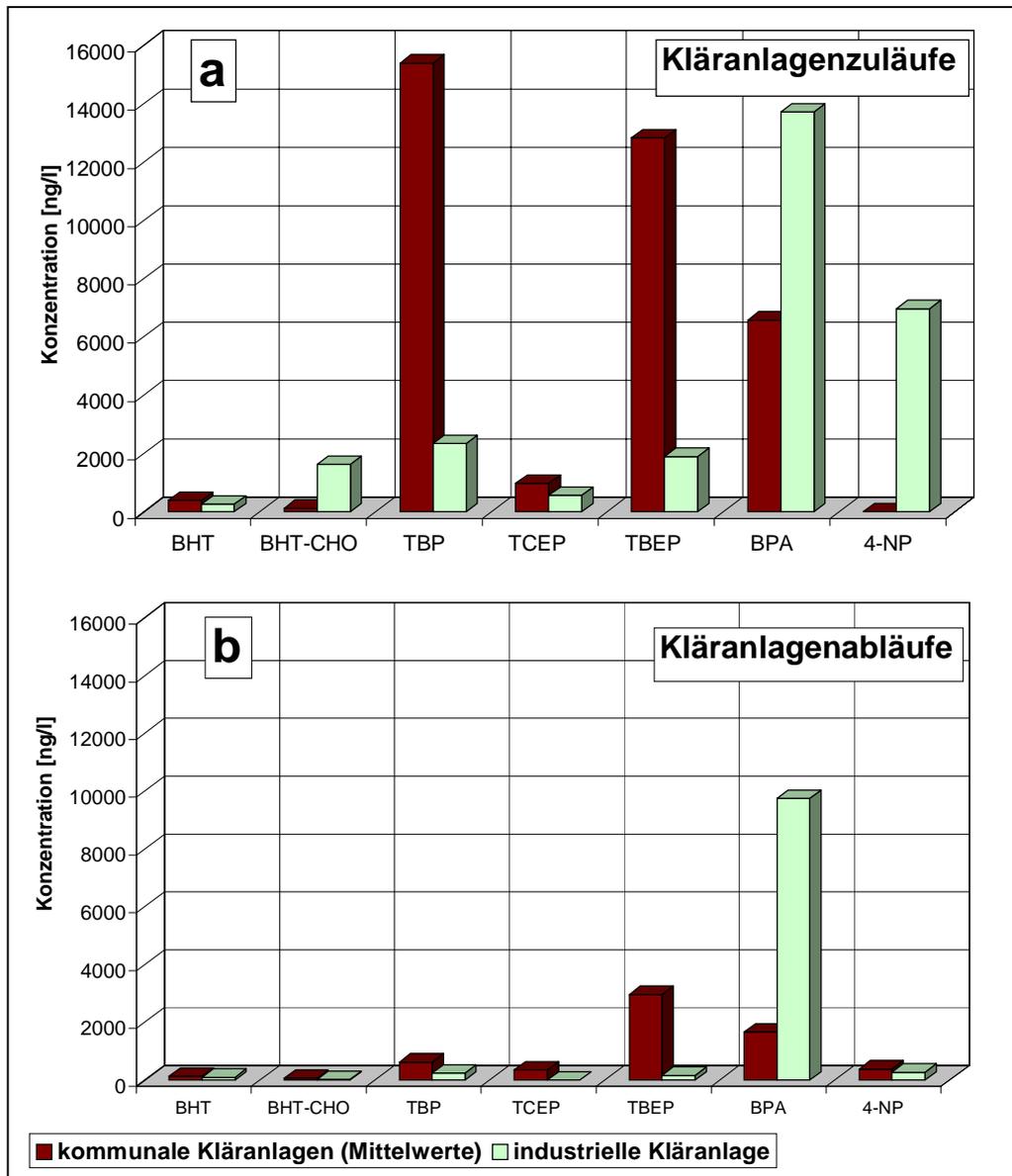
## **7.2 Eintragsquellen**

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war es, neben der Dokumentation der aktuellen Gehalte der ausgewählten organischen Umweltchemikalien im Abwasser, in den untersuchten Oberflächengewässern, im Niederschlag- und Dachablauf sowie im Grundwasser, die Eintragsquellen dieser Stoffe in die aquatische Umwelt zu erfassen. Da alle Verbindungen sowohl im Regenwasser als auch im geklärten Abwasser auftraten, kommt sowohl ein Eintrag der Stoffe mit dem Niederschlag als auch mit den Direkteinleitungen der Kläranlagen in die Oberflächengewässer in Frage.

### **7.2.1 Eintrag durch Abwasser**

Dadurch, dass die Probennahme der Zu- und Abläufe in den Kläranlagen zum gleichen Zeitpunkt erfolgte, konnten aus dem Vergleich der Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in Zu- und Abläufen keine quantitativen Aussagen über eine Eliminierung dieser organischen Verbindungen durch den Klärprozess gemacht werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse können lediglich erste Tendenzen aufzeigen, ob in den Kläranlagen überhaupt ein Abbau der untersuchten organischen Verbindungen stattfindet. Betrachtet man die Stoffkonzentrationen in den untersuchten Zu- und Ablaufproben, die in Abbildung 79 dargestellt sind, zeigt sich, dass die mittleren Gehalte sämtlicher untersuchten Verbindungen im Zulauf (Abb. 79a) höher als im Ablauf (Abb. 79b) waren (außer für 4-NP). Es konnte gezeigt werden, dass BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP und BPA durch den Klärprozess effektiv, aber nicht vollständig eliminiert werden. 4-NP konnte in den kommunalen Kläranlagen nur in den Ablaufproben (Abb. 79b) nachgewiesen werden, was die

in anderen Arbeiten beschriebene Bildung des Isomergemisches durch die Abwasserbehandlung bestätigt (Ahel *et al.*, 1994a, Gülden *et al.*, 1997).



**Abb. 79: Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in Zulauf- und Ablaufproben der kommunalen Kläranlagen (Mittelwerte) und der industriellen Kläranlage.**

Da vor allem kommunale Kläranlagen neben Abwasser auch einen großen Anteil an Oberflächenabfluss und damit Niederschlagswasser aufnehmen, stellt sich an dieser Stelle die Frage, warum 4-NP in den Zulaufproben nicht oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden konnte. Niederschlag- und Dachablauf enthielten immerhin durchschnittlich 942 ng/l 4-NP. Hier besteht weiterhin Klärungsbedarf.

In den drei kommunalen Kläranlagenzulaufen wurden die Substanzen TBP und TBEP in relativ hohen Konzentrationen im Milligramm/l-Bereich nachgewiesen (Abb. 79a). Gleich-

zeitig wurden für TBP und TBEP mit 96,0 % bzw. 77,0 % die höchsten Abbauraten während des Klärprozesses festgestellt. Nur ein geringer Anteil dieser PSE wurde in den Ablaufproben wiedergefunden (Abb. 79b). In der Literatur wurde bereits darüber berichtet, dass Bakterien aus energetischen Gründen organische Stoffe mit höheren Konzentrationen viel schneller abbauen als Stoffe, die nur in niedrigen Konzentrationen vorliegen (Rheinheimer *et al.*, 1990). Nach Pagga (1987) bilden Bakterien im Falle geringer Schadstoffkonzentrationen keine Enzyme zum Abbau solcher Stoffe, weil eine hierzu benötigte Schwellenkonzentration nicht erreicht wird oder weil die Stoffe nicht in die Zelle transportiert werden.

Spricht man vom Eliminierungsprozess während der Abwasserbehandlung, ist zu beachten, dass es sich hierbei nicht immer um eine vollständige Eliminierung der Stoffe durch biologischen Abbau handelt, da vor allem bei Verbindungen mit hohen  $\log P_{OW}$ -Werten die Möglichkeit besteht, dass die Stoffe an den Klärschlamm adsorbieren (Fooken *et al.*, 1998). In Tabelle 24 sind die  $\log P_{OW}$ -Werte für BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP zusammengefasst. Für alle untersuchten Verbindungen (außer für TCEP) ist der  $\log P_{OW}$  mit Werten zwischen 3,40 für BPA und 5,03 für BHT relativ hoch.

Verbindung	$\log P_{OW}$
<b>BHT</b>	5,03
<b>BHT-CHO</b>	4,20
<b>TBP</b>	3,82
<b>TCEP</b>	0,54
<b>TBEP</b>	4,78
<b>BPA</b>	3,40
<b>4-NP</b>	4,48

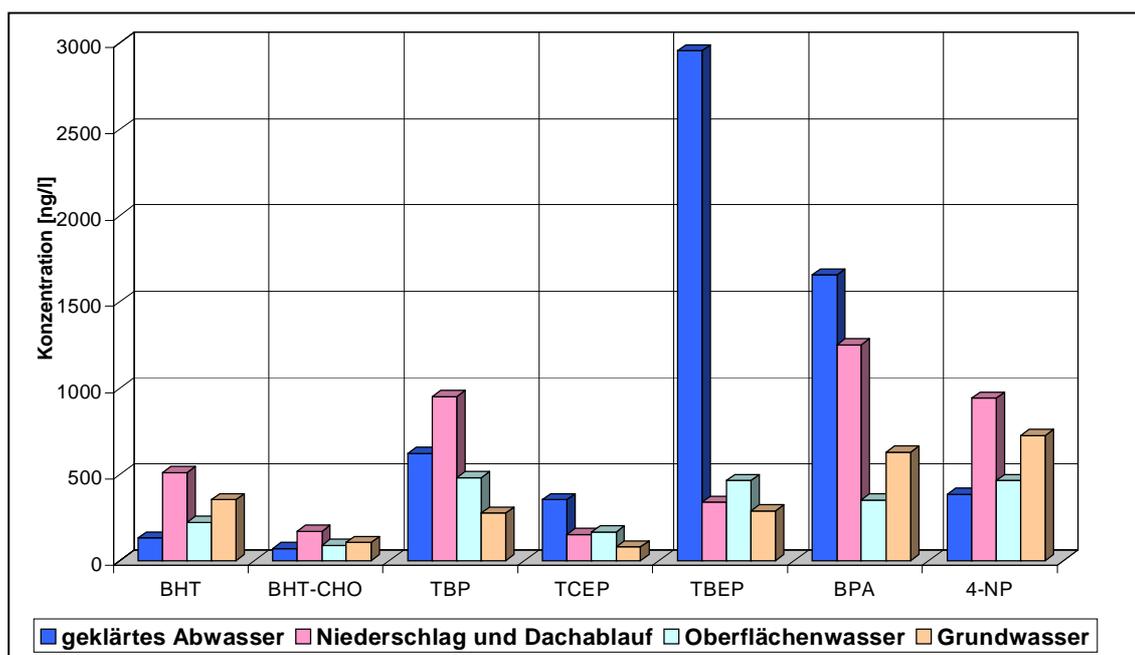
**Tab. 24:  $\log P_{OW}$ -Werte der untersuchten organischen Umweltchemikalien.**

Die organischen Umweltchemikalien gelangen durch Klärschlammaufbringungen auf landwirtschaftliche Nutzflächen, wo es durch Remobilisierungerscheinungen zu einem Eintrag dieser Stoffe ins Grundwasser kommen kann. Im Landkreis Märkisch-Oderland, in dem das Untersuchungsgebiet liegt, spielt die Aufbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft mit 3168 t/a im Jahr 2000 nach wie vor eine Rolle (Tab. 8, Seite 62), weshalb dieser Eintragsweg in jedem Fall zu berücksichtigen ist.

In Abbildung 79 (Seite 185) sind die Ergebnisse der Analysen der kommunalen und industriellen Abwasserproben einander gegenübergestellt. Sowohl die Konzentrationen der beiden Vertreter der Antioxidantien als auch der drei PSE lagen in den Abwasserproben der industriellen Kläranlage deutlich unterhalb der durchschnittlichen Konzentrationen in den

kommunalen Abwasserproben. Der Eintrag von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP und TBEP in die aquatische Umwelt ist demnach vor allem auf die Direkteinleitungen der kommunalen Kläranlagen zurückzuführen, was nicht verwunderlich ist, da all diese Stoffe vor allem in Haushaltsprodukten Verwendung finden. Hinzu kommt, dass kommunale Kläranlagenzuläufe besonders in Einzugsgebieten mit einem hohen Anteil an versiegelten Flächen auch immer Oberflächenabflüsse, also Regenwasser, enthalten, was ebenfalls zu erhöhten Konzentrationen in den Zuläufen der kommunalen Kläranlagen beiträgt. Im Falle der Xenoöstrogene BPA und 4-NP wurden von allen untersuchten Verbindungen die höchsten Konzentrationen im Zulauf der betriebseigenen Kläranlage der Firma EKO Stahl AG nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass diese Stoffe direkt in der Metallindustrie Verwendung finden und somit auch in hohen Konzentrationen im Abwasser solcher Firmen zu finden sind.

Abbildung 80 zeigt die mittleren Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen im geklärten Abwasser, in Niederschlag- und Dachablauf, im Oberflächenwasser und im Grundwasser. Die mittleren Konzentrationen der Verbindungen TCEP, TBEP und BPA waren im geklärten Abwasser höher als in den Regenwasser,- Oberflächenwasser- und Grundwasserproben (Abb. 80). Der Haupteintrag dieser organischen Umweltchemikalien in die Umwelt erfolgt demnach über Abwassereinleitungen. Durch Verdünnungseffekte verringern sich die Konzentrationen von TCEP, TBEP und BPA in Flusswasser und Grundwasser, nachdem sie durch die Direkteinleitungen der Kläranlagen in relativ hohen Konzentrationen in die aquatische Umwelt eingetragen wurden.



**Abb. 80: Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien im geklärten Abwasser, in Niederschlag und Dachabläufen, im Oberflächenwasser und im Grundwasser.**

### 7.2.2 Eintrag durch Niederschläge

Viele Umweltschadstoffe werden zu einem wesentlichen Teil aus der Atmosphäre in die verschiedensten Ökosysteme eingetragen. Dabei spielen der Ferntransport, bei manchen dieser Substanzen auch luftchemische Umsetzungen und letztendlich die Auswaschung aus der Luft durch den Regen eine wesentliche Rolle. Van Ry et al. (2000) wiesen die Substanz 4-NP in 186 Luftproben mit Konzentrationen von 0,13-81 ng/m<sup>3</sup> nach. Für die übrigen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Industriechemikalien liegen keine Informationen über ein Auftreten in der Atmosphäre vor. Für andere Stoffe wie Halogencarbonsäuren und Nitrophenole ist die Gefährdung der aquatischen Umwelt durch den Eintrag dieser Schadstoffe über den Luftweg bereits beschrieben (Alber et al., 1989, Dankwardt et al., 1994, Hillmann et al., 1993, Levsen & Behnert, 1990, Schleyer et al. 1991). Gefährdet sind hauptsächlich Aquiferbereiche mit gut durchlässigen oder geringmächtigen Deckschichten (Schleyer et al., 1996). Liegt eine Beeinträchtigung der mikrobiologischen Aktivität der Böden durch Nährstoffarmut oder Versauerung vor, können organische Schadstoffe das Grundwasser erreichen und zwar in Konzentrationen, die trinkwasserhygienisch relevant sind (Schleyer et al., 1996).

In Tabelle 25 sind die Wasserlöslichkeiten, die Henry-Konstanten sowie die Dampfdrücke von BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP zusammengefasst. Diese physikalischen Parameter sind entscheidend dafür, ob ein Stoff in die Atmosphäre gelangt und von dort durch nasse oder trockene Deposition in die aquatische Umwelt eingetragen wird.

Verbindung	Wasserlöslichkeit (g/l)	Henry-Konstante (Pa*m <sup>3</sup> /mol)	Dampfdruck (Pa)
<b>BHT</b>	0,0006	0,417	0,03
<b>BHT-CHO</b>	größer als von BHT	?	geringer als von BHT
<b>TBP</b>	1	0,025	0,014
<b>TCEP</b>	5	0,003	6,4
<b>TBEP</b>	1,1	0,0000012	0,00002
<b>BPA</b>	0,1	0,0000010	0,000005
<b>4-NP</b>	0,0005	435	0,3

} bei 20  
} bei 25

**Tab. 25: Wasserlöslichkeiten, Henry-Konstanten und Dampfdrücke der untersuchten organischen Umweltchemikalien.**

Die mittlere **BHT**-Konzentration in Niederschlag und Dachablauf lag bei 510 ng/l (Abb. 78, Seite 180). Ein Eintrag von BHT in die Atmosphäre ist aufgrund der sehr geringen Wasserlöslichkeit von 0,0006 g/l, des mittleren Dampfdrucks von 0,03 Pa (bei 20°C) und der mittleren Henry-Konstante von 0,417 Pa\*m<sup>3</sup>/mol durchaus realistisch. Das Antioxidans kann aus BHT-haltigen Produkten sowie von freien Wasseroberflächen und Böden verdampfen und so in die Atmosphäre eingetragen werden. Die Wasserlöslichkeit von **BHT-CHO** ist nicht bekannt. Aufgrund der chemischen Struktur der Verbindung kann für BHT-CHO eine höhere Wasserlöslichkeit angenommen werden als für BHT. Da der Siedepunkt von BHT-CHO ebenfalls höher ist als für BHT, wird der Dampfdruck für den Metabolit geringer geschätzt. Die Evaporation von Wasseroberflächen und Böden spielt somit für das Abbauprodukt eine geringere Rolle als für das Ausgangsprodukt. Dennoch war BHT-CHO mit einer mittleren Konzentration von 171 ng/l im Regenwasser vertreten (Abb. 78, Seite 180). Von Polkowska *et al.* (2000) wurde eine photochemische Bildung von Aldehyden aus Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre beschrieben. Danach ist das Auftreten von BHT-CHO im Regenwasser mit dem photochemischen Abbau von BHT zu BHT-CHO in der Atmosphäre zu erklären.

Die drei Phosphorsäureester TBP, TCEP und TBEP wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls in Konzentrationen im Nanogramm/l-Bereich in Niederschlag und Dachablauf nachgewiesen. **TBP** war mit durchschnittlich 951 ng/l am häufigsten im Regenwasser vertreten (Abb. 78, Seite 180). Da die Verbindung aufgrund ihres mittleren Dampfdrucks von 0,014 Pa (bei 20 °C) und ihrer Henry-Konstante von 0,025 Pa \* m<sup>3</sup>/mol eine mittlere Flüchtigkeit besitzt, kann die Substanz sowohl durch Evaporation aus Produkten als auch von freien Wasser- und Bodenoberflächen in die Atmosphäre gelangen.

Die Konzentration von **TCEP** in Niederschlag und Dachablauf war mit durchschnittlich 151 ng/l relativ gering (Abb. 78, Seite 180). Die Begründung dafür liegt in der relativ guten Wasserlöslichkeit von 5 g/l sowie in der geringen Henry-Konstante von 0,003 Pa\*m<sup>3</sup>/mol, welche die Möglichkeit einer Evaporation von TCEP von freien Wasser- und Bodenoberflächen in die Atmosphäre verringern. Durch den relativ hohen Dampfdruck von 6,4 Pa ist allerdings der Eintrag der Substanz in die Atmosphäre durch die Verdampfung aus TCEP-haltigen Produkten möglich.

**TBEP** besitzt mit 0,00002 Pa (25°C) den geringsten Dampfdruck unter den PSE. Dennoch nimmt es mit durchschnittlich 338 ng/l eine Mittelstellung bei der Betrachtung der Konzentrationen in Niederschlag und Dachablauf ein (Abb. 78, Seite 180). Der Anteil des TBEP, das aus freien Wasseroberflächen oder aus TBEP-haltigen Produkten in die Atmosphäre gelangt, ist durch die relativ gute Wasserlöslichkeit von 1,1 g/l und die kleine

Henry-Konstante von  $0,0000012 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$  naturgemäß eingeschränkt. Durch den relativ niedrigen Dampfdruckes von  $0,00002 \text{ Pa}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) können die TBEP-Moleküle, die in die Atmosphäre gelangt sind, an die dort zahlreich vorhandenen Partikel gebunden und so transportiert werden. Anthropogene Stoffe mit sehr niedrigen Dampfdrücken gelangen meist über Punktemissionen in die Atmosphäre, nicht aber im Rahmen von „natürlichen“ Transferprozessen, etwa durch Verflüchtigung aus Wasser- und Bodenoberflächen (Klöpffer, 1996). Sie müssen also direkt in die Atmosphäre eingetragen werden und „flüchten“ dort in die Partikelphase (Klöpffer, 1996). Den quantitativen Zusammenhang zwischen Dampfdruck einer Substanz und ihrem Vorkommen in der Aerosolphase beschreibt die Formel nach Junge (1975) in Gleichung 11 (Gl. 11):

$$\Phi = \frac{\text{const.} \cdot \theta \text{ (cm}^2\text{/cm}^3\text{)}}{p \text{ (Pa)} + \text{const.} \cdot \theta \text{ (cm}^2\text{/cm}^3\text{)}} \quad (\text{Gl. 11}) \quad \text{mit} \quad \Phi = \text{adsorbierter Bruchteil der Substanz}$$

$\theta = \text{Aerosoloberfläche/Volumen}$   
 $p = \text{Dampfdruck der betrachteten Substanz bei } 20^\circ\text{C}$   
 $\text{const.} = 18 \text{ Pa cm wenn } \theta \text{ in [cm}^2\text{/cm}^3\text{]} \text{ und } p \text{ in [Pa]}$

Die Junge-Formel wurde bereits von Miguel & Friedlander (1978) sowie von Ligocki & Pankow (1987) für zahlreiche PAK mit Dampfdrücken zwischen  $0,01$  und  $0,000001 \text{ Pa}$  erfolgreich angewendet. Nur die flüchtigsten Verbindungen (Phenanthren, Fluoren) fallen aus der Beziehung heraus, vermutlich weil Spuren dieser Substanzen im Inneren der Partikel festgehalten sind und daher nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase stehen (Ligocki & Pankow, 1987). Von PCBs wurde ebenfalls berichtet, dass sie vor allem über die Partikelphase in den Niederschlag gelangen (Duinker & Bouchertall, 1989). Durch den Auswaschprozess bei der „nassen Deposition“ gelangen so auch Substanzen mit geringem Dampfdruck wie TBEP mit dem Niederschlag zurück auf die Erde, weil sie durch Adsorption an Aerosolpartikeln in der Atmosphäre angereichert wurden.

Der Eintrag relativ schwerflüchtiger organischer Verbindungen in die Umwelt durch Niederschläge ist demnach nicht zu vernachlässigen.

