

Abschlussbericht zum LABO-Vorhaben

Altlastenbezogene Bewertungs- und Analyseempfehlungen für kurzkettenige Alkylphenole

aus den Mitteln des Länderfinanzierungsprogramms
„Wasser, Boden und Abfall“ 2009 gefördert

Projektnummer: LFP 2009 B 2.09

Berichtszeitraum 01.04.2009 bis 31.05.2010

**Stefan Schönekerl, Norbert Hüasers, Cornelia Wiedemann, Petra Heide und
Peter Werner**

Auftraggeber:

Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz
Mecklenburg-Vorpommern,
Paulshöher Weg 1
19061 Schwerin

Auftragnehmer:

Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V.
Pratzschwitzer Str. 15
01796 Pirna

Fachliche Betreuung:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
Zur Wetterwarte 11
01109 Dresden
Antje Sohr

Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
Tabellenverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	6
Symbolverzeichnis	8
Kurzfassung	10
1 Einleitung	11
2 Stand der Wissenschaft und Technik	11
2.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften von kurzkettigen Alkylphenolen und deren toxikologische Relevanz	11
2.2 Vorkommen und Verwendung von kurzkettigen Alkylphenolen	14
2.3 Abbau- und Sorptionsverhalten von kurzkettigen Alkylphenolen	15
2.4 Analyseverfahren für die Bestimmung von kurzkettigen Alkylphenolen in Flüssig- und Feststoffproben	18
3 Referenzstandorte für die Charakterisierung des Umweltverhaltens von kurzkettigen Alkylphenolen	21
3.1 Holzimprägnierwerk Wülknitz	22
3.2 Gaswerk Sachsen	22
3.3 Kokerei Saarland	22
3.4 Kokerei Brandenburg	23
4 Angewandte Untersuchungen und Methoden	23
4.1 Untersuchung der Verteilung der Alkylphenole an den Referenzstandorten	23
4.2 Untersuchung des Abbaupotentials	23
4.3 Untersuchung der Sorptionseigenschaften	29
4.4 Analyseparameter	33
5 Fallbeispiele zum Vorkommen von kurzkettigen Alkylphenolen	39
5.1 Holzimprägnierwerk Wülknitz	39
5.2 Gaswerk Sachsen	41
5.3 Kokerei Saarland	43
5.4 Kokerei Brandenburg	45
5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verteilung der kurzkettigen Alkylphenole an den vier Referenzstandorten	46
6 Charakterisierung des Abbauverhaltens von kurzkettigen Alkylphenolen	47
6.1 Holzimprägnierwerk Wülknitz	47
6.2 Gaswerk Sachsen	52
6.3 Kokerei Saarland	55
6.4 Kokerei Brandenburg	57
6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Abbauverhalten der kurzkettigen Alkylphenole an den vier Referenzstandorten	59
7 Charakterisierung des Sorptionsverhaltens von kurzkettigen Alkylphenolen	62
8 Zusammenfassende Monitoring- und Analyseempfehlungen und Ausblick	66
Literatur	68

Tabellenverzeichnis

Tabellennummer und Tabellentitel	Seite
Tabelle 1: Namen, Summen- und Strukturformeln sowie chemisch-physikalische Eigenschaften und Daten zur Ökotoxizität (EC50 in Bezug auf <i>Vibrio fischeri</i>) von Phenol und von ausgewählten kurzkettigen Alkylphenolen [nach Citra (1999), Di Corcia et al. (1993), Dobos (1975), Dohnal et al. (1995), Fichtner (2006), Gossauer (2006), , Hanai et al. (1997), Hine (1960), Hartnik et al. (2006), Kahru et al. (2000), Terzian et al. (1995), U.S. EPA (1996a und 1996b) und Varhanickova et al. (1995)]	13
Tabelle 2: Versuchsvarianten zur Charakterisierung des Abbaupotentials der kurzkettigen Alkylphenole und der vergesellschafteten Kontaminanten an den vier Referenzstandorten (vgl. Abbildung 3)	27
Tabelle 3: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 2, 3, 4 und 5 (cKo) und das aerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten	48
Tabelle 4: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 2, 3 und 4 (cKo) und das anaerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen mit und ohne Zudosierung von Nitrat bzw. Ammonium und Phosphat	50
Tabelle 5: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten (cKo) in den mit Grundwasser aus den GWM 1 (zwei Teufen), 2 und 3 stammenden und mit 1 g/l Natriumazid vergifteten Eluaten der Referenzsäulen der On-site-Säulenanlage und das anaerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den mikrobiologisch aktiven Säulen im Vergleich zu den Referenzsäulen	51
Tabelle 6: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus der GWM 1 (cKo) und das aerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen	53
Tabelle 7: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus der GWM 1 und den Mischungen mit den Wässern aus den GWM 2 und 3 (cKo) und das anaerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen mit und ohne Zudosierung von Nitrat bzw. Ammonium und Phosphat	54
Tabelle 8: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 1, 2, 3 und 4 (cKo) und das anaerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen	56
Tabelle 9: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 1, 2 und 3 (cKo) ohne Wasserstoffperoxidzudosierung und aerobes Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den mikrobiologisch aktiven Mikrokosmen (mikrobiologischer Abbau) und den vergifteten Kontrollansätzen (abiotischer Abbau) bei unterschiedlichen kumulativen Wasserstoffperoxidzudosierungen	58

Tabellennummer und Tabellentitel	Seite
Tabelle 10: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 1, 2 und 3 (cKo) und anaerobes Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen mit und ohne Zudosierung von Nitrat	59
Tabelle 11: Abbaubarkeit der kurzkettigen Alkylphenole und der vergesellschafteten organischen Kontaminanten unter anaeroben Redoxbedingungen in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des jeweiligen organischen Kontaminanten	61
Tabelle 12: Organische Zusammensetzung des vom Gaswerk Sachsen bzw. des von der Kokerei Brandenburg stammenden Säulenzulaufwassers und Retardationsfaktoren der nachweisbaren organischen Kontaminanten im Säulenversuch bei drei verschiedenen pH-Werten des Säulenzulaufwassers und zwei verschiedenen organischen Kohlenstoffanteilen des Sorbens	65
Tabelle 13: Zusammenfassende Bewertung des Umweltverhaltens von Phenol und der kurzkettigen Alkylphenole anhand der erhobenen Daten der vier Referenzstandorte	67

Abbildungsverzeichnis

Abbildungsnummer und Abbildungstitel	Seite
Abbildung 1: Abbauewege für das 4-Methylphenol unter aeroben Bedingungen [nach Evans, 1963, Harrison et al., 2001, Kolomytseva et al., 2007]	16
Abbildung 2: Abbaueweg für das 4-Methylphenol unter anaeroben Bedingungen [nach Harrison et al., 2001]	17
Abbildung 3: Beprobte Messstellen (grün umrandet) für die Herstellung von Labormikrokosmen zur Bestimmung des intrinsischen Abbaupotentials in den Grundwasserproben der vier Referenzstandorte	26
Abbildung 4: Vereinfachte Darstellung des schematischen Aufbaus der auf dem Standort Imprägnierwerk Wülknitz betriebenen On-site-Säulenanlage	28
Abbildung 5: Schematischer Aufbau des Säulenversuchs zur Bestimmung der Retardation von Alkylphenolen und vergesellschafteter Kontaminanten an Sand und Sand-Torf-Gemisch bei jeweils drei unterschiedlichen pH-Wertseinstellungen des Zulaufwassers vom Gaswerk Sachsen und der Kokerei Brandenburg	33
Abbildung 6: GC-MS-Chromatogramm eines Alkylphenolstandards im SIM-Mode ($c = 30 \mu\text{g/l}$ je Analyt)	36
Abbildung 7: GC-MS-Chromatogramm eines NSO-Heterozyklenstandards (inklusive der Carbozyklen Indan und 1-Indanon) im SIM-Modus ($c = 30 \mu\text{g/l}$ je Analyt)	37
Abbildung 8: GC-FID-Chromatogramm eines BTEXT- und Bicyklen-Standards ($c = 500 \mu\text{g/l}$ je Analyt)	38
Abbildung 9: HPLC-PDA-Chromatogramm eines EPA-PAK-Standards inklusive des 1- und 2-Methylnaphthalins bei 220 nm ($c = 500 \mu\text{g/l}$ je Analyt)	38
Abbildung 10: Übersichtsplan vom Standort Imprägnierwerk Wülknitz (1) sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte (2) und der organischen Kontaminanten im zentralen Bereich des Aquifers (3-6)	40
Abbildung 11: Übersichtsplan vom Standort Gaswerk Sachsen (1) sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte (2) und der organischen Kontaminanten im Messfeld (3-6)	42
Abbildung 12: Übersichtsplan vom Standort Kokerei Saarland (1) sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte (2) und der organischen Kontaminanten im Messfeld (3-6)	44
Abbildung 13: Übersichtsplan vom Standort Kokerei Brandenburg (1) sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte (2) und der organischen Kontaminanten im Messfeld (3-4)	45
Abbildung 14: Migrationsverhalten des Tracers und einiger ausgewählter organischen Kontaminanten in den mit Sand befüllten Säulen in Abhängigkeit vom pH-Wert des vom Gaswerk Sachsen bzw. des von der Kokerei Brandenburg stammenden Zulaufwassers (jeweils GWM 1) und des organischen Kohlenstoffgehalts des Sorbens	64

Abkürzungsverzeichnis

Akronym	Bedeutung
2-Methylbenzo[b]fur.	2-Methylbenzo[b]furan
AD	Außendurchmesser
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
ASE	Accelerated solvent extraction
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Isomere des Xylols
BTEXT	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Isomere des Xylols, Isomere des Trimethylbenzols
C	Kohlenstoff
CE	Capillary Electrophoresis
CoA	Co-Enzym A
CPC	Colder Products Company
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
d. h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMP	Dimethylphenol, Dimethylphenole
DN	Standard-Durchmesser [mm]
DOC	Dissolved organic carbon [mg/l]
ECD	Electron capture detection
EN	Europäische Norm
Endkonz.	Endkonzentration
EP	Ethylphenol, Ethylphenole
EPA	Environmental Protection Agency (US-amerikanische Umweltschutzbehörde)
ESI	Elektronenspray-Ionisation
EU	Europäische Union
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph[ie]
ggf.	gegebenenfalls
GWM	Grundwassermessstelle
HP	Hewlett Packard
HPLC	High performance liquid chromatography
ID	Innendurchmesser
i. d. R.	in der Regel
IPP	Isopropylphenol, Isopropylphenole
ISO	International Organization for Standardization
ISP	Ionspray-Interface
jew.	jeweils
LC	Liquid chromatography
LDO	Luminescent Dissolved Oxygen
LF	Leitfähigkeit
LFP	Länderfinanzierungsprogramm
LLE	Liquid liquid extraction
LPME	Liquid-phase-microextraction
LUA	Landesumweltamt
MIP	Molecularly imprinted polymers
m u. GOK	Meter unter Geländeoberkante
MP	Methylphenol, Methylphenole
MS	Massenspektrometer
NA	Natural Attenuation
n. a.	nicht ausgewertet

n. n.	nicht nachweisbar
NSO	Stickstoff-, Schwefel-, Sauerstoff-Heterozyklen
o. g.	oben genannt
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PDA	Photo-Dioden-Array-Detektor
PMME	Polymer-Monolith-Mikroextraktion
PP	Propylphenol, Propylphenole
PTFE	Polytetrafluorethylen
SDME	Single-drop-microextraction
Sed.	Sediment
SIM	Select Ion Monitoring
s.o.	siehe oben
SPE	Solid phase extraction
SPME	Solid phase micro extraction
TMB	Trimethylbenzol, Trimethylbenzole
TMP	Trimethylphenol, Trimethylphenole
Trimethylph.	Trimethylphenol, Trimethylphenole
TOC	Totaler organischer Kohlenstoffanteil [$\mu\text{g/g}$]
u.a.	unter anderem
UBV	Umweltbüro GmbH Vogtland
US	United States..., vereinsstaatlich
USA	United States of America
UV	Ultraviolett
v. a.	vor allem
vgl.	vergleiche
vollständ.	vollständig[e]
WTW	Wissenschaftlich-technische Werkstätten
z. B.	zum Beispiel

Symbolverzeichnis

Akronym	Bedeutung
++++	Halbwertszeit eines Stoffes ≤ 7 d bei aeroben Bedingungen (nicht bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung); Halbwertszeit eines Stoffes $\leq 1/8$ Jahr bei anaeroben Bedingungen (und bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung)
+++	Halbwertszeit eines Stoffes $> 7..14$ d bei aeroben Bedingungen (nicht bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung); Halbwertszeit eines Stoffes von $> 1/8..1/4$ Jahr bei anaeroben Bedingungen (und bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung)
++	Halbwertszeit eines Stoffes $> 14..28$ d bei aeroben Bedingungen (nicht bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung); Halbwertszeit eines Stoffes von $> 1/4..1/2$ Jahr bei anaeroben Bedingungen (und bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung)
+	Halbwertszeit eines Stoffes $> 28..49$ d bei aeroben Bedingungen (nicht bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung); Halbwertszeit eines Stoffes von $> 1/2..3/4$ Jahr bei anaeroben Bedingungen (und bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung)
—	Halbwertszeit eines Stoffes > 49 d bei aeroben Bedingungen (nicht bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung); Halbwertszeit eines Stoffes von $> 3/4$ Jahr bei anaeroben Bedingungen (und bei Ansätzen mit Wasserstoffperoxidzudosierung)
A	Fläche, Säulenquerschnittsfläche [cm ²]
α_L	Longitudinale Dispersivität [cm]
c _i	Konzentration des jeweiligen organischen Kontaminanten am Auslasspunkt der Säule zum Zeitpunkt t [µg/l]
c _i (t)	Konzentration des jeweiligen organischen Kontaminanten am Auslasspunkt der Säule zum Zeitpunkt t [µg/l]
c _{KO}	Mittlere Konzentration des jeweiligen organischen Kontaminanten in allen vergifteten Kontrollen (ohne Wasserstoffperoxidzusatz) [µg/l]
c _w	Gleichgewichtskonzentration eines Stoffes in der wässrigen Phase (in Anwesenheit eines Sorbens) [µg/l]
c _{Zulauf}	Mittlere Konzentration des jeweiligen organischen Kontaminanten im Zulauf der Säule [µg/l]
d	Durchmesser [cm]
D _e	Diffusion [cm ² /min]
D _H	Hydrodynamische Dispersion [cm ² /min]
D _m	Dispersion, mechanische Dispersion [cm ² /min]
EC ₅₀	Mittlere Effektive Konzentration einer Substanz, bei der 50 % der Versuchsorganismen nach Zugabe der Substanz eine bestimmte Reaktion außer dem Tod zeigen
erfc	Gaußsche Komplementärfunktion
f _{OC}	organischer Kohlenstoffanteil [g C /g Sediment; %]
H _{25°C}	Henrykoeffizient bei 25°C [Pa]
l	Länge, Fließweg [cm]
λ	Wellenlänge [nm] oder Abbaurate 1. Ordnung
K _d	Verteilungskoeffizient der linearen Isotherme (Henry-Isotherme) [l/g]
K _F	Verteilungskoeffizient der Freundlichisotherme [(µg/g)/(µg/l) ⁿ]
log K _{OW}	dekadischer Logarithmus des n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten
M	molare Masse [g/mol], Molar, Molalität

m_{Sediment}	Masse des Sedimentes [g]
n	Porosität [—]
n_e	effektive Porosität [—]
n_F	Freundlich-Exponent [—]
pH	pH-Wert, negativer dekadischer Logarithmus der Aktivität der Hydroniumionen
pK_S	Säurekonstante
$pK_{S, 25^\circ\text{C}}$	Säurekonstante bei 25°C
Q	Durchfluss [ml/min]
ρ_b	Feststoffdichte [g/cm ³]
R_f	Retardationsfaktor [—]
S	Wasserlöslichkeit [µg/l; mg/l]
$S_{25^\circ\text{C}}$	Wasserlöslichkeit bei 25°C [µg/l; mg/l]
t	Zeit [min]
T	Temperatur [°C]
$t_{0,5}$	Zeit nach dem halben Tracerdurchgang bzw. nach dem Austausch eines Porenvolumens [min]
V	Volumen [ml; cm ³ ; l]
v_a	Abstandsgeschwindigkeit [cm/min]
v_f	Filtergeschwindigkeit [cm/min]
V_{GW}	Volumen des Grundwassers [ml]
v_{Stoff}	Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Stoffes [cm/min]

Kurzfassung

Kurzkettige Alkylphenole sind häufig an Standorten der carbochemischen Industrie nachzuweisen. Sie sind dabei Bestandteil von Nebenprodukten der Kohleveredelung oder werden gezielt als Grundstoffe für zahlreiche industrielle Anwendungen dargestellt. Bei der Beurteilung von Schadensfällen sind sie demgegenüber nur von nachrangiger Bedeutung und werden i. d. R. nur über den Summenparameter Phenolindex analysiert. Hierdurch ist eine Charakterisierung im Sinne einer Einschätzung des Umweltverhaltens einzelner Substanzen völlig unmöglich. Mit der nachstehenden Studie wurde dieses Problem angegangen. In erster Instanz erfolgte eine Sichtung der bisher erschienenen Literatur im Hinblick auf das Vorkommen, das Abbaupotential, das Sorptionsvermögen, die Toxizität und die Möglichkeiten zur Analytik der Einzelsubstanzen. Mit dem zweiten Teilbereich dieser Studie wurden anhand von vier Referenzstandorten der carbochemischen Industrie das Vorkommen und die Verbreitung im Feld sowie mittels Mikrokosmen- und On-site-Experimenten die Abbaubarkeit unter verschiedenen Redoxmilieus untersucht. Zusätzlich erfolgte im Labormaßstab die Bestimmung des Sorptionspotentials bei unterschiedlichen Eigenschaften von fester und mobiler Phase.

Die Ergebnisse dieser Studie belegen im Endeffekt, dass die kurzkettigen Alkylphenole beinahe immer in vergesellschafteter Form mit anderen organischen Schadstoffen vorliegen. Die Relevanz der kurzkettigen Alkylphenole im Vergleich zu klassischen Parametern wie beispielsweise BTEXT und PAK ist jedoch sehr stark von der Art der Kontamination abhängig. Bei reinen Teerschadensfällen sind die kurzkettigen Alkylphenole nur von geringer Bedeutung. An Kokereistandorten mit Entphenolungsanlagen bzw. Phenoltanklagern, bei denen es zu einer Kontamination des Untergrundes gekommen ist, nehmen sie dagegen eine herausragende Stellung ein. Infolge der vergleichsweise hohen Wasserlöslichkeit, können einzelne Substanzen in Schadherdnähe in Konzentrationen von zum Teil mit mehr als 100 mg/l nachgewiesen werden. Da kurzkettige Alkylphenole kaum am Standortsedimenten sorbieren (sofern es kein Ton ist), können sie sich nahezu ungehindert ausbreiten. Lediglich der mikrobielle Abbau wirkt dem entgegen. Hierbei werden insbesondere Phenol und die Methylphenole relativ gut abgebaut. Demgegenüber ist insbesondere der Abbau der 2,6-methylierten Phenole ein Problem, da der initiale Angriff der Monoxygenase in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe durch die sterische Blockade nicht erfolgen kann. Damit sind diese Substanzen uneingeschränkt als kritische Substanzen einzustufen. Hinzu kämen noch die anderen kurzkettigen Alkylphenole, sofern deren Konzentrationen deutlich über 10 mg/l (pro Einzelsubstanz) liegen. Hierdurch ist die toxische Wirkung der Alkylphenole auf die Mikroorganismen offenbar so groß, dass es zu einer Behinderung des Abbaus kommt. Der Abbau kann erst dann erfolgen, wenn eine Verdünnung das Konzentrationsniveau deutlich senkt. Trotzdem markieren die kurzkettigen Alkylphenole häufig nicht die Fahnen Spitze. Zwar breiten sich insbesondere 2,6-Dimethylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol und auch das 3,5-Dimethylphenol (wegen des höheren Quellenanteils) sehr weit aus, jedoch scheinen zumeist Benzol, Acenaphthen und Benzo[b]thiophen die noch mobileren Aromaten zu sein. Als Alternative zum mikrobiellen Abbau hat sich zum Teil auch der abiotische Abbau als wirksame Schadstoffsenke herausgestellt. Durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid konnten bei Anwesenheit von Fe(II) zumindest 2,4-Dimethylphenol, 2,5-Dimethylphenol, 2,6-Dimethylphenol und 2,3,5-Trimethylphenol infolge der Fenton's-Reaktionen wirksam eliminiert werden.

Insgesamt gesehen, reiht sich das Umweltverhalten der meisten kurzkettigen Alkylphenole in das der bekannteren BTEXT-Aromaten, PAK und NSO-Heterozyklen ein. Dennoch empfiehlt sich eine Abkehr vom Phenolindex hin zu GC-MS-basierenden Analyseverfahren. Es zeigte sich durch diese Studie, dass insbesondere die di- und trimethylierten Alkylphenole und davon insbesondere die 2,6-methylierten ein hohes Migrationspotential aufweisen. Vor allem im Hinblick auf eine etwaige Sanierung eines Standortes sollte man diese Charakteristiken kennen und die Strategie entsprechend darauf abstimmen.

1 Einleitung

Kurzkettige Alkylphenole treten in der Natur häufig bei der Metabolisierung von organischem Material durch niedere und höhere Lebewesen auf [Thielemann, 1978]. Daneben werden sie im Rahmen von Produktionsprozessen der carbochemischen Industrie als Grundstoffe für eine Vielzahl von Folgeprodukten gezielt dargestellt oder sind Nebenbestandteile von verschiedensten Siedefractionen bei der Veredelung von Braun- und Steinkohle. Sie sind in Prozesswässern oder Abwässern von diversen Industriezweigen mitunter in verhältnismäßig hohen Konzentrationen nachzuweisen oder sind als Folge von Leckagen, sonstigen Handhabungsfehlern oder Kriegseinwirkung in den Untergrund von industriell genutzten Flächen gelangt. Dem bisherigen Wissenstand zufolge, können sie sich in Oberflächen- und Grundwasserkompartimenten sehr weit ausbreiten. In Kombination mit dem öko- und humantoxischen Potential dieser Substanzen, stellt diese Substanzklasse somit ein respektables Risiko für die Umwelt dar. Bei der Altlastenbearbeitung von Standorten mit Phenolkontaminationen spielen die kurzkettigen Alkylphenole aber eine eher untergeordnete Rolle. Oftmals erfolgt nur eine Bewertung über den Phenolindex, da für ausgewählte Einzelsubstanzen erst seit 2008 eine erste Vorlage eines normierten Analyseverfahrens existiert (E DIN 38707-27). Demzufolge ist auch der Wissensstand zum Umweltverhalten von kurzkettigen Alkylphenolen noch sehr lückenhaft. Im Rahmen der unter Federführung des UBV erstellten Grundlagenstudie im Jahre 2006 [UBV et al., 2006] wurden die bisherigen Erkenntnisse erstmals systematisch zusammengetragen. In der vorliegenden Studie aus dem Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“ 2009 (Projektnummer: LFP 2009 B 2.09) erfolgte nunmehr eine weitere Sichtung von nationaler und internationaler Literatur v. a. im Hinblick auf neue Analyseverfahren und neuere Beurteilungen zum Umweltverhalten dieser Stoffgruppe. In Ergänzung hierzu, wurden eigene Untersuchungen zum Vorkommen und Migrationsverhalten von kurzkettigen Alkylphenolen an vier Standorten vorgenommen und bewertet.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften von kurzkettigen Alkylphenolen und deren toxikologische Relevanz

Kurzkettige Alkylphenole sind Phenolderivate, die mindestens eine Alkylgruppe einer Kettenlänge von C1 bis C3 aufweisen (Tabelle 1). Im Vergleich zu den strukturähnlichen BTEXT-Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Trimethylbenzole) verfügen sie über signifikant höhere Wasserlöslichkeiten ($S_{25^{\circ}\text{C}}$), wobei diese auch bei den kurzkettigen Alkylphenolen mit steigendem Alkylierungsgrad deutlich abnehmen. Die kurzkettigen Alkylphenole können dabei in der wässrigen Phase wegen ihres Säurecharakters (OH-Gruppe) auch in deprotonierter Form vorliegen. Allerdings stellen die alkylierten Phenole nur sehr schwache Säuren dar ($\text{pK}_s \geq 10$). Aufgrund der relativ guten Wasserlöslichkeit ist die Affinität der kurzkettigen Alkylphenole zur organischen Matrix im Gegensatz zu den BTEXT-Aromaten entsprechend gering ($\log K_{ow}$). Dieses Gleichnis trifft auch prinzipiell auf die Flüchtigkeit der Substanzen zu ($H_{25^{\circ}\text{C}}$), die bezüglich der kurzkettigen Alkylphenole mit Ausnahme der ortho-substituierten Alkylphenole nahezu vernachlässigt werden kann [Dohnal et al., 1995].

Kurzkettige Alkylphenole sind im aquatischen Milieu nicht nur wegen ihrer potentiell hohen Mobilität ein großes Problem, sondern auch wegen ihrer hohen Ökotoxizität. Hierbei sind in erster Linie 4-Methylphenol, 2,5-Dimethylphenol und v. a. 3,4-Dimethylphenol von besonderer Relevanz [Kahru, et al., 2000 und Hartnik et al., 2006], wobei sich die toxischen Effekte dieser Kontaminanten in Kombination mit anderen Substanzen deutlich verstärken oder auch abschwächen können [Zhu et al., 2007]. Mit Hilfe von Salmonella-Typhimurium-Assays konnten zumindest für einige Vertreter der kurzkettigen Alkylphenole (Phenol, Methylphenole, 2,4-Dimethylphenol u. a.) keine mutagenen Eigenschaften nachgewiesen werden [Pool et al., 1982].

Auf höhere Lebewesen wie z. B. Fische und Säugetiere bzw. Menschen haben diese Substanzen ebenso deutliche Auswirkungen. So verändert beispielsweise 2,4-Dimethylphenol die Struktur der roten Blutkörperchen dahingehend, dass Hämoglobin in Methämoglobin umgewandelt und damit der Sauerstofftransport im Körper behindert wird [Bukowska et al., 2003 und 2007]. Durch den Blutkreislauf kann das 2,4-Dimethylphenol sehr schnell in das Gehirn-, Leber- und Fettgewebe eines Säugetiers eindringen, wobei es dort offenbar innerhalb einer halben Stunde fast vollständig abgebaut werden kann [Kaka et al., 1982]. In Versuchen mit Fischen wurde demgegenüber herausgefunden, dass sich in der Galle Glucuronsäurekonjugate der Alkylphenole als Metabolite akkumulieren können, die mit steigendem Alkylierungsgrad der Phenole in entsprechend höheren Konzentrationen nachzuweisen waren [Jonsson et al., 2008]. Kurzkettige Alkylphenole sind aber wahrscheinlich nicht endokrin wirksam. Über diese Eigenschaften verfügen offenbar nur die Phenole, die Alkylketten mit mindestens vier Kohlenstoffatomen (Buthylgruppe) in para-Stellung zur Hydroxylgruppe aufweisen [Soto et al., 1995, Routledge et al., 1997]. Früheren Studien zufolge, fungieren die kurzkettigen Alkylphenole aber als Promotor bei der Entstehung von Tumorzellen bei Säugetieren [Boutwell et al., 1955, 1956 und 1959]. Für Methylphenole gibt es aber keine eindeutigen Hinweise auf eine karzinogene Wirkung [Sanders et al., 2009]. Die chlorierten Alkylphenole sind aber diesbezüglich auf jeden Fall als problematisch einzustufen, die u. a. dann auftreten können, wenn bei einer Trinkwasseraufbereitung phenolhaltige Wässer gechlort werden [Thielemann, 1975 und 1978, Gellert, 2000 und Sponza, 2003]. Durch diesen Vorgang wird das Wasser auch organoleptisch erheblich beeinträchtigt, da der Geschmacksschwellenwert der chlorierten Alkylphenole mit ca. 1 µg/l etwa 100 bis 1000 Mal niedriger als der der kurzkettigen Alkylphenole ist [Thielemann, 1978].

Prinzipiell existieren im Vergleich zu anderen Stoffgruppen wie z. B. PAK oder BTEXT relativ wenige Datensätze zur Human- und Ökotoxizität der kurzkettigen Alkylphenole. Es mangelt hierbei insbesondere auch an systematisch vergleichenden Untersuchungen - sowohl hinsichtlich anderer Stoffklassen als auch hinsichtlich der einzelnen Stellungsisomere der Alkylphenole (z. B. keine Daten für Ethyl- und Propylphenole). Nach den bisher vorliegenden toxikologischen Daten, müssen die Dimethylphenol-Isomere als die am wahrscheinlich kritischsten Substanzen bewertet werden. Da die kurzkettigen Alkylphenole aber – wie in den kommenden Kapiteln dargelegt – stets in Vergesellschaftung mit anderen Aromaten vorliegen, ist der Schwerpunkt der kommenden Untersuchungen (Modul 3) nicht nur auf öko- und genotoxikologische Untersuchungen der einzelnen in Tabelle 1 aufgeführten Alkylphenole zu setzen, sondern auch auf relevante Komponenten der anderen Stoffklassen auszuweiten. Der Fokus darf sich dabei keineswegs auf Einzelsubstanzstudien beschränken, weil antagonistische und synergistische Effekte bei bestimmten Substanzgemischen ebenso eine gewisse Bedeutung haben können. Generell sollten wegen der Vielzahl an möglichen Kombinationen insbesondere die Substanzen in den Vordergrund der Untersuchungen gestellt werden, die bei den nachfolgend vorgestellten Referenzstandorten häufig an den Fahnen spitzen nachzuweisen waren (z. B. Benzol, Indan, Acenaphthen, Benzo[b]thiophen, 2-Methylbenzo[b]furan, Dibenzofuran).

Tabelle 1: Namen, Summen- und Strukturformeln sowie chemisch-physikalische Eigenschaften und Daten zur Ökotoxizität (EC₅₀ in Bezug auf *Vibrio fischeri*) von Phenol und von ausgewählten kurzkettigen Alkylphenolen [nach Citra (1999), Di Corcia et al. (1993), Dobos (1975), Dohnal et al. (1995), Fichtner (2006), Gossauer (2006), Hanai et al. (1997), Hine (1960), Hartnik et al. (2006), Kahru et al. (2000), Terzian et al. (1995), U.S. EPA (1996a und 1996b) und Varhanickova et al. (1995)]

Phenol

C₆H₅OH

M: 94 g/mol

pK_{s, 25°C}: 9,9

S_{25°C}: 82..93 g/l

log K_{OW}: 1,4..1,5

H_{25°C}: 3,4 kPa

EC₅₀: 19..97 mg/l



Methylphenole

C₇H₇OH

M: 108 g/mol

pK_{s, 25°C}: 10..10,2

S_{25°C}: 19..31 g/l

log K_{OW}: 1,9..2,1

H_{25°C}: 4..10 kPa

EC₅₀: 1..7,7 mg/l



2-



3-



4-

Dimethylphenole

C₈H₉OH

M: 122 g/mol

pK_{s, 25°C}: 10,2..10,6

S_{25°C}: 3,5..8,2 g/l

log K_{OW}: 2,2..2,5

H_{25°C}: 2,3..24 kPa

EC₅₀: 0,4..23 mg/l



2,3-



2,4-



2,5-



2,6-



3,4-



3,5-

Trimethylphenole

C₉H₁₁OH

M: 136 g/mol

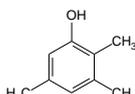
pK_{s, 25°C}: 10,5..10,9

S_{25°C}: 0,76..1,6 g/l

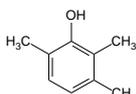
log K_{OW}: 2,7..3,2

H_{25°C}: ?

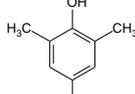
EC₅₀: 6,8..12 mg/l



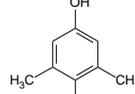
2,3,5-



2,3,6-



2,4,6-



3,4,5-

Ethylphenole

C₈H₉OH

M: 122 g/mol

pK_s: 10..10,2

S_{25°C}: 4,9..14 g/l

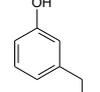
log K_{OW}: 2,3..2,6

H_{25°C}: ?

EC₅₀: ?



2-



3-



4-

Propylphenole

C₉H₁₁OH

M: 136 g/mol

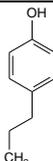
pK_s: 10,3

S_{25°C}: 1,1..1,3 g/l

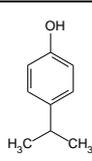
log K_{OW}: 2,9..3,2

H_{25°C}: ?

EC₅₀: ?



4-



4-Iso-

2.2 Vorkommen und Verwendung von kurzkettigen Alkylphenolen

Kurzkettige Alkylphenole werden vor allem bei den Prozessen der Kohleveredelung hergestellt. Je nach Art der Kohle, der Pyrolysebedingungen und der abgetrennten Siedefraktion finden sie sich in unterschiedlichsten Zusammensetzungen und Massenanteilen in den einzelnen Produkten wieder [REACH-Verordnung, 2008, Dietzsch, 1958, Thielemann, 1975, Blotevogel, 2007, Casal et al., 2008, Fraser et al., 2008, Thomson et al., 2008]. Beispielsweise sind die kurzkettigen Alkylphenole in den für die Holzimprägnierung eingesetzten Teerölen je nach deren Beschaffenheit zwischen einem und 17 Masseprozent enthalten [Blotevogel, 2007], wobei die neueren Imprägniermittel (nach 1994) nur noch maximal 3 % an phenolischen Komponenten enthalten dürfen [Melber et al., 2004]. Innerhalb von Deutschland werden jährlich 30.000 t Kreosot (auf Teeröl basierende Imprägniermittel) von einem einzigen Produzenten hergestellt [Böhm et al., 2002], innerhalb der EU sind es ca. 60.000 t – 100.000 t (neun Produktionsstätten) und in den USA ca. 350.000 t (24 Produktionsstätten) [Melber et al., 2004]. Kurzkettige Alkylphenole treten demzufolge potentiell an Kokereistandorten und Gaswerken auf, wo Teere bzw. Teeröle und andere Destillate im Zuge der Stein- oder Braunkohlenveredelung produziert und gelagert wurden und noch werden. In Deutschland existieren mindestens 1313 derartiger (ehemalige) Produktionsstätten [LUA Nordrhein-Westfalen, 2003]. Hinzu kommen eine nicht überschaubare Anzahl von Kleinbetrieben, die zur Energie- und Wärmeengewinnung Gasgeneratorenanlagen einsetzen und die ehemaligen und noch heute genutzten Standorte der Holzimprägnierung. Da Alkylphenole Grundstoffe für eine Vielzahl von Produkten der carbochemischen Industrie sind und wegen ihrer mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten zu den am meisten hergestellten Chemikalien gehören [Top 50 in den USA, Ahmaruzzaman, 2008], können kurzkettige Alkylphenole an zahlreichen weiteren Standorten der chemischen und petrochemischen Industrie auftreten - so z. B. dort, wo Roh- bzw. Erdöle gefördert, gelagert und verarbeitet werden (z. B. Raffinerien und Ölplattformen) sowie an Standorten des farb- und papierherstellenden Gewerbes (dort, wo u. a. Lignin aufgeschlossen wird [Wahyudiono et al., 2008]) sowie an Produktionsstätten für Insektizide und Herbizide [Bastow et al., 2003, Boitsov et al. 2007, Zhu et al., 2007, Ahmaruzzaman, 2008]. Daneben sind kurzkettige Alkylphenole auch in Raucharomen enthalten [Pool et al., 1982, Schwanke et al., 1995] und somit auch prinzipiell in Abwässern von lebensmittelproduzierenden Institutionen zu erwarten. Da Alkylphenole auch im Urin von Säugetieren bzw. Menschen vorkommen [Thielemann, 1978, King et al., 2009], spielen Sie auch im Bereich von Kläranlagen eine gewisse Rolle. Zu der hohen Anzahl von potentiellen punktuellen Quellen schließen sich dann noch weitere diffuse Quellen aus diversen natürlichen Zersetzungsprozessen (z. B. von Algen und Lignin [Thielemann, 1978]) sowie natürlichen (z. B. Vulkanausbrüche) und anthropogen verursachten Verbrennungsprozessen (z. B. Kraftfahrzeug-Verkehr) an [Brauer, 1996].

