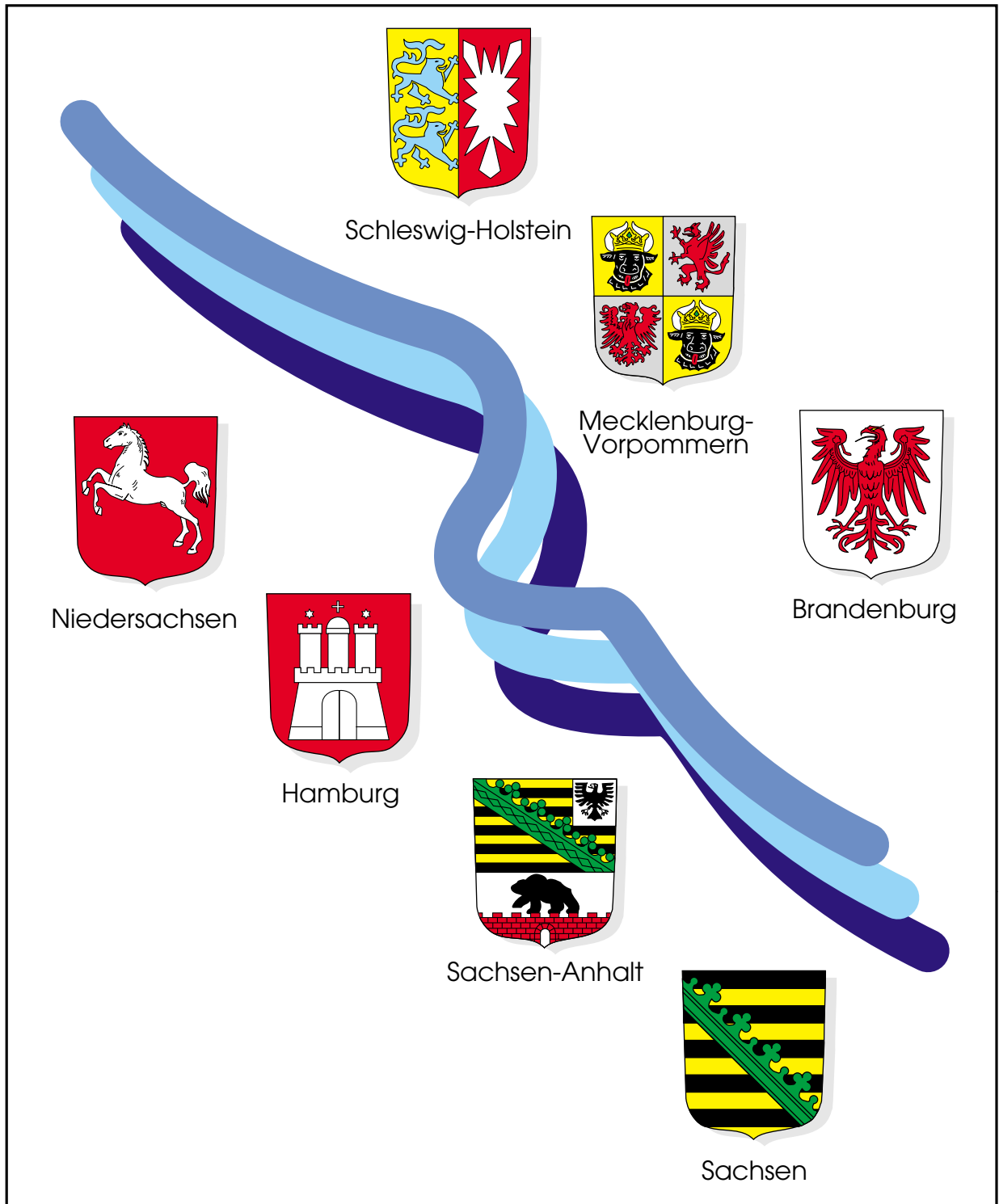


Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe



Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe,
in Nebenflüssen und in der Nordsee

**Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe,
in Nebenflüssen und in der Nordsee**

Ministerium für Landwirtschaft,
Umweltschutz und Raumordnung
des Landes Brandenburg
Heinrich-Mann-Allee 103
14473 Potsdam

Umweltbehörde Hamburg
Billstraße 84
20539 Hamburg

Ministerium für Bau, Landesentwicklung und Umwelt
des Landes Mecklenburg-Vorpommern
Schloßstraße 6 - 8
19053 Schwerin

Niedersächsisches Umweltministerium
Archivstraße 2
30169 Hannover

Sächsisches Staatsministerium
für Umwelt und Landwirtschaft
Wilhelm-Buck-Straße 2
01097 Dresden

Ministerium für Raumordnung
und Umwelt
des Landes Sachsen-Anhalt
Olvenstedter Straße 4
39108 Magdeburg

Ministerium für Umwelt, Natur und Forsten
des Landes Schleswig-Holstein
Mercatorstraße 1 - 3
24106 Kiel

Bearbeitet:

Dr. O. P. Heemken
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
Wüstland 2
22589 Hamburg

Dr. N. Theobald
Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
- Labor Sülldorf -
Wüstland 2
22589 Hamburg

Prof. Dr. H. Hebbel
Universität der Bundeswehr Hamburg
Holstenhofweg 85
22043 Hamburg

Dr. B. Stachel
Wassergütestelle Elbe
Neßdeich 120-121
21129 Hamburg

Aufgestellt:

Prof. Dr. H. Reincke
Wassergütestelle Elbe
Neßdeich 120-121
21129 Hamburg

VORWORT

Endokrin wirksame Stoffe - Umweltchemikalien, die das Hormonsystem von Mensch und Tier nachhaltig beeinträchtigen können. Pressemeldungen zeichnen Szenarien vom Aussterben einzelner Arten, begründet durch erste Ergebnisse namhafter Forschungsinstitute. Für diese unerwünschte Wirkung kommen sowohl bisher gut untersuchte Stoffe wie beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Betracht, aber auch synthetische Steroidhormone wie Kontrazeptiva oder die in hohen Zahlen produzierten Industriechemikalien für die Herstellung von Kunststoffen und nicht ionischen Tensiden. Ihre relative Wirkpotenz kann sehr stark variieren, wobei unterschiedliche Testsysteme unterschiedliche Antworten geben. Neue Aspekte der Umweltforschung geraten über diese Thematik zunehmend in den Vordergrund, darüber hinaus gilt es, vorhandene Wissenslücken in der Grundlagenforschung zu schließen. Noch zu ungenau sind Abschätzungen über Stoffströme von in großem Maßstab hergestellten Industriechemikalien, die bei ihrer Produktion in die Umwelt und damit in die Gewässer gelangen.

Ein relevanter Eintragspfad für endokrin wirksame Stoffe in die Oberflächengewässer sind die Abwässer kommunaler und industrieller Kläranlagen. Insbesondere das Vorkommen und der Verbleib von östrogen wirkenden Stoffen wie Bisphenol A, den Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten in der Elbe und in Elbenebenflüssen wurde bisher zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt. In einem interdisziplinären Projekt, an dem sich Chemiker, Biologen und Mathematiker beteiligten, wird versucht, eine erste Antwort zu geben über das Vorkommen und den Verbleib dieser Xenoöstrogene, über relative Wirkpotenzen von unbekanntem Wasserinhaltsstoffen durch die Anwendung von In-vitro-Tests und über quantitative statistische Zusammenhänge, die auf vorhandenen Analyseergebnissen basieren. Dieser Bericht soll einen Beitrag leisten zur Immissionssituation von ausgewählten endokrin wirksamen Stoffen in der Elbe und in Elbenebenflüssen. Weitere Aktivitäten sind notwendig um der Frage nachgehen zu können, ob die vorhandenen anthropogenen und nicht anthropogenen Wasserinhaltsstoffe das Reproduktionssystem aquatischer Organismen beeinträchtigen können. Dies ist allerdings die Aufgabe von universitären und anderen Forschungseinrichtungen.



(Prof. Dr. H. Reincke, Geschäftsleiter der Wassergütestelle Elbe)

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Natürliche und naturfremde Stoffe mit endokriner Wirkung	1
1.2	Auswahlkriterien	2
1.2.1	Endogene Östrogene und Phytoöstrogene	3
1.2.2	Synthetische Östrogene	3
1.2.3	Xenoöstrogene	4
2	Aufgabenstellung	8
3	Experimentelles	9
3.1	Stoffspektrum und verwendete Abkürzungen	9
3.2	Probenahme	9
3.2.1	Wasserproben aus Elbe, Nebenflüssen, industriellen und kommunalen Einleitern	9
3.2.2	Wasserproben aus der Deutschen Bucht	10
3.2.3	Feststoffproben aus der Elbe und ausgewählten Nebenflüssen	10
3.2.4	Probennahme zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten	11
3.3	Probenaufarbeitung, Analytik und Bestimmungsgrenzen	11
4	Ergebnisse	13
4.1	Wasserproben der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse	13
4.2	Wasserproben der Weißen Elster sowie kommunaler und industrieller Einleiter	20
4.2.1	Weißer Elster	20
4.2.2	Kommunale und industrielle Einleiter	22
4.2.3	Bestimmung der östrogenen Aktivität in Wasserproben mittels Hefe-Rezeptor-Test	23
4.3	Feststoffproben der Elbe, Mulde, Saale und Schwarzen Elster	26
4.3.1	Elbe-Längsprofil	26
4.3.2	Zeitliche Variabilität in Feststoffproben - Schnackenburg	29
4.3.3	Vergleich mit Feststoffproben anderer Oberflächengewässer	31
4.3.4	Vergleich von Wasser- und Feststoffproben der Elbe	32
4.4	Wasserproben der Deutschen Bucht	33
4.4.1	Deutsche Bucht - Mai 1998	33
4.4.2	Deutsche Bucht - Januar 1999	35
4.5	Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten	37
4.6	Ergebnisse eines Non-Target-Screening	40
5	Statistische Auswertungen	42
5.1	Raumtrends im Elbe-Längsprofil und Ausreißeranalyse	43
5.1.1	Kurzbeschreibung des Modells	43
5.1.2	Ergebnisse - Wasserproben	46

5.1.3	Ergebnisse - Feststoffproben	49
5.2	Trend und Saison im zeitlichen Verlauf (Schnackenburg-Feststoffproben)	52
5.2.1	Kurzbeschreibung des Modells	54
5.2.2	Ergebnisse	55
5.3	Assoziationsanalysen	58
5.3.1	Längsprofil der Elbe im Juni 1998	58
5.3.2	Zeitlicher Verlauf in Schnackenburg von Feb. 1998 bis Jan. 1999	63
5.4	Auswirkungen verschiedener Nebenflüsse auf die Elbe	65
5.4.1	Ergebnisse - Wasserproben	65
5.4.2	Ergebnisse - Feststoffproben	66
5.5	Analyse der Isomeren mit der Fingerprint - Methode	68
6	Zusammenfassung und Ausblick	69
7	Anhang	71
7.1	Projektbezogene Publikationen und Vorträge	71
7.2	Abbildungen	72
7.3	Tabellen	76
7.4	Probenvorbereitung	84
7.4.1	Flüssig/Flüssig-Extraktion (LLE) von Wasserproben	84
7.4.2	Beschleunigte Lösemittlextraktion (ASE) von Feststoffproben	84
7.4.3	Vorreinigung von Extrakten (HPLC)	84
7.4.4	Derivatisierung mit Heptafluorbuttersäureanhydrid (HFBA)	84
7.4.5	Quantifizierung mittels GC/MS	85
7.4.6	Clean up der HFBA-Derivate	87
7.4.7	Spezielle Derivatisierung von BPA	87
7.4.8	Wiederfindungsraten und Blindwerte	87
7.4.8.1	Wiederfindungsraten bei der LLE	87
7.4.8.2	Wiederfindungsraten bei der HPLC von nicht derivatisierten Analyten	88
7.4.8.3	Wiederfindungsraten bei der HPLC von derivatisierten Analyten	89
7.4.8.4	Blindwerte	90
7.4.9	Standards und Chemikalien	90
7.4.9.1	Interne Standards	90
7.4.9.2	Bezugsquellen für Lösemittel und Chemikalien	90
7.4.9.3	Synthese und Reinigung von n-Octylphenolmonoethoxylat	91
7.4.9.4	Isolierung von 4-tert.-Octylphenolmono- und 4-tert.-Octylphenoldiethoxylat	91
7.5	Formeln zur Berechnung der Trend- und Saisongewichtsfunktionen	92
7.6	Literatur	93

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1: Strukturformeln von 4-Alkylphenolen und 4-Alkylphenoethoxylaten.

Abbildung 1.2: Strukturformeln von Bisphenol A (links) und 4-Hydroxyacetophenon (rechts).

Abbildung 4.1: Bisphenol A in Wasserproben des Elbe-Längsprofils und der Mündungsbereiche von Saale, Mulde und Schwarzer Elster (Probenahme Juni 1998).

Abbildung 4.2: 4-tert.-Butyl- u. 4-tert.-Pentylphenol (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Wasserproben des Elbe-Längsprofils, der Saale, Mulde und Schwarzen Elster (Probenahme Juni 1998).

Abbildung 4.3: Bisphenol A (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Wasserproben der Weißen Elster (Oktober 1998).

Abbildung 4.4: Konzentrationen (logarithmisch) von Bisphenol A (oben) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate in Wasserproben kommunaler und industrieller Einleiter der Elbe bzw. der Bilina (Oktober 1998).

Abbildung 4.5: Bisphenol A, BP, PP (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Feststoffproben der Elbe von Juni 1998.

Abbildung 4.6: Bisphenol A, BP, PP (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Feststoffproben der Elbe bei Schnackenburg.

Abbildung 4.7: Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Wasserproben von Mai 1998 der Deutschen Bucht (Forschungsfahrt Atair 99).

Abbildung 4.8: Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Wasserproben von Januar 1999 der Deutschen Bucht (Forschungsfahrt Gauss 325).

Abbildung 4.9: Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OC}$ -Werte) von Bisphenol A, Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten in Wasserproben der Elbe (Zeichenerklärung: Kreuz = Mittelwert, durchgezogene Linie = Median).

Abbildung 4.10: Prozentuale Verteilung von Bisphenol A, Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten zwischen wässriger und partikulärer Phase mit maximaler Streubreite.

Abbildung 4.11: Vergleich von Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten verschiedener Verbindungsgruppen im Wasserproben der Elbe [aus Heemken et al. 1999].

Abbildung 4.12: In einer Kläranlagen-Abwasserprobe eines BPA-synthetisierenden Chemiebetriebes nachgewiesenes 2-[1-(4-Hydroxyphenyl)-1-Methylethyl]-Phenol (A) als ein Strukturisomeres des Bisphenol A (B).

Abbildung 5.1: Messwerte (linear verbunden) und geschätzte Trendkurven von BPA, NP1EO, NP2EO, OP1EO, OP2EO und HAP im Elbe-Längsprofil (Wasserproben des Juni 1998).

Abbildung 5.2: Messwerte (linear verbunden) und geschätzte Trendkurven von OP, PP, NP und BP im Elbe-Längsprofil (Wasserproben des Juni 1998).

Abbildung 5.3: Messwerte (linear verbunden) und geschätzte Trendkurven der Feststoffe NP, BPA, NP2EO und NP1EO im Elbe-Längsprofil (Schwebstoffproben des Juni 1998).

Abbildung 5.4: Messwerte (linear verbunden) und geschätzte Trendkurven der Feststoffe OP2EO, OP1EO, BP, OP und PP im Elbe-Längsprofil (Schwebstoffproben des Juni 1998).

Abbildung 5.5: Messwerte (linear verbunden), geschätzter Verlauf von Trend und von Trend plus Saison (gestrichelt) der Feststoffe BPA, OP, NP, NP2EO und NP1EO sowie Abflusskurve (Monatsmittel) in Schnackenburg (Mischproben Feb 1998 bis Jan 1999).

Abbildung 5.6: Messwerte (linear verbunden), geschätzter Verlauf von Trend und von Trend plus Saison (gestrichelt) der Feststoffe BP, PP, OP2EO und OP1EO sowie Abflusskurve (Monatsmittel) in Schnackenburg (Monatsmischproben Februar 1998 bis Januar 1999).

Abbildung 5.7: Assoziationsplot der Wasserproben-Raumreihen PP, BP.

Abbildung 5.8: Assoziationsplotmatrix von PP, BP, OP, OP1EO, OP2EO, NP, NP1EO und NP2EO in Wasserproben Juni 1998 (ausreißerbereinigt gemäß Tabelle 5.1) im Elbe-Längsprofil.

Abbildung 5.9: Assoziationsplot der Feststoffproben-Raumreihen PP, BP.

Abbildung 5.10: Assoziationsplotmatrix von PP, BP, OP, OP1EO, OP2EO, NP, NP1EO und NP2EO in Feststoffproben vom Juni 1998 im Elbe-Längsprofil.

Abbildung 5.11: Assoziationsplot der Feststoff-Zeitreihen PP, BP.

Abbildung 5.12: Assoziationsplotmatrix von PP, BP, OP, OP1EO, OP2EO, NP, NP1EO und NP2EO in Feststoffproben der Messstation Schnackenburg von Feb 1998 bis Jan 1999.

Abbildung 7.1: Messstellen der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse (Zahlen in Klammern Stromkilometer der Elbe bzw. Entfernung von der Nebenflussmündung).

Abbildung 7.2: Probenahmestationen und Stationsbezeichnungen in der Deutschen Bucht und der Unterelbe im Mai 1998 (Forschungsfahrt Atair 099).

Abbildung 7.3: Probenahmestationen und Stationsbezeichnungen in der Deutschen Bucht und der Unterelbe im Januar 1999 (Forschungsfahrt Gauss 325).

Abbildung 7.4: Von der ARGE ELBE betriebene Sedimentationsbecken zur Sammlung von schwebstoffbürtigen Sedimenten.

Abbildung 7.5: Total-Ion-Chromatogram und Ionenspuren zur zeitlich/massenselektiven Auflösung und Detektion von technischem Nonylphenol (HFBA-Derivate).

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1.1: Relative östrogene Wirkungspotenzen von Steroidhormonen und Xenööstrogenen - Bindung an Östrogenrezeptor in Hefezellen [Gaido et al.].

Tabelle 1.2: Relative östrogene Wirkungspotenzen von Steroidhormonen und Xenööstrogenen - Proliferation von Brustkrebszellen MCF-7 (E-Screen-Test) [nach Sonnenschein et al.].

Tabelle 3.1: Untersuchtetes Stoffspektrum und verwendete Abkürzungen.

Tabelle 4.1: Östrogene Aktivität in Wasserproben der Weißen Elster und in Abwasserproben kommunaler und industrieller Einleiter (Doppelbestimmungen).

Tabelle 4.2: Übersicht der Konzentrationsbereiche in 22 untersuchten Feststoffproben der Elbe und von Nebenflüssen, bezogen auf Trockenmasse und TOC.

Tabelle 4.3: Verhältnis von OP1EO zu OP2EO sowie von NP1EO zu NP2EO in 21 Wasser- und in 22 Feststoffproben der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse.

Tabelle 4.4: Schwebstoffgehalte und Rückhalteraten bei der Zentrifugation.

Tabelle 5.1: Ausreißer der Wasserproben (Werte in ng/l).

Tabelle 5.2: Korrelationsmatrix ausgewählter Feststoffe.

Tabelle 5.3: Daten der Wasserproben mit Modell-Schätzwerten Magdeburg.

Tabelle 5.4: Daten der Feststoffproben mit Modell-Schätzwerten Magdeburg.

Tabelle 7.1: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasserproben der Elbe, Saale, Mulde und Schwarzer Elster von Juni 1998 (in ng/l).

Tabelle 7.2: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasserproben der Weißen Elster von Oktober 1998 (in ng/l).

Tabelle 7.3: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in geklärten Abwasserproben verschiedener kommunaler (KAB) und industrieller Einleiter (IND) sowie der Elbe bei Schmilka von Oktober 1998 (in ng/l).

Tabelle 7.4: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in schwebstoffbürtigen Sedimenten von Elbe, Saale, Mulde und Schwarzer Elster von Juni 1998 (in ng/g TM).

Tabelle 7.5: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe bei Schnackenburg von Februar 1998 bis Januar 1999 (in ng/g TM).

Tabelle 7.6: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasserproben der Untere Elbe und der Deutschen Bucht von Mai 1998 (in ng/l).

Tabelle 7.7: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasserproben der Untere Elbe und der Deutschen Bucht von Januar 1999 (in ng/l).

Tabelle 7.8: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasser- und Schwebstoffproben der Elbe bei Geesthacht von September 1998 (in ng/l bzw. ng/kg TOC).

Tabelle 7.9: Schwebstoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OC}$ -Werte) von Bisphenol A, Alkylphenolen und -ethoxylaten in der Elbe bei Geesthacht von September 1998.

Tabelle 7.10: Analyseergebnisse des BSH zu einer Vergleichsuntersuchung zur Bestimmung von Bisphenol A, Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten in Wasserproben von Dezember 1998 (mit freundlicher Genehmigung der Umweltbehörde Hamburg).

Tabelle 7.11: Abflusswerte in m^3/s im Juni 1998.

Tabelle 7.12: Wiederfindungsraten (WFR) bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion von Alkylphenolen, Alkylphenoethoxylaten, Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon.

Tabelle 7.13: Wiederfindungsraten (WFR) bei der HPLC von nicht derivatisierten Alkylphenolen, -ethoxylaten, Bisphenol A sowie der internen Standardverbindungen.

Tabelle 7.14: Wiederfindungsraten (WFR) bei der HPLC von derivatisierten Alkylphenolen, Alkylphenoethoxylaten und Bisphenol A sowie der internen Standardverbindungen.

1 EINLEITUNG

In der fachwissenschaftlichen Literatur und auf populärwissenschaftlicher Ebene wird in den letzten Jahren die Störung des endokrinen Systems durch Stoffe natürlichen und synthetischen Ursprungs diskutiert. Eine fundierte Grundlage in dieser Diskussion bildet eine dänische Studie aus dem Jahr 1995, in der mögliche Veränderungen des humanen und tierischen Reproduktionssystems durch Hormone und Xenobiotika aufgezeigt und bewertet werden [Danish Environmental Protection Agency]. Berichtet wird über Ergebnisse epidemiologischer Untersuchungen zur Entwicklung und Funktion des männlichen Reproduktionssystems beim Menschen [Seibert] und über Störungen der Geschlechtsdifferenzierung bei Wildpopulationen, u. a. bei Schnecken und Fischen. Versuche mit gehälterten Forellen im Abflussbereich von Kläranlagen in England haben gezeigt, dass im geklärten Abwasser Stoffe enthalten sind, durch die bei weiblichen und männlichen Fischen die Vitellogenin-Synthese induziert wird. Vitellogenin ist ein spezielles Lipoprotein, das von Eier legenden Tieren (Vögel, Reptilien, Amphibien und Fischen) in der Leber gebildet wird und nicht vorkommt bei männlichen und juvenilen weiblichen Tieren. Die Stimulierung der Vitellogenin-Synthese in den Forellen erfolgte - so lautet die Schlussfolgerung aus den Freilandversuchen - durch im Abwasser enthaltene, exogene Östrogene [Purdom et al.]. Eine Verschiebung der Geschlechterzusammensetzung bei Fischen durch Xenoöstrogene könnte die Konsequenz sein. Schnell werden Rufe nach der "Sicherheit unserer Zukunft" laut, die sich verbal in einem Szenario des Verschwindens einzelner Arten ausdrücken, hervorgerufen durch Störungen im Reproduktionssystem.

Östrogene bilden nur eine Teilmenge von bisher bekannten endokrin wirksamen Stoffen, sie entfalten ihre Wirkung auf das Reproduktionssystem. Ein weiteres Zielorgan für endokrin wirksame Stoffe kann die Schilddrüse sein, über deren Wechselwirkung mit exogenen Stoffen weniger Forschungsergebnisse und Erhebungen vorliegen, als für östrogen aktive Stoffe.

1.1 Natürliche und naturfremde Stoffe mit endokriner Wirkung

Als Planungsgrundlage für die vorliegende Untersuchung diente überwiegend der im Jahr 1997 erschienene UBA-Forschungsbericht 102 04 279, erstellt von M. Gülden, A. Turan und H. Seibert [Gülden et al.]. In diesem Bericht erfolgt eine Einteilung von chemischen Verbindungen mit endokriner Wirkung in Stoffe natürlichen und naturfremden Ursprungs.

Zu den natürlichen Verbindungen zählen endogene Östrogene, von Menschen und Tieren gebildete Steroide (z. B. 17 β -Östradiol, Östriol, Östron) und Phyto- und Mykoöstrogen sowie von Pflanzen und Pilzen gebildete Verbindungen (z. B. Isoflavone, Coumestane, Sterole, Lignane). Bei den natürlichen Verbindungen handelt es sich um Östrogene, die für die Reproduktion und damit für die Arterhaltung generell von Bedeutung sind.

Zu den naturfremden Verbindungen zählen synthetische Östrogene, Verbindungen die medizinisch bzw. veterinär-medizinisch eingesetzt werden wie Ethinylöstradiol, Mestranol, Diethylstilbestrol oder Hexestrol. Die Gruppe der synthetischen Östrogene beinhaltet die Kontrazeptiva und Medikamente mit zielgerichteter hormoneller und pharmakologischer Wirkung. Ebenfalls zu den naturfremden Verbindungen zählen die Xenoöstrogene, Industrie- und Umweltchemikalien mit östrogenen Aktivität. Die Xenoöstrogene stellen Verbindungen dar, die

anthropogenen Ursprungs sind und (im Gegensatz zu den synthetischen Östrogenen) eine nicht beabsichtigte östrogene Aktivität entfalten können, verbunden mit einem in der Regel nicht näher definierten, möglichen Einfluss auf die Reproduktion.

1.2 Auswahlkriterien

Für die Auswahl des zu analysierenden Stoffspektrums und der Matrix kann neben chemisch-physikalischen Konstanten und den Produktionsmengen die relative östrogene Potenz einzelner Stoffe eine Entscheidungshilfe bedeuten. Die relative Wirkpotenz kann prinzipiell aus Ergebnissen von In-vitro- und In-vivo-Tests abgeleitet werden. So wird beispielsweise für synthetische Östrogene bei bestimmten Fischarten eine östrogene Aktivität bereits im ng/l-Konzentrationsbereich vermutet, während diese für Xenooestrogene um einige Größenordnungen niedriger sein kann. Die Tab. 1.1 und 1.2 geben eine Übersicht über die relativen Wirkpotenzen verschiedener Verbindungen bei Anwendung zweier unterschiedlicher Testsysteme.

Problematisch ist der Vergleich von Ergebnissen aus In-vivo- und In-vitro-Tests mit denselben Stoffen, durchgeführt mit unterschiedlichen Testsystemen. Oftmals fehlen adäquate Expositions-Wirkungsdaten, die eine ökotoxikologische Beurteilung der in Gewässern vorkommenden Konzentrationen erschweren bzw. unmöglich machen. Des Weiteren fehlt die Standardisierung von Testsystemen für eine derartige Abschätzung.

Tabelle 1.1: Relative östrogene Wirkpotenzen von Steroidhormonen und Xenooestrogenen - Bindung an Östrogenrezeptor in Hefezellen [Gaido et al.].

Stoff	rel. Wirkpotenz*	Stoff	rel. Wirkpotenz*
Östradiol	1	Clomiphen	44000
Diethylstilböstrol	1,57	ICI 164, 384	640000
Coumestrol	77	β-Sitosterol	220000
Estriol	273	Testosteron	226000
Dihydrotestosteron	2000	Methoxychlor	5000000
4-Nonylphenol	5000	o,p'-DDT	8000000
Bisphenol A	15000	o,p'-DDD	15000000
Nafoxidin	24000	o,p'-DDE	24000000

* Verhältnis wirksame Dosis (EC₅₀) des Stoffes zu EC₅₀ Östradiol

Tabelle 1.2: Relative östrogene Wirkpotenzen von Steroidhormonen und Xenooestrogenen - Proliferation von Brustkrebszellen MCF-7 (E-Screen-Test) [nach Sonnenschein et al.].

Stoff	rel. Wirkpotenz*	Stoff	rel. Wirkpotenz*
Östradiol	1	Benzylbutylphthalat	0,000003
4-Octylphenol	0,0003	Bisphenol A	0,00003
4-Nonylphenol	0,00003	Bisphenol A Dimethacrylat	0,00003

* bezügl. einer Proliferationssteigerung

1.2.1 Endogene Östrogene und Phytoöstrogene

Bei einer Beurteilung der Gesamtbelastung eines Oberflächengewässers mit östrogen wirksamen Stoffen müssen von Menschen (bzw. Tieren) ausgeschiedene Östrogene ebenfalls berücksichtigt werden. So wurde beispielsweise das Sexualhormon 17β -Östradiol in Kläranlagenabläufen nachgewiesen, wobei die Konzentration bei 10 ng/l lag [Stumpf et al.]. Es ist also davon auszugehen, dass diese Stoffe in der Kläranlage nicht vollständig eliminiert werden und folglich in Oberflächengewässer gelangen können.

Das Phytoöstrogen β -Sitosterol wurde ebenfalls in Kläranlagenabläufen und in Oberflächengewässern bestimmt, die Konzentrationen lagen etwa bei 180 ng/l (90-Perzentil, 20 unterschiedliche Proben) bzw. bei einigen zehn ng/l [Stumpf et al.]. Dieses pflanzliche Hormon konnte darüber hinaus in mehreren Trinkwasserproben quantifiziert werden, die Konzentrationen lagen in derselben Größenordnung wie in den untersuchten Oberflächengewässern.

Die wenigen Untersuchungsergebnisse zeigen die Relevanz für das Vorkommen bzw. vermutete Vorkommen von natürlichen Östrogenen in Fließgewässern. Gegenwärtig werden diese Verbindungen von universitären und privaten Forschungseinrichtungen (darunter die chemische Industrie) in verschiedenen Oberflächengewässern analysiert [Fachseminar], so dass die Untersuchung in diesem Projekt nicht unbedingt als vorrangig erscheint.

1.2.2 Synthetische Östrogene

Die Stoffgruppe der synthetischen Östrogene beinhaltet u. a. Kontrazeptiva und im veterinärmedizinischen Bereich verabreichte synthetische Hormone. Letztere sind auf Grund der eingesetzten Mengen wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung. Das hauptsächlich bei Pferden und Rindern eingesetzte natürliche Östradiol mit dem Handelsnamen "Menoformon" hat einen geschätzten Jahresverbrauch in einer Großtierpraxis von max. 100 mg/a [Trischler et al.].

Die in großen Mengen verkauften Kontrazeptiva führen in Deutschland zu folgender Abschätzung [Trischler et al.]: Die über Krankenkassen abgegebenen Mengen des Wirkstoffs Ethinylöstradiol einschließlich der Anteile aus Kombinationspräparaten zeigen, dass 1993 insgesamt 93 kg Ethinylöstradiol verordnet wurden. Unberücksichtigt blieben bei dieser Abschätzung die Selbstmedikation sowie in Krankenhäusern und über den Kleinhandel abgegebene Mengen, so dass diese Zahl nach oben zu korrigieren wäre.

Eine Ende der siebziger Jahre durchgeführte Abschätzung für West-Berlin führt bei einer täglichen Dosis von 50 μ g Ethinylöstradiol unter der Annahme einer vollständigen Ausscheidung zu einer Menge von 7,5 g Ethinylöstradiol pro Tag [Rathner et al.]. Die Metabolisierung im weiblichen Organismus blieb unberücksichtigt, ebenso die nur an 21 von 28 Tagen im Zyklus erfolgte Aufnahme. Extrapoliert auf die Einwohnerzahl von Deutschland leitet sich aus diesen Angaben eine jährliche Gesamtmenge von 105 kg Ethinylöstradiol ab [Trischler et al.]. Diese Zahl stimmt relativ gut mit der obigen Abschätzung überein, so dass von einem relevanten Ethinylöstradiol-Eintrag in die Gewässer ausgegangen werden muss. Analysenergebnisse von Proben aus Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern belegen dies; die Ethinylöstra-

diol-Konzentrationen liegen im Bereich von 2 - 4 ng/l [Stumpf et al.]. Berücksichtigt man, dass für synthetische Östrogene bei Fischen eine östrogene Aktivität bereits im unteren ng/l - Konzentrationsbereich möglich ist, so kann bei diesen Konzentrationen in Oberflächengewässern eine endokrine Wirkung nicht mit der wünschenswerten Sicherheit ausgeschlossen werden.

1.2.3 Xenoöstrogene

Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate

Chemische Stoffe mit östrogener Aktivität werden teilweise in sehr viel größeren Mengen hergestellt und in den Stoffkreislauf gebracht als die natürlichen und synthetischen Östrogene. Eine für diese Thematik interessante Stoffgruppe stellen die Alkylphenole (AP) und deren Derivate dar (s. Abb. 1.1).

Unter den 1995 produzierten und verbrauchten AP dominiert mengenmäßig das Nonylphenol (NP) mit ca. 70 %, während Octyl-, Butyl- und andere Alkylphenole zusammen einen Anteil von etwa 30 % bestreiten. 1995 wurden in Deutschland ca. 33.000 t AP hergestellt, von denen ca. 20.000 t im Lande verbraucht wurden [Leisewitz].

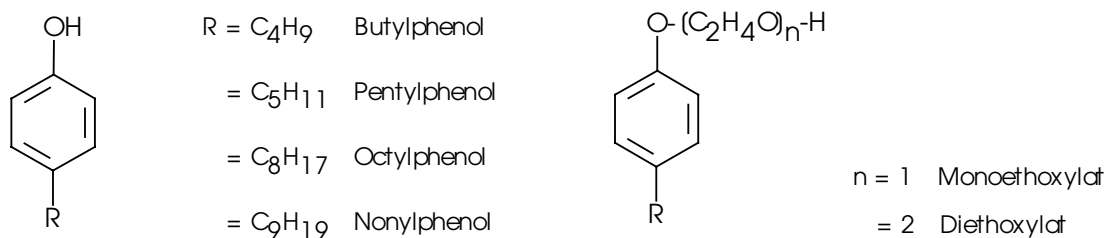


Abbildung 1.1: Strukturformeln von 4-Alkylphenolen und 4-Alkylphenolethoxylaten.

NP werden u. a. zur Herstellung von Phenolharzen, als Kunststoffadditive und hauptsächlich zur Produktion von nicht ionischen Tensiden, den Nonylphenolpolyethoxylaten (NPnEO) verwendet. Bei den NPnEO handelt sich um Konglomerate von oligomeren Homologen mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge, die jeweils einen unpolaren hydrophoben und einen polaren hydrophilen Teil im Molekül besitzen. Die in technischen Produkten verwendeten NPnEO enthalten überwiegend verzweigte Nonylgruppen und zwischen 1 und 100 Ethoxygruppen. In Reinigungsmitteln überwiegen NPnEO mit 9 - 10 Ethoxygruppen. Angewendet werden die seit mehr als 40 Jahren in Gebrauch befindlichen NPnEO in zahlreichen industriellen Bereichen wie z. B. bei der Vorbehandlung von Wolle, als Netzmittel, Weichmacher, Hilfsmittel bei der Leder- und Papierherstellung, Reiniger in der Metallindustrie, Herstellung von Latexfarben, Emulgatoren in Pestiziden und bei Pestizidformulierungen sowie als Bohr-, Flotations-, Verlauf- und Färbehilfsmittel.

In Oberflächengewässern nachgewiesene NP bzw. dessen Derivate stammen überwiegend aus dem biologischen Abbau von NPnEO (hydrolytische Abspaltung der Ethoxygruppen). Die so

entstandenen Nonylphenolmonoethoxylate (NP1EO) und -diethoxylate (NP2EO) sind biologisch schwerer abbaubar; sie werden wegen ihrer geringeren Hydrophilie im höheren Maße an Feststoffen adsorbiert als NPnEO mit mehreren Ethoxyeinheiten. Weitere niedrigkettige Abbauprodukte sind die Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) bzw. Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC). Im Klärschlamm erfolgt der weitere Abbau von Ethoxylaten zu NP. Untersuchungen von 11 schweizer Kläranlagenabflüssen haben im Mittel folgende Verhältnisse ergeben: 28 % NPnEO, 22 % NP1EO + NP2EO, 46 % NP1EC + NP2EC und 4 % NP. Mehr als 70 % der in Kläranlagenabläufen nachgewiesene NP-Derivate sind Metabolite von NPnEO. Die Abschätzung der Massenströme aus diesen Kläranlagen kommt zu dem Ergebnis, dass NPnEO und NPEC sowie der größte Teil von NP1EO und NP2EO über den Abfluss in den Vorfluter gelangen. In der Summe repräsentieren sie etwa 60 % der an die Umwelt abgegebenen NP-Derivate.

Felduntersuchungen zeigen folgende Ergebnisse: In Schwebstoffproben von 22 unterschiedlichen Fließgewässern in Hessen aus 1995 wurden bei einer Bestimmungsgrenze von 0,08 mg/kg Trockenmasse (TM) stets Positivbefunde für NP erhalten, der Maximalwert lag bei 2,5 mg/kg TM. Sedimente des Mains enthielten in 1990 NP-Gehalte zwischen 0,06 mg/kg TM und 14,8 mg/kg TM.

Flusswasserproben aus der Schweiz wiesen zwischen 1983 und 1986 folgende Konzentrationen auf (in µg/l; n = 48 bis 110): NP = 45; NP1EO = 69; NP2EO = 30; NP1EC = 45; NP2EC = 71 [Ahel et al. 1994 a].

Für NP wird ein log K_{OW}-Wert von 4,48 angegeben, für OP ein entsprechender Wert von 4,12 [Ahel et al. 1993 a]. Für NP1EO und NP2EO werden log K_{OW}-Werte von 4,17 und 4,21 genannt [Ahel et al. 1993 b]. Danach ist für alle zuvor genannten Verbindungen eine relativ gute Adsorption an Feststoffen und eine mehr oder minder ausgeprägte Bioakkumulation in Organismen zu erwarten. Für NP werden in Muscheln (*Mytilus edulis* L.), Krebsen (*Crangon crangon*) und Stichlingen (*Gasterosteus aculeatus*) auf der Basis von Laborexperimenten Biokonzentrationsfaktoren (BCF) von 3400 (Muscheln), 100 (Krebse) und 1300 (Fische) erhalten [Ekelund et al.]. Bei den NPnEO entscheiden Länge und Art der Seitenketten den lipophilen Charakter der Einzelstoffe und führen damit zu unterschiedlichen BCF in aquatischen Organismen. Für diese Verbindungsgruppe ist eine Abnahme des BCF in Muscheln (*Mytilus edulis* L.) mit zunehmender Länge der Ethoxykette zu beobachten (BCF = 160 für NP1EO, 120 für NP2EO und 40 für NP3EO) [Thiele et al.].

Abiotisch kann NP in Wasser photolytisch abgebaut werden. An der Oberfläche natürlicher Gewässer wurde eine Halbwertszeit von 10 bis 15 h erhalten [Ahel et al. 1994 b]. Die in Oberflächengewässern bestimmten NP-Konzentrationen bzw. seiner Derivate stammen zu einem erheblichen Anteil aus dem biologischen Abbau von NPnEO [BUA].

Adäquate Expositions-Wirkungsdaten, die eine Abschätzung der Relevanz von in Oberflächengewässern ermittelten Konzentrationen erlauben, liegen für 4-Octylphenol und NP vor (s. auch Tab. 1.1 und 1.2). Die in einem In-vitro-System relative östrogene Wirkpotenz liegt im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} , (Forellen-Hepatozyten, bezogen auf Ethinylöstradiol, Endpunkt: Vitellogeninsynthese). Erkennbar ist, dass die östrogene Wirkpotenz - bestimmt in diesem Testsystem - um den Faktor 100 bis 1.000 niedriger ist als die von synthetischen Östrogenen.

Berücksichtigt man aber, dass die Konzentrationen von NP und dessen Metaboliten um etwa den Faktor 1.000 höher liegen können, so kann durchaus eine gewässerökologische Relevanz angenommen werden. In-vivo-Experimente mit Forellen, d. h. Ergebnisse, welche die pharmakokinetischen Wechselwirkungen einbeziehen, unterstützen diese Annahme [Gülden et al.].

Bisphenol A

Zu den weltweit am meisten produzierten Chemikalien gehört Bisphenol A (BPA). In Deutschland wird BPA von der Bayer AG und DOW Chemical Deutschland Inc. hergestellt, 1995 insgesamt ca. 210.000 t [Leisewitz et al.]. BPA ist eine relativ einfach zu polymerisierende Chemikalie, die technisch in großem Maßstab zur Herstellung von Polycarbonaten und Epoxidharzen eingesetzt wird. Weitere Anwendungsgebiete sind die Verwendung als Antioxidans in Kunststoffen und hydraulischen Flüssigkeiten, auch wird es zur Herstellung des Flammenschutzmittels Tetrabrombisphenol A, als farbentwickelndes Additiv in Thermopapier und in Zahnfüllmaterialien eingesetzt.

Die (noch nicht abgeschlossene) Stoffstromanalyse für BPA lässt eine Freisetzung von > 3 t/a erwarten [Ahel et al. 1994 a]. Nach Herstellerangaben werden bei der Produktion und Verarbeitung < 1 t/a über den Luft- und Wasserpfad emittiert.

Über das Vorkommen von BPA in Oberflächengewässern ist noch vergleichsweise wenig in der Literatur bekannt. Allerdings wurde Bisphenol A im Sediment der in Tschechien fließenden Bilina nahe der SPOL-Chemie (einem Epoxidharzhersteller) von Kurz et al. nachgewiesen [Kurz et al.].

