

**Umweltgeochemische Charakterisierung
der niedermolekularen organischen Fracht des
Flußsystems Lippe**

Von der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Geol. Larissa Dsikowitzky
aus Kassel

**Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer.nat. R. Littke
Univ.-Prof. Dr. rer.nat. St. Peiffer**

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Niedermolekulare organische Substanzen in Flußsystemen	3
2.1 Eintrag.....	3
2.1.1 Natürlicher Eintrag.....	3
2.1.2 Anthropogener Eintrag.....	4
2.2 Verteilung und Transport.....	8
2.3 Transformation und Mineralisation.....	11
3. Arbeitsgebiet: Das Flußsystem Lippe	14
3.1 Relief und Gewässernetz.....	14
3.2 Geologischer Überblick.....	16
3.3 Hydrogeologie.....	18
3.4 Hydrologie.....	18
3.5 Schadstoffbelastung der Lippe.....	20
4. Methodik	24
4.1 Probenahme.....	24
4.2 Reinigung der Glasgeräte, verwendete Lösungsmittel.....	27
4.3 Extraktion.....	27
4.3.1 Wasserproben.....	28
4.3.2 Sedimentproben.....	29
4.4 Fraktionierung der Sedimentextrakte.....	31
4.5 Derivatisierung.....	31
4.6 Gaschromatographie (GC-FID/ECD).....	32
4.7 Gaschromatographie mit gekoppelter MS-Detektion (GC-MS).....	33
4.8 Wiederfindungsraten, Blanks und Bestimmungsgrenzen.....	35
5. Identifizierung und Charakterisierung niedermolekularer organischer Wasserinhaltsstoffe der Lippe	37

Inhaltsverzeichnis

6. Herkunft und Eintragswege	
der identifizierten Wasserinhaltsstoffe	65
7. Ergebnisse quantitativer Bestimmungen	78
7.1 Konzentrationen.....	78
7.2 Frachtberechnungen.....	83
7.3 Stoffverteilungsmuster im Längsprofil der Lippe.....	86
7.3.1 Stoffverteilungsmuster vom Typ 1.....	89
7.3.2 Stoffverteilungsmuster vom Typ 2.....	99
7.3.3 Stoffverteilungsmuster vom Typ 3.....	104
7.4 Belastungsprofil der Lippe.....	109
8. Verteilung synthetischer Moschusersatzstoffe	
in der wäßrigen und partikulären Phase	113
9. Zusammenfassung und Ausblick	119
10. Literaturverzeichnis	123

Anhang

- A1: Numerierung der an der Lippe entnommenen Wasserproben
- A2: Numerierung der an der Lippe entnommenen Sedimentproben
- A3: Charakteristische Ionen
- A4: Wiederfindungsraten (WDF) mit relativer Standardabweichung (RSD)
- A5: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe August 1999
- A6: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe Februar 2000
- A7: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe August 2000
- A8: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe März 2001
- A9: Quantitative Bestimmungen in Abwassereinleitungen und Nebenflüssen
- A10: Abflußdaten 16. und 17.8.1999
- A11: Abflußdaten 23. und 24.2.2000
- A12: Abflußdaten 29. und 30.8.2000
- A13: Abflußdaten 7. und 8.3.2001

Inhaltsverzeichnis

A14: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe August 1999

A15: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe Februar 2000

A16: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe August 2000

A17: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe März 2001

A18: Ausgewählte physiko-chemische Eigenschaften der untersuchten Verbindungen

A19: Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid in Lippesedimenten

A20: Verhältnis der Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Eintrag und Verbleib von organischen Substanzen in einem Flußsystem (nach Barber et al., 1995)

Abb. 2.2: Erscheinungsform von gelöstem und partikulärem Material in der wäßrigen Phase (Ranville & Schmiermund, 1998).

Abb. 3.1: Geologie und Hydrogeologie im Raum Bad Lippspringe (H. Heuser, Geol. L.-Amt NRW. In: Michel et al., 1998)

Abb. 3.2: Mittlere Abflußwerte der Lippe an ausgewählten Pegeln: Schloß Neuhaus 1 (Fluß-km 204,5; oberhalb von Pader und Alme; 1972-1990), Bentfeld (Fluß-km 195,9; 1956-1989), Lippstadt (Fluß-km 168,0; 1961-1990), Kesseler 3 (Fluß-km 147,3; 1987-1990), Leven (Fluß-km 65,3; 1960-1990), Haltern (Fluß-km 53,3; unterhalb der Stever; 1960-1990) und Schermbeck (Fluß-km 22,4; 1965-1990) (Datenbasis: Landesumweltamt 1996)

Abb. 3.3: Jahrgang der mittleren Monatsabflüsse einiger Lippepegel (Herget, 1997; Datenbasis: Deutsche Gewässerkundliche Jahrbücher 1982 u. 1989)

Abb. 4.1: Karte des Flußsystems Lippe mit Probenahmepunkten

Abb. 4.2: Sequentielle Flüssig-flüssig-Extraktion von Wasserproben in einzelnen Arbeitsschritten.

Abb. 4.3: Methode zur Extraktion, Fraktionierung und Analyse organischer Substanzen in Schwebstoffen und Sedimenten.

Abb. 4.4: Methylierung von Carbonsäuren durch TMSH

Abb. 5.1: Strukturformeln einiger Wasserinhaltsstoffe der Lippe (gebräuchliche chemische Namen der Pharmazeutika s. Tab. 5.1)

Abb. 5.2: Polycyclische Moschusersatzstoffe im Wasser der Lippe (gebräuchliche chemische Namen s. Tab. 5.1)

Abb. 6.1: Wasserprobe der Alme, Totalionenstromchromatogramm der 1. Fraktion, 29.8.2000, $C_n = n$ -Alkane mit Anzahl der C-Atome

Abb. 6.2: Wasserprobe der Lippe, LW1P01, Totalionenstromchromatogramm der 1. Fraktion, $C_n = n$ -Alkane mit Anzahl der C-Atome

Abb. 6.3: Geklärtes Abwasser eines Pharmakonzerns, Totalionenstromchromatogramm der 1. Fraktion, 22. 8. 2000

Abb. 7.1: Konzentrationen ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

Abb. 7.2: Konzentrationen einiger Lippewasserinhaltsstoffe im Vergleich mit Abwassereinleitungen und Nebenflüssen

Abb. 7.3: Mittlere Abflußwerte MQ an den Tagen der Probenahmen

Abb. 7.4: Verteilungsmuster der Frachten des pharmazeutischen Wirkstoffes Carbamazepin im Längsprofil der Lippe

Abbildungsverzeichnis

Abb. 7.5: Verteilungsmuster der Frachten des pharmazeutischen Wirkstoffes Propyphenazon im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.6: Lage der Probenahmepunkte und kommunalen Kläranlagen am Fluß Lippe (Beschreibung der Probenahmelokalitäten s. Tab. 4.1)

Abb. 7.7: Verteilungsmuster der Frachten des Weichmachers N-Butylbenzolsulfonamid im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.8: Verteilungsmuster der Frachten des Weichmachers und Flammschutzmittels Tris(2-chlorethyl)phosphat im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.9: Verteilungsmuster der Frachten des Weichmachers und Trägerstoffes Triethylcitrat im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.10: Verteilungsmuster der Frachten des synthetischen Duftstoffes Galaxolid im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.11: Verteilungsmuster der Frachten des Dispersionsmittels 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.12: Verteilungsmuster der Frachten des Weichmachers 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.13: Verteilungsmuster der Frachten von Coffein im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.14: Verteilungsmuster der Frachten des pharmazeutischen Wirkstoffes Clofibrinsäure im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.15: Verteilungsmuster der Frachten von Hexachlorbutadien im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.16: Verteilungsmuster der Frachten von Triphenylphosphinoxid im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.17: Verteilungsmuster der Frachten von Ionol im Längsprofil der Lippe

Abb. 7.18: Summe der transportierten Frachten aller Stoffe des Typ 1 und 2 im Längsprofil der Lippe (außer Vanillin)

Abb. 8.1: Frachten der synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid im Längsprofil der Lippe, August 1999

Abb. 8.2: Konzentrationen der synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid in Oberflächensedimenten der Lippe, August 1999

Tabellenverzeichnis

- Tab. 4.1: Lage der Probenahmelokalitäten entlang der Lippe
- Tab. 4.2: Meßtechnische Daten für Gaschromatographie mit FID/ECD-Detektion
- Tab. 4.3: Meßtechnische Daten für Gaschromatographie mit gekoppelter MS-Detektion
- Tab. 5.1: Identifizierte organische Inhaltsstoffe im Wasser der Lippe, August 1999 (1. Probenahme, LW1P)
- Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe
- Tab. 6.1: Niedermolekulare organische Verbindungen in Abwasserproben und Nebenflüssen
- Tab. 6.2: Kontaminanten im Abwasser der Kläranlage Hamm, die typisch für kommunale Abwasserbelastungen im Flußsystem Lippe sind
- Tab. 7.1: Einteilung der untersuchten organischen Verbindungen nach Stofftypen gemäß ihrer Stoffverteilungsmuster im Längsprofil der Lippe (die korrekten chemischen Namen für die angegebenen Abkürzungen finden sich in Tab. 5.1)
- Tab. 7.2: Summe der transportierten Frachten der Stoffe des Typ 1 und 2 (außer Vanillin)

Abkürzungsverzeichnis

AOX:	adsorbierbare halogenierte Verbindungen
BCF:	Biokonzentrationsfaktor
CPI:	Carbon Preference Index
CSB:	Chemischer Sauerstoffbedarf
DDT:	Dichlordiphenyltrichlorethan
DEET:	N,N-Diethyl-m-toluamid
DEHP:	Bis-(2-ethylhexyl)phthalat
DHAA:	Dehydroabietinsäure
DNS:	Desoxyribonucleinsäure
DOC:	Dissolved Organic Carbon (Gelöster organischer Kohlenstoff)
ECD:	Electron Capture Detector (Elektroneneinfangdetektor)
EPA:	Environmental Protection Agency
FID:	Flammenionisationsdetektor
GC:	Gaschromatograph
K _{OC} :	Sorptionskoeffizient
KAS:	Kaltaufgabesystem
log K _{ow} :	Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser
LAS:	lineare Alkylbenzolsulfonate
LAWA:	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC 50:	letale Konzentration bei 50 % der exponierten Versuchstiere
LUA NRW:	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
MQ:	Abfluß Tagesmittelwerte
MS:	Massenspektrometer
NBBS:	N-Butylbenzolsulfonamid
OM:	Organisches Material
PAK:	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB:	Polychlorierte Biphenyle
ppt:	Parts per thousand
PVA:	Polyvinylacetale
PVC:	Polyvinylchlorid
RSD:	Standardabweichung
StuA:	Staatliches Umweltamt
TCEP:	Tris(2-chlorethyl)phosphat
TIC:	Total Ion Chromatogram (Totalionenstromchromatogramm)

Abkürzungsverzeichnis

TMDD:	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol
TMSH:	Trimethylsulphoniumhydroxid
TOC:	Total Organic Carbon (Gesamtkohlenstoff)
TXIB:	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat
U/min:	Umdrehungen pro Minute

Kurzfassung

Flüsse als Lebensraum für Tiere und Pflanzen sind von großer Bedeutung für die biologische Vielfalt und damit ein empfindliches und besonders schützenswertes Ökosystem. Durch menschliche Aktivitäten werden Flüsse zunehmend mit immer neuen Schadstoffen belastet (anthropogener Eintrag). Darüber hinaus gelangen auch durch die Stoffwechselaktivität der biologischen Organismen in und an Flüssen weitere zahlreiche niedermolekulare organische Substanzen in Flußsysteme, die den biogenen Eintrag darstellen. Eine dritte, geogene Quelle für organisches Material bildet die Erosion der am Fluß anstehenden Gesteine, sofern diese organisches Material enthalten. Eine umfassende Untersuchung von anthropogenen und nicht-anthropogenen niedermolekularen organischen Substanzen in einem ausgewählten fluviatilen System bildet den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Als Arbeitsgebiet wurde der Fluß Lippe in Nordrhein-Westfalen ausgesucht, da er günstige Voraussetzungen für eine komplexe Erfassung anthropogener, biogener und geogener organischer Verbindungen und ihrer Quellenzuordnung bietet. Auf einer relativ kurzen Fließstrecke sind zahlreiche verschiedenartige Eintragsquellen für organische Substanzen lokalisiert, u.a. Industriebetriebe, städtische Kläranlagen, intensiv genutzte landwirtschaftliche Flächen und Bergbau. Der relativ dünn besiedelte Oberlauf der Lippe bietet die Möglichkeit, den biogenen Stoffeintrag näher zu untersuchen.

Im Abstand von sechs Monaten wurden insgesamt vier Probenahmekampagnen durchgeführt, wobei jeweils 19 Wasser- und Sedimentproben an ausgewählten Punkten im Längsprofil der Lippe entnommen wurden. Um ein möglichst großes Spektrum organischer Substanzen zu erfassen, wurden nicht diskriminierende Methoden für die Aufbereitung und Analyse der Proben gewählt. Bei den angewendeten Arbeitsschritten werden lipophile, mittel- bis schwerflüchtige Substanzen weitgehend unselektiv von der Probenmatrix getrennt und in der organischen Lösungsmittelphase angereichert. Die Analyse der extrahierten Proben erfolgte mit Hilfe eines gaschromatographischen Systems, das mit verschiedenen Detektoren gekoppelt war. Die gaschromatographische Auftrennung der Extrakte und die Detektion mit FID/ECD sowie mit dem Sektorfeld-Massenspektrometer ermöglichten, eine große Anzahl niedermolekularer organischer Substanzen mit hoher Empfindlichkeit zu identifizieren. Dabei wurde der Schwerpunkt auf die Untersuchung der Wasserproben gelegt.

In Wasserproben der Lippe konnten über 100 niedermolekulare organische Verbindungen zweifelsfrei identifiziert werden; für etwa 40 Substanzen wurden plausible Strukturvorschläge erstellt. Das Spektrum der identifizierten Wasserinhaltsstoffe reichte von unpolaren Substanzen wie aliphatischen Kohlenwasserstoffen bis hin zu polaren Substanzen wie freien Carbonsäuren und Phenolen. Anhand eines Vergleichs der Wasserinhaltsstoffe der Lippe mit Wasserinhaltsstoffen in verschiedenen Nebenflüssen und in Abwassereinleitungen als Quellen der im Fluß auftretenden Verbindungen wurde versucht, die spezifischen Eintragswege in die Lippe zu rekonstruieren. Eine große Anzahl der identifizierten Verbindungen konnte mit hoher Wahrscheinlichkeit anthropogenen Quellen zugeordnet werden. Viele dieser Verbindungen werden als Ausgangs- oder Zwischenprodukte bei industriellen Synthesen, als Weichmacher, Flammschutzmittel, Arzneimittel oder Duftstoffe verwendet. Die Zahl der Verbindungen, die potentiell natürlich eingetragen werden, war geringer, wobei die meisten dieser Verbindungen sich nicht zweifelsfrei auf natürliche Quellen zurückführen ließen. Durch die Anwendung geeigneter molekularer Marker konnten

Kurzfassung

kommunale Abwässer als Haupteintragsquelle für die anthropogene organische Belastung des Flußsystems festgestellt werden. Für eine große Anzahl unspezifischer organischer Verbindungen ist der gleiche Eintragsweg anzunehmen. Bergbau, Landwirtschaft, Straßenverkehr und Industrie waren dagegen eher untergeordnete Eintragsquellen für organische Schadstoffe.

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Erstellung eines individuellen Belastungsprofils der Lippe anhand der quantitativen Betrachtung von ausgewählten Lippewasserinhaltsstoffen im Längsverlauf der Lippe. Dazu wurden vor allem strukturell interessante anthropogene Stoffe (z.B. Xenobiotika) und Stoffe mit vermuteter physiologischer Wirksamkeit in allen entnommenen Wasserproben quantitativ erfaßt. Aus den ermittelten Stoffkonzentrationen im Wasser und dem Abfluß am Tag der Probenahme wurden die im Fluß transportierten Stofffrachten errechnet. Anhand der auftretenden Stoffverteilungsmuster im Längsprofil der Lippe ließen sich mehrere Stofftypen unterscheiden: Typ 1 zeichnete sich durch eine deutlich erkennbare Tendenz zu ansteigenden Frachten im Flußverlauf aus, bei Typ 2 war diese Tendenz ebenfalls vorhanden, sie wurde aber durch die im Flußverlauf stark schwankenden Frachten nur undeutlich abgebildet. Beiden Stofftypen ist gemeinsam, daß ein regelmäßiger Eintrag im Flußverlauf, meist durch kommunale Abwässer, erfolgt. Die Tendenz der Stoffe des Typs 1 zu ansteigenden Frachten im Flußverlauf bedingt, daß die Menge des Stoffeintrags die des Stoffaustrags stets übersteigt, so daß ein mehr oder weniger ausgeprägter permanenter Anstieg der in der gelösten Phase transportierten Stofffracht zu verzeichnen ist. Diese Akkumulation in der wäßrigen Phase impliziert, daß die untersuchten Stoffe eine gewisse Stabilität gegenüber Abbauprozessen und eine geringe Neigung zu Phasenübergängen aufweisen. Den Stoffen des Typs 1 wurden Triethylcitrat, das Flammenschutzmittel Tris(2-chlorethyl)phosphat, der Weichmacher N-Butylbenzolsulfonamid, die pharmazeutischen Wirkstoffe Carbamazepin und Propyphenazon sowie die synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid zugeordnet. Das unregelmäßige Verteilungsmuster der Stoffe vom Typ 2 läßt sich durch die teilweise Kompensation der Einträge durch schnelle und effektive Austragsprozesse erklären. Die Prozesse, die hier wirken, müssen in kurzen Zeiträumen ablaufen, da hohe Frachten innerhalb von kurzen Fließstrecken komplett aus der wäßrigen Phase verschwinden. Dies läßt auf eine schnelle Degradation dieser Stoffe im wäßrigen Milieu bzw. auf deren Übergang in andere Phasen (Verdampfung, Adsorption an partikuläres Material) schließen. Zu Stoffen des Typs 2 gehörten unter anderem die pharmazeutischen Wirkstoffe Ibuprofen, Clofibrinsäure und Diclofenac sowie Coffein und das Insektenrepellent DEET. Daneben gab es noch einen 3. Typ von Stoffen, die nur an bestimmten Abschnitten des Flußverlaufs nachweisbar waren und deren Auftreten im Fluß auf punktförmige Eintragsquellen zurückzuführen war. Dazu gehörten Hexachlorbutadien, Triphenylphosphinoxid und Ionol.

Im wäßrigen Milieu relativ stabile organische Schadstoffe wie die Stoffe vom Typ 1 können als Marker für anthropogenen Stoffeintrag dienen und so als Überwachungsparameter für die individuelle Belastung des Flusses angewendet werden. Insgesamt bietet die Untersuchung der Stoffverteilung im natürlichen System die wertvolle Möglichkeit, die Eigenschaften und das Schicksal der eingetragenen Stoffe in der aquatischen Umwelt unmittelbar zu studieren.

Abstract

Rivers are a sensitive and complex ecosystem hosting a diverse spectrum of organisms. Human activities have resulted in increasing river pollution due to input of organic contaminants into the river systems (anthropogenic input). In addition biogenic organic compounds are also released into the system by metabolic activities of riverine organisms (biogenic input). The third source for organic compounds in rivers is the erosion of organic-rich solid bedrocks in the vicinity of rivers (geogenic input). The overall goal of this study is a comprehensive examination of anthropogenic and non-anthropogenic low-molecular weight organic compounds in a selected river system. The Lippe River (North Rhine-Westphalia, Germany) was chosen for this approach because it is located in a densely populated area with many diverse anthropogenic input sources, e.g. chemical industry, mining, agriculture and sewage. The less densely populated upper reaches of the Lippe river provide the possibility to study the non-anthropogenic input into the river.

Four sample sets of river water and sediments were taken semi-annually at 19 sampling sites on a longitudinal section of the Lippe River. In order to identify a broad spectrum of organic compounds, non-discriminating methods were applied for extraction and analysis of the sample material. The procedure included non-selective extraction of lipophilic, semi- to low-volatile organic compounds from the sample matrices and their accumulation in organic solvents. Analyses of the extracts were carried out on gas chromatographic systems equipped with various detectors. Gaschromatographic separation of the compounds and subsequent registration with FID/ECD as well as with MS allowed to identify a large number of low-molecular weight compounds with a high sensitivity. In this study the main emphasis was put on the investigation of the water samples. More than 100 dissolved organic compounds were identified and conclusive structures were given for about 40 compounds. The identified compounds ranged from nonpolar constituents like aliphatic hydrocarbons to polar constituents like carboxylic (fatty) acids and phenols.

Input pathways of anthropogenic and non-anthropogenic compounds were traced back by sampling various input sources of organic matter e.g. discharges of wastewater and Lippe River tributaries. Most of the organic compounds identified in Lippe River water could be attributed to anthropogenic input. Many of these anthropogenic compounds are by-products of industrial synthesis or are used as plasticizers, flame retardants, pharmaceutical drugs or synthetic fragrances. Compounds implying biogenic/geogenic input sources were less abundant and most of them could not be traced back doubtlessly to a natural origin. Using suitable molecular markers, effluents of sewage treatment plants were determined as the main input source for organic pollution of the Lippe River system. Mining, agriculture, road traffic and industrial plants were only minor sources for the observed organic contaminants.

Many of the anthropogenic compounds detected in Lippe River water samples had rarely been noticed as organic pollutants of aquatic environments before. These are, among others, 9-fluorenone, 9-methylacridine, the plasticizers 2,2,4-trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrate (TXIB) and triethyl citrate, the surfactant 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol (TMDD), triphenylphosphinoxide and the technical antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT). On the other hand, most of the identified halogenated compounds, trialkyl phosphates,

Abstract

pharmaceutical drugs and synthetic fragrances have been studied in detail by several authors so far.

One major goal of this study was to investigate the organic pollution of the Lippe River on a quantitative basis. To this end 26 anthropogenic compounds of interest which were present in most water samples in concentrations above the limit of quantitation were surveyed. Features of specific interest were those related to e.g. xenobiotic attributes (e.g. ethylhexyl functional groups) or compounds with assumed physiological properties. Dissolved organic loads of the specific compounds were calculated on the basis of compound concentrations in water and river runoff on the day of sampling. The organic loads of each compound were compiled along the longitudinal section of the Lippe River in order to generate individual spatial pollution profiles. Increasing loads of a specific compound along the river document the input of this compound e.g. by effluents of sewage treatment plants. Decreasing loads in contrast indicate a removal from the aqueous phase caused by degradation of the compound or its partitioning into other phases. Because input and removal of compounds are concurrent opposing processes, increasing loads along the river can be interpreted as an over-compensation of removal processes by a higher input.

Distribution of organic loads along the river showed distinctive patterns, depending upon the input situation and physico-chemical properties of the compounds. Type 1 compounds were characterised by steadily increasing loads from the river source to the river mouth. Type 2 compounds represented the same trend but, due to large variations along the river, not as significantly as Type 1. Both types have in common that a steady input along the river, in most cases by effluents of sewage treatment plants, is taking place. Increasing loads of Type 1 compounds along the river indicate that the input rate is always higher than removal rate. This accumulation in the aqueous phase indicates the persistence of Type 1 compounds and their low tendency to partition into other phases. Their distribution along the river witnesses therefore the input situation of pollutants into the Lippe River in a very concrete fashion. Triethyl citrate, the flame retardant tris-2-chloroethylphosphate, the plasticizer N-butylbenzenesulfonamide, the pharmaceutical drugs propyphenazone and carbamazepine as well as the polycyclic synthetic musks galaxolide and tonalide were classified as Type 1 compounds.

The erratic distribution pattern of Type 2 compounds results from partial compensation of input by effective removal processes. The fact that loads are decreasing within a short flow distance implies that these processes take place within a short period. Consequently, it can be deduced that Type 2 compounds are rapidly degraded in the aqueous phase or tend to partition into other phases (e.g. by volatilization or adsorption to particulate matter). The compounds classified as Type 2 comprise the pharmaceutical drugs ibuprofen, clofibric acid and diclofenac as well as the insect repellent DEET. The third type of compounds occurred only in restricted sections of the river implying a punctual input pathway (point source). These compounds were hexachlorobutadiene, triphenylphosphin oxide and butylated hydroxytoluene.

Abstract

The Type 1 compounds which remain relatively stable in the aqueous phase are useful molecular markers for anthropogenic input of organic pollutants. They can be applied to track plumes from discrete pollution sources (e.g. sewage effluents).

Generally, the investigation of compound distributions in natural systems provides direct information on the properties and fate of compounds which are discharged into the rivers.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle der RWTH-Aachen im Zeitraum Juli 1999 bis Oktober 2002.

Prof. Dr. Ralf Littke gilt mein herzlicher Dank für die Überlassung des Themas, seine loyale Unterstützung und seine Gesprächsbereitschaft, die mich während meiner ganzen Zeit am Lehrstuhl begleitet haben. Er ermöglichte es mir auch, einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt an der Pennstate University, USA, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Katherine Freeman zu verbringen, der ich an dieser Stelle ebenfalls danken möchte. Prof. Dr. Stefan Peiffer sei für die Übernahme der Zweitbegutachtung dieser Arbeit gedankt.

Dr. Jan Schwarzbauer danke ich für seine kompetente Einführung in das Thema der organischen Umweltanalytik, sein stetiges Interesse und die vielen fachlichen Diskussionen, die diese Arbeit sehr bereichert haben.

Yvonne Esser und Nawal Ravi haben mir bei der Probenaufbereitung geholfen und mir auch sonst im Labor mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Vielen Dank dafür ! Allen Kolleginnen und Kollegen im Institut möchte ich für die gute und entspannte Arbeitsatmosphäre danken, die viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Von den Staatlichen Umweltämtern in Duisburg, Minden, Herten und Lippstadt sowie dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen habe ich viele nützliche Informationen und Daten über den Fluß Lippe erhalten. Insbesondere möchte ich Herrn Dr. Vogt, Frau M. Bonny-Wefers, Herrn G. Ulkan, Frau H. Stoffels, Herrn Dr. Münzinger, Herrn T. Schulz, Herrn Dr. Buitkamp und Frau Dr. Randschuss für ihre außerordentliche Hilfsbereitschaft und Unterstützung danken. Auch die Emschergenossenschaft Lippeverband (insbesondere Herr Dr. Korber, Herr K. Zabel und Herr Dipl.-Ing. Sperber) und das Wasserschiffahrtsamt Duisburg haben mir Informationen über die Lippe zur Verfügung gestellt. Ihnen allen sei herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich wie immer in allen Lebenslagen unterstützt hat. Peter Dsikowitzky und Kathrin Bergmann haben diese Arbeit redigiert.

Es ist wohl ausgemacht,
daß nächst dem Wasser
das Leben das Beste ist,
was der Mensch hat.
Lichtenberg

1. Einleitung und Zielsetzung

Flüsse als Lebensraum für Tiere und Pflanzen sind von größter Bedeutung für die biologische Vielfalt und damit ein empfindliches Ökosystem, das geschützt werden muß. Seit Jahrhunderten werden Flüsse vom Menschen zur Gewinnung von Trinkwasser, zur Bewässerung, für die Abwasserentsorgung, als Fischreservoir, als Erholungsgebiete und zu Beförderungszwecken genutzt. Durch die Industrialisierung und steigende Bevölkerungszahlen, die Intensivierung der Landwirtschaft sowie die Kanalisierung hat die Belastung der Flußsysteme insbesondere im letzten Jahrhundert stark zugenommen. Da Flußwasser in erheblichem Maße für die Gewinnung von Trinkwasser gebraucht wird, ist dessen Wasserqualität für den Menschen jedoch von großer Bedeutung.

Durch menschliche Aktivitäten werden Flüsse zunehmend mit immer neuen Schadstoffen belastet (anthropogener Eintrag). Einen großen Anteil an dieser Belastung haben niedermolekulare organische Schadstoffe wie z.B. Pestizide, Duftstoffe, Weichmacher und Tenside. Viele anthropogene Schadstoffe sind noch nicht ausreichend erforscht, d.h. über den Verbleib, die Umwandlung und die Wirkung der eingeleiteten Stoffe in der aquatischen Umwelt ist noch wenig bekannt. In den letzten Jahrzehnten wurde zunehmend auf diesem Gebiet geforscht, wobei hauptsächlich ausgewählte organische Schadstoffgruppen, wie z.B. PCB, PAK sowie DDT und dessen Metabolite, untersucht worden sind. Dagegen gibt es bisher nur wenige Arbeiten, die sich mit einer umfassenden Bestandsaufnahme von niedermolekularen organischen Schadstoffen in Flüssen beschäftigen (z.B. Franke et al., 1995b).

Neben dem anthropogenen Eintrag gelangen auch durch die Stoffwechselaktivität der biologischen Organismen im und am Fluß zahlreiche weitere niedermolekulare organische Substanzen in Flußsysteme (biogener Eintrag). Eine dritte Quelle für organisches Material bildet die Erosion der am Fluß anstehenden Gesteine, sofern diese organisches Material enthalten (geogener Eintrag). Es gibt einige organisch-

geochemische Arbeiten, die sich mit natürlich eingetragenen biogenen und geogenen organischen Substanzen in Flüssen beschäftigen. Meist richtet sich das Augenmerk dieser Untersuchungen auf die Rolle von Fließgewässern als Lieferant für organische Substanzen in den marinen Bereich (z.B. Hedges et al., 1997; Zegough et al., 1996). Eine Charakterisierung der fluviatilen niedermolekularen Fracht ist u.a bei Jaffé et al. (1995) zu finden, die sich mit einer detaillierten Erfassung von einzelnen Substanzen aus der Verbindungsgruppe der Lipide (*n*-Alkohole, Fettsäuren, terpenoide Kohlenwasserstoffe, Sterole) im Orinoco und dessen Nebenflüssen beschäftigt haben. Die Zusammensetzung und saisonale Veränderung des organischen suspendierten Materials des Indus, insbesondere von Aminosäuren, Aminosuktern und Kohlehydraten, wurde von Ittekkot & Arain (1986) erforscht.

Eine umfassende Untersuchung von anthropogenen und nicht-anthropogenen niedermolekularen organischen Substanzen im fluviatilen System fehlt bisher. Dieses Thema wurde als Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit gewählt. Als Arbeitsgebiet wurde der Fluß Lippe in Nordrhein-Westfalen ausgesucht, da er günstige Voraussetzungen bietet: Auf einer relativ kurzen Fließstrecke gibt es zahlreiche verschiedenartige Eintragsquellen für organische Substanzen, u.a. Industriebetriebe, kommunale Kläranlagen, intensive landwirtschaftliche Nutzung und Bergbau. Der dünn besiedelte Oberlauf der Lippe bietet die Möglichkeit, den biogenen Stoffeintrag näher zu untersuchen.

Im einzelnen werden folgende Aspekte in dieser Arbeit behandelt:

- Identifizierung und Charakterisierung der lipophilen, niedermolekularen organischen Substanzen im Wasserkörper der Lippe im Längsverlauf
- Zuordnung der identifizierten Stoffe zu den verschiedenartigen Eintragsquellen
- Quantitative Bestimmungen von ausgewählten Stoffen und Berechnung der im Fluß transportierten Stofffrachten. Diese Untersuchungen dienen
 - a) zur Verfolgung der Verteilungs- und Abbauprozesse, die auf diese Stoffe wirken und
 - b) zur Erstellung eines individuellen Belastungsprofils der Lippe.

Man steigt nicht zweimal
in denselben Fluß.
Heraklit

2. Niedermolekulare organische Substanzen in Flußsystemen

2.1 Eintrag

Der Eintrag von organischen Substanzen in Flüsse erfolgt prinzipiell entweder punktuell oder diffus. Punktquellen sind z.B. Einleitungen durch Industriebetriebe oder kommunale Kläranlagen. Der diffuse Eintrag dagegen findet durch eine Vielzahl kleiner Quellen statt, die kleinräumig oder großflächig verteilt sein können. Beispiele hierfür sind Einträge durch die Landwirtschaft oder durch atmosphärische Deposition von Luftschadstoffen (z.B. Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs). Naturgemäß ist es schwierig, die Herkunft und den Eintragsweg der Substanzen, die auf diese Art in die Gewässer gelangen, genau zu bestimmen (z.B. Bester, 1996; Holt, 2000).

2.1.1 Natürlicher Eintrag

Der natürliche Eintrag organischen Materials entstammt sowohl aus *geogenen* als auch *biogenen* Quellen. Potentielle *geogene* Quellen sind die anstehenden Sedimentgesteine oder Lockersedimente an den Flußläufen. Durch Erosion und Oberflächenabfluß gelangen sedimentbürtige, teilweise diagenetisch überprägte organische Substanzen in die Flüsse. Niedermolekulare Substanzen, die aus sedimentärem organischem Material freigesetzt werden können, sind z.B. planktonbürtige C₂₇- und C₂₈- Sterole, verschiedene Phenolverbindungen als Abbauprodukte von Lignin sowie Pristan und Phytan, die als Transformationsprodukte des Chlorophylls angesehen werden (z.B. Killops & Killops, 1993). Der größte Teil des *biogenen* organischen Materials wird allochthon eingetragen und stammt aus Böden. Es besteht hauptsächlich aus makromolekularen Huminstoffen (Huminsäuren, Fulvinsäuren und Humate), die wahrscheinlich durch komplexe Reaktionen aus tierischen und pflanzlichen Ausgangsstoffen und deren Abbauprodukten entstehen (Macalady & Ranville, 1998). Einen kleinen Teil bilden Stoffwechselprodukte von lebenden Organismen oder Abbauprodukte von toten Organismen wie Proteine, Aminosäuren, Fette etc. (Artemyev, 1996). Abbauprodukte

aus dem Detritus von terrestrischen Pflanzen sind unter anderem Porphyrine sowie Lignin und dessen Abbauprodukte (z.B. Vanillin und Syringaldehyd, Benner & Opsahl, 2001). Das Vorkommen von langkettigen *n*-Alkanen (C₂₇ - C₃₃), langkettigen *n*-Alkoholen (C₂₂ – C₂₈), pentacyclischen Triterpenoiden und langkettigen Fettsäuren (= C₂₁) in fluviatilen Systemen weist ebenfalls auf einen terrigenen Eintrag durch Gefäßpflanzen hin (z.B. Jaffé et al., 1995). Langkettige *n*-Aldehyde (C₂₀ – C₃₀) und C₂₉-Sterole sind vor allem in Pflanzenwachsen enthalten (Rieley et al., 1991). Untergeordnet gibt es auch einen Eintrag der Ausscheidungsprodukte von Tieren, z.B. Harnstoff (Artemyev, 1996).

Ein relativ kleiner Anteil des biogenen Materials in Flüssen besteht aus autochthonem Material, das *in situ* von Flußplankton, Algen, höheren Wasserpflanzen, Mikroorganismen und Tieren gebildet wurde (Artemyev, 1996). Ein Beispiel hierfür sind gelöste Zucker (z.B. Arabinose, Xylose, Mannose), die von Phytoplankton stammen (Benner & Opsahl, 2001). Kurzkettige und ungesättigte Fettsäuren (= C₂₀) werden einem mikrobiellen oder planktonischen Signal zugeordnet. Verzweigte C₁₅- und C₁₇-Fettsäuren werden hauptsächlich bakteriell generiert (u.a. Jaffé et al., 1995).

Der Eintrag von biogenen Substanzen schwankt je nach Jahreszeit und Witterungsverhältnissen. Bei Hochwassereignissen nimmt, bedingt durch eine höhere Bodenerosion, generell die Fracht an Schwebstoffen und partikulärem Kohlenstoff im Flußwasser zu. Die unterschiedliche Bioproduktivität während des Rhythmus der vier Jahreszeiten in unseren Breiten bewirkt einen sich saisonal ändernden allochthonen und autochthonen biogenen Eintrag.

2.1.2 Anthropogener Eintrag

Die wichtigsten anthropogenen Quellen für niedermolekulare organische Substanzen sind *kommunale Abwässer, Industrie, Landwirtschaft, Kraftfahrzeugverkehr* und *Bergbau*.