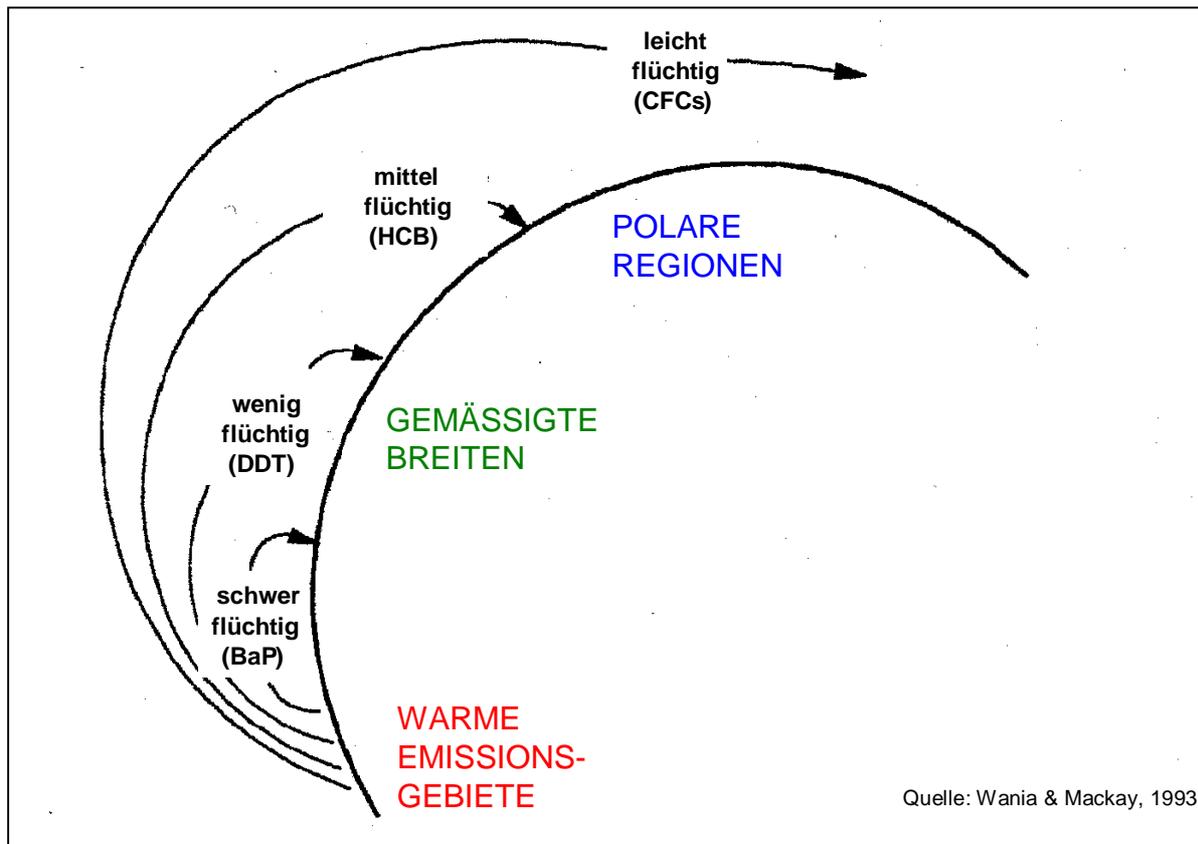
Bei der Betrachtung der mittleren Gehalte der organischen Umweltchemikalien im Niederschlag und Dachablauf fällt weiterhin die endokrin wirksame Substanz **4-NP** mit einer relativ hohen mittleren Konzentration von  $942 \text{ ng/l}$  auf (Abb. 78, Seite 180). Mit einem Dampfdruck von  $0,3 \text{ Pa}$  ist 4-NP eine relativ leichtflüchtige Verbindung. Hinzu kommt eine geringe Wasserlöslichkeit von  $0,0005 \text{ g/l}$  verbunden mit einer großen Henry-Konstante von  $435 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ . Diese physikalischen Parameter von 4-NP wirken sich äußerst positiv auf eine

Evaporation der Verbindung aus freien Wasser- und Bodenoberflächen in die Atmosphäre aus, was zu relativ hohen Konzentrationen von 4-NP im Regenwasser führt.

Die Verbindungen BHT, BHT-CHO, TBP und 4-NP waren im Mittel in Niederschlag und Dachablauf in höheren Konzentrationen als im geklärten Abwasser vertreten (Abb. 80, Seite 187). Dies deutet auf einen Haupteintrag dieser Substanzen mit den Niederschlägen über die Atmosphäre hin. Dabei lagen die mittleren Konzentrationen dieser Verbindungen in Niederschlag und Dachablauf über denen in Oberflächen- und Grundwasser (Abb. 80, Seite 187). Diese Tatsache beruht darauf, dass organische Inhaltsstoffe im Regenwasser starken regionalen Schwankungen unterworfen sind. Die Dachablaufprobe R\_4 stammt aus dem Ballungszentrum Rhein-Main, was einen Anstieg der mittleren Konzentration einiger organischer Industriechemikalien wie z. B. der des BHT in sämtlichen untersuchten Niederschlags- und Dachablaufproben zur Folge hat, da in Ballungszentren häufig erhöhte Gehalte zu erwarten sind.

Dagegen ist die 4-NP-Konzentration in den Niederschlags- und Dachablaufproben aus dem Oderbruch ähnlich hoch wie in den Proben aus dem Rhein-Main Gebiet. Aufgrund des hohen Dampfdrucks wird 4-NP gleichmäßig in der Atmosphäre verteilt und gelangt so auch in Gebiete, die nicht durch hohe Schadstoffemissionen gekennzeichnet sind. Dieses Phänomen, dass organische Verbindungen sogar bis in polare Regionen nachgewiesen werden können, wo Emissionsquellen überhaupt nicht vorhanden sind, ist zum ersten mal von Wania & Mackay (1993) beschrieben worden. Der Prozess, den die Autoren als „Globale Destillation“ bezeichnen, ist in Abbildung 81 dargestellt. Das Schema verdeutlicht, dass wenig-mittelflüchtige organische Verbindungen wie beispielsweise chlorierte Pestizide und PCB's um so weiter weg von ihrer Emissionsquelle transportiert werden, je höher ihre Flüchtigkeit, also ihr Dampfdruck ist.

Adsorptionseffekte an organische Substanz, Schwebstoffe oder Sedimente in Fluss und Aquifer können ebenfalls ein Grund für die geringeren Gehalte von BHT, BHT-CHO, TBP und 4-NP in Oberflächen- und Grundwasser im Vergleich zum Regen sein.

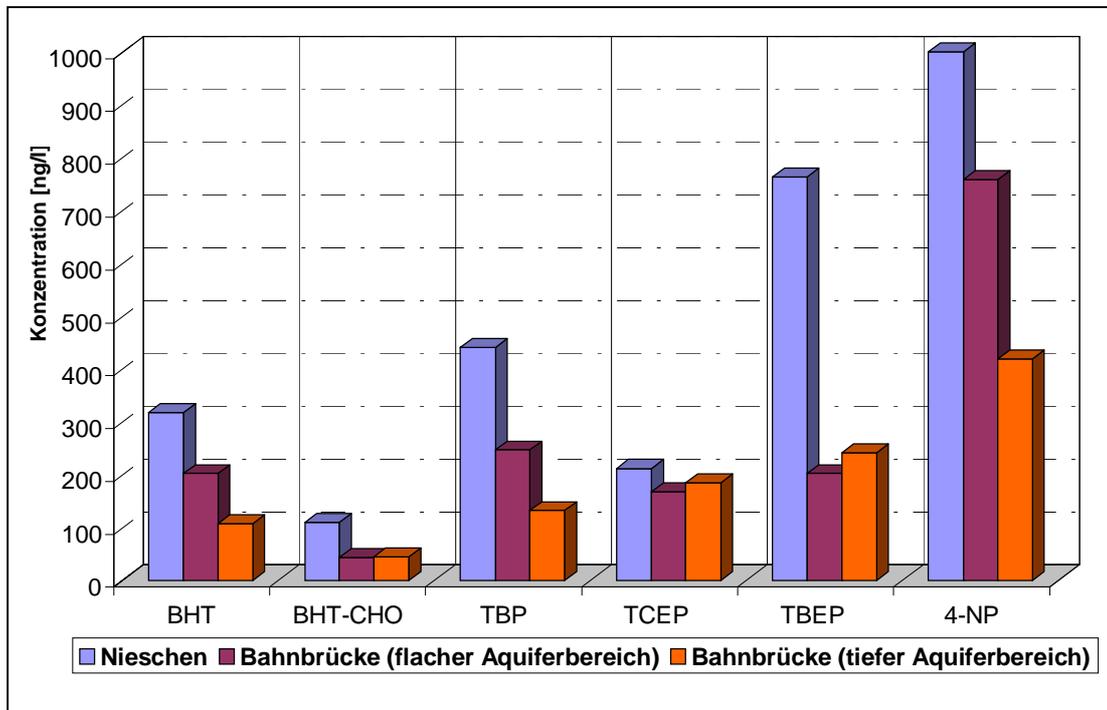


**Abb. 81: Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Deposition einer organischen Verbindung** [verändert nach Wania & Mackay, 1993] (HCB = Hexachlorbenzol, BaP = Benzo(a)pyrene, DDT = Dichlordiphenyltrichlorethan, CFCs = Chlorofluorocarbons = Fluorchlorkohlenwasserstoffe).

Im Hauptuntersuchungsgebiet des Oderbruchs konnte ein Stoffeintrag der untersuchten Verbindungen mit dem Niederschlag bestätigt werden. Innerhalb der Transsekte Bahnbrücke befinden sich drei Messstellen (1a, 9534F, 2a), die einen Bereich des Aquifers erschließen, welcher aufgrund der geologischen Situation ausschließlich durch Niederschlagsinfiltration gespeist wird. In den Grundwasserproben aus allen drei Messstellen wurden z.T. erhebliche Konzentrationen der ausgewählten organischen Verbindungen nachgewiesen (Abb. 61, Seite 136). Dieser Sachverhalt beweist einen Eintrag der Stoffe mit dem Regen und einen Transport zum Aquifer durch das Sickerwasser. Damit konnte die von Schleyer *et al.* (1996) erwähnte Gefährdung des Grundwassers durch organische Substanzen bei entsprechend durchlässigen Deckschichten bestätigt werden.

In Abbildung 82 sind die mittleren Konzentrationen der Substanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP und 4-NP im Grundwasser aus der Transsekte Nieschen den mittleren

Konzentrationen im Grundwasser aus der Transsekte Bahnbrücke aus flachen und tiefen Aquiferbereichen gegenübergestellt.



**Abb. 82: Konzentrationsvergleich im Grundwasser aus verschiedenen Aquiferbereichen des Oderbruchs (Transsekte Nieschen und Transsekte Bahnbrücke).**

In den Grundwasserproben aus der Transsekte Nieschen sind im Vergleich zu den Grundwasserproben aus der Transsekte Bahnbrücke häufig höhere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien nachgewiesen worden. Dieser Konzentrationsanstieg dokumentiert einen lokal verstärkten Eintrag der Stoffe mit dem Niederschlag im Aquiferbereich der Transsekte Nieschen. Der Aquifer ist im Bereich der Transsekte Nieschen nicht gespannt, da hier undurchlässige Deckschichten fehlen. Dadurch kann der Niederschlag und die darin gelösten organischen Verbindungen ungehindert in den Boden eindringen.

Die starken Konzentrationschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der *Transsekte Nieschen* (Abb. 66, S. 147) können ebenfalls auf einen Eintrag dieser Substanzen mit dem Niederschlag zurückgeführt werden. Der Auelehm im Oderbruch ist heterogen ausgebildet, was den Eintrag organischer Stoffe mit den Niederschlägen ins Grundwasser lokal fördert oder hemmt und es dadurch zu starken Konzentrationsschwankungen kommt.

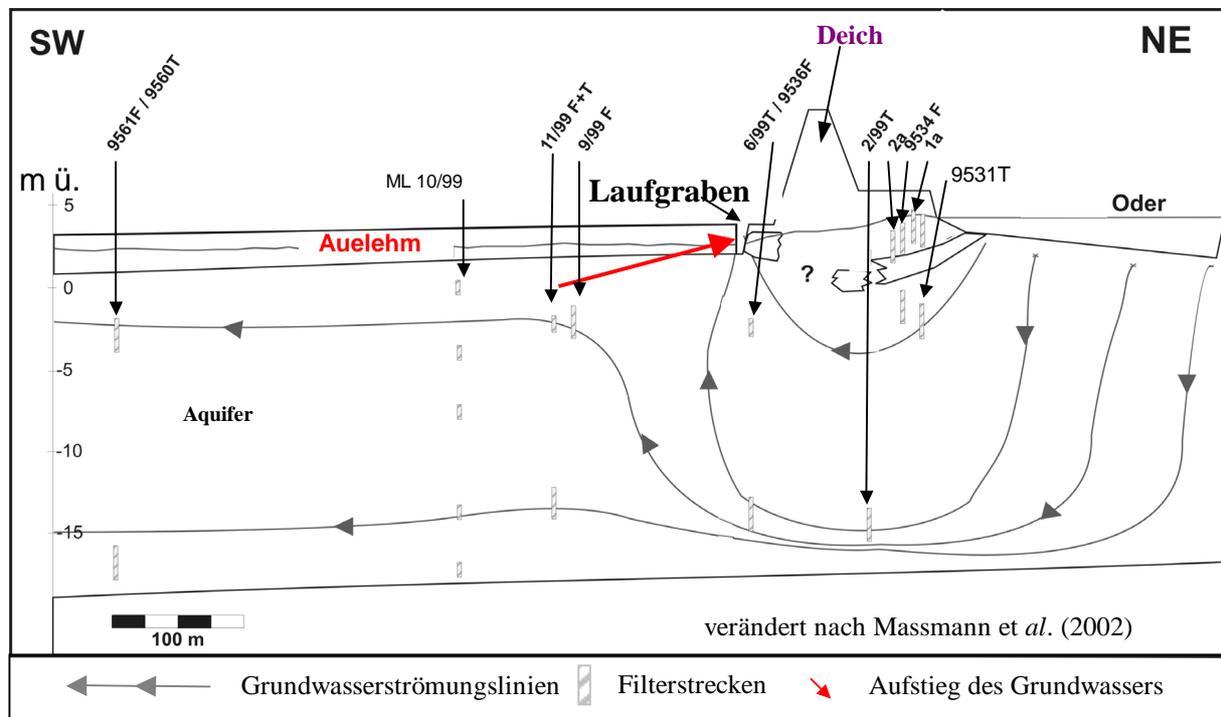
Auch in den Messstellen, die außerhalb der beiden Transekten Nieschen und Bahnbrücke ca. 3000 bzw. 5000 m entfernt von der Oder liegen, konnten die organischen Verbindungen zum Teil in erheblichen Konzentrationen nachgewiesen werden (Abb. 64, Seite 142). Dies ist zum einen wiederum mit einem Eintrag durch Niederschlagswasser und dem Transport der organischen Umweltchemikalien zum Aquifer mit dem Sickerwasser zu erklären. Die undurchlässige Auelehmschicht ist in diesem Bereich nicht mehr vorhanden (Liedholz, 2001), so dass das Niederschlagswasser ungehindert in den Aquifer infiltrieren kann. Ein Einfluss des Oderfiltrats in dieser Entfernung vom Fluss kann ausgeschlossen werden, da in den mittleren Bereichen des Oderbruchs 50-100 Jahre für einen vollständigen Grundwasser-austausch realistisch sind (mündliche Mitteilung: Merz, 2001) und die Produktion sämtlicher Industriechemikalien, die Gegenstand dieser Arbeit sind, zu diesen Zeiten ohne Bedeutung war. Weiterhin kann ein Eintrag der Stoffe durch Klärschlammaufbringung postuliert werden, da mit zunehmender Entfernung von der Oder die landwirtschaftliche Nutzung der Flächen im Oderbruch zunimmt. Inwiefern dieser Eintragspfad quantitativ eine Rolle spielt, kann aufgrund fehlender Daten zur Aufbringung von Klärschlamm im Bereich der Messstellen im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

### 7.2.3 Eintrag durch Uferfiltration

Sind organische Stoffe einmal durch Abwassereinleitungen in die Oberflächengewässer gelangt, können sie bei entsprechenden hydraulischen Verhältnissen durch Uferfiltration ins Grundwasser transportiert werden und somit eine potentielle Gefahr für das Trinkwasser darstellen. In Abbildung 83 ist die von Massmann et al. (2002) anhand eines Grundwasserströmungsmodells konstruierte hydraulische Situation in Odernähe innerhalb der Transekte Bahnbrücke dargestellt.

Im Grundwasser aus der nur 4,5 m von der Oder entfernt liegenden Messstelle 9531T der Transekte Bahnbrücke spiegeln sich aufgrund des geringen Abstands der Messstelle vom Fluss die Konzentrationen der organischen Stoffe im Flusswasser direkt im Grundwasser, das durch diese Messstelle gefördert wird, wieder. Eine höhere Konzentration einer organischen Verbindung im Grundwasser aus diesem Aquiferbereich ist daher bei einer von Massmann et al. (2002) berechneten Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers in Flussnähe von 0,5-1,5 m/d auf eine höhere Konzentration im Flusswasser vor wenigen Tagen zurückzuführen. Bei den odernahen Messstellen, die vor dem Deich gelegen sind, muss weiterhin der Eintrag organischer Stoffe mit dem Oderwasser bei Hochwasserereignissen berücksichtigt werden.

Die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen im Grundwasser repräsentieren auch in diesem Fall die Konzentrationen im Oderwasser zu dem der Probennahme vorausgegangenem Hochwasserereignis.



**Abb. 83:** Die hydraulische Situation im Bereich des Entwässerungsgrabens L\_1 innerhalb der Transsekte Bahnbrücke (verändert nach Massmann et al., 2002).

Auch andere Messstellen innerhalb der Transsekte Bahnbrücke, die weiter entfernt von der Oder liegen, erfassen Bereiche des Aquifers, die durch das einströmende Uferfiltrat beeinflusst werden. Aufgrund der Entfernung gelangt das Oderwasser allerdings erst nach einigen Jahren bis Jahrzehnten in den weiter vom Fluss entfernten Aquiferbereich. Die Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen (bis auf BPA) nahmen im März 2001 mit zunehmender Entfernung von der Oder ab (Abb. 67, Seite 151). Dies spricht für einen geringen Niederschlagseinfluss in diesem Aquiferbereich, der durch die undurchlässigen Auelehmdeckschichten verhindert wird. Hiermit wird der in Kapitel 7.2.2 vermutete Niederschlagseinfluss im Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke widerlegt. Die undurchlässigen Deckschichten schützten hier das Grundwasser vor einem Stoffeintrag mit dem Niederschlag. Der Konzentrationsanstieg ist demnach sowohl im November 2000 als auch im März 2001 auf frühere Konzentrationen im Oderwasser zurückzuführen, die sich zu späteren Zeitpunkten im Grundwasser widerspiegeln.

Barber et al. (1988) sowie Ahel et al. (1996) untersuchten das Verhalten verschiedener organischer Umweltchemikalien im Grundwasser (unter anderem auch von 4-NP). Beide

Autoren beobachteten, dass die Konzentrationen von Verbindungen mit  $\log P_{OW}$ -Werten  $> 3,5$  durch Adsorptionseffekte an Sedimentpartikel und/oder organische Substanz in Richtung der Grundwasserfließrichtung abnahm. Die  $\log P_{OW}$ -Werte liegen für BHT, BHT-CHO, TBP, TBEP und 4-NP über einem Wert von 3,5 (Tab. 24, Seite 186). Die Eliminierung solcher Substanzen durch biologischen Abbau schätzen die Autoren dagegen eher gering.

### 7.3 Abbauverhalten

#### 7.3.1 Photochemische Transformation in der Gasphase

Eine photochemische Bildung von Aldehyden aus Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre wurde bereits von Polkowska et al. (2000) beschrieben. Demnach ist auch ein photochemischer Abbau von BHT zu BHT-CHO möglich. Im März 2001 war die BHT-Konzentration in der Dachablaufprobe R\_4 mit 261 ng/l geringer als im November 2000, wo noch 1797 ng/l BHT in der Probe R\_4 nachgewiesen werden konnten (Abb. 52, Seite 116). Dies kann damit zusammenhängen, dass die photochemische Abbaurate von BHT im Frühjahr höher war als im Herbst. Allerdings lagen die Konzentrationen des Abbauproduktes BHT-CHO im Dachablauf im Frühjahr auf einem ähnlich niedrigen Niveau wie im Herbst (Abb. 52, Seite 116). Eine Abnahme der BHT-Konzentration ist also nicht unbedingt an einen Anstieg der BHT-CHO-Konzentration gekoppelt. Dies deutet darauf hin, dass der Metabolit seinerseits Abbauprozessen unterliegt.

In November 2000 und März 2001 lagen die Konzentrationen des Ausgangsproduktes BHT in der Dachablaufprobe R\_4 aus der Nähe von Wiesbaden immer über denen des Abbauproduktes BHT-CHO. Dagegen lag im Juli 2001 die BHT-CHO-Konzentration sowohl in den Dachablaufproben R\_2 und R\_3 als auch in der Niederschlagsprobe R\_1 aus dem Oderbruch über der Konzentration des Ausgangsprodukte BHT (Abb. 52, Seite 116), was für eine verstärkte photochemische Bildung des Aldehyds in der Atmosphäre im Sommer spricht. Das wärmere Klima, das im Oderbruch vorherrscht, kann ebenfalls eine Begründung für die erhöhte photochemische Abbaurate in der Atmosphäre sein. Aus der Literatur ist bekannt, dass der photochemische Abbau organischer Verbindungen im Sommer wesentlich effektiver als im Winter verläuft. Bei den Substanzen Ethan und Toluol führt dies zu einem ausgeprägten Jahresgang der Konzentrationen in der Atmosphäre mit Minimalwerten im Sommer und Maximalwerten im Winter (Berresheim & Plass-Dülmer, 2001). Die Konzentrationen der Abbauprodukte verhalten sich dementsprechend gegenläufig mit höheren

Konzentrationen im Sommer und geringeren Konzentrationen im Winter. Im Gegensatz dazu waren die Konzentrationen von TBP, TCEP, TBEP und 4-NP im Regenwasser zu allen Beprobungszeitpunkten in etwa gleich hoch (Abb. 52, Seite 116). Der photochemischen Abbau dieser Verbindungen in der Atmosphäre scheint eher eine geringe Rolle zu spielen.

### 7.3.2 Aerober Abbau

Die Ergebnisse der Analysen des Oberflächenwassers entlang der Oder zeigen, dass die eingetragenen organischen Substanzen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP im Fließverlauf der Oder rasch eliminiert wurden. Die Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen verringerten sich flussabwärts, solange keine nennenswerten Abwassereinleitungen in die Oder stattfanden. Die Frage, inwieweit die organischen Stoffe im Fluss einem aeroben biologischen Abbau unterliegen oder welche Rolle die Adsorption der Stoffe an Schwebstoffe und Sedimente spielt, kann an dieser Stelle allerdings nicht geklärt werden. Bis auf TCEP weisen alle untersuchten Substanzen relative hohe  $\log P_{OW}$ -Werte zwischen 3,40 (BPA) und 5,03 (BHT) auf (Tab. 24, Seite 186), so dass eine Anreicherung dieser Stoffe im Sediment und an Schwebstoffen durchaus denkbar ist, da nach Karickhoff (1981) der  $\log P_{OW}$  sehr gut mit dem Adsorptionskoeffizienten  $K_{oc}$  korreliert (Gl. 11).

$$\log K_{oc} = 0,989 \log \log P_{OW} - 0,346 \quad (\text{Gl. 11}) \quad \text{mit } \log P_{OW} = \text{Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient}$$

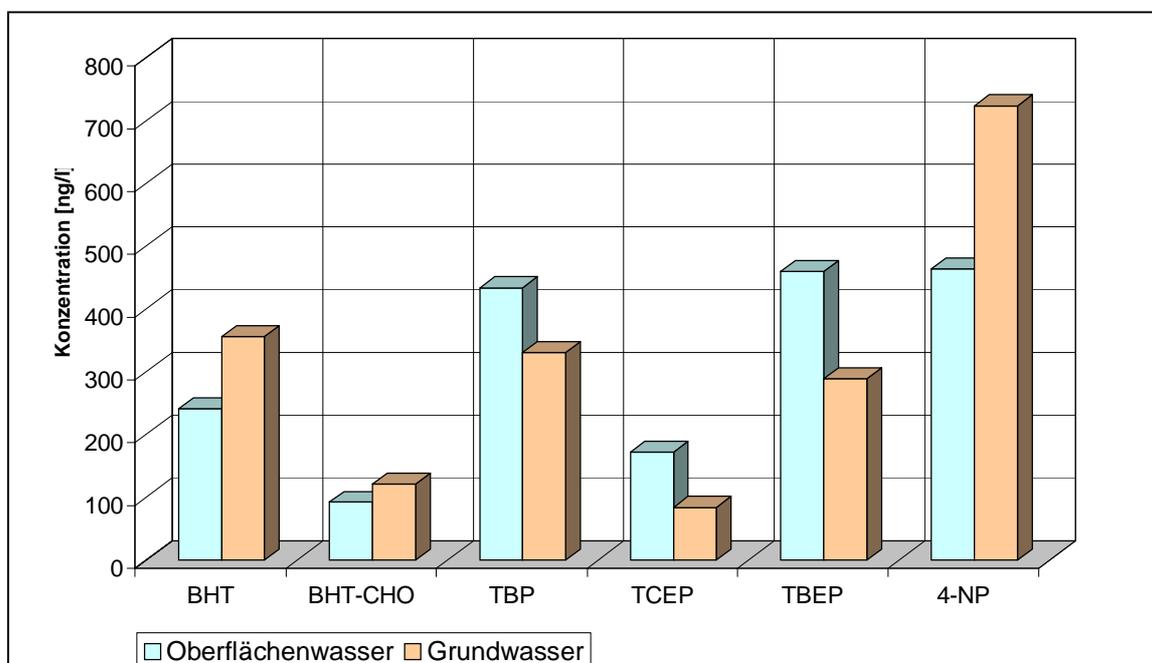
$$K_{oc} = \text{Adsorptionskoeffizient}$$

In der Literatur gibt es zahlreiche Untersuchungen von Oberflächengewässern zur Belastung der Schwebstoff- bzw. Sedimentphase. Als Beispiel soll an dieser Stelle die Substanz 2-Ethylhexylphthalat (DEHP) mit einem relativ hohen  $\log P_{OW}$ -Wert von 7,6 herangezogen werden. Untersuchungen von Schwebstoffen und Sedimenten zeigten, dass für DEHP zwei Pfade konkurrieren: gelangt DEHP in Oberflächengewässer, so wird es entweder an Schwebstoffen adsorbiert oder es wird in der wässrigen Phase abgebaut. Die Eliminierung durch Sedimentation nach der Adsorption an Schwebstoffe spielt für diese Substanz eine bedeutende Rolle und führt zu Sedimentbelastungen im Bereich von einigen Milligramm/Kilogramm (Furtmann, 1993). Eine Beschaffenheitserfassung des Schwebstoffes und des Sediments in der Oder selbst wurde 1996 vom Landesumweltamt Brandenburg durchgeführt (LUA Brandenburg, 1998b). Im Rahmen der Untersuchungen konnten hohe bis sehr hohe Belastungen der Schwebstoffe und Sedimente der Oder mit PCBs, PAKs und Phthalaten festgestellt werden. Inwieweit die Adsorption an Sedimente und Schwebstoffe in Bezug auf

die Verbindungen BHT, BHT-CHO, TBP, TCEP, TBEP, BPA und 4-NP eine Rolle spielt, muss anhand zukünftiger Analysen von Odersedimenten- und Schwebstoffen auf diese Stoffe geklärt werden.