Für BPA werden in der Literatur log K_{OW} -Werte zwischen 2,20 und 3,82 genannt [Korenman et al.; Bayer Leverkusen; Staples et al.]. Biokonzentrationsfaktoren für BPA von < 100 wurden mit Karpfen bestimmt. Auf der Basis von Wasserlöslichkeiten und log K_{OW} -Werten rechnerisch ermittelte BCF betragen 42 bzw. 196 [Staples et al.]. Zu erwarten sind demnach eine moderate Adsorption an Feststoffen und eine geringe Bioakkumulation in aquatischen Organismen. BPA dürfte im Wasser mikrobiell relativ schnell abgebaut werden, genannt werden Halbwertszeiten von 2,5 bis 4 d [Dorn et al.]. Die U.S. EPA gibt bei Anwendung eines modifizierten OECD-Tests eine Abbauphase von 28 d an [zitiert in Staples et al.]. Als ein Hauptmetabolit des mikrobiellen Abbaus wurde 4-Hydroxyacetophenon identifiziert [Lobos et al.]. Abb. 1.2 enthält die Strukturformeln von Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon.

Die östrogene Potenz von BPA wurde u. a. aus Daten von In-vitro-Experimenten nachgewiesen. So beträgt die relative östrogene Potenz, ermittelt aus kultivierten Forellenleberzellen (Endpunkt: Vitellogeninsynthese) und der Transkription rekombinierter Hefezellen 10^{-3} bis

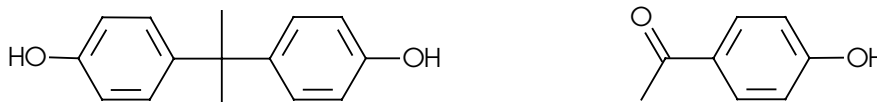


Abbildung 1.2: Strukturformeln von Bisphenol A (links) und 4-Hydroxyacetophenon (rechts).

10^{-4} im Vergleich zu Östradiol. Sie liegt damit etwa in der gleichen Größenordnung wie beim NP und den NPnEO (s. auch Tab. 1.1 und 1.2). Ähnlich wie bei diesen Substanzen kann eine ökologische Relevanz für BPA abgeleitet werden.

In einer großen Anzahl von nationalen und internationalen Forschungsprojekten wird versucht, der Frage nach möglichen ökologischen Wirkungen und der Bedeutung natürlicher und synthetischer Stoffe mit östrogenen Wirkung nachzugehen. Neben der Grundlagenforschung, die u. a. eine Antwort auf molekularbiologische Wirkmechanismen finden soll, wären Forschungsaktivitäten zur Beschreibung der relativen Wirkpotenz (In vivo und In vitro) von östrogen wirkenden Stoffen, wie sie in Oberflächengewässern vorkommen, notwendig. Informationen zur Immissionssituation von in großen Mengen produzierten Industriechemikalen sind noch sehr lückenhaft. In einem gemeinsamen Projekt der ARGE ELBE und des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie - Labor Sülldorf - soll daher das Vorkommen und der Verbleib von Alkylphenolen, Alkylphenoethoxylaten und Bisphenol A in der Elbe, in ausgewählten Nebenflüssen, dem Elbeästuar und der Deutschen Bucht untersucht werden.

2 AUFGABENSTELLUNG

In einem Sonderuntersuchungsprogramm sollen interdisziplinär die folgenden Punkte bearbeitet werden:

- Erstellung einer analytischen Methodik zur Bestimmung von Alkylphenolen, Alkylphenol-ethoxylaten, Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon in Wasser- und Feststoffproben.
- Untersuchung von Wasserproben eines Längsprofils der Elbe, der Mündungsbereiche der Schwarzen Elster, Mulde und Saale und der Weißen Elster.
- Untersuchung von Abwasserproben ausgewählter kommunaler und industrieller Einleiter einschließlich der Bestimmung der östrogenen Wirkpotenz mittels eines Hefezellentests.
- Untersuchung von Wasserproben der Nordsee im Bereich der Deutschen Bucht und des Elbeästuars (Forschungsfahrten im Juni 1998 und Januar 1999).
- Untersuchung von Feststoffproben der Elbe, der Schwarzen Elster, Mulde und Saale. Es sollen schwebstoffbürtige Sedimente von 12 Beprobungsstellen entlang eines geographischen Schnittes der Elbe von Schmilka bis Cuxhaven untersucht werden (monatliche Mischproben von Juni 1998).
- Erfassung der zeitlichen Variabilität in der Elbe anhand von Feststoffproben der Messstation Schnackenburg für den Zeitraum von Februar 1998 bis Januar 1999 (12 monatliche Mischproben).
- Bestimmung von Schwebstoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OC}$ -Werte) der zu untersuchenden Verbindungen in Proben der Elbe beim Wehr Geesthacht.
- Beschreibung möglicher Zusammenhänge zwischen den chemisch/analytischen Daten mit statistischen Methoden.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Stoffspektrum und verwendete Abkürzungen

Die nachfolgende Tab. 3.1 enthält eine Übersicht des untersuchten Stoffspektrums und der verwendeten Abkürzungen. Zur Quantifizierung von NP, NP1EO und NP2EO wurden die in der GC/MSD auflösbaren Einzelisomere gesondert integriert und jeweils ihre Summe bestimmt. Bei NP handelte es sich um 16, bei NP1EO um 23 und bei NP2EO um 22 Isomere (s. auch Kap. 7.4.5).

Table 3.1: Untersuchtetes Stoffspektrum und verwendete Abkürzungen.

Verbindung	Abk.	Verbindung	Abk.
4-tert.-Butylphenol	BP	4-tert.-Octylphenolmonoethoxylat	OP1EO
4-tert.-Pentylphenol	PP	4-tert.-Octylphenoldiethoxylat	OP2EO
4-tert.-Octylphenol	OP	techn. Nonylphenolmonoethoxylat	NP1EO
technisches Nonylphenol	NP	techn. Nonylphenoldiethoxylat	NP2EO
Bisphenol A	BPA	4-Hydroxyacetophenon	HAP

3.2 Probenahme

3.2.1 Wasserproben aus Elbe, Nebenflüssen, industriellen und kommunalen Einleitern

Die Beprobung des Elbe-Längsprofils und der Nebenflüsse Mulde, Saale, Schwarze Elster (Strom-km in Klammern) erfolgte im Juni 1998 an den folgenden Beprobungsorten (s. auch Anhang, Abb. 7.1): Schmilka (km 4,1), Scharfenberg (km 76,2), Dommitzsch (km 172,6), Magdeburg (km 318,1), Schnackenburg (km 474,5), Bunthaus (km 609,8), Seemannshöft (km 628,8), Blankenese (km 634,3), Grauerort (km 660,5), Cuxhaven (km 725,2), Gorsdorf (Schwarze Elster, km 3,8), Dessau (Mulde, km 7,6) und Rosenberg (Saale, km 4,5). Die hier genannten Beprobungspunkte entsprechen den im Monitoringprogramm der ARGE ELBE routinemäßig beprobten Messstellen. Eine erneute Beprobung der Elbe bei Schmilka erfolgte im September 1998. Die Wasserproben wurden vom Ufer mit 2 L Glasflaschen entnommen, die in einem aus Teflon gefertigten Schöpfer befestigt wurden.

Die Weiße Elster ist ein Nebenfluss der Saale. Sie ist ein mit Industriechemikalien vorbelasteter Fluss, von dem anzunehmen ist, dass die Kontaminantenfrachten Einfluss auf die Wassergüte der Saale haben. Die Weiße Elster wurde im Oktober 1998 beprobt, die Beprobungsorte waren: Nosswitz (WE 1), Greiz flussabwärts (WE 2), Greiz (WE 3), Wünschendorf (WE 4), Bad Köstritz (WE 5) und Crossen (WE 6).

Proben industrieller und kommunaler Einleiter im Elbe-Verlauf wurden im September und Oktober 1998 entnommen. Unter den industriellen Einleitern wurden drei Chemiebetriebe beprobt, wobei jeweils 24 h Mischproben entnommen wurden. Unter den kommunalen Einleitern wurden die Zu- und Abläufe von vier Kläranlagen untersucht, die ihre Abwässer entweder über einen Nebenfluss oder direkt in die Elbe einleiten.

3.2.2 Wasserproben aus der Deutschen Bucht

Die Beprobungen der Nordsee im Bereich der Deutschen Bucht erfolgte während zwei Forschungsfahrten. Die erste Beprobungskampagne fand im Mai 1998 (Atair 099), die zweite im Februar 1999 (Gauss 325) statt. An ausgewählten Beprobungspunkten (s. Anhang, Abb. 7.2 und Abb. 7.3) wurden jeweils Wasserproben aus einer Tiefe von 3 m entnommen, wobei 10 L Glaskugelschöpfer verwendet wurden. Die Extraktion der Proben erfolgte direkt in den Glaskugelschöpfern (s. Kap. 7.4.1). Die Wahl der Beprobungsorte richtete sich nach dem vorliegenden Wasserkörper:

Die Beprobungspunkte #42, #30, #20 und #9 lagen im Einstrombereich der Elbe (sog. Elbfahne). Hierbei handelt es sich um einen Wasserkörper, der über weite Strecken keiner vollständigen Durchmischung mit Meerwasser unterliegt und zumeist durch geringere Salinitäten (< 34,5 PSU) gekennzeichnet ist. Die Beprobungsorte #1, #2, #5, #10 und #18 unterliegen dem Einfluss von Atlantik-Einströmungen und zeigen in der Regel nur geringe Konzentrationen an anthropogenen Kontaminanten. Station #36 ist durch Wassermassen aus dem Ärmelkanal und zeitweise durch Einströme aus der Ems gekennzeichnet.

3.2.3 Feststoffproben aus der Elbe und ausgewählten Nebenflüssen

Schwebstoffbürtige Sedimente wurden in Sedimentationsbecken gesammelt, die von der ARGE ELBE an verschiedenen Messstationen entlang der Elbe und einiger Nebenflüsse betrieben werden (s. Anhang, Abb. 7.1). Bei den Sedimentationsbecken handelte es sich um Behältnisse aus Acrylglas, die über einen Einlass mit einer kontinuierlich fördernden Pumpe verbunden sind (s. Anhang, Abb. 7.4). Während der Probenahme wird ein Volumen von etwa $5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ bei einer verminderten Fließgeschwindigkeit von $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ durch die Sedimentationsbecken geleitet, wobei die Sedimentationsrate etwa 20 - 30 % beträgt. Daraus ergeben sich Feststoffmengen von $30 - 40 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ [Stachel et al.]. Bei den untersuchten Feststoffen handelte es sich um Mischproben, die über einen Zeitraum von ca. einem Monat gesammelt wurden.

Die schwebstoffbürtigen Sedimente wurden nach Abdekantieren des überstehenden Wassers für 15 min bei 5000 U/min zentrifugiert. Der Zentrifugenrückstand wurde für die Dauer von 2 - 3 d bei Raumtemperatur in einem Gebläsetrockner getrocknet. Der Restwassergehalt der Proben wurde nach DIN 38 414 ermittelt. Ein Teil jeder Probe wurde zur Bestimmung des Total Organic Carbon (TOC) verwendet (katalytische Hochtemperaturoxidation im Sauerstoffstrom, IR-Spektroskopische Bestimmung des Kohlendioxids). Bis zur weiteren Aufarbeitung wurden die Proben im Gefrierschrank bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Untersucht wurden schwebstoffbürtige Sedimente vom Juni 1998 des Elbe-Längsprofils und verschiedener Nebenflüsse. Die Beprobungsorte waren: Schmilka, Dommitzsch, Gorsdorf, Dessau, Rosenberg, Magdeburg, Schnackenburg, Bunthaus, Seemannshöft, Blankenese und Grauerort. Darüber hinaus wurden Feststoffproben der Messstelle Schnackenburg für den Zeitraum von Februar 1998 bis Januar 1999 analysiert.

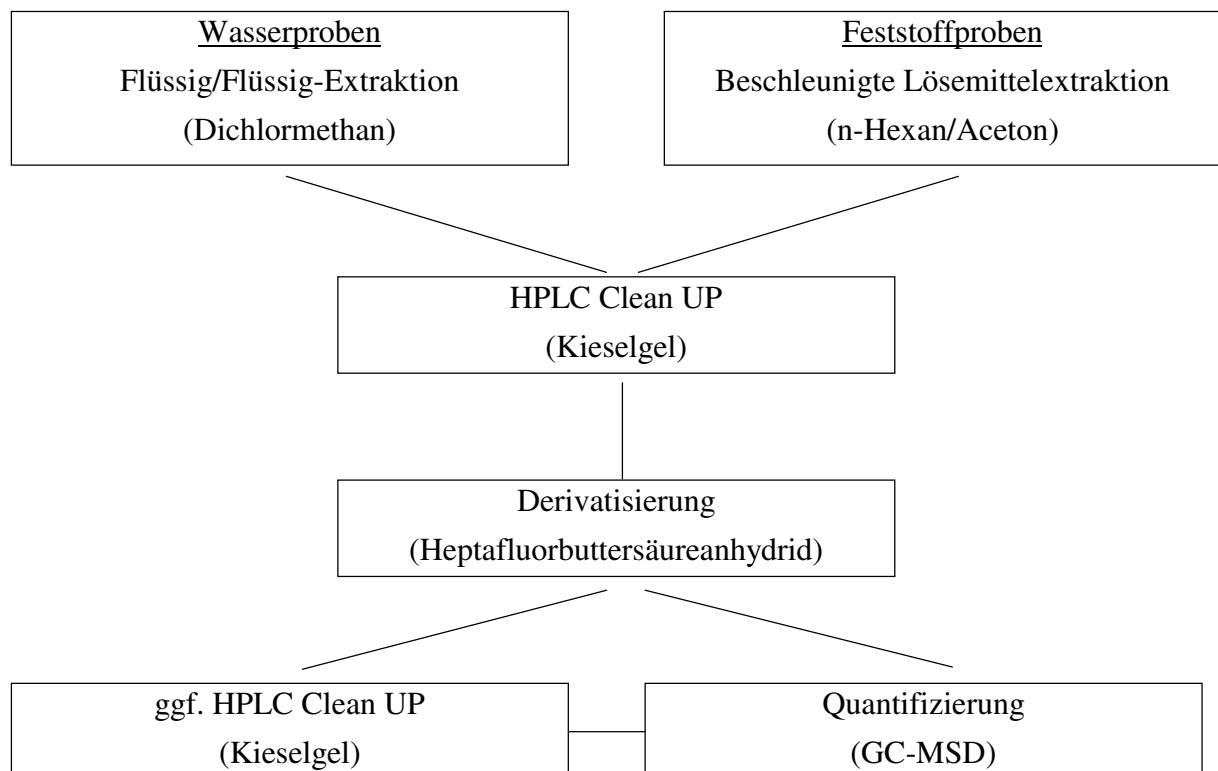
3.2.4 Probenahme zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten

Die Probenahme zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten erfolgte im September 1998 an der Elbe, Staustufe Geesthacht (Pfeiler V), wobei vier Beprobungskampagnen im Abstand von jeweils einer Woche durchgeführt wurden. Zur Trennung von partikulärer und wässriger Phase wurde eine Durchlaufzentrifuge (Heraeus, Contifuge 17 RS) mit dazugehörigem Titan-Durchflussrotor (Heraeus 8575) verwendet. Die Zentrifuge wurde mit 15000 U/min betrieben. Gespeist wurde die Zentrifuge durch eine Peristaltikpumpe (Watson-Marlow 503 U/RL) bei einem Zulauf von 1 l/min. Die Zu- und Ableitungen bestanden aus Teflon- bzw. Silikon-Schläuchen (ID 4 mm).

Die Zentrifuge wurde während der Beprobungen für die Dauer von 4 bis 6 h betrieben. Bei Schwebstoffgehalten von etwa 20 mg/l ergaben sich danach Gesamtmengen von 4,8 bis 7,2 g TM. Nach der Zentrifugation wurde der Schwebstoff mit einem Metallspatel aus dem Zentrifugenrotor in ein Glasbehältnis überführt. Vor der Extraktion wurden die Schwebstoffproben bei Raumtemperatur im Gebläsetrockner für die Dauer von 2 - 3 Tagen getrocknet. Zur Untersuchung der wässrigen Phase wurden während jeder Beprobung jeweils drei mal 10 L Zentrifugat in Glaskugelschöpfern gesammelt. Die Entnahme des Zentrifugats erfolgte nach 1 h, in der Mitte und 1 h vor Beendigung der Zentrifugation. Die Extraktion und weitere Aufarbeitung von Wasser- und Feststoffproben erfolgte gemäß Kap. 7.4 (Anhang).

3.3 Probenaufarbeitung, Analytik und Bestimmungsgrenzen

In der nachfolgenden Abbildung ist eine Übersicht des Analysenschemas dargestellt. Die einzelnen Schritte dieses Schemas werden im Anhang (Kap. 7.4) erläutert.



Die Bestimmungsgrenzen für Alkylphenole, Alkylphenoethoxylate und Bisphenol A liegen in Standardlösungen bei ca. 1 pg/ μ l (10-facher Wert des Geräterauschens). Für 10 l-Wasserproben ergeben sich bei einem Volumen des Extraktes von 500 μ l Bestimmungsgrenzen von 50 pg/l. Um bei 2 l-Wasserproben zur selben Bestimmungsgrenze zu gelangen, muss der Extrakt auf 100 μ l eingeengt werden. Bei der Extraktion von 0,5 bis 1 g Feststoff und einem Volumen des Extraktes von 500 μ l liegen die theoretischen Bestimmungsgrenzen bei 0,5 bis 1 ng/g TM, infolge der höheren Matrixbeladung tatsächlich bei ca. 5 bis 10 ng/g TM. Die Wiederfindungsraten für die einzelnen Aufarbeitungsschritte sind in Kap. 7.4.8.3 (Anhang) dargestellt.

4 ERGEBNISSE

4.1 Wasserproben der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse

Gegenstand dieser Untersuchung waren Wasserproben des Elbe-Längsprofils und der Mündungsbereiche der Nebenflüsse Schwarze Elster, Saale und Mulde von Juni 1998 (zu Beprobungsorten siehe Anhang Abb. 7.1). Entsprechend dem in Kap. 7.4.1 (Anhang) beschriebenen Analyseschema wurden jeweils 2 L Proben mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion aufgearbeitet. Ergebnisse dieser Untersuchung sind nachfolgend in Form von Abbildungen dargestellt, Daten zu den Abbildungen sind in Tabelle 7.1 im Anhang aufgelistet.

Bisphenol A

Wie aus Abb. 4.1 zu erkennen ist, reichte die BPA-Konzentration in den untersuchten Proben von 17 ng/l (Cuxhaven) bis zu 776 ng/l (Scharfenberg), der Mittelwert (ohne Scharfenberg) betrug 47 ng/l. In den Nebenflüssen lagen die BPA-Konzentrationen bei 9 ng/l (Schwarze Elster), 37 ng/l (Mulde) und 125 ng/l (Saale). Die detaillierte Auswertung ergibt folgendes Bild:

Nahe der deutsch-tschechischen Grenze bei Schmilka betrug die BPA-Konzentration 76 ng/l. Das BPA entstammte wahrscheinlich einem tschechischen Industriebetrieb in Usti nad Labem, der u. a. Epoxidharz aus BPA herstellt. Seine über eine Kläranlage nur unzureichend behandelten Produktionsabwässer werden über die Bilina - einem kleinen, mit organischen und anorganischen Schadstoffen hochbelastetem Nebenfluss - in die Elbe geleitet. Untersuchungen von *Gandraß* zeigten eine BPA-Konzentration von 1290 ng/l in einer Wasserprobe der Bilina vom September 1998 und zeigten somit die Herkunft des BPA aus dem tschechischen Industriebetrieb. Eigene Untersuchungen einer Abwasserprobe dieses Industriebetriebes, ebenfalls vom September 1998, bestätigten diesen Befund (s. Kap. 4.2.2).

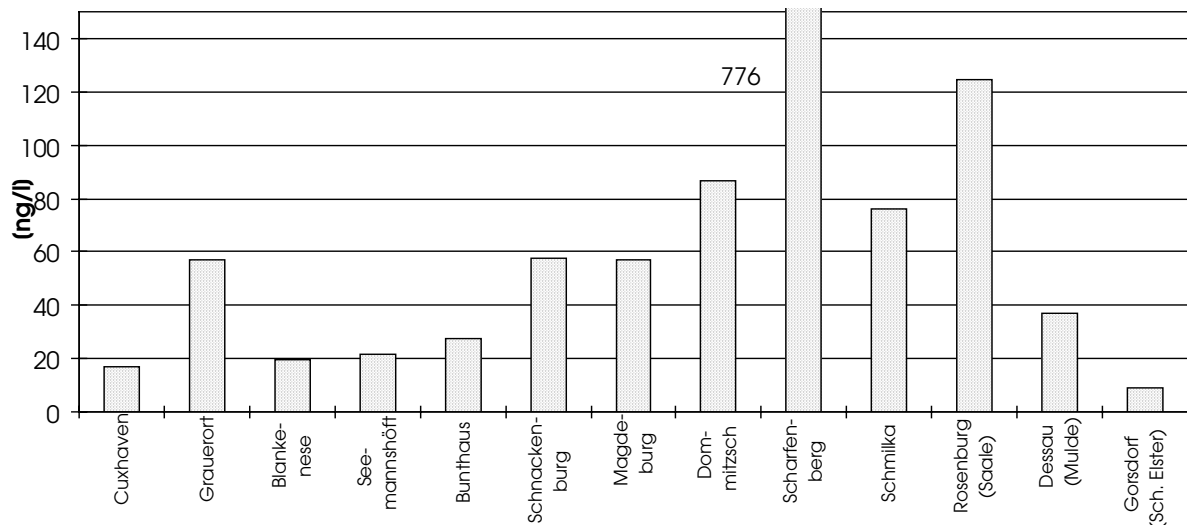


Abbildung 4.1: Bisphenol A in Wasserproben des Elbe-Längsprofils und der Mündungsbereiche von Saale, Mulde und Schwarzer Elster (Probenahme Juni 1998).

An der unterhalb von Dresden gelegenen Messstelle Scharfenberg stieg die BPA-Konzentration auf 776 ng/l an. Dieser hohe Wert könnte durch die Einleitung geklärten Abwassers von der kommunalen Kläranlage in Dresden-Kaditz oder von einem weiter elbeaufwärts befindlichen Betrieb bewirkt worden sein.

Bei Dommitzsch betrug die Konzentration 87 ng/l und fiel bei Magdeburg auf 57 ng/l ab. Nach einer Fließstrecke von ca. 160 km wurde an der Messstation Schnackenburg mit 58 ng/l eine ähnliche Konzentration festgestellt. Durch Verdünnung und unter Berücksichtigung der relativ kurzen Halbwertszeit von 2,5 - 4 d [Dorn et al.] wäre ein Konzentrationsrückgang zu erwarten. Eine mögliche Erklärung für die gleichbleibende BPA-Konzentration wäre ein zusätzlicher Eintrag durch die Havel bei Strom-km 428.

Zwischen der Messstelle Schnackenburg und Bunthaus (Fließstrecke 135 km) ging die BPA-Konzentration um etwa die Hälfte auf 27 ng/l zurück. Die Messstelle Bunthaus befindet sich direkt vor dem Stromspaltungsgebiet bei km 609,8. Da auf diesem Flussabschnitt keine größeren Nebenflüsse in die Elbe einmünden und somit kein großer Verdünnungseffekt zu erwarten ist, kann die Konzentrationsabnahme auf Adsorptionseffekte und einen biologischen Abbau zurückgeführt werden.

In Hamburg bei Seemannshöft und Blankenese betragen die BPA-Konzentrationen 22 ng/l bzw. 19 ng/l und unterschieden sich damit nur geringfügig. Beide Messstellen liegen unterhalb der Einleitungsstelle Dradenau der Hamburger Kläranlage Köhlbrandhöft.

Ein deutlicher Konzentrationsanstieg um etwa den Faktor 3 von ca. 20 ng/l auf 57 ng/l wurde an der Messstelle Grauerort, die unterhalb von Stade liegt, festgestellt. Diese Konzentrationszunahme wäre durch einen BPA-Eintrag eines Industriebetriebs bei Stade erklärbar. In einer anderen Studie wurde bei Bützfleth (wenige Strom-km oberhalb der Messstelle Grauerort) in einer Wasserprobe von September 1998 eine BPA-Konzentration von 33 ng/l festgestellt [Gandraß]. Bei Cuxhaven betrug die BPA-Konzentration noch 17 ng/l.

Im Mündungsbereich der Schwarzen Elster (Gorsdorf) und der Mulde (Dessau) lagen die BPA-Konzentrationen bei 9 ng/l bzw. 37 ng/l. Im oberen Abschnitt der Mulde mündet das Spittelwasser, ein kleiner Zufluss, der geklärtes Abwasser aus dem Raum Bitterfeld Wolfen in die Mulde entwässert. Möglicherweise ist ein BPA-Eintrag durch einen Kläranlagenabfluß auf die leicht erhöhte Konzentration in der Muldemündung zurückzuführen. In der Saalemündung betrug die BPA-Konzentration 125 ng/l und wies damit den zweithöchsten Wert auf.

Weitere Untersuchungen des Elbe-Verlaufs von Hamburg bis Cuxhaven werden in Kapitel 4.4 vorgestellt. Die in diesen Beprobungen der Elbe gemessenen Konzentrationen des BPA bewegten sich im Bereich von 7 ng/l bei Cuxhaven bis ca. 40 ng/l bei Seemannshöft, bei Stade wurden 250 ng/l gemessen. Eine Beprobung der Elbe, durchgeführt von der Umweltbehörde Hamburg im Dezember 1998, ergab Konzentrationen von 46 ng/l bei Seemannshöft und 76 ng/l bei Bunthaus, in einer Probe der Außenalster fand sich eine Konzentration von 221 ng/l (s. Anhang, Tab. 7.10).

Für einen Vergleich werden Ergebnisse aus anderen Flüssen vorgestellt. *Staples et al.* berichten über BPA-Befunde im Rheinwasser. An nicht näher bezeichneten Stellen wurden 1989 in

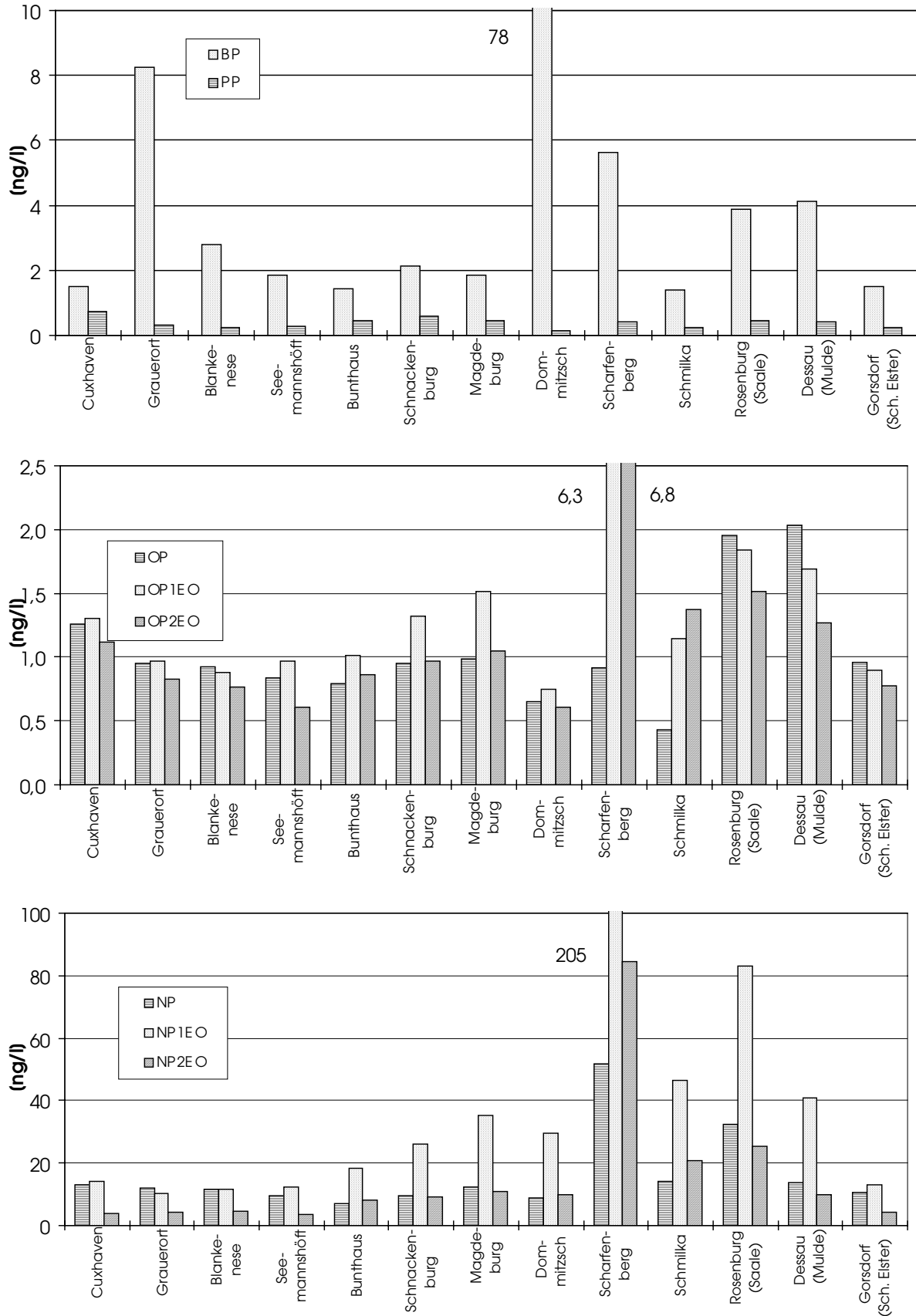


Abbildung 4.2: 4-tert.-Butyl- u. 4-tert.-Pentylphenol (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Wasserproben des Elbe-Längsprofils, der Saale, Mulde und Schwarzen Elster (Probenahme Juni 1998).

sieben Proben BPA-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von < 10 ng/l festgestellt, nur in einer Probe lag sie bei 119 ng/l.

In verschiedenen (industrieeinflussten) Oberflächengewässern Japans zeigten Untersuchungen aus den Jahren 1974 bis 1978 Konzentrationen von BPA im Bereich zwischen 60 ng/l und 110 ng/l. Bei Tokyo betrug die BPA-Konzentration in einer Probe 1900 ng/l. Im japanischen Fluss Tama fanden *Matsumoto et al.* BPA-Konzentrationen zwischen 10 ng/l und 90 ng/l.

Die östrogene Wirkung von BPA wurde u. a. in In-vitro-Experimenten mit kultivierten Forellenleberzellen (Endpunkt: Vitellogeninsynthese) und der Transkription rekombinierter Hefezellen nachgewiesen [Gülden et al.]. Ein Maß für die östrogene Wirkung dieser Chemikalie kann durch den Vergleich mit 17 β -Östradiol abgeschätzt werden. So liegt die in In-vitro-Experimenten bestimmte relative östrogene Wirkpotenz für BPA zwischen 10⁻³ und 10⁻⁴, bezogen auf dieses Steroidhormon.

4-Hydroxyacetophenon

Als Hauptmetaboliten beim mikrobiellen Abbau von BPA im aquatischen Milieu wurden HAP und 4-Hydroxybenzoesäure identifiziert [Lobos et al.]. In dieser Studie wurde der Metabolit HAP halbquantitativ bestimmt, die Konzentrationen lagen um mehrere Größenordnungen unter denen des BPA (s. Tab. 7.1). Der Maximalwert von 2 ng/l wurde an der Messstelle Grauerort gefunden (infolge der schnell eintretenden Zersetzungsreaktion des Heptafluorbuttersäure-Derivats von HAP und der Diskriminierungseffekte bei der HPLC ist von deutlich höheren Konzentrationen in den Proben auszugehen, s. auch Anmerkung in Kap. 7.4.8.3, Anhang). Weitere Positivbefunde fanden sich in allen übrigen Proben der Elbe und ihrer Nebenflüsse.

Alkylphenole

Die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse von Alkylphenolen in der Elbe, im Mündungsbereich der Schwarzen Elster, Mulde und Saale wiesen zumeist Positivbefunde auf. Abbildung 4.2 enthält die Konzentrationen der Verbindungen BP, PP (oberes Bild), OP (Mitte) und NP als Summe von 16 verzweigten und einem n-Isomeren (unteres Bild), bestimmt an zehn Messstellen der Elbe und den drei Nebenflüssen. Die Zahlenwerte sind in Tab. 7.1 (Anhang) aufgelistet. Ergebnisse der Alkylphenolethoxylate werden im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

Unter den Alkylphenolen zeigte PP die geringsten Konzentrationen. Sie lagen in allen untersuchten Proben unterhalb von 1,0 ng/l, der Mittelwert lag bei 0,4 ng/l. Geringfügig höher waren die Konzentrationen des OP. Hier lag der Mittelwert bei 1,0 ng/l (ohne Scharfenberg), die Konzentrationsspanne in Proben der Elbe reichte von 0,4 (Schmilka) bis 6,3 ng/l (Scharfenberg). In den Nebenflüssen lag die Spannweite zwischen 1 und 2 ng/l (s. Abb. 4.2, Mitte).

Deutlich höher lagen die BP-Konzentrationen in der Elbe und den drei Nebenflüssen. Der Mittelwert lag bei 3 ng/l (ohne Dommitzsch), die maximale Konzentration von 78 ng/l wurde

bei Domnitzsch ermittelt, gefolgt von 8 ng/l bei Grauerort.

Die Konzentrationsspanne von NP reichte in der Elbe von 7 ng/l (Bunthaus) bis 52 ng/l (Scharfenberg). Der Mittelwert lag bei 11 ng/l (ohne Scharfenberg). Von den Nebenflüssen wurde in der Saalemündung mit 32 ng/l die höchste NP-Konzentration bestimmt (s. Anhang, Tab. 7.1), während in der Schwarzen Elster und der Mulde mit 10 ng/l bzw. 13 ng/l etwa gleiche Konzentrationen vorlagen. Proben der Umweltbehörde Hamburg vom Dezember 1998 wiesen NP-Konzentrationen von 34 ng/l bei Seemannshöft, 14 ng/l bei Bunthaus und 26 ng/l in der Außenalster auf (s. Anhang, Tab 7.10; zu weiteren Daten der Elbe s. Kap. 4.4)

Um eine Einschätzung der vorliegenden Ergebnisse vornehmen zu können, werden die Elbe-Daten mit entsprechenden Werten aus der Literatur verglichen. So wurden 1995 in süddeutschen Fließgewässern für NP (techn. Gemisch) Konzentrationen zwischen 6 ng/l und 340 ng/l (14 Probenahmestellen) nachgewiesen [Zellner et al.]. Umfangreiche Untersuchungen von Wasserproben des Mains aus dem Jahr 1990 zeigten NP-Konzentrationen zwischen 7 ng/l und 3300 ng/l (47 Proben, 90-Perzentilwert = 80 ng/l) [BLAU zitiert in Gülden et al.]. In 1991 lagen die NP-Konzentrationen zwischen 9 ng/l und 1300 ng/l (54 Proben, 90-Perzentilwert = 180 ng/l). In einer anderen Studie vom Main wird über NP-Konzentrationen von 38 ng/l bis 50 ng/l berichtet [Trapp et al.].

Untersuchungen von Flusswasser aus dem Glatt (Nebenfluss des Rheins) in der Schweiz zeigten in einer 1994 veröffentlichten Studie NP-Konzentrationen zwischen < 300 ng/l (Bestimmungsgrenze) und 45000 ng/l [Ahel et al. 1994 a].

In einer Untersuchung von sechs Flüssen (29 Proben) in Großbritannien wurden NP-Konzentrationen von 20 ng/l bis 180000 ng/l festgestellt [Blackburn et al.].

In einer weiteren Studie, in der kanadische Oberflächengewässer untersucht wurden, lagen die NP-Konzentrationen im Bereich von < 10 ng/l bis 920 ng/l, für OP betrug die Spannweite 5 ng/l bis 84 ng/l [Bennie et al.].

Im Vergleich zu den Befunden aus der Literatur sind die in der Elbe festgestellten NP-Konzentrationen von 7 ng/l bis 52 ng/l (Mittelwert = 11 ng/l) als niedrig einzustufen. Ähnlich zu bewerten sind die Konzentrationen in den untersuchten Nebenflüssen (die max. Konzentration von 32 ng/l wurde in der Saalemündung festgestellt).

Adäquate Expositions-Wirkungsdaten, die eine Abschätzung der Relevanz von in Oberflächengewässern vorkommenden Konzentrationen erlauben, liegen für OP und NP vor [Gülden et al.]. Mit diesen Stoffen sind Experimente zur Konzentrationsabhängigkeit der Induktion der Vitellogeninsynthese bei männlichen Forellen durchgeführt worden. Aus diesen Daten lassen sich LOEC-Werte (LOEC = Lowest Observable Effect Concentration) von 5000 ng/l für OP und 20000 ng/l für NP ableiten. Auf der Basis dieser Werte ist erkennbar, dass die in der Elbe und den untersuchten Nebenflüssen vorkommenden Alkylphenolkonzentrationen um drei Größenordnungen niedriger sind als die entsprechenden LOEC-Werte.

Alkylphenoethoxylate

In der Elbe und den Mündungsbereichen der Schwarzen Elster, Mulde und Saale wurden die Konzentrationen von OP1EO, OP2EO, NP1EO und NP2EO in Proben von insgesamt dreizehn Messstellen bestimmt. Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tab. 7.1 (Anhang) zusammengefasst, eine graphische Darstellung ist in Abb. 4.2 (mittleres und unteres Bild) gegeben.

In der Elbe lagen die OP1EO-Konzentrationen zwischen 0,75 ng/l (Dommitzsch) und 6,3 ng/l (Scharfenberg), für OP2EO im Bereich von 0,61 ng/l (Dommitzsch) und 6,8 ng/l (Scharfenberg). Die Mittelwerte für OP1EO und OP2EO betragen jeweils ca. 1 ng/l (ohne Scharfenberg). Im Mündungsbereich der drei Nebenflüsse wurden ähnliche Konzentrationen festgestellt (Tab. 7.1).

Deutlich höher waren die Konzentrationen der Nonylphenoethoxylate, von denen für NP1EO 23 Isomere und für NP2EO 22 Isomere bestimmt wurden. In der Elbe lag der Konzentrationsbereich von NP1EO zwischen 10 ng/l (Grauerort) und 205 ng/l (Scharfenberg), der Mittelwert lag bei 23 ng/l (ohne Scharfenberg). Bei Schmilka betrug die Konzentration 46 ng/l und war damit doppelt so hoch wie der Mittelwert. In den Nebenflüssen betragen die Konzentrationen 13 ng/l in der Schwarzen Elster, 41 ng/l in der Mulde und 83 ng/l in der Saale. In Proben des Dezembers betragen die Konzentrationen für NP1EO bei Seemannshöft 36 ng/l, bei Bunthaus 26 ng/l und in der Außenalster 64 ng/l (s. Anhang, Tab. 7.10).

Die NP2EO-Konzentrationen lagen in den untersuchten Flüssen niedriger als die NP1EO-Konzentrationen, d. h. ein biologischer Abbau von NP2EO zum NP1EO ist nachvollziehbar (s. Anhang, Tab. 7.1). In der Untereibe bei Seemannshöft, Blankenese, Grauerort und Cuxhaven betrug die NP2EO-Konzentration ca. 4 ng/l, der Mittelwert lag bei 8,3 ng/l (ohne Scharfenberg), das Maximum bei 84 ng/l (Scharfenberg). Bei Schmilka war die Konzentration mit 21 ng/l deutlich höher als der Elbe-Mittelwert. In den Nebenflußmündungen lagen die NP2EO-Konzentrationen zwischen 4,3 ng/l (Schwarze Elster) und 25 ng/l (Saale), in der Mulde betrug sie 9,8 ng/l. Die erhöhten Konzentrationen beider Stoffgemische bei Schmilka sind evtl. auf Einleitungen eines zellstoffverarbeitenden Betriebs zurückzuführen. Auch eine Probe der Außenalster vom Dezember 1998 zeigte mit 41 ng/l eine vergleichsweise hohe Konzentration, während die Proben aus Seemannshöft und Bunthaus mit 9,4 und 6,5 ng/l etwa dem zuvor genannten Mittelwert entsprechen (s. Anhang, Tab. 7.10).

In Flusswasserproben (Glatt) aus der Schweiz wurden NP1EO-Konzentrationen zwischen <3000 ng/l (Bestimmungsgrenze) und 69000 ng/l gemessen, für NP2EO lagen die Konzentrationen im Bereich von < 300 ng/l und 30000 ng/l (1983-1986) [Ahel et al. 1994 a]. Im Genfer See betragen die Konzentrationen 1100 ng/l bis 4100 ng/l (NP1EO) bzw. 1300 ng/l bis 5800 ng/l (NP2EO) [Stephanou].

In der bereits zitierten kanadischen Studie von 35 Oberflächengewässern [Bennie et al.] lag die Konzentrationsspannweite zwischen <20 ng/l und 7800 ng/l für NP1EO und <20 ng/l bis 10000 ng/l für NP2EO. Das Vorkommen beider NP-Ethoxylate konnte auf den Einfluss zellstoffverarbeitender Betriebe zurückgeführt werden.

Die NP1EO- und NP2EO-Konzentrationen in der Elbe und in den drei Nebenflussmündungen lagen unterhalb von 100 ng/l. An der Messstelle Scharfenberg, an der die Maximalkonzentrationen analysiert wurden, betrug die Summe beider Ethoxylate ca. 290 ng/l. Diese Werte zeigen, dass die in der Elbe ermittelten Konzentrationsbereiche und Maximalwerte an monomeren und dimeren technischen Ethoxylatgemischen als niedrig einzustufen sind und sich im unteren Konzentrationsbereich von denen anderer Oberflächengewässer bewegen.