In Deutschland werden die *kommunalen Abwässer* aus den Haushalten in der Regel zusammengeführt, in Kläranlagen gereinigt und in die Flüsse geleitet. Das Abwasser wird in den Kläranlagen zunächst grob mechanisch gereinigt. Im nächsten Schritt

werden suspendierte Partikel in Absetz- oder Flotationsbecken von der Wasserphase getrennt. In der Wasserphase gelöste Stoffe werden durch Mikroorganismenstämme, die sich in den Klärbecken befinden, abgebaut. Danach erfolgt gegebenenfalls noch eine Entfernung von Nährstoffen oder das Desinfizieren durch Chlorierung, UV-Bestrahlung oder Ozonbehandlung. Das gereinigte Abwasser wird in die Flüsse geleitet (z.B. Galler, 1999). Die Konzentration der Schadstoffe im Abwasser unterliegt starken Schwankungen und das Auftreten von spezifischen Stoffen ist nicht vorherzusehen. Problematisch sind insbesondere Substanzen, die mikrobiell nur schwer abbaubar sind. Solche Problemsubstanzen sind unter anderem verschiedene Weichmacher, Duftstoffe aus Kosmetika und Waschmitteln, schlecht abbaubare Tenside und Medikamente (z.B. Koch, 1995; Rimkus, 1999; Ternes, 1998). Zusätzlich passieren nennenswerte Konzentrationen von Substanzen, die zwar prinzipiell abbaubar sind, aber plötzlich in hohen Konzentrationen auftreten, die Kläranlagen und erreichen so die Flüsse. Ein weiteres Problem stellen kommunale Mülldeponien und Altlastenflächen dar, deren Sickerwässer bei undichtem Untergrund austreten und Grundwasser sowie Oberflächengewässer verschmutzen (z.B. Yasuhara et al., 1997; Schwarzbauer et al., 2002).

Die Inhaltsstoffe in den *Abwässern der Industrie* können je nach Art der ablaufenden Produktionsprozesse sehr unterschiedlich sein. Ihnen gemeinsam ist ihr einmaliges, punktförmiges Auftreten im Emissionsgebiet, so daß charakteristische Schadstoffe für bestimmte Produktionsprozesse nur in Flußsystemen mit den entsprechenden ansässigen Betrieben auftreten. Charakteristisch sind außerdem die häufig hohen Konzentrationen sowie das vergesellschaftete Auftreten einer Vielzahl an Nebenprodukten, die aufgrund der verschiedenen industriellen Syntheseverfahren nicht oder nicht ausreichend charakterisiert sind.

In der *Landwirtschaft* werden Pestizide großflächig auf bewirtschaftete Felder aufgebracht, um Ernteauffälle zu vermeiden. Forstwirtschaftlich werden sie genutzt, um Bäume vor Schädlingsbefall zu schützen. Ebenso sind Pestizid-Applikationen durch die Deutsche Bahn AG beachtliche Emissions-Quellen. Ein Teil der Pestizide wird durch den Niederschlag in die Vorfluter eingetragen oder vertikal durch den Boden transportiert und gelangt nicht nur in das Grundwasser, sondern damit auch in das Quellwasser der Flüsse. Während des Aufbringens der Pestizide, das in der Regel durch Sprühvorrichtungen erfolgt, findet auch ein Transport durch die

Atmosphäre statt (Wendlandt et al., 1989). Eine weitere Belastung durch die Landwirtschaft stellt der Eintrag von anorganischen Nährstoffen, wie Nitraten und Phosphaten dar, da hohe Nährstoffgehalte des Gewässers zu übermäßigem Algen- und Wasserpflanzenwachstum (Eutrophierung) führen. Die im Gewässer von Algen und Wasserpflanzen produzierte Biomasse wird unter Sauerstoffverbrauch abgebaut. Bei übermäßigem Sauerstoffverbrauch herrschen reduzierende Bedingungen mit Faulschlamm Bildung, die aeroben Organismen des Gewässers sterben ab. In diesem Fall hat der Nährstoffeintrag dieselben Wirkungen, wie der Eintrag von zusätzlicher Biomasse durch Abwassereinleitungen.

Der *Kraftfahrzeugverkehr* sorgt, obwohl die entstehenden Schadstoffe in die Luft gelangen, ebenfalls für einen signifikanten Schadstoffeintrag in Flüsse. Bei den in der Regel nicht vollständig stattfindenden Verbrennungsprozessen in Otto- und Dieselmotoren entstehen u.a. PAK, die als Stäube ausgestoßen werden. Diese Stäube werden durch die Luft transportiert und später deponiert. Durch den Oberflächenabfluß werden sie weiter transportiert und gelangen als diffuser Eintrag in die Flüsse, was zu einer erheblichen Belastung führt. Darüber hinaus werden durch Verdunstung aus den Tanks sowie durch unvollständige Umsetzung der Kraftstoffe aliphatische Kohlenwasserstoffe freigesetzt, die ebenfalls in die Gewässer gelangen können. Da sie zum Teil zu neurotoxischen oder mutagenen Substanzen abgebaut werden, führen sie zu einer Belastung der Organismen (Bester, 1996). Der Schiffsverkehr stellt durch Öl- und Treibstoffverlust aus den Maschinen, illegale Verklappung von Abfällen und die Verwendung von Antifoulingfarben, die hochgiftiges Tributylzinn (TBT) enthalten können, eine weitere Schadstoffquelle dar (Jantzen et al., 1993). Aufgrund der toxischen Wirkung von TBT auf aquatische Organismen wurde der Einsatz von TBT-basierten Antifoulingfarben auf Schiffen unter 25 m Länge seit den achtziger Jahren in vielen Ländern verboten und die Abgaberraten TBT-basierter Farben eingeschränkt (Ortep Association, 2000). Als Alternative sind für den Freizeitschiffsverkehr kupferhaltige Antifoulingfarben erhältlich, die neben Kupfer(I)oxid und Kupferthiocyanat zusätzlich die in der Landwirtschaft gebräuchlichen Biozide Diuron, Irgarol und Dichlofluanid enthalten. Das Auftreten der neueren Antifoulingwirkstoffe in Wasser und Sedimenten von Hafenanlagen wurde bereits nachgewiesen, aber das Schicksal und die Toxizität dieser Stoffe im aquatischen Milieu ist noch nicht erforscht (Voulvoulis et al., 2000; Boxall et al., 2000).

Beim *Bergbau* wird das taube Gestein übertage zu Bergen aufgeschichtet, so daß wasserlösliche organische und anorganische geogene Substanzen ausgewaschen werden und ins Grundwasser und die Flüsse gelangen können. Daneben sind Kühl- und Hydraulikflüssigkeiten sowie Flotationshilfsstoffe (z.B. hochmolekulare Polyacrylate, hochmolekulare Alkohole) aus Kohlenwaschwasser in Flüssen nachgewiesen worden (Kolder, 1989).

Nach dem Eintrag von organischen Substanzen ins fluviatile System sind diese Stoffe einer Vielfalt von Verteilungs-, Transport- und Abbauprozessen ausgesetzt, die in Abbildung 2.1 zusammenfassend dargestellt sind und im folgenden beschrieben werden.

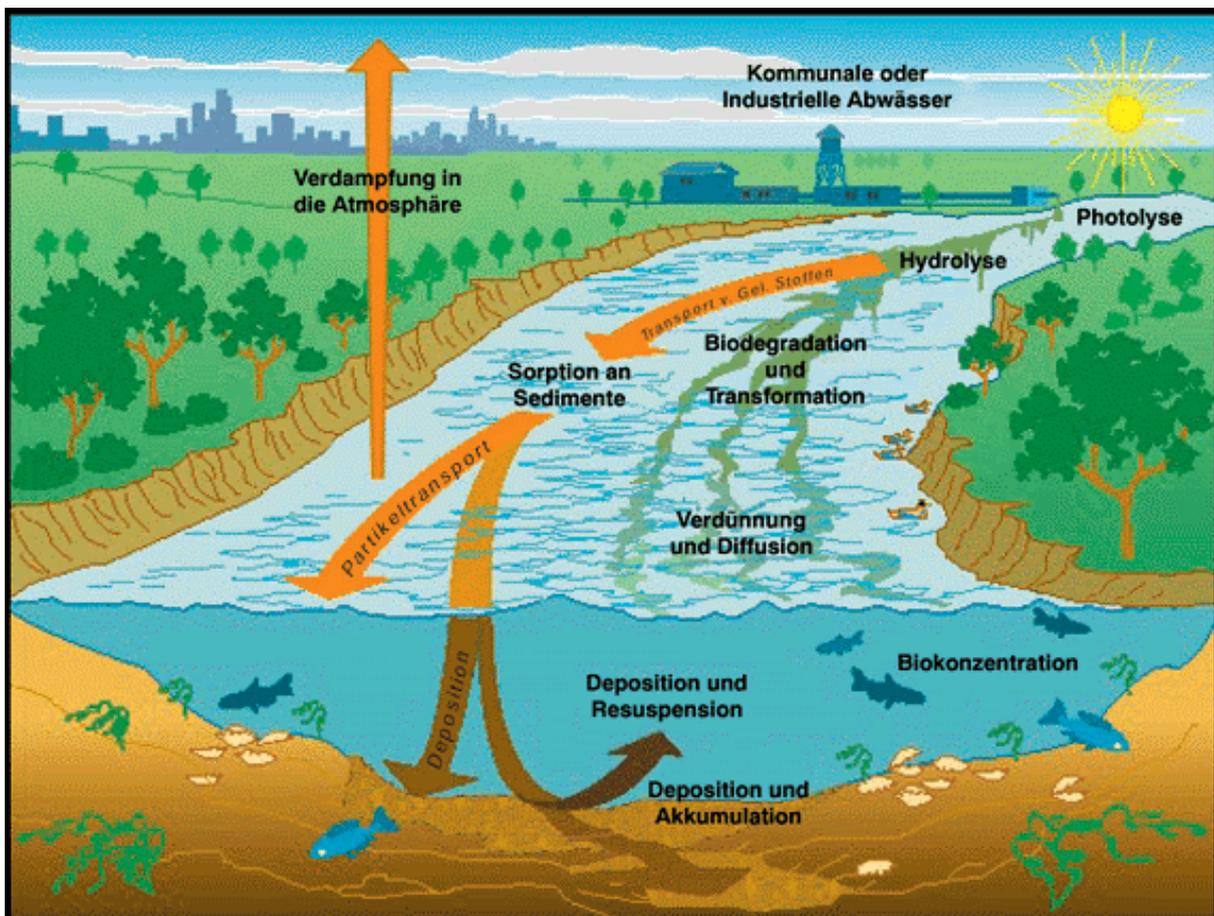


Abb. 2.1: Eintrag und Verbleib von organischen Substanzen in einem Flußsystem (nach Barber et al., 1995)

2.2 Verteilung und Transport

In der aquatischen Umwelt finden dynamische Verteilungsprozesse der eingetragenen Stoffe zwischen den verschiedenen Phasen statt. Daneben werden diese Stoffe auch innerhalb derselben Phase zum Teil über weite Strecken transportiert. Dieses Kapitel beschäftigt sich zunächst mit Verteilungsprozessen zwischen den Phasen und geht danach auf die Haupttransportmechanismen ein.

Dynamische Verteilungsprozesse finden zwischen folgenden Kompartimenten statt:

- wäßrige Phase und Atmosphäre
- wäßrige Phase und Bioorganismen (Mikroorganismen, Algen, höhere Pflanzen, Invertebraten und Fische)
- partikuläres Material und benthische Organismen
- wäßrige Phase und partikuläre Phase (inkl. Sediment)

Diese Verteilungsprozesse sind sowohl abhängig von den physiko-chemischen Eigenschaften der eingetragenen Substanz (z.B. Flüchtigkeit, Wasserlöslichkeit) als auch von den Umweltbedingungen (u.a. pH-Wert, Eh-Wert, Wassertemperatur).

Der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit eines Stoffes haben wesentlichen Einfluß auf dessen *Verteilung zwischen wäßriger Phase und der Atmosphäre* (weitere wichtige Faktoren sind Umgebungstemperatur und Wasserturbulenz). Vor allem Stoffe mit niedriger Wasserlöslichkeit und hohem Dampfdruck verdampfen aus der wäßrigen Phase in die Atmosphäre (Mackay & Yuen, 1980).

Die *Verteilung von Stoffen zwischen wäßriger Phase und Bioorganismen* kann experimentell ermittelt werden durch die Messung der jeweiligen Konzentrationen des betreffenden Stoffes im Organismus sowie dem umgebenden wäßrigen Medium nach Einstellung eines Gleichgewichts. Das Verhältnis der beiden Konzentrationen wird benutzt, um den Biokonzentrationsfaktor (BCF) einer Substanz zu errechnen (Neilson, 2000). Es ist bekannt, daß hydrophobe organische Substanzen in Fettgeweben der Organismen akkumuliert werden. Der Biokonzentrationsfaktor wird daher oft auf den Fettgehalt des Organismus bezogen angegeben, der vereinfacht als homogene Phase angesehen wird (Hellmann, 1999). Der Biokonzentrationsfaktor

korreliert mit dem Verteilungskoeffizienten Wasser/n-Octanol ($\log K_{o/w}$, n-Octanol stellt hier die lipophile Phase dar). Dieser wird durch folgendes Verteilungsgleichgewicht nach NERNST bestimmt:

$$(1) \quad K_{o/w} = \frac{c_o}{c_w}$$

wobei c_o die Konzentration der betreffenden Substanz nach Einstellung des Gleichgewichts in n-Octanol bezeichnet, c_w die entsprechende Konzentration in Wasser. Mackay & Hughes (1984) haben für Fische die empirische Beziehung

$$(2) \quad \log BCF = \log K_{o/w} - 1,32$$

ermittelt. Die Aufnahme von organischen Substanzen durch Organismen findet aber nicht nur aus der wäßrigen Phase statt, sondern auch aus *partikulärem Material*. Dieser Aufnahmeweg ist vor allem für *benthische Organismen* von Bedeutung und für Substanzen mit einem $\log K_{o/w} > 5$ (Connolly & Pedersen, 1988; Thomann, 1989).

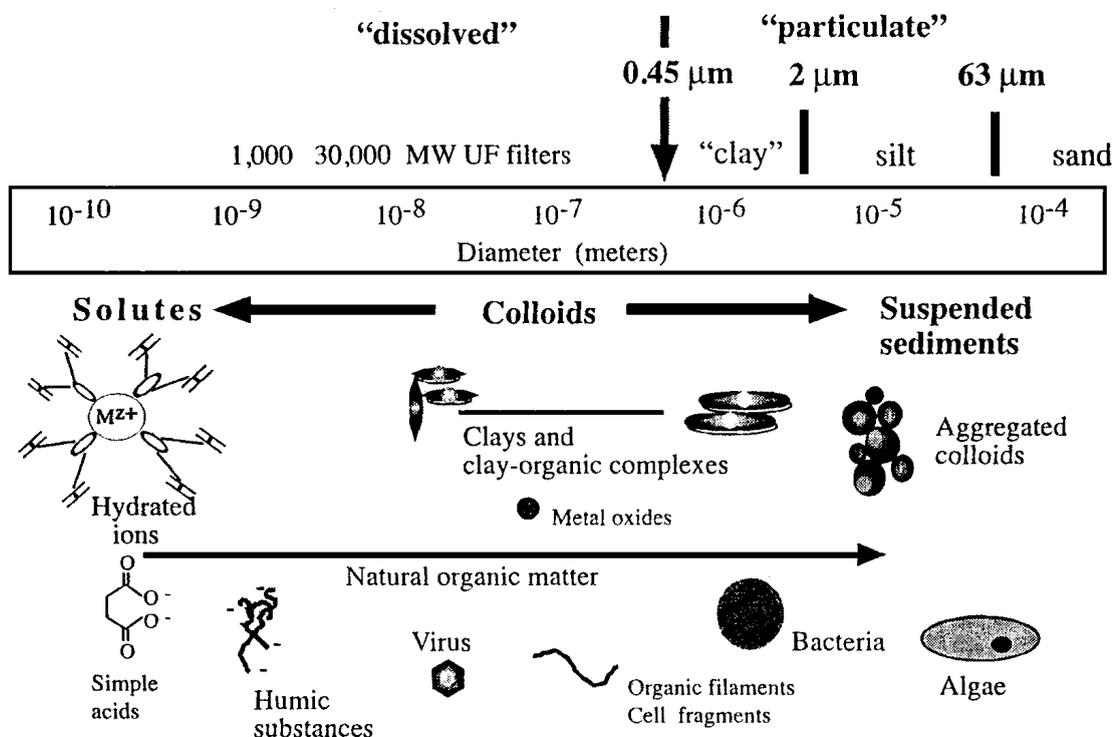


Abb. 2.2: Erscheinungsform von gelöstem und partikulärem Material in der wäßrigen Phase (Ranville & Schmiermund, 1998).

Niedermolekulare organische Substanzen in einem fluviatilen System können in gelöster Form vorliegen, mit Kolloiden assoziiert sein oder an Partikel gebunden sein. Letzteres wird bestimmt durch die *Verteilung einer Substanz zwischen wäßriger und partikulärer Phase*. Dabei kann die Substanz an mineralische oder organische Oberflächen gebunden werden (Neilson, 2000). Per Definition wird die Grenze zwischen gelöstem und partikulärem organischem Material bei 0,45 µm gezogen (s. Abb. 2.2). Abhängig von den strukturellen Eigenschaften der Substanz, dem Vorkommen und der Art des partikulären Materials sowie den Bedingungen in der Lösung (z.B. pH), wird eine Substanz in unterschiedlichem Umfang und durch verschiedene Adsorptionsmechanismen an Partikel gebunden (Schwarzenbach et al., 1993; Kile & Chiou, 1995). Es wird diskutiert, daß der Anteil der Feinkornfraktion am partikulären Material (Durchmesser = 20 µm) eine Beziehung zu dessen Gehalt an organischen Spurenstoffen aufweist (z.B. Hellmann, 1995).

Die Adsorption an Partikel kann reversibel sein, indem z.B. manche an Sedimentpartikel gebundene Substanzen im Porenwasser gelöst werden (McGroddy et al., 1996). Hellmann (1999) hat systematische Modelluntersuchungen mit Bleicherde (ein natürlich vorkommendes Bentonit-Mineral) in wäßriger Lösung vorgenommen und den Verteilungskoeffizienten zwischen Feststoff und wäßriger Phase (K_{FW}) für verschiedene organische Schadstoffe experimentell bestimmt.

Organische Substanzen werden nach dem Eintrag in ein Flußsystem innerhalb der wäßrigen oder partikulären Phase transportiert und können z.T. noch in großer Entfernung vom Eintragsort nachgewiesen werden. Dies gilt vor allem für persistente organische Schadstoffe wie z.B. DDT, Dioxine und Heptachlor (UNEP, 2001). Ein Schadstoff wird dann als persistent bezeichnet, wenn eine meßbare Menge des Stoffes selbst oder eines seiner Abbauprodukte in einem Umweltkompartiment weiter existiert.

Die Haupttransportprozesse können zusammenfaßt werden als:

- Transport von gelösten Substanzen in der wäßrigen Phase
- Transport von Substanzen, die an Schwebstoffe gebunden sind
- Akkumulation im Sediment und Resuspension (z.B. bei Hochwasserereignissen)

- Diffusion vom Porenwasser des Sediments in das Flußwasser
- Transport durch Organismen (Neilson, 2000)

2.3 Transformation und Mineralisation

Innerhalb des Flußsystems finden Abbauprozesse statt, durch die ins System eingetragene Substanzen zu Tochterprodukten transformiert und/oder vollständig zu H₂O und CO₂ mineralisiert werden können. Die meisten organischen Substanzen - selbst persistente organische Schadstoffe - sind unter günstigen Bedingungen abbaubar, die letzteren jedoch eher innerhalb von langen Zeiträumen. Generell kann zwischen *abiotischen* und *biotischen Abbaureaktionen* unterschieden werden.

Wichtige *abiotische Abbauwege* sind die Hydrolyse und Photolyse der Ausgangsstoffe. Durch hydrolytische Reaktionen werden hauptsächlich Ester, Amide oder Nitrile in die entsprechenden Carbonsäuren, Alkohole und Amine überführt. Diese abiotischen Reaktionen bilden häufig den initialen Schritt zur weiteren Degradation der Substanzen. Selbst wenn die gebildeten Transformationsprodukte abiotisch nicht weiter abbaubar sind, kann eine weitere Umsetzung auf biotischem Wege erfolgen (Neilson, 2000). Ein gutes Beispiel für das Zusammenspiel von biotischen und abiotischen Reaktionen ist der Abbau von Tributylzinn in der wäßrigen Phase, das zunächst durch Mikroorganismen vorwiegend zu Dibutylzinn transformiert wird (Seligman et al., 1986). Experimentell wurde nachgewiesen, daß Dibutylzinn in feinkörnigen Sedimenten durch abiotische Reaktionen zu Monobutylzinn und anorganischem Zinn abgebaut werden kann (Stang et al., 1992).

Die *biotische Mineralisation* bewirkt den vollständigen Abbau der vom Organismus aufgenommenen organischen Substanzen. Unter aeroben Bedingungen entstehen Kohlendioxid und Wasser und, wenn die Substanz Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder Chlor enthält, Ammonium (oder Nitrit), Sulfate, Phosphate oder Chloride, die in die natürlichen geochemische Zyklen eingehen.

Die Reaktionen, die zur *biologischen Transformation* und Ausscheidung eines Fremdstoffes führen, kann man in zwei Typen einteilen: Bei Phase-I-Reaktionen wird die Substanz enzymatisch verändert (z.B. Oxygenierung, Reduktion, Hydrolyse), bei

Phase-II-Reaktionen wird die veränderte Substanz durch Konjugatbildung in eine lösliche Form umgewandelt (Berndt, 1996). Bei diesen Abbauprozessen, die unter Bildung von Tochterprodukten ablaufen, ist die Anzahl der Stoffwechselreaktionen begrenzt. Das Tochterprodukt besitzt daher immer noch strukturelle Ähnlichkeit mit dem Ausgangsprodukt (Neilson, 2000). Ein Beispiel ist die Hydroxylierung von Dehydroabietinsäure aus Abwässern von Papiermühlen durch den Pilz *Mortierella isabellina* (Kutney et al., 1982). Im allgemeinen ist die biologische Transformation von Xenobiotika ein Entgiftungsprozess. In einigen Fällen ist jedoch das Produkt solcher Reaktionen toxischer als das Ausgangsprodukt. Dies betrifft z.B. PAK und chlorierte Kohlenwasserstoffe, bei denen aus chemisch relativ harmlosen Stoffen erst durch Phase-I-Reaktionen reaktionsfähige Derivate entstehen, die wegen ihrer Fähigkeit zur Bindung an zelluläre Komponenten ein mutagenes und carcinogenes Potential haben können (Berndt, 1996).

Grundsätzlich hängt die biologische Umsetzung von Umweltchemikalien in fluviatilen Systemen stark von deren physiko-chemischen Eigenschaften wie z.B. der Wasserlöslichkeit ab: Wasserlösliche Stoffe werden oft schneller umgesetzt als lipophile Stoffe mit einem hohen $\log K_{OW}$, die zunächst im Organismus akkumuliert werden (Berndt, 1996). Gelöste aliphatische Alkohole und Carboxylsäuren werden in einem anaeroben Milieu problemlos abgebaut, während der Abbau der gleichen Substanzklassen mit Etherbindungen oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten sehr viel länger dauert (Kameya et al., 1995). Daraus folgt, daß insbesondere lipophile Xenobiotika mit in der Natur unüblichen funktionellen Gruppen zu den im aquatischen Milieu biologisch schwer abbaubaren Stoffen gehören.

Ein Beispiel für den Abbau und Transport von Xenobiotika in der aquatischen Umwelt ist der Chemikalienlagerbrand der Firma Sandoz im Jahre 1986, bei dem 90 verschiedenartige Chemikalien, darunter große Mengen toxischer Pestizide, punktförmig durch Löschwasser in den Rhein gelangten. Ein Teil der Chemikalien wurde im Wasser gelöst, ein anderer Teil fiel im Flußbett als dichter Schlamm aus freigesetzten Schadstoffen und ihren Pyrolyseprodukten aus. Die vollständige Durchmischung der gelösten Fraktion mit Rheinwasser erfolgte erst 4,7 km nach der Einleitestelle. Das Verhalten der im Wasser gelösten Pestizide erwies sich als sehr unterschiedlich. Einige wurden sofort im Wasser umgesetzt, wie z.B. das Organophosphat-Insektizid Dichlorvos (Halbwertszeit infolge Hydrolyse wenige

Stunden). Die Organophosphat-Pestizide Disulfoton und Thiometon wurden durch eine Kombination abiotischer Hydrolyse und mikrobieller Prozesse abgebaut (Halbwertszeit in stehenden Gewässern 30 bis 50 Tage). Daher nahmen die anfänglich hohen Konzentrationen von Disulfoton im Wasser nahe der Einleitestelle rheinabwärts kontinuierlich durch Abbau und Verdünnung ab. Das Fungizid Oxadicyl wurde dagegen fast unverändert durch den gesamten Flußlauf transportiert, da es nur langsam durch indirekte Photolyse abgebaut wird (Halbwertszeit über 400 Tage). Die Schadstoffwelle wanderte innerhalb von 12 Tagen durch den Fluß bis in die Nordsee (Capel et al., 1988; Wanner et al., 1989).

Die meisten Quellen sind mit dem Flußlauf nicht einverstanden.
Jean Cocteau

3. Arbeitsgebiet: Das Flußsystem Lippe

3.1 Relief und Gewässernetz

Die Lippe entspringt in Bad Lippspringe (in der Nähe von Paderborn, Nordrhein-Westfalen) aus drei Karstquellen und mündet nach knapp 220 km Fließstrecke bei Wesel in den Rhein. Aufgrund des geringen Gefälles von etwa 123 m (Quellen bei 143 m ü. NN, Mündung bei 20 m ü. NN), ist die Lippe ein typischer Flachlandfluß. Ihr Flußlauf erstreckt sich von Ost nach West zwischen der Westfälischen Tieflandsbucht im Norden und dem südlich angrenzenden Rheinischen Schiefergebirge. Im Osten grenzt der Teutoburger Wald, im Westen die Niederrheinische Bucht an. Das oberirdische Einzugsgebiet weist eine Größe von 4881,81 km² auf (Landesumweltamt NRW, 2001).

Der Beginn des Lippelaufs wurde bei den dicht beieinander liegenden, stark schüttenden Quellen „Beispring Bad Lippspringe“ (intermittierend), „Jordan“ und „Lippe“ festgelegt. Das Quellwasser stammt aus dem Karstgebiet der Paderborner Hochfläche, die Quellschüttung ist daher regenabhängig (s. Abb. 3.1). Nach einigen Kilometern Laufstrecke nimmt die Lippe die aus mehreren Karstquellen im Paderborner Stadtgebiet entstammende Pader sowie die Alme auf. Beide Zuflüsse kommen aus dem Süden und entwässern die Paderborner Hochfläche. Am Südrand der Paderborner Hochfläche befinden sich mit 500 m ü.NN die größten Höhen im Einzugsgebiet der Lippe. Unterhalb von Paderborn durchfließt die Lippe den so genannten Lippensee, eine ehemalige Kiesgrube. Der weitere Flußverlauf führt im wesentlichen durch eine landwirtschaftlich geprägte Kulturlandschaft, mit kleinen Zuflüssen von Norden und Süden. In diesem Gebiet sind mehrere Mäanderdurchstiche vorgenommen worden und das Ufer wurde mit Steinschüttungen befestigt. Es existieren jedoch noch immer zahlreiche Mäanderbögen und Lippealtarme, so daß das Lippegebiet im Oberlauf zwar nicht als natürlich, aber zumindest als naturnah bezeichnet werden kann. Durch eine

Renaturierung der Lippeaue in einigen Flußabschnitten soll die Artenvielfalt in diesem Gebiet gefördert sowie der Hochwasserschutz verbessert werden. Das Staatliche Umweltamt Lippstadt realisierte 1997 die erste Auenrenaturierung im Bereich der Klostermersch bei Benninghausen. Die Renaturierung weiterer Lippeabschnitte im Lippeoberlauf (bei Lippetal-Lippborg) sind in Planung (Detering, 1995; Junghardt & Vollmer, 1998; Loske, 2000).

Mit dem Bereich des Steinkohlebergbaus bei Hamm endet der naturnahe Oberlauf und der eher industriell geprägte, dicht besiedelte Unterlauf der Lippe beginnt. Im Stadtgebiet von Hamm wird der Datteln-Hamm-Kanal als östlicher Ausläufer des schiffbaren Westdeutschen Kanalnetzes durch Lippewasser gespeist. Der Datteln-Hamm-Kanal und in der Folge der in den Rhein mündende Wesel-Datteln-Kanal laufen parallel zur Lippe. Als wichtige Zuflüsse von Süden münden in Hamm die Ahse und in Lünen die Seseke in die Lippe. Die Seseke ist ein ausgebauter Schmutzwasserlauf, der Abwässer der Städte Kamen und Unna sowie industrielle Abwässer aufnimmt, die in einem Klärwerk an der Mündung gereinigt werden. Der einzige größere von Norden kommende Zufluß ist die Stever, die nach dem Durchfließen eines zur Trinkwassergewinnung dienenden Stausees bei Haltern in die Lippe mündet. Unterhalb von Haltern durchbricht die Lippe das Hügelgebiet von Borkenberge (134 m), Hoher Mark (135 m) und Haard (156 m) und erreicht die Niederrheinische Bucht. Erst hier findet sich ein symmetrisches Gewässernetz, d.h. ein gleichmäßig nach Süden wie nach Norden entwickeltes System von Zuflüssen.

Der Abbau der Steinkohle im Gebiet des Lippeunterlaufs verursachte Bergsenkungen, die eine erhebliche Störung der Vorflut und nachfolgend Gewässerverlegungen und Kanalisierungen ausgelöst haben (Lippeverband, 1988). Seit Anfang des 20. Jahrhunderts wurde der Unterlauf der Lippe außerdem verstärkt ausgebaut und befestigt. Die regulierte Vorflut diente dazu, die unkontrollierte Verbreiterung des Flußbettes bei Hochwasser zu vermeiden. Durch die regulierte Vorflut gelang es außerdem, Sümpfe trocken zu legen und den Abtransport des Abwassers zu gewährleisten (Heinrichsbauer, 1936). Die zahlreichen Mäanderdurchstiche, die zur Verbesserung der Schiffbarkeit durchgeführt wurden, verkürzten den Flußlauf und führen zu erhöhten Fließgeschwindigkeiten, unnatürlicher Tiefenerosion und sinkenden Grundwasserständen in der Aue. Die Lippe wurde im Bereich von Hamm, Werne, Lünen, Marl und Dorsten teilweise

eingedeicht, um eine Überflutung der durch die Bergsenkung betroffenen Gebiete zu verhindern. Für die nicht eingedeichten Abschnitte im Lippeunterlauf wird zukünftig eine möglichst naturnahe Umgestaltung bzw. eine Renaturierung der Auenflächen angestrebt (Lippeverband, 1995).

3.2 Geologischer Überblick

Das paläozoische Grundgebirge im Lippegebiet wird von gefalteten, stark gestörten paläozoischen Schichten gebildet. Dabei spielt das Oberkarbon aufgrund der Flözführung wirtschaftlich eine herausragende Rolle. Es umfaßt eine ca. 5500 m mächtige Schichtfolge, die von der Basis des Namur bis in das höhere Westfal reicht. Sie enthält einen älteren flözleeren Abschnitt (Namur A und B) und einen jüngeren flözführenden Abschnitt (Namur C bis Westfal C). Das Flözleere besteht hauptsächlich aus Folgen von Grauwacken, Sandsteinen, Siltsteinen und Tonschiefern (Walter, 1995). Die Inkohlung der flözführenden Schichten fand vor dem Zechstein statt (Littke et al., 2000). Nach neueren Erkenntnissen, die sich auf die kombinierte Anwendung von numerischer Beckensimulation und petrographischen Studien stützen, wurden die mächtigen Sedimentfolgen des Ruhrbeckens synorogen abgelagert und postorogen zwischen dem Westfal und Zechstein teilweise erodiert. Demnach hielt die Sedimentation im Ruhrbecken länger als bisher angenommen an und dauerte bis zum Stephan (Littke et al., 2000). Seit dem 19. Jahrhundert wird im Bereich der Lippe ein intensiver Abbau der Steinkohleflöze betrieben. Die wichtigsten Bergwerke befinden sich im Bereich der Städte Hamm, Lünen, Haltern, Olfen und Marl (Lippeverband, 1988).

Das Deckgebirge im Lippegebiet besteht - unter Vernachlässigung der quartären Bedeckung - aus den oberkretazischen Sedimenten der Westfälischen Bucht, die das Grundgebirge transgressiv überlagern. Diese Sedimente sind zu einer weitläufigen Mulde gefaltet, die morphologisch eine Verebnung bildet. Das Einzugsgebiet der heutigen Lippe befindet sich im südlichen Teil des Beckens. Die Westfälische Bucht wird im Norden und Osten von Aufschiebungen mesozoischer Decken und im Süden von paläozoischem Grundgebirge umrahmt. Die westliche Begrenzung bildet das Tertiär der Niederrheinischen Bucht, wo sich auch der Mündungsbereich der Lippe befindet. Am Aufbau des Beckens sind im wesentlichen Sandsteine und Mergel des

unteren Cenomans bis Campans beteiligt. Im Bereich der Lippe stehen vor allem graue Tonmergel (Emscher Mergel), Mergel und Sandsteine (Recklinghäuser Sandmergel, Halterner Sande) des Coniacs bzw. Santons an (Walter, 1995). Die Mächtigkeit der kretazischen Schichtfolge beträgt 500 bis 1000 m (Lippekonzept, 1988).

In den meisten Bereichen des Lippegebietes liegen die kretazischen Schichten unter einer quartären Überdeckung. An den pleistozänen Moränen und Schmelzwasserablagerungen lassen sich die Spuren der bis an den Nordrand des Rheinischen Schiefergebirges vordringenden Gletscherzungen des skandinavischen Inlandeises nachweisen. Durch den mehrfachen Klimawechsel bedingt, erhielt die Landschaft durch wechselnde Erosion und Aufschüttungen im Holozän (Haupt-, Mittel- und Niederterrassenbildung) ihre morphologische Ausgestaltung. Herget (2000) wies nach, daß die Morphologie der holozänen Flußterrassen und der Flußlauf selbst bereits seit etwa 2000 Jahren durch anthropogene Einflüsse verändert werden.

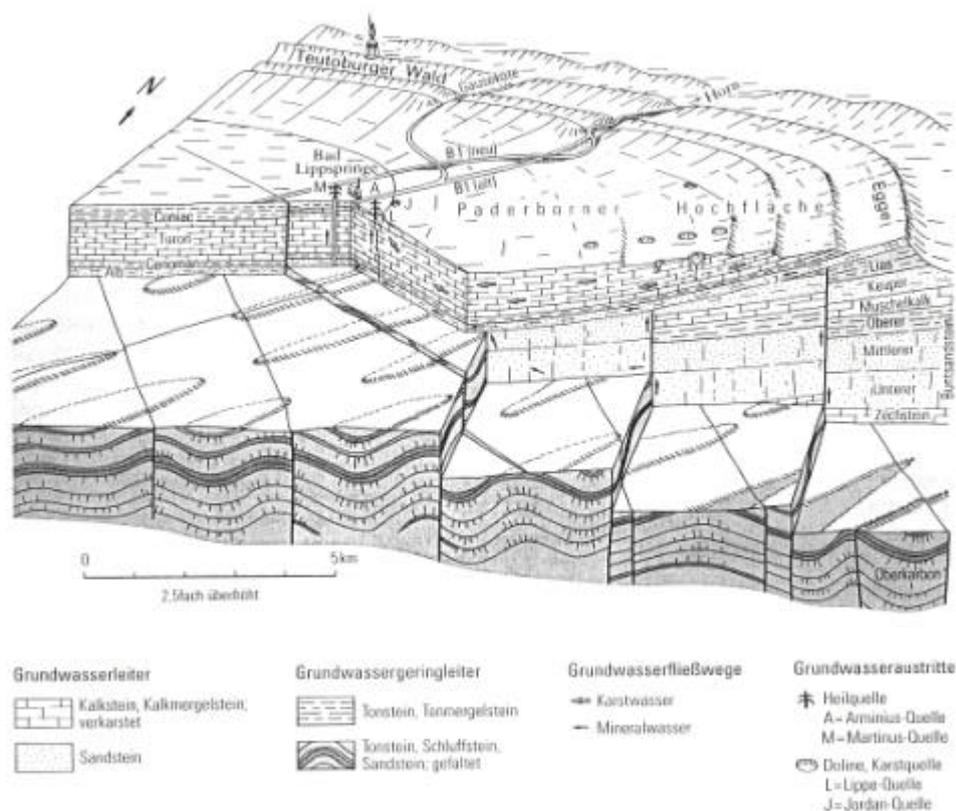


Abb. 3.1: Geologie und Hydrogeologie im Raum Bad Lippspringe (H. Heuser, Geol. L.-Amt NRW. In: Michel et al., 1998)

3.3 Hydrogeologie

Die Basis des oberen Grundwasserstockwerkes bildet der Emscher-Mergel aus dem Coniac, der zwar in den oberen Partien Kluftwasser führt, sonst aber in der Regel nicht wasserführend ist. Im westlichen Einzugsgebiet der Lippe befinden sich im Hangenden des Emscher-Mergels die Halterner Sande (Santon), der wichtigste kretazische Grundwasserleiter, dessen Verbreitungsgebiet ca. 800 km² umfaßt. Östlich von Haltern verzahnen sich die Halterner Sande mit dem Recklinghäuser Sandmergel, einem nur mäßig ergiebigen Kluftwasserleiter. Die Mergelkalke mit zwischengeschalteten Kalksandsteinbänken des Campan, die im östlichen Einzugsgebiet der Lippe das Hangende der Recklinghäuser Sandmergel bilden und oberflächennah verlaufen, stellen ebenfalls mäßige Kluftwasserleiter dar. Im Bereich der Niederrheinischen Bucht im Westen sind die Walsumer Meeressande aus dem Tertiär und in den Tälern die Sande und Kiese aus dem Quartär wichtige Porengrundwasserleiter. Da sich zwischen den kretazischen, tertiären und quartären Grundwasserleitern regional eingeschaltete Grundwassernichtleiter befinden, liegen im oberen Grundwasserstockwerk bereichsweise zwei oder drei Grundwasserleiter ohne hydraulischen Kontakt übereinander (Lippeverband, 1988).