In Abbildung 84 sind die mittleren Konzentrationen der untersuchten organischen Umweltchemikalien in Grundwasser und Oberflächenwasser einander gegenübergestellt. Die Verbindungen **BHT**, **BHT-CHO** und **4-NP** waren durchschnittlich im Grundwasser stärker vertreten als im Oberflächenwasser. Dies spricht für einen verstärkten aeroben Abbau dieser Substanzen im Oberflächenwasser. Der anaerobe Abbau dieser Verbindungen im Grundwasser ist dagegen gering. Maguire (1999) berichtete bereits, dass 4-NP unter anaeroben Bedingungen weitaus persistenter als das Ausgangsprodukt NPnEO ist und 4-NP im Grundwasser nicht anaerob abgebaut wird.

Dagegen lagen die mittleren Konzentrationen von **TBP** und **TBEP** im Oberflächenwasser über den mittleren Konzentrationen im Grundwasser, obwohl beide Verbindungen relativ schnell aerob abgebaut werden (Saeger et al., 1979, Monsanto, 1976). Dieser Widerspruch ist in der Literatur bereits von Autoren bei anderen Substanzen beschrieben worden. Rheinheimer et al. (1990) stellten fest, dass es sich für Bakterien aus energetischen Gründen nicht lohnt, Chemikalien, die im Konzentrationsbereich von wenigen Mikrogramm/l auftreten, zu verwerten.



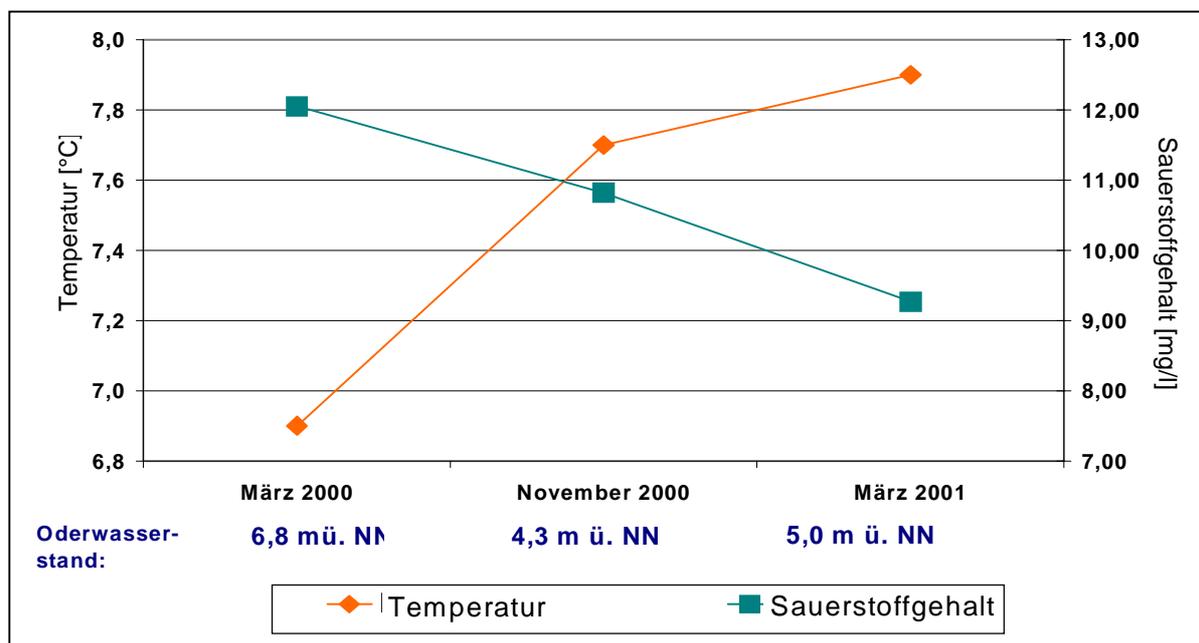
**Abb. 84: Mittlere Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien in Oberflächenwasser und Grundwasser.**

Pagga (1987) erklärt das Phänomen damit, dass die Bakterien im Falle geringer Schadstoffkonzentrationen ihre potentiell vorhandenen Enzyme nicht bilden, weil eine hierzu

benötigte Schwellenkonzentration nicht erreicht wird oder weil die Stoffe nicht in die Zelle transportiert werden. Eine weitere Erklärung für die erhöhten Konzentrationen der beiden Substanzen TBP und TBEP im Oberflächenwasser gibt Hicke (1993). Der Autor ist der Meinung, dass die Abbaukapazität der Flüsse für PSE durch den hohen Eintrag der Substanzen überschritten wird. Eine Überschreitung der Regenerationsfähigkeit der Oberflächengewässer als Grund für erhöhte Konzentrationen von aerob gut abbaubaren Substanzen in Flüssen wurde auch von Kollmann et al. (1990) in Zusammenhang mit Phthalaten beschrieben.

Die mittlere Konzentration von TCEP war im Oberflächenwasser ebenfalls höher als im Grundwasser. Dies ist nicht verwunderlich, da TCEP auch unter aeroben Bedingungen als schlecht biologisch abbaubar gilt (BUA, 1988a).

Da der aerobe Abbau in Fließgewässern stark von deren Sauerstoffgehalt abhängt, ist in Abbildung 85 der Sauerstoffgehalt in der Oder zum Zeitpunkt der drei Hauptbeprobungskampagnen in Abhängigkeit von der Temperatur mit den entsprechenden Flusswasserständen dargestellt.



**Abb. 85: Sauerstoffgehalt in der Oder zum Zeitpunkt der drei Hauptbeprobungskampagnen in Abhängigkeit von der Temperatur mit den entsprechenden Flusswasserständen.**

Im März 2000 konnte zum Zeitpunkt des Oderwasserhöchststandes (6,8 m ü. NN) mit 12,05 mg/l der höchste Gehalt an gelöstem Sauerstoff im Oderwasser bestimmt werden. Die

Temperatur des Flusswasser betrug zu diesem Zeitpunkt nur 6,9 °C. Im November 2000 stieg die Temperatur auf 7,7 °C an. Der Sauerstoffgehalt nahm zu diesem Zeitpunkt auf 10,82 mg/l ab. Im November 2000 betrug der Oderwasserstand nur noch 4,3 m ü. NN. Im März 2001 konnte mit 7,9 °C die höchste Temperatur in der Oder gemessen werden. Gleichzeitig nahm der Sauerstoffgehalt auf sein Minimum von 9,27 mg/l ab. Zu diesem Zeitpunkt war der Oderwasserstand mit 5,0 m ü. NN ähnlich hoch wie im November 2000. Die Wassertemperatur bestimmt entscheidend die Löslichkeit von Gasen. Es besteht eine indirekte proportionale Abhängigkeit zwischen der Wassertemperatur und der Löslichkeit von Sauerstoff, d.h. je höher die Temperatur, desto geringer ist die Löslichkeit von Sauerstoff (Klöpper, 1996). Weiterhin kommt es an der Wasseroberfläche zum Eintrag bzw. Austrag von Sauerstoff über die Atmosphäre (Wind, Wellen). Da bei Hochwasser die Wasseroberfläche größer ist als bei Niedrigwasser, kann bei Hochwasserereignissen mehr Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen werden, was den Sauerstoffgehalt v.a. in den oberen Wasserschichten ansteigen lässt.

In Abbildung 86 sind die mittleren jahreszeitlich bedingten Konzentrationsschwankungen des Ausgangsprodukts BHT und seines Metabolits BHT-CHO in sämtlichen Oberflächenwasserproben der Oder dargestellt. Die mittlere **BHT**-Konzentration war im März 2000 sowohl in den Oderwasserproben in der Nähe der Transsekte Nieschen (Abb. 86a) mit 80 ng/l als auch in den Oderwasserproben in der Nähe der Transsekte Bahnbrücke mit 96 ng/l (Abb. 86b) geringer als im November 2000. Verdünnungseffekte führen bei Hochwasser normalerweise zu einer geringeren Stoffkonzentration in der Wasserphase, was im Fall von BHT zutrifft. Im März 2000 wurde dagegen an beiden Standorten trotz der hohen Wassermenge im Fluss die höchste **BHT-CHO**-Konzentration aller drei Beprobungskampagnen in den Wasserproben aus der Oder bestimmt (Abb. 86). Zu diesem Zeitpunkt lag die Konzentration des Abbauprodukts sogar über der Konzentration der Ausgangssubstanz BHT.

Die Ergebnisse zeigen, dass der aerobe Abbau von BHT zu BHT-CHO im Fluss dann am höchsten ist, wenn aufgrund von geringeren Temperaturen und größeren Wassermengen mehr Sauerstoff im Flusswasser gelöst ist.

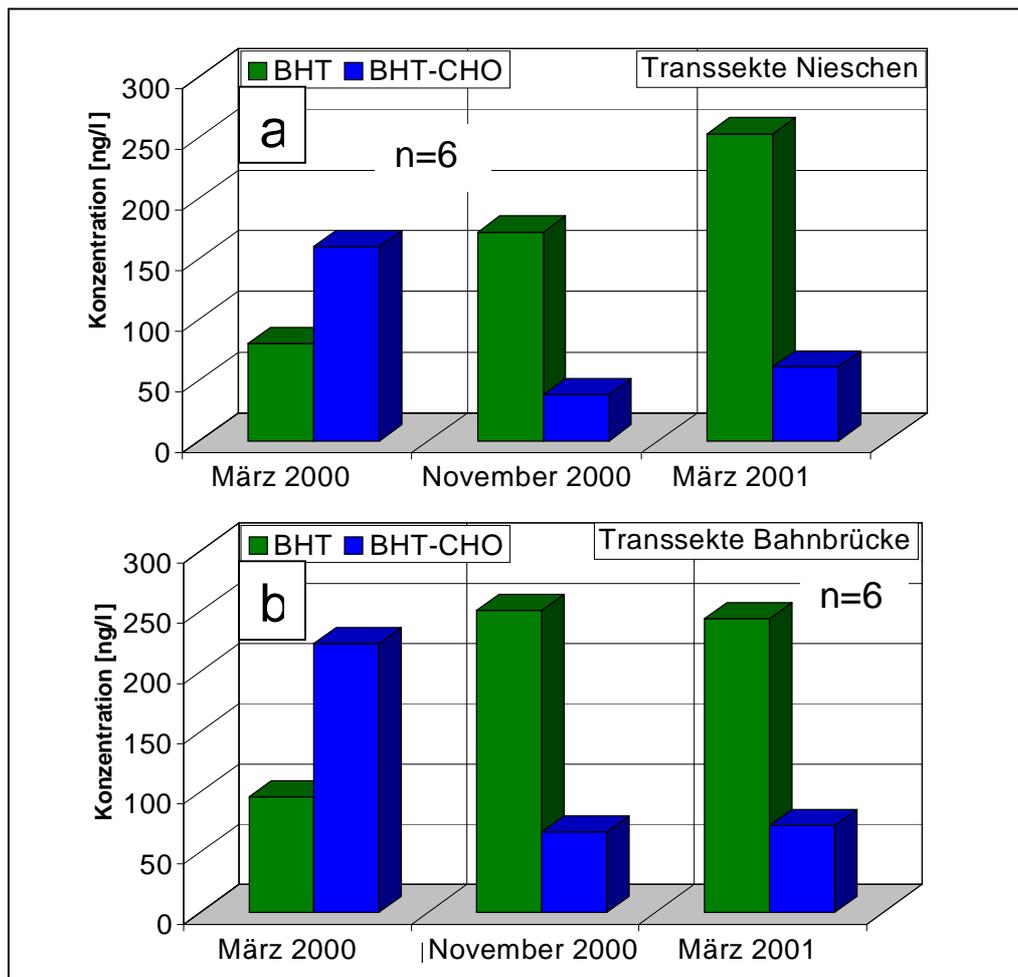


Abb. 86: Mittlere Konzentrationen von BHT und BHT-CHO im Oberflächenwasser der Oder in der Nähe der Transekten Nischen [a] und Bahnbrücke [b] (n= Probenanzahl).

### 7.3.3 Anaerober Abbau

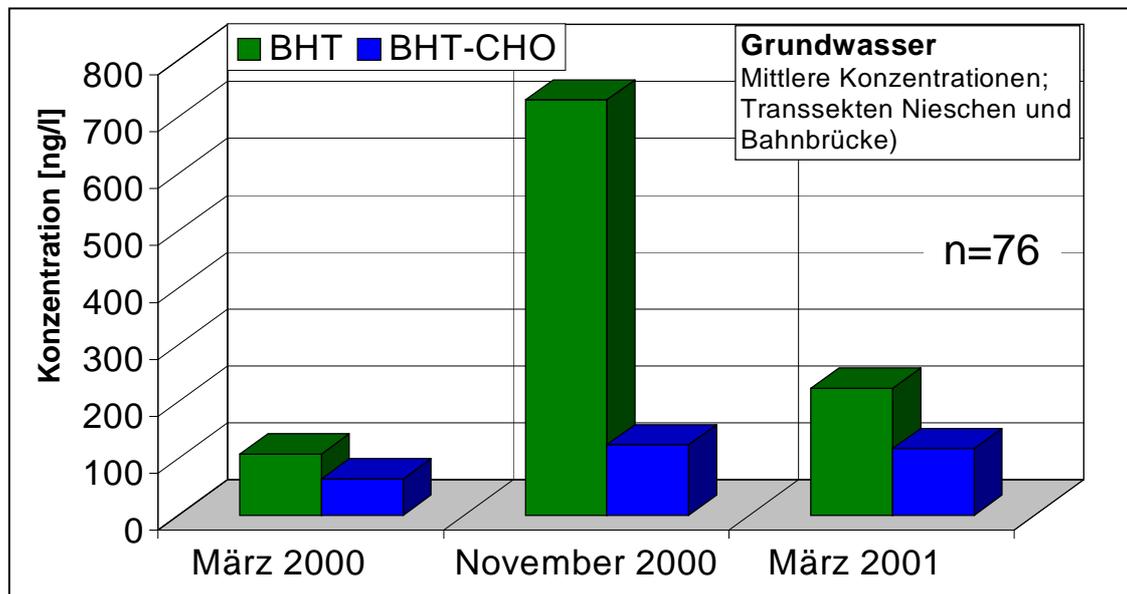
Neben chemisch-physikalischen Parametern wie Adsorptionskoeffizient, Wasserlöslichkeit und Dampfdruck bestimmt auch der anaerobe Abbau die Konzentration eines organischen Stoffes im Grundwasser. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Abbau organischer Schadstoffe unter aeroben Bedingungen viel schneller verläuft als unter anaeroben Bedingungen. Beispielsweise werden Phthalate unter aeroben Bedingungen relativ schnell abgebaut (O'Grady, 1985). Shanker et al. (1985) untersuchte den Abbau verschiedener Phthalate unter anaeroben Bedingungen. Nach Meinung der Autoren scheint ein anaerober Abbau von Phthalaten generell möglich zu sein, jedoch ist dieser gegenüber dem aeroben stark verzögert.

Das aus dem gemessenen Wert  $E_0$  berechnete Redoxpotential  $E_h$  betrug im Untersuchungszeitraum 2000/01 in den Grundwasserproben aus den Messstellen der Transsekte Nieschen und den Messstellen im Bereich der Transsekte Bahnbrücke durchschnittlich 62 mV bzw. 54 mV, womit es sich nach Ottow (1981) um reduziertes Grundwasser handelt, welches vor allem durch Eisenreduktion gekennzeichnet ist. Der über den Zeitraum 1994-1997 von Liedholz (2001) ermittelte Wert für  $E_h$  von 126 mV weist nach Ottow (1981) ebenfalls auf reduzierende Verhältnisse im oberflächennahen Grundwasser des Oderbruchs hin. Mit einem mittleren Sauerstoffgehalt im Untersuchungszeitraum 2000/01 von 0,03 mg/l weist das Grundwasser im Untersuchungsgebiet nach Ottow (1981) ein Sauerstoffdefizit auf, was ebenfalls kennzeichnend für reduzierende Wässer ist. Liedholz (2001) wies im Zeitraum 1994-1997 im oberflächennahen Grundwasser des Oderbruchs ebenfalls ein Sauerstoffdefizit nach. Massmann et al. (2002) konnten im Einflussbereich des Oderwassers verschiedene Redoxzonen im Aquifer bestimmen.

Die mittleren Konzentrationen im Grundwasser im Bereich der Transsekte Bahnbrücke nahmen für die Verbindungen **BHT**, **BHT-CHO**, **TBP** und **4-NP** mit zunehmender Tiefe im Aquifer nur geringfügig ab. Generell waren alle untersuchten Stoffe bis in größere Tiefen im Aquifer nachweisbar (Abb. 69, Seite 160). Dies ist ein Indiz dafür, dass ein biologischer Abbau dieser Verbindungen im anaeroben Milieu entweder gar nicht oder nur sehr langsam stattfindet. Im Falle von 4-NP wurde in der Literatur bereits darüber berichtet, dass die Verbindung im anaeroben Milieu persistent ist (Maguire, 1999). Auch für **TCEP** und **TBEP** scheint der anaerobe Abbau gering zu sein, da beide Verbindungen bis in größere Tiefen nachweisbar waren. Die Konzentrationen dieser beiden PSE waren in den Grundwasserproben aus größeren Tiefen sogar höher als in Grundwasserproben aus flachen Aquiferbereichen (Tab. 21, Seite 128). Es handelt sich hierbei um „älteres Grundwasser“, das mit der Zeit aus flachen Aquiferbereichen in tiefere Bereiche geströmt ist und damit die TCEP- und TBEP-Gehalte aus der Vergangenheit demonstriert.

In Abbildung 87 ist die mittlere Konzentration des Ausgangsprodukts BHT neben der mittleren Konzentration seines Metabolits BHT-CHO in sämtlichen Grundwasserproben gemittelt über jeweils einen Beprobungszeitpunkt dargestellt. Die mittlere Konzentration des Ausgangsprodukts in sämtlichen Grundwasserproben lag in allen drei Beprobungskampagnen über der mittleren Konzentration seines Metabolits BHT-CHO. Anderes als bei den Wasserproben aus der Oder (Abb. 86, Seite 202) war auch zum Zeitpunkt des Hochwasserereignisses im März 2000 kein Anstieg der Metabolitenkonzentration im

Grundwasser zu verzeichnen. Dies deutet auf einen relativ geringen anaeroben Abbau von BHT zu BHT-CHO hin.



**Abb. 87: Mittlere Konzentrationen von BHT und BHT-CHO in sämtlichen Grundwasserproben (n = Probenanzahl).**

Da die Verbindung **2-BHT** nur in den Grundwasserproben identifiziert wurde, deutet alles darauf hin, dass das Dimere von BHT ausschließlich unter anaeroben Bedingungen gebildet werden kann. Die Frage nach dem Bildungsmechanismus, der zur Entstehung von 2-BHT im Aquifer führt, kann an dieser Stelle noch nicht beantwortet werden. Hierfür sind in Zukunft mikrobiologische Abbauprobversuche von BHT unter anaeroben Bedingungen vorgesehen.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 546 „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser“ der Eintrag organischer Umweltchemikalien aus der Oder in den anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs untersucht. Ausgewählt wurden verschiedene Vertreter der Stoffklassen Antioxidantien und Phosphorsäureester sowie die beiden Xenoöstrogene Bisphenol A und 4-Nonylphenol, denen eine endokrine (hormonähnliche) Wirkung auf Organismen zugeschrieben wird. Solche Umweltchemikalien werden seit ca. 40 Jahren in großen Mengen für verschiedene Zwecke in Industrie und Privathaushalten eingesetzt oder sie entstehen durch photochemischen oder mikrobiologischen Abbau unter Umweltbedingungen. Die Chemikalien gelangen durch Produktion und Verwendung in die Abwässer und werden durch Direkteinleitungen geklärter Abwässer in die Oberflächengewässer eingetragen. Durch den Prozess der Uferfiltration werden im Oderbruch organische Verbindungen von der Oder ins Grundwasser des angrenzenden Aquifers transportiert. Viele Umweltkontaminanten sind unter aeroben Bedingungen gut biologisch abbaubar. Wie sie sich aber in einer sauerstofffreien Umgebung verhalten, ist bis heute relativ unerforscht. Es ist notwendig, die Prozesse bei der Uferfiltration zu kennen, da heute zunehmend mehr Trinkwasser aus Uferfiltrat gewonnen wird und Umweltchemikalien somit eine potentielle Gefahr für die Trinkwasserversorgung darstellen. Eine zweite Eintragsquelle stellen die Niederschläge dar. Viele organische Verbindungen besitzen die Fähigkeit, aufgrund ihrer physikalischen Parameter von freien Wasser- und Bodenoberflächen oder aus den Produkten, in denen sie enthalten sind, in die Atmosphäre zu verdampfen. Über den Regen gelangen sie schließlich zurück auf die Erde und können so mit dem Sickerwasser bis in tiefere Zonen des Aquifers transportiert werden.

Für Vergleichszwecke wurden auch andere Fließgewässer in Deutschland bezüglich der Belastung durch die ausgewählten Umweltchemikalien untersucht. In Ergänzung und Fortsetzung bisheriger Publikationen wurde mit der vorliegenden Arbeit die Konzentrationsentwicklung dieser Stoffe in den Flüssen Rhein, Main, Elbe, Nidda und Schwarzbach dokumentiert.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag darin, die Frage nach dem Eintrag dieser Umweltchemikalien in die Flüsse zu beantworten. Dazu wurde Abwasser und Regenwasser auf die Anwesenheit der entsprechenden Verbindungen untersucht.

Das Hauptuntersuchungsgebiet stellte die Oder im Grenzbereich Deutschland-Polen sowie der anaerobe Grundwasserleiter des Oderbruchs dar. Dieses Gebiet westlich der Oder im Bundesland Brandenburg wurde ausgewählt, da hier die besondere hydrologische Situation gegeben ist, dass das Flusswasser der Oder mit Geschwindigkeiten von 0,2-5 m/d in den angrenzenden Aquifer infiltriert. Da im Aquifer des Oderbruchs durchweg reduzierende Verhältnisse herrschen, eignet sich dieser in besonderer Weise, das Verhalten organischer Substanzen unter anaeroben Bedingungen zu untersuchen.

Hydrogeologisch betrachtet sind im quartären Untergrund des Oderbruchs zwei Hauptgrundwasserleiter ausgebildet. Beide Horizonte werden durch eine undurchlässige Schicht aus Geschiebemergel voneinander getrennt. Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen war ausschließlich der obere Hauptgrundwasserleiter, in dem durchweg anaerobe Bedingungen herrschen. Bei einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 20-30 m wird der Aquifer im wesentlichen aus holozänen und pleistozänen Sanden und Kiesen aufgebaut. Charakteristisch für das Oderbruch ist der sogenannte „Auelehm“. Es handelt sich hierbei um flächenhaft verbreitete bindige Deckschichten mit unterschiedlichen Mächtigkeiten. In einigen Bereichen des Oderbruchs fehlen diese undurchlässigen Deckschichten völlig, weshalb das Niederschlagswasser ungehindert in den Aquifer eindringen kann. In anderen Bereichen variiert die Mächtigkeit des Auelehms lokal. Mit zunehmender Entfernung von der Oder nimmt sie stark ab. In Bereichen ab ca. 3000 m Entfernung vom Fluss sind die Auelehmdeckschichten nicht mehr vorhanden, weshalb hier der Eintrag organischer Stoffe mit den Niederschlägen in einen Aquifer begünstigt wird.