Bei einem LOEC-Wert von 30000 ng/l NP2EO (Endpunkt: Induktion der Vitellogeninsynthese bei männlichen Forellen) [Gülden et al.] befindet sich die maximale NP2EO-Konzentration um ca. zwei Größenordnungen unterhalb dieses Wertes.

Orientierende Untersuchungen zum möglichen Vorkommen von synthetischen Östrogenen in der Elbe und zwei Elbenebenflüssen haben keine Positivbefunde ergeben. Analysiert wurden vier Steroidhormone und ein Konjugat. Beprobte wurden im April 1998 die Messstellen Schmilka, Scharfenberg, Magdeburg, Schnackenburg, Seemannshöft und Grauerort sowie die Mündungsbereiche der Mulde und der Saale. Die Bestimmungsgrenzen lagen bei 2 ng/l. In einer Folgeuntersuchung vom August 1999 (Elbelängsprofil, 20 Proben) konnten im deutschen Flussabschnitt ebenfalls keine Positivbefunde erzeugt werden (Bestimmungsgrenze 1 ng/l).

Schlussfolgerungen

In der Elbe und in den Nebenflußmündungen Schwarze Elster, Mulde und Saale bewegten sich die Konzentrationen von BPA, Alkylphenolen und -ethoxylaten (Mono- und diethoxylate) im Bereich von < 1 ng/l bis < 1000 ng/l. Die Spannweiten lagen z. T. deutlich unterhalb der in anderen Oberflächengewässern festgestellten Konzentrationsbereiche.

Maximale Konzentrationen wurden für die meisten Verbindungen an der Messstelle Scharfenberg festgestellt. An der deutsch-tschechischen Grenze bei Schmilka sind ebenfalls erhöhte Stoffkonzentrationen gefunden worden. Von den untersuchten Nebenflüssen zeigte die Saale die höchsten Stoffeinträge, gefolgt von der Mulde und der Schwarzen Elster. Der Einfluss von Klärwerken oder Industriebetrieben als Direkt- oder Indirekteinleiter ist für die erhöhten Stoffkonzentrationen denkbar.

Für NP und NP2EO wird ein LOEC-Wert 20000 ng/l bzw. 30000 ng/l angegeben (Endpunkt: Induktion der Vitellogeninsynthese in männlichen Forellen). Die entsprechenden Daten von der Elbe und den drei Nebenflüssen zeigen, dass die Stoffkonzentrationen weit unterhalb der LOEC-Werte liegen. Allerdings akkumulieren diese Stoffe - wenn auch in deutlich geringem Maße als die unpolaren schwerflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe - in aquatischen Organismen (s. Kap. 4.5).

Geht man von gleicher östrogenen Aktivität von NP, NP1EO und NP2EO aus und bildet die Summe der analysierten Stoffkonzentrationen, so beträgt die mittlere Summenkonzentration in der Elbe ca. 50 ng/l und liegt damit um etwa drei Größenordnungen unterhalb der LOEC-Werte. Die Messstelle Scharfenberg, an der die Maximalkonzentrationen bestimmt wurden, weist einen Summengehalt von 340 ng/l auf. Auch dieser Summenwert ist deutlich niedriger

als die LOEC-Werte. Anzumerken ist, dass die NP-Ethoxylate zu den NP-Carbonsäuren NP1EC und NP2EC biologisch abgebaut werden können. Zu erwarten wären ungefähr gleiche Konzentrationsspannweiten wie bei den NP-Ethoxylaten [Gülden et al.]. Diese Verbindungen wurden in dieser Studie nicht bestimmt (die relative östrogene Potenz von NP1EC und NP2EC ist etwa vergleichbar mit der von NP-Ethoxylaten).

4.2 Wasserproben der Weißen Elster sowie kommunaler und industrieller Einleiter

Die vorangegangene Untersuchung zeigte an verschiedenen Stellen der Elbe und ihrer Nebenflüsse sog. "Hot Spots" für eine oder verschiedene der hier untersuchten Verbindungen (z. B. BPA in Scharfenberg). Um Eintragspfade aufzeigen zu können, erschienen Analysen von kommunalen und industriellen Einleitern der nächste konzeptionelle Schritt. Untersucht wurden Abwasserproben kommunaler und industrieller Einleiter. Zudem wurden nochmals Wasserproben der Elbe an der deutsch-tschechischen Grenze (Schmilka) und erstmals auch der Weißen Elster, einem Nebenfluss der Saale, entnommen.

4.2.1 Weiße Elster

An der Weißen Elster ist ein chemischer Betrieb angesiedelt, der u. a. Antioxidationsmittel und Stabilisatoren für Kunststoffe herstellt. Zudem befinden sich dort einige kommunale Kläranlagen, die ebenfalls ihre Abwässer einleiten. Wasserproben der Weißen Elster wurden im Oktober 1998 an sechs verschiedenen Orten entnommen (Probenbezeichnung WE 1 bis WE 6, zu Beprobungsorten s. Kap. 3.2.1). Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 7.2 (Anhang), eine graphische Darstellung ist in Abbildung 4.3 enthalten.

Wie aus Abbildung 4.3 erkennbar ist, lag die Konzentration von BPA am Beprobungsort WE 1 bei 24 ng/l, stieg bei Beprobungsort WE 2 auf 59 ng/l an und blieb für den weiteren Flussverlauf bei einer weitgehend konstanten Konzentration von ca. 60 bis 75 ng/l. Der zuvor bereits erwähnte chemische Betrieb liegt zwischen den Beprobungspunkten WE 1 und WE 2.

HAP, ein Metabolit des BPA, ließ sich nur in den Beprobungsorten unterhalb von Greiz (WE 3) feststellen. Die ermittelten Konzentrationen lagen dabei unter 1 ng/l.

Ein ebenfalls signifikanter Konzentrationsanstieg (Faktor 2 bis 3) zwischen den Beprobungsorten WE 1 und WE 2 ließ sich für die Verbindungen NP, die OPnEO sowie die NPnEO feststellen. Die Konzentration des NP stieg dabei von 78 ng/l bei WE 1 bis zu einem Konzentrationsbereich an, der sich für die übrigen Proben WE 2 bis WE 6 von 140 bis 220 ng/l erstreckte. Für NP1EO lag die Konzentration an WE1 bei 30 ng/l, an den übrigen Beprobungspunkten im Bereich von 44 bis 115 ng/l.

Die Konzentrationen der OPnEO stiegen ebenfalls deutlich an, bewegten sich aber ebenso wie die der übrigen Alkylphenole insgesamt unterhalb von 10 ng/l.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kontaminantenfrachten der Weißen Elster somit eine nicht unerhebliche Eintragsquelle für die Saale darstellen. Das Konzentrationsprofil entlang der Beprobungspunkte lässt vermuten, dass die Zunahme auf Einleitungen des zwischen WE1 und WE2 gelegenen Chemiebetriebes zurückgehen.

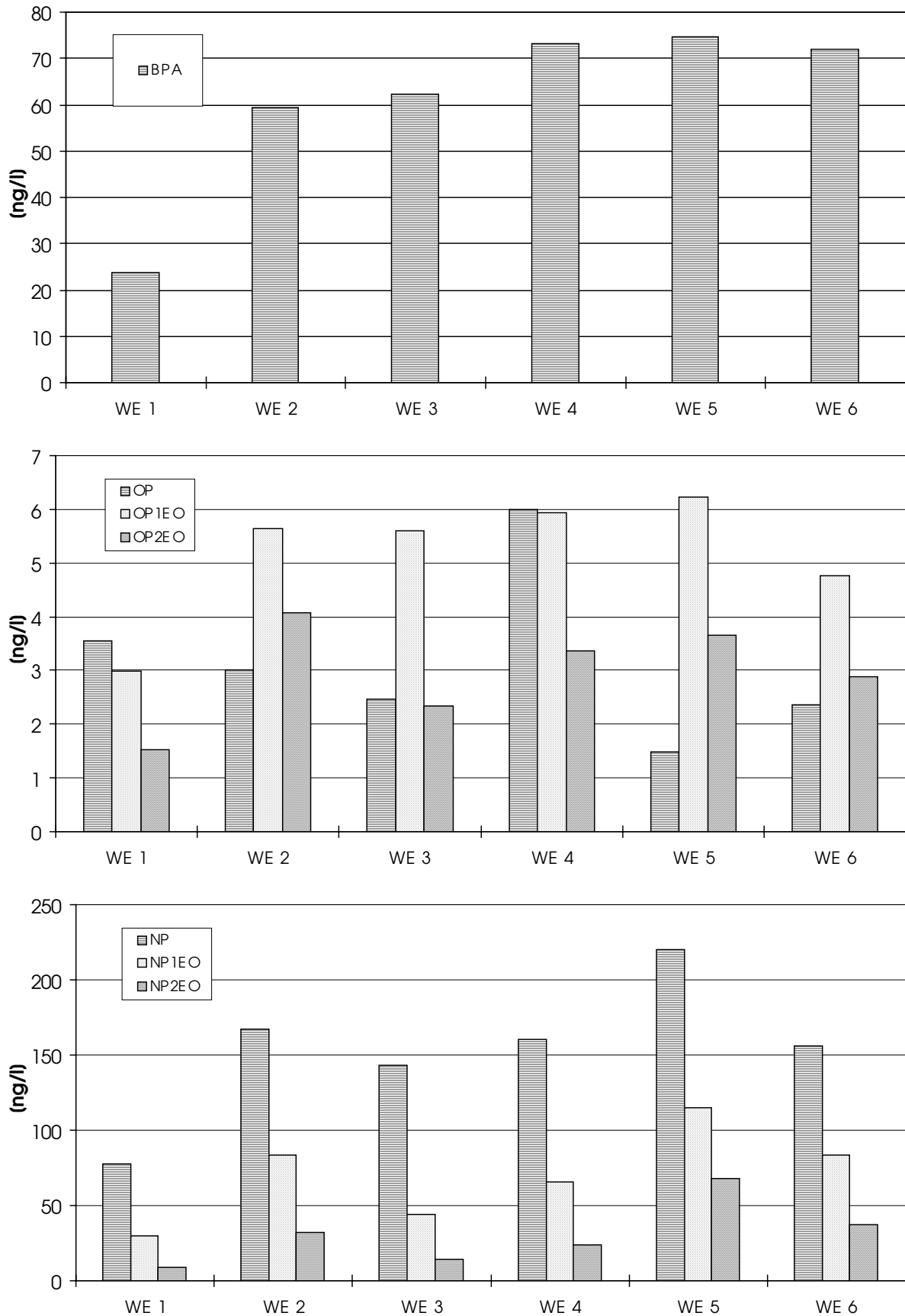


Abbildung 4.3: Bisphenol A (oben), 4-tert-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Wasserproben der Weißen Elster (Oktober 1998).

4.2.2 Kommunale und industrielle Einleiter

Bei den untersuchten kommunalen Einleitern handelte es sich um Zu- und Abläufe von drei Kläranlagen (Probenbezeichnung KZU für Zuläufe und KAB für Abläufe). Unter den industriellen Einleitern wurden Abwasserproben von drei Chemiebetrieben analysiert. Da die Chemiebetriebe auf der tschechischen Seite der Elbe (bzw. einem Nebenfluss) gelegen sind, wurde zudem die Elbe erneut an der deutsch-tschechischen Grenze bei Schmilka beprobt.

Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 7.3 (Anhang) aufgelistet, eine graphische Darstellung für BPA sowie NP und die NPnEO ist in Abb. 4.4 enthalten. Danach wurden BPA-Konzentrationen (oberes Bild) für die kommunalen Einleiter ermittelt, die im Bereich von 34 bis 520 ng/l lagen. Im Abwasser der industriellen Einleiter fanden sich eine Konzentration von 140 ng/l bis 118 µg/l. Die Elbe bei Schmilka zeigte in beiden Proben BPA-Konzentrationen von ca. 120 bis 130 ng/l. Auch die Konzentrationen von NP und den NPnEO reichten bei den kommunalen und industriellen Einleitern häufig in den unteren µg/l-Bereich (Abb. 4.4, unteres Bild). Bei den Einleitungen der hier untersuchten kommunalen und industriellen Betriebe handelt es sich somit um nicht zu vernachlässigende Stoffeinträge in die Elbe.

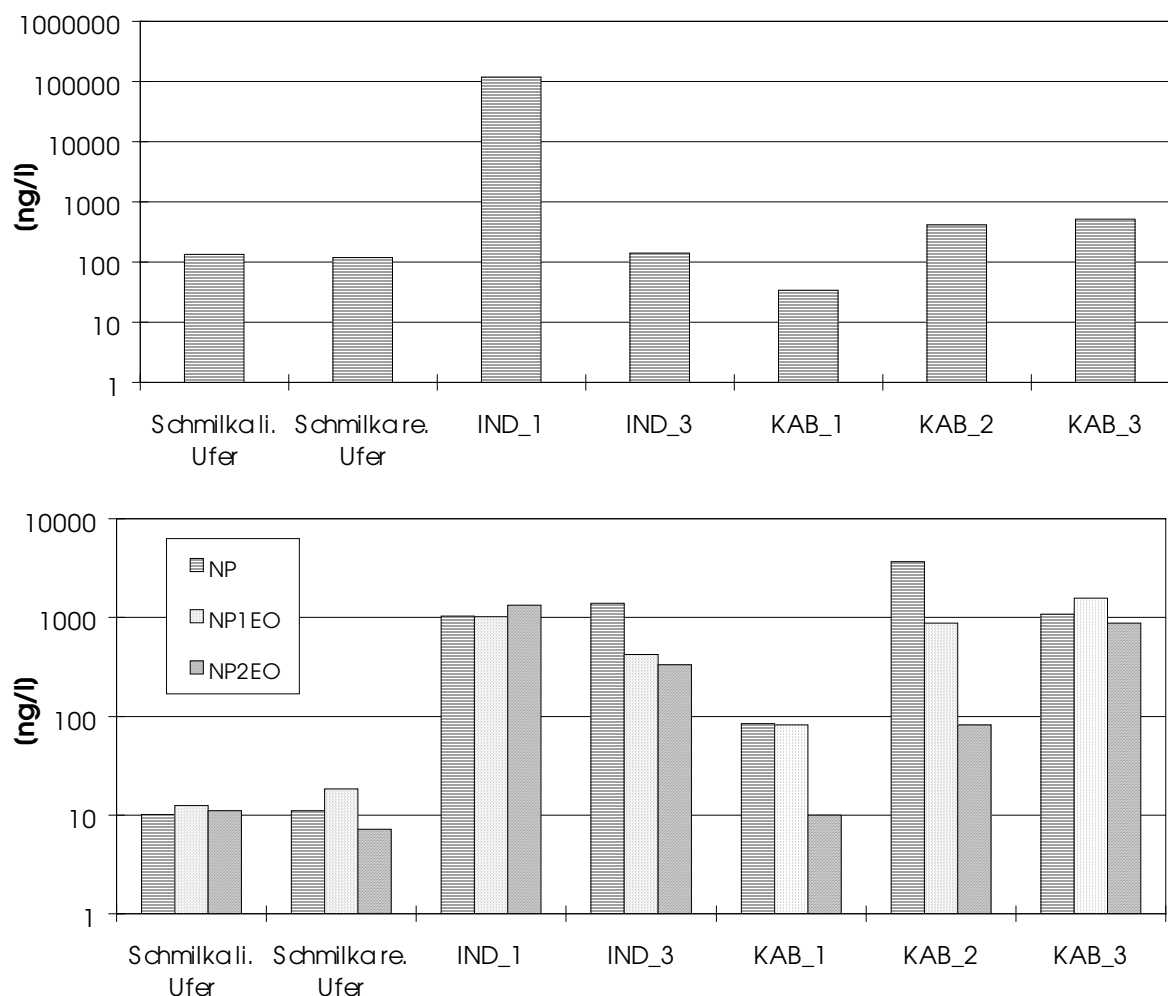


Abbildung 4.4: Konzentrationen (logarithmisch) von Bisphenol A (oben) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate in Wasserproben kommunaler und industrieller Einleiter der Elbe bzw. der Bilina (Oktober 1998).

4.2.3 Bestimmung der östrogenen Aktivität in Wasserproben mittels Hefe-Rezeptor-Test

(M. Diederich, Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie)

Wasserproben der Beprobungsorte, die in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 einer chemischen Analyse unterzogen wurden, sind mittels eines Hefe-Rezeptor-Tests auf ihre östrogene Aktivität untersucht worden. Untersucht wurden zeitgleich entnommene Parallelproben. Durchgeführt wurden die Untersuchungen von der Abteilung Biochemische Ökotoxikologie in Bergholz-Rehbrücke.

Testdurchführung

Als Testorganismus wurde ein gentechnisch veränderter Hefestamm *Saccharomyces cerevisiae* verwendet (Fa. Glaxo, Dep. Biology and Biochemistry, Brunel University, Uxbridge, UK). Der Stamm enthält die DNA-Sequenz für den humanen Östrogenrezeptor (Cup-hER), das Expressionsplasmid ERE und das Reporter-gen *Lac-Z* für die β -Galaktosidase.

In den Hefezellen wurde der menschliche Östrogenrezeptor expremiert, der nach Bindung eines aktiven Liganden an ERE Sequenzen (estrogen-responsiv-elements) bindet und durch Interaktion mit verschiedenen Transkriptionsfaktoren letztlich die Expression des Reportergens *Lac-Z* auslöst. Dies führt zur Produktion des Enzyms β -Galaktosidase, das mit einem photometrischen Verfahren nachgewiesen wird. Somit ist die β -Galaktosidase-Induktion proportional der Aktivierung des humanen Östrogenrezeptors.

Für die Untersuchung von Wasserproben wurden jeweils 1 L Probe auf Festphasen-Adsorbentien (LChrolut-C₁₈) angereichert, mit Aceton eluiert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit 0,5 ml (Proben der Weißen Elster) bzw. 1 ml (Abwasserproben) Ethanol gelöst. Dies entspricht einer Konzentrierung der Probeninhaltsstoffe um den Faktor 2000 bzw. 1000.

Jede Probe, die Standardsubstanz (17 β -Östradiol, Konzentration 10^{-10} M) und der Blindwert wurden in 3 Parallelen angesetzt. Die Proben wurden in mindestens 5 Abstufungen getestet (Verdünnung jeweils Faktor 2). Die Extinktion wurde um die Trübung korrigiert (Aktivität = Probe E_{540 nm}/Probe E_{620 nm}). Unter Berücksichtigung der testbedingten Probenverdünnung (1:20) beträgt der Konzentrierungsfaktor bei der Untersuchung des unverdünnten Proben-Extraktes F = 100 bzw. F = 50.

Auswertung

Die EC₅₀-Werte (EC₅₀ = 50 %ige β -Galaktosidaseaktivität) wurden aus den Konzentrations-Wirkungskurven nach dem Probit-Verfahren errechnet. Ein Konzentrierungsfaktor (KF) von 1 bedeutet, dass die Probe quasi im unverdünnten Zustand eingesetzt wurde. Ein KF von 10 heißt, dass die Probe nochmals um den Faktor 10 angereichert werden musste, um einen Effekt zu messen. Ein KF von 0,1 oder 0,01 bedeutet andererseits, dass die Probe um den Faktor 10 bzw. 100 verdünnt werden musste, um im messbaren Konzentrationsbereich zu bleiben.

D. h. je kleiner der Konzentrierungsfaktor ist, desto größer ist die östrogene Aktivität der Probe.

Ergebnisse

Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Danach war mit Ausnahme der Abwasserproben der drei industriellen Einleitern in allen Proben eine östrogene Aktivität unterschiedlicher Ausprägung vorhanden. Erwartungsgemäß wurde die höchste östrogene Aktivität in Zuläufen von Kläranlagen festgestellt. Ein nicht zu erwartendes Ergebnis zeigten die Proben der Weißen Elster. Hier fand sich in Proben des Chemiebetriebes eine deutlich geringere Aktivität als in der Probe WE 1. Gemäß den chemischen Analyseergebnissen (s. Abb. 4.3) wäre zu erwarten gewesen, dass zwischen den Beprobungsorten WE1 und WE2 ein Anstieg der östrogenen Aktivität zu verzeichnen ist.

Tabelle 4.1: Östrogene Aktivität in Wasserproben der Weißen Elster und in Abwasserproben kommunaler und industrieller Einleiter (Doppelbestimmungen).

Probe	EC₅₀ (KF)	Probe	EC₅₀ (KF)
Weißer Elster WE 1*	1,805	KAB_2	1,594
Weißer Elster WE 1	1,406	KAB_2	3,773
Weißer Elster WE 2	9,868	KZU_3	0,170
Weißer Elster WE 2	9,057	KZU_3	0,065
Weißer Elster WE 5	5,492	KAB_3	0,810
Weißer Elster WE 5	2,560	KAB_3	1,113
Weißer Elster WE 6	7,235	KZU_4	0,206
Weißer Elster WE 6	6,977	KZU_4	0,115
KZU_1	0,063	IND_1	keine Wirkung
KZU_1	0,045	IND_2**	3,788
KAB_1	2,310	IND_2**	geringe Wirkung
KAB_1	1,421	IND_2**	geringe Wirkung
KZU_2	0,477	IND_3	keine Wirkung
KZU_2	0,217		

* Probe war zwischenzeitlich aufgetaut.

** Es war eine geringe Wirkung vorhanden, es konnte aber kein EC₅₀ berechnet werden.

Diskussion

Der Hefe-Rezeptor-Test als ein In-vitro-Verfahren zum Nachweis der östrogenen Aktivität von Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten (z. B. Wasser, Abwasser) wurde in verschiedenen Untersuchungen getestet und erwies sich als eine brauchbare Screening-Methode [Desbrow 1998, Wenzel und Schmitz 1998, Wenzel et al. 1998]. Hinsichtlich seiner Validierung wurden umweltrelevante Industriechemikalien sowie natürliche und synthetische Östrogene untersucht [Wenzel und Schmitz 1998]. Für 17 β -Östradiol konnte ein EC₅₀-Wert von ca. $1,58 \times 10^{-10}$ M bestimmt werden. Die EC₅₀-Werte für Ethinylöstradiol, 4-n-Nonylphenol, techn. Nonylphenol und Bisphenol A korrelierten mit einem Faktor von $r^2 = 0,978$.

Untersuchungen von Gewässerproben mit diesem Test und analog dazu durchgeführte chemische Analysen einer Reihe von chemischen Verbindungen (Sitosterol, Mestranol, 17 β -Östradiol, Ethinylöstradiol, Bisphenol A u.a.) mit bekannter östrogenen Aktivität mittels GC/MS/MS zeigten gute Übereinstimmungen hinsichtlich der Ergebnisse [Wenzel et al. 1998]. Bei der Betrachtung der biologischen Wirkung mit den chemisch-analytischen Daten muss jedoch berücksichtigt werden, dass Substanzen, die nicht chemisch analysiert wurden, zur biologischen Aktivität beitragen können, andererseits deren Fehlen die biologische Aktivität herabsetzen kann, so dass nicht immer eine Parallelität beider untersuchten Parameter zu erwarten ist.

Die Ergebnisse der in diesem Vorhaben mit dem Hefe-Rezeptor-Test untersuchten Gewässerproben belegen im Wesentlichen die oben angeführten Aussagen und zeigen, dass dieser Test als Screening-Methode zur Abklärung östrogenen Wirkungen von Substanzen geeignet ist.

Unklar bleibt, warum die Ergebnisse des Hefe-Rezeptor-Tests mit den Analyseergebnissen (s. Tab. 7.2 und 7.3, Anhang) bei den Proben WE 1 und WE 2 doch deutlich differieren, denn es wäre aufgrund der analysierten Substanzen, die im Vergleich zu 17 β -Östradiol (EC₅₀ $1,58 \times 10^{-10}$) keine so hohe östrogene Wirkung besitzen (Bisphenol A: EC₅₀ $7,67 \times 10^{-6}$, 4-n-Nonylphenol: EC₅₀ $3,36 \times 10^{-7}$, 4-n-Octylphenol: EC₅₀ 5×10^{-5} [Wenzel und Schmitz 1998]), wenigstens mit einer gleichbleibenden oder etwas erhöhten Aktivität zu rechnen gewesen. Wie bereits o. a. besteht nicht in jedem Fall eine Parallelität zwischen Hefe-Test und den analytisch gemessenen Substanzen. Möglicherweise reagieren in der Probe WE 1 nicht analysierte Verbindungen im Hefe-Test. Andererseits können durch den Chemiebetrieb Substanzen ins Wasser gelangt sein, die im Hefe-Test eine hemmende Wirkung auf die β -Galaktosidase-Aktivität ausüben und somit zu einer geringeren östrogenen Aktivität im Test führen.

Mit dem Hefe-Rezeptor-Test konnten in den untersuchten Proben deutlich östrogene Aktivitäten nachgewiesen werden. Aufgrund der Komplexität der Beeinflussung des endokrinen Systems sollten jedoch zur Beurteilung von Umweltmedien hinsichtlich einer Belastung mit hormonell wirksamen Verbindungen verschiedene wirkspezifische Testsysteme und eine entsprechende Analytik zum Einsatz kommen.

4.3 Feststoffproben der Elbe, Mulde, Saale und Schwarzen Elster

Aus den chemisch/physikalischen Eigenschaften von Alkylphenolen und -ethoxylaten (log K_{OW} -Werte, Wasserlöslichkeit) sowie den Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen von Wasserproben der Elbe lassen sich moderate Anreicherungen dieser Verbindungen in aquatischen Feststoffen (Schwebstoffe, Sedimente) vermuten. Um das vorhandene Bild zum Vorkommen dieser Xenooestrogene in den verschiedenen Umweltkompartimenten zu vervollständigen, sind Untersuchungen von schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe und drei ihrer Nebenflüsse durchgeführt worden, wobei Proben eines Elbe-Längsprofils sowie eines zeitlichen Schnittes an der Messstelle Schnackenburg genommen wurden.

4.3.1 Elbe-Längsprofil

Diese Untersuchung umfasste acht Feststoffproben des Elbe-Längsprofils von Schmilka nahe der deutsch-tschechischen Grenze bis Grauerort im Tidebereich und drei Feststoffproben der Nebenflüsse Saale, Mulde und Schwarze Elster vom Juni 1998 (zur Probenahme siehe Kap. 3.2.3). Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Abbildung 4.5 dargestellt, Zahlenwerte zu dieser Abbildung finden sich in Tabelle 7.4 (siehe Anhang).

Bisphenol A

Die Gehalte des BPA reichten in den untersuchten Proben von 66 ng/g Trockenmasse (TM) bis 343 ng/g TM (s. Abb. 4.5 oben). Der höchste Gehalt wurde an der Messstation Schmilka ermittelt. Als mögliche Ursache können Einleitungen aus einem BPA-verarbeitendem chemischen Betrieb angenommen werden. Dem Elbe-Verlauf folgend nahmen die Gehalte weitestgehend kontinuierlich ab. Im Bereich Hamburgs fand sich eine Konzentrationsunstetigkeit zwischen Bunthaus mit 187 ng/g TM und Blankenese sowie Seemannshöft mit BPA-Gehalten von 66 bzw. 68 ng/g TM. Im Wesentlichen wird dieser Befund durch die unterschiedliche Proben-Charakteristik bewirkt. Die Probe der Messstelle Bunthaus zeigt mit 5,8 Gew.-% einen mehr als doppelt so hohen TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) wie die übrigen Proben der Untereibe (s. Anhang, Tab. 7.4). Werden die BPA-Gehalte auf den TOC bezogen, gelangt man für die Proben aus Hamburg zu Werten im Bereich von ca. 2600 bis 3200 ng/g TOC. Einen deutlichen Anstieg auf 96 ng/g TM fand sich in der Probe aus Grauerort. Wie bereits bei den Wasserproben (s. Kap. 4.1) geht dies vermutlich auf Abwassereinleitungen eines Chemiebetriebes bei Stade zurück. Proben der drei Nebenflüsse wiesen Gehalte im Bereich von 76 bis 132 ng/g TM auf (s. Anhang, Tab. 7.4).

4-tert.-Butylphenol und 4-tert.-Pentylphenol

Wie aus Abb. 4.5 (oberes Bild) zu ersehen ist, bewegten sich die Gehalte dieser beiden Verbindungen durchgehend unterhalb von 100 ng/g TM. Der höchste Wert für BP wurde mit 93 ng/g TM in der Schwarzen Elster ermittelt, der höchste Gehalt an PP wurde in der Saale mit 83 ng/g TM festgestellt.

4-tert.-Octylphenol und 4-tert.-Octylphenoethoxylate

Für diese Verbindungen zeigten sich andere Konzentrationsschwerpunkte als für BPA. Der höchste Gehalt für OP wurde in der Saale mit 86 ng/g TM gemessen, ansonsten bewegten sich die Gehalte zwischen 24 und 77 ng/g TM (s. Abb. 4.5 Mitte). Die höchsten Gehalte an OP1EO und OP2EO fanden sich dagegen in Proben der Untereibe von Seemannshöft bis Grauerort. Auffällig in den untersuchten Proben ist, dass in allen Fällen das Konzentrationsmuster von OP, OP1EO und OP2EO zueinander gleich ist: Den höchsten Gehalt besitzt das OP2EO, es folgt das OP1EO und letztlich das OP.

Techn. Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate

Die Gehalte dieser Verbindungen lagen gegenüber Octylphenol und -ethoxylaten um ca. Faktor 10 höher (s. Abb. 4.5 unten). Der Gehalt des NP erstreckte sich innerhalb der Elbe über einen Bereich von 367 bis 997 ng/g TM. Den höchsten Wert nahm die Probe der Saale mit 1378 ng/g TM ein, während die Gehalte in Mulde und Schwarzer Elster bei 507 und 705 ng/g TM lagen. Wie zuvor beim OP zeigte sich auch hier häufig ein Anstieg der Konzentrationen vom NP zum NP1EO und wiederum zum NP2EO.

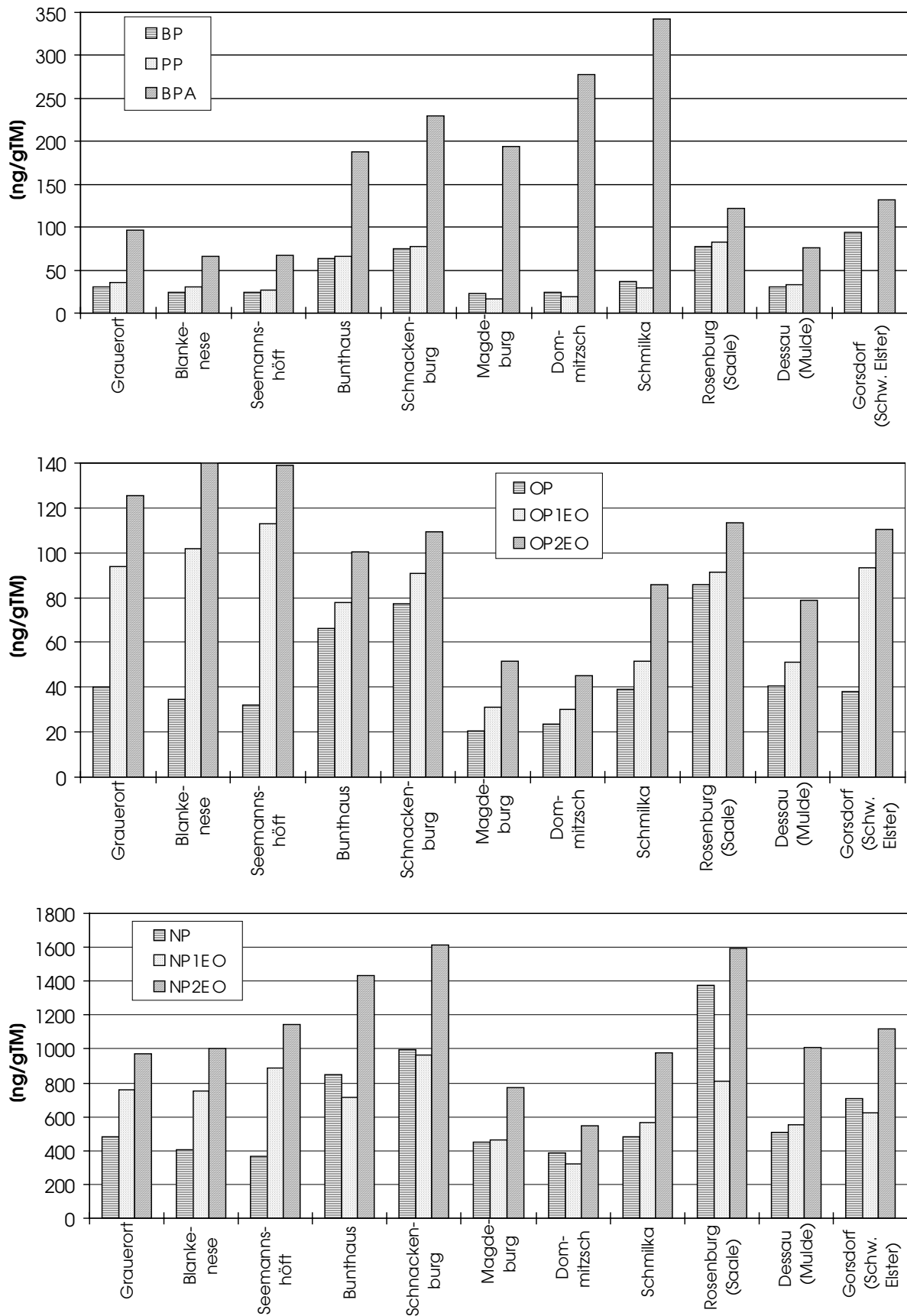


Abbildung 4.5: Bisphenol A, BP, PP (oben), 4-tert-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Feststoffproben der Elbe von Juni 1998.

4.3.2 Zeitliche Variabilität in Feststoffproben - Schnackenburg

Ziel dieser Untersuchung war eine jährliche Bestandsaufnahme von Elbe-Schwebstoffen (monatliche Mischproben) hinsichtlich der Variation von Alkylphenolen, Alkylphenolethoxylaten und Bisphenol A an der Messstelle Schnackenburg. Die Probenahme erfolgte in der Zeit von Februar 1998 bis Januar 1999. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der nachfolgenden Abbildung 4.6 dargestellt, Zahlenwerte zu den Abbildungen finden sich in Tabelle 7.5.

Bisphenol A

Die BPA-Gehalte reichten in den untersuchten Proben von 127 bis zu 322 ng/g TM, der Mittelwert betrug 208 ng/g TM (s. Abb. 4.6, oberes Bild). Der höchste Gehalt wurde im Januar 1999, der niedrigste im Oktober 1998 ermittelt. Ein jahreszeitlicher Gang war für diese Verbindung nicht erkennbar.

4-tert.-Butyl- und 4-tert.-Pentylphenol

Die Gehalte dieser beiden Alkylphenole bewegten sich im Bereich von ca. 20 bis 100 ng/g TM (s. Abb. 4.6, oberes Bild). Die höchsten Gehalte wurden für beide Verbindungen in den Wintermonaten von November bis Januar festgestellt, gefolgt von den Monaten Mai bis Juli 1998.

4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate

Die ermittelten Gehalte des OP lagen bei ca. 20 bis 116 ng/g TM und bewegten sich damit in vergleichbaren Konzentrationsbereichen wie die des BP und PP. Die Gehalte des OP1EO lagen mit einer Spanne von 35 bis 93 ng/g TM in den meisten Fällen geringfügig höher als die des OP, die Gehalte des OP2EO wiesen mit 57 bis 125 ng/g TM zumeist die höchste Konzentration unter diesen drei Verbindungen auf. Eine Änderung der Eintragungssituation ergab sich offenbar während der Monate November bis Januar. Während das Konzentrationsprofil in den übrigen Monaten durch einen Anstieg der Gehalte von OP über OP1EO zum OP2EO geprägt war, zeigten die drei Winterproben deutlich höhere Gehalte an OP (relativ und absolut).

Techn. Nonylphenol und -ethoxylate

In diesen Proben lagen die Gehalte der NPnEO und des NP um ca. eine Größenordnung oberhalb derer der entsprechenden Octyl-Verbindungen. Wie aus Abb. 4.6 (unteres Bild) zu ersehen ist, erstreckten sich die Gehalte des NP während des untersuchten Beprobungszeitraums über einen Bereich von 454 bis 989 ng/g TM. Die Gehalte für NP1EO lagen zwischen 568 und 1029 ng/g TM, für NP2EO lagen sie zwischen 838 und 1797 ng/g TM (s. Anhang, Tab. 7.5).

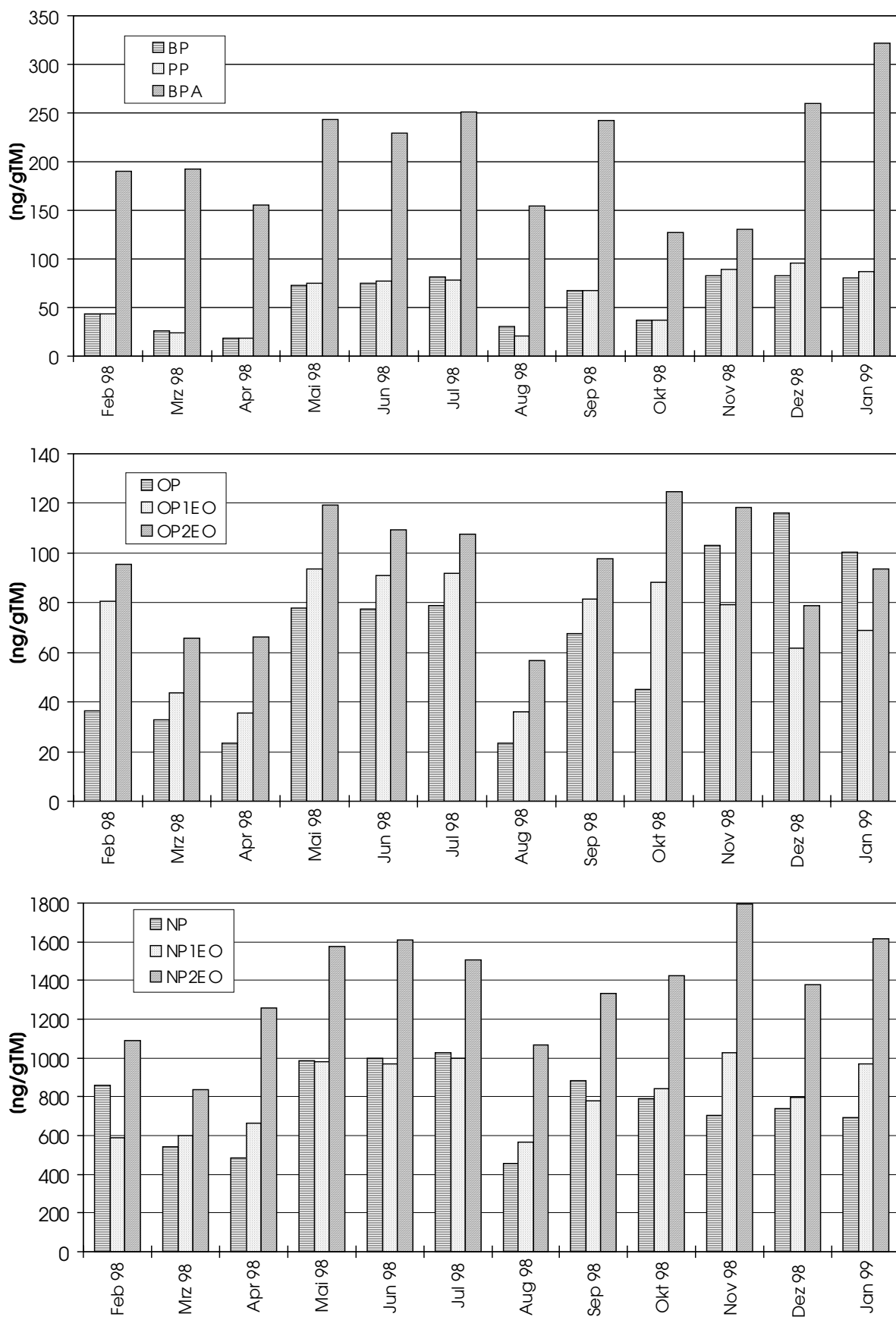


Abbildung 4.6: Bisphenol A, BP, PP (oben), 4-tert-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Feststoffproben der Elbe bei Schnackenburg.

4.3.3 Vergleich mit Feststoffproben anderer Oberflächengewässer

In der nachfolgenden Tabelle 4.2 sind abschließend die Konzentrationsbereiche und die Mittelwerte der analysierten Verbindungen in allen untersuchten Feststoffproben der Elbe einschließlich der Nebenflussmündungen aufgelistet. Diesen Konzentrationen werden Daten anderer Untersuchungen gegenübergestellt.

Bisphenol A

Ergebnisse von Sedimentuntersuchungen (12 Proben) aus Binnenseen und Flüssen der neuen Bundesländer vom Oktober 1997 ergaben Gehalte im Bereich von 18 bis 190 ng/g TM, der Mittelwert lag bei 81 ng/g TM [Wenzel et al.]. Weitere Literaturangaben zu Schwebstoff- oder Sedimentuntersuchungen lagen zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vor.

Der in dieser Untersuchung festgestellte Mittelwert lag mit 173 ng/g TM ca. doppelt so hoch wie der zuvor zitierte Wert. Hierbei muss jedoch in Rechnung gestellt werden, dass an der Elbe und ihren Nebenflüssen kommunale Kläranlagen sowie einige BPA-produzierende bzw. weiterverarbeitende Betriebe angesiedelt sind, die ihre Abwässer in die Elbe oder deren Nebenflüsse einleiten. Angesichts dieser Tatsache sind höhere BPA-Gehalte durchaus als plausibel zu erachten.