Im Verbreitungsgebiet der Halterner Sande weist die Grundwasserfließrichtung mehr oder weniger senkrecht auf die Lippe oder die Stever. Im Gegensatz dazu existiert im übrigen Einzugsgebiet der Lippe ein enges Netz von unterirdischen Wasserscheiden, so daß sich keine übergeordnete Grundwasserfließrichtung erkennen läßt. Aufgrund der zahlreichen lokalen Wasserscheiden fließt das Grundwasser hier in unterschiedlichen Richtungen den einzelnen Bächen zu (Lippeverband, 1988).

3.4 Hydrologie

Die drei Karstquellen, aus denen die Lippe entspringt, weisen Quellschüttungen von 2-40 l/s (Beispring Bad Lippspringe), 20-40 l/s (Jordan) und 312-1400 l/s (Lippe) auf (Koch & Michel, 1972). Damit liegen sie selbst bei maximaler Schüttung deutlich hinter den Paderquellen (Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch, 1982). Im Stadtgebiet von Paderborn findet daher nach wenigen Kilometern Laufstrecke eine erhebliche Erhöhung des Lippeabflusses durch den Zufluß der Pader statt. Dies ist in

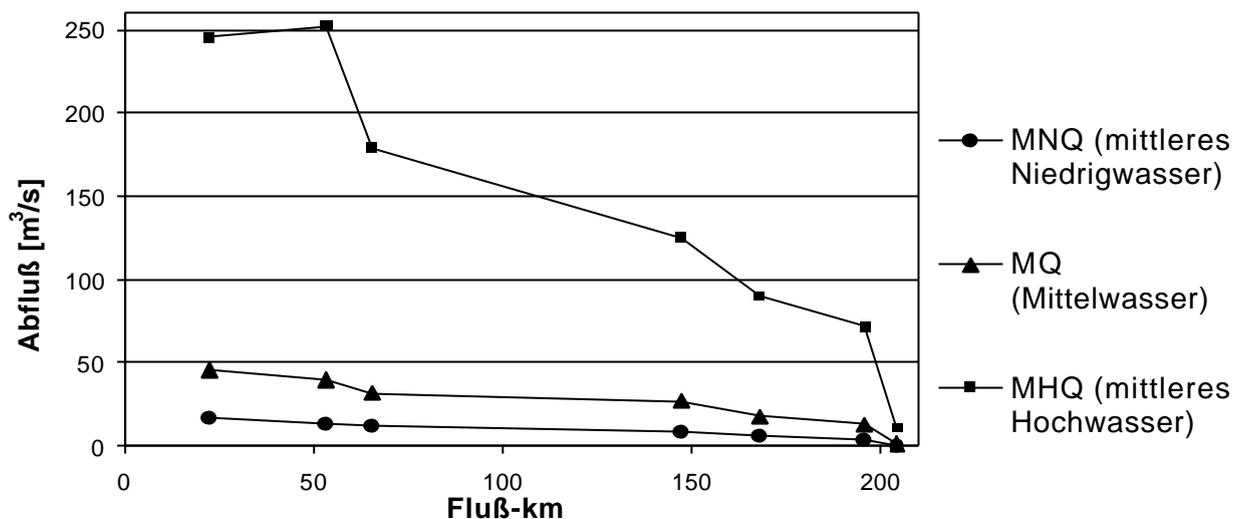


Abb. 3.2: Mittlere Abflußwerte der Lippe an ausgewählten Pegeln: Schloß Neuhaus 1 (Fluß-km 204,5; oberhalb von Pader und Alme; 1972-1990), Bentfeld (Fluß-km 195,9; 1956-1989), Lippstadt (Fluß-km 168,0; 1961-1990), Kesseler 3 (Fluß-km 147,3; 1987-1990), Leven (Fluß-km 65,3; 1960-1990), Haltern (Fluß-km 53,3; unterhalb der Stever; 1960-1990) und Schermbeck (Fluß-km 22,4; 1965-1990) (Datenbasis: Landesumweltamt 1996)

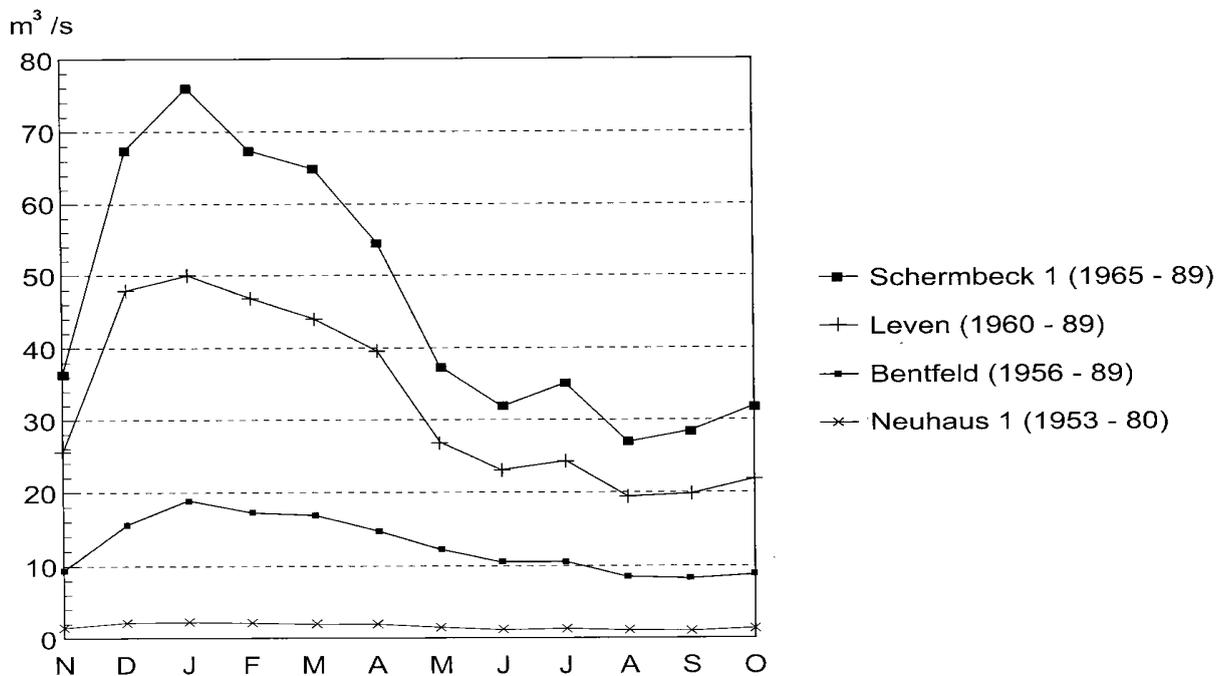


Abb. 3.3: Jahresgang der mittleren Monatsabflüsse einiger Lippepegel (Herget, 1997; Datenbasis: Deutsche Gewässerkundliche Jahrbücher 1982 u. 1989)

Abbildung 3.2 veranschaulicht, die charakteristische Abflußdaten im Flußverlauf zeigt. Ein weiterer sprunghafter Anstieg des Abflusses der Lippe wird durch den Zufluß der Stever bei Haltern verursacht (Abb. 3.2).

Eine Besonderheit im Abflußregime der Lippe ist der Datteln-Hamm-Kanal bei Hamm. Bei einer Wasserführung von über $10 \text{ m}^3/\text{s}$ wird Wasser aus der Lippe in den Datteln-Hamm-Kanal geleitet, um das Westdeutsche Kanalnetz mit Wasser anzureichern. Umgekehrt wird die Lippe bei Niedrigwasser mit Wasser aus dem Kanalnetz versorgt, damit ein Abfluß von $10 \text{ m}^3/\text{s}$ nicht unterschritten wird (Landesumweltamt NRW, 1997).

Der Jahresgang der mittleren monatlichen Abflüsse der Pegel Schermbeck, Leven, Bentfeld und Schloß Neuhaus ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die höchsten Abflußwerte werden im Januar erreicht. Daneben gibt es noch ein Nebenmaximum im Juli. Der geringste Abfluß ist im Monat August zu beobachten.

Hydrologische Ereignisse von besonderem Interesse sind morphologisch wirksame Hochwasser. Diese treten im Lippegebiet nicht nur - was nach den Abflußwerten zu erwarten wäre - in den Wintermonaten auf, sondern auch nach hochsommerlichen Starkregen. Ein Beispiel ist das Katastrophenhochwasser im oberen Lippegebiet im Juli 1965, durch das große Teile der Innenstadt von Lippstadt überflutet wurden (Scheitelabfluß in Lippstadt $350 \text{ m}^3/\text{s}$). Weitere bedeutende Hochwasserereignisse sind vom November 1890 und Februar 1946 überliefert. Ausgelöst durch die Überflutung der Stadt Lippstadt im Juli 1965 wurde vom StuA Lippstadt eine Studie in Auftrag gegeben, die sich mit Maßnahmen zum Hochwasserschutz beschäftigt. Diese Studie ergab, daß neben dem Bau von Hochwasserrückhaltebecken und der Erneuerung von Wehren der Renaturierung der Auenflächen im oberen Lippegebiet eine zentrale Bedeutung im Hochwasserschutz zukommt (Staatliches Umweltamt Lippstadt, 1998).

3.5 Schadstoffbelastung der Lippe

Am Beispiel der Schadstoffsituation der Lippe läßt sich deutlich die zunehmende Besiedlungsdichte bzw. die zunehmende Industrialisierung entlang des Flußlaufes verfolgen. So läßt sich die Lippe in einen vergleichsweise dünn besiedelten und

gering mit Schadstoffen belasteten Oberlauf (Bad Lippspringe bis Hamm) und einen in starkem Maße durch Abwässer der Kommunen, der chemischen Industrie sowie der Bergwerke belasteten Unterlauf einteilen (Hamm bis Wesel).

Im Quellbereich der Lippe findet sich noch eine weitgehend natürliche Artengemeinschaft, die klares, kühles, stark strömendes und sauerstoffreiches Wasser liebt, wie z.B. Wassermoos (*Fontinalis antipyretica*), Bachflohkrebs (*Gammarus pulex*) und Napfschnecke (*Ancylus fluviatilis*) (Ant, 1971; eigene Beobachtungen im Sommer 2001). Unterhalb des Quellgebietes wird die Lippe hauptsächlich durch Land- und Forstwirtschaft sowie durch Einleitung kommunaler Abwässer der Städte Paderborn und Lippstadt mäßig belastet. Durch die Auenrenaturierung in einigen Flußabschnitten wird sich nicht nur die Strukturgüte des Oberlaufs, sondern voraussichtlich auch die Gewässergüte weiter verbessern (s. Kap. 3.1). Ein Problem stellt allerdings der unnatürlich entstandene (s. Kap. 3.1) Lippe-See in der Nähe von Paderborn dar, durch den der natürliche Geschiebetransport im Flußverlauf unterbrochen wird. Aufgrund des fehlenden Geschiebes im Unterlauf nimmt dort die Tiefenerosion des Flußbettes weiter zu. Außerdem fördert das stehende Gewässer die übermäßige Entfaltung von Plankton und nicht zuletzt stellt der See durch das untere Absperrbauwerk ein unüberwindliches Hindernis für Fische dar. Insgesamt wurde für den Oberlauf der Lippe bis Hamm im Jahr 1999 durchgehend die Gewässergüte II festgestellt (mäßig belastet; Landesumweltamt NRW, 2000).

Ab Hamm erfährt die Lippe infolge der Abwärmeeinleitung mehrerer Kraftwerke eine starke thermische Belastung. Diese ist bereits unterhalb des ersten Kraftwerkstandortes so hoch, daß über eine längere Zeit im Jahr der Grenzwert der LAWA-Empfehlung für sommerwarme Gewässer überschritten wird. Die unnatürliche Wärmebelastung führt zu einer spürbaren Veränderung der Fauna, so daß unterhalb der Kraftwerke kurzfristig sogar ganze Organismengruppen (Käfer, Egel) verschwinden (Landesumweltamt NRW, 1996 und 2000). Hinzu kommt die Salzbelastung durch Grubenabwässer der Steinkohlenzechen. Für die Jahre 1990 bis 1997 wurden unterhalb von Hamm hohe, stark schwankende Chloridkonzentrationen von 200 bis zu 1.600 mg/l festgestellt (Grenzwert Trinkwasser 250 mg/l Cl⁻). Durch den hohen, sich ständig verändernden Salzgehalt wird die Artenvielfalt im Lippeunterlauf stark beeinträchtigt. Bei extremer

Salzbelastung (>1000 mg/l Cl) können nur noch salztolerante Arten sowie gebietsfremde, aus marinen Bereichen eingeschleppte Organismen überleben (Busch & Büttner, 1998; Landesumweltamt NRW, 2000). In der Lippe sind dies z.B. Brackwasseralgen aus der Nordsee (*Enteromorpha intestinalis*), neuseeländische Schlammschnecken (*Potamopyrgus antipodarum*) und chinesische Wollandkrabben (*Eriocheir sinensis*) (Ant 1971; Landesumweltamt NRW, 2000; eigene Beobachtungen im Sommer 2001).

Die wichtigsten Einleiter organischer Schadstoffe im Unterlauf sind direkt oder indirekt die Städte Hamm (184.000 Einwohner), Lünen (92.000 Einwohner), Haltern, Marl und Dorsten. Die Seseke entwässert als Schmutzwasserlauf den Nordwesten von Dortmund sowie die Einzugsgebiete der Städte Kamen und Unna und mündet über eine Flußkläranlage bei Lünen in die Lippe. Die Lippe hat hier – neben der Salzbelastung durch den Bergbau – die stärkste Abwasserbelastung zu verkraften (Landesumweltamt NRW, 2000). In die Seseke (über Kuhbach) werden außerdem die organisch belasteten Abwässer des großen Pharmaunternehmens Schering in Bergkamen eingeleitet. Ein weiterer Belastungsschwerpunkt befindet sich in der Stadt Marl, dem drittgrößten Chemiestandort Deutschlands. Hier sind mehrere große Chemieunternehmen ansässig, u.a. die Degussa AG, Bayer Buna, BP Chemicals Marl und Linde. Die Degussa AG ist das bedeutendste dieser Unternehmen und produziert hauptsächlich organische Chemikalien, wie z.B. Acrylsäure, Lackrohstoffe, Lösemittel, technische Kunststoffe und Weichmacher. Insgesamt ist die Gewässergüte im Unterlauf schlechter als im Oberlauf und wurde in den meisten Abschnitten im Jahr 1999 als II-III eingestuft (kritisch belastet; Landesumweltamt NRW, 2000).

Im Rahmen von Überwachungsmessungen werden die Konzentrationen organischer Schadstoffe im Wasser und Sediment der Lippe regelmäßig vom Landesumweltamt NRW sowie dem Lippeverband überprüft. Dabei werden sowohl Pauschalparameter (z.B. AOX, CSB, DOC) erfaßt, als auch die Konzentrationen von 135 organischen Substanzen (u.a. Pestizide, halogenierte Verbindungen) an der Lippemündung routinemäßig bestimmt (Mitteilung Landesumweltamt NRW). Abgesehen von den Schriften des Landesumweltamtes und des Lippeverbandes gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Belastung der Lippe durch organische Schadstoffe befassen:

Die Herbizidbelastung der Lippe war Gegenstand der Untersuchungen von Friege et al. (1991). Die Autoren wiesen sieben Pestizide im Lippewasser nach, wobei sich die Belastungsschwerpunkte im landwirtschaftlich genutzten Oberlauf der Lippe befinden. Auffallend waren vor allem höhere Konzentrationen von Atrazin und Chlortoluron mit Konzentrationsspitzen während der Hauptanwendungszeiten im Juli und Dezember.

An datierten Lippesedimenten (1939 bis 1991) aus dem Mündungsgebiet wurde die Belastungsgeschichte der Lippe mit linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS, Bestandteil von Waschmitteln) rekonstruiert (Schöberl & Spilker, 1996). Die LAS-Konzentrationen im Sediment spiegeln deutlich wirtschaftliche (Einführung der LAS 1945; zeitweiser Ersatz durch billigere Substanzen) und technische (verbesserte Abwasserreinigung) Entwicklungen in der BRD wieder. Die Belastung der Lippe mit PAK, Hexachlorbutadien, PCB, Dibenzo-Dioxinen und -Furanen von 1900 bis 1990 wurde anhand von datierten Sedimenten aus dem gleichen Gebiet untersucht und ebenfalls mit historischen Emissionsereignissen der Region verglichen (Klös & Schoch, 1993).

Außerdem wurden PCB und Tetrachlorbenzyltoluole (Ugilec 141) in Lippesedimenten nachgewiesen. Diese werden im Steinkohlebergbau als Hydrauliköle verwendet und gelangen zusammen mit den salzhaltigen Grubenabwässern in die Lippe (Pope et al., 1991). Für Aufsehen sorgten kürzlich hohe Konzentrationen giftiger Organozinnverbindungen (darunter Tributylzinn, TBT, Zusatz in Antifoulingfarben), die von Greenpeace und dem Staatlichen Umweltamt Lippstadt in Lippesedimenten unterhalb von Lünen festgestellt wurden. Diese Verbindungen konnten auf die Firma Witco/Schering zurückgeführt werden, die als wichtigster Hersteller von TBT gilt. Sie gelangten über den Kuhbach und die Seseke in die Lippe (Greenpeace, 2000).

Es genügt nicht, zum Fluß zu kommen
mit dem Wunsche, Fische zu fangen, man
muß auch das Netz mitbringen.
Chinesisches Sprichwort

4. Methodik

4.1. Probenahme

Im Abstand von sechs Monaten fanden vier Probenahmen statt (August 1999, Februar 2000, August 2000 und März 2001). Dabei wurden jeweils 19 Wasser- und Sedimentproben an ausgewählten Punkten im Längsprofil der Lippe entnommen. Bei der Wahl der Probenahmepunkte wurde die Lage der wichtigsten Zuflüsse (u.a. Stever, Seseke und Ahse) und punktueller Schadstoffeinleitungen (Hüls AG, Schering, Klärwerke und Grubenwassereinleitungen) besonders berücksichtigt. Als weiteres wichtiges Kriterium wurden die Probenahmepunkte möglichst äquidistant über den Flußlauf verteilt, um ein repräsentatives Bild über den gesamten Fluß zu erhalten (Lage der Probenahmepunkte siehe Tabelle 4.1 und Abbildung 4.1). Der durch Schadstoffeinträge noch relativ gering belastete Oberlauf der Lippe bis Hamm wurde alle zwanzig Kilometer beprobt. Zusätzlich wurden direkt an der Quelle in Bad Lippspringe zwei Proben genommen. Am stark durch kommunale und industrielle Schadstoffeinleitungen belasteten Unterlauf der Lippe bis Wesel wurde die Probenahmedichte auf zwei Punkte pro zwanzig Kilometer erhöht. Die Probenahmestellen stimmen weitestgehend mit denen des Lippeverbandes und/oder des Landesumweltamtes NRW überein, so daß weitere Daten (Abfluß, Gehalt an organischen Schadstoffen) für die Interpretation der Ergebnisse verfügbar sind.

Die Wasserproben wurden mit einem Glasgefäß knapp unter der Wasseroberfläche in der Strommitte entnommen und in Braunglasflaschen abgefüllt, die unter Ausschluß von Luftblasen mit einem Glasstopfen verschlossen wurden. Vor der Befüllung wurden die Flaschen zweimal gespült. Die Proben wurden dunkel bei Zimmertemperatur gelagert. An denselben Flußabschnitten wurden Sedimentproben mit einem Edelstahlgefäß aus ufernahen Stillwasserzonen entnommen. Dabei wurden möglichst feinkörnige Oberflächensedimente bis zu maximal 5 cm Tiefe

<i>Nr.</i>	<i>Probenahmelokalität</i>	<i>Grund der Probenahme</i>
1	Wesel	Mündung der Lippe in den Rhein
2	Bucholt	Raffinerie
3	Gahlen	Unterhalb der Mündung des Hammbach mit Gewässergüte II (Lippeverband, 1992)
4	Hervest-Dorsten	Unterhalb der Einleitungen des Chemieparks Marl
5	Hüls AG	Oberhalb der Einleitungen des Chemieparks Marl
6	Haltern	Unterhalb der Mündung der Stever in die Lippe
7	Ahsen	
8	Datteln	Unterhalb der Mündungskläranlage Dattelner Mühlenbach, die u.a. Abwässer eines Schlachtbetriebs reinigt (Landesumweltamt NRW, 1996)
9	Lünen-Buddenburg	Unterhalb des Kraftwerks Lünen und eines Aluminiumwerks
10	Lünen Lippe/Seseke	Mündung der Seseke mit z.T. bergbaubedingter Schmutzfracht der Schachtanlagen HAUS ADEN und MONOPOL (Lippeverband, 1988) und kommunalen Abwässern sowie den Einleitungen der Fa. Schering (Lippeverband, 1992)
11	Werne-Rünthe	unterhalb des Kraftwerks Gerstein und der Mülldeponie zu Werne
12	Hamm - Nordheringen	Unterhalb der Klärteiche der Mülldeponie zu Werne, unterhalb der Grubenwassereinleitungen von RADBOD und HEINRICH ROBERT (Lippeverband, 1988), unterhalb der Mündung der Ahse in die Lippe
13	Hamm – Heesen	Unterhalb der Abwärmeeinleitung des Kraftwerks Schmehausen (Landesumweltamt NRW, 1996)
14	Lippborg	Schadstoffbelastung der Lippe durch die Landwirtschaft aus mehreren Zuflüssen
15	Lipperode	Schadstoffbelastung der Lippe durch die Landwirtschaft aus mehreren Zuflüssen, unterhalb der Gunne
16	Boke	Unterhalb der Kläranlagen Paderborn und Boke, unterhalb der Zuflüsse Alme und Pader, die durch die Landwirtschaft belastet sind
17	Paderborn Schloß Neuhaus	Oberhalb der Alme und der Pader, den ersten größeren Zuflüssen zur Lippe, unterhalb der kleinen Pader
18	Marienloh	Quellnaher Probenahmepunkt, unterhalb der Kläranlage Bad Lippspringe
19	Bad Lippspringe	Lippequelle

Tab. 4.1: Lage der Probenahmelokalitäten entlang der Lippe

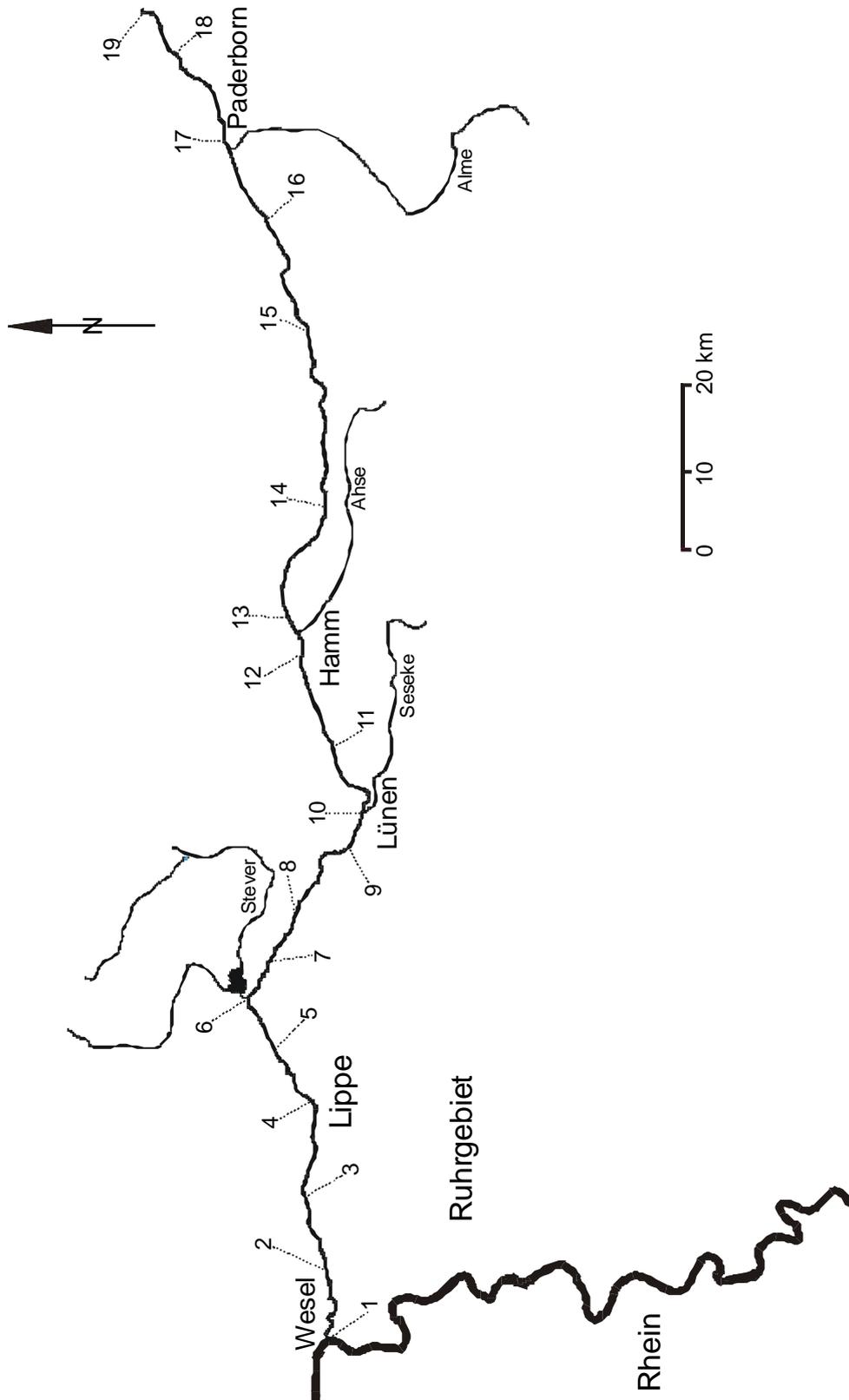


Abb. 4.1: Karte des Flußsystems Lippe mit Probenahmepunkten

beprobte, die einen hohen Anteil an frischem organischem Material enthalten. Die Sedimente wurden unbehandelt im Kühlschrank gelagert. Vollständige Listen der entnommenen Wasser- und Sedimentproben zeigen Tabelle A1 und Tabelle A2 im Anhang.

Zusätzlich zum regulären Probenahmeprogramm wurden im August 2000 gemeinsam mit dem Staatlichen Umweltamt Lippstadt am Zulauf und Ablauf der Kläranlage Hamm-West und am Abwasserablauf eines großen Industriebetriebes Proben genommen. Das Landesumweltamt NRW stellte außerdem eine Schwebstoffprobe zur Verfügung, die am 14. November 2000 mittels einer Durchflußzentrifuge (Z61V4A, 16000 1/min, Carl Padberg, Deutschland) an Bord der Max Prüss aus 820 l Wasservolumen an der Lippemündung entnommen wurde.

4.2 Reinigung der Glasgeräte, verwendete Lösungsmittel

Um eine Kontamination der Proben durch Kunststoffe zu vermeiden, wurden ausschließlich Geräte aus Glas, Edelstahl oder Teflon benutzt. Die verwendeten Geräte wurden im Ultraschallbad mit Mucosollösung behandelt, danach mit heißem Leitungswasser und destilliertem Wasser gespült und bei 100°C getrocknet. Kurz vor der Benutzung wurden sie mit Aceton und Hexan gereinigt. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden über 50 cm-Füllkörperkolonnen destilliert (Rücklaufverhältnis am Kolonnenkopf ca. 10:1) und ihre Reinheit chargenweise gaschromatographisch überprüft. Die bei der Flüssig-flüssig-Extraktion benutzte 32%ige Salzsäure wurde mit Hexan und Dichlormethan ausgeschüttelt, um organische Verunreinigungen zu entfernen.

4.3 Extraktion

In dieser Arbeit wurde die Identifizierung und Bestimmung eines möglichst großen Spektrums organischer Substanzen im Wasser und Sediment der Lippe angestrebt. Nach dieser Zielsetzung wurden die Methoden für die Aufbereitung und Analyse der Proben gewählt. Bei den hier angewendeten Aufarbeitungsschritten werden mittel- bis schwerflüchtige Substanzen weitgehend unselektiv von der Probenmatrix

getrennt und in der Lösungsmittelphase angereichert. Durch die Verwendung von verschiedenen polaren organischen Lösungsmitteln kann ein Spektrum von unpolaren bis semipolaren organischen Substanzen extrahiert werden. Die Extraktionsausbeute wird mit zunehmender Polarität der Substanzen jedoch geringer; sehr polare Substanzen verbleiben in der Probe.

4.3.1 Wasserproben

Die am häufigsten verwendeten Methoden zur unselektiven Extraktion von lipophilen mittel- bis schwerflüchtigen organischen Substanzen aus Wasser sind die Flüssig-flüssig-Extraktion und die Festphasenextraktion (Kebbekus & Mitra, 1998). Durch eine sequentielle Extraktion mit Lösungsmitteln verschiedener Polarität wird eine Auftrennung der organischen Substanzen auf verschiedene Fraktionen erreicht. Diese Fraktionierung ist von Vorteil, da die Probenextrakte komplex zusammengesetzte Stoffgemische enthalten. Im Vorfeld der Probenaufbereitung wurden an einer Wasserprobe aus der Lippe beide Verfahren angewendet und die Ergebnisse hinsichtlich der Fraktionierung der organischen Substanzen verglichen. Die Flüssig-flüssig-Extraktion bietet eine bessere Auftrennung von Substanzen verschiedener Polarität und war somit die Methode der Wahl. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die sequentielle Flüssig-flüssig-Extraktion in einzelnen Arbeitsschritten.

Die Proben wurden zunächst in einen Scheidetrichter dekantiert, um Schwebstoffe zu entfernen. Durch Zugabe von Pentan, kräftigem Schütteln und nachfolgendem Abtrennen der wässrigen Phase wurden in einem ersten Arbeitsschritt unpolare Substanzen extrahiert (Fraktion 1). Der gleiche Vorgang wurde mit Dichlormethan und Dichlormethan nach Ansäuern der Probe wiederholt, um semipolare und acide Substanzen zu erfassen (Fraktionen 2 und 3). Im Falle einer schlechten Phasentrennung wurde eine geringe Menge Aceton zugefügt, um Emulsionsbildung zu verhindern.

Die einzelnen Fraktionen wurden mit jeweils 50 µl internem Standard versetzt (6 ng/µl d₃₄-Hexadecan, 4,7 ng/µl d₁₂-Chrysen und 5,1 ng/µl d₁₀-Anthracen) und bei 300 mbar am Rotationsverdampfer eingengt. Dabei wurde auf die Benutzung eines Wasserbades verzichtet, so daß sich die Lösungen bei Abdampfen des

Extraktionsmittel stark abkühlten und der Verlust von flüchtigen Verbindungen minimiert war. Nach dem Einengen wurden die Extrakte in Spitzkolben mit Teflon-Schraubverschluss überführt und auf ein Analysenvolumen von 50 µl eingedampft. In dieser Form wurden sie im Kühlschrank gelagert.

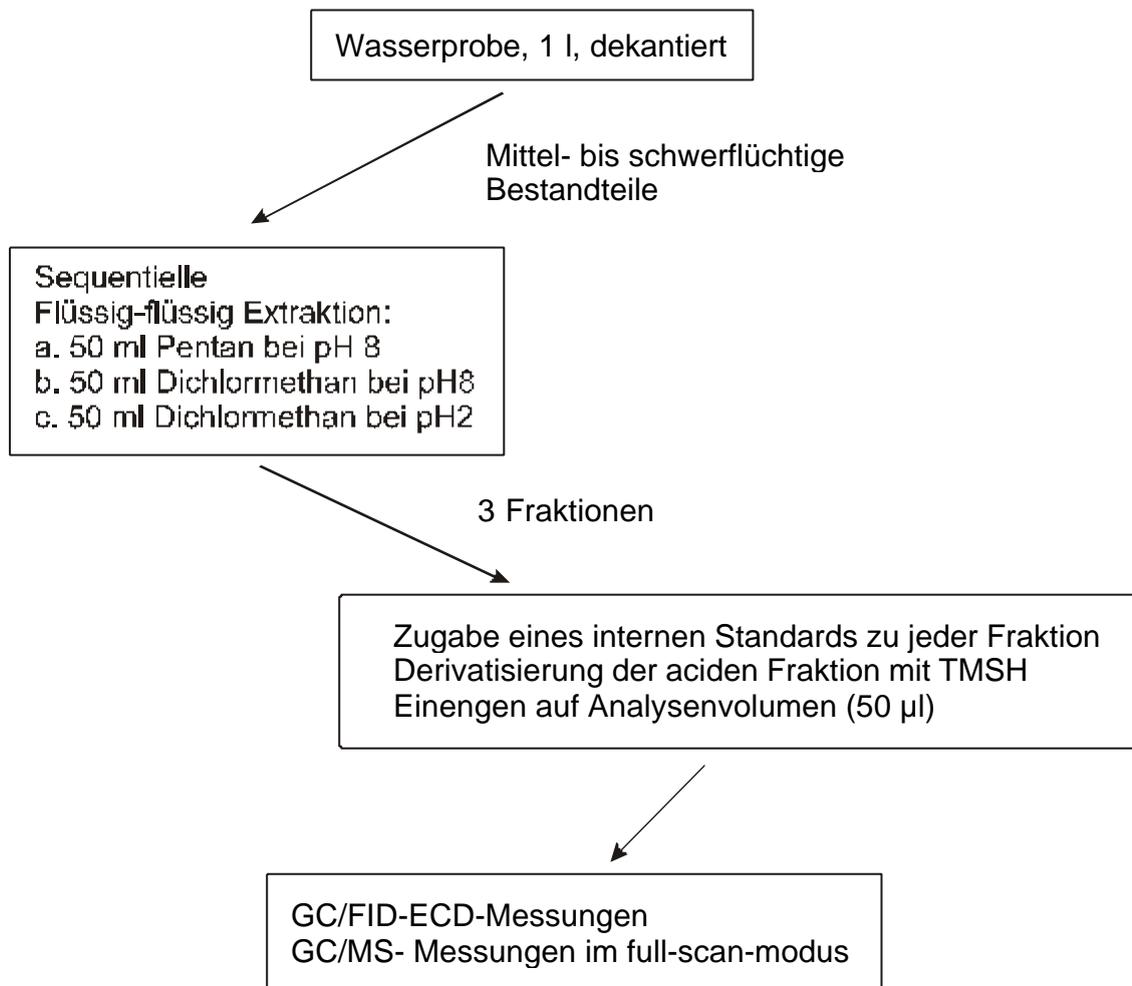


Abb. 4.2: Sequentielle Flüssig-flüssig-Extraktion von Wasserproben in einzelnen Arbeitsschritten.