In Deutschland werden Alkylphenole jährlich zu tausenden Tonnen industriell produziert und verarbeitet, wobei 1995 der Anteil der langkettigen Alkylphenole (Nonylphenole u. a.) ca. 70 % der Gesamtproduktion ausmachte [Leisewitz, 1996]. Die Methylierung der Phenole zu Alkylphenolen hat für die Industrie eine außerordentlich große Bedeutung [Crocellà et al., 2010]. In Deutschland werden beispielsweise ca. 20000 t an 2- und 3-Methylphenol für den Einsatz als Desinfektionsmittel, zur Herstellung von Farb- und Kunststoffen, von Herbiziden, Textilreinigungsmitteln und Flammenschutzmitteln synthetisch hergestellt [Brauer, 1996], wobei der Bedarf an 4-Methylphenol zur Produktion von Antioxidantien, Kunststoffen, Schmierölen, Arzneimitteln und Riech- und Geschmacksstoffen wahrscheinlich sogar noch größer ist [Steck et al., 1991, BAYER AG, 2000, Tobicik et al., 2003, Buddrus, 2003, Crocellà et al., 2010]. Neben den Methylphenolen werden auch die Dimethylphenole für die Herstellung von Arzneimitteln, Farbstoffen (2,5-Isomer), Kunststoffen (2,6-Isomer für Polyphenylenether) und von Phenol-Formaldehydharzen (insbesondere das 3,5-Isomer) benötigt [Thielemann, 1975, Rappoport, 1984, Woebcken et al., 1988, Kajita et al., 1994, Dominghaus, 2004, Liu et al., 2009, Crocellà et al., 2010]. Die Isomere des Dimethylphenols nutzt man auch für die Herstellung von Desinfektionsmitteln, Insektiziden und Herbiziden, da diese ca. 15 Mal stärker keimtötend wirken als Phenol selbst [Thielemann, 1975, Crocellà et al., 2010]. Daneben ist speziell das 2,5-Isomer für die Produktion von pH-Indikatoren von Bedeutung [Rappoport, 1984].

Des Weiteren findet man neben vielen weiteren kurzkettigen Alkylphenolen Dimethylphenole als Antioxidantien in Treibstoffen wieder [Youngless et al., 1985]. Dabei hängt der Grad der antioxidierenden Wirkung von der Stellung der funktionellen Gruppe[n] bzw. von der Bindungslänge innerhalb der OH-Gruppe ab [Nantasenamat et al., 2008]. Die am stärksten wirksamen Antioxidantien sind aber wahrscheinlich 2-Methylphenol und 2,4,6-Trimethylphenol [Litwinienko et al., 1997]. Von den Trimethylphenolen wird außerdem noch das 2,3,6-Isomer als essentielles Vorprodukt für die Herstellung von Vitamin E benötigt [Rittinger et al., 1995]. Ethyl- und Propylphenole werden ähnlich wie die Methyl- und Dimethylphenole für die Herstellung von Phenolharzen verwendet [Liang et al., 1996, Nishi et al., 1993]. Daneben nutzt man Ethylphenole wie auch Methylphenole zur Darstellung von Phosphorsäureestern, die wiederum Grundstoffe zur Herstellung von Flammschutzmitteln und Weichmachern in diversen Kunststoffen sind [Houben-Weyl, 1964].

2.3 Abbau- und Sorptionsverhalten von kurzkettigen Alkylphenolen

In der Literatur wird der mikrobiologische Abbau von kurzkettigen Alkylphenolen sowohl unter aeroben als auch anaeroben Redoxbedingungen beschrieben. Vereinzelt wird auch der abiotische Abbau der kurzkettigen Alkylphenole postuliert. Die Datengrundlage für die einzelnen Untergruppen stellt sich dabei höchst unterschiedlich dar. Während es hinsichtlich des Phenols und der Methylphenole sehr viele einschlägige Veröffentlichungen gibt, sind für die Dimethylphenole deutlich weniger und für die Trimethyl-, Ethyl- und Propylphenole nur einzelne Berichte verfügbar. Generell erscheint es so, dass alle unter der Tabelle 1 aufgeführten Substanzen von aeroben bis hin zu strikt anaeroben Bedingungen häufig durch *Pseudomonas*- und/oder *Mykobakterien*stämme abgebaut werden können. Vereinzelt treten sie auch als Intermediate des Abbaus anderer Aromaten auf, so z. B. 4-Methylphenol beim aeroben Abbau von Toluol [Whited, 1991] und anaeroben Abbau von Phenanthren [Tsai et al., 2009]. Über die Abbaubarkeit an sich, die Kinetik des Abbaus und die entsprechenden Abbauewege entscheiden zumeist die vorliegenden Konzentrationen der Alkylphenole und damit deren toxische Auswirkungen auf die Biozönose, die Zusammensetzung der Biozönose und deren Adaptation an bestimmte Kontaminanten und Umwelt- bzw. Randbedingungen (pH-Wert, Temperatur usw.) und die Verfügbarkeit an Elektronenakzeptoren und Nährstoffen.

In Gegenwart des Elektronenakzeptors Sauerstoff werden die Alkylphenole offenbar auf prinzipiell zweierlei Wegen abgebaut: Entweder erfolgt ein initialer Angriff einer Monooxygenase am aromatischen Ring, so dass je nach Stellung der Methylgruppe[n] ein Catechol- oder Hydrochinon- bzw. anschließend Chinonderivat entsteht oder aber der Abbau wird durch eine Oxidation mindestens einer Methylgruppe eingeleitet (bei 2,4-Dimethylphenol beide Methylgruppen), was zur Bildung von Benzoessäurederivaten bzw. bei nachfolgender Hydroxilierung zur Bildung von (methylierten oder nichtmethylierten) Dihydroxybenzoensäuren (Protocatechu- oder Gentsinsäure) als Intermediate führt [Ewers et al., 1989, Berendt, 1993, Hollender et al., 1994, Harrison et al. 2001, Kolomytseva et al., 2007, vgl. Abbildung 1]. Hinsichtlich des 2,6-Dimethylphenols (und wahrscheinlich auch hinsichtlich der 2,6-methylierten Trimethylphenole) ist der initiale Angriff aufgrund der Stellung der Methylgruppen hierbei deutlich erschwert, so dass zwei Monooxygenasen zur Bildung eines Catecholderivats notwendig sind [Ewers et al., 1989]. Bei einigen Aromaten können schon nach dem ersten Abbauschritt Dead-end-Produkte (Benzoessäurederivate) auftreten, so z. B. bei 2,4-Dimethylphenol, 3,4-Dimethylphenol und 2,4,6-Trimethylphenol [Hollender et al., 1994]. Im Falle von 2,3,5-Trimethylphenol wurde auch beobachtet, dass überhaupt erst in Gegenwart von leicht verwertbaren Substraten (Phenol und Methylphenole) der erste Abbauschritt eingeleitet wird [Thomas et al., 1993] oder in Gegenwart von Co-Substraten die nachfolgenden Abbauschritte z. B. hinsichtlich des 3,5-Dimethylphenols umgesetzt werden [Hollender et al., 1994]. Bei den Methylphenolen und auch bei einigen Dimethylphenolen wird nach dem ersten enzymatischen Angriff via Katalyse durch Dioxygenasen der aromatische Ring auf dem ortho- oder meta-Wege aufgebrochen [Ewers et al., 1989, Berendt, 1993, Hollender et al., 1994, Harrison et al. 2001, Kolomytseva et al., 2007]. Die dann vorliegenden Abbauprodukte stellen dann methylierte oder

carboxilierte Derivate der Muconsäure oder der Hydroxy- bzw. Hydroxycarboxymuconsemialdehyde dar [Evans, 1963, Kolomytseva et al. 2007]. Diese werden anschließend zu Acetyl-CoA und Succinat bzw. Pyruvat oder Citraconsäure und Propionsäure weiter abgebaut [Evans, 1963, Ewers et al., 1989]. Für Phenol und die Methylphenole wurde die vollständige Mineralisierung postuliert [O'Connor et al., 1989, Hollender et al., 1994, UBV et al., 2006, Neilson et al., 2008], für 2,4-Dimethylphenol in Widerspruch zu Hollender et al. 1994 ebenso [Brown et al., 1990]. Das 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol kann von einem Mykobakterium auch als alleinige C-Quelle genutzt werden [Ewers et al., 1989]. Bezüglich der anderen Alkylphenole gibt es aber hierzu keine eindeutigen Aussagen.

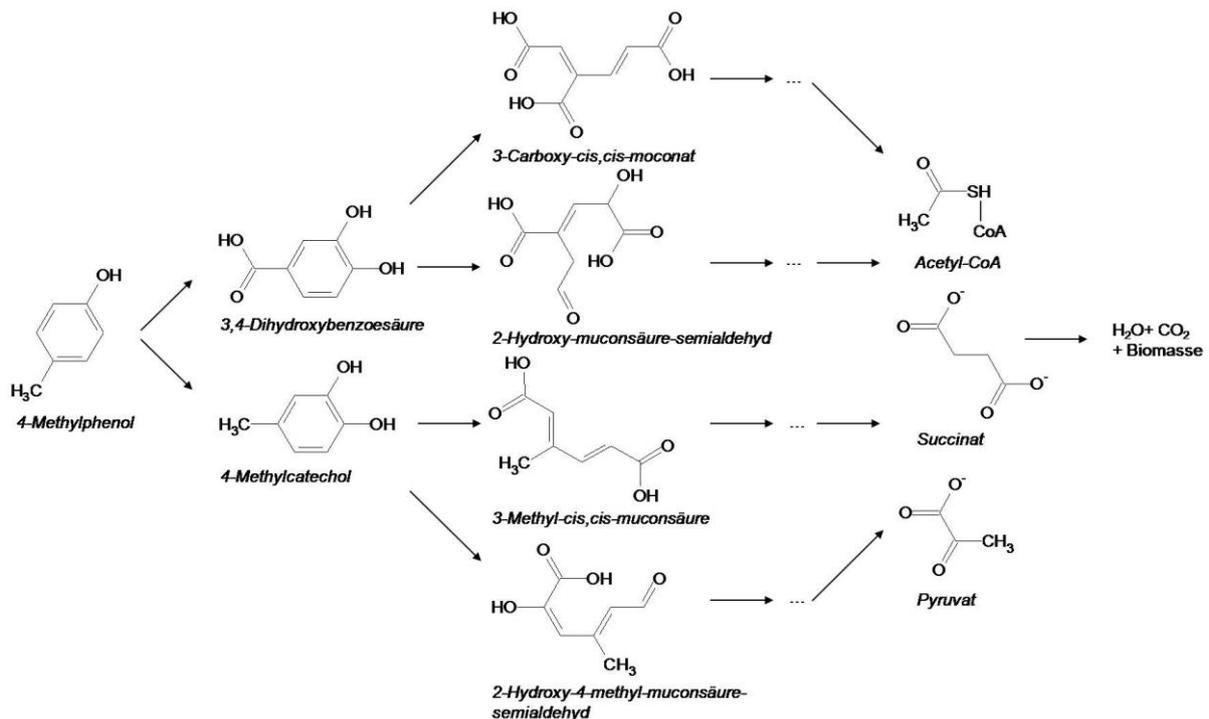


Abbildung 1: Abbauewege für das 4-Methylphenol unter aeroben Bedingungen [nach Evans, 1963, Harrison et al., 2001, Kolomytseva et al., 2007]

Unter anaerobem Milieu (auch unter methanogenen Bedingungen) können Methylphenole ebenso als Substrat verwertet werden. Hierbei wird aber offenbar 4-Methylphenol deutlich schneller als die beiden anderen Isomere umgesetzt [Fedorak et al., 1984, Kaminski et al., 1990, Harrison et al., 2001]. Der mikrobiologische Angriff erfolgt dabei entweder über eine initiale Carboxylierung in Nachbarschaft zur Methylgruppe oder aber über eine Fumaratreaktion an der Methylgruppe (vgl. Abbildung 2) [Kaminski et al., 1990, Müller, 2000, Harrison et al., 2001, Neilson et al., 2008]. Ähnlich verhält es sich anscheinend auch mit den Dimethylphenolen. Anaerob wird wie bei den Methylphenolen zuerst eine der beiden Methylgruppen zu einer Carboxylgruppe umgewandelt (Oxidation des Kohlenstoffs), danach folgt die Carboxylierung der zweiten Methylgruppe und im Falle von 2,5- und 3,5-Dimethylphenol die Hydroxilierung an der C4-Position [Berendt, 1993]. Zu den Trimethylphenolen gibt es relativ wenige Daten und noch keine Beschreibung des Abbauweges, jedoch scheinen die 2,3,5-, 2,3,6- und 2,4,6-Isomere aerob und anaerob abbaubar zu sein, wenn gleich auch deutlich langsamer als die meisten Methyl- und Dimethylphenole [Berendt, 1993, Thomas et al., 1993, Melber et al., 2004, Lai et al., 2009, Schönekerl et al., 2009]. Für die Ethyl- und Propylphenole ist die Datenlage ebenso lückenhaft. In der Literaturstudie von UBV [UBV et al., 2006] werden sie aerob als abbaubar charakterisiert. Jeong [Jeong et al., 2003] fand hierzu auch heraus, dass diese Substanzen aerob sogar als alleinige Kohlenstoffquelle dienen können. Unter anaeroben Bedingungen konnte bis dato nur von Shibata [Shibata et al., 2006] ein relativ langsamer Abbau am

Sediment und von Schönekerl [Schönekerl et al., 2009] der Abbau in der wässrigen Phase nachgewiesen werden.

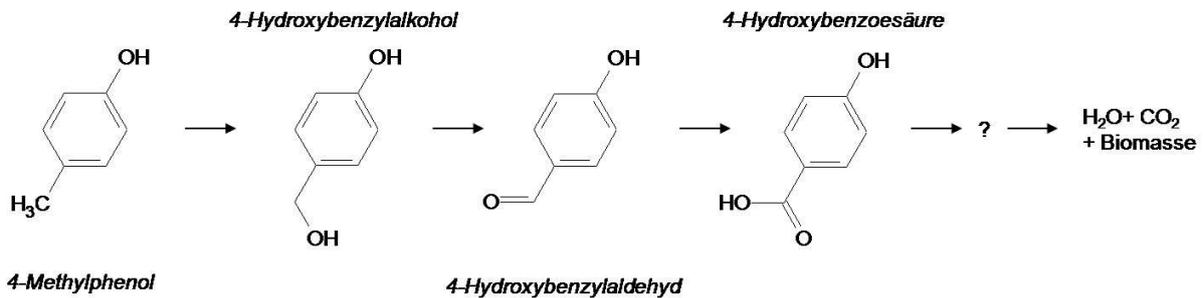


Abbildung 2: Abbauweg für das 4-Methylphenol unter anaeroben Bedingungen [nach Harrison et al., 2001]

Neben den Redoxbedingungen und der Konstitution des jeweiligen Alkylphenols entscheidet offenbar auch die Konzentration desselben über dessen mikrobiologische Abbaubarkeit. Harrison et al., 2001 konstatierte dabei, dass die Abbaubarkeit der kurzkettigen Alkylphenole bei verdünnten Proben mutmaßlich durch Senkung der Toxizität wesentlich schneller vonstatten ginge als bei hochkonzentrierten. Eine eindeutige Begrenzung des Abbaus lässt sich bei der Vielzahl von unterschiedlichen Versuchsreihen nicht ableiten. Hinsichtlich des Phenols und der Methylphenole scheinen i. d. R. bis zu 200 mg/l keine toxikologisch bedingte Limitationen aufzutreten, bei höheren Konzentrationen gibt es aber widersprüchliche Befunde [Fedorak et al., 1984, O'Connor et al., 1989, Brown et al., 1990, Harrison et al., 2001, Ramakrishnan et al. 2008]. Hinsichtlich der Dimethylphenole werden Schwellenwerte von 20 bis 750 mg/l und für Ethylphenole 100 mg/l genannt [Fedorak et al., 1984, Wang et al., 1988, O'Connor et al., 1989, Ramakrishnan et al., 2008]. Zu den übrigen Substanzen existieren keine veröffentlichten Daten.

Zusätzlich zum mikrobiell gesteuerten Abbau stellt auch der abiotische Abbau eine nicht zu vernachlässigende Schadstoffsenke dar. Für die Oberflächengewässer wird der photolytisch katalysierte Abbau von 2,6-Dimethylphenol zu einem relativ immobilen Dimer in Gegenwart von Fe(III) (Goethit, α -FeOOH) beschrieben [Mazellier et al., 1997 und 2000]. Aber auch in Rohölen wurde der photolytisch induzierte Abbau vor allem von ortho- und para-substituierten Alkylphenolen beobachtet [Bastow et al., 2003]. Für Grundwässer sind einerseits die Fenton's-Reaktionen durch Einbringen von Wasserstoffperoxid und Fe(II)-Salzen und der daraus folgenden Oxidation der Alkylphenole durch Hydroxylradikale sowohl im Wasser als auch am Sediment auch bei neutralen pH-Werten von Bedeutung [Romero et al., 2009]. Andererseits verfügen auch Tonminerale (v. a. Montmorillonit) über reaktive Bestandteile (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} und oberflächennahe Sauerstoffradikale), wodurch Phenole zu Phenoxylradikale oder Hydrochinonen zum Teil oxidiert werden, die dann mit nicht angegriffenen Alkylphenolen zu wesentlich immobilere Dimeren, Trimeren oder Tetrameren polymerisieren können (Dimethylphenole > Methylphenole). Die Polymerisation verläuft allerdings am ehesten bei Tonmineralien mit hohem Eisengehalt und bei pH 2 – jedoch kaum bei pH 4 bis 7 aufgrund des Mangels an austauschbaren Fe(III) [Yong et al., 1997].

Im nichtpolymerisierten Zustand zeichnen sich die kurzkettigen Alkylphenole durch eine sehr hohe Mobilität aus, da sie im Vergleich zu vielen anderen organischen Kontaminanten mit carbochemischen Hintergrund (z. B. BTEXT und PAK) über eine hohe Wasserlöslichkeit verfügen (vgl. Tabelle 1). Sie können dabei mitunter in Konzentrationen von mehr als 1 g/l an bestimmten Standorten nachgewiesen werden [UBV et al., 2006]. Im Hinblick auf die moderaten Anteile in Teerölen führt dies zwar dazu, dass kurzkettige Alkylphenole relativ schnell aus den Sekundärquellen ausgebracht werden [Fraser et al., 2008]. Jedoch breiten sie sich auch in den betroffenen Aquiferen sehr weit aus, da sie offenkundig kaum am Standortsediment (mit und ohne Goethit) retardiert werden [Goerlitz et al., 1985, McBride et al., 1990, Williams et al., 2001, Sauter et al., 2002]. Die Sorption spielt demzufolge als Prozess der natürlichen Selbstreinigung für die meisten Alkylphenole nur eine sehr untergeordnete Rolle [Licha, 2002, Schönekerl et al., 2009].

Technisch kann man alkylphenolbelastete Wässer mit Aktivkohlen sorbtiv abreinigen, jedoch sind die Beladungskapazitäten im Vergleich zu anderen organischen Kontaminanten geringer. Des Weiteren bieten sich noch Torf, Klärschlamm, Tone (Bentonite, Montmorillonite), phosphorsäurebehandelte Kohle, Kohle aus der Schwarzlaugung, Flugasche und Polymere (vorzugsweise mit Nitrilgruppen) und Polymerharze als preisgünstigere Alternativen an [Tsuchida et al., 1977, Batabyal et al., 1995, Trochimczuk et al., 2001, Ahmaruzzaman, 2008, Lin et al. 2008]. Eine andere Möglichkeit zur Abreinigung kreosotkontaminierter Wässer sind Sand-Boden-Filter mit Vegetation, wobei PAK und NSO-Heterozyklen in solchen Anlagen überwiegend sorptiv und kurzkettige Alkylphenole fast nur durch biologische Abbauprozesse fast vollständig entfernt werden können [Rasmussen et al., 2004]. Bei einer Pump-and-treat-Anlage auf einem ehemaligen Gaswerksgelände wurden demgegenüber eher die hinsichtlich der Konzentrationen bedeutsameren vergesellschafteten PAK und BTEX in den biologischen Elementen abgereichert und die kurzkettigen Alkylphenole erst in der nachfolgenden Aktivkohlepassage [Wirthensohn et al., 2009]. Alternativ hierzu können kurzkettige Alkylphenole bei sehr hohen CSB-Werten des Wassers (20000 bis 200000 mg/l) in feuchter Luft in Reaktoren mit hohen Temperaturen (150..180°C) und Drücken (0,3..1,5 MPa) oxidativ selbst bei hohen Durchflussraten entfernt werden [Joglekar et al., 1991]. Auch im Schlammkontaktverfahren wurden effektive Reinigungsleistungen beobachtet [Ramakrishnan et al., 2008]. Ferner sind auch die elektrochemische Passivierung [Ferreira et al., 2006] oder die durch Laccaseenzyme katalysierte Polymerisierung von Alkylphenolen [Ghosh et al., 2008] mögliche Optionen zur Abreinigung alkylphenolkontaminierter Wässer. In der Regel sind auch Kombinationen aus Fe²⁺ und Wasserstoffperoxidzugaben (Fenton's-Reaktion) in Verbindung mit UV-Lichtbestrahlung oder die Ozonierung des Wassers erfolversprechende Reinigungsmethoden [Trapido et al, 1998].

2.4 Analyseverfahren für die Bestimmung von kurzkettigen Alkylphenolen in Flüssig- und Feststoffproben

Für die Analyse von kurzkettigen Alkylphenolen in wässrigen Phasen und Feststoffproben existiert in Deutschland bisher der Entwurf einer DIN-Norm [E DIN 38407–27]. Für länger-kettige Alkylphenole (z. B. Nonylphenole) gibt es aber bereits normierte Verfahren nach ISO 18857-Teil 1 und 2 aus den Jahren 2005 und 2009. Diese Spezifikationen beinhalten im Wesentlichen, dass Alkylphenole aus unfiltrierten Proben mittels Flüssig-flüssig-Extraktion (Teil 1) oder Festphasenextraktion (Teil 2) zu extrahieren sind, um sie anschließend mit der Gaschromatographie und massenselektivem Detektor nach erfolgter Derivatisierung nachzuweisen und zu quantifizieren. In der nationalen und internationalen Literatur finden sich jedoch auch Applikationen für kurzkettige Alkylphenole, die je nach Matrix der zu untersuchenden Proben und dem jeweiligen Zielanalytenspektrum speziell entwickelt worden sind und sich somit voneinander unterscheiden.

Hauptsächlich werden auch für die Stoffgruppe der kurzkettigen Alkylphenole die Flüssig-flüssig-Extraktion (liquid-liquid extraction, LLE) und die Festphasenextraktion (solid phase extraction, SPE) angewendet. Hierbei können auch Kombinationen mit überkritischen Fluiden und mikrowellengestützten Verfahren eingesetzt werden [Puig et al., 1996]. Daneben hat sich auch die Solid-phase-microextraction-Technik (SPME) als weitestgehend automatisierte Methode etabliert [Puig et al., 1996, Lüders, 1999, Licha, 2002, Fiamegos et al., 2008, Kolbe, 2008]. Alternativ gibt es dazu noch die dem SPME-Verfahren ähnliche Polymer-Monolith-Mikroextraktion (PMME) und die Liquid-phase-microextraction (LPME) bzw. Single-drop-microextraction (SDME) [Fiamegos et al., 2008, Li et al., 2009].

Bei allen Aufarbeitungsmethoden werden zunächst die wässrigen Proben in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Proben und den folgenden Aufarbeitungsschritten (Derivatisierung, Extraktion, chromatographische Trennung, Detektion) auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt (mit und ohne Pufferzusatz), der von pH 2 (bei huminstoffreichen Proben) bis 10,6 liegen kann [Puig et al., 1996, Fiamegos et al., 2008, Qi et al., 2008, Schönekerl et al., 2009].

Anschließend müssen in der Regel die in den wässrigen Proben vorliegenden Alkylphenole derivatisiert werden. Alkylphenole sind durch die OH-Gruppe relativ polar und würden sonst nachfolgend mit den relativ unpolaren Lösemitteln (nicht bei SPME-Verfahren) nur unzureichend extrahiert werden [Kolbe, 2008]. Die Derivatisierung der Alkylphenole hat zudem einen positiven Effekt bei der späteren Auftrennung der Stoffgemische bei der Gaschromatographie, in dem durch diesen Schritt die Tailingeffekte (Peakverbreiterungen), die sonst beim Einsatz von unpolaren Säulen für die Trennung der polaren Alkylphenole auftreten, außerordentlich minimiert werden [Lüders, 1999, Fiamegos et al., 2008, Kolbe, 2008]. Durch die Zugabe eines Derivatisierungsmittels erfolgt je nach Reagenz eine Silylierung (z. B. mit *N*-Methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoracetamid), Veresterung (z. B. mit Ferrocencarbonsäurechlorid), Tosylierung (mittels in Trichlormethan gelöstem *p*-Toluolsulfonylchlorid), Acetylierung, Benzylierung, Benzoylierung oder Alkylierung an der polaren Gruppe und damit eine Umkehr der Polarität [Lüders, 1999, Rolfes et al., 2001, Licha, 2002, Wasinski et al., 2007, Fiamegos et al., 2008, Kolbe 2008]. Zur Beschleunigung kann die Derivatisierung dabei auch mikrowellengestützt erfolgen [Fiamegos et al., 2010].

Nach der Derivatisierung folgt für gewöhnlich die Extraktion. Bei dem LLE- und LPME-Verfahren gibt man zu den wässrigen Proben je nach Menge und Beschaffenheit ein bestimmtes Volumen eines organischen Lösemittels hinzu, das sich selbst nicht im Wasser löst und somit nach der Extraktion abgenommen, getrocknet (z. B. Na₂SO₄) und nachfolgend zur Detektion in ein geeignetes System überführt werden kann, wobei dies speziell beim LPME-Verfahren (SDME) nur wenige µl umfasst [Fiamegos et al., 2008, Li et al., 2009]. Bei der Festphasenextraktion (SPE) werden die Zielanalyten von der wässrigen Probe über eine Festphase abgetrennt bzw. auf der stationären Phase angereichert. Als Festphase sind für die Anreicherung von kurzkettigen Alkylphenolen vorzugsweise Polymere mit hohem Vernetzungsgrad einzusetzen (MIP, molecularly imprinted polymers oder sulfonisierte Polymere), da bei C8- oder C18-Phasen schon bei geringem Probevolumen ein Durchbruch der Zielanalyten und bei graphithaltigen Adsorbentmaterialien irreversible Bindungen nachgewiesen werden konnten [Puig et al., 1996, Castillo et al., 1997, Qi et al., 2008]. Die Festphasen müssen anschließend getrocknet werden (z. B. mittels Stickstoffstrom). Ggf. ist auch ein Clean-up-Schritt, z. B. mithilfe von Aluminium- oder Florisil-Säulen [Meier et al., 2005, Wasinski et al., 2007]) noch vor der nachfolgenden Extraktion erforderlich.

Für die Extraktion werden je nach Applikation verschiedene organische Lösemittel oder Lösemittelgemische eingesetzt, so z. B. *n*-Hexan [Licha, 2002, Schönekerl et al., 2009], Acetonitril-Hexan-Gemische [Meier et al., 2005], Acetonitril-Ammoniumlösungsgemische (wässrig) [Qi et al., 2008], Ethylacetat [Licha, 2002], Cyclohexan [Wasinski et al., 2007] oder Dichlormethan [Puig et al., 1996, Meier et al., 2005, Wasinski et al., 2007] bzw. Pentan-Dichlormethangemische [Wasinski, 2007].

Bei dem SPME- bzw. PMME-Verfahren kann auf die Lösemittelzugabe verzichtet werden [Li et al., 2009]. Die SPME-Kartuschen bestehen aus Fused-Silica-Fasern, die mit einer hochtemperaturstabilen Schicht (z. B. Polydimethylsiloxan) überzogen sind [Lüders, 1999]. Die PMME-Einheiten beinhalten demgegenüber noch temperaturbeständigere Polymere mit monolithischer Struktur, die eine größere Oberfläche als die SPME-Fasern aufweisen [Li et al., 2009]. Diese Fasern bzw. die Polymere werden in die wässrigen Proben getaucht, woraufhin sich nach einem bestimmten Zeitpunkt ein Verteilungsgleichgewicht zwischen dem Adsorbens und der flüssigen Phase einstellt [Lüders, 1999]. Die Verteilung muss im Vorfeld für jeden Analyten gesondert bestimmt werden, um die entsprechenden Wiederfindungsraten bei der späteren Detektion einbeziehen zu können [Lüders, 1999, Licha, 2002]. Hiernach folgt die Trocknung der Kartuschen über Stickstoffstrom [Baltussen, 2000] und die thermische Desorption der Analyte (ggf. vorherige Aussalzung erforderlich) mit Kopplung an einen Injektor eines Gaschromatographen oder eines Kapillarelektrophoresesystems [Puig et al., 1996, Lüders, 1999, Licha, 2002, Li et al., 2009].

Zur Auftrennung und Detektion der kurzkettigen Alkylphenole werden vorwiegend GC-Systeme mit massenselektiven Messgeräten (Quadrupol-, Ion-Trap- mit Electron-impact-Ionisation oder

hochauflösende Sektorfeldgeräte) und Flammen-Ionisations-Detektoren eingesetzt [Albanis et al., 1998, Lüders, 1999, Baltussen, 2000, Rolfes et al., 2001, Licha, 2002, Meier et al. 2005, Wasinski et al. 2007], mit denen je nach Spezifikation Empfindlichkeiten von wenigen ng/l bis µg/l erreicht werden. Im Falle einer Derivatisierung, bei der die Alkylphenole mit Eisen markiert wurden, setzte Rolfes [Rolfes et al., 2001] auch einen Atomemissionsdetektor ein und erreichte dabei noch niedrigere Nachweisgrenzen (ca. 10 ng/l). Elektronen-Einfang-Detektoren (electron capture detection, ECD) nutzt man dagegen eher für chlorierte Phenole [Puig et al., 1996, Albanis et al. 1998] und Stickstoff-Phosphor-Detektoren sind nur für Nitrophenole eine Alternative [Lüders, 1999].

Grundsätzlich können für die Auftrennung von Stoffgemischen auch HPLC-Systeme verwendet werden. Diese Analysenmethode kommt prinzipiell ohne Derivatisierung aus [Castillo et al., 1997, Kolbe, 2008]. Dabei werden je nach aufgegebenen Probenextrakten und Eluenten Trennsäulen sowohl mit Normal- als auch Umkehrphasen eingesetzt, wobei erstere für die Auftrennung der Strukturisomere und letztere für die Auftrennung der Homologen besser geeignet sind [Lüders, 1999]. Insgesamt wird aber die Trennleistung wie bei der Gaschromatographie selbst mit den besten HPLC-Säulen und Gradientenelution nicht erreicht [Lüders, 1999, Licha, 2002, Kolbe, 2008]. Als Messgeräte werden häufig Photo-Dioden-Array-Detektoren (PDA, Detektion zumeist bei 280 nm [Puig et al., 1996]), Fluoreszenzdetektoren (nur bei erfolgter Derivatisierung) und Quadrupol- oder Ion-Trap-Massenspektrometer (MS) nachgeschaltet [Puig et al., 1996, Lüders, 1999]. Beim PDA hat man die Möglichkeit, die einzelnen Alkylphenole neben dem Retentionszeitfenster anhand des UV-Absorptionspektrums zu identifizieren, wobei dieses sich bei einer Substanz im ionisierten und nicht ionisierten Zustand durchaus deutlich voneinander unterscheiden kann [Lüders, 1999]. Mit einem LC-MS-System können wie bei einer GC-MS-Konfiguration die Alkylphenole anhand ihres Massenerfalls bestimmt werden. Problematisch ist hierbei nur der Einsatz einer ESI-Quelle, da hierfür in ionischer Form vorliegende Moleküle benötigt werden, was bei den Alkylphenolen erst bei pH-Werten von über 10 der Fall ist (vgl. pK_s-Werte in Tabelle 1). Da die meisten Trennsäulen nicht für stark alkalische Laufmittel ausgelegt sind, sollte somit bei der Detektion mit MS eher auf eine APCI-Quelle (mit härteren Ionisationsbedingungen) bzw. Ionspray-Interface (ISP) zurückgegriffen werden [Puig et al., 1996, Lüders, 1999]. Hierbei wäre außerdem zu beachten, dass vom Einsatz von Puffern (insbesondere Phosphatpuffern) wegen der Gefahr des Auskristallisierens in der Quelle (v. a. im Nadelbereich) abzusehen ist [Lüders, 1999].

Alternativ zu GC- und HPLC-Systemen gibt es noch die Kapillarelektrophorese (CE) als weitere Trenntechnik speziell für polare bzw. in ionischer Form vorliegende Stoffe. Hierbei erfolgt eine hydrostatische oder elektrische Aufgabe von wenigen Nanolitern Probe in ein Kapillarsystem, in dem die Ionen je nach Größe, Form und differierenden Masse- bzw. Ladungsverhältnissen ein elektrisches Feld in verschiedenen Zeitabständen passieren und am Ende mittels MS- oder/und PDA- und Fluoreszenzdetektoren quantifiziert werden können. Dabei sind die kurzen Analysezeiten besonders vorteilhaft, die hohen Nachweisgrenzen jedoch ein erheblicher Nachteil. [Puig et al., 1996, Lüders, 1999]

Neben den Analysemethoden für wässrige Proben gibt es auch Applikationen für die Extraktion von kurzkettigen Alkylphenolen aus Feststoffproben, die zum Teil auf Verfahren aus DIN-Normen für die Extraktion anderer Zielanalyten zurückgreifen. So finden prinzipiell das Soxhletextraktionsverfahren, der Mikrowellenaufschluss, die beschleunigte Lösemittelextraktion (Accelerated solvent extraction, ASE), die Extraktion mit überkritischen Fluiden und die Extraktion mittels Ultraschall mit jeweiligen Vor- und Nachteilen Anwendung.

Das letztgenannte Verfahren ist wegen niedriger Extraktionsausbeuten tendenziell am ungeeignetsten [Llompert et al., 1997a und 1997b, Lüders, 1999].

Die Heißextraktion nach Soxhlet ist demgegenüber ein robustes Verfahren mit relativ guten Wiederfindungsraten, bei dem die Alkylphenole von den Feststoffproben mit einem organischen Lösungsmittel (oder Gemisch, z. B. Aceton-Hexan (1:1) [Mahugo Santana et al., 2005] oder Aceton-Chlormethan (1:1) [Chen et al., 2005]) unter Rückfluss und Destillationszyklus extrahiert werden.

Allerdings ist es auch mit einem hohen Lösemittelverbrauch und verhältnismäßig langen Extraktionszeiten verbunden [Lüders, 1999, Licha, 2002], womit seine Anwendung als Routineverfahren zur Alkylphenolanalytik in Frage steht.

Bei der Mikrowellenextraktion liegt der Lösungsmittelverbrauch deutlich unter dem des Soxhletverfahrens. Daneben lassen sich in kürzerer Zeit je nach Mikrowellentyp deutlich mehr Proben simultan extrahieren, und dass bei vergleichbaren oder sogar besseren Wiederfindungsraten mit Ausnahme stark huminstoffreicher Proben [Lüders, 1999].

Ähnliche Vorteile gibt es auch beim ASE-Verfahren, wobei die Proben gemeinsam mit dem organischen Lösemittel (n-Hexan) in druckfeste Kartuschen überführt und anschließend bei erhöhtem Druck (140 bar) und hohen Temperaturen (100-140°C) extrahiert werden. Aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeiten der Zielanalyten und des stärkeren Lösungsvermögens der Extraktionsmittel unter den gegebenen Bedingungen, erreicht man mit diesem Verfahren ebenso ansprechende Wiederfindungsraten, die sogar oftmals besser als die der Soxhletextraktion sind [Lüders, 1999].

Die Extraktion mit überkritischen Fluiden wurde von Fung [Fung et al., 2001] und Llompart [Llompart et al., 1997b] getestet. Während bei Fung mit einem überkritischen CO₂-Methanol-Gemisch bei 1200 psi und 50°C innerhalb von 45 Minuten zehn Alkylphenole erfolgreich extrahiert werden konnten, zeigte das Verfahren bei Llompart im Vergleich zur Mikrowellenextraktion erhebliche Schwächen bei kohlenstoffreichen Matrices, wobei die Wiederfindungsraten bei weniger als 32% bzgl. Phenol und der Methylphenole lagen.