Alkylphenole und -ethoxylate

Schwebstoffuntersuchungen verschiedener hessischer Fließgewässer in den Jahren 1994 bis 1996 ergaben NP- Gehalte im Bereich von 80 bis 1120 ng/g TM, der Median lag bei 850, 240 und 160 ng/g TM für die aufeinanderfolgenden Jahre (jeweils 10 Proben/Jahr). In den beiden Flüssen Schwarzbach und Rodau fanden sich Gehalte im Bereich von 1100 bis 3300 ng/g TM [Fooken et al.]. Sedimentproben des Mains (23 Proben) zeigten im Jahr 1990 für NP einen 90-Perzentilwert von 9500 ng/g TM, im Jahr 1991 lag er bei 7700 ng/g TM. Sedimente des Bodensees dagegen wiesen 1991 einen 90-Perzentilwert von 80 ng/g TM auf [BLAU]. Für

Tabelle 4.2: Übersicht der Konzentrationsbereiche in 22 untersuchten Feststoffproben der Elbe und von Nebenflüssen, bezogen auf Trockenmasse und TOC.

	ng/g TM			ng/g TOC		
	min. Konz.	max. Konz.	Mittelwert	min. Konz.	max. Konz.	Mittelwert
BPA	58	343	173	923	5910	2647
HAP	45	206	92	606	2987	1457
BP	19	93	51	220	1866	764
PP	17	96	51	207	2177	805
OP	21	116	54	233	2644	869
NP	367	1378	684	4558	25731	10525
OP1EO	30	113	74	363	4406	1282
OP2EO	45	140	99	570	6049	1705
NP1EO	323	1027	736	4821	33930	12318
NP2EO	546	1797	1237	8141	43799	19629

Sedimente verschiedener bayrischer Flüsse wurden 1995 NP-Gehalte im Bereich von 30 bis 10000 ng/g TM ermittelt. Es handelte sich um 10 Proben, wobei der Mittelwert bei 3290 ng/g TM lag [Zellner et al.]. Sedimentproben des Flusses Glatt (Schweiz) wiesen in der Zeit von 1983 bis 1986 für NP Konzentrationen im Bereich von 190 bis 13100 ng/g TM auf, für NP1EO lagen die Gehalte zwischen 100 und 8850 ng/g TM und für NP2EO zwischen 80 und 2720 ng/g TM [Ahel et al. 1994 c].

Die o. a. Untersuchungen zeigen, dass die Gehalte des NP und der NPnEO einer weiten Variationsbreite unterliegen. Offenbar gab bzw. gibt es individuelle örtliche und zeitliche Belastungsschwerpunkte, so dass keine unmittelbaren Rückschlüsse auf gegenwärtige Belastungsszenarien gezogen werden sollten. Mögliche Ursachen der vergleichsweise niedrigen Gehalte in Elbe-Feststoffen können in der freiwilligen Selbstbeschränkung der Industrie von 1986 liegen, was auch in der Studie von Zellner et al. vermutet wird.

4.3.4 Vergleich von Wasser- und Feststoffproben der Elbe

Ein augenfälliger Unterschied zwischen den Wasser- und Feststoffproben der Elbe bestand in den relativen Konzentrationen der Alkylphenoethoxylate. Während in Wasserproben die Konzentration von NP1EO in allen Fällen höher lag als die des NP2EO, verhielt es sich in Feststoffproben genau umgekehrt (siehe Tab. 4.3). Hier waren die NP2EO-Gehalte höher. Ähnlich war auch das Verhalten der OPnEO. Mögliche Ursachen für diesen beobachteten Effekt können sein:

1. Erhöhte Anreicherungsraten der Alkylphenoldiethoxylate gegenüber den -monoethoxylaten in Feststoffen. Gemäß Literatur besitzt NP2EO mit 4,21 einen geringfügig höheren log K_{OW} -Wert als NP1EO mit 4,17 [Ahel et al. 1993 b]. Infolge dessen ist eine bevorzugte Adsorption der Diethoxylate am Feststoff erklärbar, was gleichsam zu einer relativen Abreicherung dieser Verbindung gegenüber dem Monoethoxylat innerhalb der Wasserphase führen würde. Untersuchungen zu Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten dieser Verbindungen (siehe Kap. 4.5) ergaben tatsächlich höhere Anreicherungsraten für die Diethoxylate, was diese Annahme bestätigt.

2. Unterschiedliche Abbauraten innerhalb der verschiedenen Kompartimente. Ein weiterer Grund kann darin bestehen, dass mikrobielle Abbauprozesse und chemisch/physikalische Zersetzungsreaktionen unterschiedliche Geschwindigkeiten in den verschiedenen Kompartimenten (Schwebstoff, Wasser) besitzen.

Tabelle 4.3: Verhältnis von OP1EO zu OP2EO sowie von NP1EO zu NP2EO in 21 Wasser- und in 22 Feststoffproben der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse.

	Wasserproben			Feststoffproben		
	Min.	Max.	Mittel	Min.	Max.	Mittel
OP1EO/OP2EO	0,66	2,38	1,34	0,54	0,85	0,73
NP1EO/NP2EO	1,12	4,18	2,76	0,50	0,78	0,61

Ähnliche relative Verhältnisse wurden für Alkylphenoethoxylate auch in Wasserproben der Deutschen Bucht festgestellt (s. Abbildungen im nachfolgenden Kapitel).

4.4 Wasserproben der Deutschen Bucht

Die Untersuchung von Wasserproben der Deutschen Bucht erfolgte vor der Fragestellung, inwieweit das in die Elbe eingebrachte Kontaminanteninventar in der Deutschen Bucht noch nachweisbar ist oder ob sich innerhalb des Beprobungsgebietes weitere Eintragsquellen finden würden. Zu diesem Zweck wurden zwei Beprobungen unternommen, von der eine im Frühjahr 1998, die andere im Winter 1999 stattfand. Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in den nachfolgenden Kapiteln.

4.4.1 Deutsche Bucht - Mai 1998

Die Beprobung im Mai 1998 umfasste die Untersuchung von insgesamt acht Proben, wovon drei Proben der Unterelbe bei Seemannshöft (# See), Stade (# Sta) und Cuxhaven (# Cux), die übrigen Proben der Deutschen Bucht entstammten (s. Anhang, Abb. 7.2). Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Abbildung 4.7 enthalten, Zahlenwerte zu den Abbildungen sind Tabelle 7.6 (Anhang) aufgelistet.

Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon

Nach Abb. 4.7, oberes Bild, konnte BPA lediglich im Verlauf der Elbe nachgewiesen werden. Die Konzentration betrug bei Seemannshöft ca. 25 ng/l, stieg jedoch bei Stade auf 249 ng/l an. Diese Konzentrationssteigerung fiel noch signifikanter aus als bei Proben des Elbelängsprofils von Juni 1998 (vergl. Kap. 4.1). Eine zeitgleich bei Stade entnommene Parallelprobe, die jedoch vor der Extraktion filtriert wurde, wies eine BPA-Konzentration von 178 ng/l auf. Unter der Annahme, dass durch die Filtration der gesamte partikulär gebundene BPA-Anteil dem Wasserkörper entzogen wurde, ergibt sich eine Verteilungsrate, wonach 71 % frei gelöst und 29 % schwebstoffgebunden vorliegen. Diese prozentuale Verteilungsrate liegt innerhalb des Bereiches, der auch bei der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten ermittelt wurde (s. Kap. 4.5). Bei Cuxhaven fiel die BPA-Konzentration auf 7 ng/l, in allen Proben der Deutschen Bucht lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 ng/l. Die Konzentrationen von HAP lagen alle unterhalb 0,05 ng/l.

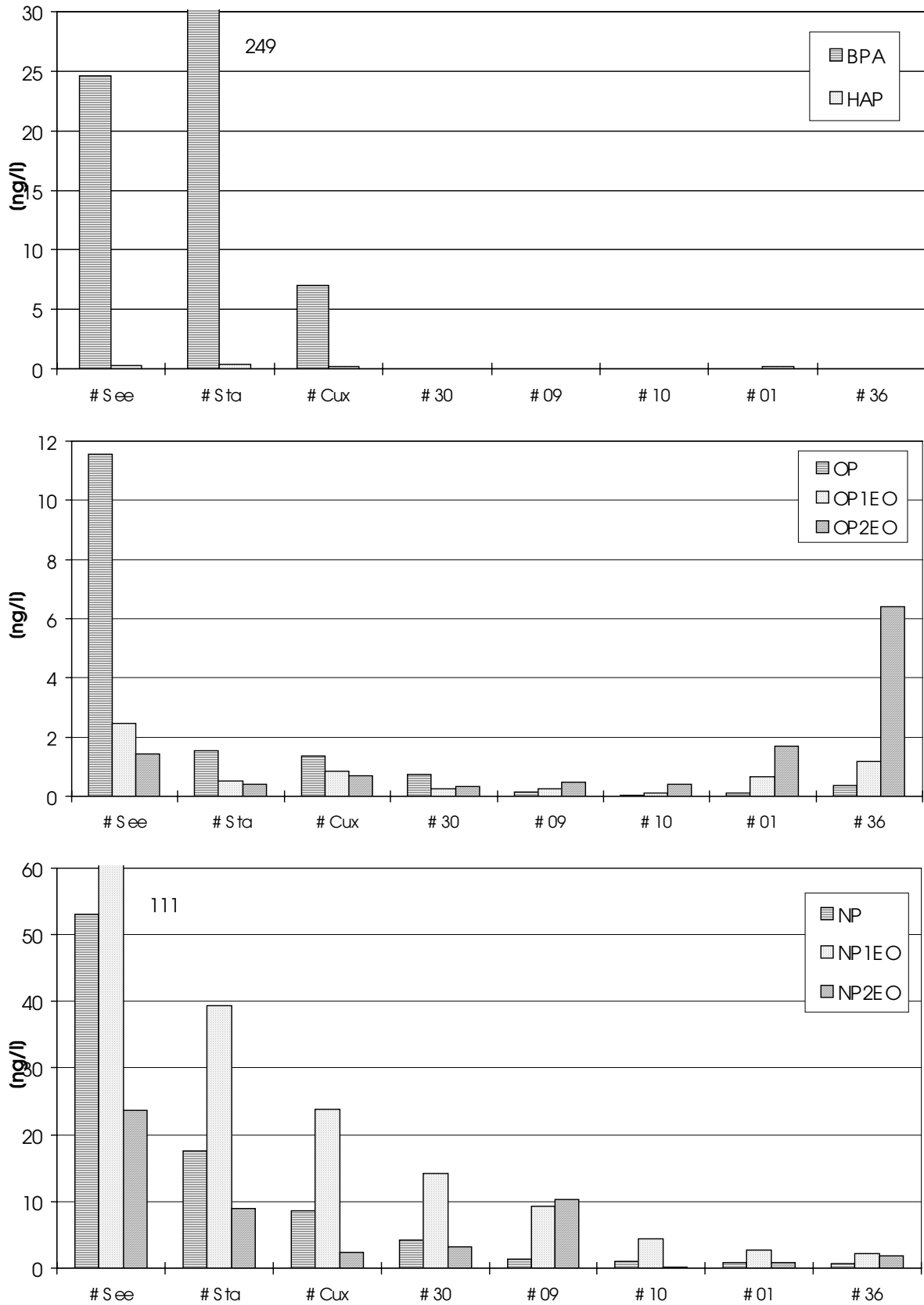


Abbildung 4.7: Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Wasserproben von Mai 1998 der Deutschen Bucht (Forschungsfahrt Atair 99).

4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate

Die Konzentrationen des OP lagen zumeist unterhalb von 2 ng/l und ließen einen leicht abnehmenden Konzentrationsgradient dem Elbe-Verlauf in die Deutsche Bucht folgend erkennen. Die Konzentrationen bewegten sich etwa in dem Bereich, wie er im Juni 1998 für das Elbe-Längsprofil ermittelt wurde. Eine Ausnahme bildete die Probe der Station Seemannshöft mit einer OP-Konzentration von 11,6 ng/l. Die Konzentrationen von OP1EO und OP2EO lagen in Proben der Elbe und der Elbefahne (# 30) noch unter der des OP. Interessanterweise änderte sich das relative Konzentrationsmuster in den übrigen Proben der zentralen Deutschen Bucht und der Station der Ems-Mündung (# 36): In diesen Proben war ein Anstieg der Konzentration von OP über OP1EO zu OP2EO zu erkennen. Zu diesen Proben ist anzumerken, dass in diesem Bereich der Nordsee ein zumeist durch den Atlantik- bzw. Kanal-Einstrom beeinflusster Wasserkörper vorliegt.

Techn. Nonylphenol und -ethoxylate

Für NP zeigte sich ein deutlich ausgeprägter Konzentrationsgradient von Seemannshöft, dem Elbe-Verlauf folgend, bis in die Deutsche Bucht hinein. Die Konzentrationsspanne reichte von 0,7 bis 53 ng/l. Die maximale Konzentration wurde bei Seemannshöft, die niedrigste in der Probe der Station #36 analysiert. Die Konzentration des NP1EO lag meist um den Faktor 2 bis 3 höher, während die des NP2EO meist unter der des NP lag (Ausnahme # 09).

Unter den übrigen Alkylphenolen zeigte BP mit 43 ng/l eine bemerkenswert hohe Konzentration bei Stade (s. Tab 7.6). Zu BP ist anzumerken, dass es in hohen Konzentrationen in Klärabwässern von BPA-synthetisierenden oder von BPA-verarbeitenden Betrieben nachgewiesen werden konnte.

4.4.2 Deutsche Bucht - Januar 1999

Eine im Januar 1999 vorgenommene Beprobung beinhaltete elf Proben, wobei während dieser Beprobungskampagne die meisten Proben aus dem Bereich des Elbe-Einstromgebietes entnommen wurden. Ergebnisse dieser Beprobung sind in Abbildung 4.8 dargestellt, Zahlenwerte zu den Abbildungen finden sich in Tab. 7.7 (Anhang).

Auch bei dieser Untersuchung wurde für die meisten Verbindungen ein abnehmendes Konzentrationsprofil von der Elbe in die Deutsche Bucht festgestellt. Selbst BPA konnte noch im Elbe-beeinflussten Bereich der Deutschen Bucht in Konzentrationen von ca. 2 bis 6 ng/l nachgewiesen werden. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Elbe offenbar die maßgebliche Eintragsquelle der hier untersuchten Verbindungen für die Deutsche Bucht darstellt. Beide Beprobungskampagnen der Unterelbe und der Deutschen Bucht zeigten für Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate einen dem Flussverlauf folgenden Konzentrationsabfall in die Nordsee, der durch Verdünnungseffekte verursacht wird. BPA ließ sich innerhalb der zentralen Deutschen Bucht wahrscheinlich bedingt durch die kurze biologische Halbwertszeit von 2,5 bis 4 Tagen nicht mehr feststellen.

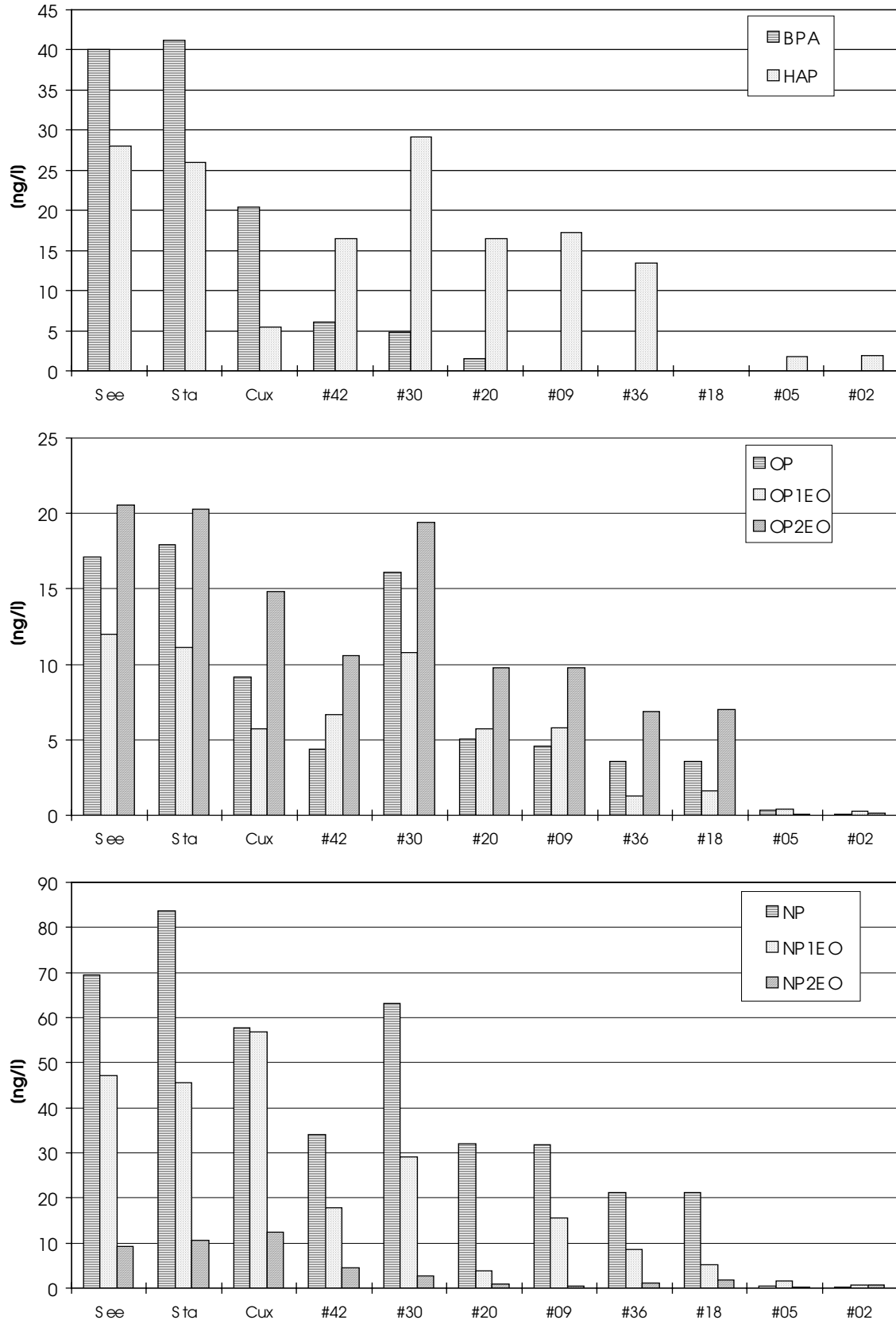


Abbildung 4.8: Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon (oben), 4-tert.-Octylphenol und -ethoxylate (Mitte) sowie techn. Nonylphenol und -ethoxylate (unten) in Wasserproben von Januar 1999 der Deutschen Bucht (Forschungsfahrt Gauss 325).

4.5 Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten

Die untersuchten Alkylphenole und Derivate besitzen n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$ -Werte), die eine moderate Anreicherung in aquatischen Feststoffen erwarten lassen. Für BPA werden $\log K_{OW}$ -Werte im Bereich von 2,20 bis 3,82 genannt [Korenman et al.; Bayer Leverkusen; Staples et al.], für OP wird ein $\log K_{OW}$ -Wert von 4,12 [Ahel et al. 1993 a], für NP 4,48 [Ahel et al. 1993 a], für NP1EO 4,17 und für NP2EO 4,21 [Ahel et al. 1993 b] genannt. Untersuchungen von schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe (siehe Kap. 4.3) haben gezeigt, dass sich diese Verbindungen tatsächlich in der partikulären Phase anreichern. Selbst BPA mit einer Halbwertszeit von 2,5 bis 4 Tagen [Dorn et al.] ist in Konzentrationen nachgewiesen worden, die vermuten lassen, dass der Abbau dieser Verbindung in der partikulären Phase offenbar erheblich langsamer erfolgt als in der wässrigen Phase und es somit zu einer Anreicherung im Feststoff kommen kann.

Aus diesem Grund wurden Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten bestimmt. Die Untersuchung erfolgte im September 1998 mit vier Wasser- und Schwebstoffproben der Elbe am Wehr Geesthacht jeweils in Dreifachbestimmungen (zur Probenahme s. Kap. 3.2.4). Die Phasentrennung von Schwebstoff und wässriger Phase erfolgte mittels Zentrifugation. Zur Ermittlung von Schwebstoffgehalten und Rückhalteraten bei der Zentrifugation wurden während jeder Zentrifugation (Beginn, Mitte, Ende) jeweils drei 0,5 L Teilproben des Zentrifugenzulaufs und des Zentrifugats entnommen und über Membranfilter (Polycarbonat 0,45 μm , Fa. Costar) filtriert. Zu den ermittelten Schwebstoffgehalten und Rückhalteraten bei der Zentrifugation siehe Tabelle 4.4. Die Rückhalteraten lassen einen hohen Abscheidegrad von Schwebstoffen erkennen.

Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten erfolgte unter der Annahme, dass die Verteilung von organischen Stoffen zwischen wässriger und partikulärer Phase einen Gleichgewichtszustand darstellt, wobei sich dieser Prozess durch einen entsprechenden Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_P beschreiben lässt:

$$K_P = C_S / C_W \quad (4.1)$$

C_S = Konzentration einer Verbindung im Schwebstoff [ng/kg TM]

C_W = Konzentration einer Verbindung im Wasser [ng/l]

Bei lipophilen Verbindungen werden die Wechselwirkungsprozesse im Wesentlichen durch den Gehalt des organischen Kohlenstoffs (TOC) in der partikulären Phase bestimmt [Neff; Adams et al.]. In verschiedenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Adsorption nicht ionischer Verbindungen direkt proportional zum TOC verlief [Karickhoff et al.; Brown et al.; Chiou et al. 1979; Chiou et al. 1983]. Der Einfluss des TOC ist dabei für Verbindungen mit großen K_{OW} -Werten höher, da diese Verbindungen vornehmlich an den organischen Be-

Tabelle 4.4: Schwebstoffgehalte und Rückhalteraten bei der Zentrifugation.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Schwebstoffgehalt [mg/l]	12,5	20,6	26,8	15,9
Rückhalterate [%]	99,5	98,7	98,9	96,9

standteilen des Feststoffs adsorbieren [Whipple et al.], während Wechselwirkungen mit anorganischen Bestandteilen dagegen vernachlässigt werden können [Pavlou et al.]. Die Verteilungskoeffizienten K_P werden daher häufig auf den TOC (in Gew.-%) normiert:

$$K_{OC} = K_P \cdot 100 \% / \text{TOC} \quad (4.2)$$

Gewöhnlich wird die Einheit der Verteilungskoeffizienten K_P und K_{OC} in [L/kg] angegeben. Anders als bei der prozentualen Verteilung (Konzentrationen von ng/l für Wasser und Schwebstoff), liegen den Verteilungskoeffizienten somit auf einen bestimmten Feststoffgehalt (pro TM oder TOC) bezogene Konzentrationen zugrunde.

Für jede analysierte Verbindung wurden die $\log K_{OC}$ -Werte in den verschiedenen Proben berechnet (s. Gleichungen 4.1 und 4.2). Für diese Berechnungen zugrundeliegende Konzentrationen der einzelnen Verbindungen in der wässrigen Phase und den korrespondierenden Schwebstoffproben sind in Tab. 7.8 (Anhang) enthalten, daraus berechnete $\log K_{OC}$ -Werte finden sich in Tab. 7.9 (Anhang). Eine Übersicht der $\log K_{OC}$ -Werte des untersuchten Stoffspektrums ist in Abb. 4.9 dargestellt.

Wie aus Abb. 4.9 zu ersehen ist, fanden sich für BPA $\log K_{OC}$ -Werte im Bereich von 4,22 bis 4,63, der Mittelwert lag bei 4,50. Die Variabilität der Verteilungskoeffizienten lag für die vier Experimente bei einer relativen Standardabweichung von 4,3 %. Dass BPA unter den analysierten Verbindungen den kleinsten $\log K_{OC}$ -Wert und damit die geringste Anreicherung im Feststoff aufweist, ist auf die hohe Wasserlöslichkeit zurückzuführen, die ihrerseits durch die beiden Hydroxygruppen verursacht wird.

Unter den Alkylphenolen wurden für BP $\log K_{OC}$ -Werte im Bereich von 5,42 bis 5,73 bei einem Mittelwert von 5,58 und einer Variation von 2,3 % gefunden. Für OP wurde im Mittel

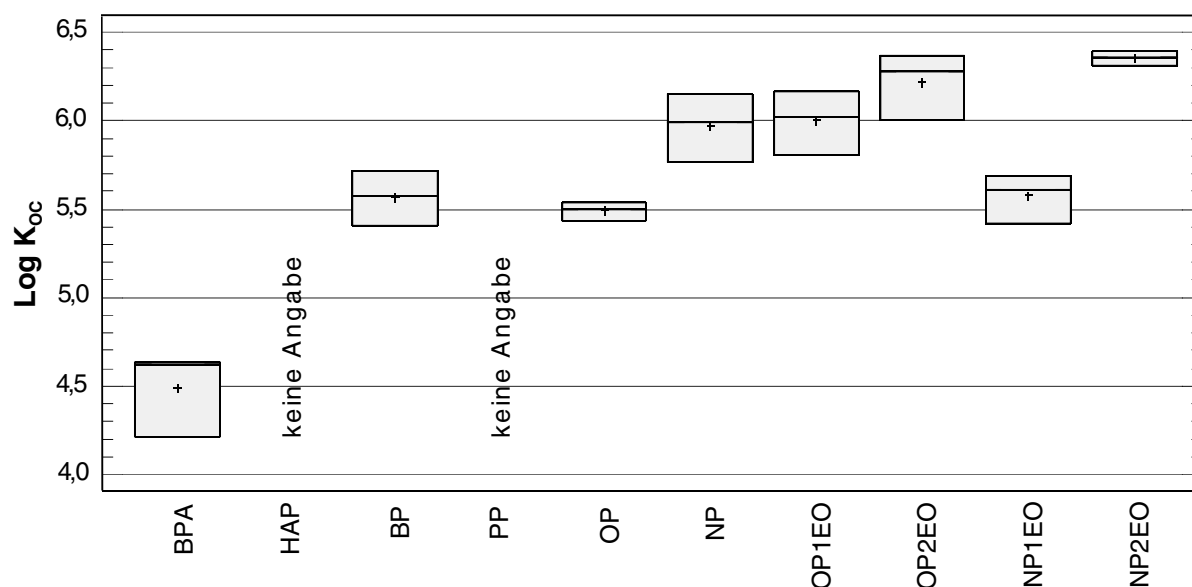


Abbildung 4.9: Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OC}$ -Werte) von Bisphenol A, Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten in Wasserproben der Elbe (Zeichenerklärung: Kreuz = Mittelwert, durchgezogene Linie = Median).

ein log K_{OC} -Wert von 5,52 und für NP von 5,86 bestimmt. Die Variationsbreiten lagen für diese Verbindungen bei 0,8 bzw. 4,7 %. (Der log K_{OC} -Wert von PP wurde hier ausgenommen, da er lediglich auf einer Untersuchung beruhte und infolge der geringen Konzentration mit einem zu hohen Fehler behaftet war).

Insgesamt wäre für die Alkylphenole zu erwarten, dass mit ansteigender Länge des Alkylrestes auch die log K_{OC} -Werte zunehmen, so dass der log K_{OC} -Wert von OP zwischen denen von BP und NP liegt. Um jedoch bei derart geringen Differenzen der Wasserlöslichkeit innerhalb dieser Stoffgruppe signifikante Unterschiede der log K_{OC} -Werte darstellen zu können, wäre eine erheblich größere Probenanzahl erforderlich, mittels derer eine statistische Absicherung möglich ist.

Für die Alkylphenoethoxylate wurden log K_{OC} -Werte ermittelt, die mit ansteigendem Ethoxyierungsgrad zunahm. Für OP1EO und OP2EO wurden im Mittel log K_{OC} -Werte von 6,02 und 6,24, für NP1EO und NP2EO Werte von 5,60 und 6,38 festgestellt. Die Variation der Messungen lagen für diese vier Verbindungen in einem Bereich von 0,5 bis 2,5 %. Auch dieser Befund erscheint angesichts der unterschiedlichen (relativen) Konzentrationsverhältnisse plausibel, die in Wasser- bzw. Schwebstoffproben gefunden wurden (s. Kap. 4.3.4). Selbst die Tatsache, dass die Differenz der log K_{OC} -Werte zwischen NP1EO und NP2EO erheblich größer ist als die zwischen OP1EO und OP2EO, steht mit den in Tabelle 4.3 genannten differierenden Verhältnissen zwischen den OPnEO und den NPnEO in Einklang.

Zu HAP ließen sich keine log K_{OC} -Werte ermitteln, da diese Verbindung in keiner Feststoffprobe nachgewiesen werden konnte. In Wasserproben lagen die Konzentrationen im Bereich von 0,3 bis 0,8 ng/l.

In Abbildung 4.10 sind die Verteilungsmuster des untersuchten Stoffspektrums zwischen Schwebstoff (SPM) und Wasser in Prozentangaben dargestellt: Von dem in der Wassersäule enthaltenen Kontaminanteninventar sind im Fall von BPA lediglich ca. 8 % am Schwebstoff

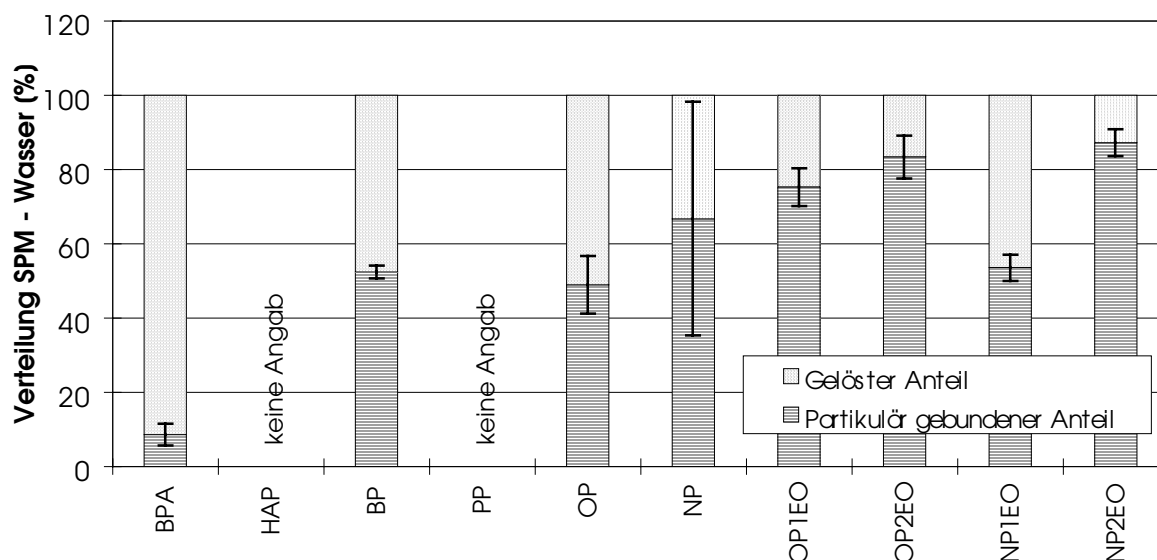


Abbildung 4.10: Prozentuale Verteilung von Bisphenol A, Alkylphenolen und Alkylphenoethoxylaten zwischen wässriger und partikulärer Phase mit maximaler Streubreite.

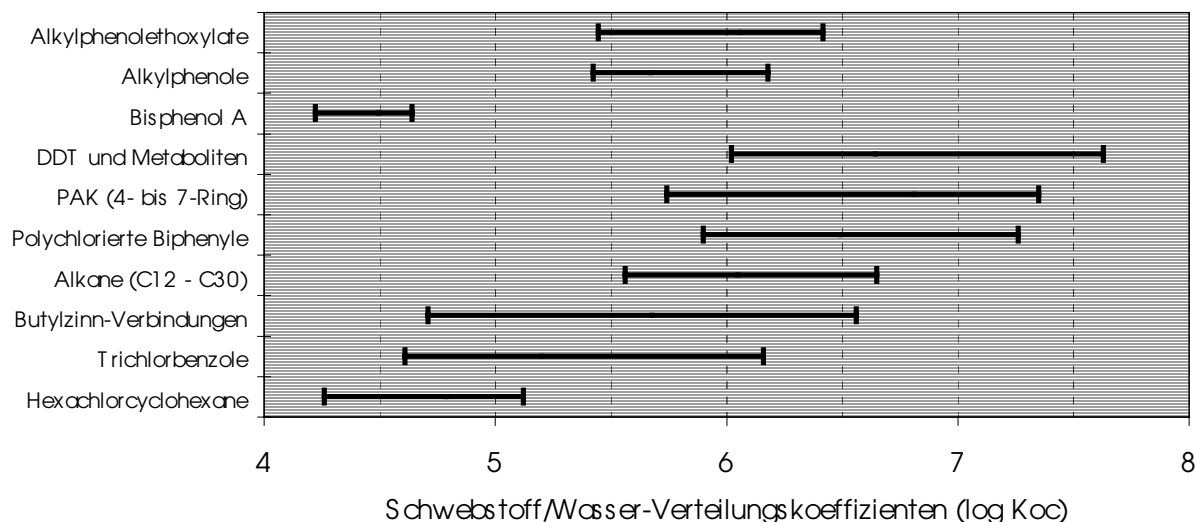


Abbildung 4.11: Vergleich von Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten verschiedener Verbindungsgruppen in Wasserproben der Elbe [aus Heemken et al. 2000].

gebunden, der übrige Anteil ist in der Wasserphase gelöst. Bei den Alkylphenolen erstrecken sich die mittleren Anreicherungsraten von 49 bis 67 %. Bei den Alkylphenoethoxylaten war ein Anstieg der Anreicherungsraten von den Mono- zu der Diethoxylaten festzustellen, der im Fall der OPnEO von 75 nach 83 % und für die NPnEO von 54 nach 87 % reichte.

Ein Vergleich von log K_{OC} -Werten des untersuchten Stoffspektrums mit anderen Verbindungsgruppen ist in Abb. 4.11 enthalten. Die dargestellten Ergebnisse entstammen ebenfalls aus Untersuchungen von Wasserproben der Elbe beim Wehr Geesthacht [Heemken et al. 2000]. Aus der Abbildung ist zu ersehen, dass BPA unter den dargestellten Verbindungsgruppen den niedrigsten log K_{OC} -Wert besitzt. Die log K_{OC} -Werte der Alkylphenole und -ethoxylate liegen in vergleichbaren Größenordnungen mit denen der Alkane bzw. Organozinnverbindungen und grenzen sich deutlich von den stark hydrophoben Verbindungen der PAK, PCB und der DDT-Gruppe ab.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass trotz der geringen Probenanzahl die ermittelten log K_{OC} -Werte als weitgehend plausibel zu erachten sind. Erwartungsgemäß zeigte BPA die geringste Tendenz, sich im Feststoff anzureichern. Unter den Alkylphenolen ließ sich ansatzweise ein Anstieg der log K_{OC} -Werte mit steigender Länge des Alkylrestes feststellen. Bei den Ethoxylaten führen offenbar die höheren log K_{OC} -Werte der Alkylphenoldiethoxylate dazu, dass diese Verbindungen gegenüber den -monoethoxylaten im höheren Maße in der partikulären Phase angereichert werden. Zudem scheint dieser Effekt bei den NPnEO im größeren Maße ausgeprägt zu sein als bei den OPnEO. Als Folge diesen Effekts kommt es zu einer relativen Abreicherung der Diethoxylate gegenüber den Monoethoxylaten in der Wasserphase bei gleichzeitiger (relativer) Konzentrationszunahme im Feststoff (s. Kap. 4.3).

4.6 Ergebnisse eines Non-Target-Screening

Mit dem Extrakt einer Kläranlagen-Abwasserprobe eines BPA-synthetisierenden Chemiebetriebes wurde ein sog. "Non-Target-Screening" durchgeführt (d.h. die Suche nach umweltrele-

vanten Verbindungen, die nicht zu den Zielanalyten zählen). Bei dieser Untersuchung wurde die in Abbildung 4.12 dargestellte Verbindung 2-[1-(4-Hydroxyphenyl)-1-methylethyl]-Phenol (**A**) ermittelt. Die Absicherung dieses Befundes erfolgte durch einen Spektren-Vergleich mit einer NIST-Spektren-Bibliothek, wobei die Qualität der Übereinstimmung mit 89 % genannt wurde.

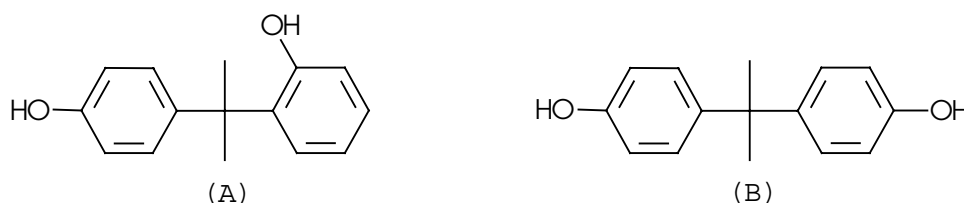


Abbildung 4.12: In einer Kläranlagen-Abwasserprobe eines BPA-synthetisierenden Chemiebetriebes nachgewiesenes 2-[1-(4-Hydroxyphenyl)-1-Methylethyl]-Phenol (**A**) als ein Strukturisomeres des Bisphenol A (**B**).

Bei Verbindung **A** handelt es sich um ein Strukturisomeres des BPA **B**, das wahrscheinlich als ein Nebenprodukt bei der Synthese von BPA anfällt. Die Konzentration dieser Verbindung lag, sofern sie der Quantifizierung mittels GC-MS (Full Scan) einen vergleichbaren Response aufweist wie BPA selbst, bei ca. 8 µg/l (die Konzentration von BPA betrug in dieser Probe 16,9 µg/l). Interessant wäre in diesem Zusammenhang eine Recherche, ob diese Verbindung ein ähnliches endokrin wirkendes Wirkpotential besitzt wie BPA. Wenn dies der Fall ist, sollte in Oberflächengewässern nahe von BPA-synthetisierenden Betrieben überprüft werden, ob diese Verbindung ebenfalls in die aquatische Umwelt gelangt und in nennenswerten Konzentrationen vorliegt.

5 STATISTISCHE AUSWERTUNGEN

Gemäß der Zielsetzungen (vgl. Abschnitt 2. Aufgabenstellung) werden im Folgenden die Themen

- Analyse der räumlichen Variabilität im Längsprofil der Elbe anhand von Wasser- und Feststoffproben im Juni 1998,
- Analyse der zeitlichen Variabilität in der Elbe anhand von Feststoffproben der Messstation Schnackenburg für den Zeitraum Februar 1998 bis Januar 1999,
- Beschreibung von Zusammenhängen und Abhängigkeiten zwischen den chemisch-analytischen Daten in Raum und Zeit

behandelt. Ein wichtiges Ziel der statistischen Auswertungen besteht darin, aus den vorliegenden Daten die Auswirkungen von in Raum und Zeit dauerhaft wirkenden Einflüssen zu quantifizieren, also sowohl im Raum als auch in der Zeit Trendkurven zu ermitteln, die den wesentlichen Verlauf einer Messgröße widerspiegeln. Die Messwerte werden damit um punktuelle und saisonale Einflüsse (z. B. spezielle örtliche Einleitungen bzw. zeitliche Hochwasserereignisse) bereinigt. Das Resultat sind latente, nicht beobachtbare kontinuierliche räumliche und zeitliche Verläufe, die aus den zunächst nur punktuell geltenden Daten abgeleitet sind und eine Art Glättung der diskreten empirischen Messreihen darstellen.

Ein weiterer Schwerpunkt der quantitativen Analysen liegt in der multivariaten Betrachtungsweise. Dabei interessieren besonders Zusammenhänge und Abhängigkeiten zwischen den Messgrößen, unabhängig von speziellen Orten bzw. Zeitpunkten. Die daraus resultierende Information könnte zum einen zur Erstellung spezieller Untersuchungs- bzw. Messprogramme genutzt oder zum anderen für Plausibilitätsbetrachtungen verwendet werden.

Mit Hilfe der Fingerprint-Methode wird schließlich die Frage behandelt, inwieweit die Messorte anhand der vorliegenden Isomerenverteilungen klassifiziert werden können. Je mehr die Isomerenverteilungen übereinstimmen, desto ähnlicher sind sich in dieser Hinsicht die Beobachtungsstellen.

Zur methodischen Bearbeitung des Datenmaterials kann überwiegend nicht das klassische statistische Instrumentarium, das in speziellen Statistik-Programmpaketen implementiert und allgemein zugänglich ist, eingesetzt werden. Vielmehr müssen die Modelle den Besonderheiten in den Ergebnissen der Beprobungen Rechnung tragen. Insbesondere sind

- Ausreißer (extreme Werte)
- < BG (unterhalb der Bestimmungsgrenze)
- nicht äquidistante Messstellenabstände

zu beachten und geeignet zu behandeln.

Die eigens konzipierten Verfahren und Berechnungsschritte werden im Einzelnen dargestellt (siehe auch Abschnitt 7.5) und die Ergebnisse durch Grafiken veranschaulicht. Die Resultate stellen einen Auszug aus dem Arbeitsbericht von [Quantitative Analysen QA 1999] dar.

5.1 Raumtrends im Elbe-Längsprofil und Ausreißeranalyse

Zunächst muss die Frage geklärt werden, was unter *Raumtrend* einer Messgröße zu einem Zeitpunkt im Flussverlauf zu verstehen ist. Gemeint ist damit die wesentliche Komponente, um die der Verlauf der eigentlichen (theoretischen, wahren) Messkurve schwankt. Geprägt wird diese wesentliche Komponente durch im Raum dauerhaft wirkende und sich nur langsam ändernde Einflussgrößen, vielleicht auch interpretierbar als diffuse Quellen und können als globale Ursachenvariablen angesehen werden. Durch lokale Einflüsse wie etwa punktförmige Quellen bzw. Einzeleinträgen wird der Raumtrend (störend) überlagert.