Im Vorfeld dieser Arbeit hat die Auswertung der zur Schadstoffbelastung der Oder vorliegenden Literatur gezeigt, dass sich die wenigen Untersuchungen vor allem mit dem Auftreten sogenannter persistenter organischer Schadstoffe wie polychlorierte Biphenyle (PCB), Dioxine, Furane und Chlorpestizide beschäftigten. Umweltchemikalien wie Antioxidantien, Phosphorsäureester und Xenoöstrogene, die unter aeroben Bedingungen gut biologisch abgebaut werden, treten oft in den Hintergrund der Betrachtung, da von einer vollständigen Eliminierung dieser Substanzen ausgegangen wird. Diese Industriechemikalien, die Gegenstand dieser Arbeit sind, werden in so hohen Mengen produziert und eingesetzt,

dass die Abbaukapazität in Böden und Gewässern häufig überschritten wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst eine empfindliche Messmethode zur Bestimmung von mittelpolaren organischen Umweltkontaminanten aus matrixreichen Wasser- und Abwasserproben im unteren Nanogramm/Liter-Bereich entwickelt. Die Analysenmethode basierte auf der Extraktion der Wasserproben mittels Festphasenextraktion (SPE) sowie dem hochempfindlichen Nachweis der Analyten mittels Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS). Damit konnten zahlreiche Verbindungen mit einem relativ geringen Arbeitsaufwand im Routinebetrieb mit Wiederfindungsraten von 68 bis 95 % in den Wasserproben identifiziert und quantifiziert werden. Die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Verbindungen lagen zwischen 3-53 ng/l.

Insgesamt sind in diesem Projekt von März 1999 bis Juli 2001 sechs Beprobungskampagnen im halbjährlichen Rhythmus durchgeführt worden. Zur Beprobung standen die im Rahmen dieses Schwerpunktprogrammes von Mitarbeitern der FU Berlin sowie des ZALF in Müncheberg im Oderbruch installierten Grundwassermessstellen der Transsekten Bahnbrücke und Nieschen zu Verfügung. Im Bereich der Transsekte Bahnbrücke ist der „Auelehm“ weit verbreitet, allerdings mit lokal variierenden Mächtigkeiten. Mit zunehmender Entfernung von der Oder nimmt die Mächtigkeit dieser Deckschicht ab, bis sie in einer Entfernung von ca. 5000 m überhaupt nicht mehr vorhanden ist. Vereinzelt sind den überwiegend sandig bis kiesigen Sedimentfolgen, die den Aquifer im Bereich der Transsekte Bahnbrücke überwiegend aufbauen, in unmittelbarer Nähe der Oder geringmächtige Tonlagen zwischengeschaltet. Dadurch wird der Aquifer in flussnähe in zwei Teilbereiche gegliedert. Der untere Teilbereich steht im direkten hydraulischen Kontakt zur Oder und wird so maßgeblich durch das Uferfiltrat beeinflusst. Im Hangenden dieses grundwasserleitenden Horizontes folgt ein zweiter Teilbereich, der durch eine stauende Tonschicht an der Basis hydraulisch von der Oder getrennt ist und so überwiegend von infiltrierendem Niederschlagswasser sowie vom Oderwasser bei Überschwemmungen geprägt wird.

Im Bereich der Transsekte Nieschen besteht der Grundwasserleiter ausschließlich aus sandig-kiesigen Sedimentfolgen. Außerdem fehlt hier der Auelehm und damit eine den Aquifer schützende Deckschicht. Daher ist im Bereich der Transsekte Nieschen der Einfluss von infiltrierendem Niederschlagswasser auf den Grundwasserchemismus besonders stark ausgeprägt, da dieses ungehindert in den Aquifer eindringen kann.

Parallel zu jeder Grundwasserprobennahme wurde an ausgewählten Standorten in Deutschland eine Beprobung verschiedener Oberflächengewässer durchgeführt sowie Dachablaufproben gesammelt. Bei der letzten Beprobungskampagne wurden im Oderbruch eine Niederschlagsprobe sowie zwei Dachablaufproben genommen. Zum gleichen Zeitpunkt wurden Zu- und Abläufe der Kläranlage einer Stahlverarbeitungsfirma sowie dreier kommunaler Kläranlagen in der Umgebung des Oderbruchs beprobt. Sämtliche beprobten Kläranlagen leiten ihre geklärten Abwässer in die Oder.

Folgende organische Verbindungen wurden in den Proben identifiziert und in drei Gruppen eingeteilt: Die Gruppe der *Antioxidantien* mit den Vertretern 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxytoluol (BHT), 3,5-Di-*tert.*-butyl-4-hydroxybenzaldehyd (BHT-CHO) und 1,2-Bis(3,5-di-*tert.*-butyl-4-hydroxy-phenyl)ethan (2-BHT), die Gruppe der *Phosphorsäureester* mit den Vertretern Tributylphosphat (TBP), Tris(2-chloroethyl)phosphat (TCEP) und Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP) sowie die Gruppe der *Xenoöstrogene* mit den Vertretern 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (BPA) und 4-Nonylphenol (4-NP). Die organischen Verbindungen BHT, TBP, TCEP, TBEP und BPA sind weltweit eingesetzte, industriell hergestellte Chemikalien. 4-NP ist ein Abbauprodukt nichtionischer Tenside (Nonylphenolpolyethoxylate = NPnEO), die als Detergentien in Waschmitteln eingesetzt werden. Bei der Verbindung BHT-CHO handelt es sich um ein Abbauprodukt des Antioxidationsmittels BHT und bei 2-BHT um ein Dimeres von BHT.

Sämtliche organische Umweltchemikalien und Metabolite konnten in kommunalen und industriellen geklärten und ungeklärten Abwässern, im Niederschlag und im Dachablauf, in Oberflächengewässern sowie im Grundwasser nachgewiesen werden.

#### Abwasser:

In den kommunalen Zuläufen betrug die mittlere BHT-Konzentration 392 ng/l und in den Abläufen 132 ng/l. Für BHT-CHO lag die mittlere Konzentration in den kommunalen Zuläufen bei 113 ng/l und in den Abläufen bei 70 ng/l. Auch die drei Phosphorsäureester wurden in allen untersuchten kommunalen Zuläufen mit mittleren Konzentrationen von 15404 ng/l für TBP, 986 ng/l für TCEP und 12835 ng/l für TBEP nachgewiesen. Die Durchschnittskonzentration in den Abläufen der drei kommunalen Kläranlagen lag bei 622 ng/l für TBP, 352 ng/l für TCEP und 2955 ng/l für TBEP. Das Xenoöstrogen BPA wurde in den Zuläufen mit durchschnittlich 6579 ng/l und in den Abläufen mit 1656 ng/l bestimmt. Die Verbindung

4-NP trat hingegen nur in den Abläufen der kommunalen Kläranlagen mit durchschnittlich 385 ng/l auf.

Die Konzentrationen von BHT, TBP, TCEP und TBEP im Zulauf der betriebseigenen Kläranlage einer Stahlverarbeitungsfirma bei Eisenhüttenstadt waren durchweg geringer als die mittleren Konzentrationen dieser Stoffe in den Zulaufproben der kommunalen Kläranlagen. Diese Industriechemikalien finden vor allem in Haushaltsprodukten Verwendung und werden so hauptsächlich durch die Abwassereinleitungen kommunaler Kläranlagen in die Oberflächengewässer eingetragen. Im Gegensatz dazu wurden im Abwasser der industriellen Kläranlage die höchsten Konzentrationen für die beiden Xenooöstrogene BPA und 4-NP festgestellt, da diese Stoffe bei der Metallverarbeitung als Zusatzstoff bzw. als Reinigungsmittel eingesetzt werden.

Sämtliche hier zur Diskussion stehenden Verbindungen, mit Ausnahme von 4-NP, wurden durch den Klärprozess mit Raten von 29,1-96,0 % eliminiert. Die Substanzen TBP und TBEP, die in höheren Konzentrationen von mehreren Mikrogramm/l im ungeklärten Abwasser enthalten waren, wurden effektiver durch den Klärprozess eliminiert, als dies bei Substanzen mit geringeren Konzentrationen wie BHT und TCEP der Fall war. Eine besondere Stellung im Eliminierungsprozess in den Kläranlagen nimmt 4-NP ein. Diese endokrin wirksame Substanz konnte ausschließlich in den Ablaufproben der kommunalen Kläranlagen nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass sie erst während des Klärprozesses durch biologischen Abbau von NPnEO gebildet wird. Da allerdings kommunale Kläranlagen neben Abwasser auch einen großen Anteil an Oberflächenabfluss und damit Niederschlagswasser aufnehmen, stellt sich an dieser Stelle die Frage, warum 4-NP in den Zulaufproben nicht oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden konnte. Niederschlag- und Dachablauf enthielten immerhin durchschnittlich 942 ng/l 4-NP. Hier besteht weiterhin Klärungsbedarf.

Das Auftreten aller Substanzen in sämtlichen Ablaufproben zeigt, dass die Direkteinleitungen geklärter Abwässer in die Flüsse eindeutig eine Eintragsquelle für das gesamte untersuchte Stoffspektrum in die aquatische Umwelt darstellen.

Ein weiterer Schadstoffeintrag ist durch die Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Nutzflächen gegeben. Aufgrund der hohen Werte der Octanol/Wasserverteilungskoeffizienten ( $\log P_{OW}$ ) der hier untersuchten Verbindungen muss eine Adsorption der Substanzen an Klärschlamm und ein damit verbundener Eintrag ins Grundwasser durch

Remobilisierungserscheinungen ebenfalls als Eintragsquelle in Betracht gezogen werden.

Generell gingen in den letzten Jahren die Mengen an BHT, die über die Einleitungen geklärter Abwässer in die Oberflächengewässer gelangen, zurück. Vor fast 30 Jahren gelangte in den USA vereinzelt noch ungefähr die 100fache Menge der Substanz über Abwassereinleitungen in die Vorfluter. Für TBP, TCEP und TBEP war im geklärten Abwasser deutscher Kläranlagen in den letzten 20 Jahren ebenfalls eine Konzentrationsabnahme zu beobachten. Der Grund hierfür liegt in der Ausweitung des Kläranlagennetzes sowie in der Verbesserung vorhandener Abwasserreinigungsanlagen (vor allem in den neuen Bundesländern). Dagegen ist die BPA-Konzentration im geklärten Abwasser in der Bundesrepublik Deutschland in den letzten drei Jahren geringfügig gestiegen, was auf die steigenden Produktionszahlen dieser Massenchemikalie zurückgeführt werden kann. Für 4-NP wurde in der BRD in den letzten fünf Jahren ein leichter Konzentrationsrückgang im geklärten Abwasser beobachtet. Dies kann damit in Zusammenhang gebracht werden, dass die deutsche Wasch- und Reinigungsmittelindustrie im Jahr 1986 eine freiwillige Verzichtserklärung bezüglich des Einsatzes von NPnEO abgegeben hat. Durch den geringeren Einsatz dieser nichtionischen Tenside in den Produkten gelangen weniger NPnEO mit dem Abwasser in die Kläranlagen. Folglich wird im Verlauf der Abwasserbehandlung auch weniger 4-NP durch biologischen Abbau gebildet. Trotz dieser Verzichtserklärung kann 4-NP dennoch bis heute in deutschen Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden. Im internationalen Vergleich mit Österreich, Italien, England, Schottland, Schweiz, Kanada und den USA sind die 4-NP-Konzentrationen im geklärten Abwasser in Deutschland allerdings relativ gering.

### **Niederschlag und Dachablauf**

Alle ausgewählten Verbindungen konnten sowohl in der Niederschlagsprobe aus dem Oderbruch als auch in den Dachablaufproben nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften wie Dampfdruck und Henry-Konstante ist die Voraussetzung für einen Eintrag in die Atmosphäre für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen generell gegeben. BHT und BHT-CHO konnten mit durchschnittlich 510 ng/l bzw. 171 ng/l in Niederschlag- und Dachablauf nachgewiesen werden (n=5). Der Maximalwert für BHT lag dabei bei 1797 ng/l in einer Dachablaufprobe und für BHT-CHO bei 474 ng/l in der Niederschlagsprobe. Die mittlere Konzentration der Phosphorsäureester in den untersuchten Niederschlags- und Dachablaufproben lag bei 951 ng/l für TBP, bei 151 ng/l

für TCEP und bei 338 ng/l für TBEP. Dabei erreichte TBP ein Maximum von 1344 ng/l, TCEP von 327 ng/l und TBEP von 448 ng/l (die Maximalwerte der Phosphorsäureester wurden jeweils in einer Dachablaufprobe bestimmt). 4-NP wurde mit einer mittleren Konzentration von 942 ng/l im Niederschlag- und Dachablauf gemessen. Das 4-NP-Maximum lag bei 1231 ng/l (Dachablauf). BPA konnte mit durchschnittlich 1251 ng/l in Niederschlag- und Dachablauf nachgewiesen werden. Die maximale BPA-Konzentration lag dabei bei 4085 ng/l in der Niederschlagsprobe aus dem Oderbruch. Die hohen Konzentrationen von BPA im Regen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt werden. Die Verbindung besitzt einen sehr niedrigen Dampfdruck (0,000005 Pa bei 25°C), der nicht ausreicht, um solch hohe Konzentrationen in der Atmosphäre hervorzurufen. Eine Verunreinigung der Regenwasserproben bei der Probennahme ist hier als Grund für die hohen BPA-Konzentrationen in Betracht zu ziehen und durch die Analyse weiterer Niederschlags- und Dachablaufproben zu überprüfen.

Die Substanzen BHT, BHT-CHO, TBP und 4-NP waren im Vergleich zum geklärten Abwasser in höheren Konzentrationen in Niederschlag und Dachablauf enthalten. Diese Stoffe werden somit verstärkt über die Atmosphäre mit den Niederschlägen in die Umwelt eingetragen. Hier besteht Klärungsbedarf bezüglich dessen, dass 4-NP zwar im Regenwasser nicht aber in den Zuläufen der kommunalen Kläranlagen nachgewiesen werden konnte.

Die mittleren Regenwasserkonzentrationen von BHT, BHT-CHO, TBP und 4-NP lagen ebenfalls über den mittleren Konzentrationen in Oberflächen- und Grundwasser. Zwei der Dachablaufproben stammten aus dem Rhein-Main Gebiet. In solchen Ballungszentren sind häufig höhere Gehalte an organischen Umweltchemikalien im Regenwasser enthalten als in ländlichen Gebieten, was einen Anstieg der Durchschnittskonzentration in sämtlichen Regenwasserproben zur Folge hat. Hinzu kommt, dass sich Verbindungen wie 4-NP, die einen hohen Dampfdruck aufweisen, relativ gleichmäßig in der Atmosphäre verteilen und so auch in Gebiete gelangen, die nicht durch hohe Schadstoffemissionen gekennzeichnet sind. Dies hat ebenfalls relativ hohe Konzentrationen im Regenwasser zur Folge. Ein dritter Grund für die höheren Konzentrationen im Regenwasser im Vergleich zum Oberflächen- und Grundwasser könnte die Adsorption organischer Umweltchemikalien mit hohen Octanol/Wasserverteilungskoeffizienten an Sedimentpartikel, Schwebstoffe und/oder organische Substanz in Fluss und Aquifer sein.

Die mittleren Konzentrationen der beiden Phosphorsäureester TCEP, TBEP und BPA waren

im Vergleich zum geklärten Abwasser der kommunalen Kläranlagen im Regenwasser deutlich niedriger. Der Eintrag über die Atmosphäre ist folglich für diese Verbindungen von geringerer Bedeutung. Am Beispiel des Phosphorsäureester TBEP konnte dennoch demonstriert werden, dass der atmosphärische Eintrag organischer Verbindungen mit relativ geringen Dampfdrücken nicht zu vernachlässigen ist, da solche Substanzen die Tendenz zeigen, an Aerosolpartikel zu adsorbieren und mit dem Aerosol transportiert zu werden.

### **Oberflächenwasser**

Die untersuchten Umweltchemikalien konnten in fast allen Wasserproben aus den untersuchten Oberflächengewässern mit zum Teil erheblichen Konzentrationsschwankungen nachgewiesen werden. Für BHT lagen die Konzentrationen in den Oberflächengewässern zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze ( $<1$  ng/l) und 1594 ng/l. Der Metabolit BHT-CHO wies dagegen mit einem Konzentrationsbereich von Werten unterhalb der Nachweisgrenze ( $<5$  ng/l) bis 236 ng/l durchweg geringere Konzentrationen in den Oberflächenwasserproben auf. Der Mittelwert lag für BHT bei 233 ng/l und für BHT-CHO bei 89 ng/l ( $n = 47$ ). Die Konzentrationen der Phosphorsäureester TBP, TCEP und TBEP in den untersuchten Oberflächenwasserproben schwankten zwischen Gehalten unterhalb der Nachweisgrenzen ( $<7$  ng/l für TBP,  $<5$  ng/l für TCEP und  $<6$  ng/l für TBEP) und 1510 ng/l für TBP. Dabei wiesen TBP und TBEP mit Mittelwerten von 481 bzw. 465 ng/l die höchsten Konzentrationen in den untersuchten Oberflächengewässern auf. Der Mittelwert der Substanz TCEP in allen untersuchten Oberflächenwasserproben lag dagegen nur bei 165 ng/l. Die Konzentrationen der Xenooöstrogene BPA und 4-NP reichten bis maximal 1672 bzw. 1220 ng/l. Die Nachweisgrenze für BPA lag bei 10 ng/l und für 4-NP bei 6 ng/l. 4-NP trug mit einem Mittelwert von 464 ng/l am meisten von allen untersuchten Verbindungen zur Gewässerverunreinigung bei. Der Mittelwert für BPA in den Oberflächengewässern lag bei 351 ng/l.

In den hier untersuchten Flüssen in der BRD war die maximale BHT-Konzentration (1594 ng/l) um das 10fache geringer als die maximale BHT-Konzentration, die noch vor 30 Jahren in deutschen Oberflächengewässern gemessen wurde (14000 ng/l). Im Vergleich zu BHT-Gehalten in japanischen (1980) und amerikanischen (1975) Oberflächengewässern lagen die aktuellen BHT-Gehalte in deutschen Flüssen deutlich darunter. Die Konzentrationen für TBP und TCEP in deutschen Oberflächengewässern sind in der Vergangenheit ebenfalls deutlich zurückgegangen. Im internationalen Vergleich liegt die BRD in Bezug auf TBP-Gehalte in

Oberflächengewässern mit an der Spitze. In der Elbe konnte für die Substanz TBEP in den letzten 15 Jahren ein leichter Konzentrationsanstieg beobachtet werden. Die TBEP-Konzentration in deutschen Oberflächengewässern ist im Vergleich zu Gehalten in japanischen und amerikanischen Flüssen sowie im Trinkwasser aus Kanada gering. Der BPA-Gehalt im Rhein ist in den letzten 10 Jahren geringfügig angestiegen. Im Vergleich mit Japan und Tschechien liegen die BPA-Konzentrationen in deutschen Flüssen innerhalb von Ballungsgebieten auf einem ähnlich hohen Niveau. Die Konzentrationsentwicklung des Xenooöstrogens 4-NP war seit 1986 in deutschen Oberflächengewässern stark rückläufig, was mit der freiwilligen Verzichterklärung in diesem Jahr zusammenhängt. Trotzdem tritt 4-NP auch heute noch in Konzentrationen im Nanogramm/Liter-Bereich in deutschen Flüssen auf. Die deutschen Werte lagen allerdings deutlich unterhalb der 4-NP-Konzentrationen in Oberflächengewässern der Schweiz, England, den USA und Taiwan..

### **Grundwasser**

Das Antioxidans BHT sowie sein Abbauprodukt BHT-CHO konnten in den meisten Grundwasserproben aus dem Oderbruch mit Gehalten bis zu 2156 bzw. 541 ng/l nachgewiesen werden. Der Mittelwert für BHT im Grundwasser lag bei 353 ng/l und für BHT-CHO bei 105 ng/l (n=76). Die Verbindung 2-BHT wurde ausschließlich im Grundwasser nachgewiesen. Dies zeigt, dass die anaeroben Bedingungen im Aquifer des Oderbruchs zur Bildung des Dimeren von BHT geführt haben. Ob diese Vermutung stimmt, dass 2-BHT tatsächlich aus dem Antioxidans BHT gebildet wird, soll in naher Zukunft anhand mikrobiologischer Abbauprobversuche von BHT unter anaeroben Bedingungen geklärt werden.

Die Gehalte der Phosphorsäureester im Grundwasser bewegten sich in Konzentrationsbereichen bis zu 1605 ng/l (TBP), bis zu 754 ng/l (TCEP) und bis zu 2010 ng/l (TBEP) mit einem Mittelwert für TBP von 276 ng/l, für TCEP von nur 80 ng/l und für TBEP von 289 ng/l. Der Maximalwert für BPA in den Grundwasserproben betrug 4557 ng/l. Der Mittelwert für diese Verbindung im Grundwasser lag bei 630 ng/l. Betrachtet man die BPA-Konzentration in den Grundwasserproben, fällt auf, dass diese sehr starken Schwankung unterliegt, die an dieser Stelle nicht erklärt werden können. Es besteht der Verdacht einer BPA-Kontamination der Grundwasserproben bei der Probennahme, da die beprobten Messstellen im Oderbruch zur Förderung des Grundwassers mit Kunststofflinern ausgestattet wurden, die eventuell BPA als Antioxidans enthalten. In Zukunft sind daher weitere Grundwasseranalysen mit einer verbesserten Probennahmetechnik notwendig, um eine

Kontamination mit BPA auszuschließen. In den Grundwasserproben war das Isomerenmisch 4-NP, ebenso wie in den Oberflächenwasserproben, im Mittel mit der höchsten Konzentration vertreten (724 ng/l). Das 4-NP-Maximum lag dabei bei 2542 ng/l.

Alle ausgewählten organischen Industriechemikalien konnten in den odernahen Bereichen innerhalb der Transsekte Bahnbrücke sowohl im Grundwasser aus dem Teilbereich des Aquifers, der nur durch infiltrierendes Oderwasser gespeist wird, als auch im Grundwasser aus dem Teilbereich des Aquifers, der überwiegend von infiltrierendem Niederschlagswasser beeinflusst wird, nachgewiesen werden. Die anthropogenen Stoffe gelangen also im Bereich der Transsekte Bahnbrücke sowohl über das Uferfiltrat als auch durch Niederschlagsinfiltration ins Grundwasser. Durch die Uferfiltration spiegelten sich die Konzentrationen der vor wenigen Tagen infiltrierten organischen Verbindungen aus dem Oderwasser direkt im Grundwasser aus odernahen Bereichen wieder. Auch weiter vom Fluss entfernt liegende Aquiferbereiche innerhalb der Transsekte Bahnbrücke wurden noch von infiltriertem Oderwasser beeinflusst. Die jahreszeitlichen Konzentrationsschwankungen demonstrieren hier jedoch die Flusskonzentrationen vor einigen Jahren, da das Oderwasser mehrere Jahre braucht, um in diese Bereiche zu gelangen. Weiterhin ist auch ein Stoffeintrag ins Grundwasser mit dem Oderwasser bei Hochwasserereignissen zu berücksichtigen.

Generell nahmen die Konzentrationen der organischen Umweltchemikalien mit zunehmender Entfernung von der Oder ab, was den fehlenden Niederschlagseinfluss im Aquiferbereich der Transsekte Bahnbrücke bedingt durch die schützenden undurchlässigen Deckschichten demonstriert.

Im Grundwasser, das aus dem Aquiferbereich in unmittelbarer Nähe der Entwässerungsgräben stammte, war häufig eine Konzentrationsabnahme der organischen Umweltchemikalien zu beobachten. Dies beweist den hydraulischen Zusammenhang zwischen Fluss und Entwässerungsgräben. Das infiltrierte Flusswasser steigt nach der Aquiferpassage in Grabennähe auf, was zu Verdünnungseffekten im Grundwasser verbunden mit einer Konzentrationsabnahme führt.