Wie bei den Flüssigproben auch, müssen die Proben bzw. Probenextrakte für die GC-MS-Analyse getrocknet werden [Albanis et al., 1998, Chen et al., 2005]. Zudem ist eine Derivatisierung der Alkylphenole im Zuge der Extraktion günstig [Llompart et al., 1997b]. Des Weiteren ist es zwingend notwendig, vor der Analytik die Extrakte wegen der Co-Elution von Matrixbestandteilen aufzureinigen [Lüders, 1999].

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es viele unterschiedliche Verfahren für die Analytik von Flüssig- und Feststoffproben gibt, wobei offenbar keine Aufarbeitungs- und Analyseverfahren existiert, die für alle Matrices uneingeschränkt geeignet erscheint. Die Extraktionsart und die verwendeten Lösemittel sowie die Methode der Extraktreinigung sind stets der jeweiligen zu untersuchenden Matrix anzupassen. Wenn möglich, sollte für die Auftrennung der Substanzgemische in den Extrakten die Gaschromatographie wegen ihrer besseren Trennleistung verwendet werden. Für die Detektion sind am ehesten die Gerätschaften mit Massenspektrometrie geeignet, da hiermit die zuverlässigste Identifikation der einzelnen Verbindungen realisiert werden kann.

Als Alternative zu den chromatographischen Nachweisverfahren bietet sich unter Umständen auch der Einsatz von Biosensoren (mit Pseudomonasstämmen) an, die allerdings in Realproben sehr unspezifisch reagieren und im Prinzip nur die Bioverfügbarkeit der Zielanalyten anzeigen [Leedjäv et al., 2006]

3 Referenzstandorte für die Charakterisierung des Umweltverhaltens von kurzkettigen Alkylphenolen

Für die Untersuchung des Vorkommens und des Umweltverhaltens von kurzkettigen Alkylphenolen wurden vier Referenzstandorte der carbochemischen Industrie ausgewählt:

- das Holzimprägnierwerk Wülknitz,
- das Gaswerk Sachsen (*anonymisiert*),
- die Kokerei Saarland (*anonymisiert*) und
- die Kokerei Brandenburg, Bereich Tanklager (*anonymisiert*).

Die Auswahl erfolgte anhand vorhandener Messdaten, wobei der prinzipielle Nachweis der kurzkettigen Alkylphenole und die unterschiedliche Bedeutung der kurzkettigen Alkylphenole in Relation zu den vergesellschafteten Kontaminanten als wichtigste Kriterien gesetzt wurden.

Hierbei repräsentiert das Gaswerk Sachsen mit vergleichsweise kleinen Teerquellen einen Standort, an dem die kurzkettigen Alkylphenole gegenüber anderen organischen Kontaminanten nur eine sehr geringe Rolle spielen. Dagegen verkörpert das Imprägnierwerk Wülknitz einen Teerölschadensfall, wobei die residualen Sekundärquellen deutlich höhere Alkylphenolanteile beinhalten. Am Standort Kokerei Saarland liegt demgegenüber ein wesentlich größerer Schadensfall vor, wobei sich neben einer Sekundärquelle unter einer Entphenolungsanlage zahlreiche weitere bekannte und unbekannte Teer- bzw. Teerölquellen befinden, so dass die kurzkettigen Alkylphenole dort mit einer Vielzahl von anderen organischen Kontaminanten in vergleichbaren Konzentrationsniveaus vergesellschaftet vorliegen. Im Bereich des Tanklagers der Phenolgewinnung der Kokerei Brandenburg dominieren hingegen die kurzkettigen Alkylphenole mit untergeordnet nachweisbaren BTEXT-Aromaten.

3.1 Holzimprägnierwerk Wülknitz

Das Holzimprägnierwerk Wülknitz befindet sich im Norden des Freistaates Sachsen. Dieser Standort wird seit 1875 industriell zur Holzimprägnierung genutzt. In der Vergangenheit kam es betriebsbedingt (z. B. Prozesswassereinleitung) oder aufgrund unbeabsichtigter Leckagen an den Tankanlagen zu einem massiven Teeröleintrag in den Untergrund. Die Kontamination hat dabei die ungesättigte Zone und den vorwiegend aus quartären Sanden bestehenden Aquifer in seiner vollständigen Mächtigkeit von ca. 30 m Mächtigkeit erfasst. Mit der ab 1997 einsetzenden Modernisierung der technischen Anlagen wurde auch die ungesättigte Zone durch Bodenaustausch oder Bodenwäsche saniert. Ein großer Teil des Schadens verblieb aber im Grundwasserleiter. Seit 2002 finden an dem Standort neben den bereits vorher stattfindenden Grundwassermonitorings systematische Untersuchungen zu natürlichen Schadstoffminderungsprozessen statt.

3.2 Gaswerk Sachsen

Auf dem Gelände des Gaswerkes Sachsen wurde für eine Kleinstadt im 20. Jahrhundert Stadtgas erzeugt. 1982 erfolgten dann die Stilllegung und nachfolgend auch der weitestgehende Abbruch von allen oberirdischen Gebäuden. Eine Tiefenberäumung fand jedoch mit Ausnahme einer Teergrubenentleerung bisher nicht statt, wodurch im Untergrund noch einige Anlagen mit Restkontaminationen (Teere, Waschöle und Ammoniakwasser) zu vermuten sind. Diese Anlagen (mindestens eine weitere Teergrube) sind offenbar nicht vollständig abgedichtet, wodurch der aus quartären Sanden bestehende Grundwasserleiter bis in eine Tiefe von 16 m u. GOK beeinträchtigt wird. In der kommenden Zeit soll dieser Standort allerdings saniert werden.

3.3 Kokerei Saarland

Die Kokerei im Saarland wurde im vergangenen Jahrhundert als werkseigene Kokerei eines Stahlwerkes betrieben und 1984 wieder stillgelegt. Die gesamte Anlage umfasste mehrere Koksofengruppen sowie Koksofenbatterien, eine Benzolfabrik mitsamt dazugehöriger Außenanlagen (Gaswäsche, Tankanlagen, Naphthalinpfannen, Teerbehälter usw.), eine Entphenolungsanlage, eine Ammoniakfabrik mit Salzlager und drei Klärteiche. Die einzelnen Bestandteile der Kokerei wurden in verschiedenen Zeitetappen aufgebaut und zum Teil noch vor der endgültigen Stilllegung der Kokerei wieder außer Betrieb genommen. Die heute nachzuweisenden Grundwasserschäden resultieren vermutlich größtenteils aus Tropfverlusten, vergrabenen Produktionsrückständen und Leckagen an den o. g. Anlagen und deren Zu- und Ableitungen, die zum Teil auf alliierte Bombenangriffe aus dem 2. Weltkrieg zurückzuführen sind. Der Grundwasserleiter, der sich im oberen Bereich aus anthropogenen Aufschüttungen und quartären Lockersedimenten zusammensetzt (bis 10 m u. GOK) und in tieferen Lagen in einen kombinierten Poren-Kluftgrundwasserleiter aus dem mittleren

Buntsandstein übergeht (bis 100 m u. GOK), wurde durch diese Ereignisse wahrscheinlich bis in einer Tiefe von mehr als 70 m u. GOK kontaminiert. Im Abstrom dieses Standortes befindet sich ein Wasserwerk, dass zum Schutz der bewirtschafteten Brunnen mindestens einen, zeitweise aber auch zwei Abwehrbrunnen im Betrieb hat, der/die nachweisbar das komplette Strömungsfeld und somit auch die Fahnengeometrie prägt/prägen. Momentan laufen an dem Standort Untersuchungen, um die Umsetzbarkeit einer sulfatgestützten In-situ-Sanierung zu prüfen.

3.4 Kokerei Brandenburg

Die Kokerei Brandenburg wurde in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts zur Erzeugung von Koks aus der aus den umliegenden Tagebauen geförderte Braunkohle betrieben. Dabei erfolgte auch die Produktion und Verwertung von Stadtgas, Teer, Leichtöl und ca. 20 t/d an Phenolen aus den Destillaten der Kohleveredelungsprozesse. In dem bis 1991 fortlaufenden Betrieb traten durch Undichtigkeiten an den Produktionsanlagen und den entsprechenden Zu- und Ableitungen organische Schadstoffen in den Untergrund ein. Hinzu kamen mehrfach wiederkehrende Havarien bei der Befüllung der Phenoltankanlagen. Der dreigliedrige Aquifer, der sich aus Wechsellagen von Feinsanden, bindigen Materialien und Braunkohleflözen zusammensetzt, wurde hierdurch vor allem im Bereich des Tanklagers erheblich mit Phenolen kontaminiert. Nach der Stilllegung der Kokerei erfolgte die Schleifung fast aller Anlagenteile. Seit 1996 finden auch intensive Sanierungsmaßnahmen auf dem Gelände statt.

4 Angewandte Untersuchungen und Methoden

Im Vordergrund der nachfolgend geschilderten Versuchskonzepte standen der Nachweis der kurzkettigen Alkylphenole und die Charakterisierung des Umweltverhaltens der einzelnen Substanzen an den vier verschiedenen Standorten relativ zu den bekannteren, mit den kurzkettigen Alkylphenolen vergesellschafteten BTEXT-Aromaten, PAK und NSO-Heterozyklen. Hierbei soll anhand dieser Vergleichsmöglichkeiten eine Wertung dieser Substanzen hinsichtlich der Relevanz für eine Altlastenbewertung anschaulich abgeleitet werden.

4.1 Untersuchung der Verteilung der Alkylphenole an den Referenzstandorten

An den vier Referenzstandorten wurde jeweils das gesamte vorhandene Grundwasser-Messstellennetz mindestens einmalig – an den Standorten Holzimprägnierwerk Wülknitz und Kokerei Saarland sogar mehrfach beprobt. Hierbei erfolgten die Wasserentnahmen stets mittels Pumpprobenahmetechnik (MP1, Grundfos), wobei die jeweiligen Messstellen bis zum Abbruchkriterium (konstante Parameter: pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential, Sauerstoffgehalt, Temperatur und Grundwasserspiegellage) klargepumpt wurden. Danach geschah zeitnah die Überführung der Proben in Braunglasflaschen (V = 2,2 l) mit Schliffglasdeckel ohne Gasraum. Die Proben, die für Charakterisierung der Verteilung der organischen Schadstoffe an den jeweiligen Standorten vorgesehen waren, wurden zusätzlich mit 1 g/l Natriumazid (Endkonzentration) stabilisiert. Das gleiche galt auch für die Proben, die für die Sorptionsversuche genommen wurden. Die Wässer, die zur Bestimmung des Abbaupotentials inkubiert werden sollten, verblieben dagegen ohne stabilisierende Zusätze.

4.2 Untersuchung des Abbaupotentials

Von den vier Referenzstandorten wurden jeweils Proben von verschiedenen Bereichen aus den jeweiligen Schadstoffbahnen (Quelle, Abstrom, Fahnenrand) entnommen und in 2,2-l-fassende Braunglasflaschen inkubiert (vgl. Abbildung 3). Die Probenpräparation erfolgte stets in einer Glovebox mit anaerober Atmosphäre (97,5 Volumen% N₂ und 2,5 Volumen% H₂) innerhalb von 24

Stunden nach der Probenahme. Dabei wurden alle Mikrokosmen nach einem vergleichbaren Muster angesetzt (vgl. Tabelle 2):

- Das Volumen jedes Ansatzes betrug i. d. R. 320 ml (bei den Mikrokosmen mit Proben von den GWM 3 und 4 des Holzimprägnierwerks Wülknitz und Sauerstoffzusatz nur 130 ml, vgl. Abbildung 3). Dabei wurden entsprechend große Braunglasflaschen mit Lochkappen und PTFE-Septum verwendet.
- Alle Mikrokosmen hatten jeweils ein Wasser-Feststoffverhältnis von ca. 10:1 (305 ml : 30 g). Damit wurde den überwiegend sessil lebenden Mikroorganismen ein Aufwuchsmedium zur Verfügung gestellt. Ein natürliches Sediment-Wasser-Verhältnis konnte bei den Labormikrokosmen allerdings nicht realisiert werden, da zu viel Matrix die Aufarbeitung und Analyse der flüssigen Phase empfindlich stört. Bei den Proben vom Imprägnierwerk Wülknitz und der Kokerei Saarland wurde Standortmaterial aus dem jeweiligen Aquifer (bei Wülknitz Material aus dem unkontaminierten Anstrom, bei der Kokerei Saarland vom Fahnenrand), bei den Ansätzen der anderen Standorte gleichartiges, jedoch unkontaminiertes Material vom Kieswerk Pratzschwitz verwendet.
- Zu jedem mikrobiologisch aktiven Ansatz wurde eine mit 1 g/l Natriumazid (Endkonzentration) vergiftete Kontrollprobe hergestellt.
- Von allen Proben wurden vier bis acht parallele Ansätze (d. h. aktive Ansätze und vergiftete Kontrollen) erzeugt.

Mit Hilfe der Mikrokosmen sollte sowohl das aerobe als auch das anaerobe Abbaupotential untersucht werden. Demzufolge wurde einem Teil,

- den aeroben Ansätzen, außerhalb der Glovebox Luftsauerstoff (Imprägnierwerk Wülknitz und Gaswerk Sachsen) oder Wasserstoffperoxid (Kokerei Brandenburg) zugesetzt. Bei den Ansätzen mit Luftsauerstoffzusatz wurden zu den Flaschen jeweils 5 ml Luft dotiert, wobei bei 305 ml großen Wasservolumina bei 12°C und 1013 hPa eine Sauerstoffkonzentration von ca. 3,2 mg/l Sauerstoff resultierte. Da bei den Proben von der Kokerei Brandenburg CSB-Werte von 100 bis fast 10000 mg/l nachzuweisen waren, erfolgte der Zusatz von Sauerstoff via 30%iger Wasserstoffperoxidlösung ($2 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$). Hierbei erhielten die am wenigsten kontaminierten Proben aus der GWM 3 effektiv 10 mg/l Sauerstoff (Endkonzentration). Ein Teil der Proben aus der GWM 2 wurde ebenso dotiert, der andere erhielt effektiv 30 mg/l Sauerstoff (Endkonzentration) und bei den stark kontaminierten Proben aus der GWM 1 wurden zusätzlich noch Parallelen mit effektiv 50 mg/l Sauerstoffzugabe (Endkonzentration) hergestellt. Nach erfolgter Sauerstoffzehrung bei einem Mikrokosmenansatz wurden die jeweils nachfolgenden Parallelen entsprechend mit den gleichen Luftvolumina bzw. Wasserstoffperoxidzugaben versehen. Diese aufwendige Verfahrensweise wurde einerseits gewählt, um die Toleranz der Biozönose gegenüber der Sauerstoffzugabe bzw. dem zudotierten Wasserstoffperoxid auszuloten und andererseits, um mikrobiell induzierte Abbauprozesse von möglichen abiotischen Reaktionen (Fenton's-Reaktion) unterscheiden zu können, was sich dann auch im späteren Versuchsablauf als richtig herausgestellt hat.
- Der andere Teil der Mikrokosmen wurde anaerob belassen und erhielt auch keine sonstigen Supplemente, währenddessen ein anderer Teil der anaeroben Mikrokosmen 200 mg/l Nitrat oder Makronährstoffe (10 mg/l NH_4^+ -N und 1 mg/l PO_4^{3-} -P) zudotiert bekam. Hierbei sollte zum einen der Abbau unter standortnahen (zumeist anaeroben) Bedingungen untersucht werden und zum anderen, ob evtl. bestehende Limitationen des Abbaus mithilfe der genannten Zudosierungen aufgehoben werden könnten. Davon abweichend, erhielten die Proben von der Kokerei Brandenburg je nach CSB-Werten des Wassers Nitratzugaben von 100, 500 und 1000 mg/l (Endkonzentration, vgl. Tabelle 2). Bei der Kokerei Saarland ist in diesem Zusammenhang auf eine Nitratzugabe ganz verzichtet worden, da bei den am Standort nachweisbaren hohen Fe(II)-Gehalten (z. T. > 100 mg/l) wahrscheinlich nur eine

Oxidation dieser reduzierten Verbindungen erfolgt wäre. Im Übrigen sind bei den Proben von den Kokereien Brandenburg und Saarland wegen ausreichender Ammonium- ($>> 10 \text{ mg/l}$) und Phosphatgehalten ($0,5..1 \text{ mg/l}$) von weiteren Zugaben hinsichtlich dieser Makronährstoffe abgesehen worden. Des Weiteren wurden die bei dem Standort Gaswerk Sachsen vom Abstrom genommenen Proben (GWM 2 und 3) mit den Proben vom Quellgebiet (GWM 1) in einem Verhältnis von 265 ml : 40 ml verschnitten, um auch in den nur in Spuren mit Alkylphenolen kontaminierten aber nitratreicheren Wässern das Abbaupotential untersuchen zu können.

Die Einlagerung aller Ansätze erfolgte in anaerober Atmosphäre in luftdicht verschließbaren 15-l-fassenden Transportbehältern, die mit Anaerobkartuschen (Anaerocult A®) und Teststreifen zur Überprüfung der Sauerstoffabstinenz versetzt wurden. Die Proben von den Standorten Imprägnierwerk Wülknitz, Gaswerk Sachsen und Kokerei Brandenburg wurden dabei auf 12°C und die Proben vom Standort Kokerei Saarland auf 18°C (den vor Ort nachgewiesenen Grundwassertemperaturen entsprechend) temperiert. Beim Standort Kokerei Saarland sind die Grundwassertemperaturen wahrscheinlich aufgrund jahrzehntelanger kontinuierlicher Wärmeemission von heißen Schlackenbeeten gegenüber anderen Standorten deutlich erhöht, was bei der Probenlagerung somit auch Beachtung fand.

Zu Beginn der o. g. Versuchsreihen wurden die einzelnen Parallelansätze zunächst in kürzeren Zeitabständen entnommen (Tage bis Wochen) und komplett aufgearbeitet, danach, entsprechend der jeweils festgestellten Abbauaktivitäten, in immer größeren Zeitabständen (Wochen bis Monate). Bei den Mikrokosmen des Holzimprägnierwerkes Wülknitz, des Gaswerks Sachsen und der Kokerei betrug die Gesamtversuchslaufzeit jeweils maximal 250 Tage, bei den Versuchsansätzen mit den Proben der Kokerei Saarland zum Teil bis zu 700 Tagen.

Bei allen Ansätzen wurden neben den kurzkettigen Alkylphenolen (Einzelsubstanzen, vgl. Tabelle 1 und Phenolindex) die vergesellschafteten BTEXT-Aromaten, PAK (und bityklische Carbozyklen) und NSO-Heterozyklen sowie die Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat und Sulfat, die Reaktionsprodukte Nitrit und Eisen(II) sowie die Konzentrationen der Makronährstoffe Ammonium und ortho-Phosphat für das Prozessverständnis bestimmt.

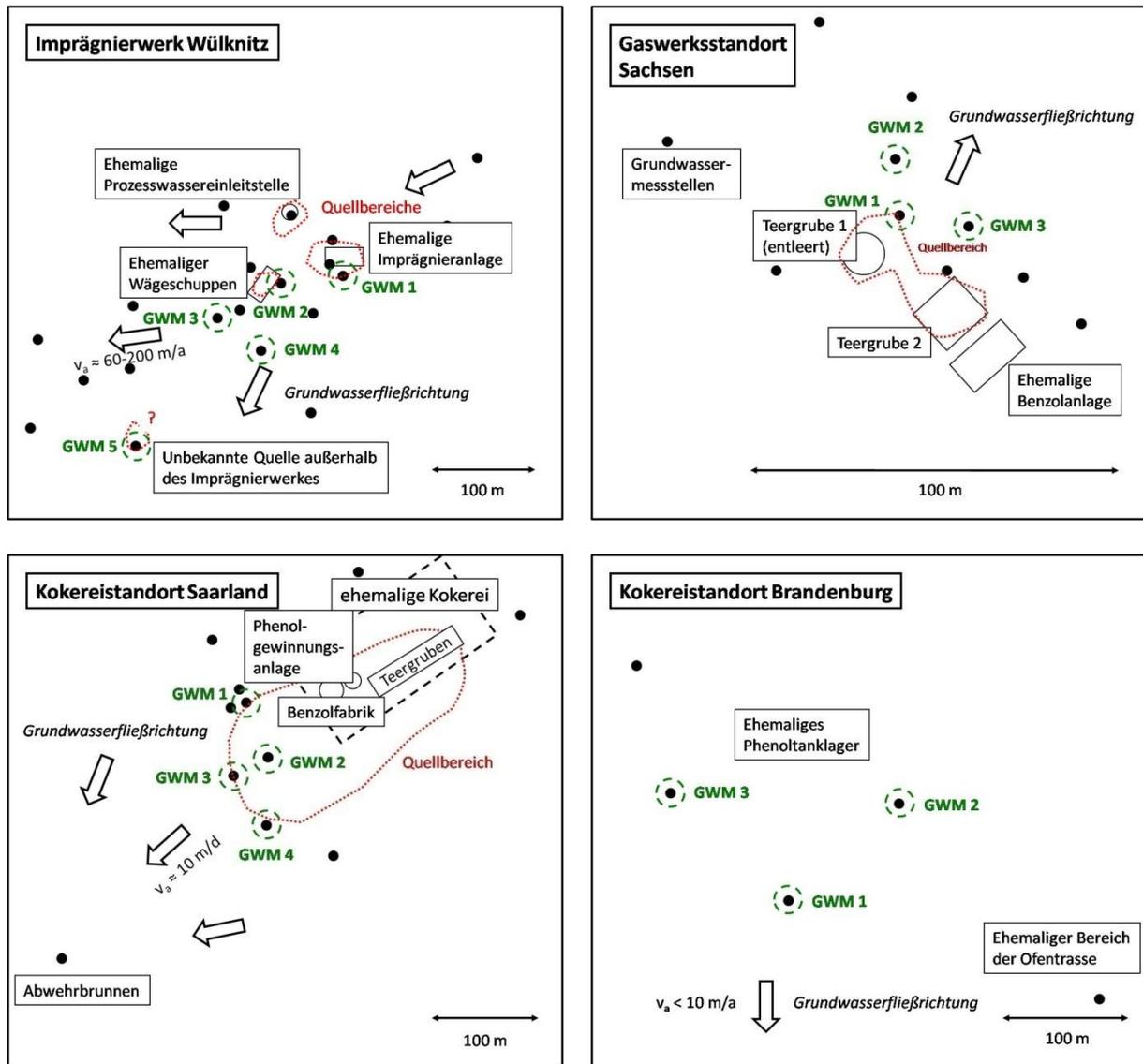


Abbildung 3: Beprobte Messstellen (grün umrandet) für die Herstellung von Labormikrokosmen zur Bestimmung des intrinsischen Abbaupotentials in den Grundwasserproben der vier Referenzstandorte

In Ergänzung zu den anaeroben Labormikrokosmen mit den Proben vom Standort Wülknitz wurde auf dem Gelände des Holzimprägnierwerkes eine On-site-Säulenanlage betrieben. Die On-site-Säulenanlage stellt ein System dar, womit das intrinsische Abbaupotential unter quasi naturidentischen Bedingungen quantifiziert werden kann. Sie ist bereits 2003 entwickelt und im Rahmen von zwei Vorläuferprojekten erfolgreich getestet worden [Werner et al., 2006, Schönekerl et al., 2009]. Über die Einhaltung der Grundwassertemperatur (12°C) und des im Wülknitzer Aquifer herrschenden anaeroben Redoxmilieus hinaus, kann mit dieser On-site-Säulenanlage das natürliche Grundwasser-Feststoff-Verhältnis und im gewissen Maße auch die Grundwasserdynamik (d. h. regelmäßiger Wasseraustausch in den Säulen) nachgestellt werden.

Tabelle 2: Versuchsvarianten zur Charakterisierung des Abbaupotentials der kurzkettigen Alkylphenole und der vergesellschafteten Kontaminanten an den vier Referenzstandorten (vgl. Abbildung 3)

Versuchsvarianten	Imprägnierwerk Wülknitz	Gaswerk Sachsen	Kokerei Saarland	Kokerei Brandenburg	
Mikrokosmen (aerob), $V_{GW} = 305 \text{ ml}$, $m_{\text{Sediment}} = 30 \text{ g}$, aktive Ansätze und vergiftete Kontrollen (Zusatz von 1 g/l NaNO_3 (Endkonzentration))	Zusatz von O_2 durch Luftzugabe	GWM 2, 3, 4 und 5; Zugabe von jew. $3,2 \text{ mg } O_2/\text{l}$ (Endkonz.) mit Nachdosierung nach vollständ. O_2 -Zehrung	GWM 1; Zugabe von $3,2 \text{ mg } O_2/\text{l}$ (Endkonz.) mit zweimaliger Nachdosierung nach vollständ. O_2 -Zehrung	---	---
	Zusatz von O_2 durch Zugabe von H_2O_2	---	---	---	GWM 1, 2 und 3; Zugabe von $21 \text{ mg } H_2O_2/\text{l}$ ($\rightarrow 10 \text{ mg } O_2/\text{l}$) zu GWM 1, 2 und 3; $64 \text{ mg } H_2O_2/\text{l}$ ($\rightarrow 30 \text{ mg } O_2/\text{l}$) zu GWM 1 und 2 und $106 \text{ mg } H_2O_2/\text{l}$ ($\rightarrow 50 \text{ mg } O_2/\text{l}$) zu GWM 1; mehrmalige Nachdosierung nach vollständ. O_2 -Zehrung
Mikrokosmen (anaerob), $V_{GW} = 305 \text{ ml}$, $m_{\text{Sediment}} = 30 \text{ g}$, aktive Ansätze und vergiftete Kontrollen (Zusatz von 1 g/l NaNO_3 (Endkonzentration))	ohne Zudosierung	GWM 1, 2, 3 und 4	GWM 1, Mischung von GWM 1 und GWM 2 ($40 \text{ ml} : 265 \text{ ml}$), Mischung von GWM 1 und GWM 3 ($40 \text{ ml} : 265 \text{ ml}$)	GWM 1, 2, 3 und 4	GWM 1, 2 und 3
	Zugabe von NO_3^- über eine KNO_3 - Stammlösung	GWM 2 und 3; $200 \text{ mg } NO_3^-/\text{l}$ (Endkonz.)	GWM 1 und Mischungen mit GWM 2 und 3 (s. o.); $200 \text{ mg } NO_3^-/\text{l}$ (Endkonz.)	---	GWM 1 ($1000 \text{ mg } NO_3^-/\text{l}$ (Endkonz.)); GWM 2 ($500 \text{ mg } NO_3^-/\text{l}$ (Endkonz.)); GWM 3 ($100 \text{ mg } NO_3^-/\text{l}$ (Endkonz.))
	Zugabe von 10 mg/l N und 1 mg/l P (Endkonz.) über eine NH_4Cl - und KH_2PO_4 - Stammlösung	GWM 2 und 3	GWM 1 und Mischungen mit GWM 2 und 3 (s. o.)	---	---
On-site-Säulen-anlage (anaerob)	ohne Zudosierung	GWM 1, 2 und 3	---	---	---

Die folgende Abbildung 4 veranschaulicht den prinzipiellen Aufbau des Systems. Die in einem klimatisierten Container eingehauste Anlage besteht in der Hauptsache aus vier 47 Liter fassende, auf Grundwassertemperatur gekühlte Edelstahlsäulen ($l = 1,5 \text{ m}$, $d = 0,2 \text{ m}$). Diese Säulen wurden mit vor Ort geförderten Sedimenten gestört befüllt und anschließend mehrere Wochen kontinuierlich mit Grundwasser aus der nächststehenden Messstelle (GWM 1, vgl. Abbildung 3) mit einem Durchfluss von 100 ml/min beschickt, bis die Konzentrationen der organischen und anorganischen Parameter an den Säulenausläufen sich denen des Zulaufs und das Redoxpotential in den Säulen sich eindeutig dem anaeroben Milieu des Grundwasserleiters angleichen. Nach beendeter Beladungsphase wurden die Säulen in zwei Versuchsphasen paarweise mit Grundwasser aus den GWM 1 (Mittelpegel) und 1 (Unterpegel) bzw. mit dem Grundwasser aus den GWM 2 (Mittelpegel) und 3 (Unterpegel) beaufschlagt. Dabei erfolgte bei jeweils einer Säule pro Säulenpaar zur Inhibierung des mikrobiologischen Abbaus via Nachdosiereinheiten der Zusatz von 1 g/l Natriumazid (Endkonzentration). Die jeweils andere Säule erhielt keine Supplemente und verblieb mikrobiologisch aktiv. Danach wurde der Betrieb der Anlage auf eine intermittierende Beaufschlagung mit dem jeweiligen Grundwasser umgestellt, um die Aufenthaltszeiten des Wassers zur Bestimmung der unterschiedlichen Halbwertszeiten der vergesellschafteten organischen Kontaminanten beliebig variieren zu können. Bei einer kontinuierlichen Beschickung der Säulen mit der am Standort vorherrschenden Abstandsgeschwindigkeit von $60\text{-}200 \text{ m/a}$ und den vorbezeichneten Säulendimensionen (inklusive der effektiven Porosität des Sediments von $0,19$ (Versuchsphase I) bzw. $0,37$ (Versuchsphase II)) hätte sonst die Aufenthaltszeit des Wassers in den Säulen nur etwa drei bis neun Tage betragen. Die Zeitspanne wäre aber viel zu kurz gewesen, um die langsamer ablaufenden anaeroben Abbauprozesse tatsächlich beobachten und bewerten zu können.

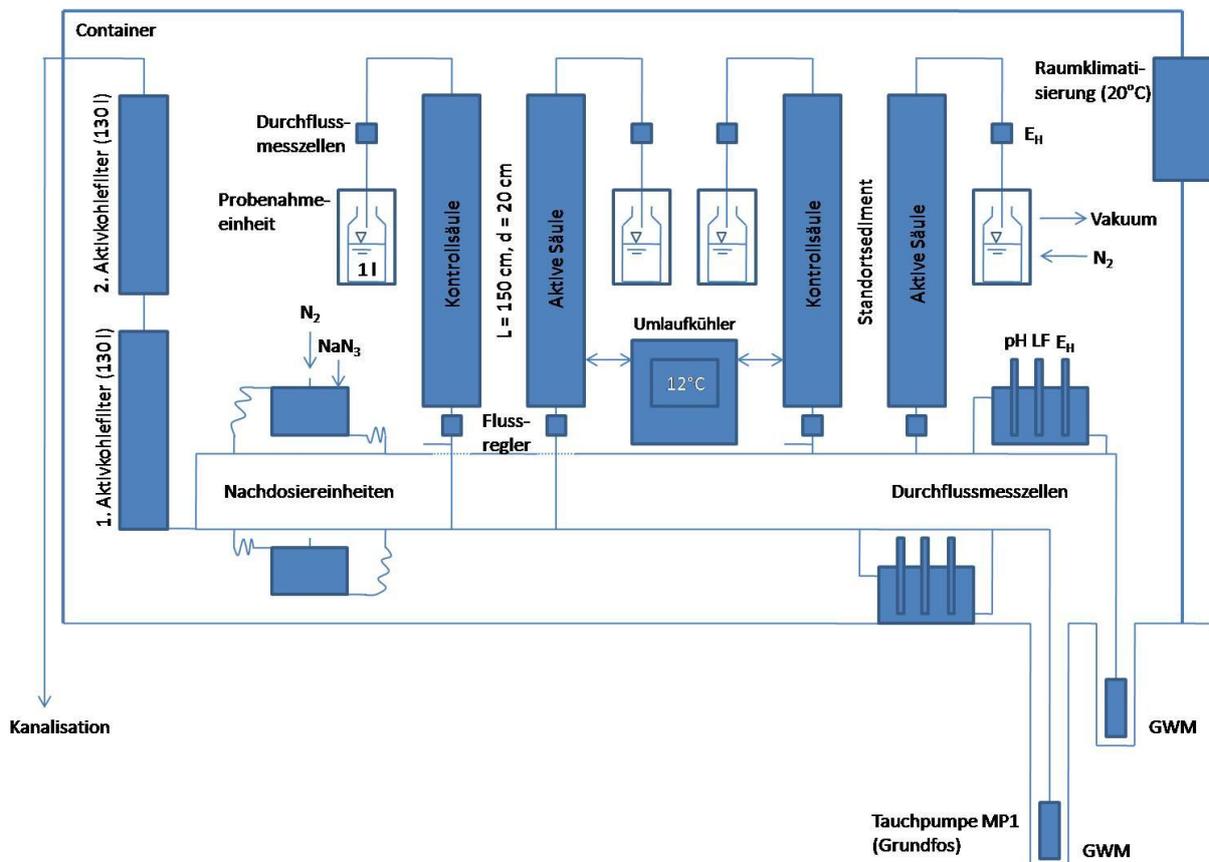


Abbildung 4: Vereinfachte Darstellung des schematischen Aufbaus der auf dem Standort Imprägnierwerk Wülknitz betriebenen On-site-Säulenanlage

Nach der Erstbeschickung waren bei jeder nun folgenden Probenahme die nachstehenden Arbeitsschritte notwendig:

- Zu Beginn jedes Probenahmezyklus' erfolgte zunächst mittels MP-1-Tauchpumpe (Grundfos) das Klarpumpen der Messstellen bis zum Abbruchkriterium. Die Parameter pH, Leitfähigkeit, Redoxpotential wurden hierbei über Einstabmessketten in einer Durchflussmesszelle erfasst (vgl. Kapitel 4.4). Das geförderte Wasser floss in diesem Zeitraum über zwei jeweils 130 l fassende Aktivkohlefilter abgereinigt (analytisch nachgewiesen) in die Kanalisation.
- Im nächsten Schritt wurden die Zulaufwässer beprobt und hierfür in jeweils zwei 100 ml Braunglasflaschen (eine mit die andere ohne Natriumazidvorlage), die in Probenahmeeinheiten in Stickstoffatmosphäre standen, überführt.
- Danach folgte die Befüllung zweier Nachdosiereinheiten mit den Zulaufwässern ($Q = 1 \text{ l/min}$). Diese Wässer wurden hieran anschließend via Einmalspritzen mit doppelt schließenden CPC-Kupplungen mit jeweils 1 g/l Natriumazid (Endkonzentrationen) dotiert.
- In der nächsten Betriebsphase erfolgte die Beaufschlagung der Säulen mit jeweils einem Liter des Zulaufwassers, wobei die aktiven Säulen direkt über die Zulaufleitungen und die Kontrollsäulen über die Nachdosiereinheiten mit angelegtem Stickstoffstrom beschickt wurden ($Q = 100 \text{ ml/min}$).

Von den dabei an den Säulenausläufen austretenden Wässern flossen zu Beginn jeweils ca. 400 ml zum Spülen der Edelstahlleitungen (DN 8) direkt in den Verwurf (Kanister), weitere 100 ml in jeweils vier Braunglasflaschen des selben Volumens mit Natriumazidvorlage (bei den aktiven Säulen) für die Analytik der organischen Kontaminanten und jeweils 500 ml des Eluates wurden in Schliffglasflaschen in anaerober Atmosphäre für die Bestimmung der übrigen (in Kapitel 4.4 bezeichneten) Parameter abgefüllt. Die Proben gelangten innerhalb von 2 h nach der Probenahme gekühlt ins Labor und wurden anschließend aufgearbeitet.

4.3 Untersuchung der Sorptionseigenschaften

Die Retardation von Schadstoffen an Böden, Sedimenten u. a. Adsorbermaterialien gehört neben dem Abbau der Schadstoffe zu den wichtigsten natürlichen Selbstreinigungsprozessen. Um die Bedeutung der Sorptionsprozesse bewerten zu können, wurde im Labormaßstab der Rückhalt der organischen Schadstoffe beispielhaft an Sand – einer in Deutschland weit verbreiteten Bodenart – ermittelt.