5.1.1 Kurzbeschreibung des Modells

Die global, d. h. im gesamten Längsprofil wirksamen Größen sind weder im Einzelnen noch in ihrem Gesamtergebnis als Raumtrend direkt messtechnisch erfassbar. Daher muss die räumliche Trendkomponente aus den vorhandenen Daten gemäß der Vorstellung als eine (im umgangssprachlichen Sinne) glatte Kurve über ein mathematisch-statistisches Verfahren abgeleitet werden.

Das *Grundmodell* für die zu analysierende Gewässergütevariable X im Längsprofil lautet

$$\begin{aligned} X(t) &= x_1(t) + U(t), & t: \text{Strom-km} & & \text{Zustandsgleichung} \\ y_k &= X(t_k) + \varepsilon_k, & k=1, \dots, n & & \text{Beobachtungsgleichung} \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet x_1 den *Raumtrend* und U den resultierenden *Rest*. Beide Größen sind nicht beobachtbar, auch nicht an einzelnen Messpunkten. Zur Verfügung stehen lediglich die chemisch-analytischen Ergebnisse der Proben an den Strom-km-Stellen t_1, \dots, t_n bezüglich der Gewässergütevariablen X , eventuell (mess)fehlerbehaftet. Die konkret vorliegenden Daten werden mit y_1, \dots, y_n und die möglichen Messfehler mit $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$ bezeichnet. Geschätzt wird die Trendkomponente nach dem Verallgemeinerten Berliner Verfahren (VBV), siehe [Hebbel 1994 a], und zwar für den Spezialfall, dass keine periodische Komponente x_2 im Längsprofil zu berücksichtigen ist, wovon hier ausgegangen werden kann.

Die Grundidee des Verfahrens besteht darin, eine große (unendlich dimensionale, keinen parametrischen Einschränkungen unterliegende) Klasse von Trendfunktionen x_1 zuzulassen und diese nur anhand ihrer Glattheit zu beurteilen. Dazu wird ein nicht negatives Glattheitsmaß Q_1 konstruiert, das genau dann den Idealwert Null annimmt, wenn x_1 ein Polynom gegebenen Grades, hier speziell eine Gerade ist. Je größer der Wert $Q_1(x_1)$ ausfällt, desto weniger glatt ist die Funktion x_1 und weicht dann erheblich von der Idealvorstellung der Geraden ab. Daher sollte der Wert des Glattheitsmaßes nicht zu groß sein.

Neben der Glattheit ist auf der anderen Seite die Anpassung an die Daten zu beachten. Als *Anpassungsmaß* einer Funktion x_1 an die Daten y_k , erhoben an den Messstellen mit dem Strom-km t_k , $k = 1, \dots, n$, wird das Kleinst-Quadrate-Kriterium

$$Q(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}) = \sum_k [y_k - x_1(t_k)]^2$$

gewählt, wobei \mathbf{x}_1 bzw. \mathbf{y} den Datenvektor, bestehend aus den n Werten $x_1(t_k)$ bzw. y_k bezeichnet. Das Anpassungsmaß ist offenbar genau dann Null, wenn die Trendfunktion die Da-

ten interpoliert. In diesem Falle ist jedoch in aller Regel die Trendfigur zu unruhig. Daher sollte ein geeigneter Kompromiss zwischen Glattheit und Anpassung gesucht werden. Dieser besteht darin, eine gewichtete Summe von Glattheits- und Anpassungsmaß bezüglich der Funktion x_1 zu minimieren. Zu lösen ist dann das *Optimierungsprogramm*

$$\min [\sigma_1^2 Q_1(x_1) + Q(x_1, y)] \quad \text{bezüglich } x_1.$$

Der *Steuerparameter* σ_1^2 , der noch vorgegeben werden muss, ist für den Grad der Glattheit der Trendkurve verantwortlich. Je größer der Steuerparameter gewählt wird, desto mehr Gewicht wird beim gemeinsamen Minimieren auf die Glattheit gelegt und um so glatter ist der berechnete Trend. Da sich die Minimumstelle nicht ändert, wenn die zu minimierende Funktion mit einem Faktor λ^2 multipliziert wird, kann alternativ auch

$$\min [\lambda_1^2 Q_1(x_1) + \lambda^2 Q(x_1, y)] \quad \text{bezüglich } x_1$$

betrachtet werden. Es gilt der Zusammenhang $\sigma_1^2 = \lambda_1^2 / \lambda^2$, so dass der Steuerparameter immer nur einen relativen Wert darstellt und nicht absolut interpretiert werden kann.

Folgende Grenzfälle treten auf:

- Für $\sigma_1^2 \rightarrow 0$ wird im Optimierungsproblem das Minimum Null erreicht, und zwar bei Interpolation der Daten zu Lasten der Trendglattheit, die infolge des geringen Gewichts vernachlässigt wird. Die Lösung besteht aus einem flexiblen Trend, der durch die Messwerte hindurchgeht.
- Gilt $\sigma_1^2 \rightarrow \infty$, dann spielt im Minimierungskriterium die Güte der Anpassung schließlich keine Rolle mehr. Damit ergibt sich diejenige glatteste Trendkurve, also Trendgerade, die die Daten im Sinne des Anpassungskriteriums am besten approximiert. Diese Situation ist gleichbedeutend mit einem klassischen linearen Regressionsmodell, bestehend aus einer Trendgeraden, deren Koeffizienten (Absolutglied und Steigung) nach der Methode der kleinsten Quadrate geschätzt werden, ein häufig in hydrologischen Anwendungen anzutreffender Ansatz, der aber oft an der Realität vorbeigeht, wenn die Gerade den wesentlichen Verlauf wiedergeben soll.

Beide Grenzsituationen liefern im Allgemeinen keine zufrieden stellenden problemadäquaten Lösungen. Im ersten Fall wird der Trend viel zu unruhig und nicht glatt genug ausfallen. Bei der zweiten Möglichkeit ist der Trend viel zu glatt und die Anpassung an die Daten schlecht. Die Auswahl des Steuerparameters muss daher mit Sorgfalt erfolgen, um dem angestrebten Ziel gerecht zu werden.

Das Optimierungsprogramm ist nicht nur numerisch, sondern auch analytisch zu lösen. Die Lösung, im Anhang 7.5 explizit angegeben, ist linear (homogen) in den Daten, also von der Form $\sum_k w_{1k}(t) y_k$ bzw. vektoriell $w_1(t)' y$. Folglich ist die Trendfunktion einer Summe (oder eines Mittels) von Datenreihen gleich der Summe (oder des Mittels) aus den Trendfunktionen der einzelnen Datenreihen. Diese Eigenschaft kann z. B. bei der Analyse der Summenvariablen NP, NP1EO und NP2EO genutzt werden. Die Gewichtsfunktionen $w_{1k}(t)$, als Komponenten des Gewichtsvektors $w(t)$ sind die Lösung des obigen Optimierungsproblems hinsichtlich der k -ten Einheitsvektoren und hängen nicht von den Daten y_k ab.

Eine *Residuenanalyse* (d. h. eine Untersuchung der Reste, also der Originalwerte abzüglich der ermittelten Trendwerte) zeigt, dass in einigen Messreihen extreme Werte (Ausreißer) auftreten, die im Rahmen der Trendanalyse gesondert zu behandeln sind. Wie mit diesen Werten verfahren wird, beschreibt der folgende Punkt *Ausreißeranalyse*. Im Anschluss daran ist in einem weiteren Punkt auch das Konzept zur *Behandlung der BG-Werte* angegeben.

- Ausreißeranalyse

Ein *Ausreißer* liegt dann vor, wenn ein vom üblichen Geschehen deutlich abweichender Wert offensichtlich auf ein singuläres Ereignis zurückzuführen ist und sich keine wesentliche Auswirkung im weiteren Flussverlauf einstellt.

Im modelltheoretischen Sinne werden die Ausreißer als spezielle externe (beobachtbare) Einflussvariablen interpretiert, die an der betreffenden Beobachtungsstelle t_i gleich 1 und an den übrigen Stellen Null sind. Der *Regressorvektor (Ausreißerdummy)* \mathbf{z}_i ist damit der i -te Einheitsvektor, und der zugehörige *Ausreißerbeitrag* wird geschätzt durch

$$\gamma_i = (\mathbf{z}_i' \mathbf{A} \mathbf{z}_i)^{-1} \mathbf{z}_i' \mathbf{A} \mathbf{y} ,$$

so dass sich der Messwert y_i aufteilt in den Ausreißerbeitrag γ_i und den *ausreißerbereinigten Trendwert* $y_i - \gamma_i$. Die Berechnung der Matrix \mathbf{A} ist im Anhang 7.5 angegeben. Zu beachten ist, dass bei einem „Ausreißer nach unten“ der Beitrag γ_i negativ ist.

- Behandlung der BG-Werte

Ein BG-Wert wird zunächst (vorläufig) auf Null gesetzt. Dann ist zu entscheiden, ob der Wert Null im Rahmen der Trendberechnung als ein Ausreißer (mit negativem Einfluss) anzusehen ist oder nicht.

Im ersten Fall, dass die Null erheblich von den übrigen Werten abweicht, also als Ausreißer erkannt wird, kann der Wert analog der zuvor beschriebenen Ausreißeranalyse verarbeitet werden. Die angegebene Prozedur schätzt die von der dauerhaft vorhandenen Grundtendenz (nach unten) abweichende Intensität, und dieser berechnete Wert wird betragsmäßig als ausreißerbereinigter Trendwert gewählt.

Im anderen Fall, dass die Null nicht erheblich von den übrigen Werten abweicht und damit nicht als Ausreißer angesehen werden kann, wird der Trend mit dem Wert Null berechnet. Bei einer weiteren Bearbeitung der Datenreihe könnte dann die Null durch den ermittelten Trendwert ersetzt werden. Dies hängt jedoch von der jeweiligen Aufgabenstellung ab. Treten z. B. innerhalb einer mathematisch-statistischen Modellrechnung inverse Zusammenhänge auf (wie etwa bei Verdünnungseffekten zwischen Wasserinhaltsstoffen und Abfluss) oder sind logarithmische Abhängigkeiten zu erwarten, dann muss in jedem Falle der Wert Null durch einen positiven Wert ersetzt werden.

5.1.2 Ergebnisse - Wasserproben

Für sämtliche Messreihen (BPA, HAP, BP, PP, OP, NP, OP1EO, OP2EO, NP1EO, NP2EO, siehe Tabelle 7.1, Abschnitt 7.3) hat sich das Glattheitsgewicht $\sigma=1/20$ als geeignet gezeigt, da wegen der gesonderten Ausreißerbehandlung eine stärkere Glättung offensichtlich nicht erforderlich ist und die Kurven nicht zu „unruhig“ ausfallen.

In der Tabelle 5.1 sind die Ausreißerwerte im Original, der Ausreißerbeitrag, der über die dauerhafte Wirkung hinausgeht und der ausreißerbereinigte (Trend-) Wert angegeben. Ausreißerbeitrag und bereinigter Wert summieren sich (gerundet) zum Originalwert.

Tabelle 5.1: Ausreißer der Wasserproben (Werte in ng/l).

		Originalwert	Ausreißerbeitrag	bereinigter Wert
BPA	Scharfenberg	776	695	81,0
HAP	Grauerort	1,9	1,6	0,34
BP	Dommitzsch	78	74	3,85
NP	Scharfenberg	52	40	11,7
OP1EO	Scharfenberg	6,3	5,2	1,13
OP2EO	Scharfenberg	6,8	5,8	1,04
NP1EO	Scharfenberg	205	166	39,2
NP2EO	Scharfenberg	84	68	15,8

Die Kurvendiagramme in den Abbildungen 5.1 und 5.2 (vgl. dazu die Abbildungen 4.1 und 4.2) enthalten jeweils

- den ausreißerbereinigten (empirischen) Originalverlauf (Werte linear verbunden),
- die (geschätzte) Trendkurve nach der Ausreißerbereinigung.

Die ausreißerbereinigten Werte (siehe Tabelle 5.1) sind in den Abbildungen durch • gekennzeichnet.

Untersuchungen haben gezeigt (siehe z. B. [Frank 1996] und [Hebbel 1998]), dass die geringe Anzahl der Messstellen durchaus ausreicht, um die im Flussverlauf kontinuierlich auftretende Trendkomponente zuverlässig zu schätzen.

Abgesehen von Einzelereignissen, die individuell behandelt wurden, ist bei keinem der untersuchten Wasserinhaltsstoffe eine hohe Dynamik im Längsprofil zu erkennen (vgl. Abschnitt 4.1). Die Stoffe BPA, HAP, NP1EO und NP2EO weisen einen abnehmenden Trend auf. Dagegen ist für OP und PP der Trend im Elbe-Längsprofil zunehmend (Abbildung 5.2). Für die Stoffe NP, OP1EO und OP2EO fällt der Trend zunächst, nimmt dann aber ab dem Raum Hamburg wieder leicht zu. Auffällig ist die deutliche „Parallelität“ jeweils von NP1EO/NP2EO, OP1EO/OP2EO und OP/PP (vgl. dazu auch den Abschnitt 5.3.1 Assoziationsanalysen im Längsprofil der Elbe des Juni 1998).

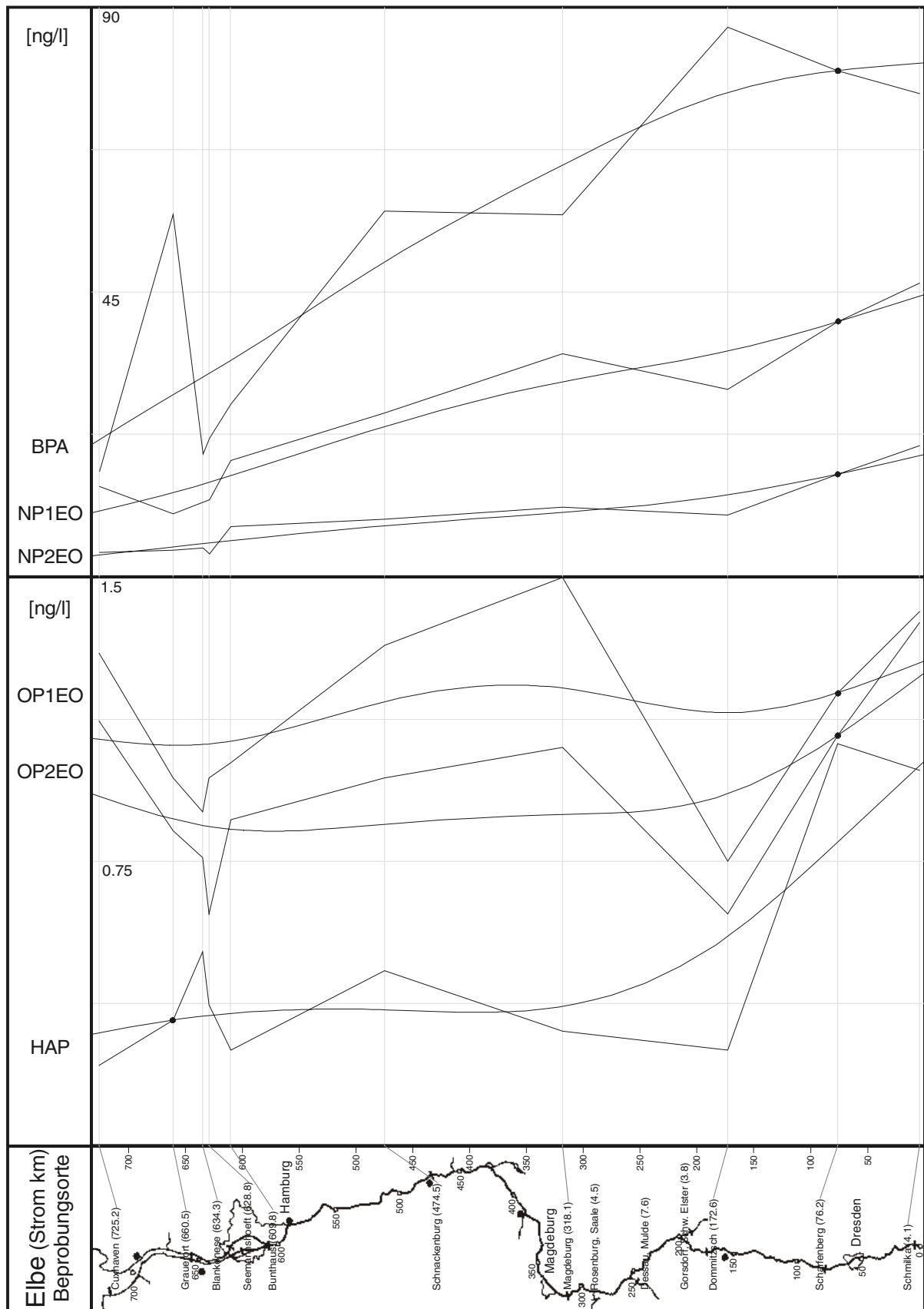


Abbildung 5.1: Messwerte (linear verbunden) und geschätzte Trendkurven von BPA, NP1EO, NP2EO, OP1EO, OP2EO und HAP im Elbe-Längsprofil (Wasserproben des Juni 1998).

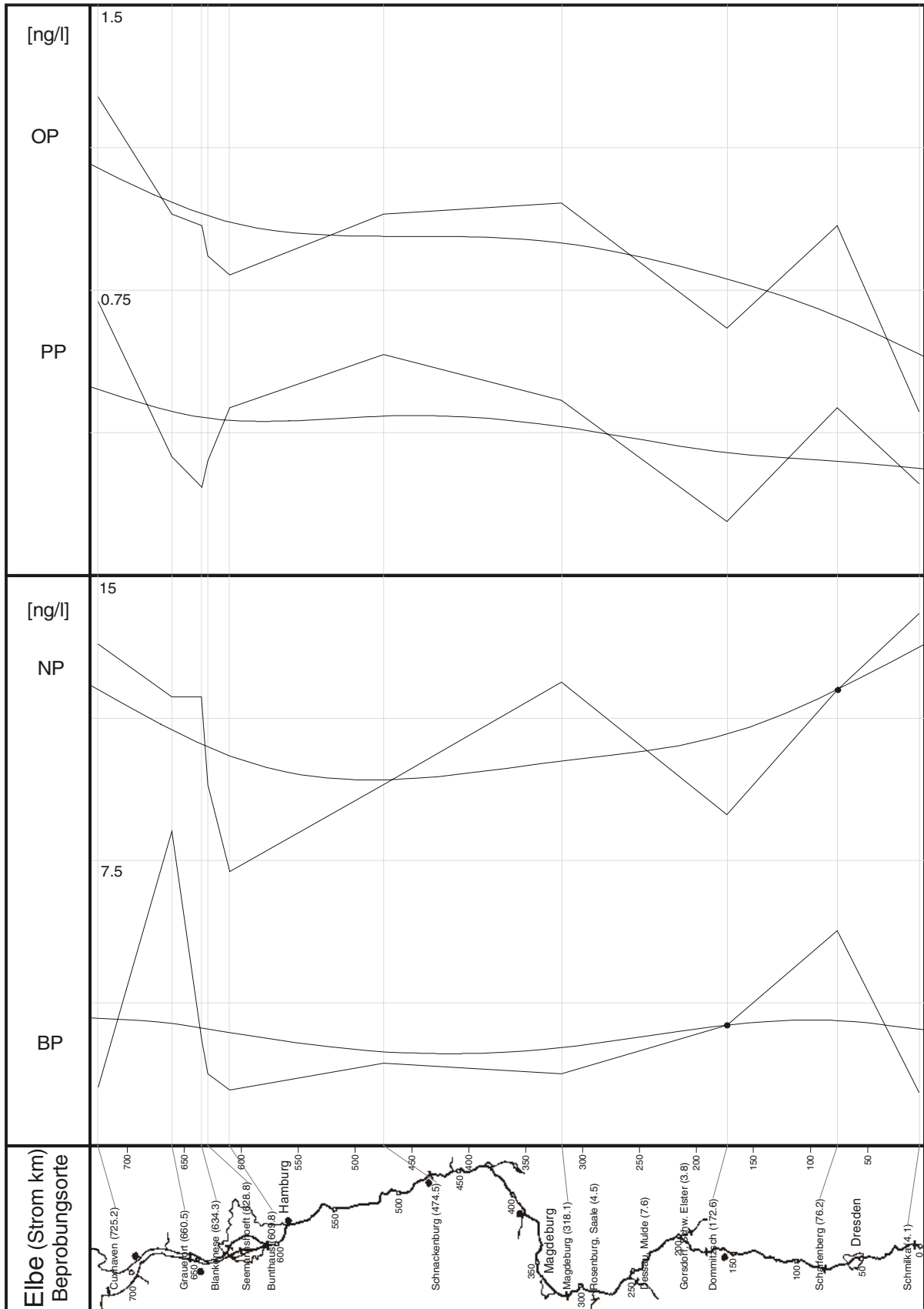


Abbildung 5.2: Messwerte (linear verbunden) und geschätzte Trendkurven von OP, PP, NP und BP im Elbe-Längsprofil (Wasserproben des Juni 1998).

5.1.3 Ergebnisse - Feststoffproben

In den Daten der Feststoffproben (siehe Tabelle 7.4) sind keine offensichtlichen Ausreißer enthalten. Dies war auch angesichts von Monatsmischproben nicht zu erwarten, da derartige Messreihen naturgemäß im allgemeinen glatter ausfallen als die von Einzelproben. Da in der Datenreihe HAP fünf von acht Werten als BG deklariert sind, wird diese Datenreihe nicht näher untersucht.

Für alle Messreihen ist der größere Glattheitsparameter $\sigma=1/10$ (gegenüber $\sigma=1/20$ bei den Wasserproben) gewählt, damit eine problemadäquate, weitergehende Glättung erreicht wird.

Die Kurvendiagramme in den Abbildungen 5.3 und 5.4 enthalten wie bei den Wasserproben jeweils

- den (empirischen) Originalverlauf (Werte linear verbunden) und
- die (geschätzte) Trendkurve.

Im Gegensatz zu den Wasserproben (Einzelproben) weisen die Feststoffproben (Monatsmischproben) ein ganz unterschiedliches Trend-Verhalten auf. Bei allen Kurven ist zwischen Magdeburg und Hamburg (für OP1EO und OP2EO über Hamburg hinaus) ein Anstieg des Trends zu beobachten. Auffällig ist auch hier wieder die deutliche „Parallelität“ jeweils der Stoffe NP/NP1EO/NP2EO, OP1EO/OP2EO und BP/OP/PP. Im Abschnitt 5.3.1 (Assoziationsanalysen im Elbe-Längsprofil des Juni 1998) werden diese Aussagen weiter quantifiziert.

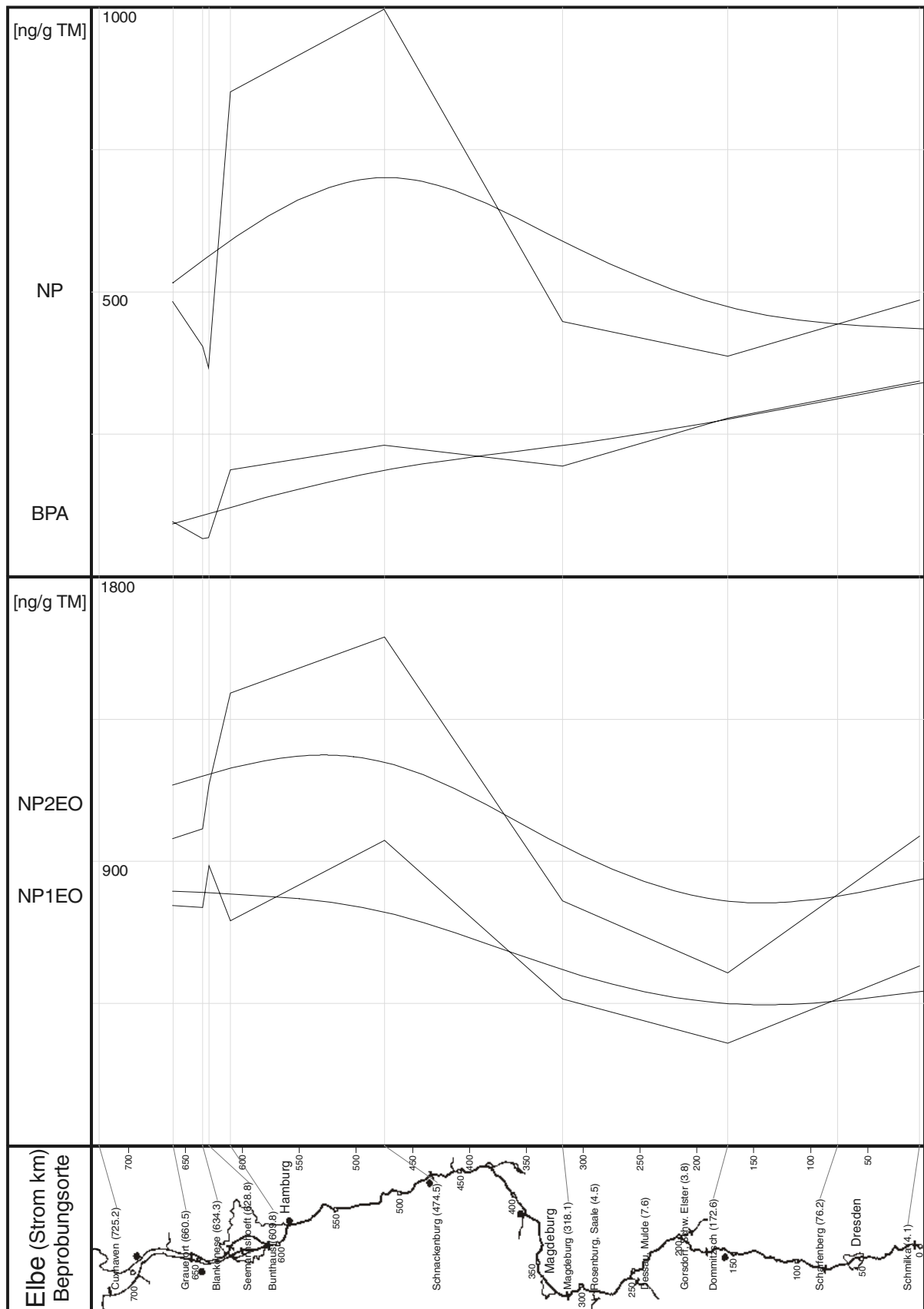


Abbildung 5.3: Messwerte (linear verbunden) und geschätzte Trendkurven der Feststoffe NP, BPA, NP2EO und NP1EO im Elbe-Längsprofil (Schwebstoffproben des Juni 1998).

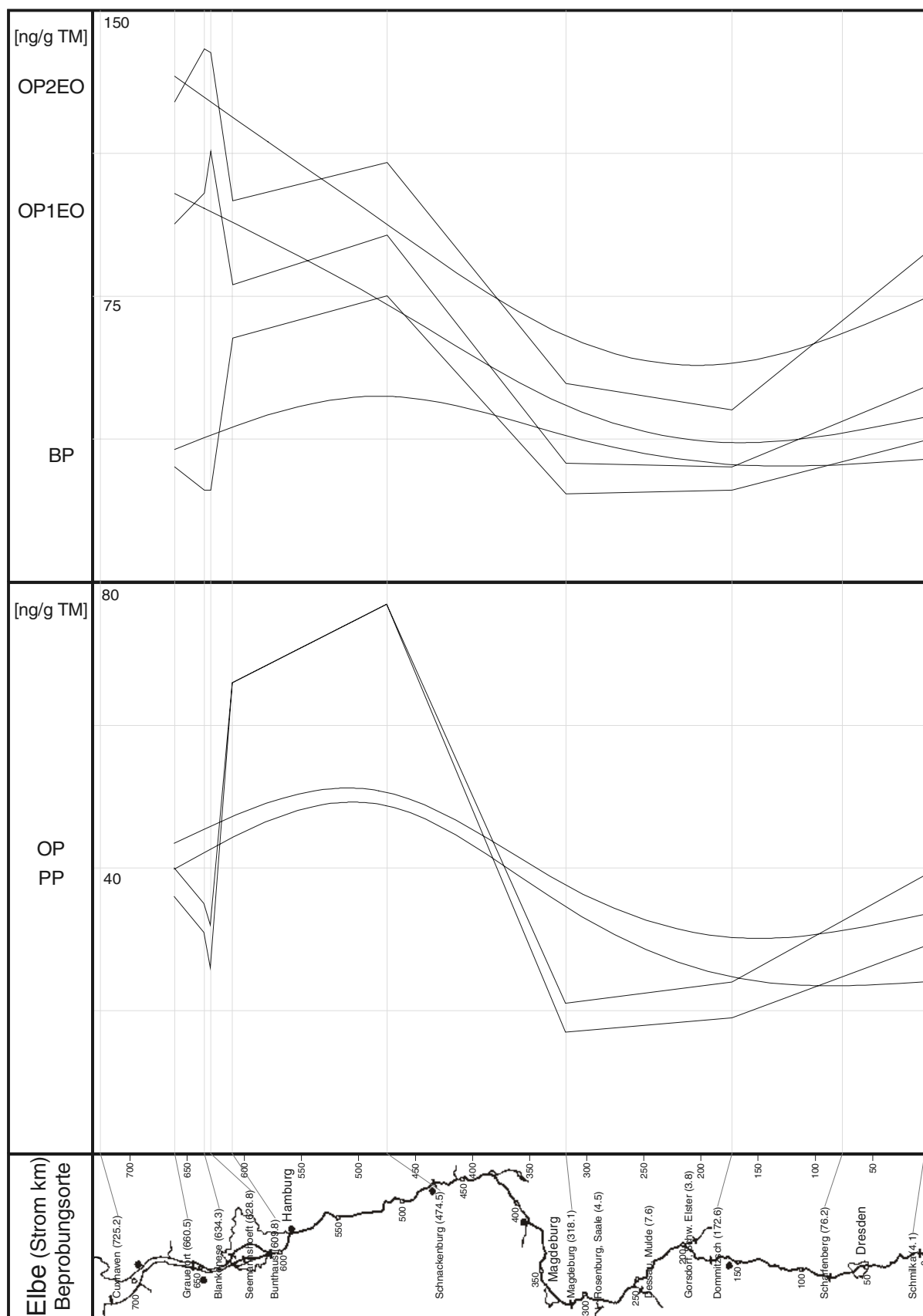


Abbildung 5.4: Messwerte (linear verbunden) und geschätzte Trendkurven der Feststoffe OP2EO, OP1EO, BP, OP und PP im Elbe-Längsprofil (Schwebstoffproben des Juni 1998).

5.2 Trend und Saison im zeitlichen Verlauf (Feststoffproben - Schnackenburg)

Bei ökonomischen Zeitreihen werden meist sechs verschiedene Komponenten unterstellt, und zwar eine langfristige Entwicklung (Trend), eine Konjunktur (Zyklus), eine jahreszeitlich bedingte Schwankung (Saison) um den Trend-Zyklus, ein Kalendereffekt, ein nicht erklärbarer Rest und Extremwerte bzw. Ausreißer. Ganz überwiegend sind ökonomische Zeitreihen diskret und äquidistant (gleiche Zeitabstände, z. B. Monate, Quartale). Im Gegensatz dazu haben Gewässergütevariable theoretisch zu jedem beliebigen Zeitpunkt einen bestimmten Wert, d. h. sie sind im Prinzip zeitkontinuierlich, werden aber in der Regel nur zu einigen Zeitpunkten tatsächlich beprobt, und die aus den chemischen Analysen gewonnenen Ergebnisse weisen zudem Unsicherheiten auf (Messfehler, Probenahmefehler).

Ein Problem liegt darin, dass es keine allgemeingültigen (mathematischen) Definitionen der Komponenten gibt. Sie lassen sich nur inhaltlich umschreiben. Für Gewässergütevariablen könnte von folgenden Vorstellungen ausgegangen werden:

- *Trend*: Der Trend erklärt sich durch das Wirken dauerhafter Einflüsse, die sich im Laufe der Zeit nur langsam und stetig verändern. Als langfristige Einflüsse werden unter anderem die globale klimatische Veränderung, die natürliche Veränderung in der Bevölkerung und damit der menschlichen Aktivitäten sowie der technische Fortschritt (Verbesserung der Abwasserreinigung) angesehen.
- *Konjunktur*: Mit Konjunktur wird die mittelfristig alternierende Auf- und Abwärtsbewegung um den Trend bezeichnet, unter anderem zurückgehend auf mehrjährige Klimaschwankungen und menschliche Verhaltensweisen, die sich jedoch nicht regelmäßig wiederholen und deren Periodenlängen gewöhnlich zwischen zwei und zwölf Jahren, schwerpunktmäßig bei fünf bis sieben Jahren liegen.
- *Saison*: Zu den jahreszeitlich bedingten Schwankungen werden alle (annähernd) regelmäßigen periodischen Schwankungen mit Periodenlängen bis zu einem Jahr gerechnet. Ursächlich für ihr Auftreten sind im Wesentlichen wiederkehrende natürliche und anthropogene Einflüsse. Die natürlichen Ursachen basieren insbesondere auf der Drehung der Erde um die Sonne mit einer Periode von 365,25 Tagen. Überlagert wird diese Jahresperiode von dem 24-Stunden-Rhythmus der Drehung der Erde um die eigene Achse (Tag-Nacht-Zyklus). Gegebenenfalls ist auch ein „Mondzyklus“ (ca. 29 Tage) zu berücksichtigen (Koeffizient bei Ebbe und Flut). Durch menschliche Verhaltensweisen im Arbeitsbereich werden sowohl wöchentliche wie auch jährliche Zyklen (z. B. durch Saisonarbeit) induziert.
- *Kalender*: Neben den regelmäßigen, jahreszeitlich bedingten Bewegungen treten Kalendereinflüsse auf, z. B. durch Feiertage oder Ferien, die sich auf die Abwasser- und Einleitematrizes auswirken. Bei Monatsmischproben bzw. Monatssummen könnte daher eine „Kalenderbereinigung“ (z. B. Umrechnung auf jeweils 30 Tage) in Frage kommen.
- *Rest*: In der Restkomponente werden alle irregulären Bewegungen zusammengefasst, die durch systematisch nicht erklärbare Einflüsse zustande kommen und nicht beständig in bestimmte Richtungen wirken. Dazu zählen insbesondere kurzfristige, unregelmäßige und

unerwartete Einflüsse und Veränderungen, wie etwa anormales Wetter (Hochwasserereignisse) oder anthropogene Einzelaktivitäten.

- *Extremwerte, Ausreißer:* Als Extremwerte und Ausreißer werden erhebliche unregelmäßige Abweichungen bezeichnet, die auf außerordentliche und meist einmalige Ursachen zurückzuführen sind. Zu nennen sind beispielsweise Einflüsse wie Naturkatastrophen und Umweltunfälle. Dabei wird im Allgemeinen zwischen additiven und innovativen Ausreißern unterschieden. Ein *additiver Ausreißer* liegt vor, wenn nur zu einem isolierten Zeitpunkt ein Wert auftritt, der weit außerhalb des sonst üblichen Geschehens liegt. Ein *innovativer Ausreißer* ist ebenfalls eine plötzliche erhebliche Veränderung, die aber zeitlich nachwirkt und zwar auf eine der drei folgenden Arten: Die Zeitreihe bleibt auf dem neuen Niveau (Niveaushiftung), die Zeitreihe passt sich erst allmählich dem alten Niveau wieder an oder die Zeitreihe läuft „langsam aber sicher aus dem Ruder“ bis zu einem „Umkippen“ des Gewässers. Eine zusätzliche Problematik tritt auf, wenn die Ausreißer mehr oder weniger periodisch auftreten, weil sie dann in die Saison durchschlagen könnten.

Aus den Schilderungen wird klar, dass die Ursachenvariablen, die zu den einzelnen Komponenten führen, nicht klar zu trennen sind. Deshalb werden in der Praxis die Komponenten zusammengefasst und auf drei reduziert.

Trend-Konjunktur und Innovationen (kurz: Trend)

Wegen der Problematik der Zerlegung der Ursachenvariablen in zwei disjunkte Gruppen werden die lang- und mittelfristigen Einflüsse zusammengefasst. Das Resultat wird auch als glatte Komponente bezeichnet (der Kurvenverlauf soll möglichst „glatt“ sein). In dem hier verwendeten Begriff Trend können auch die Wirkungen einzelner innovativer Ausreißer enthalten sein. Insbesondere verbleiben also Niveauveränderungen in dem Trend. Diese Komponente beschreibt damit anschaulich den wesentlichen Verlauf der Zeitreihe, um den die einzelnen Messwerte schwanken. In diesem Sinne erfolgt eine Glättung der empirischen Datenreihe. Keinesfalls ist hier Trend mit Trendgerade zu verwechseln. Ein linearer Trend wird der Aufgabenstellung hier nicht gerecht.

Saison-Kalender (kurz: Saison)

Da auch Saison und Kalender nicht leicht auseinander zu halten sind, verbleiben sie hier in einer Komponente, die zusätzlich auch periodische innovative Ausreißer enthalten darf. Damit wird zugelassen, dass sich das Saisonmuster von Periode zu Periode stärker und unregelmäßig verändern kann. Im Sinne einer Frequenzanalyse (Fourieranalyse, Periodogrammanalyse) treten neben der Grundschwingung (mit der Periode von einem Jahr) sogenannte Oberwellen auf (Halb-, Drittel-, Vierteljahreswelle usw.).

Rest-Extremwerte (kurz: Rest)

In der dritten Komponente, der Einfachheit halber als Rest bezeichnet, werden sowohl alle irregulären Bewegungen als auch additive Ausreißer angesiedelt. Erweist sich ein Verfahren anfällig gegen derartige Ausreißer (weil sie auf andere Komponenten durchschlagen), so soll-

ten entweder die Extremwerte vorher identifiziert und eliminiert (Extremwertbereinigung) oder „robustifizierte“ Modellversionen eingesetzt werden, die eine solche Korrektur nicht benötigen. Beim hier verwendeten verallgemeinerten Berliner Verfahren werden die Extremwerte bestimmt und ersetzt.

5.2.1 Kurzbeschreibung des Modells

Da weder die einzelnen Komponenten noch ihre vielzähligen Ursachenvariablen (auch im Prinzip) nicht direkt beobachtbar sind, müssen die Komponenten nach ihren vorgestellten Resultaten über ein mathematisch-statistisches Modell gewonnen werden.

Dem Problem der Zeitreihenzerlegung in die Komponenten Trend x_1 , Saison x_2 und Rest U liegt eine Gewässergütevariable X zugrunde, die an einer festen Stelle im Gewässer (Messstelle Schnackenburg) in Abhängigkeit des kontinuierlichen Zeitparameters t betrachtet wird. Messdaten stehen nur für die Gütevariable X zu den diskreten Zeitpunkten t_1, \dots, t_n zur Verfügung, möglicherweise (mess)fehlerbehaftet und bezeichnet mit y_1, \dots, y_n . Bei einer hier angenommenen additiven Zusammensetzung ergibt sich das *Grundmodell*

$$\begin{aligned} X(t) &= x_1(t) + x_2(t) + U(t), & t: \text{Zeit} & & \text{Zustandsgleichung} \\ y_k &= X(t_k) + \epsilon_k, & k = 1, \dots, n & & \text{Beobachtungsgleichung.} \end{aligned}$$

Die Schätzung der beiden Komponenten Trend x_1 und Saison x_2 für jeden Zeitpunkt t aus dem betrachteten Zeitraum erfolgt nach dem sogenannten verallgemeinerten Berliner Verfahren (VBV), vgl. z.B. [Hebbel 1994 a]. Bei diesem Ansatz werden nicht negative Glattheitsmaße Q_1 für mögliche Trendfunktionen x_1 und Q_2 für denkbare Saisonfunktionen x_2 verwendet, die genau dann den Idealwert Null ergeben, wenn x_1 ein Polynom gegebenen Grades und x_2 eine trigonometrische Funktion gegebener Perioden ist. Auf der anderen Seite liegen nur für endlich viele Zeitpunkte Beprobungsergebnisse der Gewässergütevariablen X vor, und Trend plus Saison soll an diesen Stellen (bis auf kleinere Abweichungen) den Daten entsprechen. Für die Anpassung an die Messwerte wird das Kleinst-Quadrate-Maß

$$Q(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{y}) = \sum_k [y_k - x_1(t_k) - x_2(t_k)]^2$$

verwendet. Dabei bezeichnen \mathbf{x}_1 , \mathbf{x}_2 , und \mathbf{y} jeweils die Vektoren der Werte $x_1(t_k)$, $x_2(t_k)$ und y_k . Dieses Anpassungsmaß Q ist genau dann Null, wenn Trend plus Saison die Daten interpolieren. Nun wird eine interpolierende Funktion hinsichtlich der Komponenten nicht so glatt sein wie gewünscht oder anders formuliert, ideale Trend- und Saisonfunktionen im obigen Sinne werden die Messwerte nicht gut approximieren. Daher ist ein geeigneter Kompromiss zwischen Anpassung und Glattheit der Komponenten zu suchen. Ein solcher Kompromiss wird in dem Minimierungsprogramm

$$\min [\sigma_1^2 Q_1(x_1) + \sigma_2^2 Q_2(x_2) + Q(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{y})]$$

bezüglich der Funktionen x_1 und x_2 , das eindeutig (sogar analytisch) lösbar ist, gefunden. Die Lösungen sind linear (homogen) in den Daten, also von der Art

$$\sum_k w_{1k}(t)y_k \quad \text{und} \quad \sum_k w_{2k}(t)y_k .$$

Die Glattheit der Komponenten kann dabei über noch zu wählende Gewichtsparameter σ_1^2 und σ_2^2 gesteuert werden. Je größer ein Steuerparameter ist, desto glatter fällt die entsprechende Komponente aus, wobei zu beachten ist, dass die Veränderung eines Steuerparameters auch die andere Komponente beeinflusst, da nur das Verhältnis zueinander wesentlich ist. Für die Grenzfälle $\sigma_1^2, \sigma_2^2 \rightarrow 0$ und $\sigma_1^2, \sigma_2^2 \rightarrow \infty$ gelten analoge Aussagen wie im Abschnitt 5.1.1: Raumtrends im Elbe-Längsprofil, Kurzbeschreibung des Modells.