4.3.2 Sedimentproben

Zunächst wurden Trockengewicht (s. Abb. 4.3) und TOC-Gehalt (CR 12 LECO carbon analyzer) des partikulären Materials bestimmt. Zur Aufarbeitung von Sediment- und Schwebstoffproben wurde die Methode der sequentiellen Aceton/Hexan-Extraktion mit einem hochtourigen Dispergiergerät angewendet.

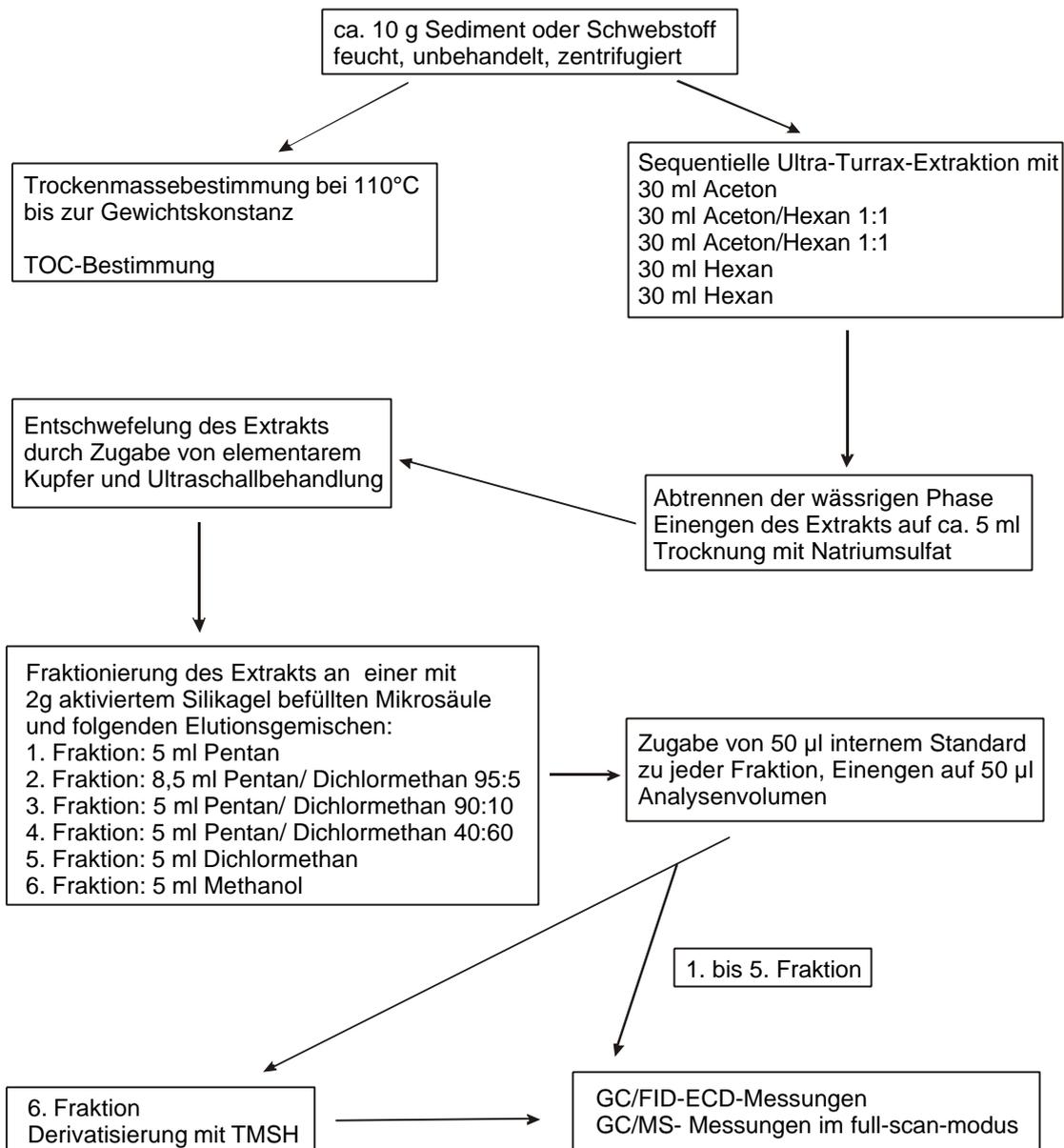


Abb. 4.3: Methode zur Extraktion, Fraktionierung und Analyse organischer Substanzen in Schwebstoffen und Sedimenten.

Organische Inhaltsstoffe können so aus feuchten, unbehandelten Proben gewonnen werden, ohne daß eine thermische Belastung stattfindet, die zu einem erhöhten Verlust leichtflüchtiger Bestandteile führen würde. Etwa 10 g der unbehandelten, feuchten Schwebstoff- oder Sedimentprobe wurden in Zentrifugengläser eingewogen und bei 3000 U/min 10 min zentrifugiert. Der wäßrige Überstand wurde dekantiert. Danach wurden die Proben fünfmal jeweils 3 Minuten mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen (s. Abb. 4.3) mit Hilfe eines Ultra-Turrax- Dispergiergerät (T25, IKA Labortechnik) extrahiert. Dabei wurde das Lösungsmittel nach jedem

Extraktionsschritt bei 3000 U/min 10 min abzentrifugiert und in einen 250 ml Scheidetrichter dekantiert. Aus dem Rohextrakt wurde das leichter flüchtige Aceton bei 250 mbar am Rotationsverdampfer abdestilliert. Aufgrund der Unlöslichkeit in der unpolaren Hexanphase konnte danach mitextrahiertes Wasser im Scheidetrichter abgetrennt werden. Der verbleibende Extrakt wurde bei 200 mbar auf wenige Milliliter eingeeengt und über eine mit wasserfreiem Natriumsulfat gefüllte Mikrosäule getrocknet. Danach wurden die Extrakte durch Zugabe von aktiviertem Kupferpulver unter Bildung von Kupfersulfid entschwefelt. Dadurch wurden Störungen und Überlagerungen durch elementaren Schwefel bei den GC/FID-ECD- und GC-MS-Messungen verhindert. Die Aktivierung/Reinigung des Kupferpulvers erfolgte mit konzentrierter Salzsäure, destilliertem Wasser, Aceton und Hexan.

4.4 Fraktionierung der Sedimentextrakte

Die Extrakte wurden flüssigchromatographisch mit Hilfe von Silikagel (Partikelgröße \varnothing 40 μm , Porengröße \varnothing 60 \AA , Baker) fraktioniert. Dazu wurde der entschwefelte, getrocknete Rohextrakt auf eine trocken gepackte Mikrosäule (Typ Bakerbond SPE, Borosilikatglas, 8 ml) mit 2g aktiviertem Silikagel gegeben, die zuvor mit 5 ml Pentan konditioniert wurde. Die Elution erfolgte mit Lösungsmittelgemischen steigender Polarität (s. Abb. 4.3). Es wurden 50 μl interner Standard zu jeder Fraktion hinzugefügt (6 ng/ μl d_{34} -Hexadecan, 4,7 ng/ μl d_{12} -Chrysen und 5,1 ng/ μl d_{10} -Anthracen). Alle Fraktionen wurden auf ein Analysevolumen von 50 μl eingeeengt und in Spitzkolben mit Teflonverschluß aufbewahrt. Die sechsten Fraktionen wurden vor der Analyse derivatisiert (s. Kap. 4.5).

4.5 Derivatisierung

Die dritten Fraktionen der Wasserextrakte und die sechsten Fraktionen der Sedimentextrakte enthalten acide Substanzen wie z.B. Carbonsäuren und Phenole, die aufgrund ihrer starken Wechselwirkung mit der stationären Phase der Säule kein genügend scharfes Elutionsverhalten bei der gaschromatographischen Trennung zeigen. Die Technik der Derivatisierung ermöglicht es, polare funktionelle Gruppen

zu modifizieren. Die Zielsubstanzen werden in weniger polare Derivate überführt und dadurch der Analyse zugänglich gemacht.

Als Derivatisierungsreagenz wurde TMSH (Trimethylsulphoniumhydroxid) eingesetzt. Mit TMSH können Carbonsäuren und Phenole methyliert werden (s. Abb. 4.4). Von den auf 50 µl eingeeengten dritten und sechsten Fraktionen wurden jeweils 10 µl entnommen und mit 5 µl TMSH (Fluka, 0,25 M in Methanol) versetzt. Die Derivatisierung der Substanzen erfolgt thermisch nach der Injektion der Proben in den Gaschromatographen.

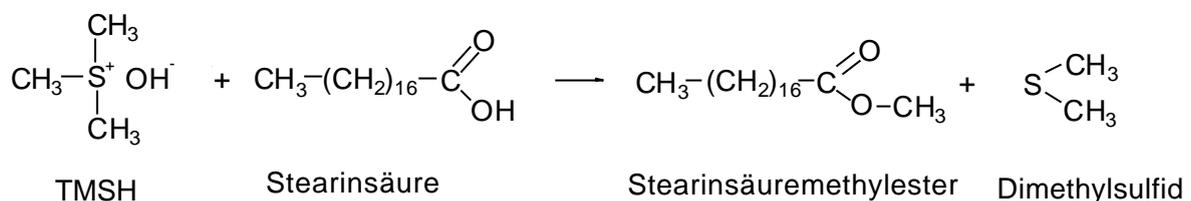


Abb. 4.4: Methylierung von Carbonsäuren durch TMSH

4.6 Gaschromatographie (GC-FID/ECD)

Die Analyse der extrahierten Proben erfolgte mit Hilfe eines gaschromatographischen Systems, das mit verschiedenen Detektoren gekoppelt war. Die gaschromatographische Auftrennung der Extrakte und die Detektion mit FID/ECD sowie dem MS erlauben es, ein großes Spektrum organischer Substanzen zu identifizieren. Durch die hohe Empfindlichkeit dieser Methode ist es möglich, auch noch Substanzen nachzuweisen, die in den Proben nur in Spurenkonzentrationen auftreten. Thermolabile Substanzen sowie nicht-flüchtige Substanzen werden bei der gaschromatographischen Trennung nicht erfaßt.

Zur gaschromatographischen Trennung der Probenextrakte wurden regelmäßig 1 µl jeder Fraktion eingesetzt. Die Trennung erfolgte auf einer Kapillarsäule, die mit einer unpolaren stationären Silikonphase beschichtet ist. Die injizierten organischen Substanzen werden in einem Gasstrom durch die Kapillarsäule transportiert und aufgrund ihrer unterschiedlichen Siedepunkte und Polaritäten separiert. Nach Auftrennung des Eluats wurden die Substanzen simultan mit FID und ECD detektiert.

Dabei registriert der FID relativ unspezifisch organische Verbindungen, während der ECD hochempfindlich und selektiv halogenierte und schwefelhaltige Substanzen detektiert. Die Peaks beider Chromatogramme können wegen der simultanen Detektion unmittelbar einander zugeordnet werden.

Gaschromatograph	GC 8000 (Fisons)
Injektor	SSL71 Split/Splitless Injektor, Injektortemperatur 270 °C, Splitless-Zeit 60 s, Splitverhältnis 1:20
Trennsäule	SE 54, 25 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke
FID	FID-80 (Elektrometer EL 980)
ECD	ECD-40 (ECD-400 Kontrollmodul), ⁶³ Ni-ECD mit 1 nA bei 300 °C im constant current mode, N ₂ als Make-up-Gas
Eluatteilung	Teilungsverhältnis FID/ECD 3:1
Temperaturprogramm	3 min. bei 60 °C, bis 300 °C mit 3 °C/min.
Trägergas	Wasserstoff

Tab. 4.2: Meßtechnische Daten für Gaschromatographie mit FID/ECD-Detektion

4.7 Gaschromatographie mit gekoppelter MS-Detektion (GC-MS)

Bei der Analyse der Proben mit GC-MS wurden die Extrakte zunächst gaschromatographisch getrennt. Die organischen Substanzen gelangen, transportiert durch Trägergas, über ein Einlaßsystem in das Massenspektrometer. Dort werden sie ionisiert und es entstehen positiv geladene Molekülionen. Die meisten Molekülionen zerfallen in positiv geladene Fragment-Ionen und neutrale Bruchstücke. Die Fragment-Ionen werden nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnis getrennt und fortlaufend als Massenspektren registriert. Da der Zerfall der Molekülionen in Fragment-Ionen reproduzierbar ist, wird für jede organische Substanz ein charakteristisches Massenspektrum aufgezeichnet.

Die Messung erfolgte mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer im niederauflösenden full-scan-Modus (EI^+) für den Massenbereich 35-500 Dalton, Tabelle 4.3 zeigt die meßtechnischen Daten.

Gaschromatograph	HP 5890
Injektor	KAS A mit Steuergerät 502 (Gerstel), Splitless-Zeit 90 s, Splitverhältnis 1:20 oder Split/Splitless-Injektor
Trennsäule	BPX 5, 25 m Länge, 0,22 mm Innendurchmesser, 0,25 μ m Filmdicke
Temperaturprogramm	3 min. bei 60 °C, bis 300 °C mit 3 °C/min.
Trägergas	Helium
Massenspektrometer	Finnigan MAT 8222 Sektorfeldgerät
Elektronenenergie	70 eV
Quellentemperatur	200 °C
Scan-Zeit	1 s
Interscan-Zeit	0,1 s
Auflösung	1000

Tab. 4.3: Meßtechnische Daten für Gaschromatographie mit gekoppelter MS-Detektion

Die aufgezeichneten Massenspektren wurden mit Spektren bekannter Substanzen aus Spektrenbibliotheken verglichen (Programm Masslib; Bibliotheken Wiley, Nist`98 mit jeweils 130.000 Einträgen). Stimmt ein von Masslib erstellter Strukturvorschlag mit einem aufgezeichneten Spektrum überein, so wurde dieser Vorschlag mit authentischem Referenzmaterial überprüft. Bei zusätzlicher Übereinstimmung der gaschromatographischen Retentionszeiten wurde die Substanz als zweifelsfrei identifiziert angesehen. Für die zweifelsfreie Identifizierung einiger Substanzen war kein entsprechendes Referenzmaterial erhältlich. Diese Substanzen wurden, wenn deren Spektren eindeutig mit einem Strukturvorschlag aus der Spektrenbibliothek übereinstimmten, mit einem entsprechenden Vermerk in die Liste der identifizierten

Substanzen aufgenommen. Auf die Synthetisierung von Referenzmaterial wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Die Kalibrierung des Meßsystems für die Quantifizierung erfolgte als externe 3-Punkt-Eichung mit Referenzsubstanzen in einem Konzentrationsbereich, der im linearen Meßbereich des Detektors und innerhalb der erwarteten Konzentrationen in den Proben lag. Für ein bis zwei ausgewählte, charakteristische Ionen der Substanzen (Tab. A3 im Anhang) wurde der Response-Faktor des Meßsystems ermittelt. Die Quantifizierung der Probensubstanzen erfolgte über die Bestimmung der Peakflächen der spezifischen Ionen. Bei der Berechnung wurden Wiederfindungsrate und Probenmenge sowie unterschiedliche Einspritzvolumina (Korrektur durch internen Standard) berücksichtigt.

4.8 Wiederfindungsraten, Blanks und Bestimmungsgrenzen

Wiederfindungsraten für Wasserproben wurden bestimmt durch eine Dotierung von hochreinem Wasser (Lichrosolv, Merck) mit Konzentrationen zwischen 1 und 1,25 µg/l der jeweiligen Referenzsubstanzen und nachfolgende Extraktion wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Die Höhe der Dotierung lag in derselben Größenordnung wie die Konzentrationen der Zielsubstanzen in den untersuchten Wasserproben. Die Ergebnisse der Wiederfindungsexperimente sind in Tabelle A4 im Anhang zusammenfassend dargestellt. Dabei handelt es sich um den Mittelwert aus vier Wiederfindungsraten, wobei jeweils ein bis zwei Ionen pro Substanz ausgewertet wurden (s. Tab. A3). Zusätzlich wurde die relative Standardabweichung zwischen den einzelnen Messungen angegeben.

Wiederfindungsraten in Sediment- und Schwebstoffproben wurden durch eine Dotierung von vorextrahierten, feinkörnigen Sedimenten mit jeweils 5 µg Referenzsubstanz und anschließender Extraktion/Fraktionierung (s. Kap. 4.3.2 und 4.4) ermittelt. Die Mittelwerte von 4 Wiederfindungsexperimenten mit den synthetischen Duftstoffen Galaxolid und Tonalid mit relativer Standardabweichung finden sich in Tab. A19.

Blankexperimente werden durchgeführt, um den Eintrag von organischen Spurenverunreinigungen während der Probenaufbereitung im Labor zu untersuchen.

Es wurden drei Blankexperimente gemäß der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Prozedur für Wasserproben durchgeführt. Für die ersten beiden Fraktionen ergab sich eine Laborkontamination der Proben mit Di-iso-butylphthalat, Di-n-butylphthalat, Squalen und DEHP. Dies wurde bei der Quantifizierung berücksichtigt. In den dritten Fraktionen der Wasserproben, die mit TMSH derivatisiert worden waren, wurden neben Phthalaten aliphatische Carbonsäuren sowie Bromphenole gefunden.

Bei GC-MS Analysen von Referenzsubstanzen wurde eine Bestimmungsgrenze von 0,5 ng ermittelt (Verhältnis Signal zu Grundrauschen 10:1). In Wasserproben der Lippe resultierten Konzentrationen von 10 ng/l und in Sedimentproben 2 µg/kg in ähnlichen Signal/Rausch-Verhältnissen aufgrund von Matrixeffekten. Diese Werte wurden daher in der vorliegenden Arbeit als Bestimmungsgrenzen für die gemessenen Proben definiert.

5. Identifizierung und Charakterisierung niedermolekularer organischer Wasserinhaltsstoffe der Lippe

Im folgenden Ergebnisteil werden die lipophilen, niedermolekularen, organischen Wasserinhaltsstoffe, die im Rahmen dieser Arbeit in der Lippe identifiziert werden konnten, qualitativ dargestellt. Neben der Beschreibung des Auftretens dieser Stoffe in der Lippe werden darüber hinaus verfügbare Informationen aus der Literatur wie z.B. natürliches Vorkommen, industrielle Verwendung sowie gegebenenfalls umweltrelevante Daten vorgestellt.

Mit Hilfe der angewendeten analytischen Methoden ist es gelungen, ein breites Spektrum organischer Substanzen im Wasser der Lippe zu erfassen. Über 100 Wasserinhaltsstoffe konnten anhand von Spektrenbibliotheken und der Beschaffung von Referenzmaterial zweifelsfrei identifiziert werden. Für etwa 40 Substanzen existieren plausible Strukturvorschläge, jedoch ist entsprechendes Referenzmaterial kommerziell nicht erhältlich, so daß diese Fälle als Strukturvorschlag aufgenommen wurden. Zahlreiche Verbindungen ließen sich aufgrund ihres Massenspektrums keinem Strukturvorschlag zuordnen. Eine Strukturaufklärung dieser unbekanntem Verbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die identifizierten Wasserinhaltsstoffe der ersten Probenahme sind in Tab. 5.1 zusammenfassend dargestellt. Sie wurden gemäß ihrer strukturellen Eigenschaften (z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Terpenoide) oder ihrer technischen Applikation (z.B. synthetische Duftstoffe) geordnet. Das erfaßte Substanzspektrum reicht von unpolaren Substanzen wie aliphatischen Kohlenwasserstoffen bis hin zu ausgesprochen polaren Substanzen wie freien Carbonsäuren und Phenolen.

Verfügbare Informationen über Vorkommen und Verwendung der identifizierten Wasserinhaltsstoffe sind in Tab. 5.2 zusammenfassend dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß ein großer Teil der Verbindungen als Ausgangs- oder Zwischenprodukte bei industriellen Synthesen, als Weichmacher, Flammschutzmittel, Arzneimittel oder Duftstoffe verwendet werden. Ein anderer Teil der Wasserinhaltsstoffe ist potentiell biogener oder geogener Herkunft. In Kapitel 6 wird versucht, die detektierten Verbindungen den spezifischen Eintragsquellen und Eintragspfaden zuzuordnen. Erstaunlich ist, daß im Rahmen dieser Untersuchungen keine Pestizide detektiert werden konnten, obwohl mit der gleichen Methodik Pestizide in der Elbe nachgewiesen wurden und das Auftreten von verschiedenen

Pestiziden im Wasser der Lippe bekannt ist (Hildebrandt, 1995, Landesumweltamt NRW, 1997).

Einige besonders interessante Substanzen oder Substanzgruppen werden im folgenden aus der Vielzahl der in den Wasserproben der ersten Probenahme detektierten Verbindungen herausgegriffen und genauer vorgestellt. Bei den meisten dieser Stoffe handelt es sich um anthropogen eingetragene Umweltkontaminanten, aber auch einige Stoffe potentiell biogener oder geogener Herkunft werden diskutiert. Dabei wurden Verbindungen ausgewählt, die strukturell interessant erschienen, die besonders häufig und in hohen Konzentrationen in den untersuchten Proben auftraten oder die als Umweltkontaminanten bisher kaum bekannt waren. Viele der in diesem Kapitel vorgestellten Stoffe wurden zur umfassenden Charakterisierung der organischen Fracht der Lippe auch quantitativ erfaßt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 7 vorgestellt.

Unter den im Lippewasser identifizierten *polycyclischen aromatischen Verbindungen* (s. Tab. 5.1) gehören Naphthalin, Phenanthren und Fluoren zur Gruppe der PAK (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe), deren Auftreten in der aquatischen Umwelt als Indikator für den Eintrag von Mineralölprodukten und Abgasen gelten (z.B. Pettersen et al., 1997; Ollivon et al., 1998). Da PAK kaum wasserlöslich sind ($\log K_{OW}$ 3-7; Güsten, 1991), werden sie vor allem an partikuläres Material gebunden und kommen im Sediment in großer Anzahl und in hohen Konzentrationen vor (z.B. Canton et al., 1992; Zhou et al., 1998).

9-Fluorenon (Abb. 5.1) wird industriell als Dehydrierungsmittel verwendet (s. Tab. 5.2) und konnte in über der Hälfte der Wasserproben nachgewiesen werden (s. Tab. 5.1). Es entsteht auch als Fluoren-Metabolit beim mikrobiellen Abbau von PAK in Böden (Meyer, 1999) und könnte daher auch ein Oxidationsprodukt von Fluoren aus Mineralölprodukten oder Abgasen sein. Über das Auftreten und die Wirkung von 9-Fluorenon in der aquatischen Umwelt ist kaum etwas bekannt, außer daß es in Trinkwasser und Oberflächengewässern im östlichen Ontario, USA, und in Elbewasser nachgewiesen wurde (Verschueren, 1996; Hildebrandt, 1995).

9,10-Anthracendion und Acridin werden als Ausgangsprodukte für die industrielle Synthese von Farbstoffen verwendet und traten jeweils in einer Lippewasserprobe auf. 9,10-Anthracendion entsteht außerdem als Metabolit beim mikrobiellen Abbau

von Anthracen in Böden (Meyer, 1999). Aus biologischen Tests ist bekannt, daß Acridin ab Konzentrationen im Milligramm pro Liter Bereich toxisch für Arthropoden (0,7 mg/l) und Fische ist (5 mg/l) und eine starke Tendenz zur Bioakkumulation hat (BCF für verschiedene Organismen = 30) (Verschueren, 1996).

9-Methylacridin (Abb. 5.1) konnte in jeder Probe, außer in der Lippequelle nachgewiesen werden (s. Tab. 5.1). Über eine industrielle Verwendung dieser Substanz gibt es keine Informationen. In Abläufen von kommunalen Kläranlagen ist dieser Stoff jedoch ein typischer Kontaminant (Grohmann et al., 1998). Möglicherweise wird 9-Methylacridin während des Klärprozesses gebildet, da es in Kläranlagenzuläufen nicht auftrat (Grohmann, 1995) und kann als Marker für Abwässer kommunaler Kläranlagen von Nutzen sein.

Unter den Estern sind die Weichmacher Hexandisäurebis(2-ethylhexyl)ester, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat (TXIB) (Abb. 5.1) und Triethylcitrat erwähnenswert, die in vielen der untersuchten Proben auftraten. Weichmacher werden in großem Stil industriell produziert und verleihen Plastikprodukten die nötige Elastizität. TXIB wurde bereits im Wasser und in den Sedimenten der Elbe nachgewiesen (Hildebrandt, 1995; Schwarzbauer, 1997). Nach einer Studie der Danish EPA (2001) ist es gering wasserlöslich (1-2 mg/l; geschätzter $\log K_{OW}$ 4,1) und vermutlich wenig toxisch. Triethylcitrat, ein Zitronensäureester, findet nicht nur als Weichmacher Verwendung, sondern ist als Trägerstoff E1505 auch Bestandteil vieler Lebensmittel. Da es die enzymatische Zersetzung von Schweiß hemmt, ist es außerdem ein wichtiger Zusatz in Deodorants und wird darüber hinaus in allen Arten von Kosmetika als Lösungsmittel, Verdünnung und Fixateur eingesetzt. In geringen Mengen kommt es als natürlicher Bestandteil von Wein vor. Laut der Zeitschrift Ökotest ist es gesundheitlich unbedenklich. Das Auftreten dieser Verbindung in der aquatischen Umwelt ist bekannt (Hildebrandt, 1995).

Phthalate konnten in ausnahmslos jeder Wasserprobe von der Quelle bis zur Mündung nachgewiesen werden. Das Vorkommen von Phthalaten im Wasser der Lippequelle kann auf verunreinigtes Grundwasser zurückgeführt werden. Phthalate kommen nahezu ubiquitär vor, da sie in großen Mengen produziert, in vielen Bereichen eingesetzt und daher diffus in die Umwelt eingetragen werden. Hinzu kommt eine gewisse Stabilität gegenüber physikalisch-chemischen und biologischen Abbaureaktionen. Sie sind bedeutende Zusatzstoffe in der Kunststoffindustrie, was

schon daraus abzuleiten ist, daß ihr Gewichtsanteil am Kunststoff bis zu 67 % beträgt (Koch, 1995). Phthalate wurden vielfach in Flußsedimenten (z.B. Schwarzbauer, 1997), Flußwasser (z.B. Espadaler et al., 1997) und Abwasser von Kläranlagen (z.B. Paxéus, 1996) nachgewiesen. Bedingt durch ihre gute Lipidlöslichkeit und Persistenz zeigen sie eine starke Biokonzentrationstendenz in Organismen (Koch, 1995). Durch Tierexperimente ist die endokrine Wirkung von DEHP (Bis-(2-ethylhexyl)phthalat) bei verschiedenen Säugetierarten erwiesen (u.a. Parks et al., 2000). Endokrin wirksame Stoffe greifen bereits in niedrigen Konzentrationen in den hormonellen Steuerungsmechanismus von Menschen und Tieren ein und können schädliche Gesundheitseffekte in einem intakten Organismus oder seinen Nachkommen auslösen. DEHP gehört zu den Substanzen, die nach der Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates in die Liste prioritärer Schadstoffe aufgenommen wurde.

Unter den *Alkoholen und Ethern* wurde 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD) (Abb. 5.1) wie die Phthalate in allen Lippewasserproben identifiziert (s. Tab. 5.1). TMDD wird industriell als Dispersionsmittel in Farben und Reinigungsmitteln verwendet (Ash & Ash, 1991) und ist bisher nicht als Umweltkontaminant bekannt. Es wurde jedoch in Konzentrationen bis zu 69 µg/l in Mineralwässern nachgewiesen, die in Trinkkartons mit Polyethylenbeschichtung verkauft werden (Kleinschnitz & Schreier, 1998). Dabei kommt die bedruckte Außenseite des Kartons während des Produktionsprozesses mit der polyethylenbeschichteten Innenseite in Berührung, worauf das TMDD im Polyethylen gespeichert wird und nach dem Befüllen ins Mineralwasser migriert. Dies indiziert eine relativ gute Wasserlöslichkeit von TMDD.

Unter den *halogenierten Verbindungen* fallen die Bromphenole und Dibromphenole durch ihr häufiges Vorkommen in den untersuchten Proben auf (s. Tab. 5.1). Möglicherweise stellen sie eine Laborkontamination dar, da sie auch im Blank gefunden wurden. Hexachlorbutadien und drei Isomere von Bis-(chlorpropyl)ether wurden ausschließlich im Lippeunterlauf nachgewiesen. Beide Verbindungen sind Nebenprodukte der industriellen Synthese von chlorierten Verbindungen (Koch, 1995; Franke et al., 1995a). Bis-(chlorpropyl)ether sind bisher kaum als Umweltkontaminanten bekannt und konnten von Franke et al. (1995a) in der Elbe und der Saale identifiziert werden. Der Eintrag dieser und anderer Haloether in das Flußsystem Elbe wurde auf Abwässer der chlorchemischen Industrie zurückgeführt.

Franke et al. (1995a) bemerkten, daß Bis-(dichlorpropyl)ether bei der biologischen Abwasserbehandlung kaum abgebaut werden, was auf ihre Persistenz in der aquatischen Umwelt schließen läßt. Im Gegensatz zu den Haloethern ist Hexachlorbutadien ein bereits gut erforschter Umweltschadstoff. Die Haupteintragsquellen in die Umwelt dürften Abwässer der chlorchemischen Industrie sowie Sondermülldeponien mit Industrieabfällen sein (Lee & Fang, 1997; Feige-Munzig & Zoubek, 1999). Da Hexachlorbutadien leicht flüchtig ist, wurde es als Deponiegas von Sondermülldeponien nachgewiesen (Feige-Munzig & Zoubek, 1999) und kommt frei oder an Partikel gebunden in der Atmosphäre vor (bis 39 ppt; Choudhary, 1995). In der aquatischen Umwelt wird Hexachlorbutadien bevorzugt an Sedimentpartikel gebunden. Die Wasserlöslichkeit ist gering (5 µg/l bei 20°C; Koch, 1995). In den Großen Seen in den USA, an deren Ufern sich viele Industriebetriebe befinden, wurden Konzentrationen bis zu 120 µg/kg im Sediment festgestellt (Choudhary, 1995). Hexachlorbutadien wird in Kläranlagen zwar teilweise biologisch abgebaut, ist aber als sehr giftig für Wasserorganismen einzustufen und tendiert zur Bioakkumulation (BCF 3,05) (Koch, 1995). In der Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 20. November 2001 wurde Hexachlorbutadien in die Liste prioritärer Schadstoffe aufgenommen.

Die *phosphororganische Verbindung* Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) (Abb. 5.1) wurde in jeder Wasserprobe der ersten Probenahme nachgewiesen, außer in der Lippequelle. Tri-iso-butylphosphat, Tri-n-butylphosphat, Triethylphosphat und Triphenylphosphat, weitere organisch substituierte Trisphosphate, wurden dagegen eher unregelmäßig angetroffen. Bei den genannten Trialkylphosphaten und TCEP handelt es sich um Verbindungen, die als Flammschutzmittel Bestandteile von Lacken, Schmiermitteln, Teppichen, Gehäusen elektronischer Geräte und Polstermöbeln sind. Neben der flammhemmenden Wirkung zeichnen sich die organisch substituierten Trisphosphate auch durch ihre Verwendung als Weichmacher aus. Durch ihre Doppelfunktion als Weichmacher und Flammschutzmittel werden sie daher gern als Plastikadditive eingesetzt (Metzger & Möhle, 2001). Trialkylphosphate und TCEP wurden bereits von mehreren Autoren in Flußwasser (z.B. Ishikawa et al., 1985; Bohlen et al., 1989; Hildebrandt, 1995) sowie in Abläufen kommunaler Kläranlagen (Paxéus, 1995; Metzger & Möhle, 2001) und Flußsedimenten nachgewiesen (Metzger & Möhle, 2001). Sie wirken teilweise schon in geringen Konzentrationen toxisch auf aquatische Organismen (Kuhlmann, 1991).

Tributylphosphat ist zwar giftig für Wasserorganismen (LC 50 *Daphnia pulex* 68 mg/l), aufgrund seiner leichten biologischen Abbaubarkeit sind jedoch Wasserorganismen schädigende Konzentrationen in Oberflächengewässern nicht zu erwarten (Koch, 1995). Besonders problematisch ist dagegen TCEP, da es eine hohe Persistenz aufweist. Obwohl dieser Stoff laut Aussagen der Industrie bereits seit mehreren Jahren nicht mehr verwendet wird, ist er dennoch in Flußwasser und Flußsedimenten nachweisbar (Metzger & Möhle, 2001). Im Februar 1998 wurde von der SPD ein Antrag (13/10853) im Bundestag gestellt, der das Verbot von TCEP in verbrauchernahen Produkten auf EU-Ebene fordert.

Triphenylphosphinoxid wurde in sechs Proben im Unterlauf der Lippe identifiziert. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Wittig-Reaktion, die u.a. zur industriellen Synthese von olefinischen Naturstoffen wie Carotinoiden, Vitamin D, Squalen etc. durchgeführt wird. Es entsteht außerdem bei der Desoxygenierung von Peroxiden und anderen Oxiden mit Triphenylphosphin. Bisher wurde das Auftreten dieser Verbindung in der natürlichen Umwelt nicht beschrieben.

Die *schwefelorganische Verbindung* N-Butylbenzolsulfonamid (NBBS) (Abb. 5.1) war ein fast immer präsender Wasserinhaltsstoff entlang des gesamten Flußlaufes (s. Tab. 5.1). Das ist erstaunlich, da die Produktion und Verwendung von NBBS in Deutschland gestoppt wurde, als neurotoxische Effekte dieses Weichmachers bekannt wurden (Huppert & Würtele, 1998; Nerurkar et al., 1993). NBBS wurde im Abwasser verschiedener deutscher kommunaler Kläranlagen in Konzentrationen von bis zu 2 µg/l nachgewiesen (Huppert & Würtele, 1998); das Vorkommen in Elbewasser ist ebenfalls bekannt (Hildebrandt, 1995).

2-Methylthiobenzothiazol (Abb. 5.1), eine *heterocyclische Verbindung*, wurde ebenfalls in den meisten Wasserproben angetroffen. Diese Verbindung besitzt kein eigenes industrielles Anwendungsgebiet, sondern entsteht nach Schmegel (1995) als Transformationsprodukt des Vulkanisationsbeschleunigers 2-Mercaptobenzothiazol. Dabei reagierten ubiquitär in der Natur vorkommende Methyltransferasen mit dem Ausgangsprodukt zu seiner methylierten Form 2-Methylthiobenzothiazol. Dieser Vorgang wurde durch Reemtsma et al. (1995) bestätigt, die in Gerbereiabwässern den Abbau des Fungizids 2-Thiocyanomethylthiobenzothiazol über 2-Mercaptobenzothiazol zu 2-Methylthiobenzothiazol verfolgten. Daneben entsteht 2-Methylthiobenzothiazol als Nebenprodukt bei der Kautschuk-Herstellung und gelangt

durch Reifenabrieb in die Umwelt (ARGE Elbe, 2000). Daher wurden in Straßenkanälen, Straßengräben und Autobahnablaufproben Konzentrationen bis zu 59 µg/l ermittelt. Im Wasser der Elbe und in Nebenflüssen der Elbe lag die Konzentrationsspanne zwischen 15 und 60 ng/l, was auf die ubiquitäre Verteilung der Verbindung hinweist (ARGE Elbe, 2000). Aus dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten $\log K_{OW}$ von 3,1 (Schmeigel, 1995) läßt sich eine Neigung zur Bio- und Geoakkumulation herleiten. Die Substanz ist schwer abbaubar in der biologischen Abwasserbehandlung (Reemstma et al., 1995) und daher vermutlich weitgehend persistent in der aquatischen Umwelt, worauf schon ihr Vorkommen im marinen Milieu schließen läßt (Bester et al., 1997).

Dehydroabietinsäure (DHAA), ein tricyclisches *Terpenoid*, konnte in zahlreichen Lippewasserproben identifiziert werden (s. Tab. 5.1). Es ist ein Bestandteil von Baumharzen und -rinden und kommt daher als natürliches Zersetzungsprodukt von Holz in Fließgewässern vor. Daher verwundert es nicht, daß diese Substanz auch im Wasser der Quellprobe enthalten ist, entspringt die Lippequelle doch in einem von Bäumen umstandenen See. Obwohl DHAA und andere Harzsäuren biogener Herkunft sind, sind sie in den Konzentrationen, in denen sie in Abwässern von Papiermühlen auftreten, fischgiftig. DHAA wirkt bei einer Konzentration von 20 µg/l toxisch auf Regenbogenforellen (*Salmo gairdneri*) (Oikari et al., 1981). Es wird im Wasser photolytisch über eine Reihe verschiedener Degradationsprodukte abgebaut, die weniger toxisch als das Ausgangsprodukt sind (Corin et al., 2000).