Die Umsetzung des hierfür vorgesehenen Experimentes erfolgte als Säulenversuch. Im Gegensatz zu Batchansätzen werden dadurch die Sorptionsprozesse bei einem natürlichen Sediment-Wasser-Verhältnis untersucht. Hierbei wurden sechs Ansätze mit reinem quartärem Sand (Herkunft Kieswerk Pratzschwitz) befüllt. Sechs weitere Ansätze, bei denen der gleiche Sand zum Einsatz kam, erhielten zudem eine Zudosierung von 20 g reinem Torf zum Sand. Dadurch sollte die Abhängigkeit der hydrophoben Sorption vom organischen Kohlenstoffanteil (die für organische Schadstoffe von überragender Bedeutung ist) bei sonst nahezu identischer Matrix bestimmt werden. Der reine Sand hatte dabei einen organischen Kohlenstoffanteil (f_{oc}) von ca. 0,01 %, wohingegen durch die Aufdotierung ein organischer Kohlenstoffanteil von 0,4 % resultierte. Diese Werte markieren ungefähr die Minimal- und Maximalwerte von organischen Kohlenstoffgehalten in quartären Sanden, wobei sich damit der Bezug zu realen Aquiferen ergibt [Schwarzenbach et al., 1981, Rügner et al., 1997, Großmann et al., 2005].

Als flüssige Phase wurde einerseits Grundwasser vom Gaswerk Sachsen (GWM 1) und andererseits Grundwasser von der Kokerei Brandenburg verwendet (GWM 1, 1:10 verdünnt aufgrund der enormen Kontamination). Dabei unterschieden sich die Wässer dahingehend, dass bei den Proben vom Gaswerk Sachsen die Alkylphenole gegenüber den vergesellschafteten Kontaminanten nur in verhältnismäßig geringen Konzentrationen vorkamen, währenddessen sie in den Proben von der Kokerei Brandenburg die Hauptschadstoffe darstellten. Hiermit sollte untersucht werden, ob durch die Vergesellschaftung mit anderen organischen Schadstoffen eine Konkurrenz um die

Sorptionsplätze oder aber Synergie-Effekte auftreten können. Bei diesem Versuch wurde dabei auch geprüft, ob es eine signifikante pH-Abhängigkeit bei der Sorption gibt. Eventuell spielen der Deprotonierungsgrad der kurzkettigen Alkylphenole und die damit mögliche Ionenbindung zu aktiven Oberflächen des Sedimentes oder aber der Ionenaustausch an sich eine Rolle, wenngleich die meisten Feststoffe über eher niedrige Anionenaustauschkapazitäten verfügen und bei pH-neutralen Bedingungen oftmals negativ geladene Oberflächenladungen aufweisen, die einer Ionenbindung zu den ebenfalls negativ geladenen Phenolationen entgegenwirken [Wienberg, 1989]. Zur Untersuchung derartiger Prozesse wurde die verwendeten Wässer mittels 37%iger Salzsäure bzw. 2 M Natronlauge beispielhaft auf jeweils pH 5, pH 7 und pH 9 eingestellt, so dass entsprechend der pK_S -Werte der Alkylphenole jeweils ca. 0,001 %, 0,1 % und 10 % der Alkylphenole in ionischer Form vorlagen. Insgesamt wurden somit durch die Variation der Beschaffenheit der festen und flüssigen Phase zwölf durchaus repräsentative Fälle untersucht:

- Sorption an organikarmen Sand ($f_{OC} = 0,0001$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 5 bei untergeordneter Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikarmen Sand ($f_{OC} = 0,0001$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 7 bei untergeordneter Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikarmen Sand ($f_{OC} = 0,0001$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 9 bei untergeordneter Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikreichem Sand ($f_{OC} = 0,004$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 5 bei untergeordneter Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikreichem Sand ($f_{OC} = 0,004$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 7 bei untergeordneter Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikreichem Sand ($f_{OC} = 0,004$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 9 bei untergeordneter Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikarmen Sand ($f_{OC} = 0,0001$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 5 bei größerer Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikarmen Sand ($f_{OC} = 0,0001$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 7 bei größerer Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikarmen Sand ($f_{OC} = 0,0001$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 9 bei größerer Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikreichem Sand ($f_{OC} = 0,004$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 5 bei größerer Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikreichem Sand ($f_{OC} = 0,004$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 7 bei größerer Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten
- Sorption an organikreichem Sand ($f_{OC} = 0,004$ g C / g Sediment) bei einem pH des Wassers von 9 bei größerer Bedeutung der Alkylphenole relativ zu den vergesellschafteten Kontaminanten.

Die technische Umsetzung dieser Versuchsreihe wird in Abbildung 5 wiedergegeben. Die jeweilige Säule (Edelstahl, $l = 0,5$ m, $d = 7$ cm) wurde vollständig mit Sand oder Sand-Torf-Gemisch befüllt und mit unkontaminierten Leitungswasser aufgesättigt.

Anschließend erfolgte mittels Taumelkolbenpumpe die Beaufschlagung mit dem Zulaufwasser ($T = 16 \pm 2^\circ\text{C}$), das entweder auf pH 5, 7 oder 9 eingestellt und mit 1 g/l Natriumazid (Endkonzentration) zur Inhibierung des mikrobiologischen Abbaus versetzt wurde. Auf der Zulaufseite wurden zur Minimierung der Verflüchtungsverluste bzw. zur Glättung derselben zwei Vorratsflaschen installiert, wobei der Inhalt der geschlossenen kleineren – nur 250 ml fassenden Flasche – über die Taumelkolbenpumpe in eine größere Vorratsflasche ohne Gasraum befördert wurde, worüber dann die eigentliche Speisung der Säulen erfolgte. Die kleineren Vorratsflaschen wurden innerhalb der jeweils zehnstündigen Beprobungsphasen 14 Mal gewechselt, die größeren Flaschen jeweils drei Mal, wobei dort die Bestimmung der Zulaufparameter

- Kurzkettige Alkylphenole, BTEXT, bicyklische Carbozyklen, PAK und NSO-Heterozyklen
- sowie pH, Leitfähigkeit (25°C) und die Temperatur erfolgte.

Auf der Ablaufseite wurden dann bei jedem der zwölf Säulenversuche über eine 10 ml fassenden Glasspritze jeweils 16 Mal Proben zur Bestimmung der o. g. Parameter abgeführt und gemessen. Daneben wurden auch die Durchflussraten Q bzw. die Filtergeschwindigkeiten v_f bei den Versuchen über das Auffangen eines Volumens über eine bestimmte Zeiteinheit berechnet (Gleichung 1). Das übrige Eluat gelangte in hierfür vorgesehene Auffangbehältnisse und wurde anschließend fachgerecht entsorgt.

$$Q = \frac{V}{t} = v_f \cdot A \quad (\text{Gleichung 1})$$

mit

Q... Durchfluss [ml/min]

V... Volumen des Wassers [ml]

t... Zeit [min]

v_f ... Filtergeschwindigkeit [cm/min]

A... Fließquerschnitt [cm²]

Mithilfe des auch als konventionellen Tracer fungierenden Natriumazids wurden darüber hinaus bei jedem Säulenversuch die korngerüstspezifischen Kenngrößen des Sandes bzw. des Sandgemisches – die effektive Porosität (n_e) und die longitudinale Dispersivität (α_L) – ermittelt. Die effektive Porosität lässt sich nach Gleichung 2 unter der Berücksichtigung des Advektionsterms am Zeitpunkt des halben Tracerdurchganges ($t_{0,5}$) aufgrund der Annahme, dass zu dem Zeitpunkt genau ein Porenvolumen ausgetauscht wurde und des Umstandes, dass genau dann die Größenordnung der hydrodynamischen Dispersion keine Rolle spielt, berechnen. Der Zeitpunkt des halben Tracerdurchganges kann dabei durch Messung der Leitfähigkeit am und Zu- und Ablauf der Säule als Ersatzgröße für die Bestimmung der Azidionenkonzentration abgeleitet werden. Die Festsetzung des Zeitpunktes erfolgt an der Stelle, an der die normalisierte Leitfähigkeit, d. h. der Quotient aus dem Messwert am Ablauf und dem Zulauf der Säule, exakt 0,5 beträgt.

$$n_e = \frac{Q \cdot t_{0,5}}{V} = \frac{v_f \cdot t_{0,5}}{l} \quad (\text{Gleichung 2})$$

mit

Q... Durchfluss [ml/min]

V... Volumen des Wassers [ml]

$t_{0,5}$... Zeitpunkt des halben Tracerdurchganges [min] → Leitfähigkeit (Ablauf) / Leitfähigkeit (Zulauf) = 0,5; hierbei gilt: Konzentration im Säulenablauf zum Zeitpunkt $t_{0,5}$ = f(Advektion) = f(Advektion) + f(Hydrodynamische Dispersion)

v_f ... Filtergeschwindigkeit [cm/min]

l... Fließweg = Länge der Säule [cm]

n_e ... effektive Porosität = durchströmter Porenraumanteil, effektive Porosität ≤ Gesamtporosität

Die Kenngröße der longitudinalen Dispersivität konnte nachfolgend indirekt durch eine Anpassung der Werte einer eindimensionalen Transportmodellierung an die experimentell ermittelten Daten bestimmt werden. Zur Berechnung des Stofftransports wurde hierbei die analytische Lösung von Ogata und Banks (1961) auf Basis der Gaußschen Komplementärfunktion (erfc) verwendet (Gleichung 3).

$$\frac{c_i(t)}{c_{Zulauf}} = 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{l - v_a/R_f \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D_H/R_f \cdot t}} \right) + \exp \left(\frac{v_a \cdot l/R_f}{D_H/R_f} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{l + v_a/R_f \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D_H/R_f \cdot t}} \right) \right] \exp \left(-\frac{\lambda}{R_f} \cdot t \right)$$

(Gleichung 3)

mit

- $c_i(t)$... Konzentration des Stoffes am Säulenablauf zum Zeitpunkt i [$\mu\text{g/l}$, mg/l]
- c_{Zulauf} ... Mittlere Konzentration des Stoffes im Säulenzulauf [$\mu\text{g/l}$, mg/l]
- l ... Fließweg = Länge der Säule [cm]
- v_a ... Abstandsgeschwindigkeit = v_f/n_e [cm/min]
- R_f ... Retardationsfaktor [-]
- t ... Zeit [min]
- D_H ... Hydrodynamische Dispersion [cm^2/min]
- λ ... Abbaurrate 1. Ordnung (= $-\ln(0,5)$ / Halbwertszeit des Abbaus eines Stoffes)

Bei einem konventionellen Tracer kann in diesem Zusammenhang der mikrobielle Abbau λ vernachlässigt und die Retardation R_f mit 1,0 angenommen werden. Das bedeutet, dass der Tracer keinen Abbau erfährt und genauso schnell wie die Abstandsgeschwindigkeit v_a migriert. Hierdurch vereinfacht sich der Term der Gleichung 3 ganz erheblich, wobei nur noch die hydrodynamische Dispersion D_H als unbekannte Größe erscheint. Die hydrodynamische Dispersion beinhaltet sowohl die Dispersion D_m als auch die bei höheren Abstandsgeschwindigkeiten praktisch zu vernachlässigende molekulare Diffusion. Die Dispersion symbolisiert dabei die durch das Korngerüst verursachte Verdünnung (durch unterschiedliche Fließwege des Wassers im Porenraum). Diese kann unter Vernachlässigung der transversalen Dispersion als Produkt der Abstandsgeschwindigkeit v_a und der longitudinalen Dispersionslänge α_L berechnet werden (Gleichung 4).

$$D_H = D_m + D_e = v_a \cdot \alpha_L + D_e (\approx 0)$$

(Gleichung 4)

mit

- D_H ... Hydrodynamische Dispersion [cm^2/min]
- D_m ... Dispersion, mechanische Dispersion [cm^2/min]
- D_e ... molekulare Diffusion [cm^2/min]
- v_a ... Abstandsgeschwindigkeit [cm/min]
- α_L ... longitudinale Dispersionslänge [cm]

Unter Berücksichtigung der beim Tracerdurchgang ermittelten Parameter der Advektion und hydrodynamischen Dispersion und der Ausschaltung des mikrobiellen Abbaus durch die toxische Wirkung des Natriumazids können dann die Retardationsfaktoren der einzelnen Schadstoffe relativ zum Tracer (bzw. der Abstandsgeschwindigkeit) wiederum durch Anpassung der modellierten Werte an die experimentellen Daten bestimmt werden. Unter der Voraussetzung der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der Konzentration eines Stoffes im Wasser und der Beladung am Sediment sind prinzipiell auch die Kenngrößen der linearen und nichtlinearen Isothermen ableitbar (Gleichung 5, nach Rahman, 2002). Da bei einem relativ kleindimensionierten Säulenversuch und bei einem relativ hohen Durchfluss allerdings keine Gleichgewichtsbedingungen zu erwarten sind, wurde in dem Ergebnisteil auf die Angabe der Isothermenparameter verzichtet und nur die Retardationsfaktoren dargestellt.

$$R_f = \frac{v_a}{v_{\text{Stoff}}} = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{n} = 1 + \frac{K_F \cdot c_w^{\frac{1}{n_F} - 1} \cdot \rho_b}{n} \quad (\text{Gleichung 5})$$

mit

- R_f... Retardationsfaktor [-]
- v_a... Abstandsgeschwindigkeit [cm/min]
- v_{Stoff}... Ausbreitungsgeschwindigkeit des jeweiligen Stoffes [cm/min]
- ρ_b... Feststoffdichte (= Partikeldichte (ca. 2,65 g/cm³ · effektive Porosität n_e) [g/cm³]
- n... Porosität (≥ effektive Porosität n_e) [-]
- K_d... Verteilungskoeffizient der linearen Isotherme (Henry-Isotherme) [l/g]
- K_F... Verteilungskoeffizient der Freundlich-Isotherme [(μg/g)/(μg/l)ⁿ]
- n_F... Freundlich-Exponent [-]
- c_w... Gleichgewichtskonzentration eines Stoffes in der wässrigen Phase [μg/l]

T = 16 ± 2 °C

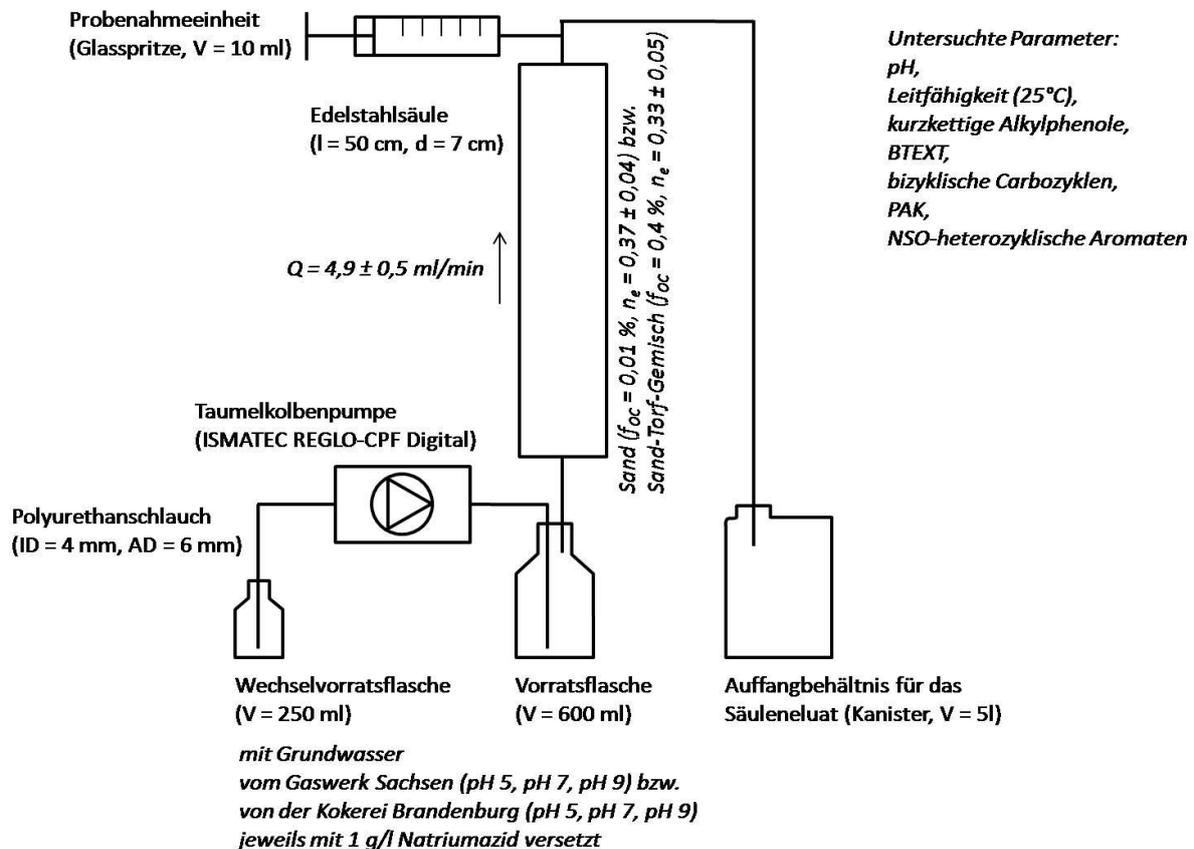


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des Säulenversuchs zur Bestimmung der Retardation von Alkylphenolen und vergesellschafteter Kontaminanten an Sand und Sand-Torf-Gemisch bei jeweils drei unterschiedlichen pH-Wertseinstellungen des Zulaufwassers vom Gaswerk Sachsen und der Kokerei Brandenburg

4.4 Analyseparameter

Im Rahmen der Bestimmung des Umweltverhaltens der kurzkettigen Alkylphenole mit den vorher ausführlich geschilderten Monitoring-, Mikrokosmen- und Säulenversuchen wurden auch vergesellschaftete organische Kontaminanten sowie zahlreiche Randparameter für das Prozessverständnis in den Untersuchungsumfang einbezogen. Die hierfür zum Einsatz gekommenen analytischen Prozeduren werden in den nun nachfolgenden Unterpunkten ausführlich dargestellt.

Bestimmung des Redoxpotentials, des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit

Die Bestimmung der Parameter erfolgte mit Handgeräten der Firma WTW (pH 340 und LF 325). Dazu wurden jeweils Einstabmessketten (pH: Typ HA 405-60 - S7/120, LF: Tetra Con 96- 1,5 Multi Lab P5) der Firma WTW eingesetzt. Zur Kalibrierung wurden entsprechende Standardlösungen genutzt [DIN 38404-5 (1984); DIN EN 38404-6 (1984); DIN EN 27888 (1993)].

Bestimmung des Sauerstoffgehalts in den Labormikrokosmen

Die Sauerstoffkonzentration in der wässrigen Lösung wurde mit dem Gerät Microx TX 3 mit LDO-Sonde (Luminescent Dissolved Oxygen) bestimmt. Diese Messmethode nutzt die Lumineszenzstrahlung eines geeigneten Leuchtstoffes (Luminophore) aus, der durch Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge von 505 nm angeregt wird. Die Intensität und auch das zeitliche Abklingverhalten der Lumineszenzstrahlung sind abhängig von der Sauerstoffkonzentration im umgebenden Medium, da Sauerstoff ein typischer Fluoreszenzlöcher ist. Die Zeit zwischen Anregung und Rückstrahlung der Signale ist ein Maß für die Sauerstoffkonzentration im Wasser [HÄCK (2004)].

Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Für die Analyse des chemischen Sauerstoffbedarfs wurden drei Milliliter einer filtrierten (0,45 µm) Probe in eine Küvette mit vorgelegter schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung mit Silbersulfat als Katalysator (Spectroquant®, Merck) überführt. Im Anschluss daran, erfolgte das zwei Stunden lange Thermostatisieren der Probe bei 148°C (Thermoreaktor CR 3000, WTW). Je nach Menge der oxidierbaren Substanzen in der Probe, wird das Cr(VI) des Dichromations zu Cr(III) reduziert. Die Konzentration der unverbrauchten Dichromationen konnten nach der Reaktionszeit mit dem Photometer NOVA 60 der Firma Merck bestimmt werden, wobei die Angabe bei diesem Gerät gleich als mg O₂/l bzw. CSB erfolgte (1 mol K₂Cr₂O₇ entspricht 1,5 mol O₂). Das Verfahren ist analog EPA 410.4, US Standard Methods 5220 D und ISO 15705.

Ionenanalytik

Zur Bestimmung der Anionen Chlorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat und Thiosulfat wurde der Ionenchromatograph IC Separation Center 733 der Firma Metrohm mit dem Suppressormodul MSM und Leitfähigkeitsdetektor 732 eingesetzt. Die chromatographische Trennung erfolgte mit Hilfe der Säule Metrosep Anion Dual 2. Für die Analysen wurden jeweils 5 ml Probe entnommen, sterilfiltriert (Porenweite 0,2 µm) und gegebenenfalls mit entionisiertem Wasser (MilliQ) verdünnt [DIN EN ISO 10304-2 (1996)].

Die Bestimmung der Sulfidkonzentration erfolgte durch eine photometrische Messung mit dem Photometer NOVA 60 der Firma Merck. In Vorbereitung der Analyse wurden in einem 25 ml Glasröhrchen 5 ml einer 0,01-molaren Zinkacetatlösung vorgelegt und anschließend 20 ml Probenvolumen hinzugefügt. 10 ml dieser Probe wurden mit zwei Tropfen der Reagenz S1 bzw. zehn Tropfen der Reagenzien S2 und S3 aus dem Sulfidtest der Firma Merck versetzt. Im sauren pH-Bereich geschieht dann mit Dimethylphenylendiamin und Eisen(III)-Ionen die Umsetzung zu Methylblau, welches photometrisch bestimmt wird. Die Probenmenge wird anschließend in eine 50-mm-Küvette überführt und sofort gemessen [DIN 38405-26 (1993)].

Die Bestimmung der Eisen(II)konzentration erfolgte wiederum durch eine photometrische Messung mit dem Photometer NOVA 60 der Firma Merck. Es wurden zunächst in einem 25-ml-Glasröhrchen 10 ml einer 375 mM Salzsäurelösung zur Stabilisierung der Probe vorgelegt. Hinzu kamen 10 ml Probenvolumen, wobei die Probe vorher über einem 0,45-µm-Filter filtriert wurde. Hiernach wurden 5 ml des Gemischs mit drei Tropfen der Reagenz Fe1 aus dem Eisentest der Firma Merck versetzt. Die Eisenionen bilden dabei in thioglycolatgepuffertem Medium mit einem Triazin-Derivat einen rotvioletten Komplex, dessen Konzentration nach drei Minuten Reaktionszeit in einer 10-mm-Küvette photometrisch bestimmt werden konnte.

Die Analyse des ortho-Phosphats geschah ebenso mit Hilfe eines photometrischen Tests der Firma Merck (Spectroquant®). Hierfür wurden 5 ml 0,45-µm-filtrierte Probe in ein Reagenzglas überführt

und mit fünf Tropfen der Reagenz PO4-1 und mit einem gestrichen vollen Mikrolöffel Reagenz PO4-2 versehen. In schwefelsauerer Lösung reagieren hierbei Molybdationen mit ortho-Phosphat zu Molybdato-phosphorsäure, die ihrerseits mit Ascorbinsäure reduziert zu Phosphormolybdänblau umgesetzt wird, welches dann photometrisch bestimmbar ist.

Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Die DOC-Messungen erfolgten mit dem Analysegerät TOC-5000A der Firma Shimadzu. Die Proben wurden zunächst filtriert (0,45 µm) und mit 37 %iger Salzsäure auf $\text{pH} \leq 2$ angesäuert. Unmittelbar vor der Messung wird anorganisches CO_2 durch 7-minütiges Begasen mit Stickstoff ausgestrippt. Das Prinzip der nachfolgenden Messung beruht auf einer photochemischen Oxidation der organischen Substanzen zu CO_2 durch UV-Licht. Mit Hilfe eines Infrarot-Gasanalytators wird das gebildete CO_2 erfasst. Die Analyse erfolgte nach DIN EN 1484 (1997). Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 mg/l.

Bestimmung des organischen Kohlenstoffanteils in der Feststoffmatrix (TOC bzw. f_{oc})

Vor der Analyse des TOC wurde die Korngröße der Sediment-Probe mittels Schwingmühle auf einen Durchmesser von maximal 0,2 mm reduziert. Anschließend erfolgte die Einwaage von ca. 2 g des Sedimentes auf ein Keramikschieffchen. Hierauf wurden 500 µl 37%ige Salzsäure pipettiert, um den gesamten nichtorganischen Kohlenstoff zu eliminieren. Nach vollständiger Trocknung (2 h bei 105°C) wurde die Probe in eine Verbrennungsröhre (EA 2000, Analytik Jena) überführt und im sauerstoffhaltigen Gasstrom bei einer Temperatur von 1300°C verbrannt. Mithilfe des als Träger- und Verbrennungsgases eingesetzten Sauerstoffs erfolgt die Überführung des beim Verbrennungsschritt freiwerdenden Kohlenstoffdioxids in eine Infrarot-Messzelle zur Bestimmung des CO_2 -Gehaltes. Die absolute Nachweisgrenze beträgt 15 µg C bzw. bezüglich der Einwaage 7,5 µg/g. Das Verfahren wurde nach DIN EN 13137 (2001) durchgeführt.

Analyse der kurzkettigen Alkylphenole und der NSO-Heterozyklen

Die kurzkettigen Alkylphenole und die NSO-Heterozyklen wurden in einem Arbeitsgang über eine Flüssig-flüssig-Extraktion aus der wässrigen Phase aufbereitet. Im Vorfeld erfolgte für die Alkylphenole ein Derivatisierungsschritt in Form einer Veresterung, ehe anschließend die Proben extrahiert und mittels GC-MS analysiert wurden.

Die Aufarbeitungsprozedur gestaltete sich im Einzelnen wie folgt:

Von der wässrigen Probe wurden bis zu 200 ml in 250-ml-Braunglasflaschen eingewogen und mit 200 µl 2-Fluorphenol und 5-Bromo-1-indanon (jeweils 50 ng/ml Endkonzentration) als interne Standards für die Alkylphenol- bzw. NSO-Heterozyklen-Analytik versetzt. Nacheinander wurden 3 ml 0,1 M NaOH zur pH-Wertseinstellung auf pH 7 bis 10, 5 ml K_2CO_3 -Lösung (130,2 g/l) zur pH-Wertsstabilisierung und 1 ml Essigsäureanhydrid (98,5%) zur Derivatisierung der Alkylphenole (Veresterung) zugesetzt. Danach wurde die Flasche mit Schliffstopfen verschlossen, das Gemisch für 5 min bei 600 min^{-1} (mittels Magnetrührer und Rührplatte) gerührt und anschließend 10 min stehen gelassen. Anschließend wurden zur Extraktion 20 ml n-Hexan zugesetzt und für 30 min bei 600 min^{-1} vermischt. Nach weiteren 10 min wurde die n-Hexan-Phase mit einer Pasteurpipette abgenommen und in 25-ml-Braunglas-Schraubflaschen überführt, in die zur Trocknung 2 g wasserfreies Natriumsulfat vorgelegt wurden. Aus dieser Lösung erfolgte die Befüllung der GC-Vials (1,5 ml, Braunglas, verschraubt). Die Messung im GC-MS geschah innerhalb von 24 h nach der Extraktion über eine Injektion von 2 µl Probe mittels Probengeber in das System.

Für die Analyse der Proben wurde das GC-System 6890 von Hewlett Packard mit dem Autosampler 7683 von Agilent Technologies und dem MS-Detektor 5973 (HP) verwendet. Als Trennsäule diente eine Optima® – 5 – MS – 0.25 µm von Macherey-Nagel (30 m x 250 µm x 0,25 µm Film).

Die Analysebedingungen für die Analyse der Alkylphenole waren wie folgt konfiguriert: Splitlosinjektion, Trägergas Helium, Splitlosfluss 0,7 ml/min, Ofenprogramm: 50°C für 1 min, dann 10

K/min auf 130°C, 5 min isotherm bei 130°C, gefolgt von 10 K/min auf 220 °C und einem Ausheizschritt mit 15 K/min auf 280°C und anschließend isothermen Schritt bei 280°C für 4 min.

Bei den Heterozyklen wurde ein geringfügig anderes Programm gefahren: Splitlosfluss 0,8 ml/min, Ofenprogramm: 55°C für 2 min, dann 10 K/min auf 125°C, anschließend 3 K/min auf 150°C, gefolgt von 5 K/min auf 205°C und 30 K/min auf 300°C mit nachfolgend isothermen Abschnitt von 4 min.

Für die Messung im SIM-Mode wurden für die Alkylphenole folgende Massen berücksichtigt: 94, 112, 107, 108, 121, 122, 136, 150, 154, 164, 169, 170, 178 (kursiv die Massen des internen Standards 2-Fluorphenol), für die Heterozyklendetektion und die des Indans und 1-Indanon: 78, 89, 102, 103, 104, 115, 117, 118, 128, 129, 131, 132, 134, 139, 142, 143, 145, 146, 147, 148, 151, 152, 156, 157, 166, 167, 168, 178, 179, 181, 182, 184, 185, 196, 210 und 212 (kursiv die Massen des internen Standards 5-Bromo-1-indanon).

Mit diesem Analyseprogramm ließen sich im SIM-Mode die in der Abbildung 6 und der Abbildung 7 dargestellten 18 Alkylphenole, Phenol, 2-Hydroxybiphenyl, Indan, 1-Indanon und 15 Heterozyklen identifizieren und quantifizieren. Die Nachweisgrenzen aller Analyten betragen bei 200 ml Probenvolumen zwischen 1 und 3 µg/l.

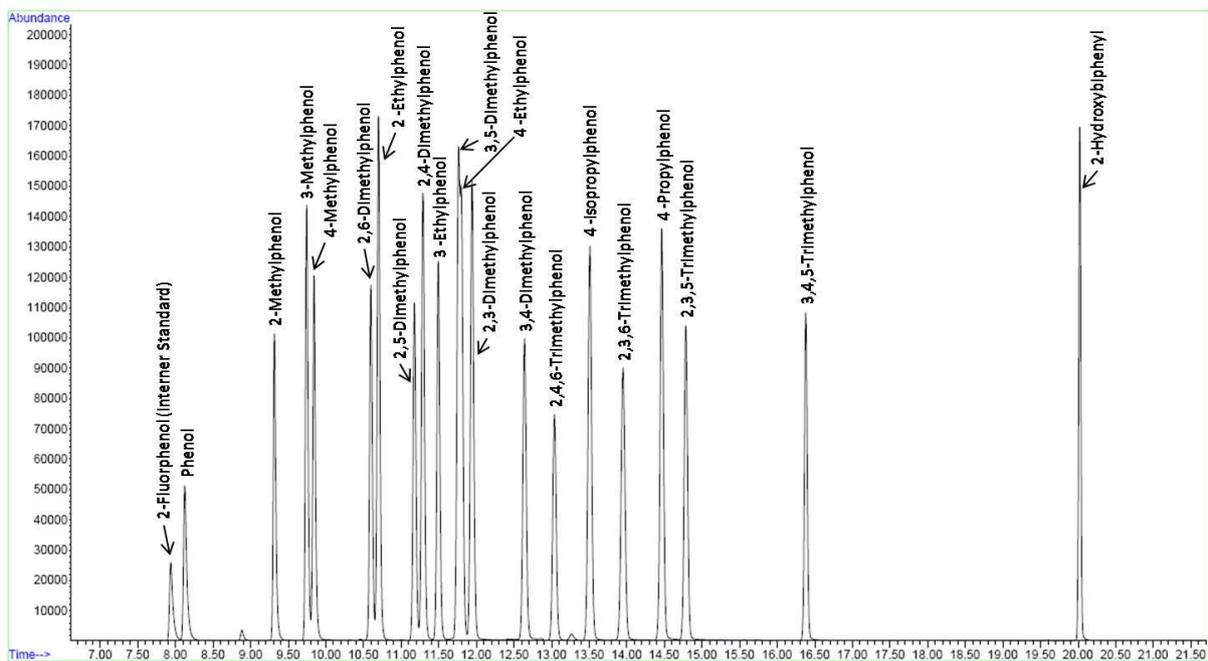


Abbildung 6: GC-MS-Chromatogramm eines Alkylphenolstandards im SIM-Mode (c = 30 µg/l je Analyt)

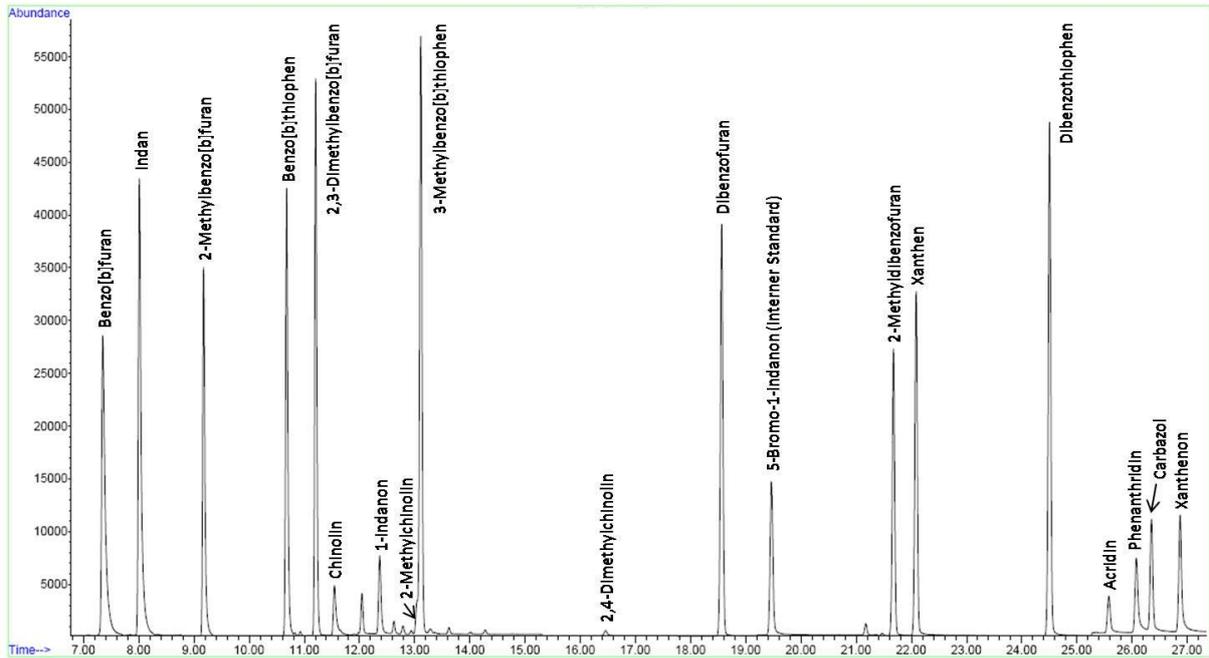


Abbildung 7: GC-MS-Chromatogramm eines NSO-Heterozyklenstandards (inklusive der Carbozyklen Indan und 1-Indanon) im SIM-Modus ($c = 30 \mu\text{g/l}$ je Analyt)

Analyse der BTEXT-Aromaten und der bicyklischen Carbozyklen

Für die Bestimmung der BTEXT-Aromaten (und die der nicht zu den PAK zählenden bicyklischen Homozyklen Indan, Inden und Naphthalin (= EPA-PAK) und 1-Methylnaphthalin) in der wässrigen Phase wurden jeweils $2 \times 10 \text{ ml}$ Probe entnommen und unmittelbar in 22-ml-Headspacegläser mit vorgelegtem Natriumazid ($V = 50 \mu\text{l}$, $c = 300 \text{ g/l}$) überführt und mit Bördekkappen gasdicht verschlossen. Innerhalb von 24 Stunden erfolgte die Analyse mittels eines Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard (6890 Series) mit Split/Splitlos-Injektor mit angeschlossenem Headspace-Probengeber PERKIN-ELMER HS 40XL und Flammenionisationsdetektor (GC-FID) nach DIN 38407-9 (1991). Zunächst wurden die Proben in einem Ofen bei 70°C für drei Stunden thermostatisiert und anschließend automatisch eine Probe aus dem Gasraum in das GC-System injiziert (Injektionszeit 0,1 min, Splitverhältnis 2,5, Splitfluss 10 ml/min, konstanter Fluss). Die Trennung erfolgte auf einer 30-m-Kapillarsäule des Typs DB-624, Firma Agilent (Innendurchmesser: 0,53 mm, Filmdicke 3 μm). Als Trägergas wurde Helium ($Q = 4 \text{ ml/min}$), als Make-up-Gas Stickstoff ($Q = 25 \text{ ml/min}$) und als Detektorgase Sauerstoff ($Q = 65 \text{ ml/min}$) und Wasserstoff ($Q = 35 \text{ ml/min}$) eingesetzt. Das Temperaturprogramm folgte nachstehenden Angaben: Injektortemperatur 250°C , Ofentemperaturprogramm: 90°C (10,5 min) und danach 5 K/min auf 215°C , Postrun 250°C (4,5 min), Detektortemperatur 300°C . Die Quantifizierung erfolgte mit dem FID (vgl. Abbildung 8) mittels externer Kalibrierung (Nachweisgrenzen bei jeweils $5 \mu\text{g/l}$).