Die Lösungen für die Trendgewichtsfunktionen $w_{1k}(t)$ und $w_{2k}(t)$ sind im Anhang angegeben (s. Abschnitt 7.5).

5.2.2 Ergebnisse

Für alle Messkurven sind die Parameter $\sigma_1 = 2.5$ und $\sigma_2 = 15$ gewählt. Bezüglich der Saison ist die Grundperiode $S=12$ Monate. Zu dieser Grundschiwingung sind noch die ersten drei Oberwellen (Halb-, Drittel- und Vierteljahreswelle) in die Rechnungen einbezogen, um eine ausreichende Flexibilität im Saisonmuster zu erreichen.

Die Kurvendiagramme in den Abbildungen 5.5 und 5.6 enthalten jeweils

- den (empirischen) Originalverlauf (Werte linear verbunden),
- die (geschätzte) Trendkurve
- die (geschätzte) Kurve von Trend plus Saison (gepunktet).

Bei allen Datenreihen außer NP, OP1EO und OP2EO ist über das Jahr hinweg ein leicht ansteigender Trend zu beobachten. Auffällig ist bei allen Messreihen, dass die Abflussabhängigkeit bezüglich der Frühjahrs- und Herbsthochwässer unterschiedlich ausfällt. Während im Frühjahr eine Verringerung der Schwebstoffgehalte eintritt, steigen die Gehalte mit dem Abfluss im Herbst.

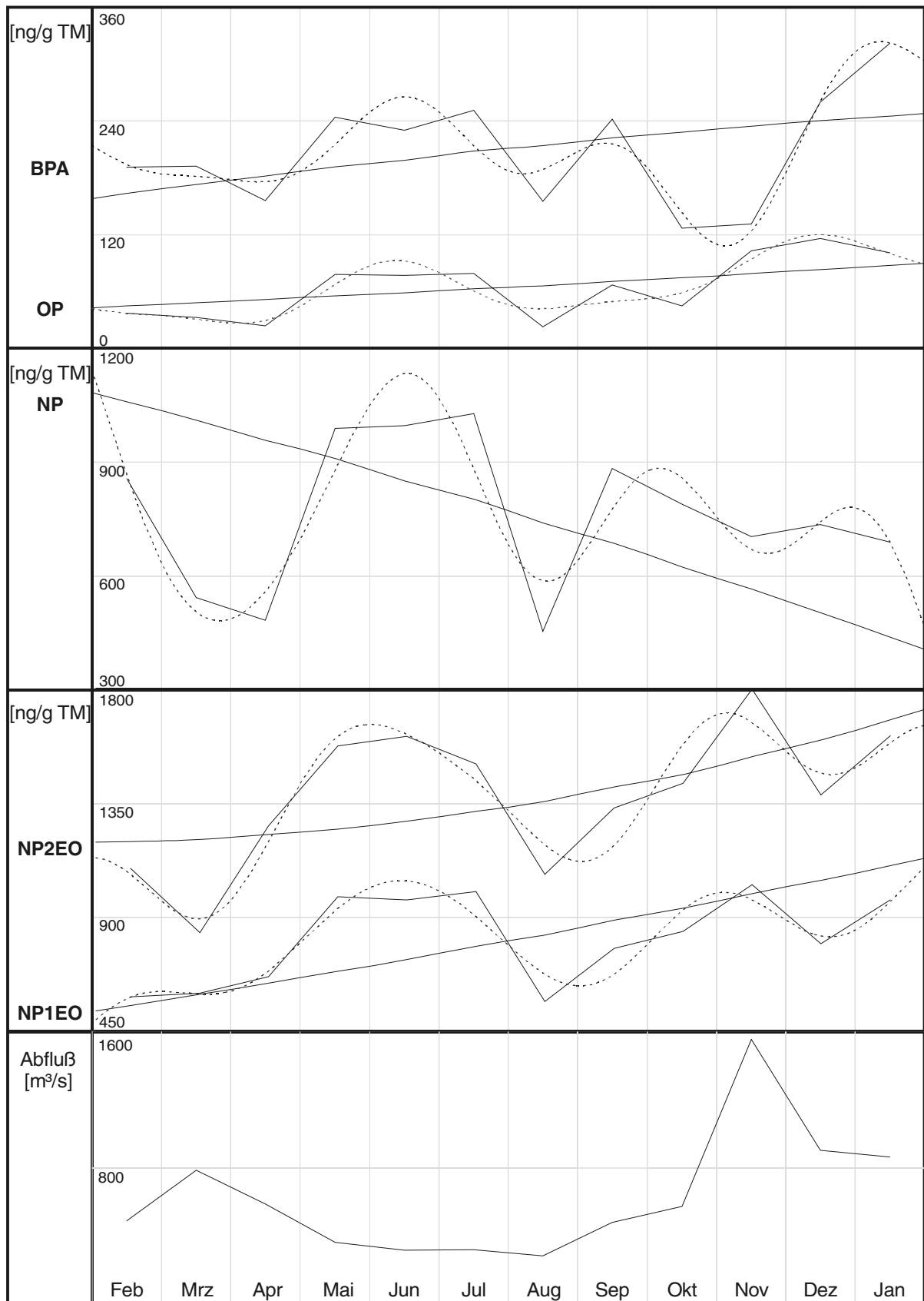


Abbildung 5.5: Messwerte (linear verbunden), geschätzter Verlauf von Trend und von Trend plus Saison (gestrichelt) der Feststoffe BPA, OP, NP, NP2EO und NP1EO sowie Abflusskurve (Monatsmittel) in Schnackenburg (Mischproben Februar 1998 bis Januar 1999).

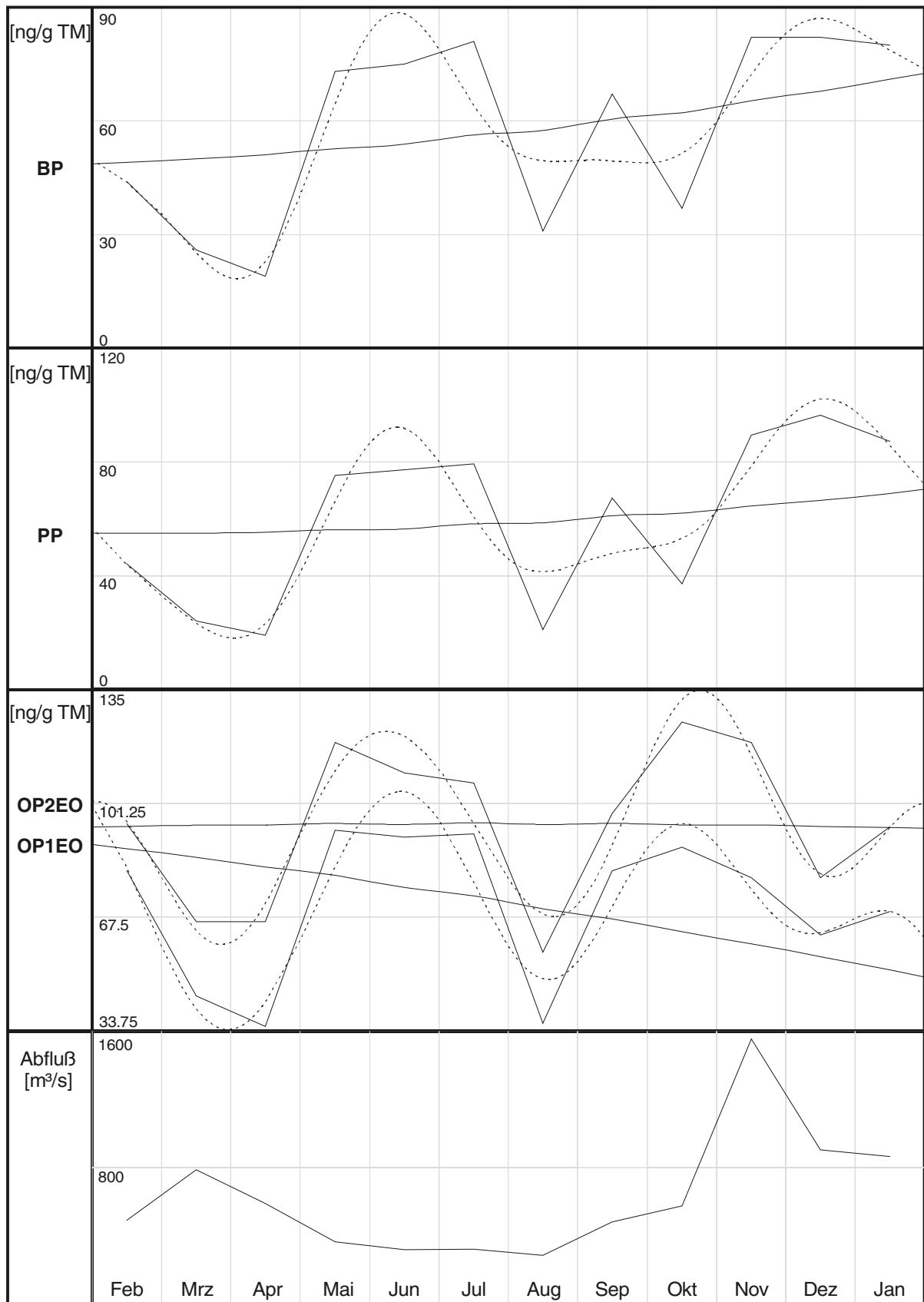


Abbildung 5.6: Messwerte (linear verbunden), geschätzter Verlauf von Trend und von Trend plus Saison (gestrichelt) der Feststoffe BP, PP, OP2EO und OP1EO sowie Abflusskurve (Monatsmittel) in Schnackenburg (Monatsmischproben Februar 1998 bis Januar 1999).

5.3 Assoziationsanalysen

Im Gegensatz zur univariaten Analyse, die jede Datenreihe einzeln untersucht, versucht die multivariate Raum- und Zeitreihenanalyse Zusammenhänge und Abhängigkeiten zwischen den verschiedenen Messgrößen aufgrund der Daten zu quantifizieren.

Dazu werden Assoziationsplotmatrices (ausreißerbereinigt) angelegt, um mögliche Zusammenhänge und Abhängigkeiten zwischen jeweils zwei Messgrößen zu veranschaulichen. Auf diese Weise können darüber hinaus funktionale und nicht nur lineare Zusammenhänge und Abhängigkeiten zwischen den Messgrößen erkannt werden (siehe z. B. [Hebbel 1994 b]).

5.3.1 Längsprofil der Elbe im Juni 1998

Die Wertepaare von je zwei Datenreihen werden jeweils als Punkt in ein x-y-Koordinatensystem eingetragen und gemäß ihrer räumlichen Ordnung linear verbunden, so dass der örtliche Bezug deutlich wird. Es entsteht ein Kurvenweg in der Koordinatenebene, der die gemeinsame Veränderung im Flussverlauf widerspiegelt.

Als Demonstrationsbeispiel wird das Paar (PP, BP) der Wasserproben mit den Werten

PP	0.72	0.31	0.23	0.30	0.44	0.58	0.46	0.14	0.44	0.24
BP	1.51	8.26	2.80	1.87	1.44	2.14	1.86	3.85	5.64	1.38

gewählt. Der drittvorletzte BP-Wert 3.85 ist der bereinigte Wert des Ausreißers 78.1 gemäß Tabelle 5.1. In der Abbildung 5.7 ist der Streckenzug von Punkt (0.72, 1.51) (im Bild ganz rechts) über Punkt (0.31, 8.26) (im Bild ganz oben) bis hin zu Punkt (0.24, 1.38) (im Bild unten links) dargestellt.

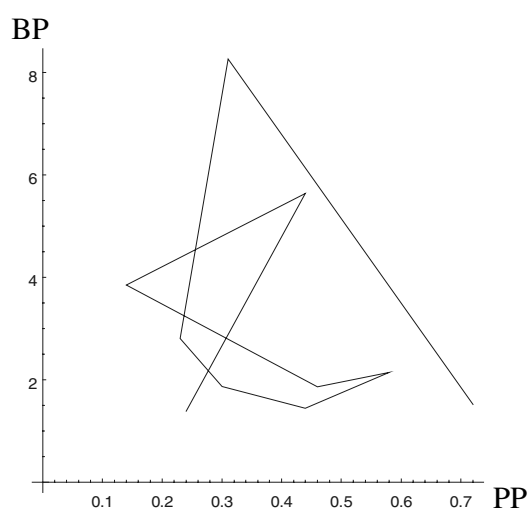


Abbildung 5.7: Assoziationsplot der Wasserproben-Raumreihen des Paares PP, BP.

Der Informationsgehalt ist der gleiche wie bei den Raumreihen in der Abbildung 5.2, lediglich die Darstellung ist verschieden. Ausreißer wären als herausragende Spitzen in den Bildern

klar erkennbar und zur Ermittlung der Zusammenhänge und Abhängigkeiten störend. Deshalb wurden die Bilder ausreißerbereinigt angelegt.

Das Ziel dieser Grafiken ist, unabhängig vom speziellen Ort generelle Zusammenhänge bzw. Abhängigkeiten zwischen den Messgrößen aufzuzeigen. Beispielsweise müssten bei einem linearen Zusammenhang die Kurven eine Gerade darstellen, bei einem quadratischen eine Parabel, bei einem inversen eine Hyperbel. Enthalten die beiden Originalganglinien jeweils eine Schwingung, die gegeneinander phasenverschoben ist, dann ergibt sich im Assoziationsplot eine Ellipse (vgl. [Hebbel 1992]). Bei einer Phase von 90° ($\pi/2$) entsteht ein Kreis und bei 0° bzw. 180° (π) eine positiv bzw. negativ geneigte Gerade.

Ergebnisse - Wasserproben

Die Abbildung 5.8 (zusammen mit Abbildung 5.7) enthält die Assoziationsplotmatrix der Stoffe PP, BP, OP, OP1EO, OP2EO, NP, NP1EO und NP2EO (ausreißerbereinigt). Weitere Grafiken können dem Arbeitsbericht von [Quantitative Analysen QA 1999] entnommen werden. Die einzelnen Bilder zeigen, dass lediglich die Verläufe von NP1EO, NP2EO und OP1EO, OP2EO einfache funktionale Zusammenhänge, und zwar lineare, aufweisen. Der Streckenzug liegt jeweils näherungsweise auf einer Geraden. Da eine Abhängigkeitsrichtung sachlich nicht erklärbar ist, also zwischen Einfluss- und Zielgröße nicht unterschieden werden kann, wird auf eine Regressions-Modellrechnung verzichtet und stattdessen als Zusammenhangsmaß der Korrelationskoeffizient (nach Bravais-Pearson) berechnet, ein Maß für den linearen Zusammenhang. Ein lineares Regressionsmodell, etwa nach der Methode der kleinsten Quadrate geschätzt, wäre sachlich nicht korrekt, da eher von einer gegenseitigen, statt einseitigen Beeinflussung auszugehen ist.

Die Korrelationsanalyse ergibt

NP1EO, NP2EO	Korrelationskoeffizient 0.96
OP1EO, OP2EO	Korrelationskoeffizient 0.84

Der Assoziationsplot zeigt, dass keine weiteren einfachen funktionalen und von den Messstellen unabhängige Zusammenhänge bzw. Abhängigkeiten zwischen jeweils zwei Stoffen bestehen. Auffällig sind noch die Muster der Paare NP, NP1EO und NP, NP2EO sowie OP, OP1EO und OP, OP2EO. Im Bereich Schmilka bis etwa Schnackenburg ist der Zusammenhang von NP, NP1EO und NP, NP2EO jeweils linear positiv und zwischen Schnackenburg und Cuxhaven annähernd linear negativ. In den Plots OP, OP1EO und OP, OP2EO fällt jeweils das Wertepaar in Schmilka mit dem kleinen OP-Wert von 0.4 aus dem Rahmen. Die in der Abbildung 5.2 festgestellte „Parallelität“ der Raumreihen OP, PP wird durch den betreffenden Assoziationsplot (Bild oben links) relativiert. Im Großraum Hamburg ist der sonst lineare Zusammenhang durch das „Ringmuster“ deutlich gestört. Dieses Ringmuster tritt auch bei anderen Stoffpaaren auf und ist in diesem Flussabschnitt das Resultat phasenverschobener Schwankungen.

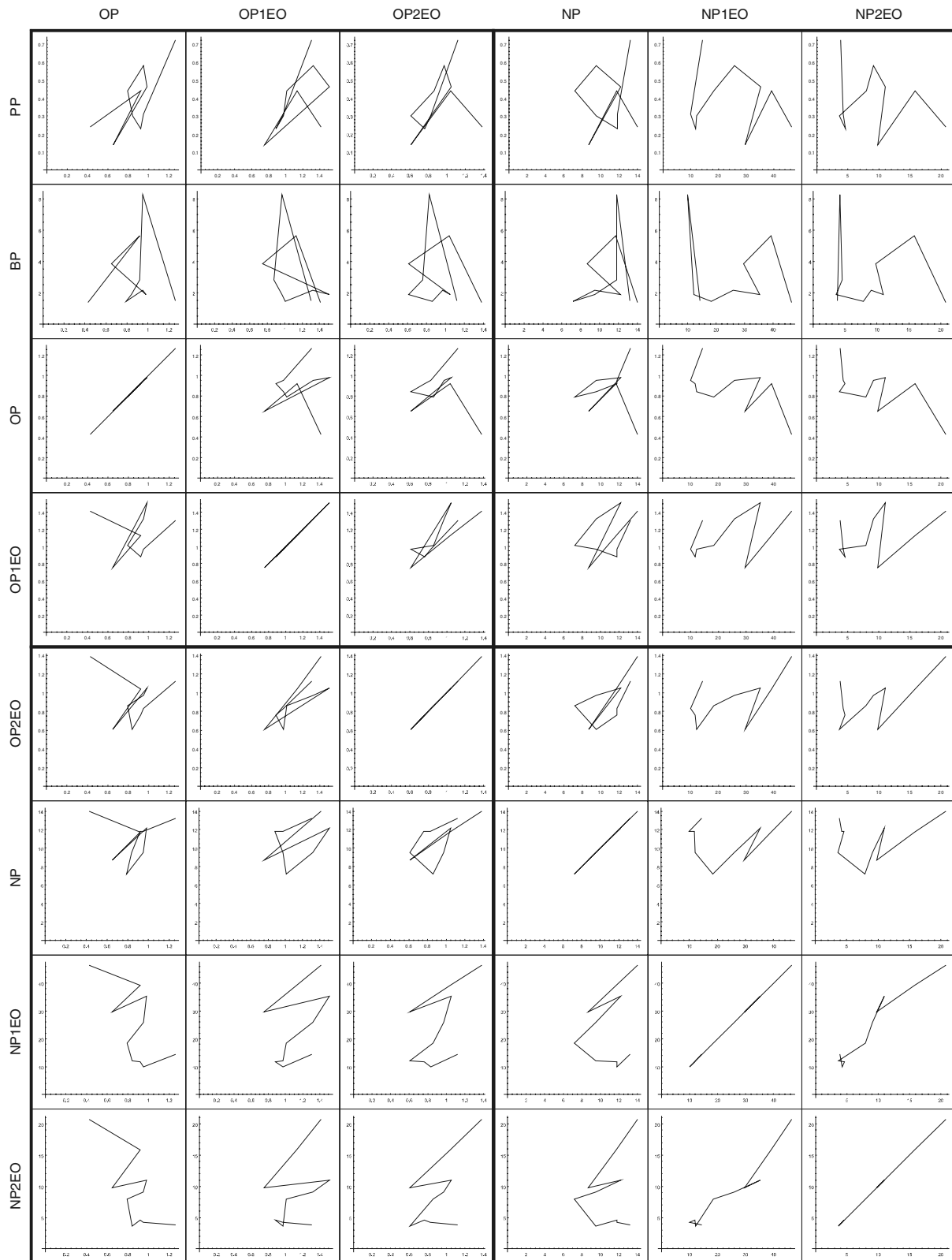


Abbildung 5.8: Assoziationsplotmatrix von PP, BP, OP, OP1EO, OP2EO, NP, NP1EO und NP2EO in Wasserproben vom Juni 1998 des Elbe-Längsprofils (ausreißerbereinigt gemäß Tabelle 5.1).

Ergebnisse - Feststoffproben

Die Abbildung 5.10 (zusammen mit Abbildung 5.9) enthält die Assoziationsplotmatrix der Feststoffe PP, BP, OP, OP1EO, OP2EO, NP, NP1EO und NP2EO, um einen Eindruck von möglichen funktionalen Zusammenhängen bzw. Abhängigkeiten zu vermitteln. Die Interpretation der Abbildung 5.9 bzw. der Einzelbilder in 5.10 erfolgt analog zu den Ausführungen hinsichtlich der Abbildung 5.7.

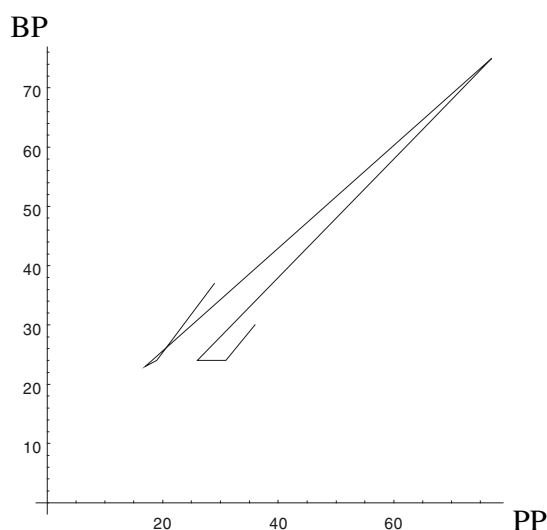


Abbildung 5.9: Assoziationsplot der Feststoffproben-Raumreihen PP, BP.

Die hohe Korrelation (vgl. Tabelle 5.2), d. h. der starke lineare Zusammenhang zwischen PP und BP wird in Wesentlichen durch die Messwerte in Bunthaus und Schnackenburg bestimmt.

Eine Auswertung der Bilder in der Abbildung 5.10 zusammen mit den entsprechenden Originalgrafiken aus dem Abschnitt 5.1.3 zeigt, dass die Messgrößen der sachlich zusammengehörigen Gruppen der Alkylphenole BP, PP, OP, NP und Nonylphenolethoxylate NP1EO, NP2EO sowohl innerhalb als auch untereinander sehr ähnliche Verläufe, also starke positive lineare Zusammenhänge aufweisen, nicht jedoch mit den Octylphenolethoxylaten OP1EO, OP2EO, die nur untereinander hoch positiv korrelieren:

Tabelle 5.2: Korrelationsmatrix ausgewählter Feststoffe.

	PP	BP	OP	NP	NP1EO	NP2EO
PP	1	0.97	0.99	0.96	0.64	0.91
BP	0.97	1	0.97	0.99	0.50	0.86
OP	0.99	0.97	1	0.95	0.65	0.92
NP	0.96	0.99	0.95	1	0.48	0.84
NP1EO	0.64	0.50	0.65	0.48	1	0.84
NP2EO	0.91	0.86	0.92	0.84	0.84	1

OP1EO, OP2EO

Korrelationskoeffizient 0.98

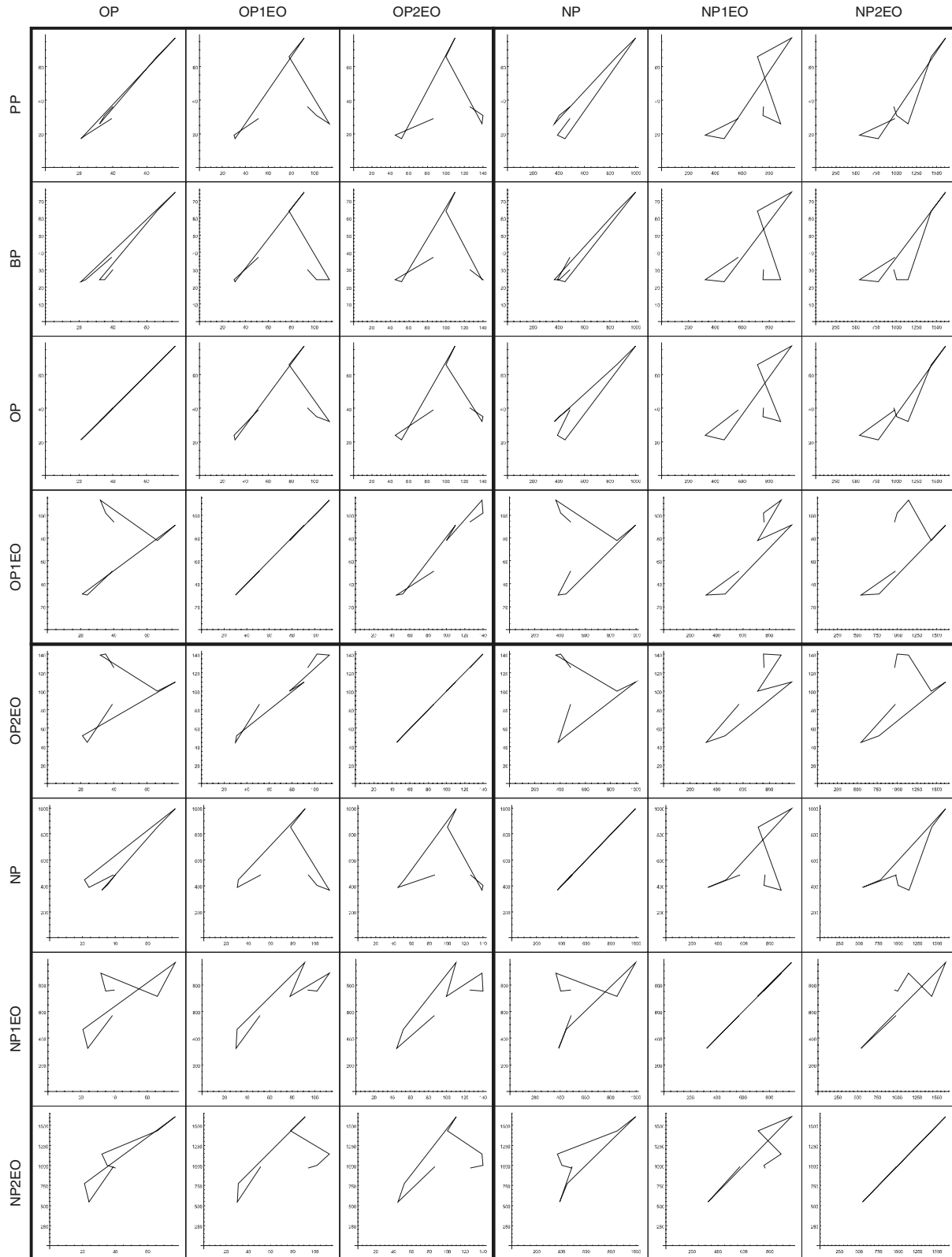


Abbildung 5.10: Assoziationsplotmatrix von PP, BP, OP, OP1EO, OP2EO, NP, NP1EO und NP2EO in Feststoffproben vom Juni 1998 des Elbe-Längsprofils.

Bei sachlich begründeter Wirkungsrichtung, d. h. einer Einteilung in Einfluss- und Zielgrößen, könnten zugehörige lineare Modelle gerechnet werden (vgl. Abschnitt Ergebnisse – Wasserproben), was aber zu keinen wesentlich neuen Erkenntnissen führt, da das Bestimmtheitsmaß des Modells gleich dem Quadrat des Korrelationskoeffizienten ist.

Interessant hingegen sind in der Abbildung 5.10 die „Dreiecks“-Muster zwischen OP1EO bzw. OP2EO und den übrigen Stoffen. Im Bereich Schmilka bis Schnackenburg ist der Zusammenhang jeweils stark positiv und ab Schnackenburg bis Grauerort stark negativ korreliert.

5.3.2 Zeitlicher Verlauf in Schnackenburg von Februar 1998 bis Januar 1999

Wie bereits bei den Raumreihen im Längsprofil der Elbe kann auch im zeitlichen Verlauf an der Messstelle Schnackenburg der Zusammenhang der Messreihen in Assoziationsplots verdeutlicht werden. Die Abbildung 5.11 zeigt, dass ein starker positiver linearer Zusammenhang zwischen den Messreihen PP und BP im Zeitraum Februar 1998 bis Januar 1999 besteht (vgl. dazu auch die „Parallelität“ der Kurven PP und BP in den Zeitreihenplots der Abbildung 5.6).

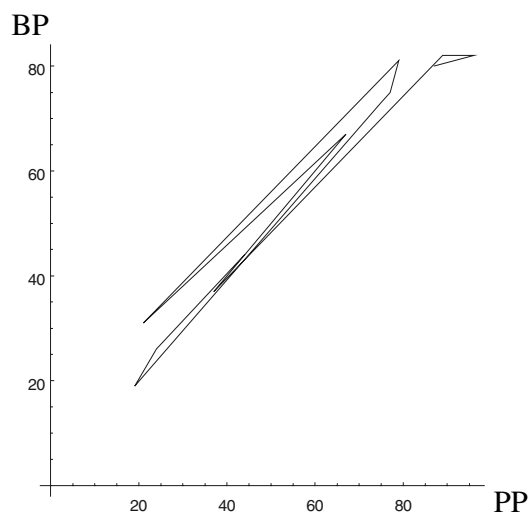


Abbildung 5.11: Assoziationsplot der Feststoff-Zeitreihen des Paares PP, BP.

Entsprechend sind die Einzelgrafiken in der Abbildung 5.12 zu interpretieren. Deutlich positiv linear hängen die Stoffpaare

PP, OP BP, OP NP, OP1EO NP, OP2EO und NP1EO, NP2EO

zusammen, was die Kurvendiagramme in den Abbildungen 5.5 und 5.6 bestätigen.

Auffällig ist, dass die Werte von OP der drei letzten Monate November, Dezember und Januar die sonst hohe Korrelation jeweils mit OP1EO, OP2EO und auch NP, NP1EO, NP2EO stören. Bei einigen Bildern treten wieder die typischen ellipsenförmigen Muster auf, die sich dann einstellen, wenn in den Zeitreihen phasenverschobene Schwingungen auftreten (siehe Kommentar im Abschnitt 5.3.1).

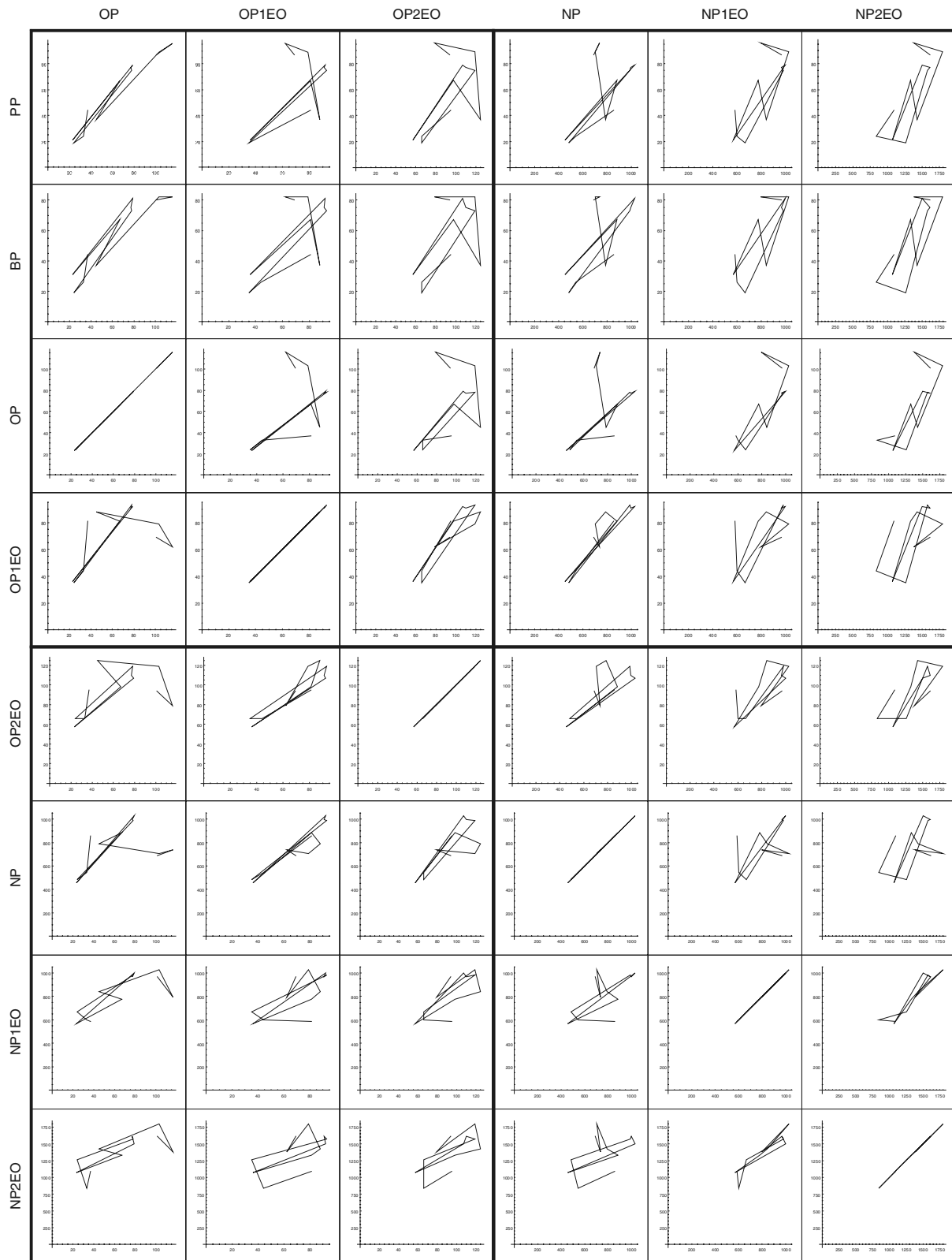


Abbildung 5.12: Assoziationsplotmatrix von PP, BP, OP, OP1EO, OP2EO, NP, NP1EO und NP2EO in Feststoffproben der Messstelle Schnackenburg von Februar 1998 bis Januar 1999.

5.4 Auswirkungen verschiedener Nebenflüsse auf die Elbe

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die *Auswirkungen der Nebenflüsse* auf die Elbe quantifiziert werden können. Dazu werden am Beispiel der Messorte Dommitzsch und Magdeburg mit den dazwischenliegenden Nebenflüssen Schwarze Elster, Mulde und Saale geeignete Modelle konzipiert und geschätzt. Für die Berechnungen sind die Abflussdaten an den Messstellen und bezüglich der Feststoffproben zusätzlich die Angaben des Gewichts extrahierter Trockenmasse pro Liter ($g/l TM$) erforderlich.

Situationsübersicht des betrachteten Elbe-Bereichs (in Klammern Fluß-km)

A	Dommitzsch (172.6)
D_1	Gorsdorf(3.8), Schwarze Elster (~200)
D_2	Dessau (7.6), Mulde (~255)
D_3	Rosenburg (4.5), Saale (~285)
B	Magdeburg (318.1)

Im Folgenden bezeichnet

C Konzentration in ng/l , Q Abfluss in $m^3/s (=1000l/s)$, $T = CQ$ Transport in $1000 ng/s$.

5.4.1 Ergebnisse - Wasserproben

Theoretisch müsste zu einem festen Zeitpunkt t gelten:

$$T_t^B \approx \hat{T}_t^B := T_t^A + \sum_i T_t^{D_i} \quad \text{bzw.} \quad C_t^B \approx \hat{C}_t^B := C_t^A w_t^A + \sum_i C_t^{D_i} w_t^{D_i} \quad \text{mit} \quad w_t^A = \frac{Q_t^A}{Q_t^B}, \quad w_t^{D_i} = \frac{Q_t^{D_i}}{Q_t^B},$$

wenn keine sonstigen Einträge wirksam sind und das chemische Reaktions- sowie biologische Abbauverhalten vernachlässigt wird.

Bei den Berechnungen bezüglich der Wasserproben gibt es einige Unsicherheiten in den verwendeten Daten. Da die genauen Messzeitpunkte nicht dokumentiert sind, ist die richtige zeitliche Zuordnung von Messwert und Abflusswert nicht möglich. Ersatzweise wird daher mit den Juni-Mittelwerten (arithmetische Mittel) der Abflussdaten gerechnet. Da jedoch nur die Verhältniszahlen (und nicht die Absolutwerte) in die Berechnungen eingehen, dürfte der Fehler nicht sehr groß sein, obwohl offensichtlich auch die Gewichte w_i Schwankungen aufweisen. Außerdem ist zu beachten, dass teilweise auch die räumliche Zuordnung von Bezugspegel und Messstelle nicht genau übereinstimmt (vgl. Tabelle 7.11).

In der Tabelle 5.3 sind die Messwerte der Wasserproben am Ort Magdeburg den theoretisch berechneten gegenübergestellt. Die Werte in Klammern sind die ausreißerbereinigten Werte gemäß Tabelle 5.1. Trotz der genannten Datenunsicherheiten zeigen die Schätzwerte der Modellrechnungen für Magdeburg zum Teil recht gute Übereinstimmungen mit den Originalmesswerten.

Tabelle 5.3: Daten der Wasserproben mit Modell-Schätzwerten Magdeburg.

ng/l	Magdeburg geschätzt	Magdeburg gemessen	Rosenburg (Saale)	Dessau (Mulde)	Gorsdorf (S. Elster)	Dommitzsch
Abflussmittel Gewicht		257,1	60,7 0,236	30,6 0,119	5,5 0,0214	139,3 0,542
BPA	81,1	57,2	124,7	37,0	8,9	86,8
HAP	0,22	0,30	0,24	0,23	0,17	0,25
BP	43,76 (3,12)	1,86	3,87	4,11	1,50	78,1 (3,85)
PP	0,24	0,46	0,47	0,41	0,23	0,14
OP	1,08	0,98	1,96	2,04	0,96	0,65
NP	14,2	12,2	32,3	13,6	10,7	8,7
OP1EO	1,06	1,51	1,84	1,69	0,90	0,75
OP2EO	0,85	1,05	1,51	1,27	0,77	0,61
NP1EO	40,8	35,2	83,2	40,8	13,0	29,6
NP2EO	12,52	11,00	25,28	9,78	4,29	9,79

5.4.2 Ergebnisse - Feststoffproben

Bei den Modellrechnungen bezüglich der Feststoffproben als Monatsmischproben ist ebenfalls Vorsicht geboten, da theoretisch bzw. empirisch in dem betrachteten Zeitraum $J = [a, b]$ mit den Frachten

$$\int_J C(t)Q(t)dt \quad \text{bzw.} \quad |J| \sum_{t=1}^n C_t Q_t g_t \quad \text{mit} \quad g_t = \frac{|J_t|}{|J|} \quad \left(\sum_{t=1}^n g_t = 1 \right),$$

gerechnet werden müsste, wobei $|J_t|$ jeweils die Länge des „repräsentativen“ Messintervalls des ausgewählten Messzeitpunktes t und $|J| = b - a$ ist. Sind die Messzeitpunkte äquidistant, dann ist üblicherweise $|J_t| = \frac{1}{n}|J|$, also $g_t = \frac{1}{n}$.

Da aber nur Mischproben (und keine Einzelwerte) vorliegen, theoretisch bzw. empirisch vergleichbar mit dem Mittelwert

$$\mu_C = \frac{1}{b-a} \int_J C(t)dt \quad \text{bzw.} \quad \bar{C} = \sum_{t=1}^n C_t g_t,$$

wird ersatzweise an Stelle von $\sum_{t=1}^n C_t Q_t g_t$ mit $\bar{C} \bar{Q}$ gerechnet. Dieser Fehler wirkt sich dann nicht aus, wenn zwischen C und Q im Juni 1998 keine linearen Zusammenhänge vorliegen. Nach der Formel für die Kovarianz als ein nichtnormiertes Maß für den linearen Zusammenhang zweier Größen gilt:

$$\sigma_{CQ} := \frac{1}{b-a} \int_J (C(t) - \mu_C)(Q(t) - \mu_Q) dt = \frac{1}{b-a} \int_J C(t)Q(t) dt - \mu_C \mu_Q$$

bzw.

$$s_{CQ} := \sum_{t=1}^n (C_t - \bar{C})(Q_t - \bar{Q})g_t = \sum_{t=1}^n C_t Q_t g_t - \bar{C} \bar{Q}.$$

Ist demnach die Kovarianz gleich Null, gibt es also *keinen linearen Zusammenhang*, obwohl möglicherweise andere funktionale, nichtlineare (z. B. quadratische) Zusammenhänge vorliegen, dann ist das Mittel der Werte der Produkte von Konzentration und Abfluss gleich dem Produkt der Mittelwerte. In diesem Falle gilt die obige Formel

$$C_t^B \approx \hat{C}_t^B := C_t^A w_t^A + \sum_i C_t^{D_i} w_t^{D_i} \quad \text{mit} \quad w_t^A = \frac{Q_t^A}{Q_t^B}, \quad w_t^{D_i} = \frac{Q_t^{D_i}}{Q_t^B}$$

für die Konzentrations- und Abflussmittel, wobei die Konzentrationen in ng/l anzugeben wären. Bei den hier vorliegenden Feststoffen ist die Einheit jedoch ng/g TM, so dass zunächst mit dem Anteilfaktor g/l TM umgerechnet und nachher wieder zurückgerechnet werden müsste, was sich gegeneinander aufhebt. Hinweise auf diesen Umrechnungsfaktor enthält der letzte Absatz im Abschnitt 3.2.4.