Weiterhin wurden die ausgewählten Stoffe auch in den Grundwasserproben aus dem Aquiferbereich der Transsekte Nieschen nachgewiesen, der durch das Fehlen undurchlässiger Deckschichten gekennzeichnet ist. Da hier aufgrund der Entfernung dieser Transsekte von der Oder der hydraulische Kontakt zum Fluss stark eingeschränkt ist, sind die im Grundwasser auftretenden organischen Umweltchemikalien auf einen Eintrag mit dem infiltrierenden

Niederschlagswasser zurückzuführen. Für einen Eintrag der Substanzen mit dem Niederschlagswasser spricht auch die Tatsache, dass die mittleren Konzentrationen der organischen Verbindungen in den Grundwasserproben aus der Transsekte Nieschen im Gegensatz zu denen aus der Transsekte Bahnbrücke trotz eines fehlenden hydraulischen Kontakts zur Oder erhöht waren. Die starken Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Nieschen können zum einen auf einen Eintrag dieser Substanzen mit dem Niederschlag zurückgeführt werden. Der Aquifer im Oderbruch ist heterogen ausgebildet, was den Eintrag organischer Stoffe mit den Niederschlägen ins Grundwasser lokal fördert oder hemmt und es dadurch zu unterschiedlichen Konzentrationen kommt. Zum anderen kann angenommen werden, dass die Konzentrationsschwankungen in diesem Aquiferbereich Folge einer Aufkonzentrierung der gelösten organischen Stoffe durch Verdunstung des oberflächennahen Grundwassers waren. Diese Annahme bestätigen die erhöhten Konzentrationen der Stoffe im Grundwasser im November 2000 und im März 2001 im Vergleich zum März 2000. Zu beiden Zeitpunkten waren die Niederschläge gering, was sich im Niedrigwasserstand der Oder widerspiegelte. Vor allem in niederschlagsarmen Gebieten wie das Oderbruch, kann dieser Prozess der Aufkonzentrierung organischer Stoffe im Grundwasser durch Evaporation von Bedeutung sein. Die Frage, ob letztendlich der Niederschlagseintrag oder der umgekehrte Prozess, die Evaporation des Grundwassers, zu den starken Konzentrationsschwankungen der organischen Umweltchemikalien im Aquiferbereich der Transsekte Nieschen geführt hat, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Sicher ist, dass bei fehlenden undurchlässigen Deckschichten ein atmosphärischer Eintrag organischer Umweltchemikalien in den Aquifer stattfindet.

Auch in den Messstellen, die außerhalb der beiden Transsekten Nieschen und Bahnbrücke ca. 3000 bzw. 5000 m entfernt von der Oder liegen, konnten die organischen Verbindungen zum Teil in erheblichen Konzentrationen nachgewiesen werden. Dies ist zum einen wiederum mit einem Eintrag durch Niederschlagswasser und dem Transport der organischen Umweltchemikalien in größere Tiefen des Aquifers mit dem Sickerwasser zu erklären. Die undurchlässige Auelehmschicht ist in diesem Bereich nicht mehr vorhanden, so dass das Niederschlagswasser ungehindert in den Aquifer infiltrieren kann. Ein Einfluss des Oderfiltrats in dieser Entfernung vom Fluss kann ausgeschlossen werden, da in den mittleren Bereichen des Oderbruchs 50-100 Jahre für einen vollständigen Grundwasseraustausch realistisch sind und die Produktion sämtlicher Industriechemikalien, die Gegenstand dieser Arbeit sind, zu diesen Zeiten ohne Bedeutung war. Eine Remobilisierung der organischen

Umweltchemikalien aus Klärschlamm, der im Land Brandenburg noch häufig auf Agrarflächen aufgebracht wird, muss als Eintragsquelle hier ebenfalls in Betracht gezogen werden, da Stoffe mit einem hohen Octanol/ Wasserverteilungskoeffizienten häufig die Tendenz zeigen, an Klärschlamm zu akkumulieren.

Der photochemische Abbau des Antioxidationsmittels BHT zu seinem Metabolit BHT-CHO in der Atmosphäre war im Sommer höher als im Herbst und im Frühjahr, wobei der Metabolit selbst ebenfalls Abbauprozessen unterlag. Im Gegensatz dazu spielte der photochemische Abbau von TBP, TCEP, TBEP und 4-NP zu keinen Zeitpunkt eine große Rolle.

Solange keine nennenswerten Direkteinleitungen in die Oder zu verzeichnen waren, konnte flussabwärts eine Konzentrationsabnahme für alle organischen Verbindungen festgestellt werden, welche auf aeroben Abbau der Substanzen zurückgeführt werden kann. Im Frühjahr war der Sauerstoffgehalt im Fluss mit 12,05 mg/l aufgrund der geringen Wassertemperatur (6,9 °C) und des Hochwasserereignisses am höchsten. Dies hatte höhere aerobe Abbauraten von BHT zu BHT-CHO zu diesem Zeitpunkt zur Folge. Ob es sich tatsächlich um einen biologischen Abbau der organischen Substanzen handelt oder ob Adsorptionseffekte an Schwebstoffe und Sedimente bei der Eliminierung dieser Stoffe ebenfalls eine Rolle spielen, muss anhand zukünftiger Analysen von Odersedimenten- und Schwebstoffen auf solche Substanzen geklärt werden.

Der Abbau unter anaeroben Bedingungen, wie sie im Grundwasserleiter des Oderbruchs durchweg herrschen, spielte dagegen im Bezug auf alle untersuchten Verbindungen keine große Rolle, da diese in allen Tiefen des Aquifers (bis 21 m) noch nachgewiesen werden konnten. Sind sie einmal in das Grundwasser gelangt, werden sie aufgrund ihrer relativ guten Wasserlöslichkeit also leicht mit diesem in tiefere Bereiche transportiert. Sie sind damit relativ mobil. Die organischen Umweltchemikalien werden auch nicht wesentlich durch Adsorption an Sediment und/oder organischer Substanz zurückgehalten und dadurch aus dem Grundwasser eliminiert. Solche Faktoren wie ein schlechter anaerober Abbau, eine gute Wasserlöslichkeit und eine geringe Adsorption an Boden und Sediment einiger Schadstoffe müssen bei der Trinkwasserförderung aus tieferen Aquiferbereichen berücksichtigt werden. Chemikalien mit guten Wasserlöslichkeiten, wie beispielsweise die beiden Phosphorsäureester TCEP und TBEP, zeigten sogar die Tendenz sich besonders in den tieferen Aquiferbereichen anzureichern.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen auch, dass es selbst in Gebieten wie dem Oderbruch, in denen die Grundwasserneubildung durch Niederschlag eine eher geringe Rolle spielt, durchaus zu einem nicht zu vernachlässigenden Eintrag von Stoffen durch Niederschlagswasser kommt und eine hohe Verdunstungsrate zu einer Aufkonzentrierung führt. Dies bedeutet, dass bei einer Betrachtung von hydrochemischen Prozessen in einem Grundwasserleiter, der hauptsächlich durch Uferfiltrat gespeist wird, keine einfache räumliche Struktur zugrunde gelegt werden kann. Zum lateralem Zustrom des infiltrierenden Flusswassers kommt der vertikale Einfluss des Sickerwassers. Dies muss neben Faktoren wie anaerober Abbau, Adsorption und Verdünnungseffekte bei der Interpretation des Schadstoffeintrags- und Transports im Grundwasser berücksichtigt werden.

## 9. LITERATURVERZEICHNIS

- AbfKlärV (1992) Klärschlammverordnung. BGBl. I S. 912, zuletzt geändert am 06.03.1997, BGBl. I, S. 446.
- Ahel, M. & Giger, W. (1993) Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere* **26**, 1271-1278.
- Ahel, M., Giger, W. & Koch, M. (1994a) Behaviour of alkylphenol polyethoxylates surfactants in the aquatic environment-I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Res.* **28**, 1131-1142.
- Ahel, M., Giger, W. & Schaffner, M.C. (1994b) Behaviour of alkylphenol polyethoxylates surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in rivers. *Water Res.* **28**, 1143-1152.
- Ahel, M., Scully, F.E., Hoigne, J. & Giger, W. (1994c) Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters. *Chemosphere* **28**, 1361-1368.
- Ahel, M., Schaffner, C., Giger, W. (1996) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. *Water Res.* **30**, 1996, 37-46.
- Ahrens, H., Lotsch, D. & Schwab, G. (1982) Präglaziale tektonische Aktivierung im Nordteil der DDR. *Z. geol. Wiss.* **10**(5), 671-678.
- Ahrens, H., Knape, H. & Tessin, R. (1994) Der präquartäre Untergrund. In: Schroeder, J. H. [Hrsg.]: Führer zur Geologie von Berlin und Brandenburg. Bd. 2. Bad Freienwalde-Partsteiner See, 9-18. – Berlin.
- Alber, M., Böhm, H.B., Brodesser, J., Feltes, J. Levsen, K. & Schöler, H.F. (1989) Determination of nitrophenols in rain and snow. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **334**, 540-545.
- ARGE ELBE (2000) Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999. Wassergütestelle Elbe. - Hamburg.
- ARW (1989) 45. Bericht 1988. Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.
- ARW (1990) 46. Bericht 1989. Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.
- ARW (1991) 47. Bericht 1990. Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.
- ARW (1992) 48. Bericht 1991. Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.
- ARW (1996) 52. Bericht 1995. Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.
- ARW (1997) 53. Bericht 1996. Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.
- ARW (1998) 54. Bericht 1997. Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.

- ARW (1999) 55. Bericht 1998. Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.
- Atkinson, R. (1985) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* **85**, 69-201.
- ATV-Arbeitsgruppe (1992) Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen: Synthetische Tenside. *Korrespondenz Abwasser* **39**, 1168-1176.
- Barber, L.B., Thurman, E.M., Schroeder, M.P. & LeBlanc, D.R. (1988) Long-term fate of organic micropollutants in sewage-contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol* **22**, 205-211.
- Barceló, D., Porte, D., Cid, J. & Albaigés, J. (1990) Determination of organophosphorus compounds in mediterranean coastal waters and biota samples using gas chromatography with nitrogen phosphorus and chemical ionization mass spectrometric detection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **38**, 199-209.
- Batians, B.K. & Hallberg, G.R. (1992) Pesticides in Iowa precipitation. *J. Environ. Qual.* **21**, 486-492.
- Bennie, D.T., Sullivan, C.A., Lee, H.-B., Peart, T.E. & Maguire, R.J. (1997) Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St., Lawrence River. *Sci. Total. Environ.* **193**, 263-275.
- Berliner Liste (1996) Bewertungskriterien für die Beurteilung stofflicher Belastungen von Böden und Grundwasser in Berlin. Ges. V B, StadtUm. IV E 1. *Amtsblatt für Berlin* **46**, Nr. 15, 957-984.
- Berresheim, H. & Plass-Dülmer, C. (2001) GAW Brief des Deutschen Wetterdienstes Nr. 4. Meteorologisches Observatorium. – Hohenpeißenberg.
- Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (1995) Toxikologische Bewertung: Tris(2-chloroethyl)phosphat Nr. 33. Programm zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen durch Arbeitsstoffe.
- Blevins, D.D. & Schultheis, S.K. (1994) Sample preparation perspectives. Comparison of extraction disc and packed- Bed cartridge technology in SPE. *LC/GC Intl.* **7**, 70-72.
- Blume, H.P. (Hrsg.) [1990] Handbuch des Bodenschutzes. Ecomed Verlag, 681 S.-Landsberg.
- Bitman, J., Cecil, H.C., Harris, S.J. & Fries, G.F. (1968) Estrogenic activity of o,p'-DDT in the mammalian uterus and avian oviduct. *Science* **162**, 371-372.
- Blackburn, M.A. & Waldock, M.J. (1995) Concentrations of alkylphenols in river and estuaries in England and Wales. *Water Res.* **29**, 1623-1629.

- Blasberg, J. & Bowman, B. (1990) Hydrolysis of  $^{14}\text{C}$ -TBP as a function of pH at 25 °C. Study of the Synth. Organ. Chem. Manuf. Association, 1-16. – Washington.
- BLAU (1995) Bericht der Arbeitsgruppe „Datensammlung für die Bewertung von Umweltchemikalien“ des Bund-/Länderausschusses für Umweltchemikalien.-Bonn.
- Boehncke, A., Siebers, J. & Nolting, H. (1989) Verbleib von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt – Exposition, Bioakkumulation, Abbau-Teil B. –Forschungsbericht 89-126 05 008/02 (Umweltplanung/Ökologie) des Umweltforschungsplans des BMU im Auftrag des Umweltbundesamtes, 161 S. + Anhang.-Berlin.
- Boethling, R.S. & Cooper, J. C. (1985) Environmental fate and effects of trialkyl/arylphosphate esters. *Residue Reviews* **94**, 49-99.
- Bohlen, H., Hicke, K., Stobel, A.-O., Zierott, M. & Thiemann, W. (1989) Die Belastung der Unterweser im bremischen Raum mit Halogenorganika und Phosphorsäureestern I. *Vom Wasser* **72**, 185-197.
- Bolz, U. (2000) Entwicklung und Anwendung von GC/MS-Methoden zum Nachweis phenolischer Xenooestrogene sowie natürlicher und synthetischer Estrogene in aquatischen Umweltproben unter Berücksichtigung einer wirkungsbezogenen Analytik (E-Screen-Assay). Dissertation. Universität Tübingen.
- Bolz, U., Hagenmaier, H. & Körner, W. (2001) Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. *Environ. Pollut.* **115**, 291-301.
- Brose, F. (1995) Genese und anthropogene Überformung des Oderbruchs.-In: Schirmer, W. [Hrsg.] Quaternary field trips in Central Europe. Bd. **4**. Exkursionen in Berlin und Umland, 1302-1308. Dr. Pfeil Verlag. – München.
- Brown, S.L., Chan, F.Y., Jones, J.L., Liu, D.H., McCaleb, K.E., Mill, T., Sapios, K.N. & Schendel, D.E. (1975) Research program on hazard priority ranking of manufactured chemicals. Phase II-Final Report (Chemicals 61-79, including 75 A). Stanford Research Insitute, Menlo Park, PB-263164, NTIS 1-3, 72-A-1-72-C-4.-California.
- BUA (1988a) Tris(2-chloroethyl)phosphat Bericht Nr. **20**, VCH-VerlagsgesellschaftmbH.-Weinheim.
- BUA (1988b) Nonylphenol. *BUA Report* **13**. VCGH VerlagsgesellschaftmbH.-Weinheim.
- BUA (1991a) Butylhydroxytoluol. Bericht Nr. 58, S.Hirzel Verlag.-Stuttgart.
- BUA (1991b) Tributylphosphat/Dibutylphosphat. Bericht Nr. **108**. S.Hirzel Verlag.-Stuttgart.

- BUA (1997) Bisphenol A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan). Bericht Nr. **203**. S.Hirzel Verlag.- Stuttgart.
- Budzikiewicz, H. (1992) Massenspektrometrie. Eine Einführung. 3. Auflage. VCH-Verlag.- Weinheim.
- Buchwald, G., Wittsiepe, J., Wilhelm, M. & Selenka, F. (1998) Bestimmung von endokrin wirksamen Substanzen in Kläranlagenabläufen. Posterbeitrag (Poster W3) auf der Umwelttagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Karlsruhe, 27.-30. November 1998.
- Bundesumweltministerium (1996) Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen-Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe (VwVwS). GMBI. Nr. 16/1996, 327-357.
- Carrington, C.D., Lapadula, D.M., Othamn, M., Farr, C., Nair, R.S., Johannsen, F. & Abou-Donia, M.B. (1990) Assessment of the delayed neurotoxicity of tributyl phosphate, tributoxylethyl phosphate and dibutylphenyl phosphate. *Toxicol. Ind. Hlth.*, **6**(3-4), 415-423.
- Cefic (European Chemical Industry Council) [1999] *European chemical News*, 18-22.
- Cepek, A.G. (1994) Stratigraphie und Lithofazies. - In: Schroeder, J.H. [Hrsg.]: Führer zur Geologie von Berlin und Brandenburg. Bd. 2. Bad Freienwalde-Parteiner See, 26-39.- Berlin.
- Clemens, M. (1990) Abbauprodukte chlorierter Ethene-Nachweis von Chloressigsäuren und Vinylchlorid in Grundwasser und Niederschlägen.-Diplomarbeit im Fach Chemie an der Universität Bonn. 82 S.
- Colborn, T. & Clement, C. (1992) Chemically-induced alterations in sexual and functional development: The wildlife/human connection. Princeton Scientific Publishing Co.-Princeton, New Jersey.
- Colborn, T, Dumanowski, D. & Meyers, J.P. (1996) Die bedrohte Zukunft: Gefährden wir unsere Fruchtbarkeit und Überlebensfähigkeit? Droemer Knauer.- München.
- Dankwardt, A., Wüst, S., Elling, W. Thurman, E.M. & Hock, B. (1994) Determination of atrazine in rainfall and surface water by enzyme immunoassay. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **1** (4), 196-203.
- Daughton, C.G. & Ternes, T.A. (1999) Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* **107**, Supplement 6, 907-938.
- Davenport, R.E., Fink, U. & Ishikawa, Y. (1999) Flame retardants. Eine Marktstudie. SRI International.

- Dehmel, H. (1992) Analyse und Auswertung des vorhandenen Datenmaterials zur Bewertung der Wasserbeschaffenheit der Oder. Umweltbundesamt Texte 7/92. 117 S., 203 Anl.-Berlin.
- Di Corcia, A. Sampri, R. & Marcomoni, A. (1994) Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase-extraction and liquid-chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 850-858.
- Diener, I. (1967) Die Paläogeographie der Kreide im Nordteil der DDR in Beziehung zu den Nachbargebieten. *Ber. dt. Ges. geol. Wiss.* **A12**, 289-313.
- DIN 32 645 (1992) Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung. Deutsches Institut für Normung e.V. – Berlin.
- DIN V 38 407 Teil 12 (1994) Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittel nach Fest-Flüssigextraktion und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion. Deutsches Institut für Normung e.V.-Berlin.
- DIN EN 45 000 (1992) Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien. Deutsches Institut für Normung e.V.-Berlin.
- DIN 55 350 (1994) Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; Erkennungsgrenze, Erfassungsgrenze und Erfassungsvermögen. Deutsches Institut für Normung e.V.-Berlin.
- Ding, W.H. & Wu, C.Y (2000) Determination of estrogenic nonylphenol and bisphenol A in river water by solid-phase-extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chin. Chem. Soc.* **47**, 1155-1160.
- Dorn, P.B., Chou, C.S. & Gentempo, J.J. (1987) Degradation of bisphenol A in natural water. *Chemosphere* **16**, 1501-1507.
- Duinker, J.C. & Bouchertall, F. (1989) On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols and rain. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 57-62.
- Dutch Health Council (1999) Endocrine disrupters in the Netherlands.-Amsterdam.
- EPA (1985) Bisphenol A. Proposed test rule. Chemical Regulation Reporter 5-24-85.
- Ernst, W. (1988) Evaluation of contaminants of low degradability in estuaries. *Biotechnology*, **129**(3), 60-63.
- Eurachem/D (1992) Richtlinien für die Interpretation der Normenserie EN 45 000 und ISO GUIDE 25. 6. Entwurf. Deutsches Institut für Normung e.V.-Berlin.

- European Commission (1996) European Workshop on the Impact of Endocrine Disruptors on Human Health and Wildlife, 2-4 Dec. 1996. Weybridge, UK, Environment and Climate Research Programme, DG XII, EUR 17549, 125pp.
- Eyrich, A. (1971) Geologische Untersuchungen im Oderbruch (Isopachenkarte des Auelehms einschließlich organogener Sedimente). Ergebnisbericht, 10 S., 8 Anl.-Berlin[unveröff.].
- Facemire, C.F., Gross, T.S. & Guillette, L.J. (1995) Reproductive impairment in the florida panther: nature or nurture? *Environ. Hlth. Persp.* **103**, 79-86.
- FDA (1981) Number of Brand Name Products in Each Product Code, Cosmetic Product Formulation Data. In: *Division of Cosmetics Technol.* **33-34**. Food and Drug Administration.- Washington DC.
- Fent, K. (1996) Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* **26**, 1-117.
- Finnigan (1994) Mass Spectrometry Data Handling System, Rel. 1.2.-Mailand.
- Fooken, C., Gühr, R., Häckl, M. & Seel, P. (1997) Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.). - Wiesbaden.
- Fooken, C., Gühr, R. & Seel, P. (1998) Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.).-Wiesbaden.
- Frank, H., Vincon, A. & Reiss, J. (1990) Montane Baumschäden durch das Herbizid Trichloroessigsäure – Symptome und mögliche Ursachen. *Z. Umweltchem. Ökotox.* **2** (4), 208-215.
- Frank, H., Renschen, D., Klein, A. & Scholl, H. (1995) Trace analysis of airborne haloacetates. *J. High. Resol. Chromatogr.* **18**, 83-88.
- Franke, D., Hoffmann, N. & Kamps, J. (1989) Alter und struktureller Bau des Grundgebirges im Nordteil der DDR. *Z. angew. Geol.* **35**, 289-296.
- Franse, J.J.M. & de Voogt, F.C. (1997) Oestrogene verbindingen in het Nederlands milieu. MTC report.
- Fries E., Püttmann W. (2001) Organophosphate esters in surface water and ground water of Germany: Analytical method and occurrence. *J. Environ. Monit.* **3**, 621-626.
- Fromme, H., Otto, Th., Pilz, K., Lahrz, Th. & Führling, D. (1998) Expositionsmonitoring endokrin wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten. BUNR Forschungsbericht **216**, 02 001/12, 79 S.

- Fromme, H., Küchler, T., Müller, J. & Wenzel, A. (2002) Monitoring of estrogenic substances in the environment. In Kettrup, A. & Schramm, K.-W. (Eds) Proceedings of SECOTOX 99, Fifth european conference on ecotoxicology and environmental safety, 15.-17. März, München. GSF-Bericht 02/99. GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit.
- Fromme, H., Küchler, T., Otto, T. Pilz, K., Müller, J. & Wenzel, A. (2002) Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Res.* 36, 1429-1438.
- Fukushima, M., Kawai, S. & Yamaguchi, Y. (1992) Behaviour of organophosphoric acid triesters in japanese riverine and coastal environment. *Water Sci. Technol.* **25**(11), 271-278.
- Furrer, B. (2001) Wasser: Klärung notwendig. *ETH Life* (Web Zeitung der ETH Zürich). <http://www.ethlife.ethz.ch/tages/show/0,1046,0-8-1259,00.html>.
- Furthmann, K. (1993) Phthalate in der aquatischen Umwelt. *LWA – Materialien* Nr. 6.177 Seiten + Anhang.-Düsseldorf.
- Galassi, S (1991) Organophosphorus compounds in the River Po and in the northern adriatic *Toxicol. Environ. Chem.* **31/32**, 291-296.
- Galassi, S., Guzella, L. Mingazzini, M, Viagano, L. Capri, S. & Sora, S. (1992) Toxicological and chemical characterisation of organic micropollutants in River Po waters (Italy). *Water Res.* **26**(1), 19-27.
- Gandras, J. (1998) Monitoring data of bisphenol A and the metabolite 4-hydroxyacetophenon Information des Umweltbundesamtes IV 2.2-97355-6/8.
- Götz, R., Bauer, O.H., Friesel, P. & Roch, K. (1998) Organic trace compounds in the water of the River Elbe near Hamburg, Part II. *Chemosphere* **36**, 2103-2118.
- Goodley, P.C. & Gordon, M. (1976) Characterisation of industrial organic compounds in water. *Kentucky Academy of Science* **37**, 11-15.
- Gottwald, W. (1995) GC für Anwender. VCH.-Weinheim.
- Grob, K. & Grob, G (1974) Organic substances in potable water and its precursor. Part II, Applications in the area of Zürich. *J. Chromatogr.* **90**, 303-313.
- Grosjean, D. (1984) Atmospheric reactions of oath-cresol; gas phase and aerosol products. *Atoms. Environ.* **18**, 1641-1652.
- Grosjean, D. (1985) Reactions of o-cresol and nitrocresol with NO<sub>x</sub> in sunlight and with ozone-nitrogen dioxide mixtures in the dark. *Environ. Sci. Technol.* **27** (2), 316-326.