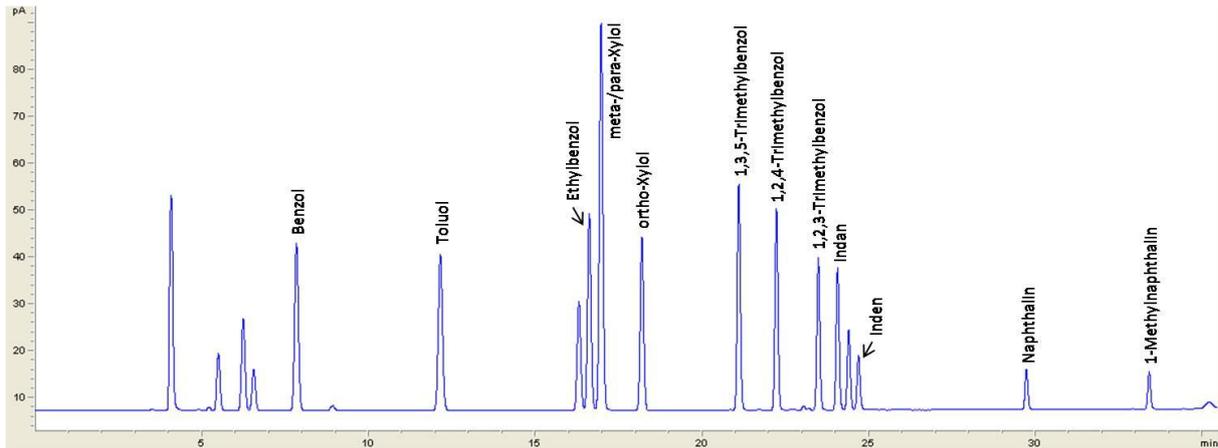


Abbildung 8: GC-FID-Chromatogramm eines BTEXT- und Bicyklen-Standards ($c = 500 \mu\text{g/l}$ je Analyt)

Analyse der 16 EPA-PAK und der Methylnaphthaline

Die wässrigen Proben wurden in 1,5 ml fassende Standardvials überführt und mit 10 μl Natriumazid ($c = 300 \text{ g/l}$) vergiftet. Anschließend erfolgte die Analytik mit einer HPLC-Anlage vom Typ Waters 2695 mit nachgeschaltetem Photodiodenarray- (Waters 996, $\lambda = 220 \text{ nm}$) und Fluoreszenzdetektor (Waters 474, verschiedene Anregungs- und Emissionswellenlängen) in Anlehnung an DIN 38407-8 (1991). Die mobile Phase bildeten Acetonitril (gradient grade, Merck) und entionisiertes Wasser (MilliQ, Millipore), Die beiden Eluenten wurden im Laufe einer Analyse wie folgt gemischt:

0-7 min: $Q = 0,2 \text{ ml/min}$, $V(\text{Acetonitril}) : V(\text{Wasser}) = 50 : 50$;

23-40 min: $Q = 0,2 \text{ ml/min}$, $V(\text{Acetonitril}) : V(\text{Wasser}) = 100 : 0$ und

42-60 min: $Q = 0,2 \text{ ml/min}$, $V(\text{Acetonitril}) : V(\text{Wasser}) = 50 : 50$.

Die Trennung erfolgte über eine auf 40°C temperierte (Jetstream plus), 25 cm lange Säule mit Octadecylphase (MZ-PAH C18, Partikelgröße 5 μm , Säuleninnendurchmesser 2,1 mm).

Neben den EPA-PAK und der Methylnaphthaline (Abbildung 9) werden auch die Azaaromaten (stickstoffheterozyklische Aromaten) Chinolin, 2-Hydroxychinolin sowie die anderen Heterozyklen Benzo[b]thiophen und 2-Methylbenzo[b]furan detektiert. Die Nachweisgrenzen für die EPA-PAK lagen bei der Fluoreszenzdetektion (mit Ausnahme des Acenaphthylens) bei 2 bis 6 $\mu\text{g/l}$, bei der Detektion mittels PDA bei 20 bis 50 $\mu\text{g/l}$.

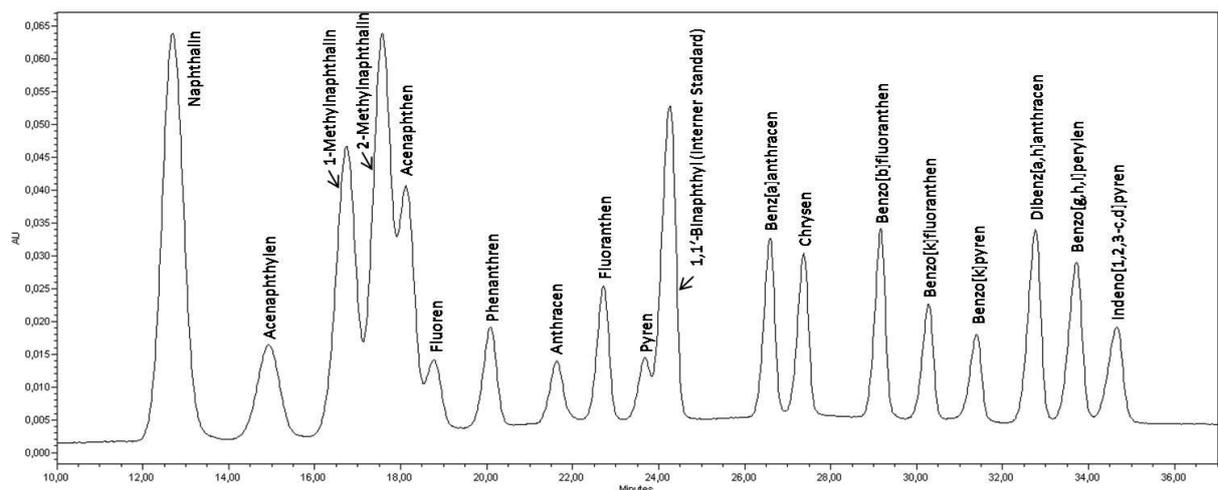


Abbildung 9: HPLC-PDA-Chromatogramm eines EPA-PAK-Standards inklusive des 1- und 2-Methylnaphthalins bei 220 nm ($c = 500 \mu\text{g/l}$ je Analyt)

Qualitätssicherung

Die Qualität der Analytik der o. g. Parameter wurde im Rahmen interner Qualitätssicherung mittels regelmäßiger Kalibriergenauigkeitskontrollen (Messung von Standards) und Bestimmung der Wiederfindungsraten der einzelnen Analyte inklusive der internen Standards (Probenaufarbeitung) überprüft.

5 Fallbeispiele zum Vorkommen von kurzkettigen Alkylphenolen

Mit den Referenzstandorten: dem Holzimprägnierwerk Wülknitz, dem Gaswerk Sachsen und den Kokereien Saarland und Brandenburg wurden prinzipiell vier Standorte mit carbochemischen Hintergrund ausgewählt. Die unterschiedlichen Nutzungshistorien, die unterschiedlichen ursprünglichen Kontaminationsquellen sowie die unterschiedlichen Aquifer-Charakteristika bedingen – wie im Folgenden ausführlicher dargelegt wird – einerseits die verschiedene Relevanz der kurzkettigen Alkylphenole für die Beurteilung des jeweiligen Grundwasserschadenfalls, andererseits finden sich auch trotz der differierenden Umstände stets bestimmte Parallelen im Umweltverhalten dieser Stoffgruppe wieder. In den nachstehenden Abbildungen 10 bis 13 (Teile 3 bis 6) werden hierzu die Konzentrationen der kurzkettigen Alkylphenole in den Grundwasserproben der vier Referenzstandorte im Vergleich zu den vergesellschafteten BTEXT-Aromaten, den bi- und polyzyklischen Aromaten und den NSO-Heterozyklen summarisch dargestellt. Dadurch können die Fahnenlängen der einzelnen Stoffgruppen miteinander verglichen werden. Zudem erfolgt die Visualisierung des Kontaminationsspektrums in den Quell-, Fahnenrand- und Abstrombereichen in Form von Tortendiagrammen, womit gewisse Rückschlüsse auf natürliche Selbstreinigungsprozesse zu ziehen sind. Daneben bieten auch die Daten zur Verteilung der Elektronenakzeptoren im Feld wichtige Hinweise auf mikrobiologisch induzierte Abbauaktivitäten.

5.1 Holzimprägnierwerk Wülknitz

Das Grundwasser im Bereich des Holzimprägnierwerkes Wülknitz wurde durch Leckagen an Teeröltankanlagen, Abtropfverlusten und Prozesswassereinleitung über seine gesamte Mächtigkeit von 30 m kontaminiert (vgl. Abbildung 10). Infolge dessen hat sich eine, dem Grundwasserstrom folgende, von Nordost nach Süd-Südwest gerichtete, etwa 400 m lange Schadstofffahne ausgebildet. In den Bereichen der Sekundärquellen kommen eine Vielzahl an Aromaten vor, wobei Naphthalin und einige bitykliche Stickstoffheterozyklen (Chinolin u. a.) dort in Konzentrationen von zum Teil mehr als 6 mg/l pro Einzelsubstanz zu detektieren sind. Die Dimethyl- und Trimethylphenole treten in den Schadensherden ebenso in vergleichsweise hohen Konzentrationen auf. Dabei sind insbesondere das 2,4-Dimethylphenol, das 3,5-Dimethylphenol, das 2,3,5-Trimethylphenol und das 2,4,6-Trimethylphenol mit Konzentrationen von jeweils mehr als 1 mg/l in allen Sekundärquellbereichen dominant. Die mit Abstand höchste Konzentration mit 6 mg/l erreichte jedoch das 3,5-Dimethylphenol an der äußersten Südflanke des Abstroms vom Holzimprägnierwerk, was höchstwahrscheinlich auf eine anderweitige Havarie an den benachbarten Gleisanlagen zurückzuführen ist. Eine andere Ursache, z. B. dass das 3,5-Dimethylphenol sich als vermeintliches Abbauprodukt der anderen vergesellschafteten Aromaten in derartigen Konzentrationen akkumuliert, scheidet nach stöchiometrischer Abschätzung und nach den Ergebnissen der Abbauuntersuchungen an einer Vielzahl von Grundwasserproben aus [Schönekerl et al., 2009]. Insgesamt gesehen, dominieren auch die anderen Di- und Trimethylphenole (mit Ausnahme des unbedeutenden 3,4,5-Isomers) als organische Schadstoffe den Grundwasserleiter in einer dem Naphthalin vergleichbaren Weise. In ca. 300 m horizontaler Distanz zu den Sekundärquellen sind die meisten dieser Aromaten nicht mehr nachzuweisen, was jedoch nicht auf das 2,6-Dimethylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol zutrifft. Deren Fahnenlängen erstrecken sich – ähnlich wie Naphthalin, Ethylbenzol und 1,2,3-Trimethylbenzol – jeweils auf etwa 350 m (Grenzkriterium 1 µg/l). Hiermit markieren sie jedoch nicht den Fahnenrand. Dieser wird vielmehr in

400 m horizontaler Distanz zu den Sekundärquellen von den Homozyklen Indan und Acenaphthen und den Heterozyklen Benzo[b]thiophen, 2-Methylbenzo[b]furan und Dibenzofuran gekennzeichnet.

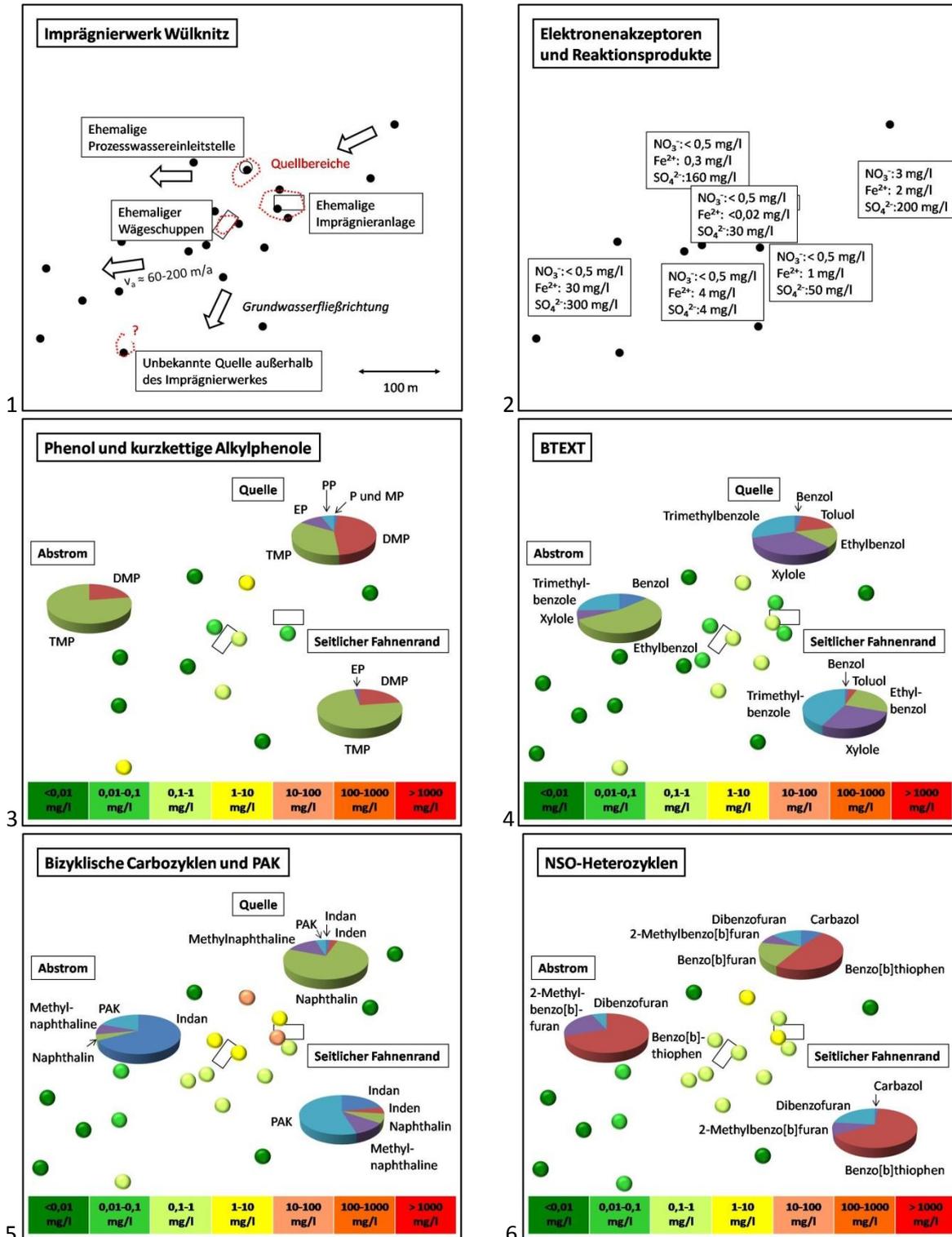


Abbildung 10: Übersichtsanalyse vom Standort Imprägnierwerk Wülknitz (1) sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte (2) und der organischen Kontaminanten im zentralen Bereich des Aquifers (3-6)

Die Methylphenole sind zusammen mit dem Phenol im Vergleich zu den Di- und Trimethylphenolen ähnlich wie die BTEXT-Aromaten von untergeordneter Bedeutung. In den Quellbereichen kommen

sie nur in Maximalkonzentrationen von jeweils 100 µg/l vor (in der südlichen Quelle < 5 µg/l) und erreichen nur eine maximale horizontale Fahnenausdehnung von ca. 250 m.

Die Ethyl- und Propylphenole nehmen an diesem Standort mit Maximalkonzentrationen von 100 bis 400 µg/l pro Isomer eine Mittelstellung ein, wobei dies auch hinsichtlich des Ausbreitungsverhaltens zu konstatieren ist.

An diesem Standort führen nachgewiesenermaßen die mikrobiellen Abbauprozesse zu einer Verminderung der Schadstoffausbreitung, was sich anhand der Monitoringdaten zum einen durch die Verschiebung des Schadstoffspektrums und die deutlich erhöhten Hydrogencarbonatgehalte und zum anderen durch die signifikante Zehrung des Nitrats im oberen und der respektablen Zehrung des Sulfats und der nicht unerheblichen Bildung des Eisen(II) im zentralen und liegenden Bereich des Aquifers entlang des Abstroms abzeichnet. In Laborexperimenten und auch im On-site-Säulenversuch konnten diese Prozesse auch eindeutig als wirksame Schadstoffsenken identifiziert und quantifiziert werden [Werner et al., 2007, Schönekerl et al., 2009]. Nach den Monitoringkampagnen von 2006 bis 2009 zu urteilen, scheint aber auch die Quellenerschöpfung zumindest hinsichtlich der kurzkettigen Alkylphenole infolge der verhältnismäßig guten Wasserlöslichkeiten und des moderaten Quellenanteils zu einer Verminderung der Schadstoffausbreitung zu führen.

5.2 Gaswerk Sachsen

Die Kontamination des Grundwassers am Standort Gaswerk Sachsen wurde weitestgehend durch Leckagen an zwei Teergruben verursacht (vgl. Abbildung 11). Dabei stellen die bicyklischen Carbozyklen (Inden, Indan, Naphthalin und seine methylierten Derivate) die organischen Hauptkomponenten im Grundwasser im unmittelbaren Quellbereich dar (ca. 5,8 mg/l), wobei aber auch die BTEXT-Aromaten dort eine vergleichsweise große Rolle spielen (2,2 mg/l). Von den NSO-heterozyklischen Verbindungen sind vor allem Benzo[b]thiophen und dessen Sauerstoffanalogon sowie Dibenzofuran von gewisser Relevanz (100 – 200 µg/l). Dagegen haben die kurzkettigen Alkylphenole eine geringere Bedeutung. Von den Alkylphenolen konnte – wie beim Imprägnierwerk Wülknitz auch – das 3,5-Dimethylphenol noch als höchstkonzentrierteste Substanz im Sekundärquellbereich – allerdings mit 92 µg/l auf einem deutlich niedrigeren Level – identifiziert werden. Die 2,4- und 2,5-Dimethylphenole und auch das 2-Methylphenol kommen aber auch in ähnlichen Größenordnungen im Sekundärquellbereich vor (60-90 µg/l). Die Konzentrationen der anderen kurzkettigen Alkylphenole liegen noch einmal deutlich darunter, wobei 4-Propylphenol und das 3,4,5-Trimethylphenol überhaupt nicht nachgewiesen werden konnten. Die Ausbreitung der kurzkettigen Alkylphenole ist im Vergleich zu der auf dem Standort Wülknitz beobachteten Ausdehnung mit ca. 50 m auch wesentlich kürzer. Hierfür sind einerseits die verhältnismäßig niedrigen Quellkonzentrationen in Betracht zu ziehen, andererseits können die organischen Schadstoffe mutmaßlich aufgrund der an diesem Standort im Grundwasserleiter herrschenden aeroben und denitrifizierenden Bedingungen schneller abgebaut werden. Die höchste Mobilität der nachgewiesenen Alkylphenole weisen noch das 3,5-Dimethylphenol, das 2,3,6-Trimethylphenol und das 2,4,6-Trimethylphenol auf. Die Fahnen spitze liegt aber zehn bis 20 m weiter und wird durch die homozyklischen Aromaten Benzol und Fluoren sowie – wie beim Holzimprägnierwerk Wülknitz auch – durch die Heterozyklen Benzo[b]thiophen, 2-Methylbenzo[b]furan und Dibenzofuran markiert.

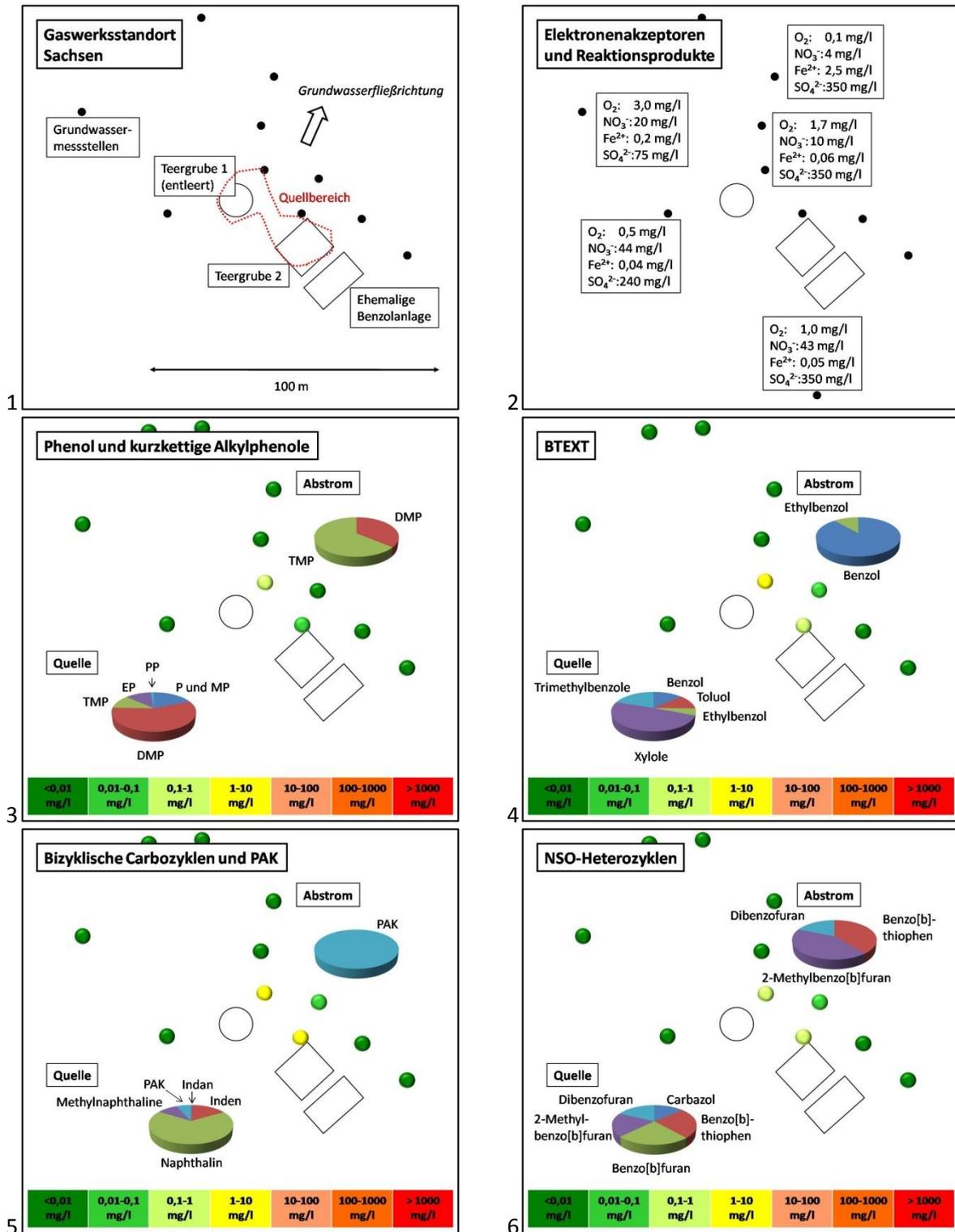


Abbildung 11: Übersichtspläne vom Standort Gaswerk Sachsen (1) sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte (2) und der organischen Kontaminanten im Messfeld (3-6)

5.3 Kokerei Saarland

Im Untergrund des über mehrere Jahrhunderte intensiv industriell genutzten Standortes der Kokerei Saarland sind aufgrund der an zahlreichen Außenanlagen früher aufgetretenen Leckagen und Produktionsrest-Entsorgungen hohe Kontaminationen in den quellnahen Bereichen nachzuweisen (vgl. Abbildung 12). Die Hauptschadstoffe sind dabei Benzol (bis 50 mg/l) und Naphthalin (Phasenkonzentration). Die Konzentrationen der kurzkettigen Alkylphenole treten aber auch mit 30 mg/l in der Summe in äußerst hohen Konzentrationen auf. Das Spektrum der kurzkettigen Alkylphenole hat aber trotz der Konzentrationsunterschiede eine gewisse Ähnlichkeit mit den Befunden der beiden anderen Standorte, wonach 3,5-Dimethylphenol (6 mg/l) das dominierende Alkylphenol im Quellbereich darstellt, gefolgt von 2,4-Dimethylphenol (4,4 mg/l), 2-Methylphenol (4 mg/l) und 2,5-Dimethylphenol (2,4 mg/l). Das 3,4,5-Trimethylphenol konnte wiederum nur in geringsten Spuren detektiert werden. Die übrigen Alkylphenole waren im Quellbereich i. d. R. zwischen 0,3 und 2 mg/l mit Ausnahme der relativ unbedeutsamen Propylphenole nachzuweisen und sind somit in etwa auf dem Niveau der benzoannelierten Schwefel- und Sauerstoffheterozyklen anzusiedeln.

Abstromig ändert sich das Spektrum aller Kontaminanten nur unwesentlich. Der Grund hierfür ist vermutlich in dem Abwehrbrunnenbetrieb, ca. 300 m südwestlich des Quellbereichs, zu suchen. Hierbei wird durch das starke Fördern das komplette Strömungsgeschehen so beeinflusst, dass in den Leitschichten des Porenluft-Grundwasserleiters die Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers weniger Meter pro Tag beträgt. Die daraus resultierende Aufenthaltszeit des Wassers in diesem Reaktionsraum ist entsprechend gering, so dass wahrscheinlich nur Phenol und die Methylphenole sowie Inden, Naphthalin und Benzo[b]thiophen entlang der zentralen Abstromachse unter den gegebenen sulfat- und eisen(III)reduzierenden Bedingungen mikrobiologisch angegriffen werden. In den Proben des Abwehrbrunnenbereichs dominieren somit wie im Quellbereich Benzol (0,6 mg/l) und bzgl. der Alkylphenole das 3,5-Dimethylphenol (ca. 0,05 mg/l), gefolgt von seinen anderen Isomeren und dem Phenol (jeweils max. 0,03 mg/l).

In den Fahnenrandbereichen kommen die kurzkettigen Alkylphenole im Gegensatz zu den vergesellschafteten Kontaminanten nur in Spuren vor, was prinzipiell eine gute Abbaubarkeit unter den dort vorzufindenden Übergangsbedingungen von Nitrat-, Eisen(III)- und Sulfatreduktion indiziert. Am häufigsten sind an den Fahnenrandbereichen noch die 3,5- und 2,6-Isomere des Dimethylphenols und die Isomere des Trimethylphenols (mit Ausnahme des 3,4,5-Isomers) nachzuweisen. Die Konzentrationen von Phenol und die der Methyl-, Ethyl- und auch die Propylphenole liegen zumeist unterhalb der Detektionsgrenzen (< 1..3 µg/l). Hinsichtlich des Indens, des Naphthalins und für Benzo[b]thiophen und sein Sauerstoffanalogon deuten sich ähnliche Befunde an. Diese Substanzen werden offenbar wesentlich besser verwertet als beispielsweise Benzol, die Trimethylbenzole, die PAK und Dibenzofuran.

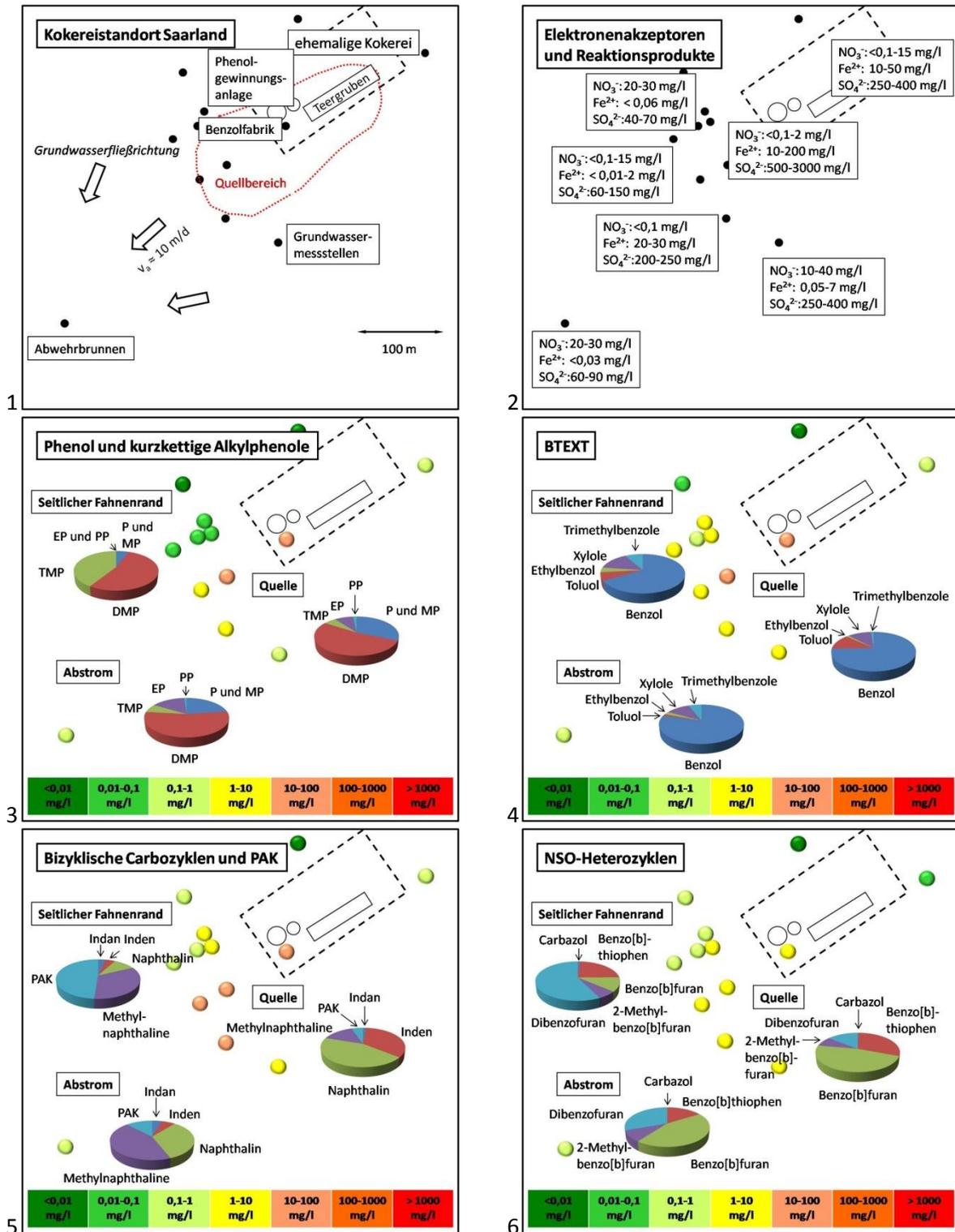


Abbildung 12: Übersichtspläne vom Standort Kokerei Saarland (1) sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte (2) und der organischen Kontaminanten im Messfeld (3-6)

5.4 Kokerei Brandenburg

Die extremsten Alkylphenol-Konzentrationen aller untersuchten Standorte konnten im oberen Grundwasserstockwerk unterhalb des Phenoltanklagers und der Ofentrasse im Bereich der Kokerei Brandenburg nachgewiesen werden (Abbildung 13). Hierbei wurde eine Kontamination im Quellbereich von bis zu 1700 mg/l an Alkylphenolen und mehr als 30 mg/l mit BTEXT-Aromaten festgestellt. Dabei erfolgte der Nachweis aller der in Tabelle 1 aufgeführten Analyte mit Ausnahme des 4-Isopropylphenols, wobei der Hauptanteil der Grundwasserverunreinigung bei Phenol (630 mg/l) und den Isomeren der Methylphenole (800 mg/l) lag. Im näheren Umkreis des Hauptschadensbereiches wandelt sich das Schadstoffspektrum vor allem hinsichtlich der kurzkettigen Alkylphenole drastisch. An den Randbereichen dominieren dort eher die Di- und Trimethylphenole (nicht aber das 3,4,5-Isomer), wobei wie auch bei den anderen Standorten die 2,6- und 3,5-Isomere des Dimethylphenols hinsichtlich des Konzentrationsniveaus als bedeutsamsten erscheinen. Im Gegensatz zu den anderen Standorten spielen aber die sonst vergesellschafteten PAK und NSO-Heterozyklen keine Rolle.

Am Standort Kokerei Brandenburg gibt es trotz der enormen Alkylphenolkonzentrationen Anzeichen mikrobieller Aktivitäten. Neben den o. g. Veränderungen des Kontaminantenspektrums von der Quelle zum Quellenrand (bei sehr geringer Advektion), sind anhand der Daten zu den Elektronenakzeptoren eisen(III)- und sulfatreduzierende und zum Teil auch denitrifizierende Prozesse abzuleiten, wobei offenbar vorzugsweise Phenol und die Methylphenole angegriffen werden.