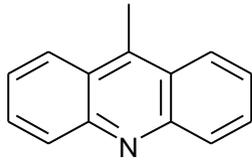
Acetylcedren und Menthylacetat, die in jeweils einer Probe nachgewiesen wurden, kommen natürlich in Zedernöl bzw. Pfefferminzöl vor. Acetylcedren wird in der Parfümindustrie als Fixateur und als Duftnote für Holz- und Ledergerüche verwendet. Menthylacetat wird für Duftkompositionen vom Pfefferminztyp benutzt (Ullmann's Encyclopedia, 2001). Da die Flora im Lippegebiet weder durch Zedernwälder noch durch ausgedehnte Pfefferminzfelder geprägt ist, werden beide Terpeneide vermutlich industriell oder durch kommunale Abwässer eingetragen.

Campher und Epicampher, bicyclische Terpeneide, die sich lediglich in der Position eines Sauerstoffsubstituenten unterscheiden, wurden in einer Probe im Unterlauf der Lippe gefunden. In der Natur kommt Campher im Holz des asiatischen Campher-Baumes (*Cinnamomum camphora*), aber auch in verschiedenen Kräutern wie Rosmarin, Lavendel, Wacholder und Baldrian vor. In der Celluloid-Industrie wird

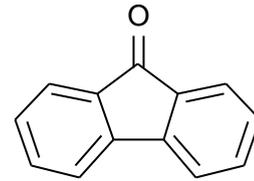
Campher als Weichmacher benutzt, außerdem wird es u.a. zur Herstellung von Mottenbekämpfungs- und Desinfektionsmitteln verwendet (Römpp, 2001). Epicampher kommt möglicherweise vergesellschaftet mit Campher vor; es wurden in der Literatur aber keine Informationen darüber gefunden. Wie bei Acetylcedren und Menthylacetat ist davon auszugehen, daß Campher und Epicampher durch anthropogene Aktivität in die Lippe gelangten.

Das Auftreten von pharmazeutischen Wirkstoffen und deren Abbauprodukten, die hier den *physiologisch wirksamen Verbindungen* zugeordnet wurden, in der aquatischen Umwelt wurde in jüngerer Zeit zum Gegenstand der Forschung und wird auch bereits in der Öffentlichkeit diskutiert. Im Wasser der Lippe wurden fünf verschiedene Arzneiwirkstoffe aus der Humanmedizin gefunden; drei davon wurden als Methylester detektiert. Clofibrinsäure (Abb. 5.1) konnte in den meisten der untersuchten Lippewasserproben nachgewiesen werden (s. Tab. 5.1). Es ist ein pharmakologisch aktiver Metabolit des Clofibrats, das als Wirkstoff in Mitteln eingesetzt wird, die den Blutfettspiegel senken (Rote Liste online). Im menschlichen Organismus geschieht die komplette Hydrolyse von Clofibrat zu Clofibrinsäure direkt nach der Einnahme des Medikaments. Clofibrinsäure kommt daher in Abwässern kommunaler Kläranlagen und in Flußwasser vor, nicht aber der ursprünglichen Wirkstoff Clofibrat (Ternes, 1998). Buser et al. (1998a) schließen aus dem weit verbreiteten Vorkommen von Clofibrinsäure sowohl in Flüssen und Seen als auch in marinen Bereichen auf die hohe Mobilität und Persistenz dieses Wirkstoffmetabolites. Stan et al. (1994) wiesen Clofibrinsäure in Konzentrationen bis zu 165 ng/l in Berliner Leitungswasserproben nach.

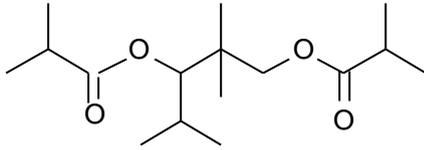
Propyphenazon (Abb. 5.1) trat ebenfalls häufig in den untersuchten Proben auf und ist ein Antipyretikum (fiebersenkendes Mittel) und Analgetikum (Schmerzmittel), das bei leichten bis mäßig starken Schmerzen angewendet wird (Rote Liste online). Es ist strukturell dem Wirkstoff Phenazon (1,2-Dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-on), ebenfalls einem Analgetikum, eng verwandt und unterscheidet sich von diesem nur durch einen Alkylrest am Pyrazol-Grundgerüst. Es sind kaum umweltchemische Untersuchungen bekannt, die sich mit dem Auftreten von Propyphenazon in Oberflächengewässern beschäftigen. Der Wirkstoff konnte aber in Grundwasserbrunnen einer deutschen Trinkwassergewinnungsanlage in Konzentrationen bis zu 1465 ng/l nachgewiesen werden (Heberer et al., 1997).



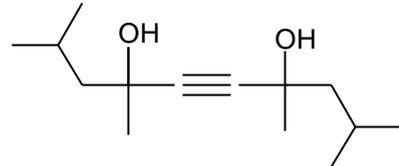
9-Methylacridin



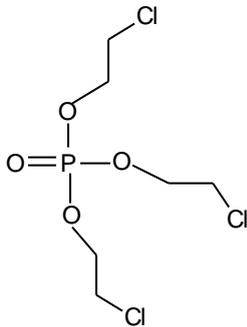
9-Fluorenol



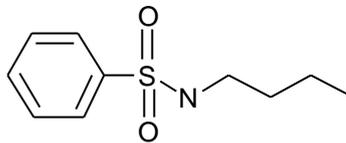
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol diisobutyrate (TXIB)



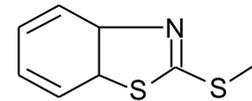
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD)



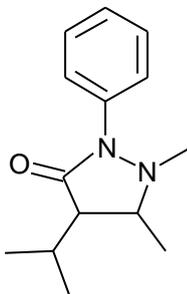
Tris(2-chloroethyl)phosphat



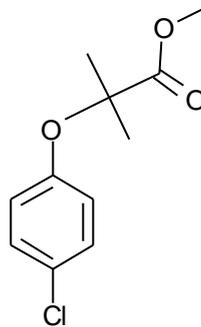
N-Butylbenzolsulfonamid (NBBS)



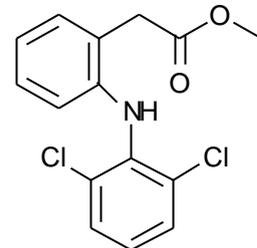
2-Methylthiobenzothiazol



Propyphenazon



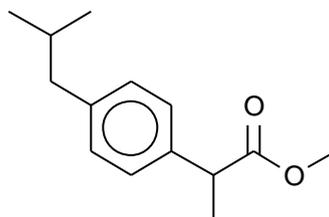
Clofibrinsäuremethylester



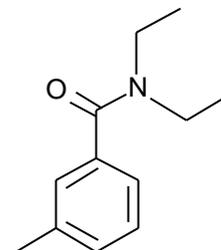
Diclofenacmethylester



Carbamazepin



Ibuprofenmethylester



N,N-Diethyl-m-toluamid

Abb. 5.1: Strukturformeln einiger Wasserinhaltsstoffe der Lippe (korrekte chemische Namen der Pharmazeutika s. Tab. 5.1)

Diclofenac (Abb. 5.1) wurde hauptsächlich im Oberlauf der Lippe detektiert. Es wird gegen Entzündungen und Rheuma eingesetzt, ein bekanntes Arzneimittel mit diesem Wirkstoff ist Voltaren® (Rote Liste online). Das Auftreten von Diclofenac in Oberflächengewässern und kommunalen Abwässern ist bekannt (Ternes, 1998; Buser et al., 1998b). Es wird nicht an partikuläres Material gebunden und daher nicht im Sediment akkumuliert. Im Wasser wird es schnell durch photolytische Prozesse abgebaut (Buser et al., 1998b).

Ibuprofen (Abb. 5.1), ein Antiphlogistikum (entzündungshemmendes Mittel) und Analgetikum, trat in mehreren Lippewasserproben auf. Ibuprofen wird im menschlichen Organismus zu einem großen Teil zu den Ibuprofen-Metaboliten Ibuprofen-OH und Ibuprofen-COOH abgebaut. Sowohl das Ausgangsprodukt Ibuprofen als auch dessen Metabolite werden ausgesprochen effektiv in kommunalen Kläranlagen abgebaut. Dabei wurden Abbauraten von über 95 % berichtet, die hauptsächlich auf der biologischen Degradation der Ausgangsstoffe beruhen, wie in enantioselektiven Analysen ermittelt wurde (Buser et al., 1999). Trotz der fast vollständigen Degradation von Ibuprofen und seinen Metaboliten in Kläranlagen wird der Wirkstoff immer wieder in Oberflächengewässern nachgewiesen (z.B. Ternes, 1998; Sattelberger, 1999; Kolpin et al., 2002). Dies ist möglicherweise auf den Direkteintrag von ungeklärtem Abwasser in Flüsse und Seen durch überlaufende Rückhaltebecken während Hochwasserereignissen oder auf Haushalte, die nicht an das Abwassersystem angeschlossen sind, zurückzuführen (Buser et al., 1999). Ein signifikanter Eintrag von Ibuprofen durch die Abläufe von Kläranlagen ist auch durch stark schwankende Wirkstoffkonzentrationen in den Zuläufen sowie durch unterschiedliche Kapazitäten der biologischen Stufen der einzelnen Kläranlagen denkbar.

Das Antiepileptikum Carbamazepin (Abb. 5.1) wurde in den meisten Proben gefunden, interessanterweise sogar in der Lippequelle. Dies deutet darauf hin, daß bereits das Grundwasser, aus dem die Lippequelle gespeist wird, mit Umweltchemikalien belastet ist, denn diese Substanz kann nicht durch die Probenaufbereitung eingetragen worden sein. Da die Lippequelle (als sogenanntes Odinsauge) in einem kleinen See entspringt, ist auch eine mit Medikamenten belastete direkte Schadstoffeinleitung durch das anliegende Kurkrankenhaus nicht ausgeschlossen. Carbamazepin wurde bereits mehrfach in Abwässern von

kommunalen Kläranlagen und Oberflächengewässern gemessen (z.B. LUA Baden-Württemberg, 2000; Ternes, 1998). Die Tatsache, daß es nur zu einem geringen Teil in Kläranlagen mit biologischen Reinigungsstufen abgebaut wird (Ternes, 1998), läßt auf die Persistenz dieses Wirkstoffes in der aquatischen Umwelt schließen.

Der Grund für das Auftreten der beschriebenen Pharmaka ist neben ihrer weit verbreiteten Anwendung vor allem ihre Persistenz. Die meisten Medikamente werden nicht komplett im menschlichen Organismus abgebaut, d.h. der Wirkstoff und/oder dessen Abbauprodukte werden ausgeschieden und gelangen in das kommunale Abwassersystem. Viele Medikamente werden in der biologischen Stufe der Kläranlagen nur teilweise abgebaut, z.B. Diclofenac zu 69 %, Carbamazepin jedoch nur zu 7 % (Ternes, 1998). Da Arzneimittelwirkstoffe physiologisch wirksam sind, können sie verändernd in den Stoffwechsel von aquatischen Organismen eingreifen. Welche Konsequenzen das nach sich ziehen kann, ist bislang kaum erforscht.

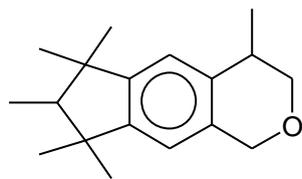
Coffein, ein Xanthinderivat, ist in zahlreichen Arzneimitteln und natürlich vielen Erfrischungsgetränken enthalten. Es konnte in einigen Wasserproben der ersten Probenahme nachgewiesen werden (s. Tab. 5.1). In einer Untersuchung von 19 deutschen Flüssen erwies sich Koffein als ubiquitärer Wasserkontaminant, der überwiegend in Konzentrationen größer 0,05 µg/l, in einigen Fällen mit Spitzenwerten über 1 µg/l angetroffen wurde (Prösch & Puchert, 1998). Aufgrund seines häufigen Vorkommens in Abwässern von Kläranlagen könnte es sich als nützlicher anthropogener Marker erweisen (Standley et al., 2000). Über die biologische Abbaubarkeit und ökotoxikologische Relevanz von Coffein ist noch nichts bekannt

N,N-Diethyl-m-toluamid (DEET) (Abb. 5.1), eine weitere physiologisch wirksame Verbindung, ist ein wirksames Insektenrepellent, dessen Anwendung in Deutschland u.a. unter dem Markennamen Autan® (35 % DEET) allgemein verbreitet ist. In der Natur kommt es in den weiblichen Baumwollspinnern *Pectinophora gossypiella*, einem Baumwollschädling, vor. DEET konnte als Wasserinhaltsstoff in nahezu allen Lippewasserproben entlang des gesamten Flußlaufes festgestellt werden (s. Tab. 5.1). Offensichtlich ist dieser Stoff ein weit verbreiteter Umweltkontaminant, da er bereits in zahlreichen amerikanischen und deutschen Flüssen detektiert wurde (Hildebrandt, 1995; Knepper et al., 1996; Kolpin et al., 2002). Der Eintrag in Oberflächengewässer erfolgt hauptsächlich durch kommunale Abwässer und zeigt eine starke Saisonalität mit Spitzenwerten im Sommer und Herbst, der

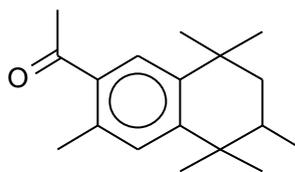
Hauptanwendungszeit dieses Wirkstoffes als Insektenabwehrmittel. DEET ist prinzipiell mikrobiologisch abbaubar, jedoch geht dieser Abbau, wie in Schüttelversuchen im System Wasser/Boden-Wasser festgestellt wurde, sehr langsam vor sich (Knepper et al., 1996). Die Aufnahme einer einmaligen Dosis DEET durch die Haut (400 mg/kg) führte bei Ratten zu einem Anstieg von 8-Hydroxy-2'-deoxyguanosin im Urin, einem Biomarker für die oxidative Zerstörung der DNS (Abu-Qare & Abou-Donia, 2000). In Konzentrationen von 71,3 mg/l wirkt es akut toxisch auf Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) (Kolpin, 2002 und Referenzen darin). Über eine Tendenz zur Bioakkumulation ist bisher nichts bekannt. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit von DEET und seinen lipophilen Eigenschaften ist aber davon auszugehen, daß es stark in Fettgeweben angereichert wird (Knepper et al., 1996).

Die polycyclischen *synthetischen Duftstoffe* Galaxolid, Tonalid, Celestolid und Pantolid (Abb. 5.2) sind Ersatzstoffe für den natürlichen Moschus, einem Drüsensekret des im asiatischen Hochland lebenden Moschushirsches. Sie sind in zahlreichen Wasch- und Reinigungsmitteln, Weichspülern und Kosmetika enthalten. In Europa überstieg die Produktionsrate der beiden meist genutzten Verbindungen, Galaxolid und Tonalid, 2000 Tonnen pro Jahr (Balk & Ford, 1999). Das Auftreten von polycyclischen Moschusersatzstoffen in Oberflächengewässern, Abwässern und Fischen wurde erstmals von Eschke et al. dokumentiert (1994, 1995a). Von Lach & Steffen (1997) konnten sie auch in Gewässersedimenten identifiziert werden. Obwohl verschmutztes Flußwasser im Meer stark verdünnt wird, wurden Galaxolid und Tonalid selbst in Wasserproben der Deutschen Bucht nachgewiesen (Bester et al., 1998).

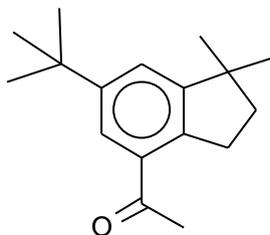
Der direkte Kontakt mit Galaxolid und Tonalid bei der Anwendung von Kosmetikprodukten und der indirekte Kontakt durch deren Präsenz in der Umwelt stellt nach Ford (1998) kein signifikantes Risiko für die menschliche Gesundheit dar. Trotzdem ist es besorgniserregend, daß Galaxolid und Tonalid in alkoholischen Lösungen via Diffusion durch die Haut in den menschlichen Körper eindringen (Ford et al., 1999). Aufgrund ihrer guten Fettlöslichkeit und ihrer Persistenz zeigen synthetische Moschusersatzstoffe ein erhebliches Biokonzentrationspotential in Fischen (Eschke et al., 1995a) und reichern sich in menschlichem Fettgewebe und Muttermilch an (Eschke et al., 1995b).



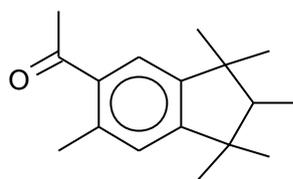
Galaxolid



Tonalid



Celestolid



Pantolid

Abb. 5.2: Polycyclische Moschusersatzstoffe im Wasser der Lippe (gebräuchliche chemische Namen s. Tab. 5.1)

Bei der biologischen Abwasserbehandlung in Kläranlagen werden Galaxolid und Tonalid zu jeweils 91,5 % und 89,0 % aus dem Abwasser entfernt (Simonich et al., 2000). Der Abbau von Galaxolid in Flüssen erfolgt möglicherweise über das Galaxolid-Lacton, das im Wasser der Elbe und der Oder entdeckt wurde (Franke et al., 1999). Galaxolid und Tonalid wurden mit einer Umsetzungsrate von einem Drittel pro Tag von amerikanischen Sonnenbarschen (auch Bluegill, *Lepomis macrochirus*) metabolisiert (Balk & Ford, 1999). Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, daß beide Verbindungen nach ihrem Eintrag in die Umwelt durch chemische und/oder biologische Degradationsprozesse verändert werden.

Moschusersatzstoffe kommen in der wäßrigen Phase vor, werden aber auch an partikuläres Material gebunden. Das macht sie neben ihrer weiten Verbreitung und ihrer möglicherweise toxischen Eigenschaften zu einer besonders interessanten Stoffgruppe, auf die in Kap. 8 näher eingegangen wird.

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Aliphatische Kohlenwasserstoffe																			
Undecan				X		X										X			X
Dodecan		X		X		X				X		X			X	X	X		X
Tridecan	X	X	X	X	X		X		X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Tetradecan	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Pentadecan	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Hexadecan	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Heptadecan	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Octadecan	X		X	X		X										X		X	
Tetracosan																			X
Pentacosan						X													X
Squalen	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X	X
Monoaromatische Kohlenwasserstoffe																			
Ethylbenzol			X						X	X	X					X	X	X	X
1,3- und 1,4-Xylol		X	X			X	X		X		X					X	X	X	X
1,2-Xylol	X		X			X			X		X					X	X	X	X
C ₃ -Benzole (5 Isomere)	(X)	X	(X)			(X)	(X)		(X)		(X)					(X)	X	(X)	(X)
C ₄ -Benzole (2 Isomere)																	X		
Resorcin, 1,3-Dihydroxybenzol*		X				X										X			
Polycyclische aromatische Verbindungen																			
Naphthalin	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X			X		X	X	X
Phenanthren	X		X		X	X		X		X		X	X	X	X	X	X	X	X
Fluoren							X												
9-Fluorenon	X		X		X	X		X			X	X		X	X				X
Acridin						X													
9-Methylacridin	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dihydronaphthalin*		X	X			X	X	X		X									
Anthrachinon, 9,10-Anthracendion						X													

Tab. 5.1: Identifizierte organische Inhaltsstoffe im Wasser der Lippe, August 1999 (LW1P)

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Polycyclische																				
aromatische Verbindungen																				
4-H-Cyclopenta(def)-phenanthren-4-on							X													
Aliphatische																				
Carbonsäuren																				
<i>n</i> -Octansäure ^(m)	X	X		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>n</i> -Nonansäure ^(m)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>n</i> -Decansäure ^(m)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>n</i> -Undecansäure ^(m)					X			X	X					X						
<i>n</i> -Dodecansäure ^(m)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>n</i> -Tridecansäure ^(m)							X	X									X			
<i>n</i> -Tetradecansäure ^(m)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
iso-Pentadecansäure ^(m)		X									X			X	X	X	X	X	X	X
Anteiso-Pentadecansäure ^(m)										X					X					
<i>n</i> -Pentadecansäure ^(m)	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Palmitoleinsäure, 9-Hexadecensäure ^(m)	X	X			X	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X
<i>n</i> -Hexadecansäure ^(m)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X
<i>n</i> -Heptadecansäure ^(m)		X	X		X	X	X		X				X		X				X	X
Linolsäure, 9,12-Octadecadiensäure ^(m)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Ölsäure, 9-Octadecensäure ^(m)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
<i>n</i> -Octadecansäure ^(m)	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>n</i> -Eicosansäure ^(m)		X		X			X		X									X	X	X
<i>n</i> -Docosansäure ^(m)		X		X														X	X	
<i>n</i> -Tetracosansäure ^(m)		X					X								X		X	X		
Aromatische																				
Carbonsäuren																				
Benzoessäure ^(m)	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4-tert-Butylbenzoessäure ^(m)	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tab. 5.1: Identifizierte organische Inhaltsstoffe im Wasser der Lippe, August 1999 (LW1P)

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Aromatische																				
Carbonsäuren																				
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure ^(m)				X	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X		
Phenyllessigsäure ^(m)		X	X							X						X	X			
Hydrozimtsäure, 3-Phenylpropansäure ^(m)	X	X	X			X		X		X		X								
Phthalsäure* oder Phthalsäureanhydrid*	X	X			X						X									
Ester																				
2-Butendisäure-dibutylester	X		X	X	X	X		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Hexandisäure-di-isopropylester*	X							X				X								
Hexandisäure-di-n-butylester	X			X							X	X							X	
Hexandisäurebis(2-ethylhexyl)ester	X		X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X				X	
Isopropylmyristat																				
TXIB, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol diisobutyrat	X	X		X	X			X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Triethylcitrat		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					X			X	
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	X						X		X	X	X	X			X	X	X	X	X	
Acrylsäure-2-ethylhexylester*		X							X	X	X					X	X		X	
4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester				X																
1,2-Ethandioldiacetat*												X								
4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olid				X																
Phthalate																				
Dimethylphthalat	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	

Tab. 5.1: Identifizierte organische Inhaltsstoffe im Wasser der Lippe, August 1999 (LW1P)

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Phthalate																				
Diethylphthalat	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Di-iso-butylphthalat	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Di-n-butylphthalat	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DEHP, Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dimethylhexahydrophthalat*	X																			
Methyl-2-ethylhexylphthalat*					X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	
Aldehyde und Ketone																				
Nonanal		X													X	X	X	X	X	
Decanal	X	X				X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
3,4-Dihydroxybenzaldehyd ^{(m)*}					X	X	X	X		X		X	X	X	X		X	X		
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4-Oxoisophoron						X	X		X		X					X				
2,5-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1,4-dion*	X				X	X	X						X		X					
Nerylaceton											X						X			
Dibenzophenon*		X						X												
3,3-Dimethyl-1,3-2H-Isobenzofuranon*								X												
1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon*	X		X	X	X	X		X		X		X	X		X		X	X		
Butyrophenon, 1-Phenyl-1-butanon*						X				X										
Alkohole und Ether																				
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol											X									X
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tab. 5.1: Identifizierte organische Inhaltsstoffe im Wasser der Lippe, August 1999 (LW1P)

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Alkohole und Ether																				
Isooctanol, 2-Ethyl-1-hexanol*		X														X				
Cyclohexanol*																				X
Propylenoxid-Dimer* (2 Isomere)	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X				
Propylenoxid-Trimer* (3 Isomere)	(X)	X	(X)	(X)	(X)	(X)	X	(X)	X	(X)										
Phenole																				
Phenol								X												
Ionol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol		X	X	X		X				X	X					X		X	X	
BHA, tert-Butylhydroxyanisol*		X	X	X	X	X	X	X		X		X			X	X	X	X	X	X
Phosphororganische Verbindungen																				
Tri-iso-butylphosphat	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X			X	X	X		
Tri-n-butylphosphat	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X		X			X			X	
Triethylphosphat						X					X									
Tris(2-chlorethyl)phosphat	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Triphenylphosphat	X				X	X	X	X					X		X					
Tris(chlorpropyl)phosphat (2 Isomere)	(X)	(X)	(X)		X	(X)	X	(X)		(X)						(X)				
Triphenylphosphinoxid	X	X	X	X					X	X										
Halogenierte Verbindungen																				
Hexachlorbutadien	X	X	X	X																
Chlorbutanol																				X
1,2,3-Trichlorpropen*															X					
Dichlorbenzol						X				X										
Dichloranilin				X																
Dichlorbenzophenon				X																

Tab. 5.1: Identifizierte organische Inhaltsstoffe im Wasser der Lippe, August 1999 (LW1P)

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Halogenierte Verbindungen																				
2- und 4-Bromphenol ^(m)		X			X	X		X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
2,4-Dibromphenol ^(m)							X	X	X	X			X	X	X		X			X
2,6-Dibromphenol ^(m)	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Bis-(chlorpropyl)ether (3 Isomere)	X	X	X	X																
Schwefelorganische Verbindungen																				
Di-iso-propyldisulfid		X		X		X	X		X	X	X		X	X		X	X	X	X	X
Dipropyltrisulfid oder Di-iso-propyltrisulfid*		X		X					X	X	X					X	X			X
NBBS, N-Butylbenzol sulfonamid	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Amine und Amide																				
Toluolsulfonsäure-N- ethylamid	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X				X				X
TAED, N,N,N',N'- Tetraacetylenylendiamin*											X									
Weitere stickstofforganische Verbindungen																				
Methylbenzonnitril*																				X
Phenylisocyanat						X					X									
Methylphenylisocyanat*											X									
Cyclohexanisocyanat*						X					X									
Heterocyclische Verbindungen																				
C ₃ -Pyrazin*						X														
N-Methylpyrrolidin*											X									
2,5-Dihydro-2,5- dimethylfuran*		X			X	X	X			X	X		X			X				
Benzothiazol		X						X				X								

Tab. 5.1: Identifizierte organische Inhaltsstoffe im Wasser der Lippe, August 1999 (LW1P)

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Heterocyklische Verbindungen																				
2-Methylthio benzothiazol		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				X
Terpenoide																				
Acetylcedren*										X										
Campher		X																		
Epicampher*		X																		
Menthylacetat*						X														
Dehydroabietinsäure ^(m)		X	X	X	X	X	X	X		X				X	X	X	X	X	X	X
Physiologisch wirksame Stoffe																				
Ibuprofen ^{1) (m)}		X						X	X			X								X
Carbamazepin ²⁾	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X			X	X
Propyphenazon ³⁾	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X		X					
Clofibrinsäure ^{4) (m)}	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Diclofenac ^{5) (m)}							X	X		X		X	X	X						X
Coffein		X	X				X	X	X				X						X	X
DEET, N,N-Diethyl-m- toluamid	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Synthetische Duftstoffe																				
Tonalid, AHTN ⁶⁾	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Galaxolid, HHCB ⁷⁾	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Celestolid, ADBI ⁸⁾				X		X				X						X			X	
Pantolid, AHMI ⁹⁾				X		X				X						X			X	

Tab. 5.1: Identifizierte organische Inhaltsstoffe im Wasser der Lippe, August 1999 (LW1P)

- 1) 2-(4-Isobutylphenyl)propansäure, 2) 5H-Dibenz[b,f]azepin-5-carbonsäureamid,
3) 1,2-Dihydro-4-isopropyl- 1,5-dimethyl-2-phenyl-pyrazol-3-on, 4) 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropansäure,
5) [2-(2,6-Dichloranilino)phenyl]jessigsäure, 6) 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetrahydronaphthalin,
7) 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta(g)-2-benzopyran,
8) 4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert-butylindan, 9) 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan
* = Strukturvorschlag, ^(m) = nach Derivatisierung als Methylester detektiert, (X) = nicht alle Isomere detektiert

Aliphatische Kohlenwasserstoffe

<i>n</i> -Undecan	BI	
<i>n</i> -Dodecan	BI	In jedem organischen Material in der Natur vorkommend, in
<i>n</i> -Tridecan	BI	Pflanzenwachsen sind hauptsächlich ungeradzahlige, langkettige <i>n</i> -
<i>n</i> -Tetradecan	BI	Alkane im Bereich C ₂₃ bis C ₃₃ enthalten, während in Mikroorganismen
<i>n</i> -Pentadecan	BI	und Algen meist <i>n</i> -Alkane mit Kettenlängen < 20 C-Atomen zu finden
<i>n</i> -Hexadecan	BI	sind; in Erdölen befinden sich <i>n</i> -Alkane bis zu einer Kettenlänge von 40
<i>n</i> -Heptadecan	BI	oder mehr C-Atomen; technische Verwendung u.a. zur Fettsynthese
<i>n</i> -Octadecan	BI	und zur Gewinnung von Fettsäuren durch Luftoxidation, die
<i>n</i> -Tetracosan	BI	kurzkettigen <i>n</i> -Alkane dienen als Lösungsmittel und Brennstoffe
<i>n</i> -Pentacosan	BI	
Squalen	BI	Vorkommen in großer Menge in Haifischleber, in geringeren Mengen in anderen tierischen Geweben, pflanzlichen Ölen und Hefe; Squalen wird hauptsächlich zur Synthese von Squalan (Schmiermittel, Salbengrundlage) verwendet

Monoaromatische Kohlenwasserstoffe

Ethylbenzol	I	wird hauptsächlich zur Herstellung von Styrol (Ethenylbenzol) verwendet (Koch, 1995)
Xylole	BI	Zusatz zu Treibstoffen (Erhöhung der Octanzahl), Lösungsmittel, Ausgangsstoff bzw. Zwischenprodukt für chemische Synthesen (Koch, 1995)
C ₃ -Benzole (5 Isomere)	BI	1-Phenylpropan wird z.B. zum Textilfärben und -drucken verwendet; 2-Phenylpropan wird zur Herstellung von Phenol nach dem Hock-Verfahren verwendet
C ₄ -Benzole (2 Isomere)		-
Resorcin, 1,3- Dihydroxybenzol*	BI	in Steinkohleteer und im Gaswasser bei der Verkokung von Steinkohle, im Galbanum-Harz; UV-Stabilisator für Pharmazeutika, wird zur Herstellung von Haftvermittlern zwischen Stahl und Kautschuk verwendet

Polycyclische aromatische Verbindungen

Naphthalin	BI	in Autoabgasen, Verwendung zur Synthese von Farbstoffen und Insektiziden
Phenanthren	BI	in Steinkohleteer, wird zur Synthese von Farbstoffen und Insektiziden verwendet
Fluoren	BI	dient zur Herstellung von 9-Fluorenon, Farbstoffen, Arznei- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Vorkommen in Steinkohleteer
9-Fluorenon	BI	wird als Dehydrierungsmittel bei der Oppenauer-Oxidation (Oxidation von sekundären Alkoholen zu Ketonen) verwendet

Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe

Polycyclische aromatische Verbindungen

Acridin	BI	Ausgangsstoff für die Herstellung von Acridin-Farbstoffen und Pharmazeutika
9-Methylacridin	A	industrielle Verwendung unbekannt, wird möglicherweise während des Klärprozesses in kommunalen Kläranlagen gebildet (Grohmann, 1995)
Dihydronaphthalin*	-	-
Anthrachinon, 9,10-Anthracendion	BI	Ausgangsprodukt für viele Farbstoffe (Alizarin-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe)
4-H-Cyclopenta(def) phenanthren-4-on	-	-

Carbonsäuren*n*-Octansäure*n*-Nonansäure*n*-Decansäure*n*-Undecansäure*n*-Dodecansäure*n*-Tridecansäure*n*-Tetradecansäure

iso-Pentadecansäure

anteiso-

Pentadecansäure

n-Pentadecansäure

9-Hexadecansäure

n-Hexadecansäure*n*-Heptadecansäure

9,12-Octadecadiensäure

9-Octadecansäure

n-Octadecansäure*n*-Eicosansäure*n*-Docosansäure*n*-Tetracosansäure

alle Carbonsäuren: m)

Vorkommen in allen Organismen, wobei in tierischen Organismen gesättigte Fettsäuren und in Pflanzen ungesättigte Fettsäuren dominieren; Palmitin-, Stearin- und Ölsäure sind besonders häufig in Pflanzenölen und tierischen Fetten enthalten; Laurin- und Myristinsäure sind Bestandteile von Kokos- und Palmkernöl; Erucasäure ist in Rüböl zu finden; Fettsäuren mit weniger als 12 C-Atomen sind in der Milch von Säugetieren enthalten; Fettsäuren stellen Ausgangsprodukte für die Herstellung von Seifen, Tensiden, Schmierstoffen, Weichmachern, Pharmazeutika, Insektiziden und anderen industriellen Produkten dar

Aromatische CarbonsäurenBenzoessäure ^(m)

BI natürlich vorkommend in Harzen, Balsamen und Beeren, Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie als Konservierungsmittel (E210)

Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe

Aromatische Carbonsäuren

4-tert-Butyl benzoesäure ^(m)	A	Verwendung zur Modifizierung von Alkydharzen, Herstellung von Stabilisierungsmitteln für PVC und Korrosionsschutzmittel, für Schleif-, Schneid- und Bohröle
3,5-Di -tert-butyl-4- hydroxybenzoesäure ^(m)	A	-
Phenyllessigsäure ^(m)	BI	kommt in japanischem Pfefferminzöl und Neroliöl vor und ist in vielen Nahrungsmitteln flüchtiger Aromabestandteil, wird u.a. zur Herstellung von Arzneimitteln verwendet
3-Phenylpropansäure ^(m)	BI	Hydrozimsäure wird als Fixateur in der Parfümindustrie verwendet
Phthalsäure* oder Phthalsäureanhydrid*	BI	Verwendung u.a. zur Herstellung von Farbstoffen, Kunstharzen und Phthalaten

Ester

2-Butendisäuredibutylester		-
Hexandisäuredi-iso- propylester*		-
Hexandisäuredi-n- butylester		-
Hexandisäurebis(2- ethylhexyl)ester	BI	Weichmacher in Plastikfolien (Katase & Kim, 1999)
Isopropylmyristat	BI	Handelsnamen Lexol 60 und Wickenol 101, Zusatz zu Badeölen und Kosmetika (Ash & Ash, 1991)
TXIB, 2,2,4-Trimethyl- 1,3-pentandioldi isobutytrat	A	Weichmacher in PVC und Vinylprodukten, Handelsname Kodaflex TXIB (Ash & Ash, 1991)
Triethylcitrat	I	Weichmacher für Kunststoffe, in der Lebensmittelindustrie Trägerstoff bzw. Trennmittel E1505, Zusatz zu Deodorants, Waschmittelinhaltsstoff
2-(2-Butoxyethoxy) ethylacetat	A	-
Acrylsäure-2- ethylhexylester*	A	-
4-Methoxyzimt säure-2-ethylhexylester	A	Handelsname Parsol MX, UV-Adsorber (in Sonnenschutzmitteln)
1,2-Ethandioldiacetat*		-
4,8,12,16-Tetramethyl heptadecan-4-olid	BI	Tocopheroloxidationsprodukt

Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe

Phthalate

Dimethylphthalat	A	
Diethylphthalat	A	Weichmacher für Kunststoffe, Verwendung in der Gummi- und
Di-iso-butylphthalat	A	Sprengmittel herstellenden
Di-n-butylphthalat	A	Industrie, Zusatz zu Kosmetika (Koch, 1995)
DEHP, Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	A	
Dimethylhexahydrophthalat*		-
Methyl-2-ethylhexylphthalat*		Abbauprodukt von DEHP ?