- Gülden, M., Turan, A. & Seibert, H. (1997) Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. Forschungsbericht 102 04 279, UBA Texte 46/97. Umweltbundesamt (Hrsg.). - Berlin.
- Guenther, K., Heinke, V., Thiele, B., Kleist, E., Prast, H. & Raecker, T. (2002) Endocrine disrupting nonylphenols are ubiquitous in food. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1676-1680.
- Hannemann, M. (1964) Quartärbasis und älteres Quartär in Ostbrandenburg. *Z. angew. Geol.* **10**(7), 370-376.
- Hannemann, M. (1969) Saale- und weichselzeitliche glazigene Dynamik und Alter der Lagerungsstörung im Jungmoränengebiet Brandenburgs. *Geol.* **18**(2), 103-116.
- Hannemann, M. (1970) Grundzüge der Reliefentwicklung und der Entstehung von Großformen im Jungmoränengebiet Brandenburgs. *Petermanns geogr. Mitt.* **114**(2), 103-116.
- Harris, J.E., Janbakhsh, A., Jobling, S., Matthiessen, P., Sumpter, J.P. & Tyler, C.R. (1999) Estrogenic potency of effluent from two sewage treatment works in the United Kingdom. *Environ. Toxicol. Chem.* **18**, 932-937.
- Hattori, Y., Ishitani, H., Kuge, Y. & Nakamoto, M. (1981) Environmental fate of organic phosphate esters. *Suishitsu Odaku Kenkyu*, **4**(2), 137-141.
- Heberer, T. (1995) Identifizierung und Quantifizierung von Pestizidrückständen und Umweltkontaminanten in Grund- und Oberflächengewässern mittels Kapillargaschromatographie-Massenspektrometrie. 1. Aufl. – Berlin (Wiss.- und-Technik-Verl.).
- Heberer, T., Schmidt-Bäumler, K. & Stan, H.J. (1998) Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: Drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and ground water. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **26**(5), 272-278.
- Heemken, O., Reincke, H., Stachel, B. & Theobald, N. (2000) The occurrence of xenoestrogens in the Elbe River and the North Sea. *Chemosphere* **45**, 245-259.
- Hegemann, W & Busch, K. (2001) Untersuchungen zum Abbau endokrin wirksamer Substanzen in Kläranlagen. In: Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Schriftenreihe: *Wasserforschung* **6**.-Berlin.
- Hendriks, A.J., Maas-Diepeveen, J.L., Noordsij, A. & van der Gaag, M.A. (1994) Monitoring response of XAD-concentrated water in the Rhine Delta: A major part of the toxic compounds remains unidentified. *Water Res.* **28**, 581-598.
- Herterich, R. (1992) Atrazin - Atmosphärischer Eintrag und Immissionskonzentrationen. Stellungnahme zum Diskussionsbeitrag "Luftverfrachtetes Atrazin im Grundwasser". *Z. Umweltchem. Ökotox.* **4**, 146-152.

- Hicke, K. (1993) Phosphororganische Mikroverunreinigungen - Versuch einer Bilanzierung am Beispiel der Weser in Bremen. Diss.- Universität Bremen.
- Hillmann, R., Scharf, J., Pfäfflin, D. & Wiesiollek, R. (1993) Messung von Pestiziden in der Atmosphäre und im Niederschlag. -Forschungsbericht 104 02 598 (Umweltplanung/Ökologie) des Umweltforschungsplans des BMU im Auftrag des Bundesumweltamtes, 240 S. + Anhang.-Berlin.
- Hodgson, A.T., Wooley, J.D. & Daisey, J.M. (1993) Emissions of volatile organic compounds from new carpets measured in a large-scale environmental chamber. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **43**, 316-324.
- Hoechst (1985a) Produktinformation Phosphorsäure-tris-(2-chloroethyl)-ester. Phosphororganische Chemikalien Hoechst, Reg.-Nr.6.2. Hoechst AG. - Frankfurt (Main).
- Hölting, B. (1992) Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. 4. Aufl, 196, 197. - Stuttgart (Enke Verlag)
- Howard, P.-H. (1990) Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. 3. Aufl., Bd. 1, 95-100. Lewis Publishers. - Inc., Michigan.
- Hrabowski, K., Jäger, K.-D. & Lipfert, U. (1983) Naturräumliches Bebauungspotential und ingenieurgeologische Probleme in einer Wallnetz-Aue, dargestellt am Beispiel des unteren Oderbruchs. *Petermanns geogr. Mitt.* **282**, 225-236.
- ILSI (1984) Butylated Hydroxytoluene (BHT). A Monograph. International Life Science Institute. - Washington DC.
- Inui, H., Itoh, K., Matsuo, M. & Miyamoto, J. (1979a) Studies in biodegradation of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) in the environment. Part-III: Biodegradability of BHT with activated sludge. *Chemosphere* **6**, 383-391.
- Inui, H., Itoh, K., Matsuo, M. & Miyamoto, J. (1979b) Studies in biodegradation of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) in the environment. Part-IV: The fate of <sup>14</sup>C-Phenyl-BHT in aquatic model systems. *Chemosphere* **6**, 393-404.
- Japan (1997) A study on Hormon-Like (Hormone-Mimic) Effects of Exogenous Substances. Shortened English Version. Japan Chemical Industrie Association. Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology and Information Center.
- JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) [1996] Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants in food. *Additives Series* **35**, 3-86.-Genf.

- Jobling, S. & Sumpter, J.P. (1993) Detergent components in sewage effluents are weakly estrogenic to fish: An *in vitro* study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquat. Toxicol.* **27**, 361-372.
- Jones, K.C. & de Voogt, P. (1999) Persistent organic pollutants: state of science. *Environ. Pollut.* **100**, 209-221.
- Jungclaus, G.A., Lopez-Avila, V. & Hites, R.A. (1978) Organic compounds in an industrial waste water: A case study of their environmental impact. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 88-96.
- Junge, C.E. (1975) Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. *Preprints Div. Environ. Chem. ACS* **15** (1), 4-13.
- Karickhoff, S.W. (1981) Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediment and soils. *Chemosphere* **10**, 833-846
- Katzung, G. & Ehmke, G. (1993) Das Prätertiär in Ostdeutschland. 139 S., 13 Abb., 5 Kt. Verlag S.v.Loga. – Köln.
- Kawai, S., Fukushima, M., Oda, K., & Uno, G. (1986) Water pollution caused by organophosphoric compounds. *Kankyo Gijyutsu* **7**, 668-675.
- Killer, K. (1986) Untersuchungen zum Abbau und zur Sorption anthropogener organischer Stoffe im Weser-Ästuar. Dissertation FB 2. Universität Bremen.
- Klöpffer, W. (1996) Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien: Physikalisch-chemische Grundlagen. Ecomed. – Landsberg/Lech.
- Kölbel, H. (1967) Die Paläogeographie des Juras im Nordteil der DDR in Beziehung zu den Nachbargebieten. *Ber. dt. Ges. geol. Wiss.* **A12**, 259-288.
- Körner, W., Bolz, U., Süßmuth, W., Hiller, G., Schuller, W., Hanf, V. & Hagemaijer, H. (2000) Input/output balance of estrogenic active compound in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* **40**, 1131-1142.
- Kollmann, H., Heckler, R. Ruber, W. Husung, S. Sturm, K.D. & Wendlan, K.F.A. (1990) Stoffströme aus Emissionen durch Produktion, Verwendung und Entsorgung von PVC. KFA-Forschungsbericht, Kurzfassung Jül-Spez-543, Angewandte Systemanalyse Nr. **59**.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. & Buxton, H.T. (2002) Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste water contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1202-1211.
- Korn, J. (1912) Über einen interglazialen Süßwasserkalk von Vevais bei Wriezen. *Jb. Kgl. Preuß. Geol. L. Anst.* **33**, 41-48.

- Krishnan, A.V., Stathis, P. & Permuth, S.F. (1993) Bisphenol-A: An estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology* **132**, 1993, 2279-2286
- Kroiß, H. [Hrsg.] (1998): Hormonell aktive Substanzen in der Umwelt. Wiener Mitteilungen Wasser- Abwasser-Gewässer, Band 153. - Wien
- Kromidas, S., Klinkner, R. & Mertens, R. (1995) Methodvalidierung im analytischen Labor. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **43**, Nr.6, S. 669-690.
- Kruhm-Pimpl, M. (1993) Pestizide in Oberflächengewässern - Befunde in Talsperren und in Uferfiltraten. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **21**, 145-152.
- Kühn, R. & Birett, K. (1999) Merkblätter Gefährliche Arbeitsbedingungen. *Ecomed* **117**. Erg. Lfg. 5/99 und 118. Erg. Lfg. 6/99.-Landsberg.
- Lawrence, H.K., Jones-Lepp, T.L. & Needham, L.L. [Editors] (2000) Analysis of Environmental Endocrine Disruptors. American Chemical Society, 174pp. – Washington D.C. (Oxford University Press).
- LeBel, G. L., Williams, D.T. & Benoit, F.M. (1981) Gas chromatographic determination of trialkyl/aryl phosphates in drinking water, following isolation using macroreticular resin. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64** (4), 991-998.
- LeBel, G. L. & Williams, D.T. (1983) Problems in collection of representative samples for determination of tributylethylphosphate in potable water. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**(1), 202-203.
- Lee, H.B. & Peart, T.E. (1995) Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants. *Anal. Chem.* **67**, 1967-1980.
- Leisewitz, A. & Schwartz, W. (1997) Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Substanzen (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenoethoxylylate). UBA Projekt Nr. 10601076.
- LELF (2001) Bericht zur Klärschlammverwertung im Land Brandenburg im Zeitraum 1994-2000. Dez. Pflanzenproduktion.-Frankfurt/Oder.
- Levsen, K. & Behnert, S. (1990) Phenols in rainwater. *Vom Wasser* **75**, 105-114.
- Liedholz, T. (2001) Die hydrochemischen Verhältnisse im oberflächennahen Grundwasser des Oderbruchs. Berliner geowissenschaftliche Abhandlungen, Reihe A, Band **209**. Selbstverlag Fachbereich Geowissenschaften, Freie Universität Berlin.
- Ligocki, M.P. & Pankow, J.F. (1987) Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 75-83.

- Lobos, J.H., Leib, T.K. & Su, T.M.(1992) Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram negative aerobic bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* **58**, 1823-1831.
- Lombardo, P. & Egry, I.J. (1979) Identification and gas-liquid chromatographic determination of aryl phosphate residues in environmental samples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **62**, 47-51.
- Lorenz, P. (1951) Altmärker Wische und Oderbruch, eine bodenkundliche Betrachtung. *Dt. Landwirtsch.* **2**(12), 644-648.
- Lotsch, D. (1967) Zur Paläogeographie des Tertiärs im Gebiet der DDR. *Ber. Dt. Ges. geol. Wiss.* **A12**, 369-374.
- LUA Brandenburg (1993) Eine Zusammenfassung, Auswertung und Bewertung des vorhandenen Informationsmaterials über die Oder und ihre deutschen Nebenflüsse-Ökologische und laboranalytische Grundlagen. – Fachbeitr. LUA Brandenburg, Bd. **1**(Berichte), Bd. **2** (Anlagen).-Frankfurt/Oder.
- LUA Brandenburg (1997a) [http://www.brandenburg.de/land/umwelt/b\\_auf53m.htm](http://www.brandenburg.de/land/umwelt/b_auf53m.htm)
- LUA Brandenburg (1997b) [http://www.brandenburg.de/land/umwelt/b\\_auf53h.htm](http://www.brandenburg.de/land/umwelt/b_auf53h.htm)
- LUA Brandenburg (1998a) Das Sommerhochwasser an der Oder 1997-Fachbeiträge anlässlich der Brandenburger Ökologietage II.-Studien u. Tagungsber., Bd. **16**. 99 S.- Potsdam.
- LUA Brandenburg (1998b) Untersuchungen der Oder zur Belastung der Schwebstoff- bzw. Sedimentphase und angrenzender Bereiche. Forschungsbericht 1998. Fachbeiträge des Landesumweltamtes-Titelreihe Nr.**20**.-Potsdam.
- LUA Brandenburg (2000) Endokrin wirksame Stoffe in der Umwelt. Literaturstudie zur Bedeutung dieser Stoffe im Land Brandenburg. Studien und Tagungsberichte. Band **26**.- Potsdam.
- LUA Nordrhein-Westfalen (1996) Gewässergütebericht 93/94.-Essen.
- LUA Nordrhein-Westfalen (1997) Rheingütebericht 1995.-Essen.
- LWA Nordrhein-Westfalen (1990) Gewässergütebericht '89.-Düsseldorf.
- Maguire, R.J. (1999) Review of the persistence of nonylphenol and nonylphenoethoxylates in aquatic environments. *Wat. Qual. Res. J. Can.* **34**(1), 37-78.
- Maier-Bode, H. (1971) Herbizide und ihre Rückstände.-Verlag Eugen Ulmer, 579 S.-Stuttgart.
- Massmann, G., Pekdeger, A. & Merz, C. (2002) Redox processes in a river-recharged aquifer in the Oderbruch polder, Germany (Part I): Lateral redox sequences during bank-filtration (in prep.).

- Matsumo, G., Ishiwatari, R. & Hayna, T. (1977) Gas chromatographic-mass spectrometric identification of phenols and aromatic acids in river waters. *Water Res.* **11**, 693-698.
- Matsuo, M., Mihara, K., Okuno, M., Ohkawa, H. & Miyamoto, J. (1984) Comparative metabolism of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene (BHT) in mice and rat. *Food Chem. Toxicol.* **22**, 345-354.
- Mausner, M., Benedict, J.H., Booman, K.A., Brenner, T.E. Conway, R.A., Duthie, J.R., Garrison, L.J., Hendrix, C.D. & Shewmaker, J.E. (1969) The status of biodegradability testing of nonionic surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **46**, 432-440.
- McLafferty, F. (1989) Registry of Mass Spectral Data with Structures, 6<sup>th</sup> Edition, CD-Rom, ISBN: 0-471-62886-7. John Wiley & Sons.-New York.
- Meinert, M. (1962) Ergebnisbericht über die hydrogeologischen Untersuchungsarbeiten (Planarbeiten) im Oderbruch 1960-1962.-Berlin [unveröff.].
- Metzger, J.W. & Möhle, E. (2001) Flammenschutzmittel in Oberflächenwässern, Grundwässern und Abwässern-Eintragspfade und Gehalte. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart.-Stuttgart.
- Miguel, A.H. & Friedlander, S.K. (1978) Distribution of benzo[a]pyrene and coronene with respect of particle size in pasadene aerosols in the submicron range. *Atmospher. Environ.* **12**, 1133-1141.
- Mikami, N., Gomi, H. & Miyamoto, J. (1979a) Studies on degradation of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) in the environment. Part-I: Degradation of <sup>14</sup>C-BHT in soil. *Chemosphere* **5**, 305-310.
- Mikami N., Gomi H. & Miyamoto J. (1979b) Studies on degradation of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) in the environment. Part-II: Photodegradation of <sup>14</sup>C-BHT in water. *Chemosphere* **5**, 311-315.
- Monsanto (1976) Biodegradability of phosphate esters: Analytical chemistry - Special study AC 75-55-9. St. Louis, Missouri, Monsanto Industrial Chemicals, Applied Science.
- Monsanto (1985) Teratology study in rats with tributoxyethyl phosphate. St. Louis, Missouri, Monsanto, Department of Medicine and Environmental Health (Unpublished report No. IR-84-225).
- Mortimer, C. E. (1987) Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, Seite 6.
- Müller, L., Quast, J., Frielinghaus, Mo. und Ma., Heim, H., Kappes, R., Krüger, F. & Tille, P. (1992a) Die Agrarlandschaft Oderbruch – Böden, Gewässer, Nutzung-Ein Informationsmaterial (3. Entwurf). 104 S., 60 Abb., 33 Tab., Müncheberg [unveröff.].

- Müller, L., Tille, P. & Heim, H. (1992b) Untersuchungen zum Einfluß des Wasserregimes auf Eignung tonreicher Böden des Oderbruchs für die Agrarproduktion.-*Z. Kulturtechn. U. Landentwicklung*, **33**, 107-116. 4 Abb., 4 Tab. Verlag Paul Parey.-Hamburg.
- Muir, D.C.G. (1984) Phosphate Esters. In: Handbook of Environmental Chemistry Vol.3 Part C. Ed. O. Hutzinger Springer Verlag.-Berlin, Heidelberg.
- Musstow, R. (1968) Beitrag zur Stratigraphie und Paläogeographie der Oberkreide und des Albs in Ostbrandenburg und der östlichen Niederlausitz. *Geol. Beih.* **61**. 71 S.-Berlin.
- Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (2000) Endokrin wirksame Schadstoffe (EWS) und pharmakologisch wirksame Stoffe in aquatischen Bereichen Niedersachsens. Nachhaltiges Niedersachsen, dauerhaft umweltgerechte Entwicklung, Statusbericht **11**.- Hildesheim.
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Tillmann, M. & Markert, B. (2000) Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca Gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens. *Ecotoxicology* **9**, 383-397.
- O'Grady, D.P., Howard, P.H. & Werner, A.F. (1985) Activated sludge biodegradation of 12 commercial phthalate esters. *Appl. Environ. Microbiol.* **49**, 443-450.
- Oikawa, S., Nishino, K., Oikawa, S., Inoue, S., Mizutani, T. & Kawanishi, S. (1998) Oxidative DNA damage and apoptosis induced by metabolites of butylated hydroxytoluene. *Biochem. Pharmacol.* **56**, 361-370.
- Olea, N., Pulgar, R., Pérez, P., Olea-Serrano, F., Rivas, A., Novillo-Fertrell, A., Pedraza, V., Soto, A.M. & Sonnenschein, C. (1996) Estrogenicity of resin-based composites and sealants used dentistry. *Environ. Hlth. Persp.* **104**, 298-305.
- Olsen, K.H. Bjerselius, R., & Zheng, W.B. (1998) Endocrine disruption chemicals. Swedish Environment Protection Agency. Report No. 4859.
- Ottow, J.C.G. (1981) Mechanism of Bacterial Iron-Reduction in Flooded Soils. *Inst. Soil Sci., Academia Sinica: Proc. Symp. Paddy Soil*, 331-343. – Beijing (Science Press; Springer).
- Pagga, U. (1987) Biologischer Abbau von Stoffen bei geringen Konzentrationen. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* **20**, 101-107.
- Parkkonen, J., Larsson, D.G.J., Adolfsson-Erici, M., Petterson, M., Berg, A.H., Olsson, P.-E. & Forlin, L. (1999) Ethinyloestradiol-an undesired fish contraceptive? *Aquat. Toxicol.* **45**, 91-97.
- Perkow, W. (1988) Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Loseblattsammlung, Paul Parey.-Hamburg.

- Pirie, D., Steven, L., McGrory, S. & Best, G. (1996) Survey of hormone disrupting chemicals. SEPA Bericht.
- Plümacher, J. & Renner, I. (1993) Determination of volatile chlorinated hydrocarbons and trichloroacetic acid in conifer needles by headspace gas-chromatography. *Fresenius J. Anal. Chem.* **347**, 129-135.
- Polkowska, Z., Kot, A., Wiergowski, M., Wolska, L., Wolowska, K. & Namiesnik, J. (2000) Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland. *Atmos. Environ.* **34**, 1233-1245.
- Purdom, C.E., Hardiman, P.A., Bye, V.J., Eno, N.C., Tyler, C.R. & Sumpter, J.P. (1994) Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* **8**, 275-285.
- Quast, J. (1971) Ergebnisbericht über wissenschaftlich-technische Leistungen zur Drainagewasserberechnung Oderbruch. 57 S., 4 Abb., 4 Tab.-Dresden [unveröff.].
- Quast, J. & Müller, G. (1973) Untersuchung der regionalen Grundwasserströmung im Oderbruch. *Wasserwirt./Wassertechn.* **23**(7), 235-42.-Berlin.
- Quast, J. (1994) Hydrologische und gewässerkundliche Grundlagen für ein ökologiegerechtes Management der Oberflächengewässer im Oderbruch. – Ergebnisbericht für das Landesumweltamt Brandenburg.-Brandenburg [unveröff.].
- Quast, J. (1997) Wasserdargebot in Brandenburgs Agrarlandschaften und gebotene wasserwirtschaftliche Konsequenzen.-*Arch. Natursch. U. Landschaftsforsch.* Bd. **35** (4), 267-277. - Amsterdam.
- Rheinheimer, G., Gericke, H. & Wesnigk, J. (1990) Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von organischen Chemikalien im umweltrelevanten Konzentrationsbereich. UBA-Report FB 106 02 051.-Berlin.
- RIWA (1998) Xeno-oestrogenes en drinkwater(bronnen). RIWA (Hrsg.).-Amsterdam.
- Römpp (1999) Chemie-Lexikon. 10. Auflage. Georg Thieme Verlag.-Stuttgart.
- Rogers, H.R. (1996) Sources behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Sci. Total Environ.* **185**, 3-26.
- Rost, W. & Schimanski, W. (1967) Übersicht über das Oberkarbon und das Rotliegende im Nordteil der DDR. *Ber. Dt. Ges. geol. Wiss.* **A12**, 201-221.
- Rudel, R.A, Melly, S.J., Geno, P.W., Sun, G. & Brody, J.G. (1998) Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in waste water and septage on Cape Cod., Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 861-869.