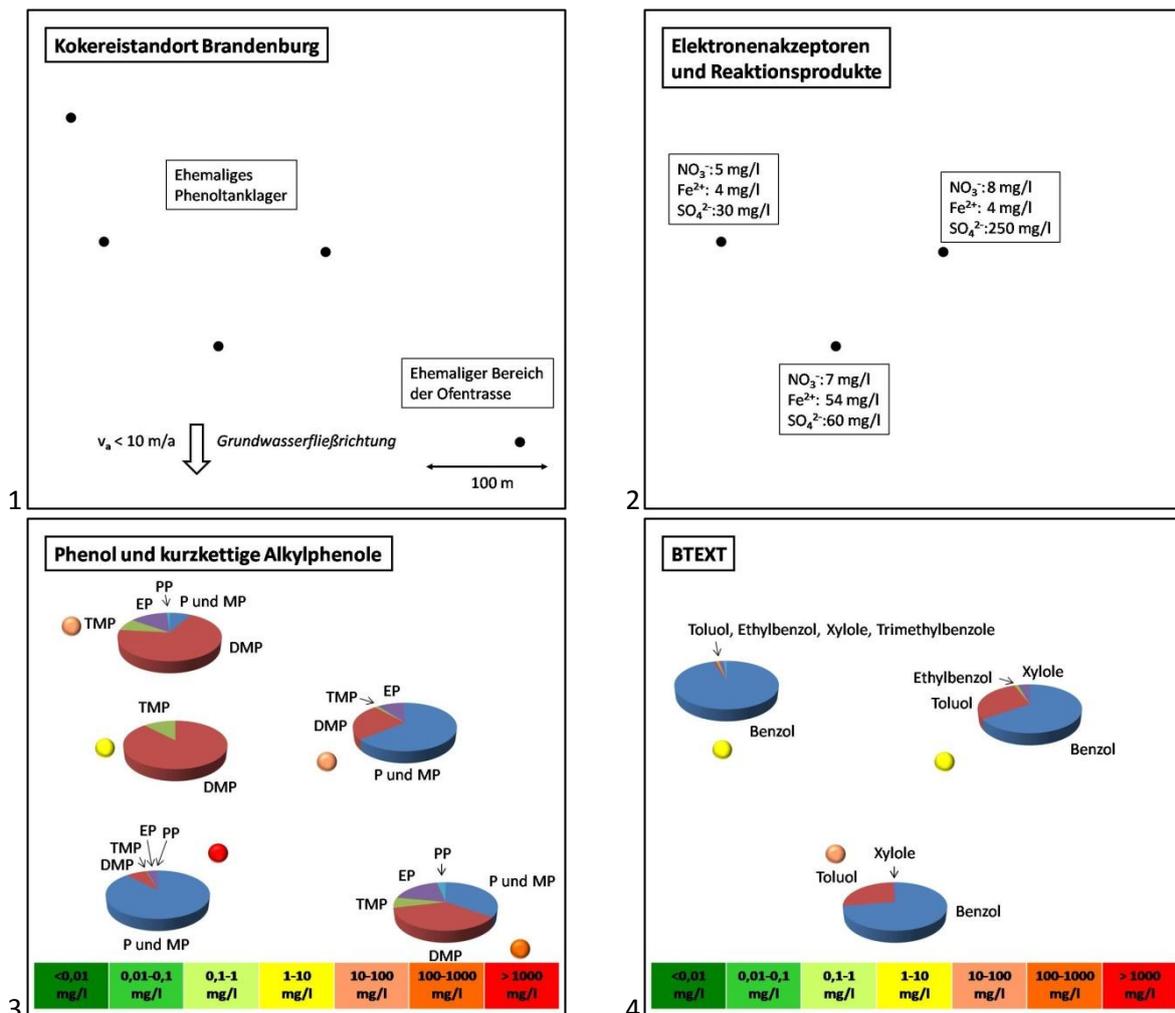


Abbildung 13: Übersichtspläne vom Standort Kokerei Brandenburg (1) sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren und Reaktionsprodukte (2) und der organischen Kontaminanten im Messfeld (3-4)

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Verteilung der kurzkettigen Alkylphenole an den vier Referenzstandorten

Fasst man nunmehr die Ergebnisse der Grundwassermonitorings aller vier Standorte kurz zusammen, lässt sich folgendes Resümee ziehen:

- Alkylphenole treten stets mit anderen Aromaten in vergesellschafteter Form auf. Sie sind insbesondere im Grundwasser im Bereich defekter Phenoltanklager als Hauptkontaminanten nachzuweisen und können dabei aufgrund ihrer verhältnismäßig guten Wasserlöslichkeit in entsprechend hohen Konzentrationen auftreten (≥ 1 mg/l). Bei reinen Teerschadensfällen haben sie im Vergleich zu anderen Stoffgruppen eher eine geringe Bedeutung. Eigene Untersuchungen an Teerphasen der Kokerei Saarland belegen dabei, dass diese in der Hauptsache aus bicyklischen Carbozyklen (Inden, Indan, Naphthalin und methylierte Derivate, Biphenyl und methylierte Derivate) bestehen. Der Massenanteil der unter Tabelle 1 aufgeführten Alkylphenole liegt bei $\leq 0,001$ % pro Substanz (außer 2,6-Dimethylphenol mit 0,02 %).
- Auf den meisten Standorten sind fast alle 18 untersuchten Alkylphenole mit jeweils unterschiedlichen Anteilen an der Grundwasserverunreinigung nachweisbar und somit von gewisser Bedeutsamkeit. In den Quellbereichen dominieren zumeist die Methyl- und Dimethylphenole, gefolgt von den Ethyl- und Trimethylphenolen. Der Anteil der Propylphenole sowie der des 3,4,5-Trimethylphenols an der Grundwasserkontamination kann i. d. R. vernachlässigt werden. Über die Randbereiche der Schadensherde hinweg sind die Methylphenole und das Phenol wegen der mutmaßlich guten Abbaubarkeit nur noch von geringer Bedeutung. Hier liegen die Di- und Trimethylphenole zumeist in wesentlich höheren Konzentrationen vor. Die Relevanz der Ethylphenole ist in den meisten Fällen zwischen den Methyl- und Dimethylphenolen einzuordnen. Weitere Alkylphenole als die, die in Tabelle 1 aufgeführt werden, kommen kaum vor. Nur beim Standort Holzimprägnierwerk Wülknitz wurden im geringsten Maße Ethyl-Methyl-Phenole im Scan-Modus des GC-MS nachgewiesen.
- Die größten Fahnenlängen von den Alkylphenolen erreichen in der Regel das 3,5-Dimethylphenol, das 2,6-Dimethylphenol und die Trimethylphenole mit Ausnahme des 3,4,5-Isomers. Bezüglich des Migrationsverhaltens im Feld sind aber zumeist Benzol, Acenaphthen, Benzo[b]thiophen und 2-Methylbenzo[b]furan als kritischere Substanzen einzuschätzen.

Aufgrund der o. g. unterschiedlichen Gewichtung der kurzkettigen Alkylphenole für die Beurteilung einer Altlast, empfiehlt sich es sich aus Kostengründen nicht generell, das Grundwasser stets auf die in Tabelle 1 dargestellten Substanzen zu untersuchen. Bestehen aufgrund der Nutzungshistorie eines Standortes gewisse Anhaltspunkte für eine relevante Phenolkontamination, sollte man zunächst den Phenolindex und den DOC von den Proben aus dem mutmaßlichen Schadensherd bestimmen. In grober Näherung kann man davon ausgehen, dass bei Phenolindexwerten von weniger als 0,2 mg/l bzw. bei einem Quotienten von Phenolindex und DOC von $< 0,1$ die kurzkettigen Alkylphenole im Vergleich zu den anderen organischen Kontaminanten keine (große) Rolle spielen werden. Übersteigt der Phenolindex/DOC-Quotient den Wert 0,2 ist eine Einzelstoffanalytik in jedem Falle empfehlenswert und bei Werten von über 0,3 muss zwingend davon ausgegangen werden, dass die kurzkettigen Alkylphenole die dominierenden Schadstoffe am Standort darstellen. Prinzipiell sollte für eine allumfassende Charakterisierung des Schadenfalles alle 18 genannten Alkylphenole analysiert werden. Ist dies aufgrund des Mangels an technischen Möglichkeiten nicht möglich, sind zumindest die Di- und Trimethylphenole als obligatorisch anzusehen.

6 Charakterisierung des Abbauverhaltens von kurzkettigen Alkylphenolen

Die Bewertung der Abbaubarkeit der kurzkettigen Alkylphenole erfolgt anhand der Resultate aus den Labormikrokosmenversuchen von den Grundwasserproben aller vier Referenzstandorte und im Falle des Holzimprägnierwerkes Wülknitz auch anhand der Ergebnisse aus dem On-site-Säulenexperiment. Die Schwerpunkte der Untersuchungen konzentrierten sich dabei auf das Abbauverhalten unter aeroben und anaeroben Bedingungen, wobei auch geprüft wurde, ob der mikrobielle Abbau durch Zudosierungen von Nitrat als Elektronenakzeptor und Ammonium und Phosphat als Makronährstoffe beschleunigt werden kann.

Die Ergebnisse aller Versuche sind der Übersicht halber tabellarisch aufgeführt und beinhalten die durchschnittlichen Konzentrationen der organischen Kontaminanten (kurzkettige Alkylphenole, BTEXT, 2-Ring-Carbozyklen, PAK und NSO-Heterozyklen) in den vergifteten Kontrollansätzen (c_{K0}) und nebenstehend das jeweilige Abbauverhalten bzgl. der einzelnen Substanzen in den mikrobiologisch aktiven Ansätzen relativ zu den vergifteten Kontrollansätzen mit entsprechender Symbolik („++++“ = sehr gut bis „—“ = sehr schlecht). Die Substanzen, deren Konzentrationen in allen aufgeführten Grundwasserproben jeweils weniger als 5 µg/l betragen, wurden bei der Darstellung der Ergebnisse aufgrund der mangelnden Relevanz ausgespart.

6.1 Holzimprägnierwerk Wülknitz

Am Standort Holzimprägnierwerk wurde das Abbaupotential in den Proben vom Quellenrand (GWM 1), dem nahen Abstrom (GWM 2), dem weiteren Abstrom im Südwesten (GWM 3) und Süden (GWM 4) sowie von der Nebenquelle an der Südwestflanke des Abstroms (GWM 5) bestimmt (vgl. Abbildung 3).

Beginnend mit den aeroben Versuchsansätzen zeigte sich, dass an einem Standort in verschiedenen Bereichen der Schadstofffahne höchst unterschiedliche Abbauaktivitäten existieren können (Tabelle 3). Die Ursachen liegen hierbei in der Zusammensetzung der Biozönose, die aufgrund bestimmter Milieuparameter (Redoxpotential usw.) differieren kann sowie an der Konzentration von reduzierten Verbindungen, an bestimmten toxischen Produkten und an den Konzentrationen der Schadstoffe selbst. So enthalten beispielsweise die Proben aus den GWM 2 und 4 relativ hohe Gehalte an gefälltten sulfidischen Verbindungen, freiem Sulfid und Eisen(II). In der Versuchslaufphase wurden zuerst diese Komponenten oxidiert, ehe der mikrobiologische Abbau der organischen Schadstoffe überhaupt einsetzte. Bei den Proben von der GWM 3 waren keine sulfidischen Verbindungen nachweisbar, weshalb in diesen Ansätzen alle organischen Schadstoffe relativ rasch innerhalb von vier Wochen abgebaut werden konnten. Von diesen Aromaten wurden zumeist Ethylbenzol und Naphthalin als erstes angegriffen, danach folgten die meisten bi- und trizyklischen homo- und heterozyklischen Aromaten häufig zeitgleich mit den meisten kurzkettigen Alkylphenolen. Die Reihenfolge des Abbaus der kurzkettigen Alkylphenole ist dabei in etwa mit dem Methylierungsgrad in Übereinstimmung zu bringen, wonach Methylphenole etwas besser als Dimethyl- und Ethylphenole abgebaut werden und diese wiederum schneller als Trimethyl- und Propylphenole umgesetzt werden. Als am schlechtesten abbaubar erwiesen sich tendenziell die BTEXT-Aromaten (außer Ethylbenzol), 3-Methylbenzo[b]thiophen und auch die 2,6-methylierten Alkylphenole, wahrscheinlich aufgrund der sterischen Hinderung des aeroben Catecholabbauweges. Insgesamt gesehen, reiht sich das aerobe Abbauverhalten aller kurzkettigen Alkylphenole bei moderaten Konzentrationen in das der (in der Literatur weitaus besser beschriebenen) BTEXT- und PAK-Komponenten ein. Übersteigen jedoch die Konzentrationen der Alkylphenole ein Niveau von mehr als 1 mg/l, so wie es in den Proben der GWM 5 der Fall ist, werden sie relativ zu den anderen Komponenten äußerst schlecht abgebaut.

Tabelle 3: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 2, 3, 4 und 5 (c_{KO}) und das aerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten

Aromaten	GWM 2 (12-16 m u. GOK)		GWM 3 (27-29 m u. GOK)		GWM 4 (12-16 m u. GOK)		GWM 5 (12-16 m u. GOK)	
	c_{KO} µg/l	Abbauverhalten	c_{KO} µg/l	Abbauverhalten	c_{KO} µg/l	Abbauverhalten	c_{KO} µg/l	Abbauverhalten
4-Methylphenol	8	++	< 5		< 5		< 5	
2,3-Dimethylphenol	44	+	25	+++	< 5		55	—
2,4-Dimethylphenol	16	+	28	++	< 5		630	++
2,5-Dimethylphenol	90	—	20	++++	24	++	< 5	
2,6-Dimethylphenol	48	—	11	++	90	++	1400	—
3,4-Dimethylphenol	54	+	21	+++	24	+++	17	+
3,5-Dimethylphenol	150	+	35	+++	83	++	4400	—
2,3,5-Trimethylphenol	120	—	58	++	130	++	1500	—
2,3,6-Trimethylphenol	33	—	43	++	91	++	560	—
2,4,6-Trimethylphenol	100	—	72	++	180	+	1400	—
2-Ethylphenol	26	+	< 5		13	++	< 5	
4-Isopropylphenol	21	++	< 5		< 5		< 5	
Benzol	< 5		< 5		10	+	30	++
Toluol	32	+	< 5		14	+	21	++
Ethylbenzol	93	++++	< 5		61	+++	29	++++
meta-/para-Xylol	73	+	< 5		26	+	17	++
ortho-Xylol	43	—	< 5		19	—	10	—
1,2,3-Trimethylbenzol	48	—	< 5		19	+	5	++
1,2,4-Trimethylbenzol	70	+	< 5		21	+	< 5	
1,3,5-Trimethylbenzol	24	—	< 5		6	+	< 5	
Inden	230	++	< 5		86	+	80	++
Indan	450	+	31	+++	280	+	47	+
Naphthalin	2700	++	15	++++	140	++	89	+++
1-Methylnaphthalin	540	++	< 5		78	++	< 5	
Acenaphthen	260	—	< 5		220	++	< 5	
Phenanthren	11	++	< 5		6	++	< 5	
Benzo[b]thiophen	360	++	19	++++	130	+	22	++
3-Methylbenzo[b]thiophen	9	—	< 5		16	+	< 5	
Benzo[b]furan	100	++	< 5		24	—	< 5	
2-Methylbenzo[b]furan	70	++	< 5		64	+	9	++
Dibenzofuran	10	++	< 5		26	+	< 5	

++++ Halbwertszeit < 7 d, +++ Halbwertszeit zwischen 7 d und 14 d, ++ Halbwertszeit zwischen 14 d und 28 d, + Halbwertszeit zwischen 28 d und 49 d, — Halbwertszeit > 49 d

Unter anaeroben Bedingungen, besonders unter sulfatreduzierendem Milieu, sind die Abbauraten aufgrund des verminderten Energieumsatzes wesentlich geringer (Tabelle 4). Die kurzkettigen Alkylphenole werden wie die meisten anderen organischen Substanzen in deutlich längeren Zeitabständen metabolisiert. Die bei der Sulfatreduktion anfallenden Sulfide sind, sofern sie nicht mit Fe(II) gefällt werden, dabei ein großes Problem. In den Proben der GWM 2 haben sich mehr als 5 mg/l gelöstes Sulfid akkumuliert, wodurch innerhalb von 250 Tagen mit Ausnahme des 4-Methylphenols aufgrund der toxischen Wirkung des Schwefelwasserstoffs kein signifikanter Abbau ereignete. Hierbei erbrachte die Zudosierung mit Nitrat keine Verbesserung der Abbauleistung, da vermutlich in den Wässern vom quellnahen Abstrom aufgrund des vorher bestandenen Mangels an

Nitrat keine Denitrifizierer aktiv waren. Mit der Zudosierung von Makronährstoffen konnte hingegen vereinzelt eine Stimulation des Abbauverhaltens – allerdings nicht hinsichtlich der kurzkettigen Alkylphenole – erzielt werden. Unter reinen eisen(III)reduzierenden Bedingungen in der GWM 3 erwiesen sich hingegen alle nachweisbaren organischen Schadstoffe als nahezu unterschiedslos gut abbaubar (mit Halbwertszeiten zwischen 1,5 und drei Monaten), wobei mit einer Zudosierung mit Nitrat (nicht aber mit Ammonium und Phosphat) der Abbau aller Aromaten noch einmal beschleunigt wurde. Eine gewisse Abbausequenz lässt sich nur anhand der Ergebnisse mit den Proben aus der GWM 4, wo eisen(III)- und sulfatreduzierende Mikroorganismen aktiv waren, konstatieren. Hierbei erscheinen insbesondere das 2,4- und das 3,5-Dimethylphenol als verhältnismäßig gut abbaubar (Halbwertszeiten zwischen $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{4}$ a), gefolgt von den übrigen Isomeren (außer dem 2,6-Dimethylphenol) und 2,3,5-Trimethylphenol (Halbwertszeiten zwischen $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ a). Danach werden offenbar auch die 2,6-methylierten Trimethylphenole angegriffen. Zuletzt verbleiben jedoch die meisten Schwefel- und Sauerstoffheterozyklen, der PAK Acenaphthen, die Carbozyklen Indan und Inden u. a. sowie auch das 2,6-Dimethylphenol von mikrobiellen Abbauaktivitäten unangetastet.

Tabelle 4: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 2, 3 und 4 (c_{Ko}) und das anaerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen mit und ohne Zudosierung von Nitrat bzw. Ammonium und Phosphat

Aromaten	GWM 2 (12-16 m u. GOK)			GWM 3 (27-29 m u. GOK)			GWM 4 (12-16 m u. GOK)				
	c_{Ko}	ohne Zudosierung	mit Zudosierung von NO_3^- bzw. NH_4^+ und PO_4^{3-}		c_{Ko}	ohne Zudosierung	mit Zudosierung von NO_3^- bzw. NH_4^+ und PO_4^{3-}		c_{Ko}	ohne Zudosierung	keine Abbauuntersuchungen mit Zudosierungen
			> 20 % langsamer	kein Unterschied			> 20 % schneller	> 20 % langsamer			
	$\mu g/l$				$\mu g/l$				$\mu g/l$		
4-Methylphenol	8	+	¹⁾		< 5				< 5		
2,3-Dimethylphenol	40	—			11	+++		¹⁾	8	++	
2,4-Dimethylphenol	15	—			31	+++		¹⁾	7	+++	
2,5-Dimethylphenol	91	—			19	+++		¹⁾	27	++	
2,6-Dimethylphenol	53	—			12	+++			83	—	
3,4-Dimethylphenol	52	—			13	+++		¹⁾	28	+	
3,5-Dimethylphenol	150	—			42	+++		¹⁾	88	+++	
2,3,5-Trimethylphenol	130	—			92	+++		¹⁾	160	++	
2,3,6-Trimethylphenol	34	—			49	+++		¹⁾	81	+	
2,4,6-Trimethylphenol	110	—			80	+++		¹⁾	200	+	
2-Ethylphenol	24	—			< 5				11	+	
4-Isopropylphenol	18	—			< 5				< 5		
Benzol	< 5				< 5				11	+	
Toluol	31	—			< 5				15	+	
Ethylbenzol	92	—		²⁾	< 5				68	++	
meta-/para-Xylol	72	—			< 5				29	+	
ortho-Xylol	43	—			< 5				21	—	
1,2,3-Trimethylbenzol	47	—			< 5				21	—	
1,2,4-Trimethylbenzol	70	—			< 5				24	—	
1,3,5-Trimethylbenzol	24	—			< 5				6	+++	
Inden	490	—			< 5				98	—	
Indan	430	—			11	+++		¹⁾	200	—	
Naphthalin	2600	—		²⁾	18	+++		¹⁾	160	+	
1-Methylnaphthalin	530	—		²⁾	< 5				76	+	
Acenaphthen	260	—			< 5				230	—	
Phenanthren	11	—		²⁾	< 5				7	+	
Benzo[b]thiophen	360	—			11	+++		¹⁾	100	—	
Benzo[b]furan	110	—			< 5				10	—	
2-Methylbenzo[b]fur.	76	—			< 5				31	—	
Dibenzofuran	10	—		²⁾	< 5				13	+	

¹⁾ Ansätze mit NO_3^- -Zudosierung; ²⁾ Ansätze mit NH_4^+ - und PO_4^{3-} -Zudosierung; ++++ Halbwertszeit < 1/8 a, +++ Halbwertszeit zwischen 1/8 a und 1/4 a, ++ Halbwertszeit zwischen 1/4 a und 1/2 a, + Halbwertszeit zwischen 1/2 a und 3/4 a, — Halbwertszeit > 3/4 a

Weitestgehend übereinstimmende Resultate erbrachte auch der On-site-Säulenversuch. Hierbei zeigte sich erneut die außerordentlich gute anaerobe Abbaubarkeit der Dimethylphenole (mit Ausnahme des 2,6-Isomers) sofern keine Hemmnisse wie zu hohe Sulfidkonzentrationen oder zu hohe eigene Konzentrationen auftreten (Halbwertszeiten zwischen 1/8 und 1/2 a). Der mikrobiologische

Umsatz ist dabei am ehesten mit dem von Naphthalin zu vergleichen. Geringfügig schlechter werden die Ethylphenole und auch das 2,3,5-Trimethylphenol abgebaut. Als problematisch haben sich erneut die 2,6-methylierten Alkylphenole erwiesen, die wiederum ähnlich schlecht wie beispielsweise Benzo[b]thiophen – jedoch noch besser als Indan oder Acenaphthen abgebaut wurden.

Tabelle 5: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten (c_{ko}) in den mit Grundwasser aus den GWM 1 (zwei Teufen), 2 und 3 stammenden und mit 1 g/l Natriumazid vergifteten Eluaten der Referenzsäulen der On-site-Säulenanlage und das anaerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den mikrobiologisch aktiven Säulen im Vergleich zu den Referenzsäulen

Aromaten	GWM 1 (12-16 m u. GOK)		GWM 1 (20-24 m u. GOK)		GWM 2 (12-16 m u. GOK)		GWM 3 (27-29 m u. GOK)	
	c_{ko} µg/l	Abbauverhalten	c_{ko} µg/l	Abbauverhalten	c_{ko} µg/l	Abbauverhalten	c_{ko} µg/l	Abbauverhalten
Phenol	< 5		< 5		11	++++	37	+++
2,3-Dimethylphenol	6	+++	7	++++	24	+++	9	+++
2,4-Dimethylphenol	< 5		6	++++	9	++	10	++++
2,5-Dimethylphenol	8	++++	12	++++	47	+++	17	+++
2,6-Dimethylphenol	28	+	14	++	36	—	10	++
3,4-Dimethylphenol	< 5		< 5		33	+++	10	+++
3,5-Dimethylphenol	6	++++	7	++++	75	++++	26	++++
2,3,5-Trimethylphenol	92	++++	47	++++	83	++	150	+++
2,3,6-Trimethylphenol	10	+	6	+	24	—	66	+
2,4,6-Trimethylphenol	< 5		< 5		89	+	150	+
2-Ethylphenol	< 5		< 5		11	+++	< 5	
4-Isopropylphenol	< 5		< 5		11	++	< 5	
Toluol	< 5		< 5		19	—	< 5	
Ethylbenzol	5	—	< 5		53	—	< 5	
meta-/para-Xylol	< 5		< 5		37	++	< 5	
ortho-Xylol	< 5		< 5		25	—	< 5	
1,2,3-Trimethylbenzol	< 5		< 5		28	+	< 5	
1,2,4-Trimethylbenzol	< 5		< 5		36	—	< 5	
1,3,5-Trimethylbenzol	< 5		< 5		13	++	< 5	
Inden	n. a.		n. a.		340	++	18	++++
Indan	120	—	93	—	290	—	32	+
Naphthalin	100	++++	47	++++	1600	++	66	++++
1-Methylnaphthalin	16	++	5	++	150	+	14	++++
Acenaphthen	290	—	220	—	170	—	110	+
Fluoren	47	+++	27	++	20	—	17	++
Phenanthren	23	—	10	—	16	—	10	+
Carbazol	34	++	26	++	8	+	7	+
Benzo[b]thiophen	130	+	97	++	210	—	41	++
3-Methylbenzo[b]thiophen	15	—	8	+	5	—	< 5	
Benzo[b]furan	< 5		< 5		61	++	< 5	
2-Methylbenzo[b]furan	76	—	36	+	46	—	6	+
Dibenzofuran	80	—	31	++	16	—	14	++

++++ Halbwertszeit < 1/8 a, +++ Halbwertszeit zwischen 1/8 a und 1/4 a, ++ Halbwertszeit zwischen 1/4 a und 1/2 a, + Halbwertszeit zwischen 1/2 a und 3/4 a, — Halbwertszeit > 3/4 a

6.2 Gaswerk Sachsen

Beim Gaswerk Sachsen konnte nur in der quellnahen Messstelle GWM 1 die kurzkettigen Alkylphenole in relevanten Konzentrationen nachgewiesen werden ($c > 500 \mu\text{g/l}$). Demzufolge wurde nur in diesen Proben das aerobe Abbaupotential untersucht (Tabelle 6). Die Ergebnisse bestätigten aber im Prinzip die Erkenntnisse, die auch von den Abbauuntersuchungen des Holzimprägnierwerkes Wülknitz gewonnen wurden. Hiernach korreliert die Abbaubarkeit der kurzkettigen Alkylphenole im Großen und Ganzen mit deren Methylierungsgrad. Die Methylphenole werden besser abgebaut als die Dimethylphenole und Ethylphenole und diese wiederum sind zumeist etwas besser abbaubar als die Trimethylphenole (Propylphenole nicht nachweisbar). Die Abbaubarkeit aller Alkylphenole reiht sich dabei wieder zumeist zwischen der des Naphthalins (sehr gut abbaubar) und der der BTEXT-Aromaten (mäßig bis langsam abbaubar) ein. Innerhalb der Isomere der Alkylphenolgruppen gibt es aber wiederum größere Unterschiede. So werden zumeist die para-substituierten Alkylphenole etwas besser als die meta- und ortho-substituierten abgebaut. Wiederum sind aber die 2,6-methylierten Alkylphenole die Aromaten, die zuletzt angegriffen werden.

Unter anaeroben Bedingungen ändert sich an der o. g. Reihenfolge des Abbaus nahezu gar nichts (Tabelle 7). Der Abbau dauert unter den am Standort gegebenen denitrifizierenden Bedingungen nur ein wenig länger als unter aeroben Bedingungen. Die Kinetik des Abbaus ist aber im Vergleich zu der am Standort Wülknitz vorzufindenden (aufgrund des dort herrschenden eisen(III)- und sulfatreduzierenden Milieus) weitaus höher. Der Versuch erbrachte aber dennoch die wichtige Erkenntnis, dass durch eine Verdünnung des hochkonzentrierten Wassers aus der GWM 1 mit den Wässern aus der GWM 2 und 3 ein durchweg schnellerer Abbau stattfindet. Der Prozess der hydrodynamischen Dispersion ist demzufolge eine entscheidende Größe an einem Standort, wobei offenbar durch die Verdünnung die Toxizität soweit abgesenkt wird, dass sogar die sonst mäßig bis schlecht abbaubaren Substanzen sehr gut abgebaut werden können. Die Nachdosierungen mit dem Elektronenakzeptor Nitrat und den Makronährstoffen Ammonium und Phosphat waren dagegen wirkungslos oder aufgrund der Erhöhung der Ionenstärke des Wassers vereinzelt sogar kontraproduktiv.

Tabelle 6: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus der GWM 1 (c_{Ko}) und das aerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen

Aromaten	c_{Ko} µg/l	Halbwertszeit				
		0..7 d	7..14 d	14..28 d	28..49 d	> 49 d
2-Methylphenol	63					
3-Methylphenol	7					
4-Methylphenol	16					
2,3-Dimethylphenol	18					
2,4-Dimethylphenol	59					
2,5-Dimethylphenol	46					
2,6-Dimethylphenol	25					
3,4-Dimethylphenol	20					
3,5-Dimethylphenol	78					
2,3,5-Trimethylphenol	25					
2,3,6-Trimethylphenol	5					
2,4,6-Trimethylphenol	12					
2-Ethylphenol	8					
3-Ethylphenol	15					
Benzol	290					
Toluol	260					
Ethylbenzol	120					
meta-/para-Xylol	580					
ortho-Xylol	500					
1,2,3-Trimethylbenzol	140					
1,2,4-Trimethylbenzol	240					
1,3,5-Trimethylbenzol	86					
Inden	920					
Indan	16					
Naphthalin	3800					
1-Methylnaphthalin	280					
2-Methylnaphthalin	260					
Acenaphthylen	210					
Acenaphthen	20					
Fluoren	97					
Phenanthren	77					
Carbazol	100					
Benzo[b]thiophen	110					
Benzo[b]furan	200					
2-Methylbenzo[b]furan	87					
Dibenzofuran	64					

Tabelle 7: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus der GWM 1 und den Mischungen mit den Wässern aus den GWM 2 und 3 (c_{Ko}) und das anaerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen mit und ohne Zudosierung von Nitrat bzw. Ammonium und Phosphat

Aromaten	GWM 1			GWM 2 (+GWM 1)			GWM 3 (+GWM1)					
	c_{Ko}	ohne Zudosierung	mit Zudosierung von NO_3^- bzw. NH_4^+ und PO_4^{3-}		c_{Ko}	ohne Zudosierung	mit Zudosierung von NO_3^- bzw. NH_4^+ und PO_4^{3-}		c_{Ko}	ohne Zudosierung	mit Zudosierung von NO_3^- bzw. NH_4^+ und PO_4^{3-}	
	$\mu g/l$		> 20 % langsamer	kein Unterschied	> 20 % schneller		$\mu g/l$	> 20 % langsamer	kein Unterschied		> 20 % schneller	$\mu g/l$
2-Methylphenol	67	++++			< 5				9	++++		
3-Methylphenol	6	++++			8	++++			< 5			
4-Methylphenol	12	++++			< 5				< 5			
2,3-Dimethylphenol	16	+	2)		< 5				< 5			
2,4-Dimethylphenol	53	++++			7	++++	1)		8	++++		
2,5-Dimethylphenol	45	+	2)		6	++			6	+++		
2,6-Dimethylphenol	27	+			< 5				< 5			
3,4-Dimethylphenol	18	++++			< 5				< 5			
3,5-Dimethylphenol	81	+	2)		10	++++			11	+++		
2,3,5-Trimethylphenol	21	+	2)		< 5				< 5			
2,4,6-Trimethylphenol	10	+			< 5				< 5			
2-Ethylphenol	8	+++			< 5				< 5			
3-Ethylphenol	14	++++			< 5				< 5			
Benzol	300	+	1)		30	++	1)		51	+++		
Toluol	260	++++			26	++++	1)		22	++++		
Ethylbenzol	120	++++			12	++++	1)		15	++++		
meta-/para-Xylol	600	+++			60	+++	1)		51	++++		
ortho-Xylol	500	+			52	++	1)		44	+++		
1,2,3-Trimethylbenzol	140	+			15	++			12	+++		
1,2,4-Trimethylbenzol	240	++			25	+++			20	++++		
1,3,5-Trimethylbenzol	88	+			8	+++			7	++++		
Inden	940	+++			65	++++			49	++++		
Indan	15	+++			< 5				< 5			
Naphthalin	3700	++	2)		460	++++			410	++++		
1-Methylnaphthalin	270	+			36	++			31	+++		
2-Methylnaphthalin	250	++			32	+++			29	+++		
Acenaphthylen	180	++			< 30				< 30			
Acenaphthen	19	+	2)		< 5				7	+++		
Fluoren	85	+			12	++	1)		15	+++		
Phenanthren	57	++			9	++			8	+++		
Carbazol	100	+	2)		12	++			13	+++		
Benzo[b]thiophen	100	+			16	+			17	++++		
Benzo[b]furan	220	+			30	+			24	+++		
2-Methylbenzo[b]fur.	82	+			10	++	1)		12	+++		
Dibenzofuran	65	+			9	++	1)		10	+++		

¹⁾ Ansätze mit NO_3^- -Zudosierung; ²⁾ Ansätze mit NH_4^+ - und PO_4^{3-} -Zudosierung; ++++ Halbwertszeit < 1/8 a, +++ Halbwertszeit zwischen 1/8 a und 1/4 a, ++ Halbwertszeit zwischen 1/4 a und 1/2 a, + Halbwertszeit zwischen 1/2 a und 3/4 a, — Halbwertszeit > 3/4 a

6.3 Kokerei Saarland

In den Proben der Kokerei Saarland sind gegenüber den Versuchsansätzen des Holzimprägnierwerkes Wülknitz und des Gaswerkes Sachsen weitaus geringere mikrobiologische Aktivitäten zu verzeichnen gewesen (Tabelle 8). Die Hauptursache dürfte in der hohen Toxizität der hochkonzentrierten Kontaminanten zu suchen sein. Dabei konnten beispielsweise in den Proben der GWM 2 (22-44 m u. GOK) infolge einer Phasenbelastung mit Teerölen selbst nach 700 Tagen Versuchslaufzeit nicht die geringsten mikrobiologischen Aktivitäten nachgewiesen werden. Anhand der vorliegenden Ergebnisse erscheint es so, dass bei einer kumulativen Kontamination des Wassers mit Benzol, Inden und Naphthalin von weniger als 30 mg/l überhaupt erst ein (anaerober) Abbau der kurzkettigen Alkylphenole erfolgt, wobei diese Bedingungen an diesem Standort nur im Abstrom (GWM 3 und 4) und Fahnenrand (GWM 1) erfüllt sind. Am ehesten werden dann die para-substituierten Alkylphenole angegriffen, gefolgt von den meta- und zuletzt von den ortho-substituierten, und dass jeweils in der Reihenfolge Methylphenole, Propylphenole, Dimethylphenole, Ethylphenole und Trimethylphenole. Zumeist werden aber auch nur die Alkylphenole angegriffen, deren eigene Ausgangskonzentration unter 1 mg/l liegen. Als besonders problematisch haben sich abermals die 2,6-methylierten Alkylphenole herausgestellt, die bei keinem der unten aufgeführten Ansätze unter den eisen(III)- und sulfatreduzierenden Bedingungen abgebaut wurden. Damit sind diese Substanzen kritischer als die meisten BTEXT, Carbozyklen (zwei bis drei Ringe) und NSO-Heterozyklen einzustufen, die zumindest vereinzelt, selbst bei Konzentrationen von über 100 µg/l abgebaut wurden.

Tabelle 8: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 1, 2, 3 und 4 (c_{Ko}) und das anaerobe Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen

Aromaten	GWM 1 (10-18 m u. GOK)		GWM 2 (22-44 m u. GOK)		GWM 2 (46-50 m u. GOK)		GWM 3 (22-44 m u. GOK)		GWM 4 (22-44 m u. GOK)	
	c_{Ko} µg/l	Abbau- verhalten								
Phenol	< 10		230	—	300	—	22	++++	41	++++
2-Methylphenol	< 10		790	—	1000	—	3400	—	270	++
3-Methylphenol	< 10		660	—	910	—	350	—	120	++++
4-Methylphenol	< 10		230	—	420	—	90	++++	40	++
2,3-Dimethylphenol	< 10		250	—	420	—	490	+++	85	++
2,4-Dimethylphenol	16	—	910	—	1200	—	1300	+++	300	++
2,5-Dimethylphenol	18	—	510	—	670	—	930	—	160	+
2,6-Dimethylphenol	24	—	340	—	390	—	480	—	130	—
3,4-Dimethylphenol	< 10		250	—	390	—	530	+++	85	+
3,5-Dimethylphenol	32	—	1200	—	1500	—	2900	—	400	+
2,3,5-Trimethylphenol	46	—	400	—	510	—	300	—	160	+
2,3,6-Trimethylphenol	18	—	63	—	86	—	27	—	30	—
2,4,6-Trimethylphenol	26	—	200	—	200	—	48	—	100	—
2-Ethylphenol	< 10		74	—	120	—	130	—	24	++
3-Ethylphenol	< 10		230	—	360	+	580	—	76	++
4-Propylphenol	< 10		60	—	100	+	52	+++	24	++++
4-Isopropylphenol	< 10		51	—	83	+	49	—	17	+
Benzol	6600	+	9700	—	10000	+	4400	—	4400	+
Toluol	1600	++	1700	—	1700	+	350	—	500	+
Ethylbenzol	500	+++	310	—	250	+	150	—	100	++
meta-/para-Xylol	1700	—	970	—	740	—	490	—	190	++
ortho-Xylol	1000	+	650	—	510	—	240	—	110	++
1,2,3-Trimethylbenzol	130	—	110	—	< 100		77	—	< 25	
1,2,4-Trimethylbenzol	380	—	320	—	180	—	250	—	47	++
1,3,5-Trimethylbenzol	190	—	150	—	< 100		130	—	< 25	
Inden	8400	+	12000	—	11000	+	2900	—	810	++
Indan	260	+	95	—	110	—	100	—	84	+
Naphthalin	13000	—	12000	—	6900	—	7500	+	1300	++
1-Methylnaphthalin	2100	—	2000	—	1100	—	1600	+	280	++
2-Methylnaphthalin	2500	—	4000	—	2000	—	3000	+	400	++
Acenaphthen	910	—	1100	—	680	—	920	—	370	++
Fluoren	270	—	330	—	200	—	280	+	94	++
Phenanthren	69	—	52	—	50	—	56	+	17	++
Carbazol	18	—	6	—	8	—	5	—	< 5	
Benzo[b]thiophen	1300	+	340	—	440	+	440	—	140	++
3-Methylbenzo[b]thiophen	41	—	11	—	24	—	22	—	7	++
Benzo[b]furan	1200	++	500	—	670	+	480	—	220	+
2-Methylbenzo[b]furan	360	—	89	—	95	—	130	—	45	++
Dibenzofuran	710	—	230	—	410	—	600	+	120	++
2-Methyldibenzofuran	22	—	12	—	28	—	25	—	20	++

++++ Halbwertszeit < 1/8 a, +++ Halbwertszeit zwischen 1/8 a und 1/4 a, ++ Halbwertszeit zwischen 1/4 a und 1/2 a, + Halbwertszeit zwischen 1/2 a und 3/4 a, — Halbwertszeit > 3/4 a

6.4 Kokerei Brandenburg

Im Vergleich zu den Proben der Kokerei Saarland weisen die Ansätze mit den Proben von der Kokerei Brandenburg vereinzelt noch höhere Konzentrationen auf, wobei die Kontamination sich weitestgehend auf die kurzkettigen Alkylphenole und die BTEXT-Aromaten beschränkt (Tabelle 9). Der chemische Sauerstoffbedarf, der in diesen Wässern bestimmt wurde, war dabei mit über 100 mg/l und im Falle der Messstelle 1 mit über 9000 mg/l so hoch, dass im Gegensatz zu den vorher aufgeführten Versuchen, die aeroben Ansätze nicht mittels Luftzufuhr, sondern mehrmals über eine Wasserstoffperoxidlösung mit Sauerstoff aufdotiert wurden, um höhere Sauerstoffkonzentrationen erreichen zu können. Diese abweichende Verfahrensweise erbrachte aber auch völlig andere Ergebnisse. Sie zeigte, dass manche Alkylphenole wahrscheinlich abiotisch abgebaut werden können (gleicher Abbau in den aktiven Ansätzen und den vergifteten Kontrollen) und andere wiederum nur mikrobiologisch induziert angegriffen werden (Abbau nur in den aktiven Ansätzen). Hintergrund des abiotischen Abbaus dürften die Fenton's-Reaktionen sein, nach der in Gegenwart von Fe(II) (4-40 mg/l am Standort) aus dem Wasserstoffperoxid entstehende Hydroxylradikale zur Oxidation der kurzkettigen Alkylphenole führen. Von dieser Reaktion sind aber allem Anschein nach nicht alle Alkylphenole und überhaupt keine BTEXT-Aromaten betroffen. Es werden mit Sicherheit das 2,4- und das 2,6-Dimethylphenol angegriffen, hiernach folgen das 2,3,5-Trimethylphenol und im untergeordneten Maße auch das 2,5-Dimethylphenol, wobei dieses wahrscheinlich auch zeitgleich mikrobiologisch induziert transformiert wurde. Die Methylphenole, die 2,3-, 3,4- und 3,5-Isomere des Dimethylphenols und die Ethylphenole wurden ausschließlich in den aktiven Mikrokosmen ungefähr gleich schnell abgebaut (4-Methylphenol etwas bevorzugt) - allerdings nur dann, wenn die jeweils eigene Konzentration und die der anderen Alkylphenole (Einzelsubstanzen) nicht über 10 mg/l lag. Der Abbau der Schadstoffe ging dabei umso schneller, je mehr Wasserstoffperoxid den Ansätzen hinzugefügt wurde. Es konnte bei einer unterschiedlichen Beaufschlagung der Ansätze mit jeweils 21 mg/l, 56 mg/l und 106 mg/l H₂O₂ keine antiseptische Wirkung festgestellt werden. In den höchstkonzentriertesten Proben der GWM 1 fand im Gegensatz zu den Proben von den GWM 2 und 3 innerhalb von 250 Tagen nur ein abiotischer, jedoch kein mikrobiologischer Abbau der Schadstoffe wahrscheinlich aufgrund der enormen Toxizität statt.