Aldehyde und Ketone

Nonanal und Decanal	BI	Stoffwechselzwischenprodukte in Organismen, kommen in gebundener Form in Polysacchariden und frei in geringer Menge in etherischen Ölen vor, Rohstoffe für die Synthese von Kunststoffen und Kunstharzen
3,4-Dihydroxybenzaldehyd ^{(m)*}	BI	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Vanillin, Ethylvanillin und Dopamin (D. kommt im menschl. Organismus vor, Verwendung als Medikament)
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	BI	in Vanilleschoten, in Holz und einigen Lebensmitteln, Zwischenprodukt bei der Synthese von Arzneimitteln, Zusatz zu Parfüms und Deos
4-Oxoisophoron	BI	Verwendung in der Parfüm- und Duftstoffindustrie (Papa & Sherman, 1981)
2,5-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1,4-dion*		-
Nerylaceton		-
Dibenzophenon*		-
1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon*		-
Butyrophenon, 1-Phenyl-1-butanon*	I	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Arzneimitteln, insbesondere Psychopharmaka

Alkohole und Ether

2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	A	Oberflächenbehandlungsmittel für versiegelte Holzböden (GolnForm,1993)
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	A	Handelsname Surfynol 104, Dispersionsmittel in Farben und Reinigungsmitteln (Ash & Ash, 1991)

 Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe

Alkohole und Ether

Isooctanol, 2-Ethyl-1-hexanol*	I	hat von allen höheren Alkoholen die größte wirtschaftliche Bedeutung, wird zur Herstellung von Estern mit Dicarbonsäuren verwendet, die als Weichmacher oder Tenside genutzt werden
Cyclohexanol*	I	Extraktions-, Lösungs- und Verdünnungsmittel bei der Herstellung von Lacken, Schuhcremes, Kunststoffen etc., Zwischenprodukt bei der Synthese von Adipinsäure, Cyclohexanon und Fruchtestern
Propylenoxid-Oligomere	A	-

Phenole

Phenol	BI	Verwendung bei der Herstellung von Kunstharzen, Farbstoffen, Arzneimitteln, Pestiziden, Weichmachern und anderen Chemikalien (Koch, 1995), Vorkommen in Steinkohlenteer
Ionol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	A	technisches Antioxidans
BHA, tert-Butylhydroxyanisol*	A	Antioxidans für Lebensmittel (E 320)

Phosphororganische Verbindungen

Tri-iso-butylphosphat und Tri-n-butylphosphat	A	u.a. Weichmacher für Celluloid und Kunststoffe; Zusatzstoff für synthetische Hydrauliköle, Betonentschäumer, Textilhilfsmittel, Druckfarben und Papier (Koch, 1995)
Triethylphosphat	A	u. a. Weichmacher, Flammenschutzmittel, Verwendung als Lösungsmittel und Katalysator bei Veresterungen und Ethylierungen
Tris(2-chlorethyl)phosphat	A	Handelsname Disflamoll TCA, Flammenhemmer für PVC, schwacher Weichmacher (Ash & Ash, 1991)
Triphenylphosphat	A	Flammenschutzmittel und Weichmacher
Tris(chlorpropyl)phosphat (2 Isomere)	A	Flammenschutzmittel, Handelsname Fyrol PCF
Triphenylphosphinoxid	A	Nebenprodukt bei der Wittig-Reaktion, entsteht außerdem bei der Desoxygenierung von Peroxiden und anderen Oxiden mit Triphenylphosphin

Halogenierte Verbindungen

Hexachlorbutadien	A	Lösungsmittel, Hydraulikflüssigkeit, Zwischenprodukt bei der Gummierstellung, Nebenprodukt bei der Perchlorierung von C ₂ -Alkanen und C ₂ -Alkenen (Koch, 1995)
-------------------	---	--

 Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe

Halogenierte Verbindungen

Chlorbutanol, 1,1,1-Trichlor-2- methyl-2-propanol	A	Verwendung als Weichmacher, als Bakterizid, Antiseptikum und Konservierungsmittel für biologische Flüssigkeiten, als leichtes Sedativum und Anästhetikum
1,2,3-Trichlorpropen*	A	-
Dichlorbenzol	A	Zwischenprodukt bei der Farbstoff- und Herbizidsynthese, Lösungsmittel (Koch, 1995)
Dichloranilin	A	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Arzneimitteln, Farbstoffen und Insektiziden
Dichlorbenzophenon	A	Degradationsprodukt von DDT
Bromphenole ^{(m)*}	A	Desinfektionsmittel, Verwendung für Synthesen, z.B. von Brom- Präparaten, die als Beruhigungsmittel wirken
Dibromphenol ^{(m)*} (2 Isomere)	A	Flammschutzmittel für Epoxidharze und Polyesterharze, Handelsnamen Emery 9331 und FR-612 (Ash & Ash, 1991)
Bis-(chlorpropyl)ether (3 Isomere)	A	Nebenprodukte bei der industriellen Synthese von Epichlorhydrin (Franke et al., 1995a)

Schwefelorganische Verbindungen

Di-iso-propyldisulfid	B	Bildung durch einzellige Blaualgen (<i>Microcystis flos-aquae</i>) in Oberflächengewässern (Hofbauer & Jüttner, 1988),
Dipropyltrisulfid oder Di-iso-propyltrisulfid*	B	Di-iso-propyldisulfid ist außerdem u.a. in Zwiebeln enthalten (Boelens et al., 1971)
NBBS, N-Butylbenzol sulfonamid	A	Handelsname Merrol N-303, Weichmacher für Polyacrylate, PVC und PVA (Ash & Ash, 1991)

Amine und Amide

Toluolsulfonsäure-N- ethylamid	A	Handelsname Merrol N-302, Weichmacher (Ash & Ash, 1991)
TAED, N,N,N',N'-Tetraacetyl ethylendiamin*	A	Aktivator von Bleichmitteln in Waschmitteln

Weitere Stickstofforganische Verbindungen

Methylbenzotrinitril*	I	Verwendung für organische Synthesen
Phenylisocyanat	A	wird u.a. zur Herstellung von Arzneimitteln, optischen Aufhellern und Weichmachern verwendet
Methylphenylisocyanat*	A	-
Cyclohexanisocyanat*	A	-

Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe

Heterocyklische Verbindungen

C ₃ -Pyrazin*	BI	Produkt einer Maillard-Reaktion = thermische Reaktion von Aminosäuren mit Kohlehydraten, findet beim Erhitzen von Lebensmitteln statt
N-Methylpyrrolidin*	I	Pyrrolidin dient u.a. als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Arzneimitteln, Pestiziden und Vulkanisationsbeschleunigern
2,5-Dihydro-2,5-dimethylfuran*	-	-
Benzothiazol	I	wird wegen seines hohen Siedepunktes als Lösungsmittel für Reaktionen eingesetzt, die bei hohen Temperaturen ablaufen
2-Methylthiobenzothiazol	A	entsteht u.a. bei der Herstellung von Kautschuk (ARGE Elbe, 2000)

Terpenoide

Acetylcedren*	I	kommt in Zedernholzölen vor, Verwendung in der Parfümindustrie für Holz- und Ledergerüche
Campher	I	Vorkommen im Holz des Campher-Baumes (<i>Cinnamomum camphora</i>), in Rosmarin, Lavendel, Pfefferminze und anderen Kräutern; wird als Weichmacher in der Celluloid-Industrie verwendet
Epicampher*	I	-
Menthylacetat, Menthon-3-ylacetat*	BI	kommt in Pfefferminzölen vor, industrielle Verwendung für Aromenkompositionen vom Pfefferminztyp
Dehydroabietinsäure ^(m)	BI	Bestandteil von Baumharzen und Baumrinde (z.B. Corin et al., 2000)

Physiologisch wirksame Verbindungen

Ibuprofen ^{(m)*}	A	Schmerzmittel
Carbamazepin	A	Antiepileptikum
Propyphenazon,	A	Schmerzmittel
Clofibrinsäure ^{(m)*}	A	Wirkstoff zur Senkung eines erhöhten Cholesterinspiegels
Diclofenac, [2-(2,6-Dichloranilino)-phenyl]essigsäure ^(m)		Antirheumatikum, Schmerzmittel
Coffein	A	in Kaffee, Tee und Cola, wird auch als Arzneimittel verwendet
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	A	Wirkstoff in Mückenabwehrmitteln

Synthetische Duftstoffe

Tonalid, AHTN ⁶⁾	A	synthetischer Moschusersatzstoff
-----------------------------	---	----------------------------------

Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe

Synthetische Duftstoffe

Galaxolid, HHCB ⁷⁾	A	synthetische Moschusersatzstoffe, Zusatz zu Kosmetika,
Celestolid, ADBI ⁸⁾	A	Reinigungsmitteln und Waschmitteln
Pantolid, AHMI ⁹⁾	A	

Tab. 5.2: Vorkommen und Verwendung der identifizierten organischen Inhaltsstoffe

1) 2-(4-Isobutylphenyl)propansäure

2) 5H-Dibenz[b,f]azepin-5-carbonsäureamid

3) 1,2-Dihydro-4-isopropyl- 1,5-dimethyl-2-phenyl-pyrazol-3-on

4) 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropansäure

5) [2-(2,6-Dichloranilino)phenyl]essigsäure

6) 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetrahydronaphthalin

7) 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta(g)-2-benzopyran,

8) 4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert-butylindan, 9) 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan

* = Strukturvorschlag, ^{m)} = nach Derivatisierung als Methylester detektiert, (X) = nicht alle Isomere detektiert

A = anthropogener Marker

B = bekannte biogene oder geogene Quellen

I = industrielle Verwendung oder industrielles Nebenprodukt

BI = industrielle Verwendung oder industrielles Nebenprodukt, biogener oder geogener Ursprung möglich

Informationen ohne Literaturnachweis aus: Römpp, 2001

6. Herkunft und Eintragswege der identifizierten Wasserinhaltsstoffe

Im folgenden Kapitel werden Herkunft und Eintragswege der in der Lippe identifizierten Wasserinhaltsstoffe näher erläutert. Dabei dient die Literaturrecherche, die in Tab. 5.2 zusammenfassend dargestellt ist, zunächst zu einer ersten Zuordnung der detektierten Verbindungen zu ihren möglichen anthropogenen und biogenen/geogenen Quellen. Anhand eines Vergleichs der Wasserinhaltsstoffe der Lippe mit verschiedenen Nebenflüssen sowie Abwassereinleitungen als Quellen der im Fluß auftretenden Verbindungen sollen dann die spezifischen Eintragswege in die Lippe verifiziert und rekonstruiert werden.

Die Ergebnisse der Literaturrecherche zeigen, daß viele Wasserinhaltsstoffe der Lippe in großem Maßstab industriell synthetisiert und verwendet werden, aber nicht in der Natur vorkommen (Tab. 5.2). Die fehlende Präsenz dieser Verbindungen in der Natur läßt sich aus deren strukturellen Merkmalen ableiten. Grundsätzlich treten beispielsweise Stoffe mit Ethylhexyl-Gruppen oder chlorierte Verbindungen kaum im Stoffrepertoire der Natur auf. Es handelt sich hierbei um ein Ausschlußkriterium, das sich aus dem Studium der strukturellen Eigenschaften der natürlich vorkommenden Stoffklassen herleitet. Diese Verbindungen werden als anthropogene Marker bezeichnet, da ihr Auftreten im Fluß zwingend auf anthropogenen Stoffeintrag zurückzuführen ist (in Tab. 5.2 mit „A“ markiert). Dazu gehören z.B. spezifische Phthalate, die aufgeführten phosphororganischen, halogenierten und physiologisch wirksamen Stoffe sowie synthetische Duftstoffe.

Daneben gibt es Verbindungen, deren strukturellen Eigenschaften eine natürliche Herkunft nicht ausschließen, die aber industriell in großem Maßstab verwendet werden oder als Nebenprodukte aus industriellen Synthesen entstehen. In Tab. 5.2 wurden sie mit „I“ markiert. Ein gutes Beispiel ist Benzothiazol, das als industrielles Lösungsmittel verwendet wird. Diese chemische Struktur kommt abgewandelt als Leuchtstoff des Glühwürmchens 6-Hydroxybenzothiazol-2-carbonsäure (Glühwürmchen Luciferin) in der Natur vor. Da diese oder verwandte Naturstoffe aber sehr selten sind, kann das Vorkommen von Benzothiazol im Fluß eindeutig auf anthropogene Quellen zurückgeführt werden.

Es wurden nur zwei niedermolekulare Verbindungen im Flußwasser identifiziert, die eindeutig und ausschließlich natürlichen Ursprungs waren (in Tab. 5.2 mit „B“

markiert). Dabei handelt es sich um Di-iso-propyldisulfid und Di-iso-propyltrisulfid, die in Oberflächengewässern durch einzellige Cyanobakterien gebildet werden (Hofbauer & Jüttner, 1988).

Eine pauschale Zuordnung der Herkunft der meisten detektierten Verbindungen war jedoch anhand der Literaturrecherche nicht möglich, da viele Verbindungen industriell synthetisiert werden *und* häufig in der Natur vorkommen. In Tabelle 5.2 wurden diese Stoffe mit B (potentiell biogener oder geogener Ursprung in unseren Breiten) und I (Verwendung in der Industrie bzw. industrielles Nebenprodukt) gekennzeichnet. Ein Beispiel hierfür sind Xylole, die in geringen Mengen in Holz vorkommen. Sie sind aber auch in Ottokraftstoffen zur Erhöhung der Octan-Zahl enthalten und werden in der Industrie als Lösungsmittel verwendet. In Verbindung mit anderen Indikatoren für eine Mineralölverschmutzung ist daher ein anthropogener Eintrag als wahrscheinlich anzusehen. Das gleiche gilt für polycyclische aromatische Verbindungen, die in fossilen Brennstoffen vorkommen, bei unvollständiger Verbrennung organischer Stoffe entstehen, aber auch in Organismen gebildet werden und aus Huminsäuren durch Kondensationsreaktionen entstehen (Römpp, 2001). Ein natürlicher Eintrag der detektierten PAK in die Lippe ist daher möglich, ein anthropogener Eintrag durch Autoabgase oder andere pyrolytische Prozesse sowie petrogene Emissionen aber als wahrscheinlich anzusehen. Anders liegt der Fall bei *n*-Alkanen und Fettsäuren, die in großen Mengen durch Stoffwechsel und Abbau von aquatischem und terrestrischem organischen Material freigesetzt werden. Daneben werden Fettsäuren industriell für die Herstellung von Seifen und anderen Produkten genutzt bzw. gelangen durch die Benutzung von Seifen in den Haushalten in die kommunalen Abwässer.

Die Verifizierung und Rekonstruktion der Eintragswege der detektierten niedermolekularen organischen Verbindungen in die Lippe erfolgte durch eine Untersuchung von Nebenflüssen und Abwassereinleitungen. Die Ergebnisse der Screening-Untersuchungen von zwei Abwassereinleitungen und drei Nebenflüssen der Lippe sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Bei den Abwassereinleitungen handelt es sich um den Abfluß der Kläranlage Hamm-West nach Klärung und vor Einleitung in die Lippe sowie um das Abwasser eines Pharmakonzerns nach Klärung und vor Einleitung in den Heidegraben, der in den Kuhbach, einem Nebenfluß der Seseke, mündet, die ebenfalls beprobt wurde. Die Seseke entwässert als Schmutzwasserlauf

	KA-Hamm 1)	Pharma- konzern 2)	Seseke 3)	Alme 4)	Quabbe 5)
Aliphatische Kohlenwasserstoffe					
Undecan	X			X	X
Dodecan				X	X
Tridecan				X	X
Tetradecan		X		X	X
Pentadecan		X		X	X
Hexadecan		X		X	X
Heptadecan		X		X	X
Octadecan		X		X	X
Tetracosan		X		X	X
Pentacosan		X		X	X
Squalen	X		X	X	X
Monoaromatische Kohlenwasserstoffe					
Ethylbenzol			X	X	X
1,3- und 1,4-Xylol			X	X	X
1,2-Xylol			X	X	X
C ₃ -Benzole (5 Isomere)	(X)		X	X	X
C ₄ -Benzole (2 Isomere)			X		
<i>Resorcin, 1,3-Dihydroxybenzol*</i>					
Polycyclische aromatische Verbindungen					
Naphthalin		X	X	X	X
Phenanthren				X	
<i>Fluoren</i>					
<i>9-Fluorenon</i>					
<i>Acridin</i>					
9-Methylacridin	X		X	X	X
Dihydronaphthalin*			X		
Anthrachinon, 9,10-Anthracendion	X				
<i>4-H-Cyclopenta(def)phenanthren-4-on</i>					
Aliphatische Carbonsäuren					
<i>n</i> -Octansäure ^(m)	X			X	X
<i>n</i> -Nonansäure ^(m)	X			X	X
<i>n</i> -Decansäure ^(m)	X			X	X
<i>n</i> -Undecansäure ^(m)				X	X
<i>n</i> -Dodecansäure ^(m)	X			X	X
<i>n</i> -Tridecansäure ^(m)					X
<i>n</i> -Tetradecansäure ^(m)	X			X	
<i>iso</i> -Pentadecansäure ^(m)					
<i>anteiso</i> -Pentadecansäure ^(m)					
<i>n</i> -Pentadecansäure ^(m)				X	X

Tab. 6.1: Niedermolekulare organische Verbindungen in Abwasserproben und Nebenflüssen

	KA-Hamm 1)	Pharma- konzern 2)	Seseke 3)	Alme 4)	Quabbe 5)
Aliphatische Carbonsäuren					
<i>Palmitoleinsäure, 9-Hexadecensäure</i> ^(m)					
<i>n-Hexadecensäure</i> ^(m)			X	X	X
<i>n-Heptadecensäure</i> ^(m)				X	
<i>Linolsäure, 9,12-Octadecadiensäure</i> ^(m)					
<i>Ölsäure, 9-Octadecensäure</i> ^(m)					
<i>n-Octadecensäure</i> ^(m)			X	X	X
<i>n-Eicosensäure</i> ^(m)					
<i>n-Docosensäure</i> ^(m)					
<i>n-Tetracosensäure</i> ^(m)					
Aromatische Carbonsäuren					
Benzoessäure ^(m)	X				X
4-tert-Butylbenzoessäure ^(m)	X				X
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure ^(m)	X				
Phenyllessigsäure ^(m)	X				
<i>Hydrozimsäure, 3-Phenylpropansäure</i> ^(m)					
Phthalsäure* oder Phthalsäureanhydrid*	X		X		X
Ester					
<i>2-Butendisäuredibutylester</i>					
Hexandisäure-di-iso-propylester*			X	X	
Hexandisäure-di-n-butylester	X		X	X	
Hexandisäure-bis(2-ethylhexyl)ester				X	
<i>Isopropylmyristat</i>					
TXIB, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat	X	X		X	X
Triethylcitrat	X		X		X
<i>2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat</i>					
<i>Acrylsäure-2-ethylhexylester*</i>					
4-Methoxyzimsäure-2-ethylhexylester				X	
<i>1,2-Ethandioldiacetat*</i>					
<i>4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olid</i>					
Phthalate					
Dimethylphthalat	X	X	X	X	X
Diethylphthalat	X	X	X	X	X
Di-iso-butylphthalat	X	X	X	X	X
Di-n-butylphthalat	X	X	X	X	X
DEHP, Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	X	X	X	X	X
<i>Dimethylhexahydrophthalat*</i>					
Methyl-2-ethylhexylphthalat*				X	

Tab. 6.1: Niedermolekulare organische Verbindungen in Abwasserproben und Nebenflüssen

	KA-Hamm 1)	Pharma- konzern 2)	Seseke ³⁾	Alme ⁴⁾	Quabbe ⁵⁾
Aldehyde und Ketone					
Nonanal	X		X		X
Decanal	X				X
<i>Protocatechualdehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd^(m)*</i>					
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd					X
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion, 4-Oxoisophoron <i>2,5-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1,4-dion*</i>	X		X	X	X
<i>Nerylaceton, cis-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on</i>					
Dibenzophenon*	X		X		
<i>3,3-Dimethyl-1,3-2H-Isobenzofuranon*</i> <i>1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl) ethanon*</i> <i>Butyrophenon, 1-Phenyl-1-butanon*</i>					
Alkohole und Ether					
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol					X
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol <i>Isooctanol, 2-Ethyl-1-hexanol*</i> <i>Cyclohexanol*</i>	X		X	X	X
Propylenoxid-Dimer* (2 Isomere)			X		
Propylenoxid-Trimer* (3 Isomere)			X	X	
Phenole					
<i>Phenol</i>					
Ionol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	X		X		X
BHA, tert-Butylhydroxyanisol*	X		X	X	X
Phosphororganische Verbindungen					
Tri-iso-butylphosphat	X		X	X	X
Tri-n-butylphosphat			X	X	X
Triethylphosphat	X				
Tris(2-chlorethyl)phosphat <i>Triphenylphosphat</i>	X		X	X	X
Tris(chlorpropyl)phosphat (2 Isomere) Triphenylphosphinoxid	X		X	X	X
Halogenierte Verbindungen					
<i>Hexachlorbutadien</i> <i>1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-propanol</i> <i>1,2,3-Trichlorpropen*</i>					

Tab. 6.1: Niedermolekulare organische Verbindungen in Abwasserproben und Nebenflüssen

	KA-Hamm 1)	Pharma- konzern 2)	Seseke 3)	Alme 4)	Quabbe 5)
Halogenierte Verbindungen					
Dichlorbenzol			X		
<i>Dichloranilin</i>					
<i>Dichlorbenzophenon</i>					
<i>2- und 4-Bromphenol</i> ^(m)					
<i>2,4-Dibromphenol</i> ^(m)					
<i>2,6-Dibromphenol</i> ^(m)					
<i>Bis-(chlorpropyl)ether (3 Isomere)</i>					
Schwefelorganische Verbindungen					
Di-iso-propyldisulfid				X	X
Dipropyltrisulfid oder Di-iso-propyltrisulfid*		X			
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	X		X		
Amine und Amide					
Toluolsulfonsäure-N-ethylamid	X		X		
TAED, N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin*	X		X		X
Weitere stickstofforganische Verbindungen					
<i>Methylbenzonnitril</i> *					
Phenylisocyanat			X		X
<i>Methylphenylisocyanat</i> *					
<i>Cyclohexanisocyanat</i> *					
Heterocyklische Verbindungen					
<i>C₃-Pyrazin</i> *					
<i>N-Methylpyrrolidin</i> *					
2,5-Dihydro-2,5-dimethylfuran*	X				
Benzothiazol			X		
2-Methylthiobenzothiazol	X		X		X
Terpenoide					
Acetylcedren*	X				
Campher, 1,7,7-Trimethyl-bicyclo [2,2,1]heptan-2-on			X		X
Epicampher*			X		
<i>Menthylacetat</i> *					
<i>Dehydroabietinsäure</i> ^(m)					
Physiologisch wirksame Stoffe					
Ibuprofen, 2-(4-Isobutylphenyl)-propansäure ^{(m)*}	X				X

Tab. 6.1: Niedermolekulare organische Verbindungen in Abwasserproben und Nebenflüssen

	KA-Hamm 1)	Pharma- konzern 2)	Seseke ³⁾	Alme ⁴⁾	Quabbe ⁵⁾
Physiologisch wirksame Stoffe					
Carbamazepin, 5H-Dibenz[b,f]azepin-5-carbonsäureamid	X		X	X	X
Propyphenazon, 1,2-Dihydro-4-isopropyl-1,5-	X		X		
Clofibrinsäure, 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropansäure ^{(m)*}	X				X
Diclofenac, [2-(2,6-Dichloranilino)-phenyl]essigsäure ^(m)	X		X		X
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin		X	X		X
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	X		X		X
Synthetische Duftstoffe					
Tonalid, AHTN, 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-	X		X	X	X
hexamethyltetrahydronaphthalin					
Galaxolid, HHCB, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-	X		X	X	X
hexamethylcyclopenta(g)-2-benzopyran					
Celestolid, ADBI, 4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert-butylindan	X		X		
Pantolid, AHMI, 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan	X		X		

Tab. 6.1: Niedermolekulare organische Verbindungen in Abwasserproben und Nebenflüssen

kursiv: Substanz wurde ausschließlich im Lippewasser detektiert

* = Strukturvorschlag (X) = nicht alle Isomere detektiert

(m) = nach Derivatisierung als Methylester detektiert

1) Abwasser der Kläranlage Hamm-West nach Klärung, vor Einleitung in die Lippe, 22.8.2000

2) Abwasser eines Pharmakonzerns nach Klärung, vor Einleitung in den Heidegraben, 22.8.2000,
(ohne 3. Fraktion)

3) Wasserprobe aus der Seseke, die in Lünen in die Lippe mündet, nach Mündungskläwerk, 8.3.2001

4) Wasserprobe aus der Alme, die in Paderborn in die Lippe mündet, 29.8.2000

5) Wasserprobe aus der Quabbe, einem Bach, der bei Lippborg in die Lippe mündet, 29.8.2000

den Nordwesten von Dortmund sowie die Einzugsgebiete der Städte Unna und Kamen und mündet über eine Flußkläranlage bei Lünen in die Lippe (Landesumweltamt NRW, 2000). Alme und Quabbe sind kleine Nebenflüsse im oberen, dünn besiedelten Einzugsgebiet der Lippe und wurden für die Untersuchung von möglichst gering mit Schadstoffen belasteten Zuläufen in die Lippe ausgewählt. Die Wasserproben aus den Nebenflüssen wurden jeweils kurz vor der Mündung in die Lippe, d.h. im Fall der Seseke nach dem Mündungskläwerk, entnommen.

Bei der Untersuchung der Abwassereinleitungen und Nebenflüsse („Quellproben“) wurde auf das Stoffspektrum, das bereits in der Lippe angetroffen wurde, zurückgegriffen (Tab. 6.1). Die Ergebnisse zeigen, daß die meisten Wasserinhaltsstoffe der Lippe auch in den Quellproben detektiert werden konnten. Insbesondere einige polycyclische aromatische Verbindungen, halogenierte Verbindungen und Terpene waren jedoch nicht anzutreffen. Die Ursache liegt möglicherweise bei der einmaligen Beprobung, die saisonale Schwankungen der Stoffeinträge nicht abdeckt oder daran, daß nur ein Teil der Stoffquellen erfaßt werden konnte. Letzteres trifft vermutlich für die halogenierten Verbindungen zu, die wahrscheinlich durch bestimmte Industriebetriebe eingetragen werden. Die Ergebnisse zeigen auch, daß die Proben aus Alme und Quabbe zahlreiche anthropogene Marker enthalten, die im Ablauf der Kläranlage Hamm und in der Seseke vorkommen. Die Begründung dafür ist, daß selbst an den kleinen Lippezuläufen, die durch dünn besiedeltes und fast ausschließlich landwirtschaftlich genutztes Gebiet verlaufen, kommunale Abwässer kleiner Orte eingeleitet werden. Die Abschätzung des biogenen/geogenen Eintrags in die Lippe ist daher schwierig, da keine Nebenflüsse beprobt werden konnten, die nicht mit anthropogenen Schadstoffen belastet waren. Zusätzlich wurden kaum Verbindungen in der Lippe identifiziert, die ausschließlich auf einen biogenen Eintrag zurückführbar waren. Der Vergleich von zwei Wasserproben der Alme und der Lippe (Abb. 6.1 und 6.2) zeigt, daß in der relativ naturnahen Alme die Konzentrationen der *n*-Alkane und von Squalen signifikant höher waren, als in der Lippe. Das bedeutet jedoch nicht, daß diese Stoffe zwingend biogenen Ursprungs sein müssen.

Im Wasser der Alme (s. Abb. 6.1) kommen vor allem hohe Konzentrationen der *n*-Alkane mit Kettenlängen zwischen C₂₃ und C₃₃ vor, was auf einen Eintrag durch terrestrische Pflanzen hinweisen könnte (s. Killops & Killops, 1993). Der CPI (Carbon

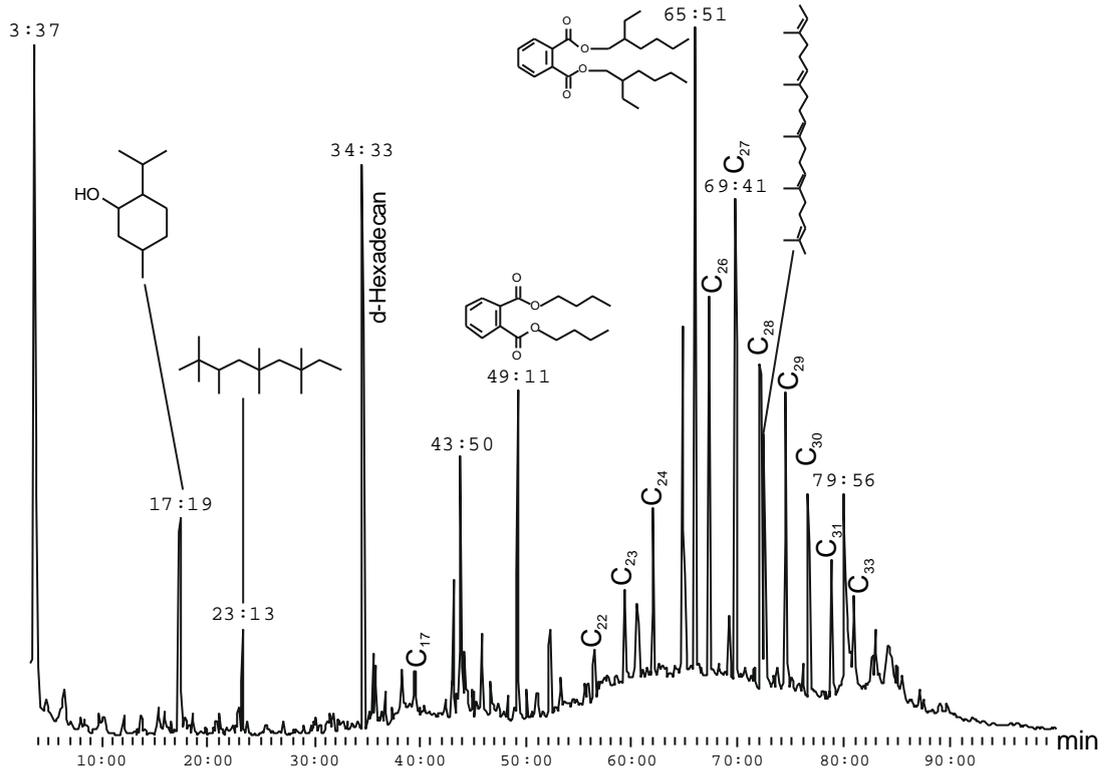


Abb. 6.1: Wasserprobe der Alme, Totalionenstromchromatogramm der 1. Fraktion, 29.8.2000, C_n = n-Alkane mit Anzahl der C-Atome

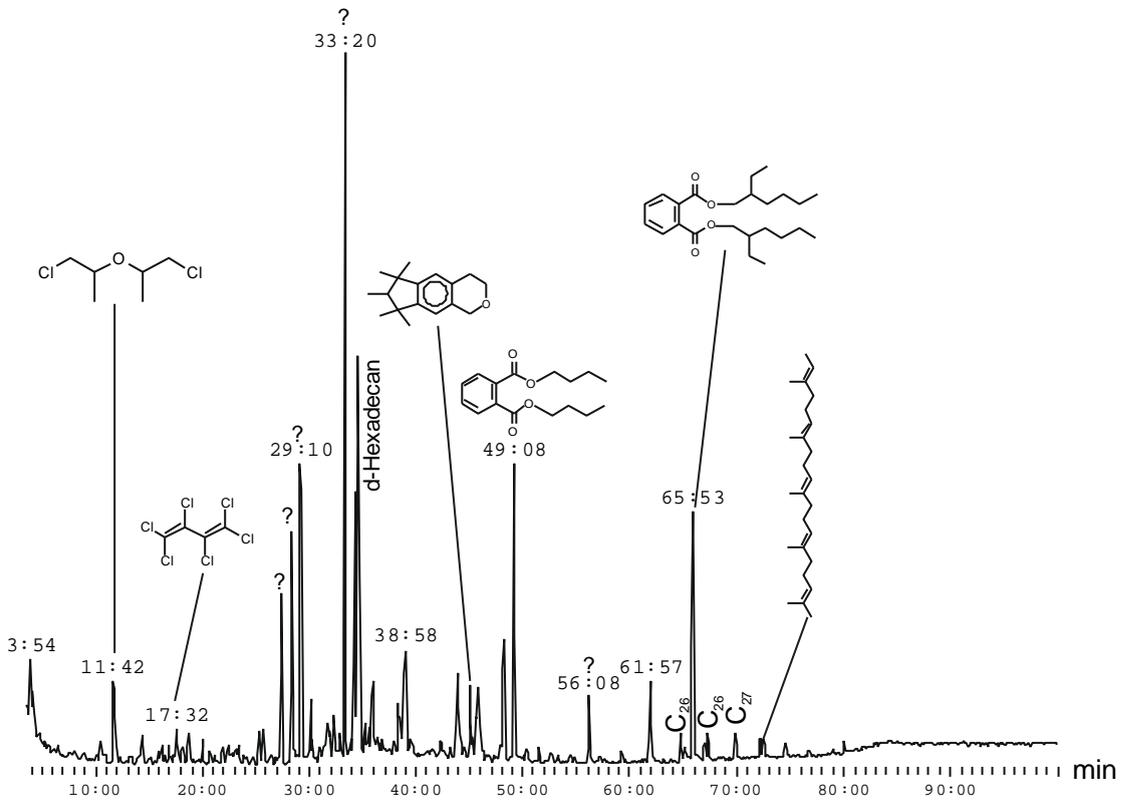


Abb. 6.2: Wasserprobe der Lippe, LW1P01, Totalionenstromchromatogramm der 1. Fraktion, C_n = n-Alkane mit Anzahl der C-Atome

Preference Index) in Wasserproben aus der Alme und Quabbe war jedoch mit 1,1 bzw. 1,2 relativ niedrig. Bei biogen eingetragenen *n*-Alkanen sollte eine deutliche Präferenz der ungeradzahligen *n*-Alkane, die aus der enzymatischen Decarboxylierung von geradzahligen Pflanzenwachsen resultieren, d.h ein deutlich höherer CPI meßbar sein. Erdölprodukte weisen ein etwa gleiches Verhältnis von ungeradzahligen zu geradzahligen *n*-Alkanen mit einem CPI von etwa 1 auf (s. Killops & Killops, 1993). Eine Verschmutzung der Alme und Quabbe durch erdölbürtige Produkte kann daher nicht ausgeschlossen werden. Das natürliche Vorkommen von Squalen in Flüssen ist bekannt und wird mit dem Auftreten von Phytoplankton assoziiert (Jaffé et al., 1995). Industriell wird Squalen zur Herstellung von Squalan (Verwendung als Schmiermittel und Salbengrundlage) genutzt und war auch im Abwasser der Kläranlage Hamm nachweisbar (s. Tab. 6.1). Auch die aliphatischen Carbonsäuren, die in Wasserproben der Alme und Quabbe präsent waren, können nicht eindeutig auf einen natürlichen Stoffeintrag zurückgeführt werden. Insbesondere C₁₂-, C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-Fettsäuren werden zur Herstellung von Seifen verwendet. Ansonsten deuten die vorhandenen aliphatischen Carbonsäuren mit Kettenlängen =C₂₀ aber auf eine mikrobielle Entstehung oder eine Bildung durch Plankton hin (Jaffé et al., 1995). Vanillin, ein natürliches Abbauprodukt von Holz, wurde in der Quabbe, nicht aber im Abwasser der Kläranlage identifiziert. Da es aber industriell als naturidentisches Aroma hergestellt wird (u.a. für Vanillezucker), ist selbst für diese Verbindung ein ausschließlich natürlicher Eintrag nicht zweifelsfrei feststellbar. Die anderen in der Alme und Quabbe identifizierten Verbindungen waren entweder anthropogene Marker oder konnten auch in kommunalem Abwasser und der stark durch Abwässer belasteten Seseke nachgewiesen werden. Polycyclische aromatische Verbindungen und Xylole sind wahrscheinlich einer anthropogenen Belastung durch den Straßenverkehr zuzuschreiben, wie bereits weiter oben ausgeführt wurde.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich ableiten, daß es schwer ist, den Anteil des natürlichen Eintrags am Gesamteintrag niedermolekularer organischer Substanzen in die Lippe abzuschätzen. Vergleichsweise gibt es jedoch eine große Anzahl an Verbindungen, die sicher oder wahrscheinlich anthropogen eingetragen werden. Dagegen gibt es eine relativ geringe Zahl an Verbindungen, die potentiell natürlich eingetragen werden, wobei die meisten dieser Verbindungen sich nicht zweifelsfrei auf natürliche Quellen zurückführen lassen. Daraus läßt sich schließen, daß der

Anteil biogener/geogener niedermolekularer organischer Verbindungen, die im Wasser gelöst vorliegen und mit den angewendeten analytischen Methoden erfaßt wurden, eher klein ist.