In der Tabelle 5.4 sind die Messwerte bezüglich der Feststoffproben am Ort Magdeburg den theoretisch berechneten gegenübergestellt. Trotz der genannten Modellunsicherheiten sind die Übereinstimmungen der Schätzwerte mit den Originalmesswerten befriedigend und mit den ermittelten Trendwerten sogar recht gut.

Tabelle 5.4: Daten der Feststoffproben mit Modell-Schätzwerten Magdeburg.

ng/g TM	Magdeburg geschätzt	Magdeburg	Rosenburg (Saale)	Dessau (Mulde)	Gorsdorf (Schw. Elster)	Dommitzsch
Abflussmittel		257,1	60,7	30,6	5,5	139,3
Gewicht			0,236	0,119	0,0214	0,542
TOC (Gew.%)	6,13	6,61	5,36	8,28	11,52	6,70
BPA	191	194	121	76	132	278
HAP	73	45	144	76	119	51
BP	37	23	77	31	93	24
PP	34	17	83	33	n.n.	19
OP	39	21	86	41	38	24
NP	610	448	1378	507	705	387
OP1EO	46	31	91	51	93	30
OP2EO	63	52	113	79	110	45
NP1EO	445	464	809	553	624	323
NP2EO	817	774	1593	1009	1163	546

5.5 Analyse der Isomeren mit der Fingerprint - Methode

Eine weitere Möglichkeit der Modellierung bietet die Fingerprint-Methode. Hierzu werden die acht Messstellen entlang der Elbe sowie Rosenberg (Saale), Dessau (Mulde) und Gorsdorf (Schwarze Elster) über die Isomerenmuster der technischen Gemische von

NP
NP1EO
NP2EO

in Feststoffproben mit der multivariaten Methode der Clusteranalyse klassifiziert. Orte mit ähnlichem Isomerenmuster werden jeweils zu einer Klasse zusammengefasst. Bei allen drei Stoffen haben sich im Wesentlichen zwei Klassen herausgebildet.

Bezüglich der Isomeren von NP unterscheidet sich Gorsdorf wesentlich von den übrigen Messstellen.

Hinsichtlich NP1EO bzw. NP2EO bilden die Messstellen

Grauerort, Blankenese, Seemannshöft
bzw.
Bunthaus, Schnackenburg, Rosenberg

eine Klasse und die restlichen Messstellen jeweils die andere Klasse.

Die Berechnungsmethoden, Grafiken der Isomerenverteilungen und Dendrogramme sind in dem Arbeitsbericht [Quantitative Analysen (QA) 1999] enthalten.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Projekt zur Erfassung von Xenooestrogenen in der Elbe, in ausgewählten Nebenflüssen und in der Deutschen Bucht konnte zeigen, dass die untersuchten Verbindungen Bisphenol A, die Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate in der Umwelt weit verbreitete Kontaminanten darstellen. Sie ließen sich in Wasser- und in Feststoffproben nachweisen. Dabei fanden sich für die verschiedenen Verbindungen individuelle Belastungsschwerpunkte.

Die Konzentrationsspannen waren z. T. erheblich. Für Bisphenol A reichte sie in Wasserproben der Elbe von 8,9 bis 780 ng/l, Wasserproben der Deutschen Bucht wiesen dagegen nur in küstennahen, dem Einfluss des Elbeeinstroms unterliegenden Bereichen Positivbefunde auf, die im Konzentrationsbereich von 1,6 bis 6,0 ng/l lagen. Die Konzentration der Alkylphenole umfasste innerhalb der untersuchten Wasserproben (ohne kommunale und industrielle Einleiter) eine Spanne von > BG bis 220 ng/l. Die höchsten Konzentrationen unter den Alkylphenolen zeigte zumeist techn. Nonylphenol, dessen Mittelwert bei 41 ng/l lag (40 Proben). Die Mittelwerte für die 4-tert.-Isomere des Butyl-, Pentyl- und Octylphenol lagen bei 5,6, 1,8 und 3,3 ng/l, wobei Butylphenol immer dort in hohen Konzentrationen (Maximalwert 78 ng/l) zugegen war, wo Bisphenol A produziert bzw. weiterverarbeitet wird. Die Konzentrationen der techn. Nonylphenolethoxylate reichten bis 205 ng/l, die der Octylphenolethoxylate bis 21 ng/l.

In schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe wurden, ebenso wie in Wasserproben, die höchsten Konzentrationen in den meisten Fällen für techn. Nonylphenol analysiert. Sie reichten bis zu 1380 ng/g Trockenmasse. Die Gehalte der techn. Nonylphenolethoxylate reichten bis zu 1800 ng/g Trockenmasse, die der 4-tert.-Octylphenolethoxylate dagegen nur bis zu 140 ng/g Trockenmasse. Trotz einer vergleichsweise guten Wasserlöslichkeit und einer geringen Halbwertszeit konnte auch Bisphenol A in Feststoffen nachgewiesen werden, wobei anzumerken ist, dass die untersuchten Feststoffe über einen Zeitraum von einem Monat in Sedimentationsbecken gesammelt wurden. Die Gehalte lagen im Bereich von 58 bis 343 ng/g Trockenmasse.

Wie Untersuchungen kommunaler und industrieller Einleiter ergaben, stellen diese erhebliche Eintragsquellen für das untersuchte Stoffspektrum innerhalb der Elbe und ihrer Nebenflüsse dar. Als Schwerpunkte für Einträge von Bisphenol A wurden die Einleitungen von Bisphenol A synthetisierenden bzw. verarbeitenden Betriebe ermittelt.

Die Bestimmung von Schwebstoff/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OC}$ -Werte, auf den organischen Kohlenstoff bezogen) erlaubte eine Abschätzung über das Anreicherungsverhalten der untersuchten Verbindungen in der partikulären Phase. Für Bisphenol A wurde ein durchschnittlicher $\log K_{OC}$ -Wert von 4,5 ermittelt, die $\log K_{OC}$ -Werte der Alkylphenole lagen zwischen 5,5 und 6,0. Für die Alkylphenolethoxylate wurden $\log K_{OC}$ -Werte im Bereich von 5,6 bis 6,4 festgestellt. Die Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate zeigten somit eine mäßige, Bisphenol A dagegen nur eine sehr geringe Tendenz zur Adsorption an Feststoffen.

Um eine Beurteilung der Abwasserproben hinsichtlich eines östrogenen Wirkpotentials treffen zu können, wurde ein Test mit gentechnisch modifizierten Hefezellen durchgeführt. Ergebnisse dieser Untersuchung zeigten, dass die höchste östrogene Aktivität in Zuläufen von Kläranlagen festzustellen war. Abwasserproben industrieller Einleiter wiesen dagegen in keinem Fall

eine östrogene Aktivität auf. Wasserproben der Weißen Elster zeigten ein zum Konzentrationsprofil der hier quantifizierten Analyten gegenläufiges östrogenes Wirkpotential. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass weitere, in dieser Untersuchung nicht berücksichtigte Verbindungen (anthropogenen oder biogenen Ursprungs) für dieses Verhalten verantwortlich zu machen sind.

Die Abschätzung einer möglichen östrogenen Wirkung auf der Basis von LOEC-Werten (Lowest Observable Effect Concentration) hinsichtlich einer Vitellogenin-Synthese in männlichen Forellen belegte, dass die festgestellten Konzentrationen (als Summe der quantifizierten Analyten in den jeweiligen Proben) um ca. 2 bis 3 Größenordnungen unterhalb der LOEC-Werte lag. Bei dieser Abschätzung wurden die ermittelten Summenkonzentrationen von 4 bis 1140 ng/l in Proben von Oberflächengewässern den genannten LOEC-Werten von 5000 (OP) bis 30000 ng/l (NP2EO) gegenübergestellt. Proben kommunaler und industrieller Einleiter blieben unberücksichtigt.

Durch das "Non-Target-Screening" einer Kläranlagen-Abwasserprobe aus einem Bisphenol A-synthetisierenden Chemiebetrieb konnte 2-[1-(4-Hydroxyphenyl)-1-methyl-ethyl]-Phenol als Struktur-Isomeres des Bisphenol A nachgewiesen werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich wahrscheinlich um ein Nebenprodukt, das bei der Synthese von Bisphenol A anfällt. Es sollte geklärt werden, inwieweit diese Verbindung ein endokrines Wirkpotential besitzt und wenn dies der Fall ist, ob sie in Oberflächengewässern nachweisbar ist.

Die statistischen Auswertungen präzisieren zum einen die empirischen Aussagen über die Konzentrationsbereiche der endokrin wirksamen Substanzen sowohl in den Wasserproben als auch in den Feststoffproben. Dazu werden über Optimierungsprogramme Trendkurven ermittelt und zwar im Elbe-Längsprofil bei gegebenem Zeitpunkt (Juni 1998) und im Zeitraum Feb. 1998 bis Jan. 1999 bei fester Messstelle (Schnackenburg). Die kontinuierlichen Raum- bzw. Zeitkurven spiegeln die sonst übliche Situation wider, bereinigt um Ausreißerwerte (bedingt durch singuläre Ereignisse) bzw. um saisonale Einflüsse (im zeitlichen Verlauf).

Zum anderen werden durch Assoziationsanalysen mit Hilfe von Scatterplotmatrices bivariate funktionale Zusammenhänge bzw. Abhängigkeiten in den Elbe-Daten aufgedeckt. Im Längsprofil zeigen sich bei den Wasserproben lediglich zwischen NP1EO, NP2EO sowie OP1EO, OP2EO und bei den Feststoffproben darüber hinaus auch zwischen PP, BP, OP, NP jeweils hohe positive lineare Zusammenhänge. Im zeitlichen Verlauf hängen die Stoffpaare PP OP, BP OP, NP OP1EO, NP OP2EO und NP1EO NP2EO deutlich positiv linear zusammen. Die Quantifizierung der Auswirkungen verschiedener Nebenflüsse auf die Elbe und die Analyse der Isomeren von NP, NP1EO, NP2EO runden den Einsatz statistischer Verfahren ab.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken dem Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie für die technische Realisierung dieses Projekts. Des Weiteren danken wir Herrn Knorr von der Thüringer Landesanstalt für Umwelt, Umweltlabor Gera, für die Wasserproben von der Weißen Elster. Herrn Dr. Seibert (Institut für Toxikologie der Christian-Albrechts-Universität, Kiel) und Frau J. Krinitz danken wir für die kritische Durchsicht des Berichts.

7 ANHANG

7.1 Projektbezogene Publikationen und Vorträge

- O.P. Heemken, H. Reincke, B. Stachel, N. Theobald "The Occurrence of Xenoestrogens in the Elbe River and the North Sea" - Als Publikation eingereicht bei Chemosphere im Juli 2000.
- O.P. Heemken, H. Reincke, B. Stachel und N. Theobald " Xenoestrogens in suspended particulate matter (SPM) of the Elbe River and three tributaries" - Vortrag auf der BfG-Tagung im Mai 1999 in Berlin.
- O.P. Heemken, N. Theobald, B. Stachel "Xenoestrogens in the river Elbe and the North Sea" - Poster auf dem 9. Jahrestreffen der SETAC-Europe 25.-28. Mai 1999 in Leipzig.
- O.P. Heemken, N. Theobald, B. Stachel "Xenoöstrogene in Wasser- und Feststoffproben der Elbe und der Deutschen Bucht" - Poster auf der Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie am 24.-26. Oktober 1999 in Jena.
- M.-P. Beck; P. Balaguer, C. Sultan, J.-C. Nicolas, A. Blanckenship, J.P. Giesy, O.P. Heemken, B. Stachel, und L. Karbe "Endokrine Potentiale in schwebstoffbürtigen Sedi-menten aus der Elbe: Versuch einer Korrelation mit chemischen und biologischen analyti-schen Daten" - Poster und Vortrag auf dem SETAC-Treffen am 13.-15. September 1999 in München.

7.2 Abbildungen

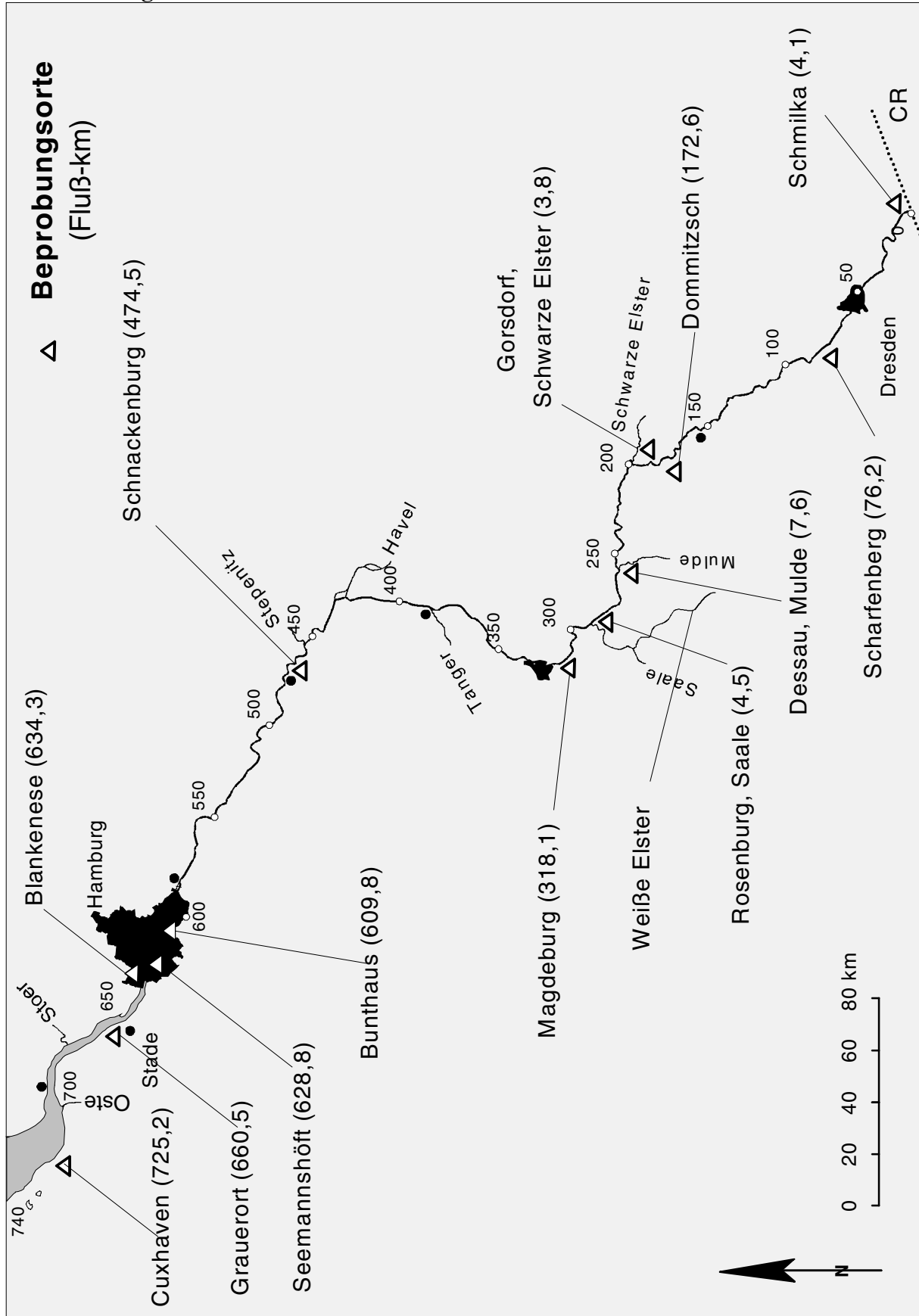


Abbildung 7.1: Messstellen der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse (Zahlen in Klammern Stromkilometer der Elbe bzw. Entfernung von der Nebenflussmündung).

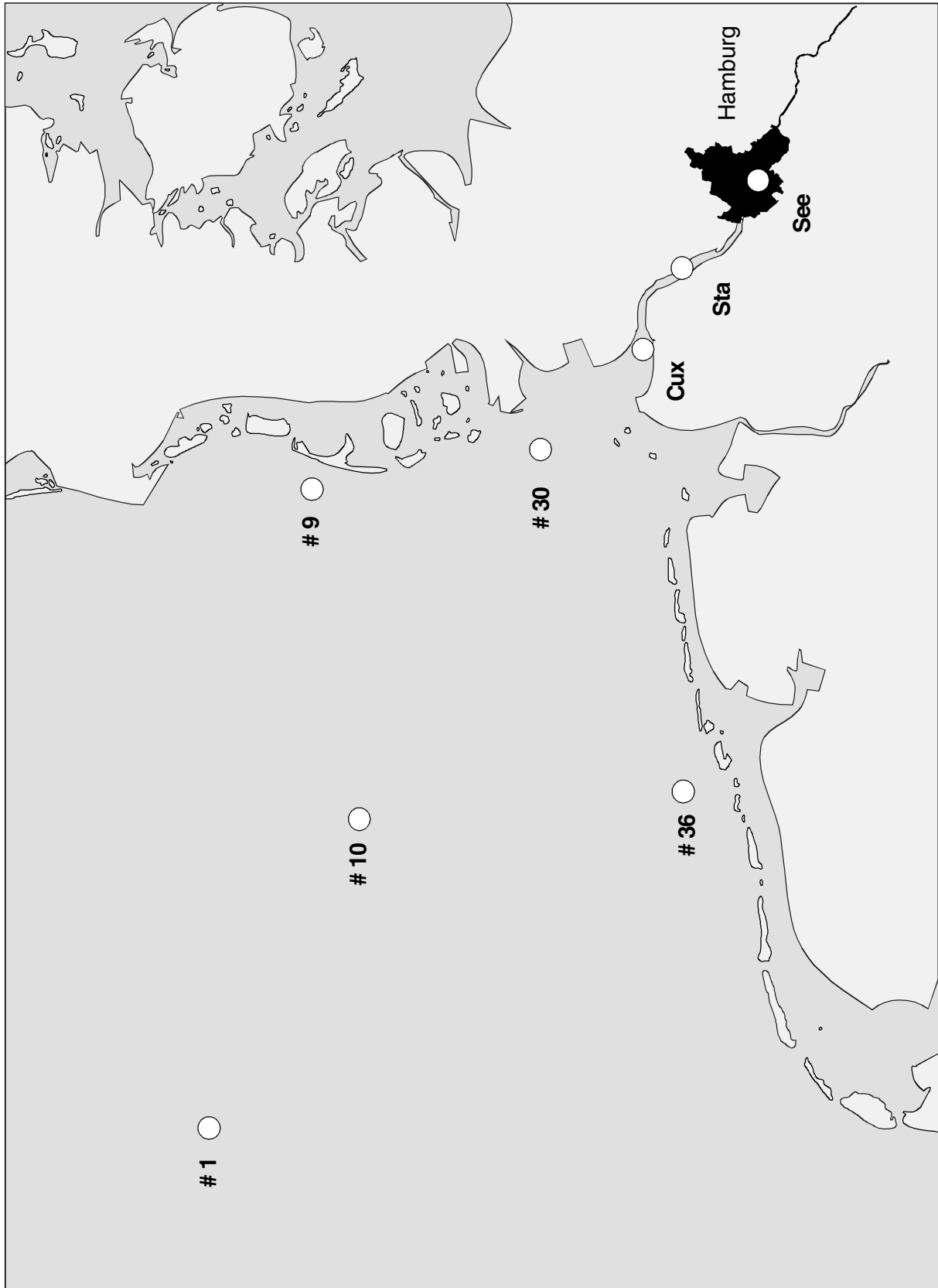


Abbildung 7.2: Probenahmestationen und Stationsbezeichnungen in der Deutschen Bucht und der Unterelbe im Mai 1998 (Forschungsfahrt Atair 099).

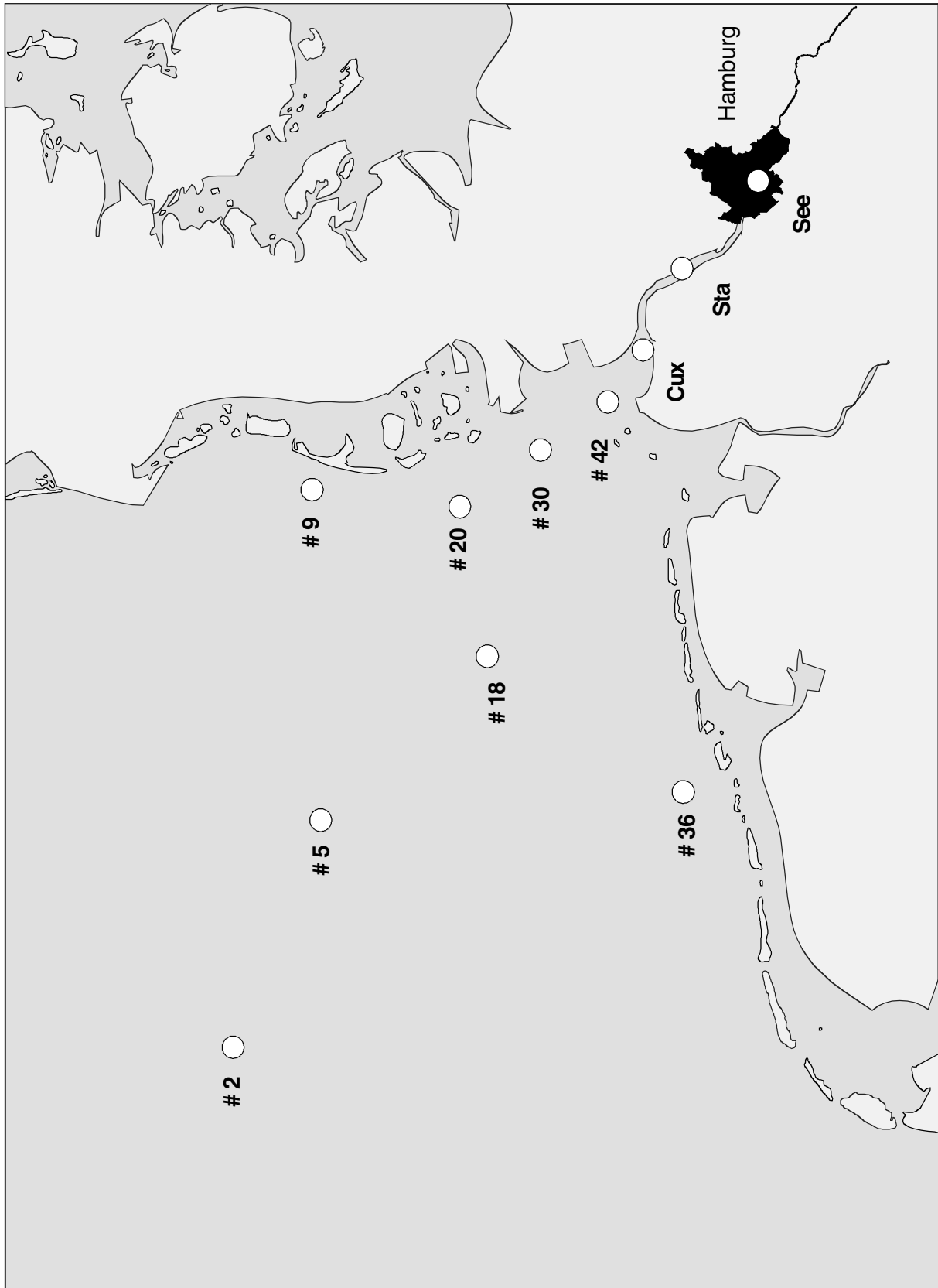


Abbildung 7.3: Probenahmestationen und Stationsbezeichnungen in der Deutschen Bucht und der Unterelbe im Januar 1999 (Forschungsfahrt Gauss 325).

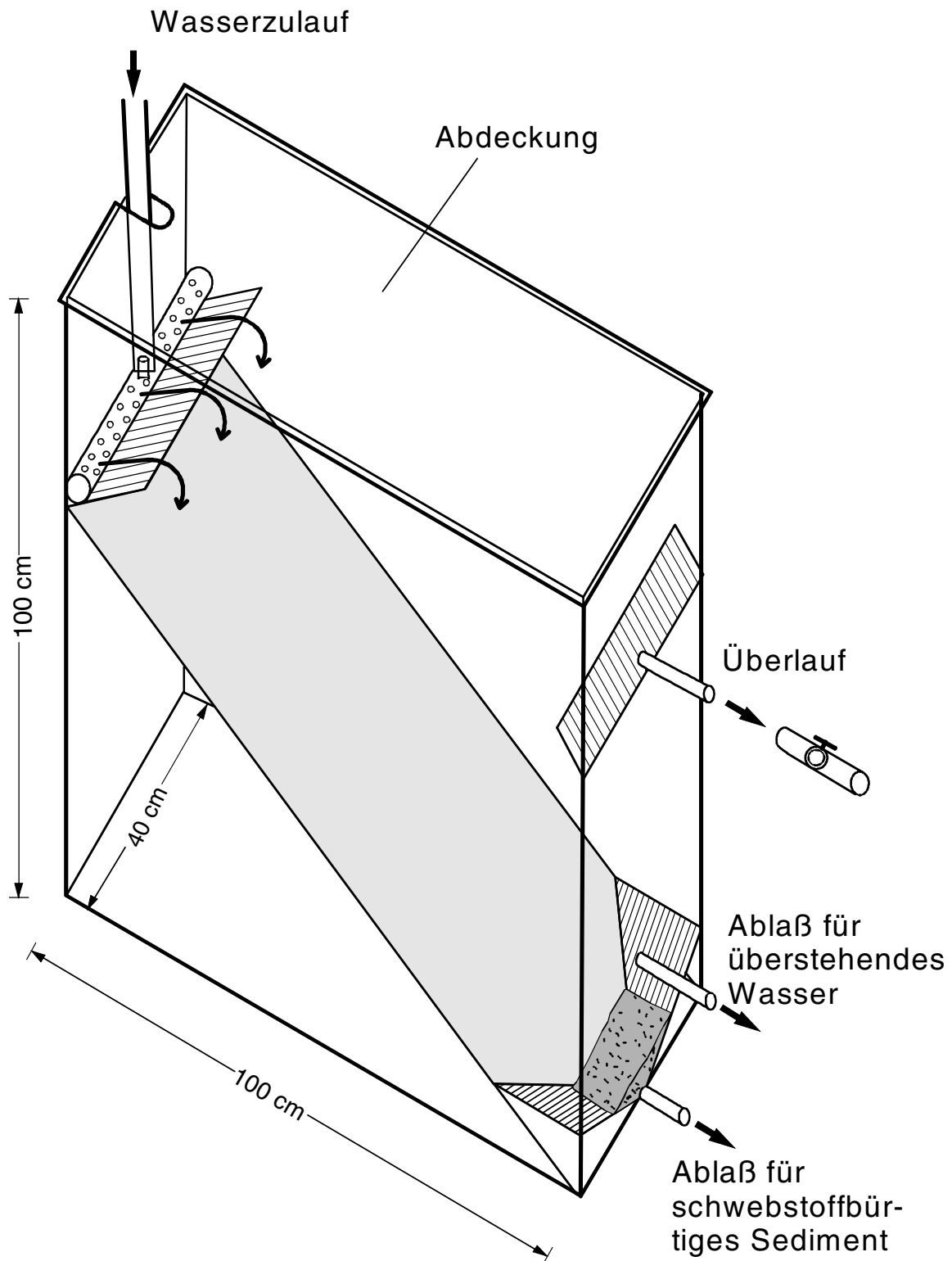


Abbildung 7.4: Von der ARGE-ELBE betriebene Sedimentationsbecken zur Sammlung von schwebstoffburtigen Sedimenten.

7.3 Tabellen

Table 7.1: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasserproben der Elbe, Saale, Mulde und Schwarzer Elster von Juni 1998 (in ng/l).

	Cux- haven	Grauer- ort	Blanke- nese	See- mannshöft	Bunt- haus	Schnak- ken- burg	Magde- burg
Strom-km:	725,2	660,5	628,8	628,8	609,8	474,5	318,1
BPA	17	57	19	22	27	58	57
HAP	0,2	1,9	0,5	0,4	0,3	0,5	0,3
BP	1,5	8,3	2,8	1,9	1,4	2,1	1,9
PP	0,7	0,3	0,2	0,3	0,4	0,6	0,5
OP	1,3	0,9	0,9	0,8	0,8	1,0	1,0
NP	13	12	12	9,5	7,2	9,5	12
OP1EO	1,3	1,0	0,9	1,0	1,0	1,3	1,5
OP2EO	1,1	0,8	0,8	0,6	0,9	1,0	1,1
NP1EO	14	10	12	12	18	26	35
NP2EO	3,8	4,2	4,6	3,6	7,9	9,1	11

	Dom- mitsch	Scharfen- berg	Schmilka	Rosenburg (Saale)	Dessau (Mulde)	Gorsdorf (Schw. Elster)
Strom-km:	172,6	76,2	4,1	4,5	7,6	3,8
BPA	87	776	76	125	37	8,9
HAP	0,3	1,1	1,0	0,2	0,2	0,2
BP	78	5,6	1,4	3,9	4,1	1,5
PP	0,1	0,4	0,2	0,5	0,4	0,2
OP	0,6	0,9	0,4	2,0	2,0	1,0
NP	8,7	52	14	32	14	11
OP1EO	0,8	6,3	1,1	1,8	1,7	0,9
OP2EO	0,6	6,8	1,4	1,5	1,3	0,8
NP1EO	30	205	46	83	41	13
NP2EO	9,8	84	21	25	9,8	4,3

Table 7.2: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasserproben der Weißen Elster von Oktober 1998 (in ng/l).

	WE 1	WE 2	WE 3	WE 4	WE 5	WE 6
BPA	24	59	62	73	75	72
HAP	< BG	< BG	0,7	0,4	0,4	0,3
BP	1,6	2,3	2,0	5,3	1,0	1,5
PP	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
OP	3,6	3,0	2,5	6,0	1,5	2,4
NP	78	167	143	161	220	156
OP1EO	3,0	5,7	5,6	5,9	6,2	4,7
OP2EO	1,5	4,1	2,4	3,4	3,7	2,9
NP1EO	30	84	44	66	115	84
NP2EO	8,8	32	14	24	68	38

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

Table 7.3: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in geklärten Abwasserproben verschiedener kommunaler (KAB) und industrieller Einleiter (IND) sowie der Elbe bei Schmilka von Oktober 1998 (in ng/l).

	Schmilka li. Ufer	Schmilka re. Ufer	IND_1	IND_3	KAB_1	KAB_2	KAB_3
BPA	133	118	118448	140	34	415	521
HAP	0,4	1,3	62	104	5,8	6,7	6,0
BP	1,3	2,1	808	388	8,6	33	208
PP	< BG	< BG	28	0,7	0,1	0,3	0,2
OP	0,6	1,5	30	60	13	267	49
NP	10	11	1028	1387	84	3703	1079
OP1EO	0,5	0,7	54	51	13	46	72
OP2EO	0,6	1,0	66	39	5,4	42	61
NP1EO	12	18	1012	420	81	873	1561
NP2EO	11	7,2	1336	335	10	82	880

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

Table 7.4: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in schwebstoffbürtigen Sedimenten von Elbe, Saale, Mulde und Schwarzer Elster von Juni 1998 (in ng/g TM).

	Grauerort	Blanke- nese	Seemanns- höft	Bunthaus	Schnak- ken- burg	Magde- burg
TOC [Gew.%]	2,67	2,31	2,61	5,78	9,88	6,61
BPA	96	66	68	187	230	194
HAP	< BG	69	< BG	< BG	< BG	45
BP	30	24	24	64	75	23
PP	36	31	26	66	77	17
OP	40	35	32	66	77	21
NP	483	404	367	852	997	448
OP1EO	94	102	113	78	91	31
OP2EO	126	140	139	100	110	52
NP1EO	760	754	886	712	967	464
NP2EO	972	1003	1144	1434	1611	774

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

	Dom- mitsch	Schmilka	Rosenburg (Saale)	Dessau (Mulde)	Gorsdorf (Schw. Elster)
TOC [Gew.%]	6,70	9,54	5,36	8,28	11,52
BPA	278	343	121	76	132
HAP	51	< BG	144	76	119
BP	24	37	77	31	93
PP	19	29	83	33	< BG
OP	24	39	86	41	38
NP	387	485	1378	507	705
OP1EO	30	51	91	51	93
OP2EO	45	86	113	79	110
NP1EO	323	568	809	553	624
NP2EO	546	980	1593	1009	1121

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

Table 7.5: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe bei Schnackenburg von Februar 1998 bis Januar 1999 (in ng/g TM).

	Feb 98	März 98	Apr 98	Mai 98	Jun 98	Jul 98
TOC [Gew.%]	8,48	7,75	8,57	10,68	9,88	9,79
BPA	191	192	156	244	230	251
HAP	< BG	59	52	< BG	< BG	< BG
BP	44	26	19	73	75	81
PP	44	24	19	75	77	79
OP	37	33	24	78	77	79
NP	857	544	484	989	997	1029
OP1EO	81	44	35	93	91	92
OP2EO	95	66	66	119	110	107
NP1EO	586	600	666	981	967	1000
NP2EO	1091	838	1259	1573	1611	1503

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

	Aug 98	Sep 98	Okt 98	Nov 98	Dez 98	Jan 99
TOC [Gew.%]	9,96	9,33	8,04	6,98	4,40	7,93
BPA	155	242	127	131	260	322
HAP	< BG	< BG	94	206	< BG	< BG
BP	31	67	37	82	82	80
PP	21	67	37	89	96	87
OP	23	67	45	103	116	101
NP	454	884	790	704	736	690
OP1EO	36	81	88	79	62	69
OP2EO	57	98	125	119	79	94
NP1EO	568	777	843	1027	795	968
NP2EO	1068	1330	1426	1797	1381	1613

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

Tabelle 7.6: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasserproben der Unterelbe und der Deutschen Bucht von Mai 1998 (in ng/l).

	# See	# Sta	# Cux	# 30	# 09	# 10	# 01	# 36
BPA	25	249	7,0	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
HAP	0,3	0,4	0,2	< BG	< BG	< BG	0,2	< BG
BP	13	43	1,3	0,1	0,1	0,0	0,7	0,1
PP	< BG	0,3	0,3	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
OP	12	1,6	1,4	0,7	0,1	0,0	0,1	0,4
NP	53	18	8,7	4,2	1,4	1,0	0,8	0,7
OP1EO	2,5	0,5	0,8	0,3	0,2	0,1	0,7	1,2
OP2EO	1,4	0,4	0,7	0,3	0,5	0,4	1,7	6,4
NP1EO	111	39	24	14	9,3	4,4	2,6	2,2
NP2EO	24	9,0	2,4	3,2	10	0,1	0,9	1,9

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

Tabelle 7.7: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate in Wasserproben der Unterelbe und der Deutschen Bucht von Januar 1999 (in ng/l).

Probe	See	Sta	Cux	#42	#30	#20	#09	#36	#18	#05	#02
BPA	40	41	20	6,0	4,8	1,6	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
HAP	28	26	5,4	16	29	16	17	13	< BG	1,8	1,9
BP	6,2	6,7	6,2	3,1	4,9	2,8	2,8	0,1	0,2	0,5	0,4
PP	7,6	7,7	1,9	3,8	7,7	3,8	3,8	1,1	0,9	< BG	< BG
OP	17	18	9,2	4,4	16	5,1	4,6	3,6	3,6	0,3	0,1
NP	69	84	58	34	63	32	32	21	21	0,5	0,3
OP1EO	12	11	5,7	6,7	11	5,8	5,8	1,3	1,6	0,4	0,3
OP2EO	21	20	15	11	19	9,8	9,8	6,9	7,0	0,1	0,1
NP1EO	47	46	57	18	29	3,8	15	8,5	5,3	1,6	0,7
NP2EO	9,3	11	12	4,6	2,7	0,8	0,5	1,0	1,8	0,2	0,6

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

Table 7.8: Bisphenol A, Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate in Wasser- und Schwebstoffproben der Elbe bei Geesthacht von September 1998 (in ng/l bzw. ng/kg TOC).

	Wässrige Phase [ng/l]			
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
BPA	11,9	18,6	20,1	20,5
HAP	0,8	0,3	0,5	0,3
BP	1,2	1,0	1,0	0,6
PP	0,03	0,01	0,04	0,02
OP	1,7	0,8	1,2	0,8
NP	7,5	4,5	5,5	3,3
OP1EO	0,4	0,7	0,6	0,4
OP2EO	0,4	0,5	0,5	0,3
NP1EO	13	8,9	16	9,5
NP2EO	4,4	2,4	4,9	3,3

	Partikuläre Phase [ng/kg TOC]			
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
BPA	< BG	308848	855021	895682
HAP	< BG	< BG	< BG	< BG
BP	< BG	264727	384145	339741
PP	< BG	< BG	371513	< BG
OP	< BG	220606	416771	277970
NP	2070005	2757570	5726914	4972578
OP1EO	< BG	463272	683855	648597
OP2EO	< BG	551514	962085	772139
NP1EO	< BG	2470783	6748508	4941692
NP2EO	< BG	5206293	11635329	8555305

< BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze

Table 7.9: Schwebstoff-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{oc}$ -Werte) von Bisphenol A, Alkylphenolen und -ethoxylaten in der Elbe bei Geesthacht von September 1998.

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Mittelwert	RSD [%]
BPA	k.A.	4,22	4,63	4,64	4,50	4,3
HAP	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
BP	k.A.	5,42	5,59	5,73	5,58	2,3
PP	k.A.	k.A.	6,94	k.A.	6,94	k.A.
OP	k.A.	5,46	5,53	5,57	5,52	0,8
NP	5,44	5,79	6,02	6,18	5,86	4,7
OP1EO	k.A.	5,83	6,05	6,19	6,02	2,5
OP2EO	k.A.	6,02	6,31	6,39	6,24	2,5
NP1EO	k.A.	5,44	5,64	5,72	5,60	2,0
NP2EO	k.A.	6,34	6,38	6,42	6,38	0,5

k.A. = keine Angaben (Konzentration in mindestens einem Kompartiment unterhalb der Bestimmungsgrenze)

Table 7.10: Analyseergebnisse des BSH zu einer Vergleichsuntersuchung zur Bestimmung von Bisphenol A, Alkylphenolen und Alkylphenolethoxylaten in Wasserproben von Dezember 1998 (mit freundlicher Genehmigung der Umweltbehörde Hamburg).

Ort:	Seemannshöft	Bunthaus	Außenalster
BPA	46	76	221
HAP	1,9	1,2	2,0
BP	4,4	2,3	24
PP	0,2	0,1	0,1
OP	3,3	1,2	17
NP	34	14	26
OP1EO	2,6	2,0	4,7
OP2EO	1,6	0,8	5,1
NP1EO	36	26	64
NP2EO	9,4	6,5	41

Tabelle 7.11: Abflusswerte in m^3/s im Juni 1998.

Tag	Mulde	Saale	Schw. Elster	Magde- burg	Bunt- haus	Schmil- ka	Dom- mitsch	Schnak- kenburg
01.06.98	31,7	73,2	5,6	257,0	322,0	118,0	122,0	307,0
02.06.98	25,2	67,2	5,6	257,0	320,0	117,0	119,0	309,0
03.06.98	24,8	69,0	5,6	256,0	323,0	113,0	122,0	312,0
04.06.98	26,9	66,0	5,6	254,0	325,0	113,0	120,0	322,0
05.06.98	24,4	63,6	5,6	248,0	332,0	112,0	116,0	322,0
06.06.98	22,9	60,6	5,6	244,0	335,0	109,0	115,0	322,0
07.06.98	21,4	55,5	5,4	238,0	336,0	103,0	113,0	318,0
08.06.98	22,1	52,5	5,1	232,0	334,0	112,0	114,0	312,0
09.06.98	26,5	55,0	5,1	228,0	329,0	104,0	115,0	307,0
10.06.98	24,8	51,5	5,1	230,0	325,0	99,1	116,0	297,0
11.06.98	22,1	51,0	5,1	228,0	317,0	117,0	108,0	279,0
12.06.98	26,0	54,5	4,6	226,0	305,0	172,0	109,0	283,0
13.06.98	49,3	74,4	4,6	230,0	305,0	171,0	145,0	292,0
14.06.98	81,6	85,5	5,4	246,0	309,0	188,0	187,0	284,0
15.06.98	49,9	79,8	6,2	285,0	306,0	172,0	182,0	283,0
16.06.98	36,6	69,6	5,9	313,0	303,0	171,0	175,0	299,0
17.06.98	34,2	63,0	5,4	307,0	312,0	169,0	170,0	339,0
18.06.98	34,2	60,0	5,1	293,0	340,0	159,0	169,0	362,0
19.06.98	35,4	60,0	5,1	281,0	366,0	143,0	165,0	353,0
20.06.98	31,7	61,2	4,9	279,0	364,0	126,0	151,0	339,0
21.06.98	27,8	57,5	4,9	277,0	352,0	125,0	138,0	331,0
22.06.98	26,9	58,5	4,9	267,0	347,0	119,0	130,0	333,0
23.06.98	32,9	59,5	4,6	259,0	345,0	144,0	136,0	339,0
24.06.98	30,6	56,5	5,1	252,0	352,0	130,0	138,0	333,0
25.06.98	26,9	56,0	5,6	256,0	351,0	146,0	144,0	318,0
26.06.98	26,0	58,0	6,2	265,0	341,0	134,0	140,0	316,0
27.06.98	24,4	54,5	6,4	261,0	339,0	147,0	140,0	331,0
28.06.98	24,0	51,5	6,4	252,0	346,0	183,0	141,0	343,0
29.06.98	24,0	49,0	6,4	246,0	357,0	177,0	162,0	335,0
30.06.98	23,2	47,5	6,4	246,0	355,0	148,0	178,0	324,0
Mittelwert	30,6	60,7	5,5	257,1	333,1	138,0	139,3	318,1

Die in der Kopfzeile angegebenen Messstellen stimmen nicht exakt mit dem Bezugspegel überein, z. B. ist für Schnackenburg der Pegel Wittenberge (Strom-km 453), für Rosenberg, Saale der Pegel Calbe-Grizehne (Strom-km 1) gewählt.