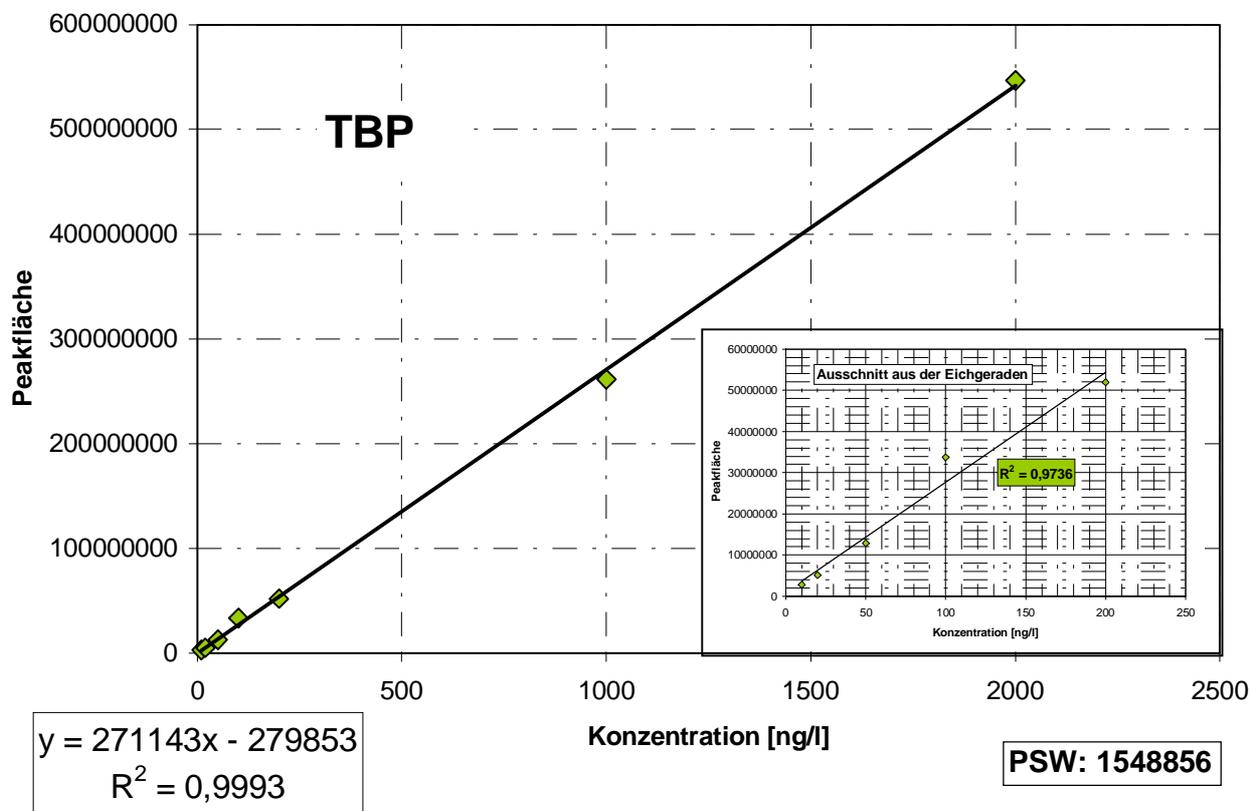
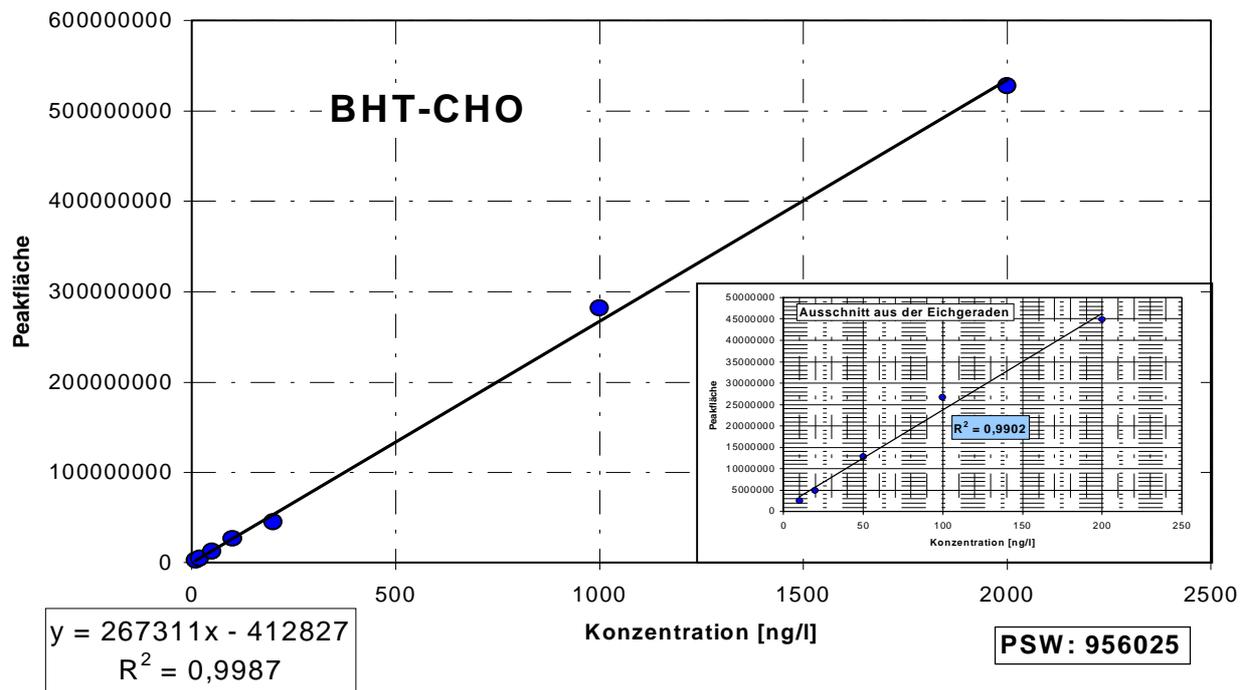
- Rusitzka, D. (1967) Paläogeographie der Trias im Nordteil der DDR. *Ber. Dt. Ges. geol. Wiss.* **A12**, 243-257.
- Saeger, V.W., Hicks, O. & Kalyey, L.G. (1979) Environmental fate and effect of selected phosphate esters. *Environ. Sci. Technol.* **13**, 840-844.
- Schleyer, R., Renner, I. & Mühlhausen, D. (1991) Beeinflussung der Grundwasserqualität durch luftgetragene organische Schadstoffe. *WaBoLu-Hefte* **5**, 96 S.
- Schleyer, R., Fillibeck, J., Hammer, J. & Raffius, B. (1996) Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Deposition anthropogener organischer Schadstoffe aus der Atmosphäre. *WaBoLu-Hefte* **10**, 321 S.
- Schmidt, K. & Franke, D. (1977) Zur lithologisch-faziellen Entwicklung des Präperms im Nordteil der DDR. *Z. angew. Geol.* **23**(11), 541-548.
- Schnaak, W. (1995) Organische Problemstoffe in Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. In: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie: Leistungen und Ergebnisse-Jahresbericht 1995.
- Schou, L. & Krane, J.E. (1981) Organic micropollutants in a Norwegian watercourse. *Sci. Total. Environ.* **20** (30), 277-286.
- Seibert, H. (1996) Endokrin wirksame Chemikalien in der Umwelt-Störungen der Entwicklung und Funktion des männlichen Reproduktionssystems. *Z. Umweltchem. Ökotox.* **8**, 275-284.
- Seraphin, E. (2001) Bisphenol A: Risiken für das Hormonsystem. Stichwort Bayer 3, [http://www.cbgnetwork.org/Ubersicht/Zeitschrift\\_SWB/SWB\\_03\\_01/swb\\_03\\_01.html](http://www.cbgnetwork.org/Ubersicht/Zeitschrift_SWB/SWB_03_01/swb_03_01.html).
- Shanker, R., Ramakrishna, C. & Seth, R. K. (1985) Degradation of some phthalic acid esters in soil. *Environ. Poll.* **39**, 1-7.
- Sheftel, V.O. (1995) Handbook of toxic Properties of Monomers and Additives. Lewis Publ., CRC Press Inc.-New York.
- Sheldon, L.S. & Hites, R. A. (1978) Organic compounds in the Delaware River. *Environ. Sci. Technol.*, **12** (10), 1188-1194.
- Snyder, S.A., Keith, T.L., Verbrugge, D.A., Snyder E.M., Gross, T.S., Kannan, K. & Giesy, J.P. (1999) Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2814-2820.
- Sonnenschein, C. & Soto, A.M (1998) An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **65** (1-6), 143-150.

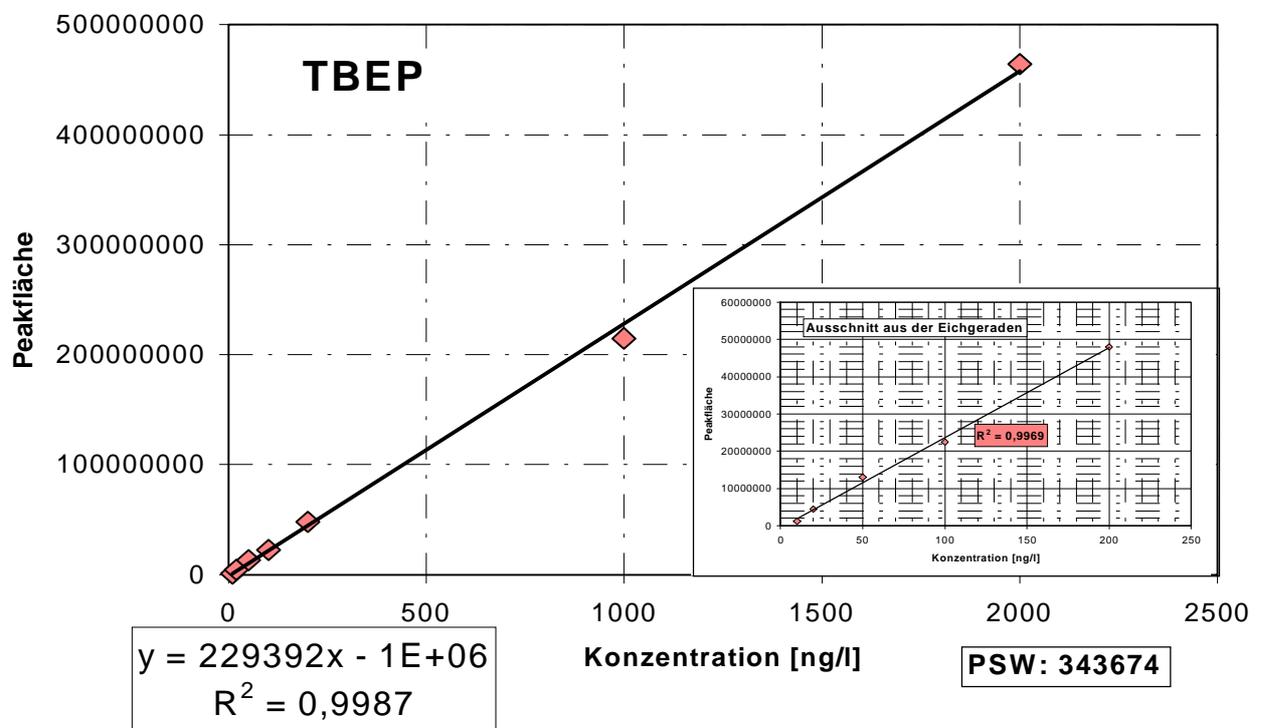
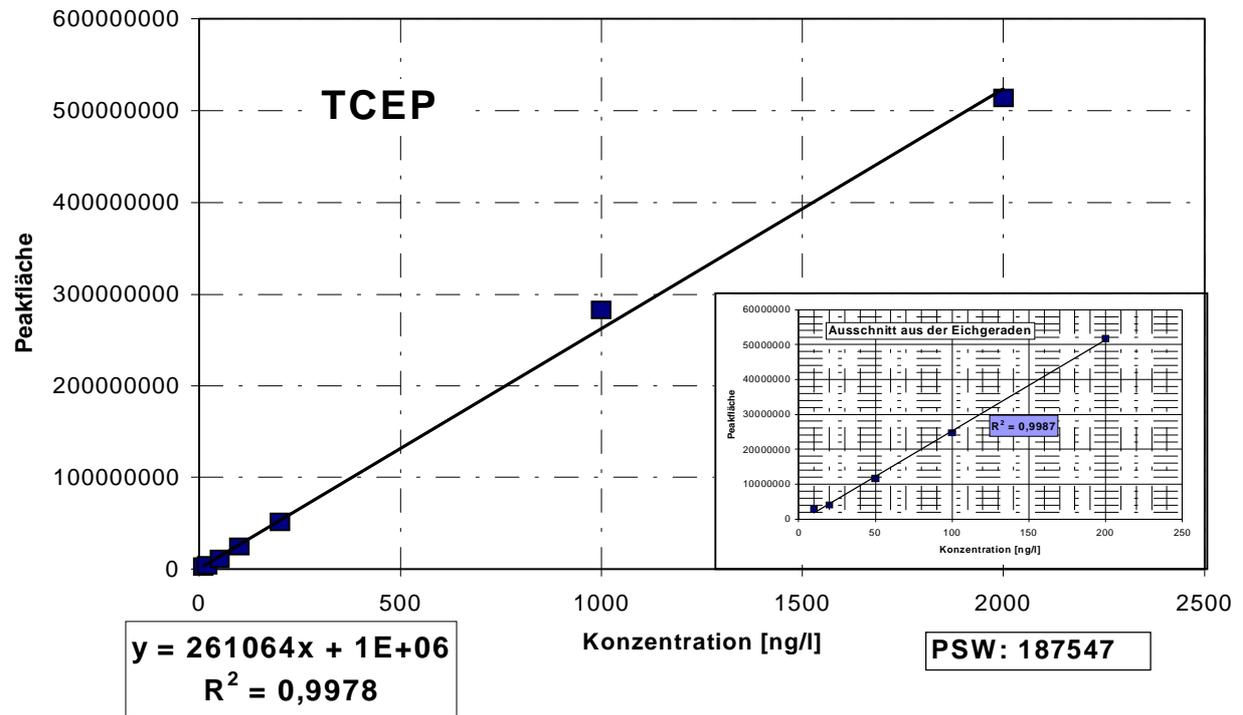
- Soto, A.M., Justica, H., Wray, J. W. & Sonnenschein, C. (1991) P-Nonylphenol: An estrogenic xenobiotic release from "modified" polystyrene. *Environ. Hlth. Persp.* **92**, 167-173.
- Spahl, W., Budzikiewicz, H. & Geurtsen, W. (1991) Eine Untersuchung zum Restmonomer- und Additivgehalt verschiedener lichthärtender Hybridkomposite. *Stsch. Zahnärztl. Z.* **46**, 471-475.
- Spengler, P., Körner, W., Orth, C. & Metzger, J.W. (1999) Monitoring von östrogenartig wirkenden Substanzen in Kläranlagenabläufen in Baden-Württemberg, Teil I: Chemische Analytik. Posterbeitrag auf der Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, Jena, 24.-26. Oktober. 1998.
- Staples, M., Ternes, T.A., Haberer, K. & Baumann, W. (1989) Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser* **87**, 251-261.
- Staples, C.A., Dorn, P.B., Klecka, G.M., O'Block, S.T. & Harris, L. (1998) A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* **36**, 2149-2173.
- Staples, C.A., Dorn, P.B., Klecka, G.M., O'Block, S.T., Branson, D.R. & Harris, L. (2000) Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities. *Chemosphere* **40**, 521-525.
- Tatsukawa, R., Wakimoto, T. & Okada, T. (1975) Water pollution with organic phosphoric esters plasticizers and flame retardants. *Nihon Suishitu Odaka Kenkyu Kyokai Symp.* **9**, 7-12.
- TemaNord (1998) Chemicals with estrogen-like effects. Nordic Council of Ministers (Hrsg). Bd. **580**.- Kopenhagen.
- Ternes, T.A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* **32** (11), 3245-3260.
- Thiele, B., Günther, K. & Schwuger, M.J. (1997) Alkylphenol Ethoxylates: Trace Analysis and Environmental Behavior. *Chemical Reviews* **97**, 3247-3272.
- Tietze, W. [Hrsg] (1979) Westermann Lexikon der Geographie. Bd. **3**. Georg Westermann Verlag.-Braunschweig.
- Tomson, M.B., Dauchy, J., Hutchins, S., Curran, C., Cook, C.J. & Ward, C.H. (1981) Ground water contamination by trace level organics from a rapid infiltration site. *Water Res.*, **15**, 1109- 1116.

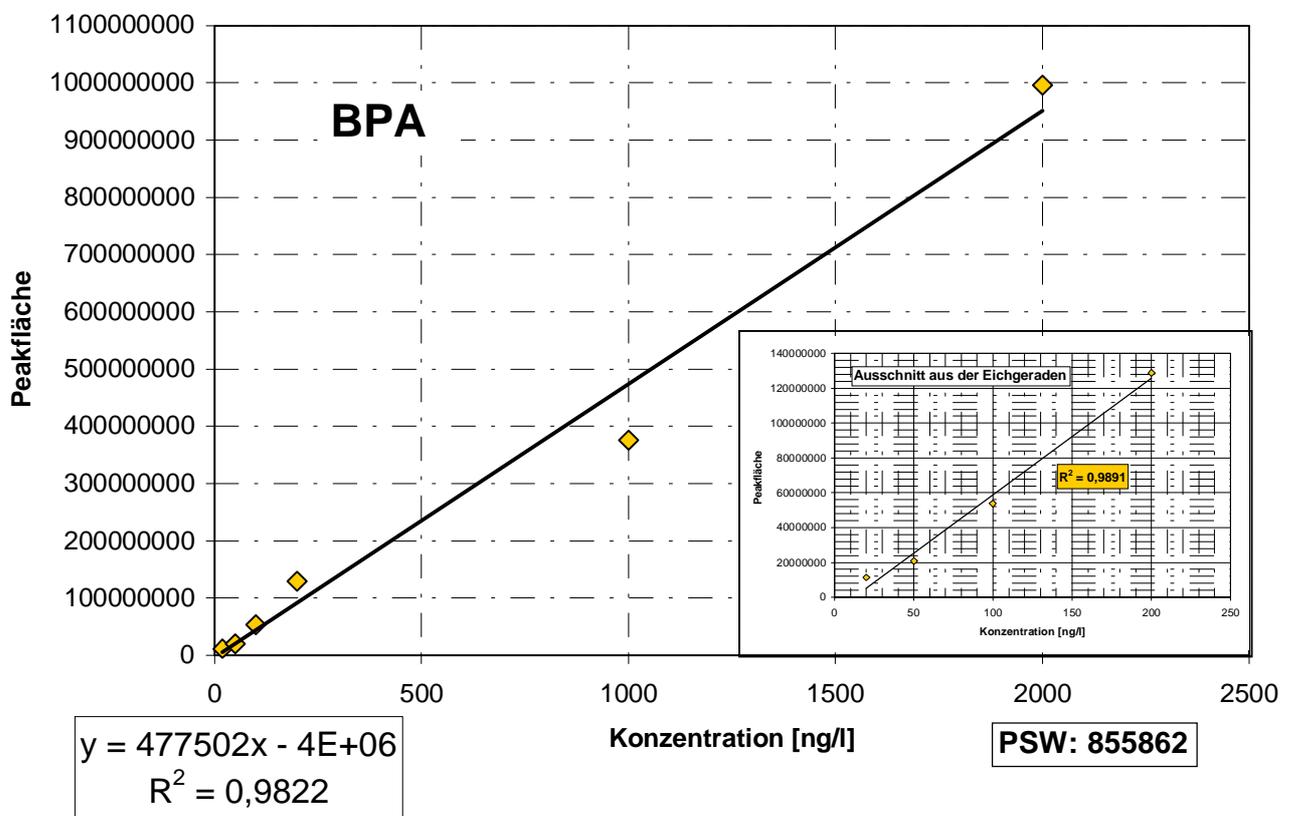
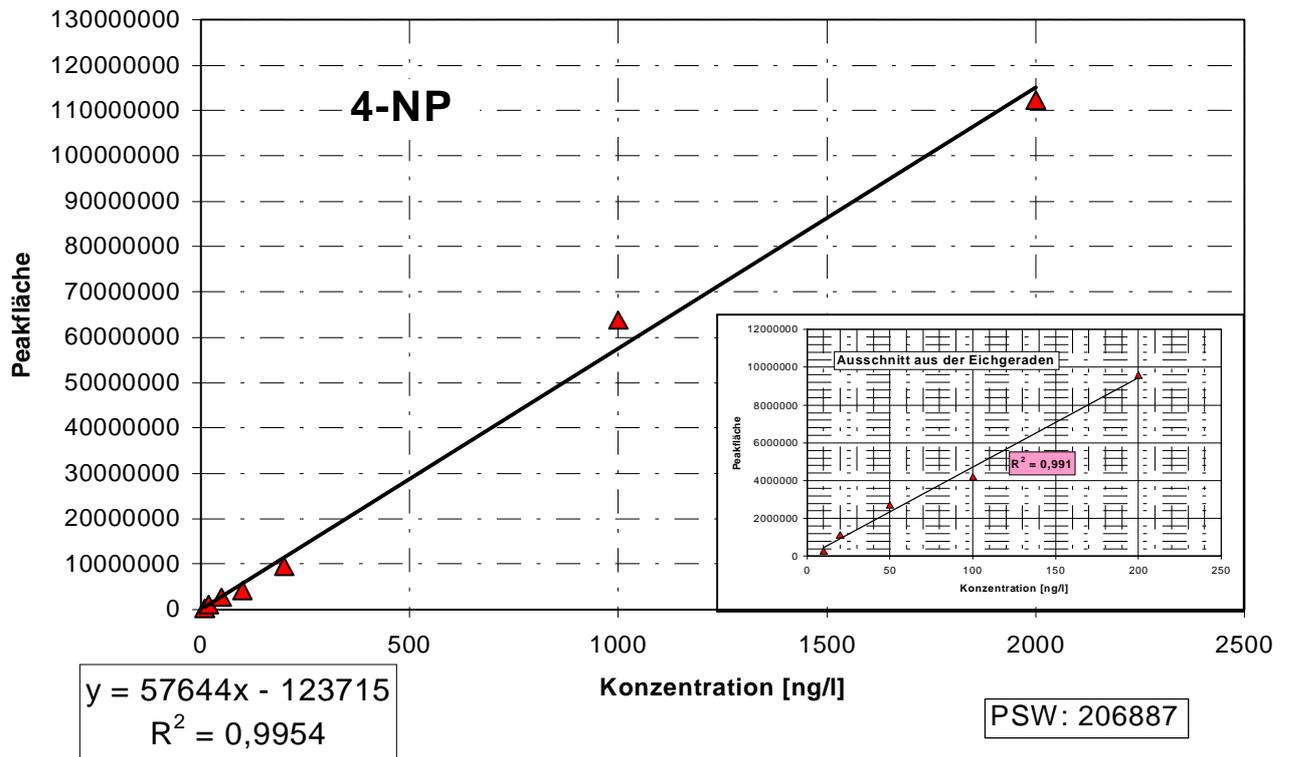
- Toppari, J., Larsen, C.J., Christiansen, P., Giwercman, A., Grandjean, P., Guillette, L.J., Jegou, B., Jensen, T.K., Jouannet, P., Keiding, N., Leffers, H., McLachlan, J.A., Meyer, O., Müller, J., Raipert-De Meyts, E., Scheike, T., Sharpe, R., Sumpter, J. & Skakkebaek, N.E. (1996) Male reproductive health and environmental xenoestrogens. *Environ. Hlth. Persp.* **104**, Suppl. 4, 741-803.
- Trapp, S., Brüggemann, R., Kalbfus, W. & Frey, S. (1992) Organische und anorganische Stoffe im Main. *Wasser Abwasser* **133**, Nr. 10, 495-504.
- Tsuda, T., Aoki, S. & Kojima, M. (1989) Bioconcentration and excretion of diazinon, IBP, malathion and fenitrothion. *Toxicol. Environ. Chem.* **34**, 39-55.
- Tsuda, T., Aoki, S. Kojima, M. & Fujita, T. (1992) Pesticides in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa II (Japan). *Chemosphere* **24**, 1523-1531.
- Tullner, W. (1961) Uterotropic action of the insecticide methoxychlor. *Science* **133**, 647- 648.
- UBA (1995) Bewertung der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch ausgewählte Altstoffe; UBA Texte 38/95.-Berlin.
- UBA (1998) Schreiben an das Staatliche Umweltamt Leipzig vom 4.9.1998 (Az.: II 1.3-97 123/2): Vorläufige Einschätzung zur Aquatoxizität von chlorierten Alkylphosphaten.-Berlin.
- UBA (2001) Auswirkungen der Klimaänderung auf den Wasserhaushalt.  
<http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/kap63.pdf>.
- Van Genderen, J., Mons, M.N. & van Leerdam, J.A. (2000) Inventory and toxicological evaluation of organic micropollutants. RIWA (Hrsg.).-Amsterdam.
- Van Ry, D.A., Dachs, J., Gigliotti, C.L., Brunciak, P.A., Nelson, E.D. & Eisenreich, S.J. (2000) Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the lower Hudson River estuary. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2410-2417.
- Veit, U., Petzold, B. & Piehl, H.D. (1987) Klimadaten der Deutschen Demokratischen Republik-Ein Handbuch für die Praxis.-Meteorol. Dienst DDR, R.B, Bd. **14**. 111 S.- Potsdam.
- Vetter, H. (1989) Meteorologisches aus Wollup. In: Heimatkalender des Kreises Seelow.
- Vogelsang, J. & Hädrich, J. (1998) Limits of detection, identification and determination: a statistical approach for practitioners. *Accred. Qual. Assur.* **3**, 242-255.
- Wakabayashi, A. (1980) Environmental pollution caused by organophosphoric fire-proofing plasticizers. *Ann. Report Tokyo Metr. Res. Inst. Environ. Protec.* **11**, 110-113.
- Wania, D. & Mackay, R. (1993) Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, **22**, 10-18.

- Weltin, D., Gehring, M., Tennhardt, L., Vogel, D., Busch, K., Hegemann, W. & Bilitewski, B. (2002) Vorkommen und Eliminierung von Bisphenol A in ausgewählten deutschen Kläranlagen. *Wasser & Boden (im Druck)*.
- WHO (2000) IPCS Environmental Health Criteria 218: Flame Retardants: Tris(2-butoxyethyl)phosphate, tris(2-ethylhexyl)phosphate and tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium salts.-Genf.
- Williams, G. M. (1993) Inhibition of chemical-induced experimental cancer of synthetic phenolic antioxidants. In: *Antioxidants: Chemical, Physiological, Nutritional and Toxicological Aspects*, ed Williams, G.M., Sies, H., Baker, G.T., Erdmann, J.W. Jr. & Henry, C.J., 202-208. Princeton Scientific Press.- Princeton.
- Williams, G. M. (1994) Interventive prophylaxis of liver cancer. *Eur. J. Cancer. Prev.* **3**, 89-99.
- Williams, M. & Hargadine, S. (1990) Sediment and soil adsorption Isotherm of TBP. Study on the Synth. Organ. Chem. Manuf. Association, 1-39.-Washington.
- Williams, D.T., Nestmann, E.R., LeBel, G.L., Benoit, F.M., Otson, R. & Lee, E.G.H. (1982) Determination of mutagenic potential and organic contaminants of Great Lake drinking water. *Chemosphere* **11**(3), 263-276.
- Winnacker, S. & Küchler, N. (1982) *Chemische Technologie*. Bd. **2** (S.256ff; 695ff). 4. Aufl. Carl Hauser Verlag.-München, Wien.
- Yasuhara, A., Shiraishi, H., Tsuji, M. & Okuno, T. (1981) Analysis of organic substances in highly polluted water by mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 570-573.
- Zellner, K. & Kalbfus, W. (1997) Belastung bayerischer Gewässer durch Nonyphenole. In: *Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser*. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft-Institut für Wasserforschung, Oldenbourg Verlag.- München.