Tabelle 9: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 1, 2 und 3 (c_{K0}) ohne Wasserstoffperoxidzudosierung und aerobes Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den mikrobiologisch aktiven Mikrokosmen (mikrobiologischer Abbau) und den vergifteten Kontrollansätzen (abiotischer Abbau) bei unterschiedlichen kumulativen Wasserstoffperoxidzudosierungen

Aromaten	GWM 1							GWM 2				GWM 3				
	c_{K0}	mikrobiologischer Abbau						c_{K0}	mikrobiologischer Abbau		abiotischer Abbau		c_{K0}	mikrobiologischer Abbau		abiotischer Abbau
		mg/l	kumulativ 84 mg/l H ₂ O ₂	kumulativ 256 mg/l H ₂ O ₂	kumulativ 424 mg/l H ₂ O ₂	kumulativ 84 mg/l H ₂ O ₂	kumulativ 256 mg/l H ₂ O ₂		kumulativ 424 mg/l H ₂ O ₂	mg/l	kumulativ 84 mg/l H ₂ O ₂	kumulativ 192 mg/l H ₂ O ₂		kumulativ 42 mg/l H ₂ O ₂	kumulativ 128 mg/l H ₂ O ₂	mg/l
Phenol	640	–	–	–	–	–	–	4,0	+++	+++	–	–	< 0,1			
2-MP	220	–	–	–	–	–	–	4,9	+	+++	–	–	< 0,1			
3-MP	320	–	–	–	–	–	–	5,1	++	+++	–	–	< 0,1			
4-MP	240	–	–	–	–	–	–	3,9	+++	++++	–	–	< 0,1			
2,3-DMP	12	–	–	–	–	–	–	0,6	–	+++	–	–	< 0,1			
2,4-DMP	36	–	–	–	–	–	+	1,9	+	–	+++	++++	1,2	–	+++	
2,5-DMP	23	–	–	–	–	–	+	1,3	–	–	+	++	0,4	++	++	
2,6-DMP	8,4	–	–	–	–	–	+	0,5	–	–	+++	++++	0,9	–	+++	
3,4-DMP	14	–	–	–	–	–	–	0,9	–	++	–	–	0,1	++	–	
3,5-DMP	25	–	–	+	–	–	–	1,7	–	+++	–	–	2,7	++	–	
2,3,5-TMP	1,9	–	–	–	–	–	+	0,2	–	–	+++	+++	0,3	–	+++	
2,3,6-TMP	0,6	–	–	–	–	–	–	< 0,1					< 0,1			
2,4,6-TMP	0,9	–	–	–	–	–	–	< 0,1					< 0,1			
2-EP	9,2	–	–	–	–	–	–	0,5	++	+++	–	–	< 0,1			
3-EP	26	–	–	–	–	–	–	1,3	+++	++++	–	–	< 0,1			
4-EP	25	–	–	–	–	–	–	0,8	++	+++	–	–	< 0,1			
Benzol	23	–	–	–	–	–	–	1,6	–	–	–	–	3,0	++	–	
Toluol	8,4	–	–	–	–	–	–	0,7	–	+++	–	–	< 0,1			
Inden	1,0	–	–	–	–	–	–	< 0,1					< 0,1			

MP = Methylphenol, DMP = Dimethylphenol, TMP = Trimethylphenol, EP = Ethylphenol;
 ++++ Halbwertszeit < 1/8 a, +++ Halbwertszeit zwischen 1/8 a und 1/4 a, ++ Halbwertszeit zwischen 1/4 a und 1/2 a, + Halbwertszeit zwischen 1/2 a und 3/4 a, – Halbwertszeit > 3/4 a

Das Gleiche gilt auch für die anaeroben Versuche (Tabelle 10). In der GWM 1 ist vermutlich aufgrund der hohen Toxizität bei einer Gesamtkontamination von ca. 1700 mg/l an Alkylphenolen kein mikrobiologischer Abbau selbst unter denitrifizierenden Bedingungen (siehe Nachdosierung) möglich. Bei den anaeroben Ansätzen mit dem Grundwasser aus den GWM 2 und 3 zeigte sich hingegen, dass Phenol und die Methylphenole – ähnlich wie Benzol – selbst bei Konzentrationen von über 1 mg/l abgebaut werden können. Die Dimethylphenole werden wahrscheinlich erst dann angegriffen, wenn Phenol und die Methylphenole schon verwertet wurden. Hierbei scheinen aber 2,4- und 2,5-Dimethylphenol bevorzugt und wiederum 2,6-Dimethylphenol überhaupt nicht

angegriffen zu werden. Die Geschwindigkeit des Abbaus ist dabei bei den vorherrschenden Konzentrationsniveaus der Alkylphenole unter eisen(III)- und sulfatreduzierenden und denitrifizierenden Bedingungen nahezu identisch (Ausnahmen: Benzol und 2,4-Dimethylphenol).

Tabelle 10: Mittlere Konzentrationen der organischen Kontaminanten in den mit 1 g/l Natriumazid stabilisierten Kontroll-Grundwasserproben aus den GWM 1, 2 und 3 (c_{Ko}) und anaerobes Abbaupotential bzgl. der organischen Kontaminanten in den aktiven Mikrokosmen mit und ohne Zudosierung von Nitrat

Aromaten	GWM 1			GWM 2			GWM 3					
	c_{Ko}	ohne Zudosierung	mit Zudosierung von NO_3^-		c_{Ko}	ohne Zudosierung	mit Zudosierung von NO_3^-		c_{Ko}	ohne Zudosierung	mit Zudosierung von NO_3^-	
	mg/l		> 20 % langsamer	kein Unterschied	> 20 % schneller		mg/l	> 20 % langsamer	kein Unterschied		> 20 % schneller	mg/l
Phenol	640	—			4,0	+			< 0,1			
2-Methylphenol	220	—			4,9	+			< 0,1			
3-Methylphenol	320	—			5,1	+			< 0,1			
4-Methylphenol	240	—			3,9	+			< 0,1			
2,3-Dimethylphenol	12	—			0,6	—			< 0,1			
2,4-Dimethylphenol	36	—			1,9	—			1,2	++		
2,5-Dimethylphenol	23	—			1,3	—			0,4	+++		
2,6-Dimethylphenol	8,4	—			0,5	—			0,9	—		
3,4-Dimethylphenol	14	—			0,9	—			0,1	++		
3,5-Dimethylphenol	25	—			1,7	—			2,7	++		
2,3,5-Trimethylphenol	1,9	—			0,2	—			0,3	+		
2,3,6-Trimethylphenol	0,6	—			< 0,1				< 0,1			
2,4,6-Trimethylphenol	0,9	—			< 0,1				< 0,1			
2-Ethylphenol	9,2	—			0,5	—			< 0,1			
3-Ethylphenol	26	—			1,3	+			< 0,1			
4-Ethylphenol	25	—			0,8	+			< 0,1			
Benzol	23	—			1,6	+			3,0	++		
Toluol	8,4	—			0,7	+			< 0,1			
Inden	1,0	—			< 0,1				< 0,1			

++++ Halbwertszeit < 1/8 a, +++ Halbwertszeit zwischen 1/8 a und 1/4 a, ++ Halbwertszeit zwischen 1/4 a und 1/2 a, + Halbwertszeit zwischen 1/2 a und 3/4 a, — Halbwertszeit > 3/4 a

6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Abbauverhalten der kurzkettigen Alkylphenole an den vier Referenzstandorten

Nach Auswertung aller erhobenen Daten der vier Referenzstandorte kann das Abbaupotential der kurzkettigen Alkylphenole wie folgt zusammenfassend beschrieben werden (vgl. Tabelle 11):

- Prinzipiell sind ausnahmslos alle kurzkettigen Alkylphenole wie auch alle anderen analysierten vergesellschafteten Aromaten mikrobiologisch abbaubar.
- Einige Alkylphenole werden auch abiotisch infolge der Fenton's-Reaktionen abgebaut, namentlich sind das 2,4-, 2,5-, 2,6-Dimethylphenol und 2,3,5-Trimethylphenol.
- Die meisten Alkylphenole sind oftmals genauso gut oder zum Teil besser mikrobiologisch abbaubar als die vergesellschafteten Co-Kontaminanten (BTEXT, Zwei- und Mehrring-Carbozyklen und NSO-Heterozyklen). Die Reihenfolge des Abbaus korreliert aber zumeist mit der Anzahl und der Länge der Alkylgruppen. Das bedeutet, dass die Methylphenole in der

Regel am besten abgebaut werden, gefolgt den Dimethyl- und Ethylphenolen. Zum Schluss werden dann die Trimethyl- und Propylphenole metabolisiert. Innerhalb der einzelnen Untergruppen sind zumeist die para-alkylierten Alkylphenole besser abbaubar als die meta-substituierten. Die ortho-alkylierten werden i. d. R. schlechter abgebaut.

- Besonders problematisch sind die Alkylphenole, bei denen beide orthogonalen Positionen mit Alkylgruppen besetzt sind. Hierdurch wird der direkte Catecholabbauweg sterisch blockiert und es müssen somit zwei Monooxygenasen, vorzugsweise an den Positionen C3 und C4 (sofern nicht auch blockiert), angreifen, um die nachfolgende Ringöffnung einzuleiten. Die 2,6-methylierten sind somit unter allen Umständen stets die am schlechtesten abbaubaren Substanzen. Dieses Gleichnis erstreckt sich auch auf den Bezug zu den vergesellschafteten Aromaten.
- Die nicht 2,6-methylierten Alkylphenole sind aber nur dann gut abbaubar, wenn die Konzentration der jeweiligen Einzelsubstanz und gleichzeitig die Konzentrationen der vergesellschafteten Kontaminanten jeweils 100 µg/l nicht signifikant übersteigen. Bei höheren Konzentrationen sind sie wie die vergesellschafteten Aromaten auch nur noch mäßig abbaubar.
- Ab einem Konzentrationsniveau von etwa 1 mg/l sind mit Ausnahme von 2,4- und 3,5-Dimethylphenol alle Alkylphenole mäßig bis schlecht abbaubar. Sie reihen sich damit in etwa zwischen dem Abbauverhalten von Naphthalin (mäßig) und 1-Methylnaphthalin (schlecht) ein. Ab ca. 10 mg/l findet kaum noch ein Abbau der Alkylphenole statt.
- Liegen die Konzentrationen der kurzkettigen Alkylphenole und/oder die der vergesellschafteten Aromaten bei mehr als 30 mg/l erfolgt wahrscheinlich überhaupt kein mikrobiologischer Abbau der Kontaminanten, weil vermutlich dann die Schadstoffe eine zu toxische Wirkung auf die Biozönose ausüben.
- Eine ähnliche toxische Wirkung entfaltet offenbar auch Schwefelwasserstoff. Bei Konzentrationen von über 5 mg/l werden unabhängig von der Konzentration der organischen Schadstoffe keine Aromaten mehr abgebaut.
- Als mögliches weiteres Hemmnis kann auch die Ionenstärke des Wassers angeführt werden. So sind bei Versuchen, die hier nicht dargestellt wurden, schon ab 100 mg/l Chlorid deutlich schlechtere Abbauraten im Vergleich zu chloridärmeren Proben festgestellt wurden.

Tabelle 11: Abbaubarkeit der kurzkettigen Alkylphenole und der vergesellschafteten organischen Kontaminanten unter anaeroben Redoxbedingungen in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des jeweiligen organischen Kontaminanten

Konzentrationsniveau	> 0 .. 100 µg/l					> 100 .. 1000 µg/l					> 1000 .. 10000 µg/l					> 10000 µg/l					
	+++	++	+	-		+++	++	+	-		+++	++	+	-		+++	++	+	-		
Phenol																					
2-Methylphenol																					
3-Methylphenol																					
4-Methylphenol																					
2,3-Dimethylphenol																					
2,4-Dimethylphenol																					
2,5-Dimethylphenol																					
2,6-Dimethylphenol																					n. n.
3,4-Dimethylphenol																					
3,5-Dimethylphenol																					
2,3,5-Trimethylphenol																					n. n.
2,3,6-Trimethylphenol																					n. n.
2,4,6-Trimethylphenol																					n. n.
2-Ethylphenol																					n. n.
3-Ethylphenol																					
4-Ethylphenol																					
4-Propylphenol																					n. n.
4-Isopropylphenol																					n. n.
Benzol																					
Toluol																					n. n.
Ethylbenzol																					n. n.
meta-/para-Xylol																					n. n.
ortho-Xylol																					n. n.
1,2,3-Trimethylbenzol																					n. n.
1,2,4-Trimethylbenzol																					n. n.
1,3,5-Trimethylbenzol																					n. n.
Inden																					
Indan																					n. n.
Naphthalin																					
1-Methylnaphthalin																					n. n.
2-Methylnaphthalin																					n. n.
Acenaphthen																					> S
Fluoren																					≥ S
Phenanthren																					n. n.
Carbazol																					≥ S
Benzo[b]thiophen																					n. n.
3-Methylbenzo[b]thiophen																					n. n.
Benzo[b]furan																					n. n.
2-Methylbenzo[b]furan																					n. n.
Dibenzofuran																					n. n.
2-Methyldibenzofuran																					n. n.

++++ Halbwertszeit < 1/8 a, +++ Halbwertszeit zwischen 1/8 a und 1/4 a, ++ Halbwertszeit zwischen 1/4 a und 1/2 a, + Halbwertszeit zwischen 1/2 a und 3/4 a, — Halbwertszeit > 3/4 a;
n. n. = nicht nachgewiesen (diese Konzentrationen wurden in keinen Ansätzen nachgewiesen), S = Wasserlöslichkeit

7 Charakterisierung des Sorptionsverhaltens von kurzkettigen Alkylphenolen

Mithilfe von Säulenexperimenten wurde das Sorptionsverhalten von kurzkettigen Alkylphenolen an in Deutschland weit verbreiteten quartären Sanden im Labormaßstab grundlegend untersucht. Dabei stand im Mittelpunkt, inwieweit es bei der Sorption eine Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffanteil des Sorbens (f_{oc}), des pH-Wertes der wässrigen Phase und der organischen Zusammensetzung derselben gibt. Hierfür wurden zwölf Einzelversuche mit entsprechender Variation dieser Parameter durchgeführt. Zum einen erfolgte dabei die Verwendung von organikarmen Sand ($f_{oc} = 0,0001 \text{ g C / g Sediment}$, $n_e = 0,37 \pm 0,04$) und zum anderen von mit organischem Material aufdotiertem Sand ($f_{oc} = 0,004 \text{ g C / g Sediment}$, $n_e = 0,33 \pm 0,05$). Beide Materialien wurden mit relativ alkylphenolarmen (Gaswerk Sachsen, GWM 1) und mit sehr stark alkylphenolkontaminierten Wässern (Kokerei Brandenburg, GWM 1), jeweils auf pH 5, 7 oder 9 eingestellt, mit einem Durchfluss von ca. 5 ml/min beaufschlagt. Der mikrobielle Abbau sollte bei diesem Experiment keine Rolle spielen, so dass dieser Parameter durch Zugabe von Natriumazid ausgeschaltet wurde. Neben der Hauptgröße Advektion und der hydrodynamischen Dispersion ($0,09 \dots 6 \text{ cm}^2/\text{min}$) hatte somit nur noch die Retardation einen Einfluss auf die Mobilität der Schadstoffe. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen finden sich dazu in der Abbildung 14 wieder. Die Mobilität der ausgewählt dargestellten Schadstoffe wird hierbei als Quotient der effluenten Konzentrationen zu den Zulaufkonzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchslaufzeit (jeweils 600 Minuten) im Vergleich zu dem Durchbruchverhalten des konventionellen Tracers (keine Retardation) dargestellt. Die modelltechnische Auswertung erfolgte über den analytischen Ansatz nach Ogata und Banks (1961), wobei die hieraus resultierenden Retardationsfaktoren für alle nachweisbaren Substanzen in der Tabelle 12 aufgeführt werden.

Bei der Gesamtbetrachtung aller nachstehenden Ergebnisse lässt sich die Mobilität der Alkylphenole wie folgt beschreiben:

- Die Mobilität der kurzkettigen Alkylphenole ist unter allen hier untersuchten Umständen wesentlich höher als die der strukturanalogen BTEXT-Aromaten oder der PAK bzw. der benzoannelierten NSO-Heterozyklen.
- Die Mobilität der organischen Schadstoffe folgt ungefähr der Größe der $\log K_{ow}$ -Werte. Hierbei gilt für die Mobilität folgende Reihenfolge: Konventioneller Tracer \approx Phenol \approx Methylphenole $>$ Dimethylphenole \approx Ethylphenole $>$ Trimethylphenole (vermutlich \approx Propylphenole) $>$ Inden $>$ Benzol $>$ Toluol $>$ Xylol \approx Ethylbenzol \approx 2-Ring-Heterozyklen $>$ Indan $>$ Naphthalin \approx Trimethylbenzole $>$ Carbazol $>$ Methylnaphthaline $>$ 3-Ring-PAK \approx Dibenzofuran. Innerhalb der Isomere gibt es mit Ausnahme der Trimethylbenzole dabei keine nennenswerten Unterschiede (Mobilität: 1,2,3-TMB $>$ 1,2,4-TMB $>$ 1,3,5-TMB).
- Bei organikarmen Sanden werden die Alkylphenole unabhängig von der organischen Zusammensetzung der wässrigen Phase und dessen pH-Wert unterschiedslos nicht retardiert. Im Prinzip trifft dies allerdings auch auf die BTEXT-Aromaten und die bicyklischen Carbo- und NSO-Heterozyklen zu. Bei einem höheren Organikanteil des Sandes erfolgt zwar eine stärkere Sorption der Alkylphenole (am stärksten retardiert das 2,4,6-Trimethylphenol), jedoch ist diese schon bei einem Vergleich zu den strukturähnlichen BTEXT-Aromaten als marginal zu bewerten.
- Die kurzkettigen Alkylphenole und die BTEXT-Aromaten werden bei einer Vergesellschaftung mit den hydrophoben PAK wahrscheinlich aufgrund der Ausbildung von Mehrschichten auf den Sorptionsplätzen stärker retardiert (vgl. Wasser vom Gaswerk Sachsen und der Kokerei Brandenburg). Der Effekt ist aber vergleichsweise wenig bedeutsam. Die Retardation ist eigentlich erst für die homo- und heterozyklischen Aromaten mit mindestens drei kondensierten Ringsystemen als relevanter NA-Prozess einzustufen.

- Bei den Alkylphenolen ist nur bei einem höheren Organikanteil eine gewisse pH-Abhängigkeit der Sorption zu erkennen, wobei bei alkalischen Bedingungen offenbar etwas stärkere Interaktionen zwischen den Phenolationen und der organischen Matrix auftreten. Der Einfluss dieses Effektes ist aber derart gering, dass er im Grunde genommen sich im Bereich der Messwerttoleranzen abspielt und erst recht im Vergleich zu den anderen organischen Kontaminanten zu vernachlässigen ist. Die Versuche zeigten vielmehr, dass der pH-Wert eher einen Einfluss auf die trizyklischen NSO-Heterozyklen ausübt, wobei bei höheren pH-Werten diese augenscheinlich stärkere Interaktionen mit der organischen Matrix eingehen. Überraschenderweise kann dies auch für das homozyklische Iden konstatiert werden, dessen Ursache aber im Rahmen dieser Versuchsreihe nicht geklärt werden kann.

Bei Betrachtung und Bewertung aller Ergebnisse sind somit die kurzkettigen Alkylphenole in der wässrigen Phase als nahezu uneingeschränkt mobile organische Kontaminanten einzustufen. Die Sorption kann demnach bei der Beurteilung der natürlichen Selbstreinigung einer Altlast als Prozess vernachlässigt werden. Sie besitzt allenfalls in Grenzfällen, d.h. unter den Umständen, dass abiotisch einer Polymerisierung der kurzkettigen Alkylphenole erfolgt (sehr saure Wässer in Verbindung mit Montmorillonit), eine gewisse Bedeutung (vgl. Kapitel 2.3).

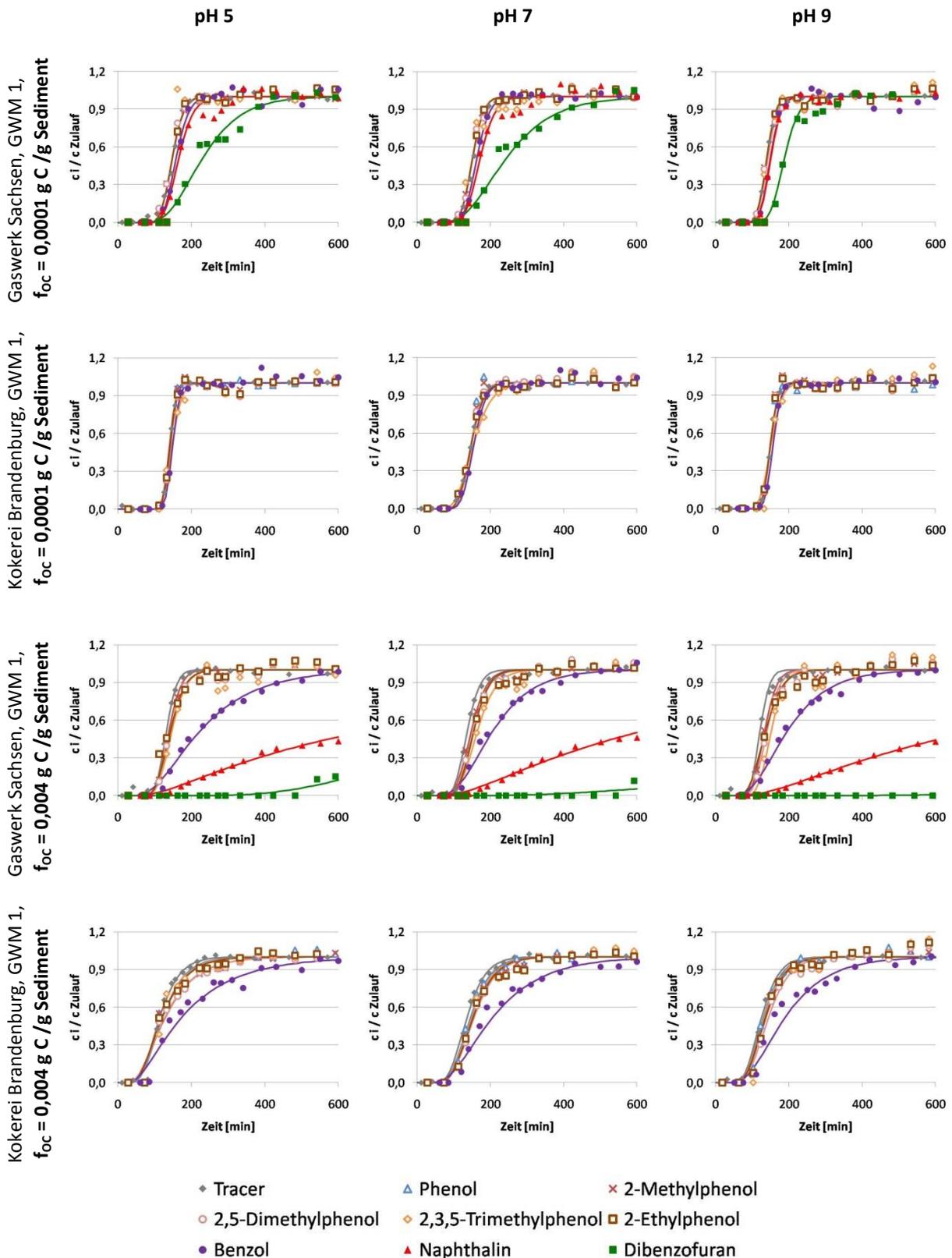


Abbildung 14: Migrationsverhalten des Tracers und einiger ausgewählter organischer Kontaminanten in den mit Sand befüllten Säulen in Abhängigkeit vom pH-Wert des vom Gaswerk Sachsen bzw. des von der Kokerei Brandenburg stammenden Zulaufwassers (jeweils GWM 1) und des organischen Kohlenstoffgehalts des Sorbens

Tabelle 12: Organische Zusammensetzung des vom Gaswerk Sachsen bzw. des von der Kokerei Brandenburg stammenden Säulenzulaufwassers und Retardationsfaktoren der nachweisbaren organischen Kontaminanten im Säulenversuch bei drei verschiedenen pH-Werten des Säulenzulaufwassers und zwei verschiedenen organischen Kohlenstoffanteilen des Sorbens

Retardation von teerölbürtigen Aromaten an Sand und Sand-Gemischen (Zugabe von organischer Matrix)	Gaswerk Sachsen						Kokerei Brandenburg							
	C _{Zulauf} µg/l	f _{OC} = 0,0001 g C /g Sed.			f _{OC} = 0,004 g C /g Sed.			C _{Zulauf} µg/l	f _{OC} = 0,0001 g C /g Sed.			f _{OC} = 0,004 g C /g Sed.		
		R _f (pH 5)	R _f (pH 7)	R _f (pH 9)	R _f (pH 5)	R _f (pH 7)	R _f (pH 9)		R _f (pH 5)	R _f (pH 7)	R _f (pH 9)	R _f (pH 5)	R _f (pH 7)	R _f (pH 9)
Phenol	< 5						64000	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	
2-Methylphenol	61	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	20000	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
3-Methylphenol	< 5							27000	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
4-Methylphenol	11	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	23000	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
2,3-Dimethylphenol	15	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	990	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,1
2,4-Dimethylphenol	47	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2	2900	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2
2,5-Dimethylphenol	42	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1700	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2
2,6-Dimethylphenol	28	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2	610	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1
3,4-Dimethylphenol	18	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	980	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1
3,5-Dimethylphenol	58	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1800	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,1
2,3,5-Trimethylph.	20	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,3	120	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
2,3,6-Trimethylph.	< 5							84	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
2,4,6-Trimethylph.	15	1,0	1,1	1,0	1,4	1,4	1,3	120	1,0	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1
2-Ethylphenol	10	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	810	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
3-Ethylphenol	14	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	2100	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2
4-Ethylphenol	< 10							2200	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2
Benzol	260	1,1	1,1	1,1	1,7	1,5	1,6	1800	1,1	1,1	1,1	1,5	1,5	1,5
Toluol	220	1,1	1,1	1,1	2,1	1,8	2,0	640	1,1	1,1	1,1	1,5	1,6	1,7
Ethylbenzol	90	1,1	1,1	1,1	3,3	2,6	2,9	< 20						
meta-/para-Xylol	480	1,1	1,1	1,1	3,3	2,8	3,2	30	1,1	1,0	1,0	1,1	1,2	1,1
ortho-Xylol	410	1,1	1,1	1,1	3,1	2,5	2,9	< 20						
1,2,3-Trimethylbenzol	98	1,1	1,1	1,1	4,6	3,9	4,5	< 20						
1,2,4-Trimethylbenzol	170	1,1	1,2	1,1	5,5	4,3	5,3	< 20						
1,3,5-Trimethylbenzol	58	1,1	1,2	1,1	6,0	4,9	5,6	< 20						
Inden	770	1,0	1,1	1,1	1,8	2,7	3,1	75	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
Indan	29	1,1	1,2	1,1	4,6	3,5	4,3	< 20						
Naphthalin	3200	1,1	1,1	1,1	5,0	4,4	5,7	< 20						
1-Methylnaphthalin	220	1,2	1,2	1,2	>10	>10	>10	< 20						
2-Methylnaphthalin	210	1,3	1,3	1,3	>10	>10	>10	< 20						
Fluoren	69	1,5	1,5	1,5	>10	>10	>10	< 20						
Phenanthren	48	1,9	1,9	2,0	>10	>10	>10	< 20						
Carbazol	85	1,4	1,5	1,2	4,7	5,8	6,3	< 20						
Benzo[b]thiophen	120	1,0	1,0	1,0	3,2	2,6	3,2	< 20						
Benzo[b]furan	260	1,0	1,0	1,0	2,2	2,1	2,4	< 20						
2-Methylbenzo[b]fur.	67	1,0	1,0	1,0	4,0	3,6	3,8	< 20						
Dibenzofuran	71	1,6	1,6	1,4	8,0	>10	>10	< 20						

8 Zusammenfassende Monitoring- und Analyseempfehlungen und Ausblick

Die Auswertung der Literatur und die eigenen Untersuchungen an den vier Referenzstandorten haben die prinzipielle Relevanz der kurzkettigen Alkylphenole für Beurteilung von Altlasten mit carbochemischen Hintergrund belegt. Die Tabelle 13 liefert hierzu eine kurze Zusammenfassung der bisher gewonnenen Erkenntnisse. Demnach treten die kurzkettigen Alkylphenole in der Regel immer mit anderen organischen Kontaminanten in vergesellschafteter Form auf. Inwieweit dabei die kurzkettigen Alkylphenole eine herausragende Stellung einnehmen, hängt in erster Linie von der Nutzungshistorie bzw. von den potentiellen Quellen der Grundwasserkontamination ab. Am bedeutsamsten sind sie an den Standorten, wo die kurzkettigen Alkylphenole gezielt produziert, gelagert und verarbeitet wurden. Hierbei kommen am ehesten alte Kokereien und Betriebe, die Phenolharze u. a. herstellten, in Betracht. An Standorten, an denen aber ausschließlich Teere als ungenutzte Produktionsrückstände vergraben wurden, spielen sie im Vergleich zu mehrkernigen Aromaten nur eine untergeordnete Rolle. Demzufolge besteht nicht immer das Erfordernis, eine carbochemisch geprägte Altlast auf die in diesem Bericht aufgeführten 18 Einzelsubstanzen untersuchen zu lassen. Einen guten Anhaltspunkt für eine etwaige Relevanz liefern die bekannten Parameter Phenolindex und DOC. Sollte der Phenolindex in den Proben aus der Schadherdnähe deutlich höhere Werte als 0,2 mg/l anzeigen und das Phenolindex-DOC-Verhältnis einen Wert von 0,2 signifikant überschreiten, gebietet sich die Einzelstoffanalytik. Obwohl es noch keine endgültige DIN-Vorschrift hierfür gibt, können alkylphenolhaltige Flüssigproben relativ problemlos mithilfe der Flüssig-flüssig-Extraktion mit Derivatisierungsschritt (oder der SPME-Methode) aufgearbeitet und mit nachfolgender gaschromatographischer Trennung und MS-Detektion analysiert und quantifiziert werden. Nach den veröffentlichten Literaturstellen und den Untersuchungen am Standort zufolge, scheint sich die größte Relevanz auf die in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen zu beschränken. Daneben besteht die Möglichkeit, noch weitere Propyl- und Isopropylphenole in die Analytik einzubeziehen, obwohl sich nach Auswertung der Daten der vier Referenzstandorte keine Notwendigkeit hierfür ergibt. Die strukturähnlichen Methoxyphenole waren auch - zumindest an den vier Referenzstandorten - ohne Belang. Die Sachlage könnte sich jedoch an Standorten der Papierherstellung aufgrund des Vorkommens in Hölzern [Kjällstrand et al., 2000] anders darstellen. Von den 18 hier analysierten Substanzen haben vor allem die Di- und Trimethylphenole die größte Bedeutung für die carbochemisch geprägten Altlasten. Dies ist mit dem Nachweis an allen vier Standorten, der relativ weiten Ausbreitung im Feld, der vermutlich hohen Ökotoxizität, der niedrigen Sorption an Standortsedimenten und - im Falle der 2,6-methylierten Vertreter - mit der sehr schlechten Abbaubarkeit zu begründen. Das Phenol und die Methylphenole kommen zwar in den Hauptschadenbereichen mitunter in wesentlich höheren Konzentrationen vor und werden ebenso wenig retardiert, jedoch haben sie aufgrund der relativ guten mikrobiologischen Abbaubarkeit unter aeroben und anaeroben Bedingungen verhältnismäßig kurze Fahnenlängen. Die Ethylphenole nehmen zwischen diesen Gruppen in allen Belangen eine Mittelstellung ein und sind somit noch als relevant einzustufen, wohin gehend die Propylphenole wegen der stets nachgewiesenen wesentlich geringeren Konzentrationsniveaus keine große Bedeutung besitzen.