7.4 Probenvorbereitung

7.4.1 Flüssig/Flüssig-Extraktion (LLE) von Wasserproben

Wasserproben wurden unter Rühren zunächst mit konz. Schwefelsäure angesäuert (10 ml für 2 L Proben, 50 ml für 10 L Proben). Es folgte eine Dreifachextraktion mit Dichlormethan (1 x 80, 2 x 60 ml für 2 L Proben, 1 x 200 ml, 2 x 100 ml für 10 L Proben). Vor der ersten Extraktion wurden 10 bis 20 ml einer internen Standardlösung zugegeben (zur internen Standardlösung siehe Kap. 7.4.9.1). Nach der Phasenabtrennung in einer Zeit von jeweils 1 bis 1,5 h wurden die Extrakte abgesaugt, zu einem Extrakt vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurden die Extrakte im Vakuum auf ca. 0,5 ml eingengt, in n-Hexan aufgenommen und für die nachfolgende HPLC auf ein Volumen von 100 µl gebracht.

7.4.2 Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE) von Feststoffproben

Die Extraktion der Feststoffproben erfolgte mittels „Beschleunigter Lösemittelextraktion“, (ASE) auf einer modifizierten SUPREX SFE 50 mit einem Lösemittelgemisch von Aceton/n-Hexan (1:1, v:v) [Heemken et al. 1997]. Die getrockneten Feststoffproben wurden mit 200 mg aktiviertem Kupferpulver versetzt und in 10 ml Extraktionszellen bei einer Temperatur von 100 °C unter einem Druck von 150 atm für die Dauer von 15 min statisch extrahiert. Nach der statischen Extraktion wurde das Extraktionsgut mit ca. 20 ml Lösemittelgemisch gespült und das restliche Lösemittelgemisch mit Stickstoff (5 atm) aus der Extraktionszelle befördert. Das Auffangbehältnis für den Extrakt wurde vor Beginn der dynamischen Extraktion mit 5 ml des internen Standards befüllt. Die Extrakte wurden im Vakuum eingengt, mit n-Hexan aufgenommen und für die nachfolgende HPLC auf ein Volumen von 100 µl gebracht.

7.4.3 Vorreinigung von Extrakten (HPLC)

Zur Abtrennung von unpolaren Begleitstoffen (Alkane, PAK, Fettsäureester u.s.w.) wurden die Extrakte mittels HPLC vorgereinigt. Die HPLC bestand aus einer Pumpe (L 6200, Merck/Hitachi, Darmstadt), einem Autosampler (HP Series 1050, Hewlett Packard), einem Fraktionssammler (L 5200, Merck/Hitachi, Darmstadt), einem Dioden-Array Detektor (HP 1040 M Series II, Hewlett Packard) und einem Säulenofen (Techlab). Als Säule wurde eine Nucleosil 100-5 (Macherey/Nagel, Dülmen) verwendet, wobei die Temperatur 20 °C betrug. Das Injektionsvolumen lag bei 100 µl. Die HPLC-Parameter waren: 2 min n-Hexan/ Dichlormethan (95:5; v/v; 1 ml/min); in 6 min auf 100 % Dichlormethan (1 ml/min); 4 min 100 % Dichlormethan (1 ml/min); 5 min 100 % Aceton (1,5 ml/min) zum Regenerieren, 10 min n-Hexan/Dichlormethan (95:5; v/v; 1,5 ml/min) zum Equilibrieren der Säule. Die Fraktion von 0 bis 5 min wurde verworfen; die Fraktion, in der sich die Analyten befanden, wurde von 5 bis 18 min entnommen und zur Derivatisierung auf 500 µl (n-Hexan) eingengt.

7.4.4 Derivatisierung mit Heptafluorbuttersäureanhydrid (HFBA)

Sämtliche Analyten wurden mit HFBA an ihrer phenolischen bzw. alkoholischen Gruppe in

die entsprechenden Ester umgesetzt. Dazu wurden die Extrakte in n-Hexan aufgenommen und auf ein Volumen von 500 μl gebracht, mit 200 μl Kaliumcarbonat-Lösung (20 Gew.-%) versetzt, anschließend wurden 10 bis 50 μl HFBA zugegeben und die Lösung bei 60 °C im Sandbad für die Dauer von 15 min gerührt. Danach wurde der Extrakt mit einer Pipette abgenommen und die wäßrige Phase zweimal mit 200 μl n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden auf 100 bis 500 μl eingengt und der Quantifizierung mittels GC-MS zugeführt.

7.4.5 Quantifizierung mittels GC/MS

Die Quantifizierung erfolgte auf einem GC (Hewlett Packard 6890) mit massenselektivem Detektor (MSD 5973). Es wurde eine 5 % Phenylmethyl-Silikon-Kapillarsäule mit 0,25 mm ID, 0,25 μm Filmdicke und 30 m Länge (HP-5MS) verwendet, wobei Helium als Trägergas benutzt wird. Das Temperaturprogramm war: 40 °C Anfangstemperatur, nach 1 min mit 5 °C/min auf 320 °C, 320 °C für 8 min. Parameter für das Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel GmbH, Mühlheim a.d. Ruhr) waren: 40 °C Anfangstemperatur, Haltezeit 15 s, Heizrate 12 °C/min auf 330 °C, Haltezeit 10 min; Lösungsmittelausblendung 10 s; Splitloszeit 120 s; Injektionsvolumen 5 μl .

Der massenselektive Detektor wurde im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) betrieben, wobei die folgenden Massen von Zielanalyten als auch internen Standards detektiert wurden (Target und Qualifier): m/z = 136, 164, 361 (deuteriertes 2,4-Dichlorphenol); 321, 341, 616 (deuteriertes Bisphenol A); 242, 271, 468 (^{13}C -Pentachlorphenol); 169, 317, 332 (4-Hydroxyacetophenon); 169, 331, 346 (4-tert.-Butylphenol); 169, 303, 360 (4-n-Pentylphenol); 303, 331, 360 (4-tert.-Pentylphenol); 241, 347, 446 (4-n-Octylphenol); 169, 303, 331 (4-tert.-Octylphenol); 315, 331, 605 (Bisphenol A); 241, 347, 446 (4-n-Octylphenolmonoethoxylat); 169, 241, 375 (4-tert.-Octylphenolmonoethoxylat); 135, 169, 419 (4-tert.-Octylphenoldiethoxylat); 275, 303, 416 (4-n-Nonylphenol); 303, 317, 331, 345 (techn. 4-Nonylphenol); 241, 347, 460 (4-n-Nonylphenolmonoethoxylat); 241, 375, 389, 403, 460 (4-tert.-Nonylphenolmonoethoxylat); 241, 419, 433, 447, 504 (4-tert.-Nonylphenoldiethoxylat) und geeignete Massen zur Detektion der nicht derivatisierten Verbindungen (zwecks Überprüfung der Derivatisierungsreaktion).

Drei Kalibrierstandards (Konzentrationen i.a. 50, 250 und 500 $\text{pg}/\mu\text{l}$ für Zielanalyten, 250 $\text{pg}/\mu\text{l}$ für interne Standards) wurden benutzt, um in Dreipunktkalibrierungen Response-Faktoren für jeden Analyten relativ zu den internen Standardverbindungen zu generieren. Die Identifizierung von Analyten in den Proben erfolgt durch Vergleich der Retentionszeiten jeder Verbindung mit denen der Kalibrierstandards. Die Quantifizierung erfolgt entsprechend der Wiederfindung der internen Standards.

ANMERKUNG: Beim technischen Nonylphenol und den Nonylphenoethoxylaten handelt es sich um Substanzgemische (s. Einleitung). Durch den Einsatz der GC-MS Analytik ließen sich die NP in 16 Einzelisomere (s. Abb. 7.5), NP1EO in 23 Einzelisomere und NP2EO in 22 Einzelisomere auflösen. Zu den Konzentrationsangaben ist anzumerken, dass im Fall von NP und NP1EO den unter den genannten Bezeichnungen neben der Summe der iso-Alkylisomere noch die n-Alkylisomere enthalten sind. Konzentrationen sämtlicher Isomere sind bei Interesse bei ARGE ELBE erhältlich.

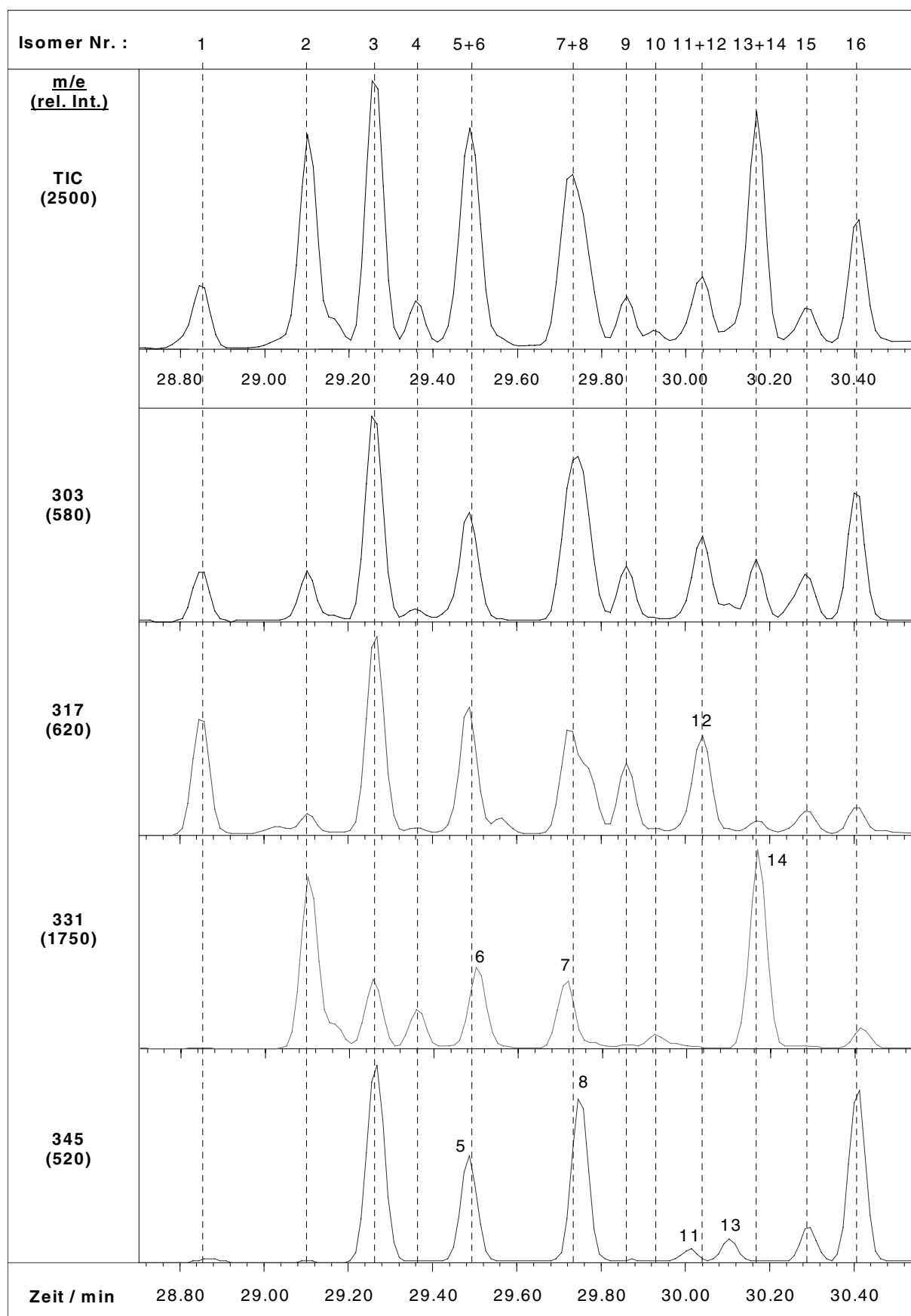


Abbildung 7.5: Total-Ion-Chromatogram und Ionenspuren zur zeitlich/massenselektiven Auflösung und Detektion von technischem Nonylphenol (HFBA-Derivate).

7.4.6 Clean up der HFBA-Derivate

Feststoffproben (oder auch Wasserproben, bei denen die Quantifizierung durch einen matrixbedingten Untergrund beeinträchtigt wurde) wurden erneut einem HPLC-Clean up unterzogen. Dazu wurden die Extrakte eingengt und in 100 - 200 μl Dichlormethan aufgenommen. Die apparative Ausstattung der HPLC entsprach der in Kap. 7.4.3 gegebenen Beschreibung. Die einzige Änderung der HPLC-Parameter bestand darin, dass mit einer Anfangszusammensetzung von n-Hexan/Dichlormethan (60:40, v:v) begonnen wurde. In diesem Fall wurde die Fraktion von 0 bis 7 min gesammelt, auf 100 bis 500 μl eingengt und (erneut) der Quantifizierung zugeführt.

7.4.7 Spezielle Derivatisierung von BPA

Für die Analytik von gut wasserlöslichen Verbindungen wie BPA (daneben auch Chlorphenole) in Wasserproben ließ sich ein deutlich einfacheres Verfahren anwenden [Dora]. Die Wasserproben wurden dazu, wie in Kap. 7.1.1 beschrieben, mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde in 0,5 ml n-Hexan aufgenommen und mit 200 μl Kaliumcarbonat-Lösung (20 Gew.-%) versetzt. Dieses Zweiphasensystem wurde für die Dauer von 15 min im Sandbad bei 60 °C gerührt (auf diese Weise werden azide phenolische Verbindungen in Form ihrer Phenolate in die wäßrige Phase überführt). Die n-Hexanphase wurde abpipettiert und das Probengefäß mit 2 mal 100 μl n-Hexan gespült. Die Hexanphasen wurden verworfen. Anschließend wurden 0,5 ml n-Hexan zur Kaliumcarbonat-Lösung gegeben und die Derivatisierung wurde entsprechend Kap. 7.4.4 mit HFBA durchgeführt. Ein vorheriger Clean Up oder eine Nachreinigung der Extrakte ist bei dieser Vorgehensweise nicht erforderlich. Die Extrakte können nach der Derivatisierung direkt mittels GC-MS quantifiziert werden.

Die absoluten Wiederfindungsraten (WFR) bei Anwendung dieses Verfahrens betragen für BPA und D₆-BPA > 90 %, für die Alkylphenole lagen die WFR zumeist < 50 % (abhängig von der Länge des Alkylrestes), so dass die Methode nur dann zur Anwendung kommen kann, wenn ausschließlich BPA analysiert werden soll.

7.4.8 Wiederfindungsraten und Blindwerte

7.4.8.1 Wiederfindungsraten bei der LLE

Wiederfindungsraten bei der LLE von dotierten Wasserproben sind exemplarisch für die Verbindungen BP, PP, OP, NP, NP1EO (im Fall von NP und NP1EO wurde jeweils nur das n-Isomer bestimmt), BPA und die internen Standardverbindungen deuteriertes 2,4-Dichlorphenol (d-DCIP), ¹³C-Pentachlorphenol (13C-PCIP) und deuteriertes Bisphenol A (d-BPA) ermittelt worden.

Es wurden 2 L Wasserproben (Reinstwasser) mit 100 μl einer Standardlösung dotiert, die o.a. Verbindungen in einer Konzentration von 1 ng/ μl pro Komponente enthielt. Die Extraktion, HPLC, Derivatisierung und Quantifizierung der Extrakte entsprach den Kap. 7.4.1, und 7.4.3 bis 7.4.5 beschriebenen Arbeitsanweisungen. Ergebnisse dieses Versuchs sind in der nachfol-

genden Tabelle 7.12 in Form von absoluten, d.h. nicht auf interne Standards bezogene Wiederfindungsraten (WFR) aufgelistet.

Aus Tabelle 7.12 ist zu ersehen, dass die WFR für die Alkylphenole sich im Bereich von 100 bis 114 % bewegten. Höhere WFR sind wahrscheinlich auf Verdünnungsfehler zurückzuführen, da die Quantifizierung ohne Bezug auf die internen Standards erfolgte. Geringere WFR von 63 % fanden sich für BPA und d-BPA, wobei allerdings für beide Verbindungen die Verluste in gleicher Höhe ausfielen. Bei einer Quantifizierung von BPA in Bezug auf d-BPA würde somit die Konzentration entsprechend rechnerisch kompensiert werden. Alleine HAP zeigt mit 38 % eine WFR, die sich durch keine der verwendeten internen Standardverbindungen kompensieren ließ. Aus diesem Grunde sind Konzentrationsangaben zu HAP lediglich als halbquantitativ zu betrachten (s. auch Anmerkung in Kap. 7.4.8.3).

Tabelle 7.12: Wiederfindungsraten (WFR) bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion von Alkylphenolen, Alkylphenolethoxylaten, Bisphenol A und 4-Hydroxyacetophenon.

	Referenz [ng/µl]	WFR absolut [ng/µl]	WFR absolut [%]
D ₃ -DCIP	1,151	1,099	95,5
¹³ C-PCIP	0,908	0,973	107,2
D ₆ -BPA	1,074	0,674	62,8
BP	1,006	1,145	113,8
PP	0,995	1,070	107,5
OP	0,977	0,975	99,8
NP	1,011	1,067	105,5
NP1EO	1,141	1,313	115,1
BPA	1,000	0,634	63,4
HAP	1,044	0,391	37,5

7.4.8.2 Wiederfindungsraten bei der HPLC von nicht derivatisierten Analyten

Zur Überprüfung der WFR bei der HPLC von nicht derivatisierten Analyten (Vorreinigung von Extrakten) wurden 100 µl einer Standardlösung (Konzentration 1 ng/µl pro Komponente) in die HPLC injiziert, wobei die HPLC-Parameter den in Kap. 7.4.3 genannten Bedingungen entsprachen. Die Fraktion von 5 - 18 min wurde auf 0,5 ml (n-Hexan) eingengt und nach einer Derivatisierung (s. Kap. 7.4.4) mittels GC/MS quantifiziert (s. Kap. 7.4.5). Ergebnisse zu WFR der HPLC nicht derivatisierter AP und Derivate sind in der Tabelle 7.13 enthalten.

Dargestellt sind die absoluten WFR ohne Bezug auf interne Standards. Oberhalb von 100 % liegende WFR gehen auf Verdünnungsfehler zurück. Leicht verminderte WFR von 98 bzw. 96 % zeigten sich lediglich für BB und nNP1EO; bei HAP kam es offenbar zu Diskriminierungen auf der HPLC-Säule.

Tabelle 7.13: Wiederfindungsraten (WFR) bei der HPLC von nicht derivatisierten Alkylphenolen, -ethoxylaten, Bisphenol A sowie der internen Standardverbindungen.

	Referenz [ng/μl]	WFR absolut [ng/μl]	WFR absolut [%]
D ₃ -DCIP	1,15	1,24	107,8
¹³ C-PCIP	0,91	0,95	104,4
D ₆ -BPA	1,07	1,15	107,5
BB	1,01	0,99	98,0
HAP	1,04	0,42	40,4
PP	1,00	1,04	104,0
OP	0,98	1,00	102,0
NP	1,01	1,09	107,9
nNP1EO	1,14	1,10	96,3
BPA	1,00	1,08	108,0

7.4.8.3 Wiederfindungsraten bei der HPLC von derivatisierten Analyten

Zur Überprüfung der WFR bei der HPLC der derivatisierten Analyten (Nachreinigung von Extrakten) wurden 100 μl einer Standardlösung (Konzentration 1 ng/μl pro Komponente) in die HPLC injiziert und gemäß Kap. 7.4.6 behandelt. Die Fraktion von 0 - 7 min wurde auf 0,5 ml eingengt und mittels GC/MS quantifiziert (s. Kap. 7.4.5). Ergebnisse zu WFR der HPLC sind in der nachfolgenden Tabelle 7.14 enthalten.

Tabelle 7.14: Wiederfindungsraten (WFR) bei der HPLC von derivatisierten Alkylphenolen, Alkylphenoethoxylaten und Bisphenol A sowie der internen Standardverbindungen.

	Referenz [ng/μl]	WFR absolut [%]	WFR Bezug ISTD [%]
D ₃ -DCIP	1,15	86,6	k.A.
¹³ C-PCIP	0,91	96,1	k.A.
D ₆ -BPA	1,07	86,4	k.A.
BB	1,01	92,5	106,9
PP	0,99	91,2	105,3
OP	0,98	90,9	105,0
NP	1,01	87,5	92,9
NP1EO	1,16	96,0	99,9
BPA	1,01	87,6	101,4

Die absoluten WFR (ohne Bezug auf interne Standards) lagen für die untersuchten Verbindungen im Bereich von 86 bis 96 %. Verminderte WFR sind durch Verluste bei der Aufarbeitung (Einengen des Extraktes) oder durch Verdünnungsfehler zu erklären. Bei Bezug auf die internen Standards lagen die WFR bei 93 bis 107 %.

Das HFBA-Derivat des Hydroxyacetophenon zeigte neben Verlusten in der HPLC häufig instabilen Charakter bei geringen Standzeiten selbst in Kalibrierstandards. Die Konzentration

Angaben dieser Verbindung sind daher mit großen Fehlern behaftet und sollten nur zu qualitativen Interpretationen herangezogen werden (Positiv- oder Negativbefund in einer Probe).

7.4.8.4 Blindwerte

Zur Reduzierung der Blindwerte sind sämtliche Glasgeräte, die im Rahmen der Analysen verwendet wurden, in folgender Weise gereinigt worden: Spülen mit Reinstwasser (Spülmaschine), spülen mit Aceton, spülen mit n-Hexan, ausheizen der Glasgeräte bei 300 °C für 12 h im Trockenschrank.

Blindwerte sind für die LLE (s. Kap. 7.4.1) einer 2 L Wasserprobe und den anschließenden Clean Up mittels HPLC (s. Kap. 7.4.3) ermittelt worden. Die Derivatisierung und Quantifizierung erfolgte gemäß Kapitel 7.4.4 und 7.4.5.

Die Quantifizierung des Extraktes (Volumen 500 µl) ergab für die untersuchten Verbindungen Blindwert-Konzentrationen < 125 pg/l, BPA war blindwertfrei. Das zur Extraktion verwendete Lösemittel Dichlormethan (LiChrosolv, Merck) erwies sich, ebenso wie die zur Derivatisierung eingesetzten Chemikalien, für alle Analyten und internen Standardverbindungen als blindwertfrei.

7.4.9 Standards und Chemikalien

7.4.9.1 Interne Standards

Anfangs wurden deuteriertes Bisphenol A (d-BPA), deuteriertes 2,4-Dichlorphenol (d-DCIP) und ¹³C-Pentachlorphenol (¹³C-PCIP) als interne Standards verwendet. Später wurden statt der Chlorphenole 4-n-Pentyl- und 4-n-Octylphenol, zusätzlich noch 4-n-Octylphenolmonoethoxylat (nOP1EO) verwendet (s. Kap. 7.4.9.4).

7.4.9.2 Bezugsquellen für Lösemittel und Chemikalien

Lösemittel: Aceton, n-Hexan (Nanograde, Promochem, Wesel); Dichlormethan (LiChrosolv, Merck, Darmstadt). Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Chemikalien: Natriumsulfat, Kupferpulver (p. A., Baker); Schwefelsäure, Salzsäure, Kaliumcarbonat, 4-n-Nonylphenol (p. A., Riedel de Haen AG, Seelze); 4-n-Pentylphenol, 4-tert.-Octylphenol, 4-Hydroxyacetophenon, Triton X 45 (p. A., Fluka, Buchs); Heptafluorbuttersäureanhydrid, 4-tert.-Pentylphenol (Derivat. Grade, p. A., Aldrich, Steinheim); Bisphenol A, 4-n-Octylphenol, 4-n-Nonylphenolmonoethoxylat, D₃-2,4-Dichlorphenol, ¹³C-Pentachlorphenol (p. A., Promochem, Wesel); technisches 4-Nonylphenol, Marlophen NP 3 (Hüls AG, Marl); D₁₆-Bisphenol A (p. A., Cambridge Isotope Laboratories, Andover); Natriumhydroxid (p. A., Merck, Darmstadt); 4-tert.-Butylphenol (p. A., Chem Service, West Chester).

7.4.9.3 Synthese und Reinigung von n-Octylphenolmonoethoxylat

Der gegenüber den Alkylphenolen hydrophilere Charakter der Alkylphenolethoxylate ließ es zur Erhöhung der analytischen Sicherheit angebracht erscheinen, diese Substanzgruppe mit einem eigenen internen Standard zu versehen. Aus diesem Grund wurde mit n-Octylphenolmonoethoxylat eine Substanz synthetisiert, die bisher in keiner Realprobe nachgewiesen wurde:

Synthese: 80 mg n-Octylphenol wurden mit 60 mg Natriumhydroxid in 4 ml Wasser suspendiert und unter Rühren im Rückfluss erhitzt. Es wurde 0,5 ml 2-Jodethanol zugesetzt und für weitere 4 h unter Rühren im Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 10 ml n-Hexan zugegeben und für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit konz. Salzsäure angesäuert (pH 2) und mit 4 mal 5 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet (Ausbeute laut GC ca. 60 %).

Reinigung: Eine Reinigung des n-Octylphenolmonoethoxylates erfolgte mittels HPLC auf einer Amin-Phase (Macherey und Nagel, 200/6/4 Nucleosil 5 NH₂, 250 mm). Als Lösemittel wurde ein Gemisch aus n-Hexan (A) und Isopropanol/Wasser (2 %) (B) verwendet. Der Gradient war folgendermaßen: Anfangszusammensetzung A/B 100/0 V:V, innerhalb von 15 min auf A/B 98/2 V:V, für 5 min A/B 30/70 V:V, anschließend für 5 min A/B 100/0 V:V. Injiziert wurden 10 mal 2 µl einer Lösung, in der das Reaktionsgemisch in einer Konzentration von ca. 80 mg/ml vorlag. Es wurde die Fraktion von 10,9 bis 12,8 min gesammelt (Reinheit laut GC ca. 97 %). Eine Nachreinigung der vereinigten Eluate unter gleichen Bedingungen führte zu einer Reinheit von > 99 %. Als Bezug für die Quantifizierung wurde n-Nonylphenolmonoethoxylat verwendet (Full Scan Modus).

ANMERKUNG: Es wird empfohlen, als weitere interne Standardsubstanz zusätzlich noch n-Octylphenoldiethoxylat zu synthetisieren, sofern die Alkylphenolethoxylate zukünftig auch weiterhin nicht in Form von Isotopen-markierten Verbindungen erhältlich sind.

7.4.9.4 Isolierung von 4-tert.-Octylphenolmono- und 4-tert.-Octylphenoldiethoxylat

4-tert.-Octylphenolethoxylate waren zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht als Einzelsubstanzen verfügbar. Aus diesem Grund mussten sie aus einem technischen Gemisch verschiedener Ethoxylierungsstufen (Triton X 45, Fluka) isoliert werden. Die Trennung der Octylphenolethoxylate erfolgte mittels HPLC auf einer Amin-Phase (Macherey und Nagel, 200/6/4 Nucleosil 5 NH₂, 250 mm). Als Lösemittel wurde ein Gemisch aus n-Hexan (A) und Isopropanol/Wasser (2 %) (B) verwendet. Das Programm war folgendermaßen: 0 bis 5 min isokratisch A/B 95/5 V:V, von 5 bis 15 min Gradient auf A/B 70/30 V:V, von 15 bis 20 min isokratisch A/B 70/30 V:V, für 10 min isokratisch A/B 20/80 V:V und anschließend isokratisch A/B 95/5 V:V für 5 min. Injiziert wurden 10 mal 10 µl einer Lösung von Triton X 45 in einer Konzentration von ca. 100 mg/ml. Es wurden die Fraktionen von 3,5 bis 4,5 min (OP1EO) und von 4,8 bis 6 min (OP2EO) genommen (Reinheit laut GC > 98 %). Als Bezug für die Quantifizierung wurde n-Nonylphenolmonoethoxylat verwendet (Full Scan Modus).

7.5 Formeln zur Berechnung der Trend- und Saisongewichtsfunktionen

Das Ziel ist, eine Zeitreihe y_1, \dots, y_n beobachtet zu den Zeitpunkten t_1, \dots, t_n aus einem Zeitintervall J in eine Trendkomponente $x_1(t)$ und eine Saisonkomponente $x_2(t)$ mit $t \in J$ additiv zu zerlegen.

Die Lösung nach dem Verallgemeinerten Berliner Verfahren (VBV, vgl. [Hebbel 1994 a]), ist gegeben durch

$$\hat{x}_1(t) = \mathbf{w}_1(t)' \mathbf{y} \quad \text{Trend}$$

$$\hat{x}_2(t) = \mathbf{w}_2(t)' \mathbf{y} \quad \text{Saison}$$

mit dem Datenvektor $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_n)'$. Das Apostroph steht für das Transponiert-Zeichen. Die Trend- und Saisongewichtsvektorfunktionen werden berechnet aus

$$\mathbf{w}_1(t)' = \mathbf{f}_1(t)' B + \mathbf{g}_1(t)' A$$

$$\mathbf{w}_2(t)' = \mathbf{f}_2(t)' B + \mathbf{g}_2(t)' A$$

mit den (Vektor-)Funktionen

$$\mathbf{f}_1(t)' = (1 \quad t \quad 0 \quad 0 \quad \mathbf{K} \quad 0 \quad 0), \quad F_1' = (\mathbf{f}_1(t_1) \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{f}_1(t_n))$$

$$\mathbf{f}_2(t)' = (0 \quad 0 \quad \cos \omega_1 t \quad \sin \omega_1 t \quad \mathbf{K} \quad \cos \omega_q t \quad \sin \omega_q t), \quad F_2' = (\mathbf{f}_2(t_1) \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{f}_2(t_n))$$

$$\mathbf{g}_1(t)' = (g_1(t-t_1)_+ \quad \mathbf{K} \quad g_1(t-t_n)_+), \quad G_1' = (\mathbf{g}_1(t_1) \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{g}_1(t_n))$$

$$\mathbf{g}_2(t)' = (g_2(t-t_1)_+ \quad \mathbf{K} \quad g_2(t-t_n)_+), \quad G_2' = (\mathbf{g}_2(t_1) \quad \mathbf{K} \quad \mathbf{g}_2(t_n))$$

wobei

$$g_1(t-t_k)_+ = \begin{cases} \frac{1}{\sigma_1^2} (t-t_k)^3 & t > t_k \\ 0 & t \leq t_k \end{cases}$$

$$g_2(t-t_k)_+ = \begin{cases} \frac{1}{\sigma_2^2} \sum_{j=1}^q c_j^2 \left(d_j \sin(2\pi \frac{t-t_k}{S} \bar{n} r_j) - 2\pi \frac{t-t_k}{S} \bar{n} \cos(2\pi \frac{t-t_k}{S} \bar{n} r_j) \right) & t > t_k \\ 0 & t \leq t_k \end{cases}$$

$$r_j = \frac{n_j}{\bar{n}}, \quad \bar{n} = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q n_j, \quad c_j = \frac{1}{r_j} \prod_{l=1, l \neq j}^q \frac{1}{r_l^2 - r_j^2}, \quad d_j = \frac{1}{r_j} - 4r_j \sum_{l=1, l \neq j}^q \frac{1}{r_l^2 - r_j^2}$$

und n_j die j-te ausgewählte Oberwelle bezeichnet sowie den Koeffizientenmatrizen

$$B = (F' H^{-1} F)^{-1} F' H^{-1}, \quad F = F_1 + F_2, \quad G = G_1 + G_2$$

$$A = H^{-1} (I - FB), \quad H = I + G, \quad H^{-1} = I + \sum_{k=1}^{n-1} (-G)^k,$$

und I die Einheitsmatrix darstellt. Ist nur die Trendkomponente wirksam, so entfallen die Nullen in $\mathbf{f}_1(t)'$ und die Vektoren bzw. Matrizen der anderen Komponente werden Null.

7.6 Literatur

- Adams W.J., Dickson K.L. und Maki A.W.; Hersg.: Brungs W.A. (1987) "Bioavailability of Neutral Liphophilic Organic Chemicals Contained in Sediments: A Review" in: Fate and Effects of Sediment-Bound Chemicals in Aquatic Systems, Pergamon Press, New York, S. 219-244.
- Ahel M. und Giger W. (1993 a) "Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates", Chemosphere 26, S. 1461-1470.
- Ahel M. und Giger W. (1993 b) "Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents", Chemosphere 26, S. 1471-1478.
- Ahel M., Giger W. und Schaffner M.C. (1994 a) "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in rivers", Water Research 28, S. 1143-1152.
- Ahel M., Scully F.E., Hoigne J. und Giger W. (1994 b) "Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters", Chemosphere 28, S. 1361-1368.
- Ahel M., Giger W. und Koch M. (1994 c) "Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. Occurrence and transformation in sewage treatment", Water Research 28, S. 1131-1142.
- Bayer Leverkusen (1989) "Grunddatensatz für Altstoffe über 1000 JATO".
- Bennie D.T., Sullivan C.A., Lee H.B., Peart T.E. und Maguire R.J. (1997) Sci. Total Environ. 193, S. 263 ff.
- Blackburn M.A. und Waldock M.J. (1995) "Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales" Water Research 29, S. 1623-1629.
- BLAU Bund-/Länderausschuss für Umweltchemikalien (1995), Report "Datensammlung für die Bewertung von Umweltchemikalien".
- Brown D.S. und Flagg E.W. (1981) "Empirical Prediction of Organic Pollutant Sorption in Natural Sediments" J. Environ. Qual. 10, Nr. 3, S. 382-386.
- BUA - Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (1988) "Nonylphenol", BUA-Report 13, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Chiou C.T., Peters L.J. und Freed V.H. (1979) "A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds." Science 206, S. 831-832.
- Chiou C.T., Porter P.E. und Schmedding D.W. (1983) "Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water." Environ. Sci. Technol. 17, S. 227-231.

- Danish Environmental Protection Agency (1995) "Male Reproductive Health and Environmental Chemicals with Estrogenic Effects", Miljøprojekt No. 290.
- Desbrow C., Routledge E.J., Sumpter J.P. und Waldock M. (1998) " Identification of estrogenic chemicals in STW effluents. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening", Environ. Sci. Technol. 32 (1), S. 1549-1558
- Dora H. (1991) "Methode L91-03: Bestimmung von Chlorphenolen in Wasserproben" Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie.
- Dorn P.B., Chou C.S. und Gentempo J.J. (1987) "Degradation of Bisphenol A in natural waters", Chemosphere 16 (7), S. 1501-1507.
- Ekelund R., Bergmann A., Granmo A. und Berggen M. (1990) "Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals - A re-evaluation", Environmental Pollution 64, S. 107-120.
- Fachseminar (1997) "Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern", Umweltbundesamt, 25. September 1997.
- Fooker C., Gühr R., Häckl M. und Seel P.; Hrsg.: Hessische Landesanstalt für Umwelt "Orientierende Messung gefährlicher Stoffe - Landesweite Untersuchung auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996" Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz Heft 233, ISBN 3-89026-250-3
- Frank B. (1996) Abschlußbericht im Auftrag des DVWK – FA 1.2 „Gewässergüteuntersuchungen“ Bonn.
- Gaido K.W., McDonnell D.P., Korach K.S., Safe S.H. (1997), CIT Activities 17, S. 1.
- Gandrass J. (1999) "Monitoring Data of Bisphenol A and the Metabolite 4-Hydroxyacetophenon" Information d. Umweltbundesamtes IV 2.2-97355-6/8.
- Gülden M., Turan A. und Seibert H. (1997) "Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern", Forschungsbericht 102 04 279, UBA-Texte 46/97.
- Hebbel H. (1992) "Probleme bei der statistischen Analyse umweltbezogener Daten". In: Beiträge zur Umweltstatistik, Hrsg. Viertel R. Schriftenreihe der TU Wien, 29, S. 141-152.
- Hebbel H. (1994 a) "Verallgemeinertes Berliner Verfahren VBV". In: Probleme von Saison-bereinigerungsverfahren – Eine vergleichende Studie, Hrsg.: Schäffer K.-A., Miebach P., Edel K. Physica-Verlag, S. 83-93.
- Hebbel H. (1994 b) "Environmental data modeling" Annals of Operation Research 54, S. 263-278.

- Hebbel H. (1998) „Statistische Grundlagen der Zeitreihenzerlegung von Gewässergüte-Variablen“. In: Aktuelle Probleme der Meeresumwelt, Deutsche Hydrographische Zeitschrift 7, 1998. Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg, S. 41-51.
- Heemken O.P., Theobald N. und Wenclaviak B.W. (1997) "Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication and Methanolic Saponification Extractions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter", Anal. Chem. 69, S. 2171-2180.
- Heemken O.P., Kuballa J., Reincke H., Stachel B., Theobald N. und Weeren R.D. (2000) "Partitioning of Organic Compounds between Water and Particulate Phase in Samples of the Elbe River and the German Bight" zur Publikation eingereicht bei Environ. Sci. Technol.
- Karickhoff S.W., Brown D.S. und Scott T.A. (1979) "Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments" Water Res. 13, S. 241-248.
- Korenman Y.L., Gorokhov A.A. (1973) "Distribution of Diphenylpropane between Certain Organic Solvents and Water", Zhurnal Prikladnoi Khimi 46 (11), S. 2597-2599.
- Kurz J., Rao S.S., Wilken R.D. und Carey J.H. (1996) "Chemical, Toxicological and Genotoxicological Characterization of Sediments from the River Elbe, Germany", NWRJ Contribution No. 96-20, CCIW, Burlington, Ontario, Canada, zitiert in [Gülden et al.].
- Leisewitz A. und Schwarz W. (1997) "Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenoethoxylate)", UBA-Forschungsbericht 106 01 076.
- Lobos J.H., Leib T.K. und Su T.M. (1992) "Biodegradation of Bisphenol A and Other Bisphenols by Gram-Negative Aerobic Bacterium", Applied and Environmental Microbiology, 58 (6), S. 1823-1831.
- Matsumoto G., Ishiwatari R. und Hayna T. (1977) "Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Phenols and Aromatic Acids in River Waters", Water Research 11, S. 693-698.
- Neff J. (1984) "Bioaccumulation of Organic Micropollutants from Sediments and Suspended Particulates by Aquatic Animals" Fresenius Z. Anal. Chem. 319, S. 132-136.
- Pavlou S.P.; Hersg.: Baker R.A. (1980) "Contaminants and Sediments, Analysis, Chemistry, Biology." Ann Arbor Science Publishers Inc., MI, S. 323-332.
- Purdom C.E., Hardiman P.A., Bye V.J., Eno N.C., Tyler C.R. und Sumpter J.P. (1994) "Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works", Chemistry and Ecology 8, S. 275-285.

- Quantitative Analysen (QA) Krämer Feldmann GmbH und Hebbel H. (1999) "Statistische Analyse endokrin wirksamer Stoffe in der Elbe, drei Nebenflüssen und der Deutschen Bucht". Arbeitsbericht im Auftrag der ARGE-Elbe (Wassergütestelle Elbe Hamburg), Norderstedt.
- Rathner M., Sonneborn M. (1979) "Biologisch wirksame Östrogene in Trink- und Abwasser", Forum Städte Hygiene Nr. 30, S. 219-222.
- Seibert H. (1996) "Störungen der Entwicklung und Funktion des männlichen Reproduktionssystems" UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 8, (5), S. 275-284.
- Sonnenschein C., Soto A.M., Fernandez M.F., Olea N., Olea-Serrano M.F., Ruiz-Lopez M.D. (1995), Clin. Chem. 41, S. 1888.
- Stachel B., Elsholz O. und Reincke H. (1995) "Investigation on Sample Pretreatment for the Determination of Selected Metals and Organochlorine Compounds in Suspended Particulate Matter of the River Elbe", Fresenius J. Anal. Chem. 353, S. 21-27.
- Staples C.A., Dorn P.B., Klecka G.M., O'Block S.T. und Harris L.R. (1998) "A review of the environmental fate, effects, and exposures of Bisphenol A", Chemosphere 36 (10), S. 2149-2173.
- Stephanou E. (1985) International Journal of Analytical Chemistry 20, S. 41 ff.
- Stumpf M., Ternes T.A., Haberer K., Baumann W. (1996) „Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern,, Vom Wasser 87, S. 251-261.
- Thiele B., Günther K. und Schwuger M.J. (1997) "Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behaviour", Chemical Reviews 97 (8), S. 3247-3272.
- Trapp S., Brüggemann R., Kalbfus W. und Frey S. (1992) GWF, Gas-Wasserfach: Wasser/Abwasser 133, S. 495 ff.
- Trischler und Partner (1996) "Ermittlung von Grundlagen zur Bestimmung synthetischer Östrogene im Wasser" Bericht erstellt im Auftrag der Wassergütestelle Elbe.
- Wenzel A. und Schmitz A. (1998) "Östrogene Wirkung von Umweltchemikalien. Teilthema 5: Entwicklung und Erprobung eines in vitro Test-Systems mit einer genetisch veränderten Hefe" Umweltbundesamt, Forschungsbericht 108 02 899/05.
- Wenzel A., Küchler T., Henschel K.P., Schnaak W., Diedrich M. und Müller J. (1998) "Konzentrationen östrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien" Umweltbundesamt, Forschungsbericht 216 02 011/11.
- Whipple W. und Hunter J.V. (1979) "Petroleum Hydrocarbons in Urban Runoff." Water Resour. Res. 15, S. 1096-1105.

Zellner A. und Kalbfus W. (1997) "Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie", Band 50, S. 55-64. Edt.: Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft - Institut für Wasserforschung -, München. Oldenbourg Vlg.