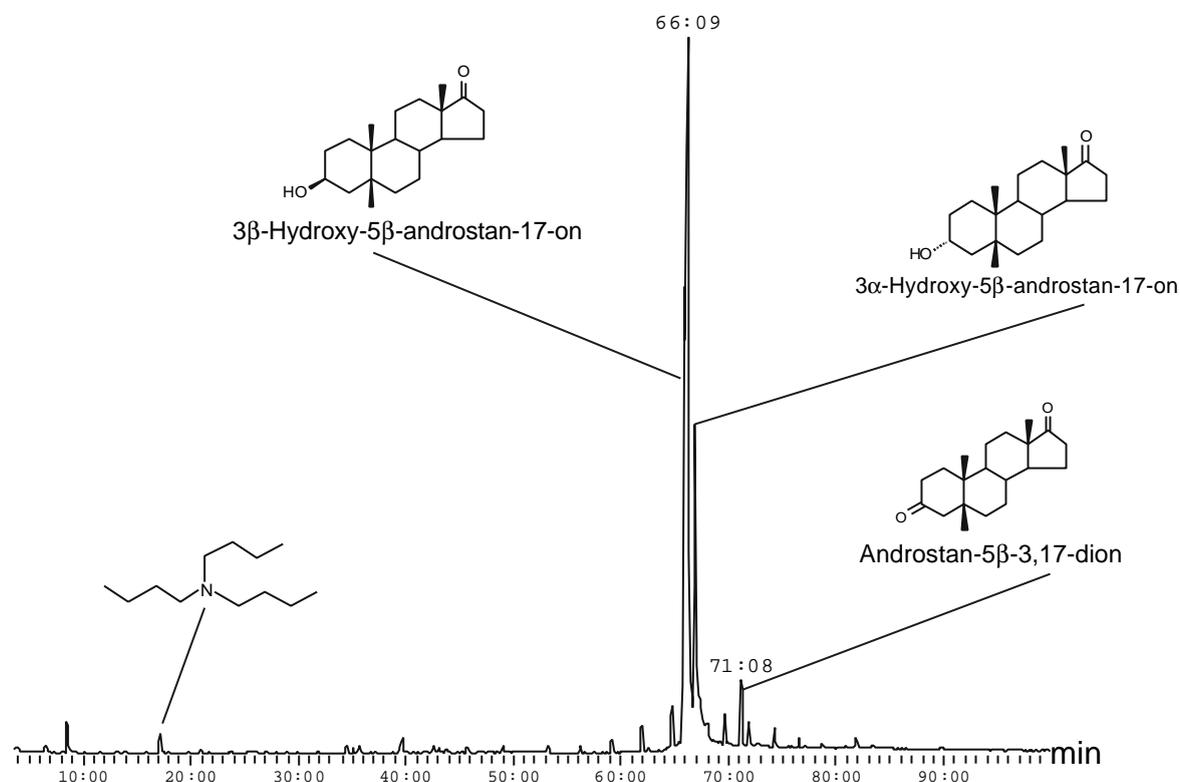


Abb. 6.3: Geklärtes Abwasser eines Pharmakonzerns, Totalionenstromchromatogramm der 1. Fraktion, 22. 8. 2000

Im Abwasser des Pharmakonzerns konnten erstaunlich wenige Wasserinhaltsstoffe der Lippe wie einige *n*-Alkane, Naphthalin, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat und Coffein entdeckt werden (s. Tab. 6.1). Abbildung 6.3 veranschaulicht, daß in den Abwässern dieses Konzerns hauptsächlich strukturell dem Androsteron (3α-Hydroxy-5α-androstan-17-on, ein Abbauprodukt von Testosteron) verwandte Steroide enthalten sind. Diese sind vermutlich Abfallprodukte aus der Herstellung von Hormonpräparaten und konnten weder in der Seseke noch in der Lippe detektiert werden, was auf eine hohe Degradationsrate schließen läßt.

Unter den im Abwasser der Kläranlage Hamm identifizierten Verbindungen (Tab. 6.1) waren einige Stoffe potentiell biogener Herkunft wie z.B. *n*-Alkane, aliphatische Carbonsäuren und aliphatische Aldehyde, für die aber ebenso eine industrielle An-

Anthropogene Marker („A“) oder industriell hergestellte Substanzen („I“)	Anwendung
9-Methylacridin	nicht bekannt
4-tert-Butylbenzoesäure	Verwendung für industrielle Synthesen
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure	nicht bekannt
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	Weichmacher
Triethylcitrat	Weichmacher
Dimethylphthalat	Weichmacher
Diethylphthalat	Weichmacher
Di-iso-butylphthalat	Weichmacher
Di-n-butylphthalat	Weichmacher
DEHP, Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	Weichmacher
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	Dispersionsmittel
Ionol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	technisches Antioxidans
BHA, tert-Butylhydroxyanisol	Antioxidans für Lebensmittel
Tri-iso-butylphosphat	Weichmacher, Flammschutzmittel
Tri-n-butylphosphat	Weichmacher, Flammschutzmittel
Triethylphosphat	Weichmacher, Flammschutzmittel
Tris(2-chlorethyl)phosphat	Weichmacher, Flammschutzmittel
Tris(chlorpropyl)phosphat	Weichmacher, Flammschutzmittel
N-Butylbenzolsulfonamid	Weichmacher
Toluolsulfonsäure-N-ethylamid	Weichmacher
TAED, N,N,N',N`-Tetracetylenylendiamin	Bleichmittelaktivator in Waschmitteln
2-Methylthiobenzothiazol	u.a. Abbauprodukt eines Vulkanisationsbeschleunigers
Ibuprofen	pharmazeutischer Wirkstoff
Carbamazepin	pharmazeutischer Wirkstoff
Propyphenazon	pharmazeutischer Wirkstoff
Clofibrinsäure	pharmazeutischer Wirkstoff
Diclofenac	pharmazeutischer Wirkstoff
DEET	Wirkstoff in Insektenrepellents
Galaxolid	synthetischer Duftstoff
Tonalid	synthetischer Duftstoff
Celestolid	synthetischer Duftstoff
Pantolid	synthetischer Duftstoff

Tab. 6.2: Kontaminanten im Abwasser der Kläranlage Hamm, die typisch für kommunale Abwasserbelastungen im Flußsystem Lippe sind

wendung bekannt ist. Diese Stoffe sind demnach als nicht spezifisch für die kommunale Abwasserbelastung des Flußsystems Lippe anzusehen. Die meisten der Verbindungen waren jedoch anthropogene Marker und industriell hergestellte Substanzen (Tab. 5.2), die meist auch in der stark mit kommunalen Abwässern belasteten Seseke sowie den kommunal mäßig belasteten Nebenflüssen Alme und Quabbe auftraten (Tab. 6.1). Ein weiteres Merkmal dieser Stoffe ist ihr häufiges oder sogar durchgängiges Auftreten entlang des gesamten Flußverlaufs der Lippe (Tab. 5.1). Offensichtlich handelt es sich hier um Kontaminanten, die als typisch für die kommunale Abwasserbelastung der Lippe anzusehen sind bzw. als Marker für den Eintrag kommunaler Abwässer dienen könnten (Tab. 6.2). Dafür müssen nach Takada & Eganhouse (1998) folgende Kriterien erfüllen werden:

1) Quellenspezifität, 2) weit verbreitete Verwendung, 3) massive Nutzung und 4) eine hohe Persistenz. Die ersten drei Kriterien werden durch obige Ausführungen bereits bestätigt. Das letzte Kriterium, die hohe Persistenz, bewirkt eine stetige Akkumulation der eingeleiteten Verbindungen im Wasser und/oder partikulären Material des Flusses. Diese Akkumulation sollte im Flußverlauf der Lippe sichtbar sein. Ob dies für die genannten Stoffe zutrifft und sie daher als molekulare Marker für Einträge kommunaler Abwässer in die Lippe dienen können, wird in Kapitel 7 erörtert, in dem quantitative Untersuchungen der meisten der in Tab. 6.2 genannten Stoffe vorgestellt werden.

Zusammenfassend läßt sich zu den anthropogenen Stoffquellen sagen, daß die meisten im Wasser der Lippe detektierten niedermolekularen organischen Substanzen auch im Abwasser der Kläranlage Hamm nachgewiesen werden konnten. Dies betrifft zum einen die in Tabelle 6.2 aufgeführten typischen Kontaminanten als auch zahlreiche, für kommunale Abwässer völlig unspezifische Verbindungen. Auf den Straßenverkehr läßt sich das Vorkommen von 2-Methylthiobenzothiazol und zumindest teilweise auch der PAK zurückführen, die durch den Oberflächenabfluß direkt oder indirekt auf dem Umweg durch Kanalisation und kommunale Kläranlagen in die Flüsse eingetragen werden. Ein Eintrag quellenspezifischer organischer Verbindungen durch Landwirtschaft oder Bergbau konnte nicht festgestellt werden. Auf eine punktförmige, industrielle Quelle deutet das Auftreten von Hexachlorbutadien und Bis-(chlorpropyl)ether unterhalb des Chemieparks Marl hin (Tab. 5.1, Tab. 4.1).

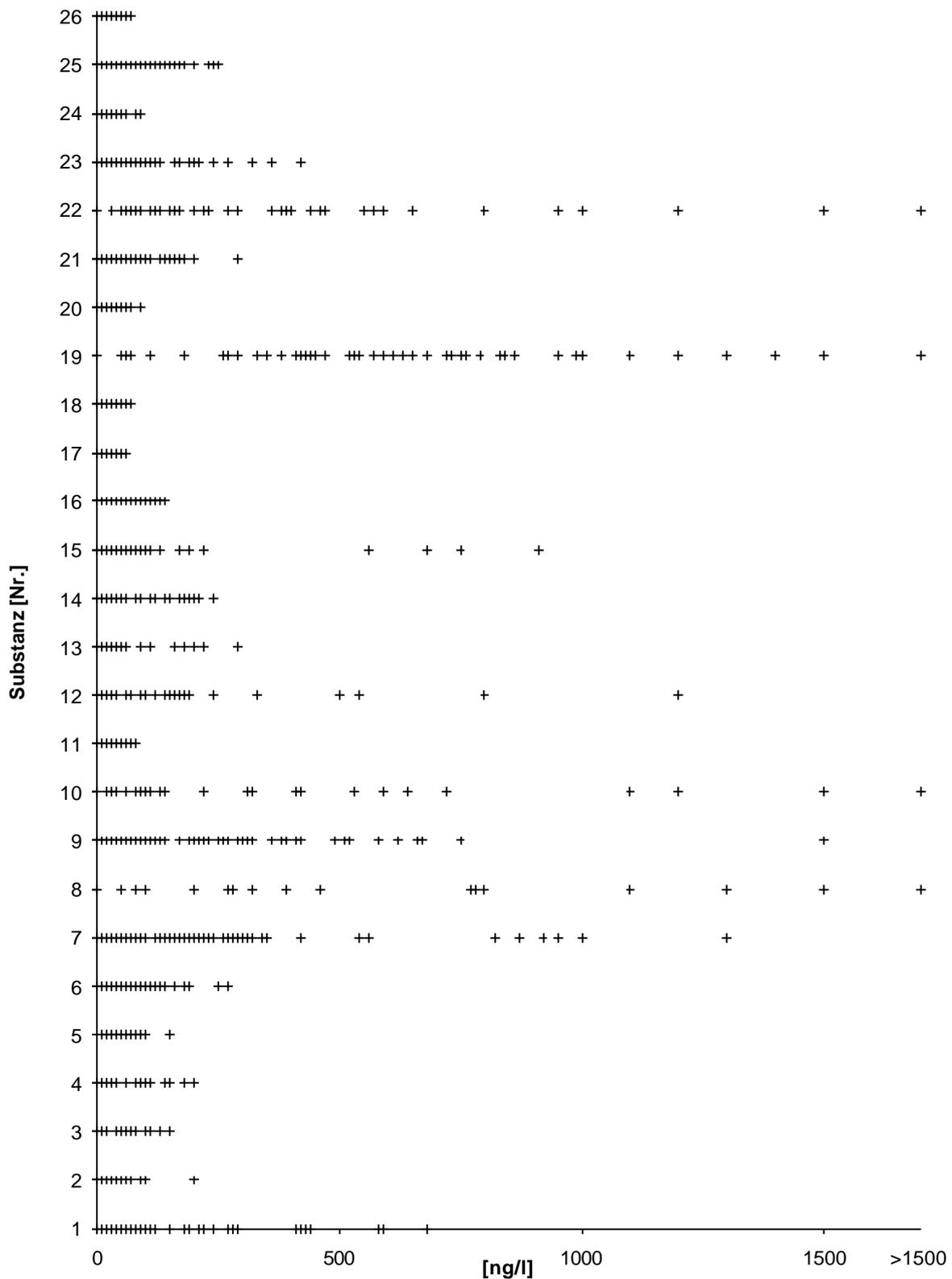
7. Ergebnisse quantitativer Bestimmungen

7.1 Konzentrationen

Zahlreiche der im Lippewasser identifizierten niedermolekularen organischen Substanzen konnten gemäß der in Kapitel 4.7 und 4.8 beschriebenen Methodik auch quantitativ bestimmt werden. In Tabelle A5 sind die quantitativen Daten von 44 Lippewasserinhaltsstoffen des ersten Probenahmesets (August 1999) zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Konzentrationen einiger Verbindungen wie z.B. verschiedener PAK, Isopropylmyristat, Nerylacetone und Dichlorbenzolen in den meisten Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l lagen. Daher wurden diese Verbindungen bei weiteren quantitativen Bestimmungen nicht berücksichtigt und es wurden 26 Stoffe ausgewählt, die möglichst im gesamten Flußverlauf in höheren Konzentrationen auftraten. Die meisten dieser Stoffe werden anthropogen eingetragen und könnten als Marker für schadstoffbelastete Abwässer interessant sein. Sie wurden in allen Wasserproben der darauffolgenden Probenahmen (Februar 2000, August 2000 und März 2001) quantitativ erfaßt, um wiederkehrende Stoffverteilungsmuster erkennen zu können. Die Daten sind in den Tabellen A6, A7 und A8 im Anhang aufgeführt.

Der Fehler bei der quantitativen Datenerhebung wurde aus einer mehrfachen Bestimmung von Wiederfindungsraten für jede Referenzsubstanz ermittelt (Kap. 4.8). Da es sich um eine nicht zielgerichtete Analytik handelt, die ein möglichst breites Stoffspektrum erfassen sollte, ist die angewendete Methodik nicht für alle quantifizierten Verbindungen optimal geeignet. Dennoch lag die relative Standardabweichung bei den meisten Substanzen unter 30 % (s. Tab. A4 im Anhang). Insbesondere für alkylierte Phosphate und einige acide Verbindungen lag der Fehler jedoch deutlich höher, was bei der Interpretation der entsprechenden Daten berücksichtigt wird.

Abbildung 7.1 zeigt die Konzentrationsbereiche, in denen die durchgängig in allen Proben quantifizierten Verbindungen auftraten. Dabei fällt auf, daß die meisten Stoffe in einem relativ engen Konzentrationsbereich von 10 ng/l bis höchstens 300 ng/l vorkamen. Im Gegensatz dazu erreichen vereinzelte Verbindungen Konzentrationen, die um den Faktor 10 oder höher liegen und sich damit schon im Bereich von



Substanz Nr.: 1) 9-Methylacridin, 2) 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat, 3) Triethylcitrat, 4) Dimethylphthalat, 5) Diethylphthalat, 6) Di-iso-butylphthalat, 7) Di-n-butylphthalat, 8) 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol, 9) Vanillin, 10) Ionol, 11) Hexachlorbutadien, 12) Tri-iso-butylphosphat, 13) Tri-n-butylphosphat, 14) Tris(2-chlorethyl)phosphat, 15) Triphenylphosphinoxid, 16) N-Butylbenzolsulfonamid, 17) 2-Methylthiobenzothiazol, 18) Ibuprofen, 19) Carbamazepin, 20) Propyphenazon, 21) Clofibrinsäure, 22) Diclofenac, 23) Coffein, 24) DEET, 25) Galaxolid, 26) Tonalid, 27) Celestolid, 28) Pantolid; Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden gleich Null gesetzt

Abb. 7.1: Konzentrationen ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

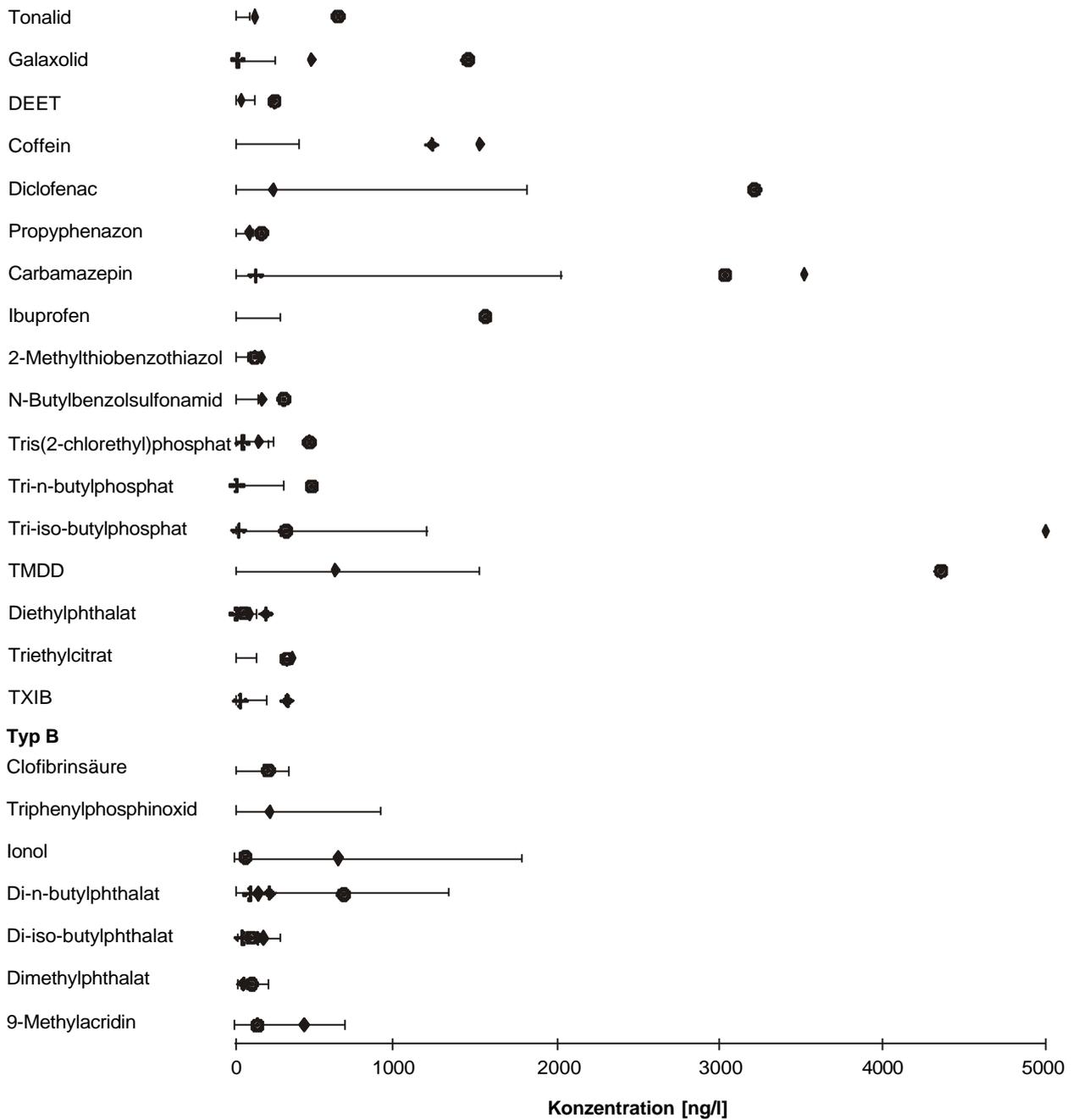
mehreren $\mu\text{g/l}$ bewegen. Dazu gehören unter anderem 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (bis $1,5 \mu\text{g/l}$), Ionol (bis $1,8 \mu\text{g/l}$), Tri-iso-butylphosphat (bis $1,2 \mu\text{g/l}$) und die pharmazeutischen Wirkstoffe Carbamazepin (bis $2,0 \mu\text{g/l}$) und Diclofenac (bis $1,8 \mu\text{g/l}$). Außer Tributylphosphat wurde bisher keiner dieser Stoffe in gesetzlichen Regelungen zur Qualität von Oberflächengewässern erfaßt. Für Tributylphosphat gilt nach Gewässerqualitätsverordnung vom 1. Juni 2001 (im Sinne des Artikels 7 der Richtlinie 76/464/EWG) ein Qualitätsziel von $0,1 \mu\text{g/l}$, welches in der Lippe deutlich überschritten wird.

Die gemessenen Konzentrationsbereiche niedermolekularer organischer Verbindungen in der Lippe liegen in derselben Größenordnung wie die Werte anderer Autoren, die vergleichbare Untersuchungen an anderen Flüssen durchgeführt haben. In diesen Studien wurden jedoch ausschließlich anthropogen eingetragene Stoffe quantitativ erfaßt. Die mittleren meßbaren Konzentrationen von über 100 pharmazeutischen Wirkstoffen, Hormonen und anderen organischen Schadstoffen wurden in den Jahren 1999 bis 2000 von Kolpin et al. (2002) in 139 Fließgewässern der USA bestimmt. Die Konzentrationsbereiche aller erfaßten Stoffe lagen zwischen 10 und 7000 ng/l . Im Susquehanna Flußsystem, USA, wurden 1994 Pestizide, PCB und zahlreiche PAK in mittleren Konzentrationen zwischen $0,07$ und 105 ng/l nachgewiesen (Foster et al., 2000). Die Konzentrationen verschiedener chlorierter Verbindungen, Pestizide und anderer organischer Schadstoffe im Wasser der Elbe lagen in den Jahren 1992 bis 1994 zwischen $0,3$ und 9050 ng/l (Hildebrandt, 1995).

Das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen führt an der Lippemündung bei Wesel ein umfangreiches Meßprogramm zur Überprüfung von organischen Spurenverunreinigungen des Lippewassers durch. Ins Meßprogramm aufgenommen wurden vor allem Pestizide, leichtflüchtige halogenierte Verbindungen und phosphororganische Verbindungen. Die Konzentrationen von Hexachlorbutadien, Triphenylphosphinoxid, Tributylphosphaten und Tris(2-chlorethyl)phosphat, die im Rahmen dieser Arbeit bei Wesel ermittelt wurden, liegen in derselben Größenordnung wie die Werte vom Landesumweltamt für dieselben Jahre (z.B. maximal ermittelte Konzentrationen im Jahr 2000: Hexachlorbutadien 90 ng/l , Triphenylphosphinoxid 230 ng/l , Tributylphosphat und Tris(2-chlorethyl)phosphat 480 ng/l). Die maximalen Konzentrationen des Antiepileptikums Carbamazepin, die vom

Substanz

Typ A



- Konzentrationsbereich im Lippewasser
- Ablauf Kläranlage Hamm-West
- ◆ Seseke nach Mündungsklärwerk
- ◆ Abwasser eines Pharmakonzerns
- + Almemündung

Abb. 7.2: Konzentrationen einiger Lippewasserinhaltsstoffe im Vergleich mit denen von Abwassereinleitungen und Nebenflüssen (Typ A und Typ B: s. S. 83)

LUA NRW für die Jahre 2000 und 2001 an verschiedenen Meßstellen der Lippe ermittelt wurden, waren dagegen deutlich niedriger (bis 0,35 µg/l) als die in dieser Arbeit vorgestellten (bis 2,0 µg/l).

In Abbildung 7.2 werden die ermittelten Konzentrationsbereiche im Lippewasser mit den entsprechenden Stoffkonzentrationen im Ablauf einer Kläranlage und eines Pharmaunternehmens sowie in zwei Nebenflüssen (s. Tab. A9 im Anhang) verglichen. Daraus ist ersichtlich, daß es zwei Typen von Stoffen gibt: Für Typ A gilt, daß die im Lippewasser bestimmten Konzentrationen niedriger liegen als diejenigen, die in Abwassereinleitungen und/oder Nebenflüssen gemessen wurden. Demnach erfolgt ein hoch konzentrierter Eintrag dieser Stoffe aus den erfaßten Quellen, der durch weniger stark belastete Zuflüsse verdünnt wird. Ein gutes Beispiel ist Galaxolid, das im Lippewasser in Konzentrationen von bis zu 250 ng/l vorkommt, die im Ablauf der Kläranlage Hamm-West und in der stark mit kommunalen Abwässern belasteten Seseke (nach Mündungskläwerk) überschritten werden. Der gemessene Konzentrationsbereich von Galaxolid im Lippewasser ist demnach durch Einträge geklärter kommunaler Abwässer in die Lippe abgedeckt, die ergo als Haupteintragsquelle für diesen Schadstoff anzusehen sind.

Zu Typ B gehören Stoffe, die zwar in Abwassereinleitungen und/oder Nebenflüssen nachgewiesen werden konnten, deren Konzentrationsbereich im Lippewasser sich aber nicht durch eine Verdünnung des Eintrags aus den beprobten Quellen erklären läßt. Hier ist z.B. Triphenylphosphinoxid zu nennen, das im Sesekewasser gemessen wurde, jedoch in einer wesentlich geringeren Konzentration als im Lippewasser. Speziell für diesen Stoff läßt das auf einen zusätzlichen Eintrag durch eine Punktquelle im Unterlauf der Lippe schließen, da erst unterhalb des Chemieparks Marl (Probenahmepunkt 5) die höchsten Konzentrationen von Triphenylphosphinoxid auftraten (s. Tab. A5 bis A8). Für die anderen Stoffe des Typs B gilt ebenfalls die Möglichkeit eines Eintrags durch zusätzliche Quellen, die im Rahmen der Beprobung von Abwassereinleitungen und Nebenflüssen nicht erfaßt wurden. Auch Clofibrinsäure, ein typischer Kontaminant in kommunalen Abwässern (Ternes, 1998), gehört zum Stofftyp B, obwohl außer Einleitungen durch Kläranlagen vermutlich keine weiteren Eintragsquellen für diesen Stoff existieren. Dies läßt Einträge mit deutlich höheren Clofibrinsäure-Konzentrationen durch andere Kläranlagen

vermuten, was auf unterschiedliche biologische Abbauleistungen der einzelnen Anlagen zurückzuführen sein könnte.

In Tabelle 6.2 wurden die aufgelisteten Kontaminanten aufgrund ihres Vorkommens a) im Abwasser einer kommunalen Kläranlage, b) in der stark mit kommunalen Abwässern belasteten Seseke, c) in vielen oder allen Wasserproben aus dem Längsprofil der Lippe als quellenspezifisch für den Eintrag kommunaler Abwässer charakterisiert. Durch die quantitative Untersuchung ist nun ein weiteres Kriterium für die Quellenspezifität einer Verbindung hinzugekommen: die Abdeckung des im Fluß ermittelten Konzentrationsbereiches eines Stoffes durch die in Frage kommenden Quellen dieses Stoffes. Um eine vollständige Überprüfung dieses Kriteriums zu gewährleisten, sind umfassende quantitative Untersuchungen von Abwassereinleitungen und Nebenflüssen notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Die stichprobenartige Untersuchung weniger Einleitungen und Nebenflüsse zeigen jedoch, daß für einige Verbindungen des Typs B wie die aufgeführten Phthalate, Ionol und 9-Methylacridin zwar kommunale Abwässer eine wichtige Eintragsquelle sind, daß es daneben aber möglicherweise noch zusätzliche Quellen gibt. Ionol ist beispielsweise als Zusatzstoff in Holzschutzmitteln enthalten und könnte bei der unsachgemäßen Imprägnierung von Holz (z.B. Bahnschwellen) in die Fließgewässer eingetragen werden (pers. Mitteilung G. Vinzelberg).

7.2 Frachtberechnungen

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Erstellung eines individuellen Belastungsprofils der Lippe anhand der quantitativen Betrachtung von ausgewählten Lippewasserinhaltsstoffen im Längsverlauf der Lippe (s. Kap. 1). Vier Probenahmen im Abstand von jeweils einem halben Jahr ermöglichen es, wiederkehrende Stoffverteilungsmuster im Längsverlauf der Lippe zu erkennen. Für diese Zielsetzung reicht es jedoch nicht aus, allein die Stoffkonzentrationen zu berücksichtigen. Da der Abfluß als Verdünnungsfaktor unmittelbar auf die Stoffkonzentrationen einwirkt, wurden Abflußmessungen am Tag der Probenahme (als Tagesmittelwerte, MQ) in die Betrachtungen einbezogen. Die Abflußdaten von verschiedenen Lippepegeln, die den Probenahmepunkten entsprechend zugeordnet wurden, sind in den Tabellen

A10 bis A13 im Anhang zusammengestellt. Diese Daten wurden vom Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, der Emschergenossenschaft Lippeverband und dem Wasserschiffahrtsamt Duisburg zur Verfügung gestellt.

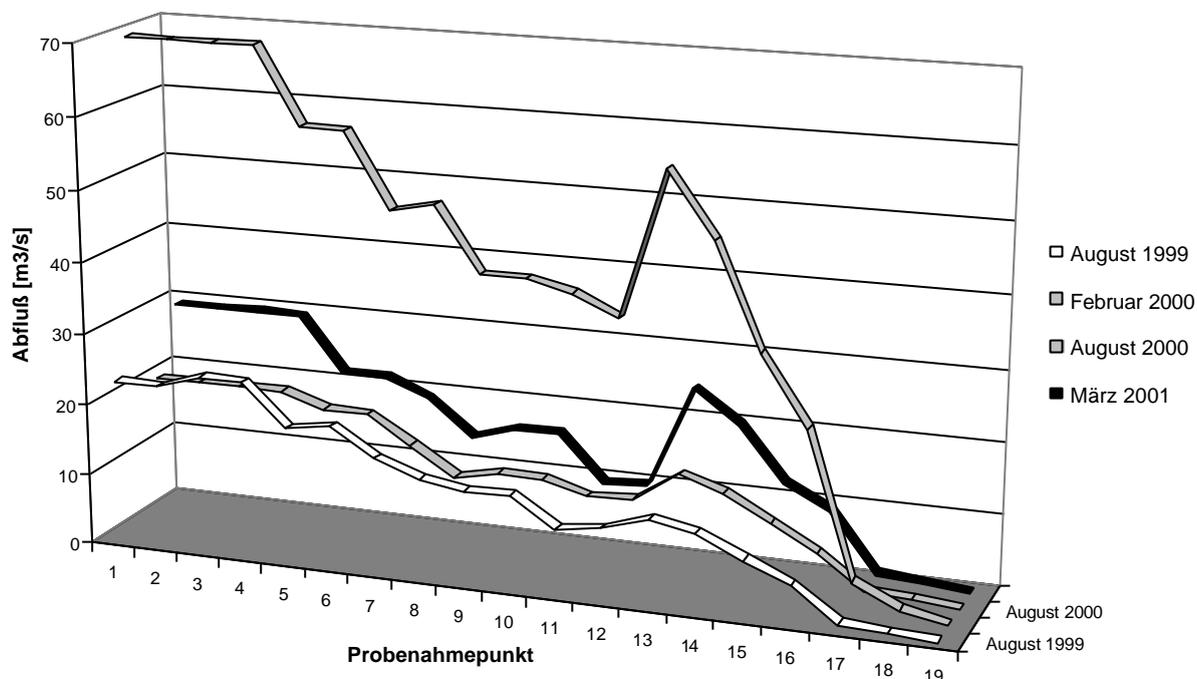


Abb. 7.3: Mittlere Abflußwerte MQ an den Tagen der Probenahmen

Die erhaltenen Abflußdaten sind in Abbildung 7.3 graphisch veranschaulicht. Das Abflußregime der Lippe zeigt erwartungsgemäß während aller Probenahmen den bereits in Abbildung 3.2 angedeuteten Verlauf eines permanenten Anstiegs des Abflusses von der Quelle bis zur Mündung. Dieser Anstieg wird beim Wehr in Hamm (unterhalb Probenahmepunkt 13) künstlich unterbrochen, da hier das Westdeutsche Kanalnetz mit Lippewasser gespeist wird. Am 23. und 24. Februar 2000 war der Abfluß signifikant höher als während der anderen Probenahmen. Dennoch handelt es sich hierbei nicht um ein Hochwasserereignis, da der in langjährigen Messungen ermittelte mittlere Monatsabfluß für den Monat Februar an den entsprechenden Pegeln nicht überschritten wird (s. Abb. 3.3). Ein Abfluß von bis zu $70 \text{ m}^3/\text{s}$ im Unterlauf der Lippe ist vielmehr als normal für den Spätwinter anzusehen. Erstaunlich ist dagegen, daß diese Werte im März 2001 nicht erreicht werden. Es handelt sich während dieser Zeit demnach um eine außergewöhnlich niedrige

Wasserführung. Im August 1999 und 2000 wurden Abflußwerte gemessen, die etwa mit den durchschnittlichen Abflußwerten für diesen Monat übereinstimmen (s. Abb. 3.3).

Prinzipiell errechnen sich Stofffrachten aus der multiplikativen Verknüpfung der Stoffkonzentrationen mit dem Abfluß. Aus den in dieser Arbeit ermittelten Stoffkonzentrationen C in ng/l (Tab. A5 bis A8) und dem Abfluß MQ am Tag der Probenahme in m^3/s (Tab. A10 bis A13) errechnet sich die gelöste organische Fracht F_{org} in g/d nach folgender, um einen Umrechnungsfaktor für die Einheiten erweiterten Formel:

$$(1) F_{org} = C \times MQ \times 0,0864.$$

Durch die Berechnung der gelösten organischen Fracht erhält man die am Tag der Probenahme in der wäßrigen Phase transportierten Mengen der quantifizierten Wasserinhaltsstoffe. So ist es möglich zu überprüfen, ob die transportierten Stoffmengen im Flußverlauf zunehmen, abnehmen oder schwanken, ohne daß verschiedene Abflußszenarien diese Ergebnisse beeinflussen. Die errechneten Frachten für die quantifizierten Lippewasserinhaltsstoffe sind in den Tabellen A14 bis A17 im Anhang aufgeführt. Die Ergebnisse der Frachtberechnungen werden in den Kapiteln 7.3 und 7.4 ausführlich diskutiert.

Am Beispiel von Carbamazepin lassen sich die obigen Ausführungen veranschaulichen. Im August 1999, August 2000 und März 2001 lag der Mittelwert der Carbamazepin-Konzentrationen bei 709 ng/l, 977 ng/l und 1032 ng/l (Tab. A5, A7 und A8). Im Februar 2000 war der Mittelwert der Carbamazepin-Konzentrationen 283 ng/l und damit signifikant niedriger (Tab. A6). Daraus könnte man schließen, daß im Februar 2000 der Eintrag dieses pharmazeutischen Wirkstoffes in den Fluß geringer war. Tatsächlich handelt es sich hier aber um einen Verdünnungseffekt, der durch den wesentlich höheren Abfluß im Februar 2000 zustande kommt. Vergleicht man daher die Mittelwerte der Carbamazepin-Frachten (August 1999: 1082 g/d, Februar 2000: 1355 g/d, August 2000: 1231 g/d, März 2001: 1835 g/d; Tab. A13 bis A16), dann wird ersichtlich, daß die transportierten Stoffmengen im Februar 2000 ähnlich hoch waren wie zu den anderen Zeitpunkten.

Die Interpretation der transportierten Stofffrachten im Flußverlauf ist nur dann sinnvoll, wenn die eingetragenen Stoffmengen keinen kurzfristigen, starken

Schwankungen unterliegen. Die Entnahme von Stichproben zu verschiedenen Tageszeiten an wenigen Tagen im Jahr gestattet eine Momentaufnahme der transportierten Stoffmenge zum Zeitpunkt der Probenahme. Stoffe, die plötzlich punktförmig in hohen Mengen eingetragen werden oder deren Einträge innerhalb von mehreren Tagen um mehrere Größenordnungen schwanken, können mit der gewählten Probenahmemethode nicht adäquat verfolgt werden. Daher sind Stoffeinträge aus diffusen oder vielen punktförmigen Quellen, die keinen großen kurzfristigen Schwankungen unterliegen, mit der gewählten Methode am besten darzustellen. Die Haupteintragsquelle der meisten in dieser Arbeit quantifizierten organischen Verbindungen sind kommunale Kläranlagen (s. Kap. 6). Die Stoffkonzentrationen im Zulauf der Kläranlagen unterliegen Schwankungen, die in vielen Fällen dem Tag-Nacht-Rhythmus des Menschen folgen. Ein Beispiel sind synthetische Duftstoffe, deren Konzentrationen im Abwasser nachts geringer sind als tagsüber (Simonich et al., 2000). In einem fortlaufenden Prozeß werden die Abwässer in den Kläranlagen in großen Becken gesammelt, geklärt und über den Ablauf der Anlage in die Flüsse geleitet. Je nach Kapazität der Kläranlage beträgt die Aufenthaltsdauer des Abwassers in der Kläranlage daher mehrere Stunden bis zu über einem Tag (persönl. Mitteilung Herr Rademacher, Abwasserreinigungsanlage Aachen). Bei der Einleitung in den Fluß handelt es sich also um Mischproben von geklärten Abwässern verschiedener Tageszeiten, so daß kurzfristige Schwankungen der Stoffkonzentrationen weitgehend ausgeglichen werden. Durch die Entnahme von Stichproben ist es demnach möglich, sich ein repräsentatives Bild der Stoffeinträge durch kommunale Kläranlagen zu verschaffen.