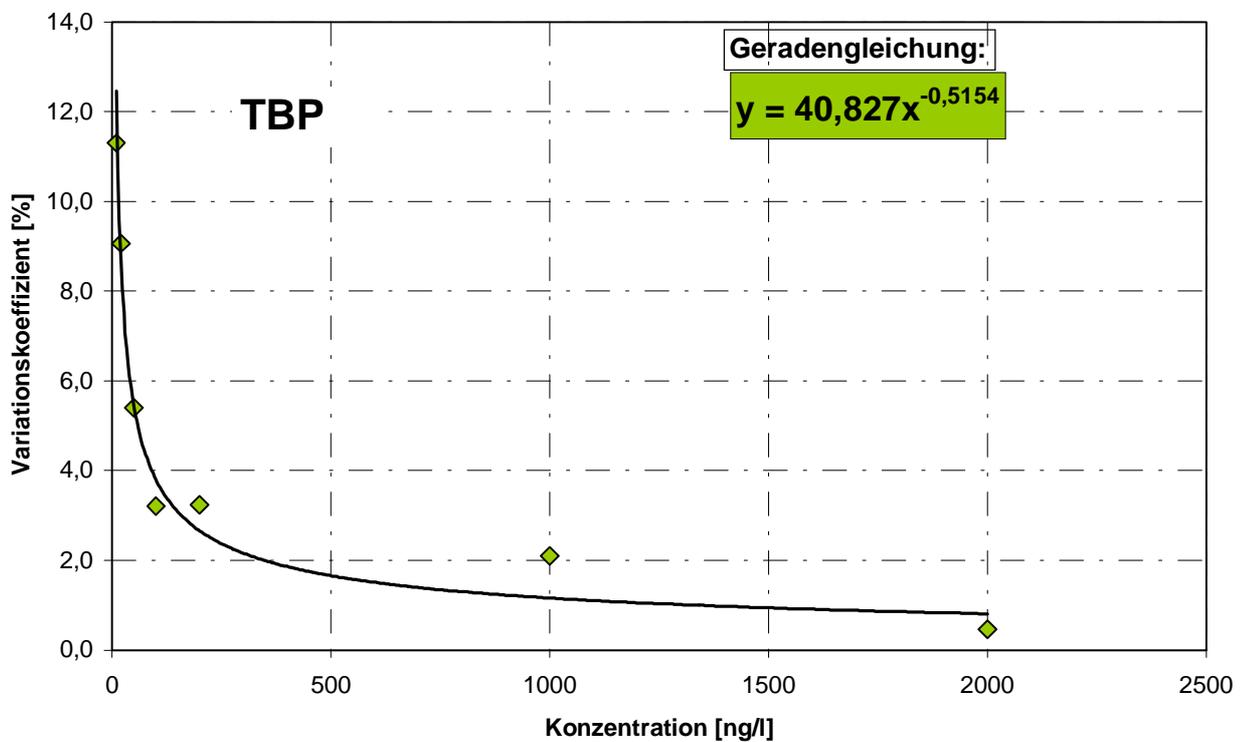
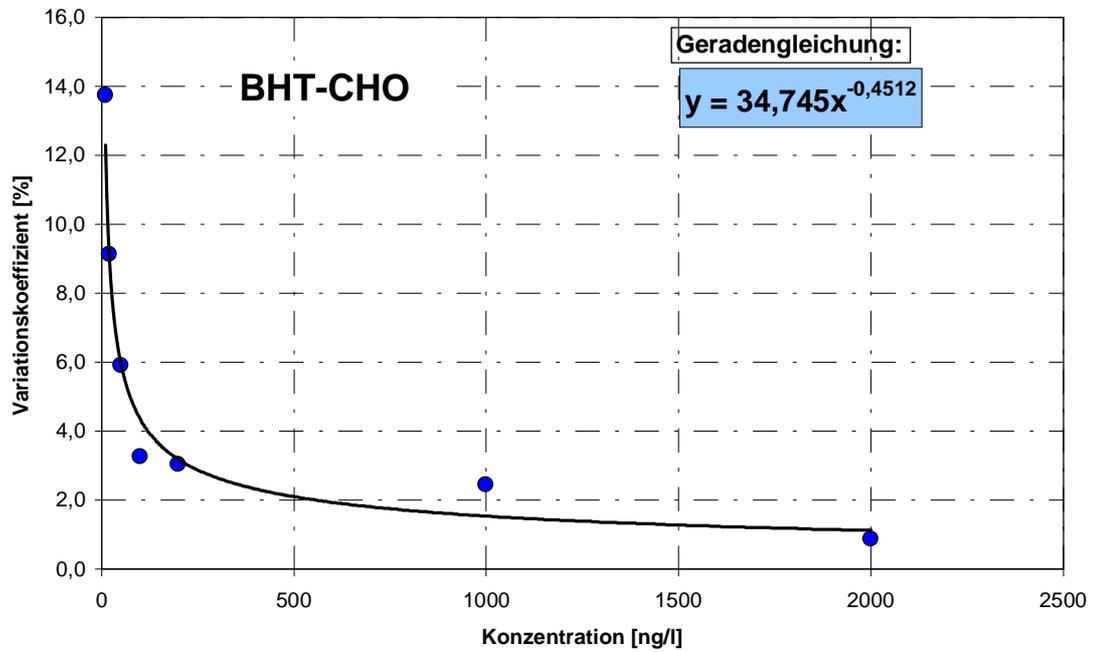
### Anhang A: Kalibriergeraden für die einzelnen Verbindungen

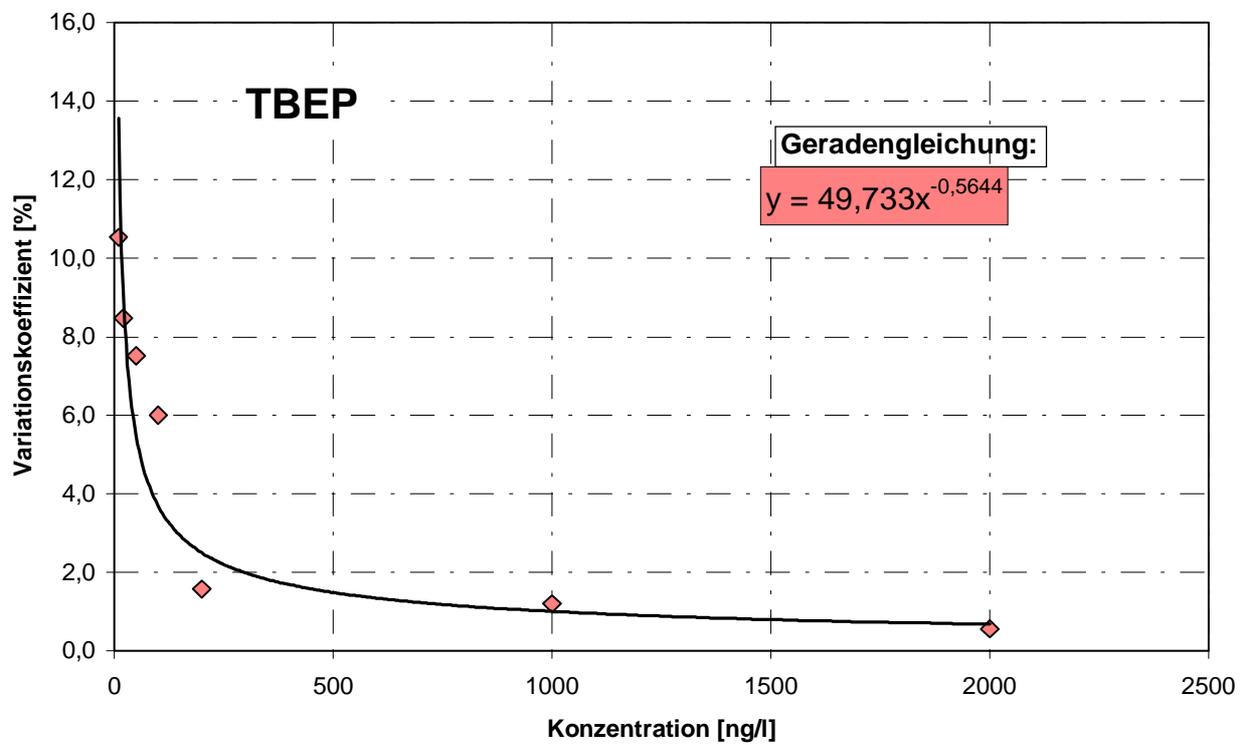
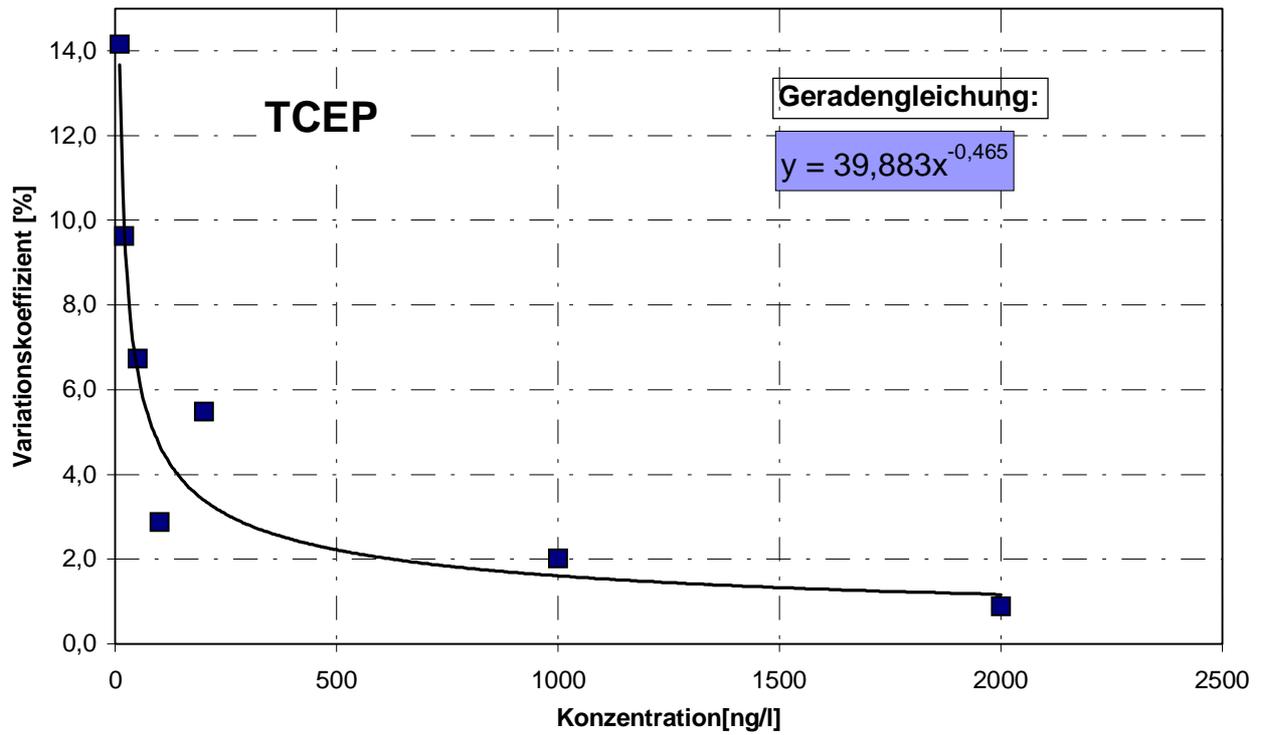


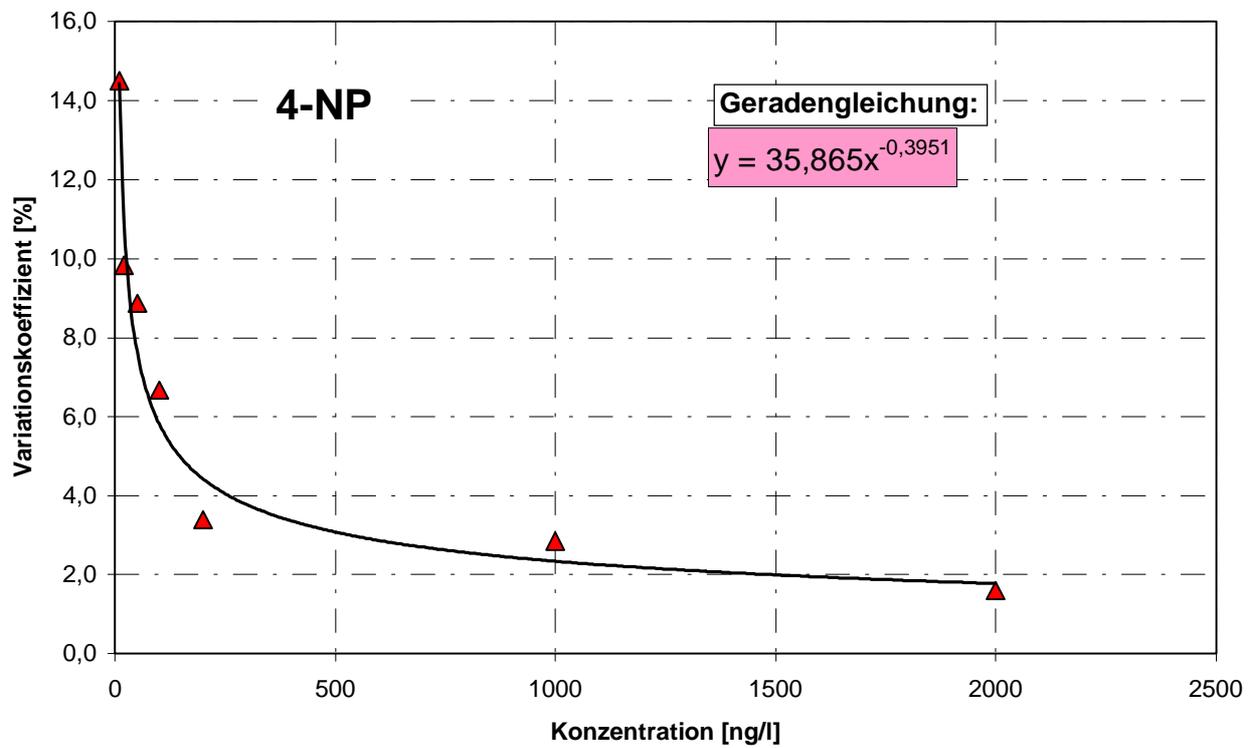
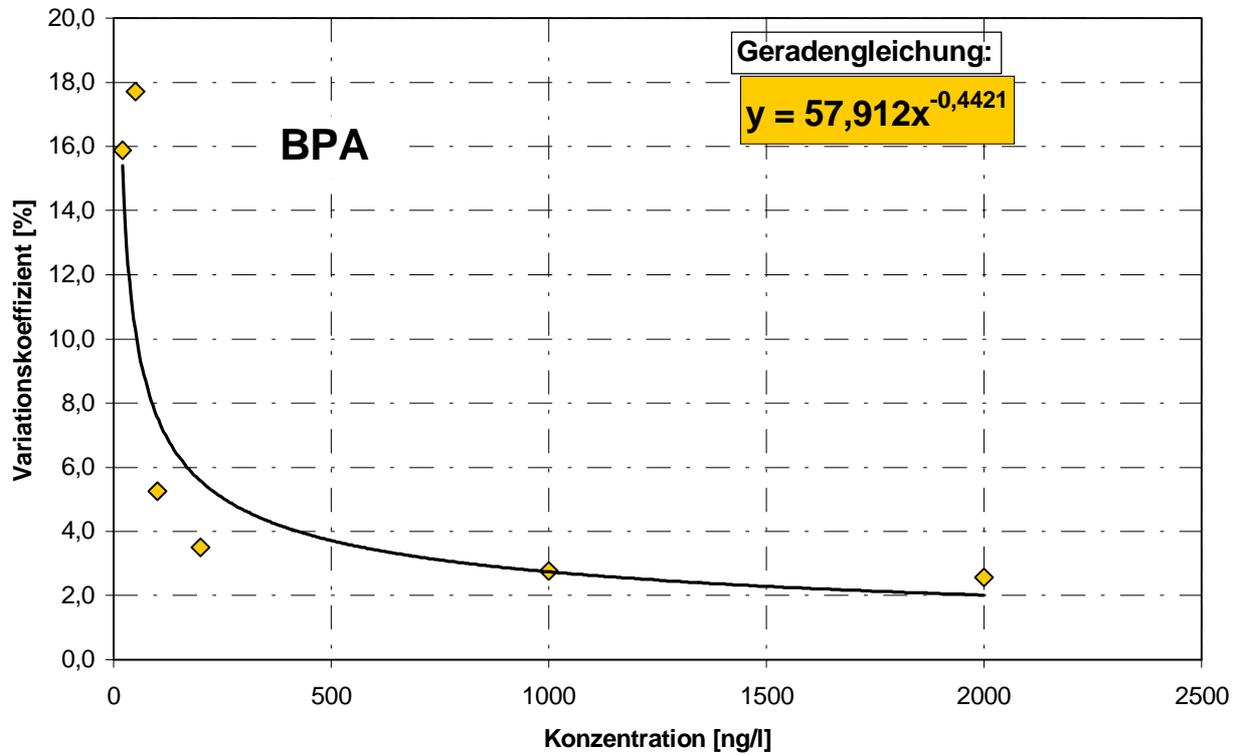




## Anhang B: Kurven zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen $x_{BG}$ der einzelnen Verbindungen







**Anhang C: Nachweis der organischen Umweltchemikalien in ausgewählten Oberflächengewässern (n. = Konzentration zwischen Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, n.n. = Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze).**

<b>Proben- nahmeort</b>	<b>Proben- nahmezeit</b>	<b>BHT [ng/l]</b>	<b>BHT- CHO [ng/l]</b>	<b>TBP [ng/l]</b>	<b>TCEP [ng/l]</b>	<b>TBEP [ng/l]</b>	<b>BPA [ng/l]</b>	<b>4-NP [ng/l]</b>
<b>Rhein, Rüsselsheim</b>	November 2000	791	29	218	24	321	1114	588
<b>Rhein, Rüsselsheim</b>	März 2001	65	127	738	869	1137	841	546
<b>Elbe, Hamburg</b>	März 2000	7	90	399	n.	103	n.n.	28
<b>Elbe, Dresden</b>	November 2000	78	36	789	n.n.	494	n.n.	112
<b>Main, Frankfurt/M</b>	März 2000	282	159	1510	n.	201	100	140
<b>Main, Frankfurt/M</b>	November 2000	18	n.n.	151	23	386	n.n.	224
<b>Main, Frankfurt/M</b>	März 2001	141	94	386	402	645	120	865
<b>Oder, Oderbruch</b>	März 2000	88	192	260	30	471	n.	628
<b>Oder, Oderbruch</b>	November 2000	212	53	1016	144	431	70	363
<b>Oder, Oderbruch</b>	März 2001	249	67	327	274	282	84	1220
<b>Nidda, Frankfurt/M</b>	März 2000	125	63	1172	36	663	164	308
<b>Nidda, Frankfurt/M</b>	November 2000	n.n.	58	100	n.n.	543	n.n.	n.n.
<b>Nidda, Frankfurt/M</b>	März 2001	19	122	412	322	992	153	273
<b>Schwarzbach Rüsselsheim</b>	März 2000	n.n.	104	159	156	261	197	32
<b>Schwarzbach Rüsselsheim</b>	November 2000	288	35	186	198	281	n.n.	563
<b>Schwarzbach Rüsselsheim</b>	März 2001	65	104	361	325	796	798	551
<b>Laufgräben, Oderbruch</b>	März 2000	166	n.n.	139	n.n.	134	n.n.	244
<b>Laufgräben, Oderbruch</b>	November 2000	1594	236	586	41	432	1672	1186
<b>Laufgräben, Oderbruch</b>	März 2001	302	131	231	290	269	1350	949

**Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:****A. Publikationen:**

Fries E.& Püttmann W. (2001) Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water of Germany. *J. Environ. Monit.* **3**, 621-626.

Fries E.& Püttmann W. (2002) Eintrag von Nonylphenol und Bisphenol A aus der Oder in den anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs. In: Bilitewski, B., Weltin, D. & Werner, P. [Hrsg] Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, Bd 23.- Dresden.

Fries E.& Püttmann W. (2002) Analysis of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) in water by means of solid phase extraction combined with GC/MS. *Water Res.* **36**, 2319-2327.

Fries E.& Püttmann W. (2002) Anthropogenic polar organic compounds in Ground Water Part I: Monitoring of Antioxidants. *J. Environ. Qual.* (submitted).

**B. Vorträge:**

Fries, E. & Püttmann, W.:

Transport und biologische Umsetzung organischer Umweltchemikalien im anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs. Vortrag auf dem 5. DFG-Berichtskolloquium 25.-26.3.1999 in Bad Herrenalb.

Fries, E. & Püttmann, W.:

Organische Umweltchemikalien im Grundwasser des Oderbruchs. Vortrag auf dem 6. DFG-Berichtskolloquium 02.-03.3.2001 in Berlin.

Fries, E. & Püttmann, W.:

Transport und biologische Umsetzung anthropogener organischer Umweltchemikalien im anoxischen Grundwasserleiter des Oderbruchs. Vortrag im Rahmen des Wissenschaftsfestivals „Wasser ist Leben“ (7. DFG-Berichtskolloquium), 14.-15.09.2001 in Berlin.

Fries, E. & Püttmann, W.:

Antioxidantien und Phosphorsäureester im Grundwasserleiter des Oderbruchs. Vortrag im Zentrum für Umweltforschung (ZUF). Johann Wolfgang Goethe - Universität, 07.02.2001 in Frankfurt/Main.

Fries, E. & Püttmann, W.:

Endokrin wirksame Substanzen in Oberflächengewässern. Vortrag im Zentrum für Umweltforschung (ZUF). Johann Wolfgang Goethe - Universität, 06.12.2001 in Frankfurt/

Main.

Fries, E. & Püttmann, W.:

Transport and biodegradation of the antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) during infiltration of river water to ground water. Vortrag im Rahmen der internationalen Konferenz „GeoProg2002“, 04.-07.03.2002 in Bremen.

Fries, E. & Püttmann, W.:

„Eintrag von Nonylphenol und Bisphenol A aus der Oder in den anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs“. Vortrag im Rahmen des Workshops "Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik" der TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, 22.-23.04.2002 in Dresden.

## Lebenslauf

### *PERSÖNLICHE DATEN*

Name	Elke Fries
Geburtsdatum	13.10.1971
Geburtsort	Aschaffenburg
Familienstand	ledig, 1 Kind (7 Jahre)

### *AUSBILDUNG UND BERUFLICHER WERDEGANG*

1978-1991	Schul Ausbildung, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife am Julius-Echter-Gymnasium Eisenfeld
1991-1998	Studium der Geologie/Paläontologie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg mit den Schwerpunkten Hydrogeologie und Geochemie
11.1998	Abschluss: Diplom Diplomarbeit am Lehr- und Forschungsbereich für Hydrogeologie und Umwelt der Universität Würzburg Titel: Hydrochemische und hydrogeologische Untersuchungen im Einzugsgebiet der Schwarzach Betreuer: Prof. Dr. Dr. P. Udluft
04.1997-06-1997	Praktikum beim Umweltinstitut Offenbach
12.1997-02.1998	Praktikum beim Wasserwirtschaftsamt Würzburg
07.1998-10.1998	freie Mitarbeit im Büro für Geotechnik und Umweltfragen, Würzburg
05.2002	Abgabe der Dissertationsschrift am Fachbereich Geowissenschaften: Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Institut Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik Titel: Eintrag organischer Umweltchemikalien aus der Oder in den anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs Betreuer: Prof. Dr. Wilhelm Püttmann

Vom Fachbereich Geowissenschaften der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. Oschmann.....

1. Gutacher: Prof. Dr. W. Püttmann .....

2. Gutacher: PD. Dr.R. Schleyer.....

Datum der Disputation: 29.Juli 2002.....