Tabelle 13: Zusammenfassende Bewertung des Umweltverhaltens von Phenol und der kurzkettigen Alkylphenole anhand der erhobenen Daten der vier Referenzstandorte

	Vorkommen in den Sekundärquellbereichen	Ausbreitung im Feld	Sorption am Sediment	Abbaubarkeit	Bewertung
Phenol	<ul style="list-style-type: none"> • bei reinen Teer- und Teerölquellen unbedeutend • liegen Schäden an Phenolanlagen vor, sind hohe Konzentrationen in der Wasserphase möglich (> 100 mg/l) 	<ul style="list-style-type: none"> • i. d. R. wenige 100 m 	<ul style="list-style-type: none"> • ist bei sandigen Aquiferen irrelevant 	<ul style="list-style-type: none"> • aerob und anaerob bis zu einem Konzentrationsniveau von 100 µg/l sehr gut, darüber mäßige, ab 10 mg/l schlechte Abbaubarkeit 	bedingt relevant
Methylphenole	<ul style="list-style-type: none"> • wie Phenol 	<ul style="list-style-type: none"> • wie Phenol 	<ul style="list-style-type: none"> • ist bei sandigen Aquiferen irrelevant 	<ul style="list-style-type: none"> • im Prinzip wie Phenol • Abbaubarkeit: Phenol ≈ 4-MP > 3-MP > 2-MP 	bedingt relevant
Dimethylphenole	<ul style="list-style-type: none"> • bei reinen Teer- und Teerölquellen treten sie im Vgl. zu Phenol und den Methylphenolen in höheren Konzentrationen auf • bei Schäden an Phenolanlagen > 10 mg/l je Isomer möglich • die Konzentrationen aller Isomere liegen zumeist auf dem Niveau der BTEXT-Aromaten 	<ul style="list-style-type: none"> • deutlich größer als die des Phenols und der MP • Das 2,6- und 3,5-Isomer migrieren mehrere 100 m und markieren mitunter die Fahnnenspitze 	<ul style="list-style-type: none"> • Sehr geringe Sorption (<< Benzol) • ist bei sandigen Aquiferen nahezu irrelevant 	<ul style="list-style-type: none"> • aerob gut (2,6-Isomer mäßig bis schlecht) • anaerob bis zu einem Konzentrationsniveau 1 mg/l gut abbaubar (außer 2,6-Isomer), darüber mäßig bis schlecht • Abbaubarkeit: MP ≥ 2,4-DMP > 2,5-DMP ≈ 3,5-DMP > [...] > 2,6 -DMP 	relevant (2,6- und 3,5-Isomer sehr relevant)
Trimethylphenole	<ul style="list-style-type: none"> • die Konzentrationen der Trimethylphenole sind zumeist geringer als die der Dimethylphenole • das 2,3,5-Isomer tritt im Vgl. zu den anderen Isomeren i. d. R. in höchsten Konzentrationen auf • das 3,4,5-Isomer ist bedeutungslos 	<ul style="list-style-type: none"> • mit Ausnahme des 3,4,5-Isomers markieren i. d. R. die Trimethylphenole mit einigen Heterozyklen die Fahnnenspitze 	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Sorption (< Benzol) • ist bei sandigen Aquiferen kaum relevant • geringfügig stärkere Sorption im alkalischen Bereich 	<ul style="list-style-type: none"> • aerob gut bis mäßig, die 2,6-Isomere zumeist schlecht • nur das 2,3,5-Isomer ist anaerob bis zu einem Konzentrationsniveau von 100 µg/l gut bis mäßig abbaubar, im Übrigen schlecht abbaubar • Abbaubarkeit: 3,4-DMP ≥ 2,3,5-TMP > 2,3,6-TMP ≈ 2,4,6-TMP 	sehr relevant (3,4,5-Isomer irrelevant)
Ethylphenole	<ul style="list-style-type: none"> • die Konzentrationen der Ethylphenole liegen zumeist zwischen oder auf dem Niveau der Di- und Trimethylphenole 	<ul style="list-style-type: none"> • i. d. R. gilt für die Ausbreitung im Feld: MP < EP < DMP 	<ul style="list-style-type: none"> • analog zu den Dimethylphenolen 	<ul style="list-style-type: none"> • bis zu einem Konzentrationsniveau von 100 µg/l aerob und anaerob gut abbaubar, darüber mäßig bis schlecht • Abbaubarkeit: 2,5-DMP ≈ 3-EP ≈ 4-EP > 2EP 	relevant
Propylphenole	<ul style="list-style-type: none"> • im Vgl. zu den anderen Alkylphenolen relativ bedeutungslos 	<ul style="list-style-type: none"> • ähnlich wie Phenol und Methylphenole 	<ul style="list-style-type: none"> • analog zu den Trimethylphenolen 	<ul style="list-style-type: none"> • aerob und anaerob gut bis mäßig (< 100 µg/l) • Abbaubarkeit: 2,3,5-TMP ≈ 4-PP > 4-IPP 	irrelevant

Bei den Stoffeigenschaften sind die Sorptions- und Abbaudaten (auch mit diesem Vorhaben) gut untersucht. Hier gibt es derzeit keinen Bedarf an weiteren Untersuchungen. Das Wissensdefizit zu den toxikologischen Daten ist demgegenüber wesentlich. Für alle hier betrachteten Alkylphenole (beginnend mit den Dimethylphenolen) und prägnante Stoffgemische ist in weiteren Vorhaben die Ökotoxizität systematisch zu untersuchen (siehe auch Kapitel 2.1). Auch die Daten zur Humantoxizität sind defizitär.

Große Wissensdefizite gibt es auch noch zu den Metaboliten der kurzkettigen Alkylphenole. Die meisten Derivate des Catechols und des Hydrochinons sind prinzipiell abbaubar, jedoch sind nach einer Studie von Hollender et al. (1995) zufolge, auch stabile Intermediate bei der Transformation kurzkettiger Alkylphenole aufgetreten. Wie auch bei den kurzkettigen Alkylphenolen selbst, gibt es nur wenig Anhaltspunkte über die Toxizität derartiger Produkte. Daher ist eine verbindliche Ableitung von Grenzwerten noch offen. Des Weiteren existieren noch sehr große Wissenslücken im Bezug auf das Umweltverhalten in Oberflächengewässern und anderen Umweltkompartimenten. Beispielsweise gibt es noch keine verfügbaren Daten zum Vorkommen und Verbreitung dieser Substanzen in fließenden oder stehenden Gewässern nach punktuellen Einleitestellen oder systematisch zusammengestellte Daten, woraus sich die Bedeutung von diffusen Quellen ableiten ließe. Insgesamt fehlen hierzu auch Daten von kurzkettigen Alkylphenolen in Böden und Sedimenten, wengleich diese organischen Schadstoffe wegen der geringen Sorptionsneigung nicht zur Akkumulation neigen sollten. Im Übrigen bestehen noch große Kenntnisdefizite über die Mobilität dieser Substanzen in der Atmosphäre. Somit leitet sich die Notwendigkeit weiterer wissenschaftlicher Forschung zu dieser Stoffgruppe eindeutig ab.

Literatur

- AHMARUZZAMAN, MD. (2008): Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **143**, 48-67
- ALBANIS, T.A. AND DANIS, T.G. (1998): Analyses of phenolic compounds in soil and sediment by using SPE-disks and gas chromatography techniques. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **74**(1-4), 55-67
- BALTUSSEN, H.A. (2000): New Concepts in Sorption Based Sample Preparation for Chromatography. *Dissertation*. Technische Universiteit Eindhoven
- BASTOW, T.P., VAN AARSSSEN, B.G.K., HERMAN, R., ALEXANDER, R., KAGI, R.I. (2003): The effect of oxidation on the distribution of alkylphenols in crude oils. *Organic Geochemistry* **34**, 1103-1111
- BATABYAL, D., SAHU, A., AND CHAUDHURI, S.K. (1995): Kinetics and mechanism of removal of 2,4-dimethylphenol from aqueous solutions with coal fly ash. *Separ. Technol.* **5**, 179-186.
- BAYER AG (2000): Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaromaten. Patentanmeldung beim Deutschen Patent- und Markenamt
- BEHRENDT, J. (1993): Biologisch-chemische Behandlung von Prozeßwässern der Altlastensanierung sowie von kontaminierten Grundwässern. *Dissertation*. Technische Universität Berlin
- BLOTEVOGEL, J., HELD, T., RIPPEN, G., WIESERT, P. (2007): Heterocyclische Aromaten und andere teerölytische Schadstoffe im Grundwasser - TP 1: Bewertung der Stoffeigenschaften und des Vorkommens im Hinblick auf das Potenzial an natürlichem Rückhalt und Abbau. Abschlussbericht. Förderschwerpunkt KORA. 03 P2 1a
- BÖHM, E., HILLENBRAND, T., MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F., MÜLLER, B., WIEDERHOLD, J., HERRCHEN, M. KLEIN, M. (2002): Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. Umweltbundesamt. Forschungsbericht 200 28 234 UBA-FB 000394
- BOITSOV, S., MJØS, S.A., MEIER, S. (2007): Identification of estrogen-like alkylphenols in produced water from offshore oil installations. *Marine Environmental Research* **64**, 651-665
- BOUTWELL, R.K. AND BOSCH, D. (1959): The tumor-promoting action of phenol and related compounds for mouse skin. *Cancer Res.* **19**, 413-424

- BOUTWELL, R.K., RUSCH, H.P., BOOTH, B. (1956): Tumor production by phenol and related compounds. *Ibid.* **296**
- BOUTWELL, R.K., RUSCH, H.P., BOSCH, D. (1955): The action of phenol and related compounds in tumor formation. *Proc. Am Assn. Cancer Res.* **2**, 6-7
- BRAUER, H. (1996): Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik: Band 1: Emissionen und ihre Wirkungen. Springer-Verlag
- BROWN, S.C., GRADY, C.P.L., AND TABAK, H.H. (1990): Biodegradation kinetics of substituted phenolics: Demonstration of a protocol based on electrolytic respirometry. *Water Res.* **24** (7), 853-861
- BUDDRUS, J. (2003): Grundlagen der organischen Chemie. 3. Ausgabe. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin
- BUKOWSKA, B., GOSZCZYŃSKA, K., AND DUDA, W. (2003): Effect of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and 2,4 dimethylphenol on human erythrocytes. *Pesticide Biochemistry and Physiology* **77**, 92-98
- BUKOWSKA, B., MICHAŁOWICZ, J., KROKOSZ, A., AND SICIŃSKA P. (2007): Comparison of the effect of phenol and its derivatives on protein and free radical formation in human erythrocytes (in vitro). *Blood Cells, Molecules, and Diseases* **39**, 238-244
- CASAL, M.D., DÍEZ, M.A., ALVAREZ, R., BARRIOCANAL, C. (2008): Primary tar of different coking coal ranks. *International Journal of Coal Geology* **76**, 237-242
- CASTILLO, M., PUIG, D., AND BARCELO, D. (1997): Determination of priority phenolic compounds in water and industrial effluents by polymeric liquid-solid extraction cartridges using automated sample preparation with extraction columns and liquid chromatography Use of liquid-solid extraction cartridges for stabilization of phenols. *Journal of Chromatography A* **778**, 301-311
- CHEN, J.-L. AND LIU, C.-Y. (2005): Optimization of preconcentration and isolation for the determination of 15 phenols by supercritical-fluid extraction and gas chromatography with metallomesogenic stationary phase. *Analytica Chimica Acta* **528**, 83-88
- CITRA, M.J. (1999): Estimating the pKa of phenols, carboxylic acids and alcohols from semi-empirical quantum chemical methods. *Chemosphere* **38**, 191-206
- CROCELLÀ, V., CERRATO, G., MAGNACCA, G., MORTERRA, C., CAVANI, F., COCCHI S., PASSERI, S., SCAGLIARINI, D., FLEGO, C., AND PEREGO, C. (2010): The balance of acid, basic and redox sites in Mg/Me-mixed oxides: The effect on catalytic performance in the gas-phase alkylation of m-cresol with methanol. *Journal of Catalysis* **270**, 125-135
- DI CORCIA, A., MARCHESI, S., SAMPERI, R. (1993): Selective determination of phenols in water by a two-trap tandem extraction system followed by liquid chromatography. *J. Chromatogr.* **642**, 175-184
- DIETZSCH, K. (1958): Die Nebenbestandteile einer auf Braunkohlebasis gewonnenen m-p-Kresolfraktion. *Journal für Praktische Chemie* **7** (3-4), 173-179
- DIN 38404-5 (1984): Bestimmung des pH-Wertes.
- DIN 38405-26 (1993): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D), Photometrische Bestimmung des Sulfids (D26).
- DIN 38407-8 (1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F), Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion (F8).
- DIN 38407-9 (1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F), Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F9)
- DIN EN 1484 (1997): Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC).
- DIN EN 13137 (2001): Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlamm und Sedimenten
- DIN EN 27888 (1993): Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.
- DIN EN 38404-6 (1984): Bestimmung der Redoxspannung.

- DIN EN ISO 10304-2 (1996): Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie -Teil 2D: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser.
- DIN ISO 18857-1 (2005): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung ausgewählter Alkylphenole – Teil 1: Verfahren für nichtfiltrierte Proben mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion und Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion
- DIN ISO 18857-2 (2009): Water quality – Determination of selected alkylphenols – Part 2: Gas chromatographic-mass spectrometric determination of alkylphenols, their ethoxylates and bisphenol A in non-filtrated samples following solid-phase extraction and derivatisation
- DOBOS, A. (1975): *Electrochemical Data, A Handbook for Electrochemists in Industry and Universities.* Akadémiai Kiadó, Budapest
- DOHNAL, V. AND FENCLOVA, D. (1995): Air- Water Partitioning and Aqueous Solubility of Phenols. *J. Chem. Eng. Data* **40**, 478-483
- DOMININGHAUS, H. (2004): *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften.* 6. Ausgabe. Springer-Verlag
- E DIN 38407-27 (2008): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 27: Bestimmung ausgewählter Phenole in Sickerwasser (F 27)
- Evans, W.C. (1963): The Microbiological Degradation of Aromatic Compounds. *J. gen. Microbiol.* **32**, 177-184
- EWERS, J., RUBIO, M.A., KNACKMUSS, H.-J., AND FREIER-SCHRÖDER, D. (1989): Bacterial metabolism of 2,6-xenol. *Appl. Environ. Microbiol.* **55**, 2904-2908
- FEDORAK, P.M. AND HRUDEY, S.E. (1984): The effects of phenol and some alkyl phenolics on batch anaerobic methanogenesis. *Water Res.* **18**. (3), 361-367
- FERREIRA, M., VARELA, H., TORRESI R.M., TREMILOSI-FILHO, G. (2006): Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. *Electrochimica Acta* **52**, 434-442
- FIAMEGOS, Y.C., KARATAPANIS, A., AND STALIKAS, C.D. (2010): Microwave-assisted phase transfer catalysis for the rapid one-pot methylation and gas chromatographic determination of phenolics. *Journal of Chromatography A* **1217**, 614-621
- FIAMEGOS, Y.C., KEFALA, A.-P., AND STALIKAS, C.D. (2008): Ion-pair single-drop microextraction versus phase-transfer catalytic extraction for the gas chromatographic determination of phenols as tosylated derivatives. *Journal of Chromatography A* **1190**, 44-51
- FICHTNER, T. (2006): Substanzdatenbank Alkylphenole. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
- FRASER, M., BARKER, J.F., BUTLER, B., BLAINE, F., JOSEPH, S., AND COOKE, C. (2008): Natural attenuation of a plume from an emplaced coal tar creosote source over 14 years. *Journal of Contaminant Hydrology* **100**, 101-115
- FUNG, Y.S., LONG, Y.H. (2001): Determination of phenols in soil by supercritical fluid extraction–capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A* **907**, 301–311
- GELLERT, G. (2000): Relationship between summarizing chemical parameters like AOX, TOC, TNb, and toxicity tests for effluents from the chemical production. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **65**, 508-513
- GHOSH, J.P., TAYLOR, K.E., BEWTRA, J.K., BISWAS, N. (2008): Laccase-catalyzed removal of 2,4-dimethylphenol from synthetic wastewater: Effect of polyethylene glycol and dissolved oxygen. *Chemosphere* **71**, 1709-1717
- GOERLITZ, D.F., TROUTMAN, D.E., GODSY, E.M., FRANKS, B.J. (1985): Migration of Wood- Preserving Chemicals in Contaminated Groundwater in a Sand Aquifer at Pensacola, Florida. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 955-961
- GOSSAUER, A. (2006): Struktur und Reaktivität der Biomoleküle: Eine Einführung in die organische Chemie. *Helvetica Chimica Acta*
- GROSSMANN, J., MÜLLER, K., NITSCHKE, F., DRANGMEISTER, J., VOIGT, H.-J., TISCHER, L., FIEBIG, H.-J. UND HAHN, S. (2005): Nationale und internationale Sachstandsrecherche – Mineralölkohlenwasserstoffe –, Teil 2.3: Chemisch-physikalische und toxikologische Eigenschaften der Stoffgruppen und

- Einzelstoffe. Fachinformation des Landesumweltamtes (Internetpräsentation) Nr. 6. Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg, 51
- HÄCK, M. (2004): Ein neuartiges optisches Verfahren zur Messung der Sauerstoffkonzentration im Wasser - Lumineszenz Dissolved Oxygen (LDO), Düsseldorf
- HANAI, T., KOIZUMI, K., KINOSHITA, T., ARORA, R., AHMED, F. (1997): Prediction of pKa values of phenolic and nitrogen-containing compounds by computational chemical analysis compared to those measured by liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **762**, 55-61
- HARRISON, I., WILLIAMS, G.M., HIGGO, J.J.W., LEADER, R.U., KIM, A.W., AND NOY, D.J. (2001): Microcosm studies of microbial degradation in a coal tar distillate plume. *Journal of Contaminant Hydrology* **53**, 319-340
- HARTNIK, T., NORLI, H.R., EGGEN, T., AND BREEDVELD, G.D. (2006): Bioassay-directed identification of toxic organic compounds in creosote-contaminated groundwater. *Chemosphere* **66**, 435-443
- HINE, J. (1960): Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. Deutsche Übersetzung von Erhard Benzig und Volker Vossius. Thieme Verlag, Stuttgart
- HOLLENDER, J., DOTT, W., AND HOPP, J. (1994): Regulation of Chloro- and Methylphenol Degradation in *Comamonas testosteroni* JH5. *Appl. and Environ. Microbiol.* **60** (7), 2330-2338
- HOUBEN-WEYL (1964): Methoden der organischen Chemie, XII/2. *Georg Thieme-Verlag*, Stuttgart, 310 ff.
- JEONG, J.J., KIM, J.H., KIM, C.-K., HWANG, I. AND LEE, K. (2003): 3- and 4-alkylphenol degradation pathway in *Pseudomonas* sp. strain KL28: genetic organization of the lap gene cluster and substrate specificities of phenol hydroxylase and catechol 2,3-dioxygenase. *Microbiology* **149**, 3265-3277
- JOGLEKAR, H.S., SAMANT, S.D., AND JOSHI, J.B. (1991): Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols. *Water Res.* **25** (2), 135-145
- JONSSON, G., STOKKE, T.U., CAVCIC, A., JØRGENSEN, K.B., AND BEYER J. (2008): Characterization of alkylphenol metabolites in fish bile by enzymatic treatment and HPLC-fluorescence analysis. *Chemosphere* **71**, 1392-1400
- KAHRU, A., PÖLLUMAA, L., REIMAN, R., RÄTSEP, A., LIIDERS, M., MALOVERYAN, A. (2000): The Toxicity and Biodegradability of Eight Main Phenolic Compounds Characteristic to the Oil-Shale Industry Wastewaters: A Test Battery Approach. *Environ. Tox.* **15** (5), 431-442
- KAJITA, T., OTA, T., AND TSUJI, A. (1994): Resist Performances and Structure of Phenolic Resins Using Multi-substituted Phenols. *Polymers for Advanced Technologies* **5**, 2-11
- KAKA, J.S., SOMANI, S.M., AND SCHAEFFER, D.J. (1982): Metabolism and Distribution of 2,4-Dimethylphenol in Rat. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **6**, 35-40
- KAMINISKI, U., KUSCHK, P., AND JANKE, D. (1990): Degradation of different aromatic compounds by methanogenic consortia from Saale river sediment acclimated to either o-, m- or p-cresol. *J. Basic Microbiol.* **30** (4), 259-265
- KING, R.A., MAY, B.L., DAVIES, D.A., AND BIRD, A.R. (2009): Measurement of phenol and p-cresol in urine and feces using vacuum microdistillation and high-performance liquid chromatography. *Analytical Biochemistry* **384**, 27-33
- KJÄLLSTRAND, J., RAMNÄS, O, AND PETERSSON, G. (2000): Methoxyphenols from burning of Scandinavian forest plant materials. *Chemosphere* **41** (8), 735-741
- KOLBE, N. (2008): Analyse von Phenolen in komplexen Matrices nach Derivatisierung zu Ferrocenestern. Dissertation. Westfälische Wilhelms-Universität Münster
- KOLOMYTSEVA, M.P., BASKUNOV, B.P., AND GOLOVLEVA, L.A. (2007): Intradiol pathway of para-cresol conversion by *Rhodococcus opacus* 1CP. *Biotechnol. J.* **2**, 886-893
- LAI, P., ZHAO, H., ZENG, M., NI, J. (2009): Study on treatment of coking wastewater by biofilm reactors combined with zero-valent iron process. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 1423-1429
- LEEDJÄRV, A., IVASK, A., VIRTA, M., AND KAHRU, A. (2006): Analysis of bioavailable phenols from natural samples by recombinant luminescent bacterial sensors. *Chemosphere* **64**, 1910-1919

- LEISEWITZ, A. (1996): Reproduktionsschäden und Umwelthormone - ein neues Umweltproblem? Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung und Reproduktionsschäden bei sieben europäischen Tierarten. Greenpeace (Hrsg.)
- LI, T., JIA, Q., SONG, L., SU, R., LEI, Y., ZHOU, W., AND LI, H. (2009): Coupling poly-(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) monolith microextraction to capillary electrophoresis for the determination of phenols in water samples. *Talanta* **78**, 1497-1502
- LIANG, R.-C., POKORA, A.R., AND CYRUS, W.L. (1996): Ein Phenolharz und ein Sensibilisierungsmittel enthaltende Zusammensetzung. Patentanmeldung. Enzymol International, Inc., Bexley, Ohio US, Dokumentenidentifikation DE68924894T2 04.07.1996
- LICHA, T. (2002): Short chained alkyl phenols (SCAP) in groundwater - Chemical Analysis, Adsorption Mechanism and Field cases. *Dissertation*. Friedrich-Schiller-Universität Jena
- LIN, S.-H. AND JUANG, R.S. (2009): Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management* **90**, 1336-1349
- LITWINIENKO, G., KASPRZYCKA-GUTTMAN, T., STUDZINSKI, M. (1997): Effects of selected phenol derivatives on the autoxidation of linolenic acid investigated by DSC non-isothermal methods. *Thermochimica Acta* **307**, 97-106
- LIU, Q., SHENTU, B., GU, C., AND WENG, Z. (2009): The initial oxidative polymerization kinetics of 2,6-dimethylphenol with a Cu-EDTA complex in water. *European Polymer Journal* **45**, 1080-1085
- LLOMPART, M.P., LORENZO, R.A., CELA, R., PARÉ, J.R.J., BÉLANGER J.M.R., LI, K. (1997A): Phenol and methylphenol isomers determination in soils by in-situ microwave-assisted extraction and derivatisation. *Journal of Chromatography A* **757**, 153-164
- LLOMPART, M.P., LORENZO, R.A., CELA, R., LI, K., BÉLANGER J.M.R., PARÉ, J.R.J. (1997B): Evaluation of supercritical fluid extraction, microwave-assisted extraction and sonication in the determination of some phenolic compounds from various soil matrices. *Journal of Chromatography A* **774**, 243-251
- LUA NORDRHEIN-WESTFALEN (2003): Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Band 16. Mobilität und Mobilisierbarkeit von eisenkomplexierten Cyaniden.
- LÜDERS, C. (1999): Entwicklung von Analyseverfahren und Referenzmaterialien für die Bestimmung von Phenolen in umweltrelevanten Matrices. *Dissertation*. Humboldt-Universität Berlin
- MAHUGO SANTANA, C., SOSA FERRERA, Z., SANTANA RODRIGUEZ, J.J. (2005): An environmentally friendly method for the extraction and determination of priority phenols in soils using microwave-assisted micellar extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* **382**, 125-133
- MAZELLIER, P. AND BOLTE, M. (1997): Iron promoted degradation of 2,6-dimethylphenol in aqueous solution. *Chemosphere* **35** (10), 2181-2192
- MAZELLIER, P. AND BOLTE, M. (2000): Heterogeneous light-induced transformation of 2,6 dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **132**, 129-135
- MCCBRIDE, M.B. AND KUNG, K.-H. (1990): Adsorption of phenol and substituted phenols by iron oxides. *Environmental Toxicology and Chemistry* **10** (4), 441-448
- MEIER, S., KLUNGSØYR, J., BOITSOV, S., EIDE, T., SVARDAL, A. (2005): Gas chromatography-mass spectrometry analysis of alkylphenols in cod (*Gadus morhua*) tissues as pentafluorobenzoate derivatives. *Journal of Chromatography A* **1062**, 255-268
- MELBER, C., KIELHORN, J., MANGELSDORF, I. (2004): Coal Tar Creosote (Concise international chemical assessment document; 62). *WHO Library Cataloguing-in-Publication Data*, World Health Organization, Geneva
- MÜLLER, J.A. (2000): Anaerober Abbau von Kresolen und Monohydroxybenzoaten. *Dissertation*. Universität Konstanz
- NANTASENAMAT, C., ISARANKURA-NA-AYUDHYA, C., NAENNA, T., AND PRACHAYASITTIKUL, V. (2008): Prediction of bond dissociation enthalpy of antioxidant phenols by support vector machine. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **27**, 188-196

- NEILSON, A.H., ALLARD, A.S. (2008): Environmental degradation and transformation of organic chemicals. CRC Press
- NISHI, M., NAKANO, K., TAKADA, YOSHIHIRO, KITAKYUSHU, FUKUOKA, JP (1993): Lichtempfindliche Harzmasse und Verfahren zur Erzeugung eines Musters unter Verwendung der Masse. Patentanmeldung. Mitsubishi Kasei Corp., Tokio/Tokyo, JP. Dokumentenidentifikation DE4231875A1 25.03.1993
- O'CONNOR, O.A. AND YOUNG, L.Y. (1989): Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols under methanogenic conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* **8** (10), 853-862
- Ogata, A. and Banks, R.G. (1961): A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. *U.S. Geological Survey Professional Paper, 411-A*, Washington D.C.
- POOL, B.L. AND LIN, P.Z. (1982): Mutagenicity testing in the *salmonella thyphimurium* assay of phenolic compounds and phenolic fractions obtained from smokehouse smoke condensates. *Fd Chem. Toxic.* **20**, 383- 391
- PUIG, D. AND BARCELO, D. (1996): Determination of phenolic compounds in water and waste water trends in analytical chemistry 15 (8), 362- 375
- QI, P., WANG, J., JIN, J., SU, F., AND CHEN, J. (2008): 2,4-dimethylphenol imprinted polymers as a solid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water. *Talanta*, doi:10.1016/j.talanta.2010.03.015
- RAHMAN, M.M. (2002): Sorption and Transport Behaviour of Hydrophobic Organic Compounds in Soils and Sediments of Bangladesh and their Impact on Groundwater Pollution – Laboratory Investigations and Model Solutions. Dissertation am Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG) der Eberhard Karls Universität Tübingen. TGA, C63, 2002
- RAMAKRISHNAN, A. AND GUPTA, S.K. (2008): Effect of hydraulic retention time on the biodegradation of complex phenolic mixture from simulated coal wastewater in hybrid UASB reactors. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 843-851
- RAPPOPORT, Z. (1984): Handbook of Tables for Organic Compound Identification. 3rd Edition. CRC Verlag
- RASMUSSEN, G. AND OLSEN, R.A. (2004): Sorption and biological removal of creosote-contaminants from groundwater in soil/sand vegetated with orchard grass (*Dactylis glomerata*). *Advances in Environmental Research* **8**, 313-327
- REACH-VERORDNUNG (EG/1907/2006) (2008): Berichtigte Fassung (in Kraft seit 1.6.2007): Erwägungsgründe + Art. 1 – 141 + Anhänge (mit den Neufassungen der Anhänge IV + V, EG/987/2008). *Amtsblatt Nr. L 136/3 280 vom 29.5.2007 (Amtsblatt Nr. L 268/14 vom 9.10.2008) zur Verfügung gestellt von der Sonderforschungsgruppe Institutionenanalyse – sofia, Darmstadt, L 136/141 ff.*
- RITTINGER S., RIEBER, N., ARNOLD, N., HOERCHER U. (1995): Process for the preparation of 2,3,6-trimethylphenol. European Patent Application EP0679625
- ROLFES, J. AND ANDERSSON, J.T. (2001): Determination of alkylphenols after derivatization to ferrocenecarboxylic acid esters with gas chromatography-atomic emission detection. *Analytical Chemistry* **73** (13), 3073-3082
- ROMERO, A., SANTOS, A., AND VICENTE, F. (2009): Chemical oxidation of 2,4-dimethylphenol in soil by heterogeneous Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 785-790
- ROUTLEDGE, E.J. AND SUMPTER, J.P. (1997): Structural Features of Alkylphenolic Chemicals Associated with Estrogenic Activity. *The Journal of Biological Chemistry* **272** (6), 3280-3288
- RÜGNER, H., KLEINEIDAMM, S. UND GRATHWOHL, P. (1997): Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial am Beispiel des Phenanthrens. *Grundwasser* **3/97**, 133-138
- SANDERS, J.M., BUCHER, J.R., PECKHAM, J.C., KISSLING, G.E., HEJTMANCIK, M.R., AND CHHABRA, R.S. (2009): Carcinogenesis studies of cresols in rats and mice. *Toxicology* **257**, 33-39
- SAUTER, M. AND LICHA, T. (2002): Use of Short Chained Alkylphenols (SCAP) in Analysis of Transport Behaviour of Oil Contaminated Groundwater. *Agricultural Sciences* **7** (2), 29-37

- SCHÖNEKERL, S., HÜSERS, N., LEIBENATH, C., VANICKOVA, R., HEIDE, P., WIEDEMANN, C. (2009): Untersuchung von NA-Prozessen bei Alkylphenolen. Abschlussbericht zum LfULG-Werksvertrag (Az.: 13-0345.40/3/4), z. Z. unveröffentlicht
- SCHWANKE, S.K., IKINS, W.G., AND BREWER, M.S. (1995): A research note Phenol compounds identified in selectetd liquid smokes. *Journal of Food Lipids* **2**, 239-247
- SCHWARZENBACH, R.P. AND WESTALL, J. (1981): Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies. *Environ. Sci. Technol.* **15** (11), 1360-1367
- SHIBATA, A., INOUE, Y., KATAYAMA, A. (2006): Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils. *Science of the Total Environment* **367**, 979–987
- SOTO, A.M., SONNENSCHNEIN, C., CHUNG, K.L., FERNANDEZ, M.F., OLEA, N., AND OLEA, S. (1995): The e-screen assay as a tool to identify estrogens. An update on estrogenic chemicals. *Environ. Hlth. Perspect.* **103** (7), 113-122
- SPONZA, D.T. (2003): Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **54**, 74-86
- STECK, W., LERMER, H., SCHWARZMANN, M. (1991): Verfahren zur Herstellung von Kresolisomergemischen mit einem Molverhältnis von para- zu meta-Kresol von mindestens 0,6:1 bis 10:1. Europäische Patentanmeldung. BASF Aktiengesellschaft
- TERZIAN, R., SERPONE, N., FOX, M.A. (1995): Primary radicals in the photo-oxidation of aromatics – reactions of xylenols with $\cdot\text{OH}$, $\text{N}_3\cdot$ and $\text{H}\cdot$ radicals and formation and characterization of dimethylphenoxyl, dihydroxydimethylcyclohexadienyl and hydroxydimethylcyclohexadienyl radicals by pulse radiolysis. *Journal of Photochemistry A: Chemistry* **90**, 125-135
- THIELEMANN, H. (1975): Zur Frage der Toxizität und dünn-schichtchromatographischen Trennung der sechs stellungsisomeren Dimethylphenole (Xylenole). *Acta hydrochim. hydrobiol.* **3**, 159-165
- THIELEMANN, H. (1978): Untersuchungen und Erfahrungen über Möglichkeiten zur Bestimmung von Phenolverbindungen in Wässern. *Acta hydrochim. hydrobiol.* **6** (2), 103-108
- THOMAS, A.O. AND LESTER, J.N. (1993): Degradation of Phenols Using Bacteria Isolated from the Subsurface of Manufactured Gas Plants. *Hazardous Waste & Hazardous Materials* **10**, 413-430
- THOMSON, N.R., FRASER, M.J., LAMARCHE, C., BARKER, J.F., AND FORSEY, S.P. (2008): Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology* **102**, 154-171
- TOBICKI, J. AND CERVENY, L. (2003): Hydrogenation of alkyl-substituted phenols over nickel and palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **194**, 249-254
- TRAPIDO, M., VERESSININA, Y., AND MUNTER, R. (1998): Advanced oxidation processes for degradation of 2,4-dichloro and 2,4 dimethylphenol. *J. Environ. Eng-ASCE* **124**, 690-694
- TROCHIMCZUK, A.W., STREAT, M., AND KOLARZ, B.N. (2001): Highly polar polymeric sorbents Characterization and sorptive properties towards phenol and its derivatives. *Reactive & Functional Polymers* **46**, 259-271
- TSAI, J.-C., KUMAR, M., AND LIN, J.-G. (2009): Anaerobic biotransformation of fluorene and phenanthrene by sulfate-reducing bacteria and identification of biotransformation pathway. *Journal of Hazardous Materials* **164**, 847-855
- TSUCHIDA, E. AND NISHIKAWA, H. (1977): Adsorption of phenols on polymers in aqueous solution. *European Polymer Journal* **13** (4), 269-272
- UBV - UMWELTBÜRO GMBH VOGTLAND, BÜRO DR. BEERBALK, TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN (2006): Umweltverhalten kurzkettiger Alkylphenole (Grundlagenstudie). Abschlussbericht zum LfUG-Werkvertrag Az.: 13-0345.43/131
- U.S. EPA (1996A): Soil Screening Guidance: Technical Background Document. US EPA Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA/540/R95/128: 161 S., Washington DC.
- U.S. EPA (1996B): Superfund Chemical Data Matrix. Office of Emergency and Remedial Response. EPA/540/R-96/028: 49 S., Washington DC.
- VARHANICKOVA, D., SHIU, W.Y., MACKAY, D. (1995): Aqueous solubilities of alkylphenols and methoxyphenols at 25°C. *J. Chem. Eng. Data* **40**, 448-451

- WAHYUDIONO, SASAKI, M., AND GOTO, M. (2008): Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water. *Chemical Engineering and Processing* **47**, 1609-1619
- WANG, Y.-T, SUIDAN, M.T., PFEFFER, J.T., NAJM, I. (1988): Effects of some Alkyl Phenols on Methanogenic Degradation of Phenol. *Applied and Environmental Microbiology* **54**, 1277-1279
- WASINSKI, F.A.H. AND ANDERSSON, J.T. (2007): Qualitative analysis of phenols and alcohols in complex samples after derivatization to esters of ferrocene carboxylic acid by gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* **1157**, 376–385
- WHITED, G. M. AND GIBSON, D. T. (1991): Toluene-4-monooxygenase, a threecomponent enzyme system that catalyzes the oxidation of toluene to *p*-cresol in *Pseudomonas mendocina* KR1. *J. Bacteriol.* **173**, 3010-3016
- WIENBERG, R. (1989): Bewertung der Altlasten hinsichtlich der Desorption und Mobilität von organischen Schadstoffen im Boden. *Handbuch der Altlastensanierung (4. Lieferung), Kapitel 4.1.4.2*, 1-15
- WILLIAMS, G.M., PICKUP, R.W., THORNTON, S.F., LERNER, D.N., MALLINSON, H.E.H., MOORE, Y., WHITE, C. (2001): Biogeochemical characterisation of a coal tar distillate plume. *Journal of Contaminant Hydrology* **53**, 175– 197
- WIRTHENSOHN, T., SCHOEBERL, P., GHOSH, U., AND FUCHS, W. (2009): Pilot plant experiences using physical and biological treatment steps for the remediation of groundwater from a former MGP site. *Journal of Hazardous Materials* **163**, 43-52
- WOEBCKEN, W., ADAM, W., BRAUN, D. (1988): Kunststoffhandbuch. Duroplaste. Band 10. Hanser Verlag
- YONG, R.N., DESJARDINS, S., FARANT, J.P., SIMON, P. (1997): Influence of pH and exchangeable cation on oxidation of methylphenols by a montmorillonite clay. *Applied Clay Science* **12**, 93-110
- YOUNGLESS, T. L., SWANSIGER, J. T., DANNER, D.A., GRECO, M. (1985): Mass Spectral Characterization of Petroleum Dyes, Tracers, and Additives. *Anal. Chem.* **57**, 1894-1902
- ZHU, Y.-H. AND JIANG, J.-G. (2007): Combined Toxic Effect of Typical Mutagens - Dimethylphenol, Tribromethane and Dinitroaniline, on Unicellular Green Algae *DUNALIELLA SALINA*. *J. of Food Safety* **29** (1), 1-13