7.3 Stoffverteilungsmuster im Längsprofil der Lippe

Im folgenden wird die Verteilung der Frachten einzelner organischer Verbindungen im Längsprofil der Lippe diskutiert. Hierbei handelt es sich um eine Betrachtung der transportierten Stoffmengen im Flußverlauf der Lippe. Die Zunahme der Fracht eines spezifischen Stoffes bildet daher den Eintrag dieses Stoffes z.B. durch Einleitung von Abwässern in die wäßrige Phase ab. Abnehmende Frachten bedeuten dagegen einen „Austrag“ von gelösten Stoffen aus der wäßrigen Phase, der durch Verteilungsprozesse zwischen den Phasen und/oder Degradation verursacht werden kann. Der Austrag von gelösten Stoffen durch Phasenübergänge kann erfolgen

durch Verdampfung in die Atmosphäre, Akkumulation an partikuläres Material und/oder Aufnahme durch Bioorganismen (s. Kap. 2.2). Letztgenannter Vorgang ist abhängig vom Mengenverhältnis der lebenden Biomasse zum partikulären Material im fluvialen System. Chemische oder biologische Degradation kann ebenfalls das Verschwinden von gelösten Stoffen aus der wässrigen Phase induzieren (s. Kap. 2.3). Da Ein- und Austragsprozesse sich im dynamischen System Fluß gegenseitig überlagern, können ansteigende Frachten im Flußverlauf als Überkompensation von Austragsprozessen durch einen höheren Stoffeintrag interpretiert werden.

Welche Austragsprozesse oder welche Kombination der Austragsprozesse im einzelnen für die untersuchten Stoffe zutreffen, hängt wesentlich von deren physiko-chemischen Eigenschaften ab. Diese werden daher bei der Interpretation der spezifischen Stoffverteilungsmuster einbezogen. Leider waren nur für die in Tabelle A18 aufgeführten Verbindungen umfassende Daten aus der Literatur verfügbar. In dieser Tabelle sind Daten zur Flüchtigkeit (Henry-Koeffizient), Löslichkeit in Wasser, Lipophilie (K_{OW}), Sorptionstendenz an partikuläres organisches Material (K_{OC}), Tendenz zur Bioakkumulation (BCF) und Abbaubarkeit zusammengestellt. Die Parameter K_{OW} und BCF wurden in Kap. 2.2 bereits näher erläutert. Die aufgeführten Daten stammen von verschiedenen Autoren und wurden teilweise auch mit unterschiedlichen Methoden ermittelt; sie sind daher eher als Richtwerte zu betrachten. Der K_{OW} läßt sich zum Beispiel aus anderen physiko-chemischen Eigenschaften berechnen oder aber experimentell bestimmen, mit recht unterschiedlichem Endergebnis. Auf diese Problematik wird in der Dissertation von Schmechel (1995) ausführlicher eingegangen.

Anhand der auftretenden Stoffverteilungsmuster im Längsprofil der Lippe lassen sich zunächst zwei Typen von Stoffen unterscheiden: Typ 1 zeichnet sich durch eine deutlich erkennbare Tendenz zu ansteigenden Frachten im Flußverlauf aus. Bei Typ 2 ist diese Tendenz ebenfalls vorhanden, sie wird aber durch die im Flußverlauf stark schwankenden Frachten nur undeutlich abgebildet. Beiden Typen ist gemeinsam, daß die Frachten stets im Oberlauf der Lippe (Probenahmepunkte 19 bis 14) am geringsten waren, während die höchsten Frachten ab dem Beginn des Unterlaufes der Lippe (unterhalb des Punktes 14) bestimmt wurden. Daneben gibt es noch einen dritten Typ von Stoffen, der nur an einigen Abschnitten des Flußlaufes auftrat. In

Tabelle 7.1 sind die untersuchten organischen Verbindungen gemäß ihrer Zuordnung zu den drei Stofftypen aufgelistet.

Gleiche Stoffverteilungsmuster bedeuten nicht, daß die Stoffe eines bestimmten Typs sich nicht grundlegend durch ihre physiko-chemischen Eigenschaften unterscheiden könnten. Daher werden einige Vertreter jedes Stofftypen untereinander verglichen, so daß Gemeinsamkeiten und Unterschiede herausgearbeitet werden können. Durch die Einbeziehung der aus der Literatur bekannten Informationen soll versucht werden, die unterschiedlichen Stoffverteilungsmuster zu erklären und mit den stoffspezifischen physiko-chemischen Eigenschaften in Verbindung zu bringen. In den folgenden drei Kapiteln werden die Stofftypen eins, zwei und drei anhand ausgewählter Beispiele ausführlich diskutiert.

Typ 1	Typ 2	Typ 3
Triethylcitrat	9-Methylacridin	Ionol
Tris(2-chlorethyl)phosphat	TXIB	Hexachlorbutadien
N-Butylbenzolsulfonamid	Phthalate	Triphenylphosphinoxid
Carbamazepin	Vanillin	
Propyphenazon	TMDD	
Galaxolid	Tri-iso-butylphosphat	
Tonalid	Tri-n-butylphosphat	
	2-Methylthiobenzothiazol	
	Ibuprofen	
	Clofibrinsäure	
	Diclofenac	
	Coffein	
	DEET	

Tab. 7.1: Einteilung der untersuchten organischen Verbindungen nach Stofftypen gemäß ihrer Stoffverteilungsmuster im Längsprofil der Lippe (die korrekten chemischen Namen für die angegebenen Abkürzungen finden sich in Tab. 5.1)

7.3.1 Stoffverteilungsmuster vom Typ 1

Die Tendenz der Stoffe des Typs 1 zu ansteigenden Frachten im Flußverlauf bedingt, daß die Menge des Stoffeintrags stets die des Stoffaustrags übersteigt, so daß ein mehr oder weniger ausgeprägter permanenter Anstieg der in der gelösten Phase transportierten Stofffracht zu verzeichnen ist. Dies könnte man auch als eine Tendenz zur Akkumulation in der wäßrigen Phase beschreiben. Grundbedingung ist der ständige Eintrag der Stoffe aus zahlreichen Quellen entlang des gesamten Flußlaufes, wie er z.B. durch kommunale Kläranlagen erfolgt. Tatsächlich sind alle organischen Substanzen, deren Verteilungsmuster dem Stofftypen 1 entsprechen, auch Stoffe vom Typ A (s. Kap. 7.1), für die kommunale Abwässer als Haupteintragsquelle ermittelt wurden. Die gegensätzlichen Prozesse des Stoffeintrags und Stoffaustrags laufen gleichzeitig ab, was dadurch illustriert wird, daß der Anstieg der Frachten nicht geradlinig erfolgt, sondern immer gewisse Schwankungen aufweist. Ein gutes Beispiel ist Carbamazepin, dessen Verteilungsmuster der Frachten in Abbildung 7.4 dargestellt ist. Die Abweichungen vom geradlinigen Anstieg der Frachten sind höher als die relative Standardabweichung (s. Tab. A4) und weisen auf den dynamischen Charakter der Prozesse hin, die im Flußsystem ablaufen.

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 7.4 fällt auf, daß die Carbamazepinfrachten im Bereich der Lippequelle (Probenahmepunkte 19 bis 17) stets relativ niedrig waren (< 40 g/d). Erst unterhalb des Probenahmepunktes 17 ist ein Anstieg der Frachten um eine Größenordnung (bis zu 655 g/d im März 2001) zu verzeichnen. Dieses Niveau wird mit stärkeren Schwankungen bis zum Probenahmepunkt 11 gehalten. Am Probenahmepunkt 10, unterhalb der Sesekemündung in Lünen, ist ein sprunghafter Anstieg der Frachten zu beobachten. Danach sinken die Frachten zunächst wieder ab, um ab Probenahmepunkt 8 einem stetigen Aufwärtstrend zu folgen. Im Bereich der Lippemündung unterhalb des Probenahmepunktes 3 wird dieser Aufwärtstrend durch bedeutend niedrigere Frachten unterbrochen. Eine Ausnahme war März 2001, wo bei Wesel mit 4301 g/d die höchsten Carbamazepinfrachten überhaupt gemessen wurden. Der Anstieg der Carbamazepinfrachten im Längsprofil der Lippe korreliert mit der Besiedlungsdichte bzw. den Abwassereinleitungen durch kommunale Kläranlagen. In Abbildung 7.6 sind die Lage der Probenahmelokalitäten sowie der kommunalen Einleiter entlang

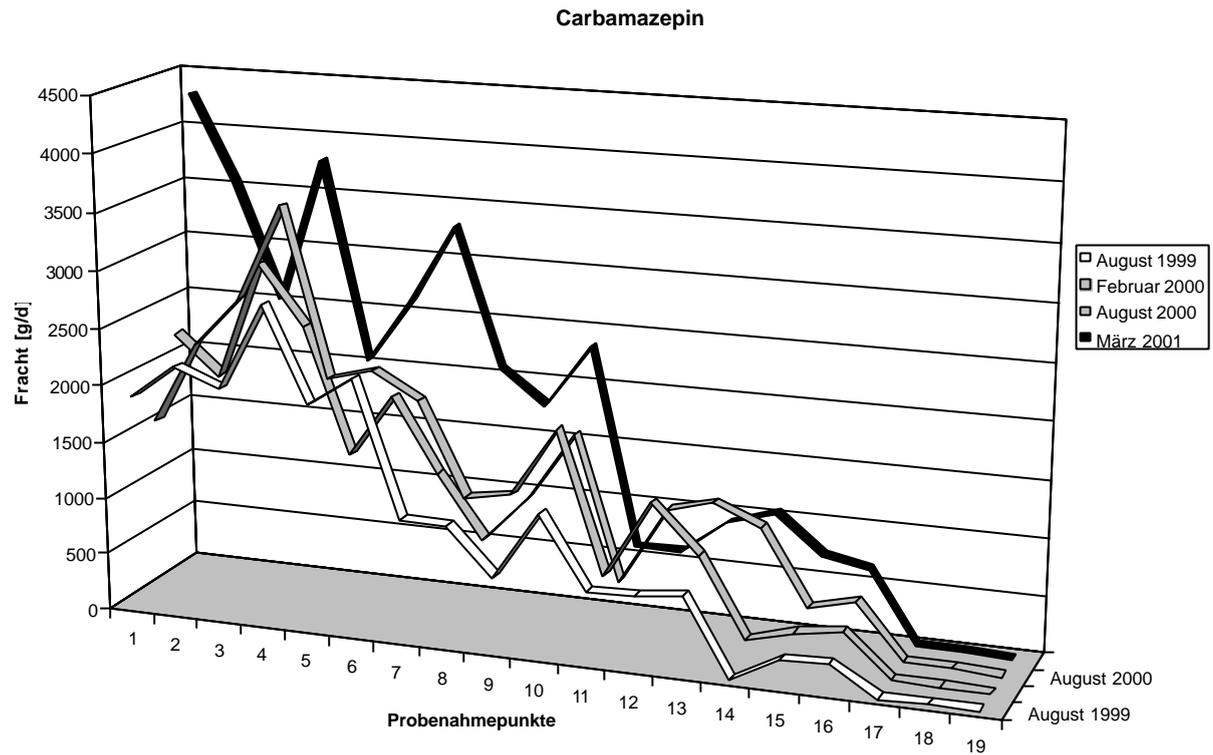


Abb. 7.4: Verteilungsmuster der Frachten des pharmazeutischen Wirkstoffes Carbamazepin im Längsprofil der Lippe

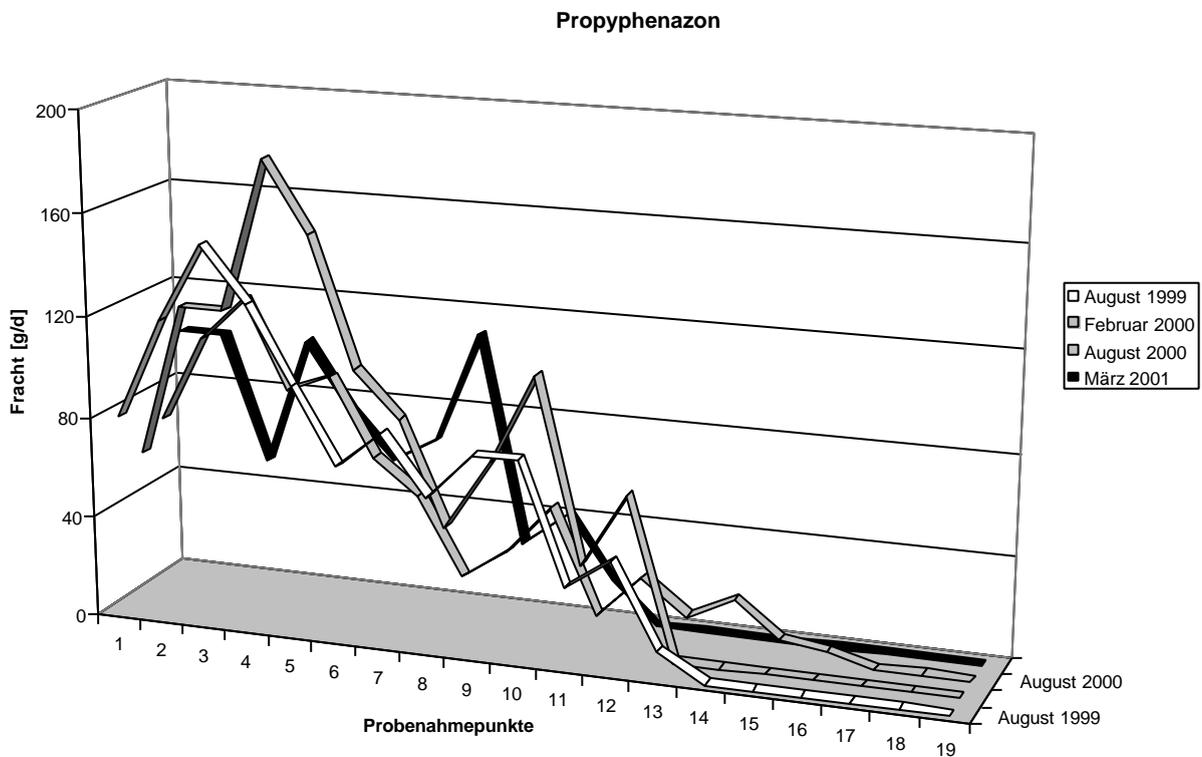


Abb. 7.5: Verteilungsmuster der Frachten des pharmazeutischen Wirkstoffes Propyphenazon im Längsprofil der Lippe

der Lippe eingezeichnet. Carbamazepin ist ein typischer Kontaminant in den Abläufen kommunaler Kläranlagen (Ternes, 1998; siehe auch Abb. 7.2) und wird daher regelmäßig im Flußverlauf eingetragen. Unterhalb von Paderborn, dem ersten größeren Einleiter kommunaler Abwässer, steigen die Frachten daher signifikant an und auch der Eintrag durch die stark mit kommunalen Abwässern belastete Seseke ist gut sichtbar. Ansonsten bildet der Aufwärtstrend der transportierten Stofffracht in etwa die zunehmende Besiedlungsdichte vom Oberlauf bis zum Unterlauf der Lippe ab.

Ein solcher Trend kann nur dann zustande kommen, wenn die eingetragenen Stoffmengen relativ langsam aus der wäßrigen Phase verschwinden. Carbamazepin konnte nicht in den untersuchten Lippesedimenten nachgewiesen werden. Eine Bindung an partikuläres Material ist daher nicht zu vermuten. Aus der relativ späten Elution von der gaschromatographischen Säule kann auf die geringe Flüchtigkeit der Verbindung geschlossen werden. Bei der Untersuchung von Zuläufen und Abläufen einer kommunalen Kläranlage stellte Ternes (1998) fest, daß nur 7 % des in den Zuläufen enthaltenen Carbamazepin bei der Abwasseraufbereitung entfernt werden konnte. Daraus läßt sich auf die relativ hohe Persistenz dieses pharmazeutischen Wirkstoffes schließen. Aufgrund dieser Eigenschaften spielen Verdampfung oder Bindung an partikuläres Material beim „Austrag“ von Carbamazepin aus der wäßrigen Phase wahrscheinlich keine Rolle. Eine Degradation dieses Stoffes findet zwar sicherlich statt, diese wird aber offensichtlich durch die Einträge der kommunalen Einleiter kompensiert.

Der pharmazeutische Wirkstoff Propyphenazon weist ein ähnliches Verteilungsmuster der Frachten auf (s. Abb. 7.5). Allerdings erfolgt der Anstieg der Stofffrachten auf über 10 g/d erst ab dem Probenahmepunkt 13, der Stadt Hamm, und nicht schon unterhalb von Paderborn. Dies hängt vermutlich mit den generell niedrigeren Konzentrationen von Propyphenazon zusammen; daher lagen dessen Konzentrationen im Oberlauf der Lippe in den meisten Fällen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Untersuchung von Abwasserproben der Kläranlage Hamm-West ergab, daß Propyphenazon im Ablauf in wesentlich geringeren Konzentrationen auftrat als Carbamazepin (s. Abb. 7.2). Die Häufigkeit von kommunalen Einleitungen bzw. die Besiedlungsdichte reicht im Oberlauf offensichtlich nicht aus, um die Bestimmungsgrenze von 10 ng/l zu überschreiten. Ansonsten steigen unterhalb der

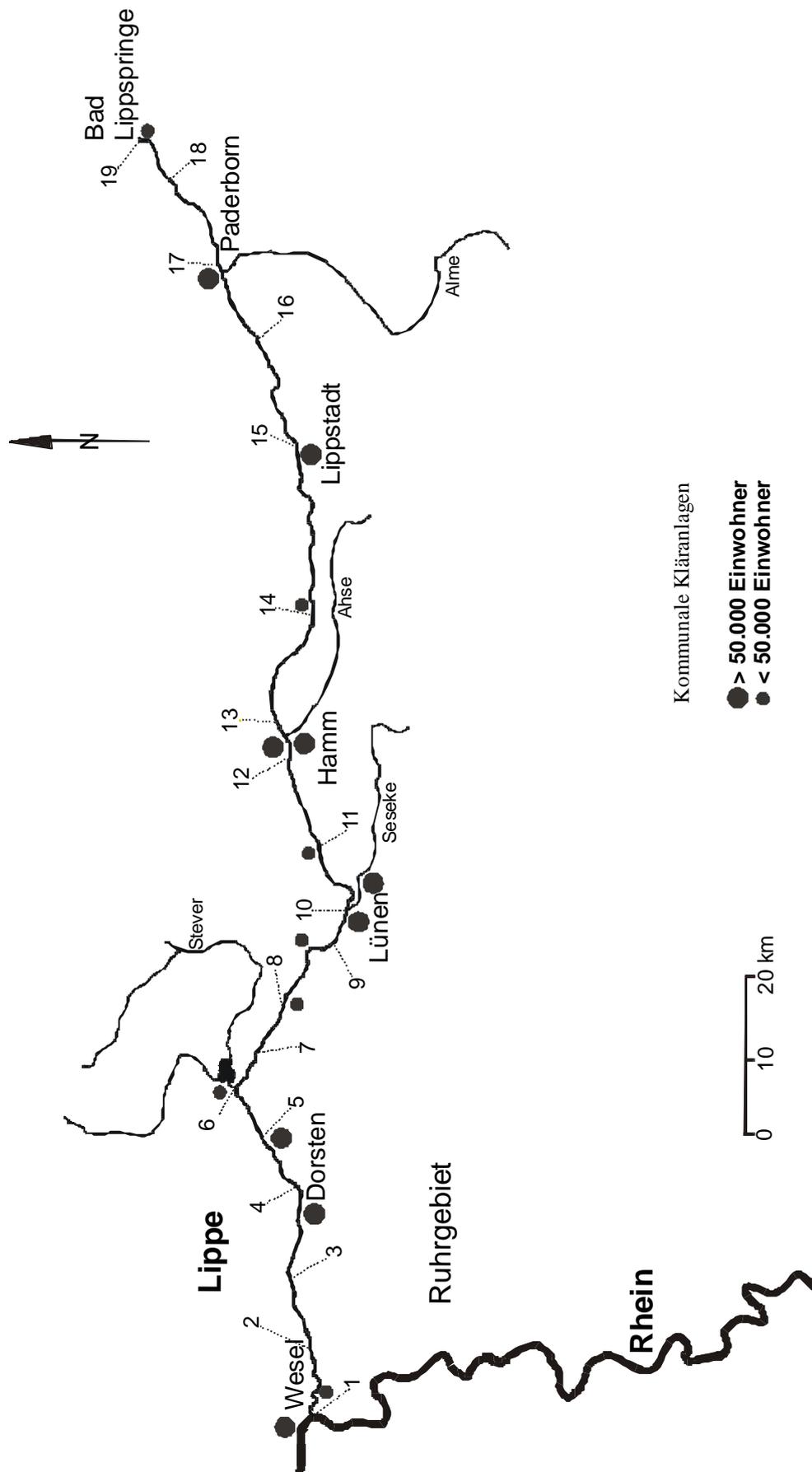


Abb. 7.6: Lage der Probenahmepunkte und kommunalen Kläranlagen am Fluß Lippe (Beschreibung der Probenahmelokalitäten s. Tab. 4.1)

Stadt Hamm die Frachten auf bis zu 181 g/d an und bilden die hohe Besiedlungsdichte im Unterlauf der Lippe ab. Der Einfluß der Seseke ist nicht so ausgeprägt sichtbar wie im Falle von Carbamazepin. Während aller vier Probenahmen wurden im Bereich der Lippemündung sinkende Stofffrachten bestimmt, die wahrscheinlich mit der geringeren Besiedlungsdichte unterhalb der Stadt Dorsten zusammenhängen. Leider gibt es nur sehr wenige umweltchemische Arbeiten über das Vorkommen von Propyphenazon in der aquatischen Umwelt, so daß die physiko-chemischen Eigenschaften dieses Stoffes nicht bekannt sind. Aus den ansteigenden Frachten im Längsprofil der Lippe läßt sich ableiten, daß dieser Stoff relativ langsam aus der wäßrigen Phase verschwindet, demnach also eine gewisse Stabilität gegenüber Abbauprozessen und eine geringe Neigung zu Phasenübergängen aufweist. Tatsächlich wurde der Wirkstoff nicht im Lippesediment detektiert und ist aufgrund seiner gaschromatographischen Retentionszeit vermutlich wenig flüchtig. Dies ist ein gutes Beispiel dafür, daß die Stoffverteilung im natürlichen System Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Stoffe, wie z.B. deren Persistenz im aquatischen Milieu, geben kann.

Auch der Weichmacher N-Butylbenzolsulfonamid (NBBS) zeigt eine Tendenz zu ansteigenden Frachten im Längsprofil der Lippe (Abb. 7.7). Allerdings sind hier die Abweichungen vom Idealbild der linear ansteigenden Frachten stärker ausgeprägt als bei Carbamazepin und Propyphenazon. Insbesondere während der ersten beiden Probenahmen im August 1999 und Februar 2000 sind starke Schwankungen der NBBS-Frachten im Unterlauf der Lippe zu beobachten. Da der ermittelte Fehler bei der Quantifizierung von NBBS relativ gering war (s. Tab. A4), lassen die großen Schwankungen auf stärker wirksame Austragsprozesse schließen, die je nach den herrschenden Bedingungen im Fluß unterschiedlich ins Gewicht fielen. Wie im Falle des pharmazeutischen Wirkstoffes Carbamazepin sind die Frachten von NBBS im Quellbereich niedrig, um dann unterhalb von Paderborn (unterhalb des Probenahmepunktes 17) auf bis zu 32 g/d anzusteigen. Nach der Sesekemündung an Punkt 10 ist wiederum ein sprunghafter Anstieg auf bis zu 213 g/d zu verzeichnen. Eine Tendenz zu ansteigenden Frachten unterhalb des Punktes 9 ist für alle Probenahmen außer derjenigen im August 1999 charakteristisch, die maximal transportierte Stofffracht beträgt 279 g/d. Wieder sind im Bereich der Lippemündung sinkende Frachten festzustellen. Das Stoffverteilungsmuster von NBBS entspricht in allen wesentlichen Punkten dem von Carbamazepin und Propyphenazon und

N-Butylbenzolsulfonamid

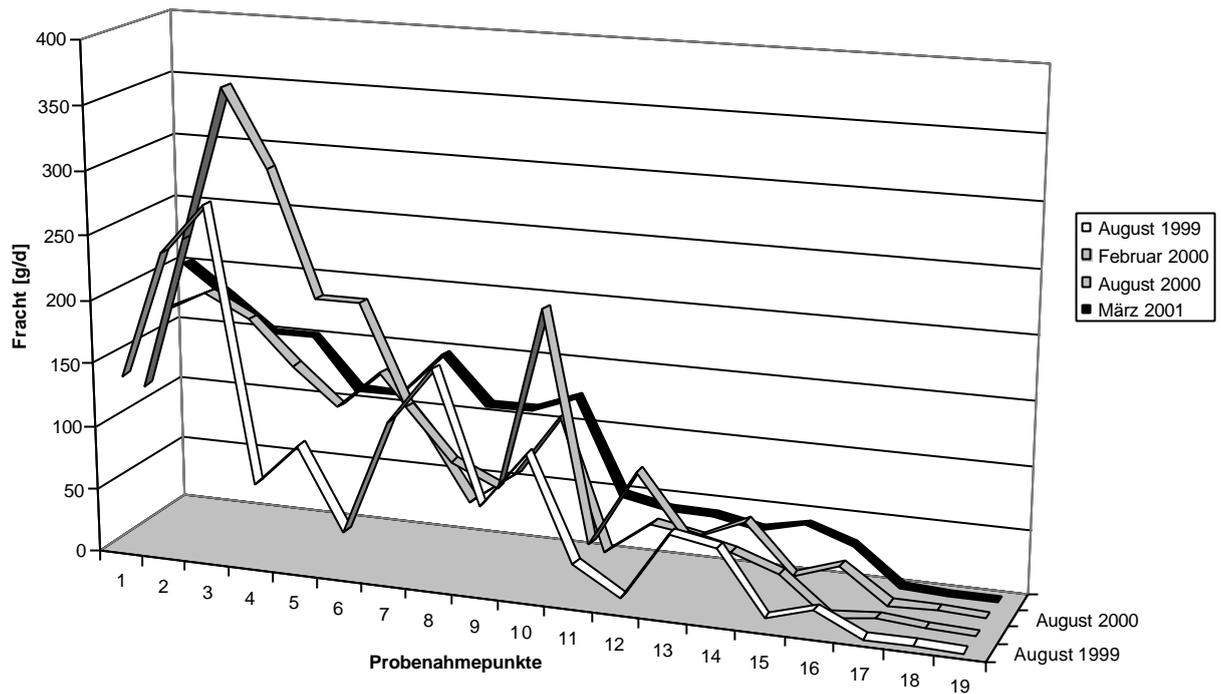


Abb. 7.7: Verteilungsmuster der Frachten des Weichmachers N-Butylbenzolsulfonamid im Längsprofil der Lippe

Tris(2-chlorethyl)phosphat

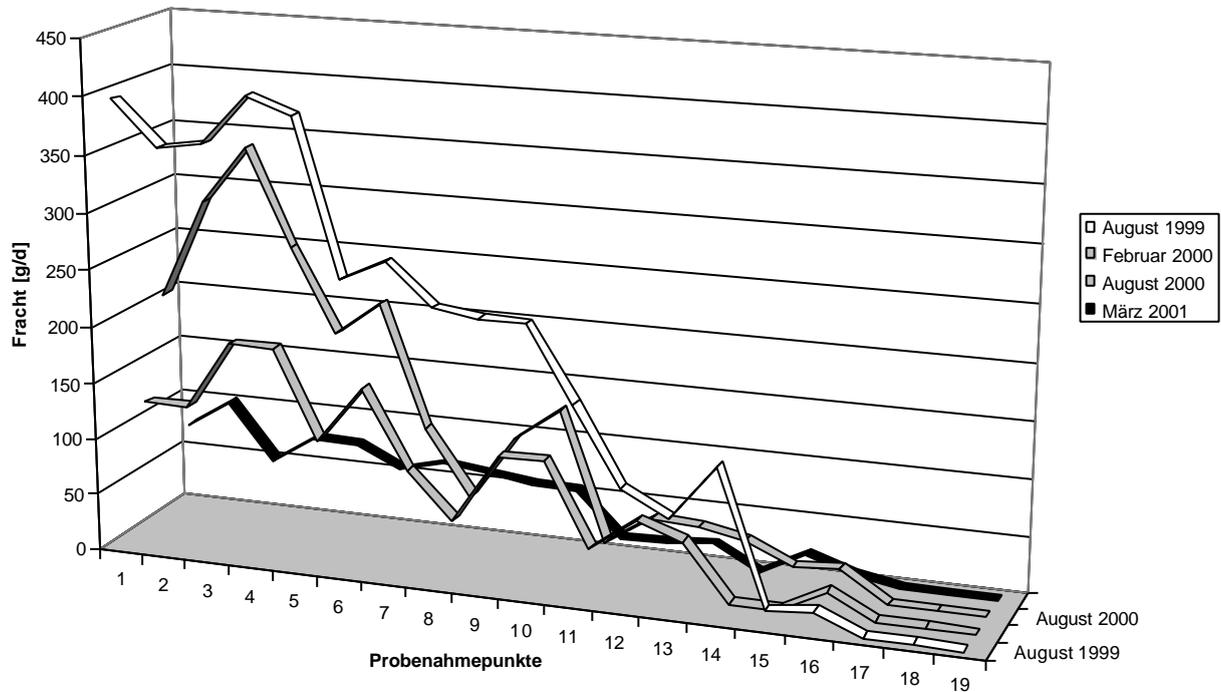


Abb. 7.8: Verteilungsmuster der Frachten des Weichmachers und Flammschutzmittels Tris(2-chlorethyl)phosphat im Längsprofil der Lippe

korreliert mit der Eintragungssituation durch kommunale Einleiter am Flußlauf Lippe. Da es nicht in Lippesedimenten nachgewiesen werden konnte und vermutlich wenig flüchtig ist, sind auch für diesen Stoff die biologische oder chemische Degradation als Hauptaustragswege aus der wäßrigen Phase anzunehmen. Möglicherweise spielen diese eine stärkere Rolle als bei Propyphenazon oder Carbamazepin.

Bei dem Weichmacher und Flammschutzmittel Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), einem typischen Kontaminanten in kommunalen Abwässern (Metzger & Möhle, 2001), handelt es sich ebenfalls um einen Stoff vom Typ 1, denn auch diese Verbindung weist eine Tendenz zu ansteigenden Stofffrachten im Verlauf des Flusses auf. Die höchsten Frachten wurden im August 1999 am Probenahmepunkt 4 erreicht und betragen 408 g/d. Besonders ist an diesem Stoff, daß er relativ gut wasserlöslich ist (s. Tab. A18), aber auch an partikuläres Material gebunden wird. Metzger & Möhle (2001) konnten TCEP in Flußsedimenten in Konzentrationen bis zu 188 µg/kg nachweisen (Metzger & Möhle, 2001). In den Sedimenten der Lippe konnte er jedoch nicht detektiert werden. Vielmehr findet eine signifikante Akkumulation in der wäßrigen Phase statt (s. Abb. 7.8). Dies hängt vermutlich mit der hohen Persistenz von TCEP zusammen (Metzger & Möhle, 2001). Interessanterweise waren die Frachten von TCEP während der Probenahmen im Sommer höher als im Winter. Weichmacher und Flammschutzmittel geraten wahrscheinlich durch Waschlaugen ins kommunale Abwassersystem - warum dieser Eintrag im Sommer höher sein sollte als im Winter, ist unklar.

Saisonale Unterschiede zeigen auch die Frachten von Triethylcitrat, einem Stoff, der ebenfalls durch kommunale Abwässer eingetragen wird (s. Abb. 7.2) und dessen Stofffrachten im Winter wesentlich höher waren als im Sommer (Abb. 7.9). Auch hier ist aufgrund der Anwendung als Weichmacher und Trägerstoff in Lebensmitteln und Kosmetika kein Grund für einen saisonal unterschiedlichen Stoffeintrag erkennbar. Ansonsten zeigt Triethylcitrat wie alle anderen Stoffe des Typs 1 ein Stoffverteilungsmuster mit Tendenz zu ansteigenden Frachten bis zu 362 g/d im Flußverlauf. Auch hier macht sich der Zufluß der Seseke durch einen sprunghaften Anstieg der Frachten (bis zu 283 g/d) bemerkbar. Triethylcitrat konnte nicht in den Lippesedimenten nachgewiesen werden. Über seine physiko-chemischen Eigenschaften ist nichts bekannt.

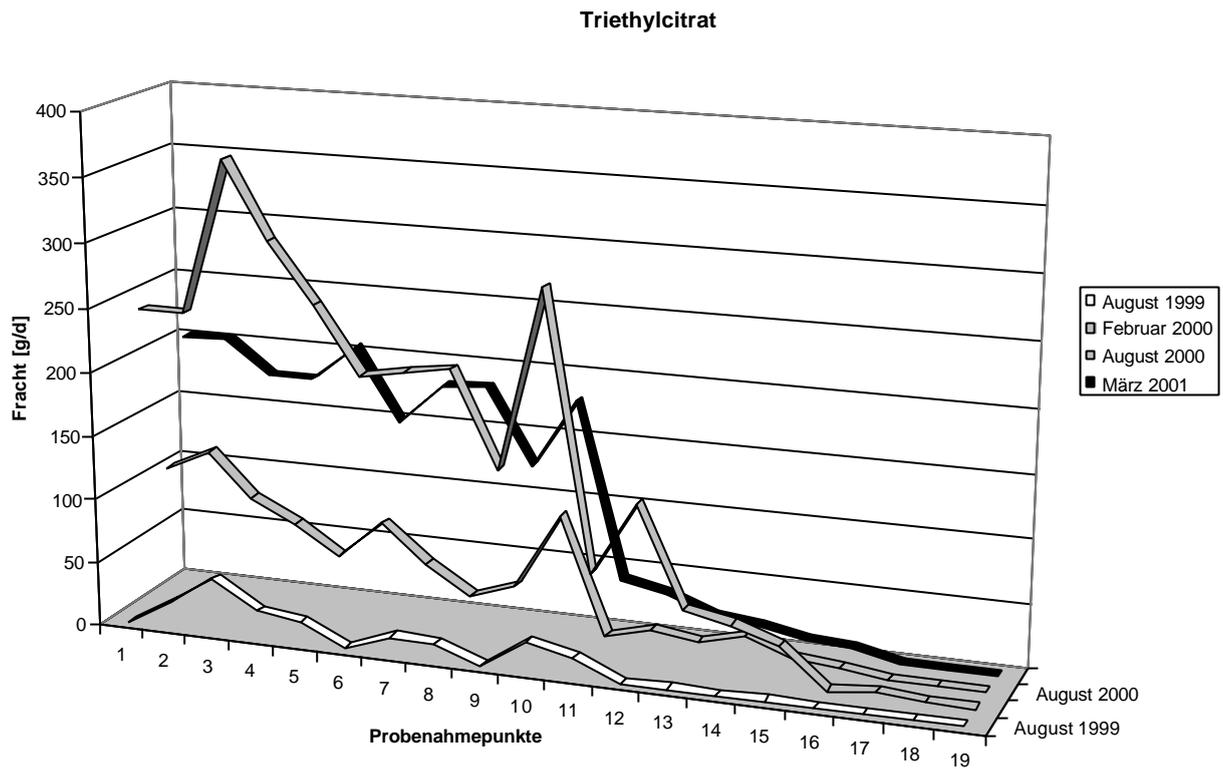


Abb. 7.9: Verteilungsmuster der Frachten des Weichmachers und Trägerstoffes Triethylcitrat im Längsprofil der Lippe

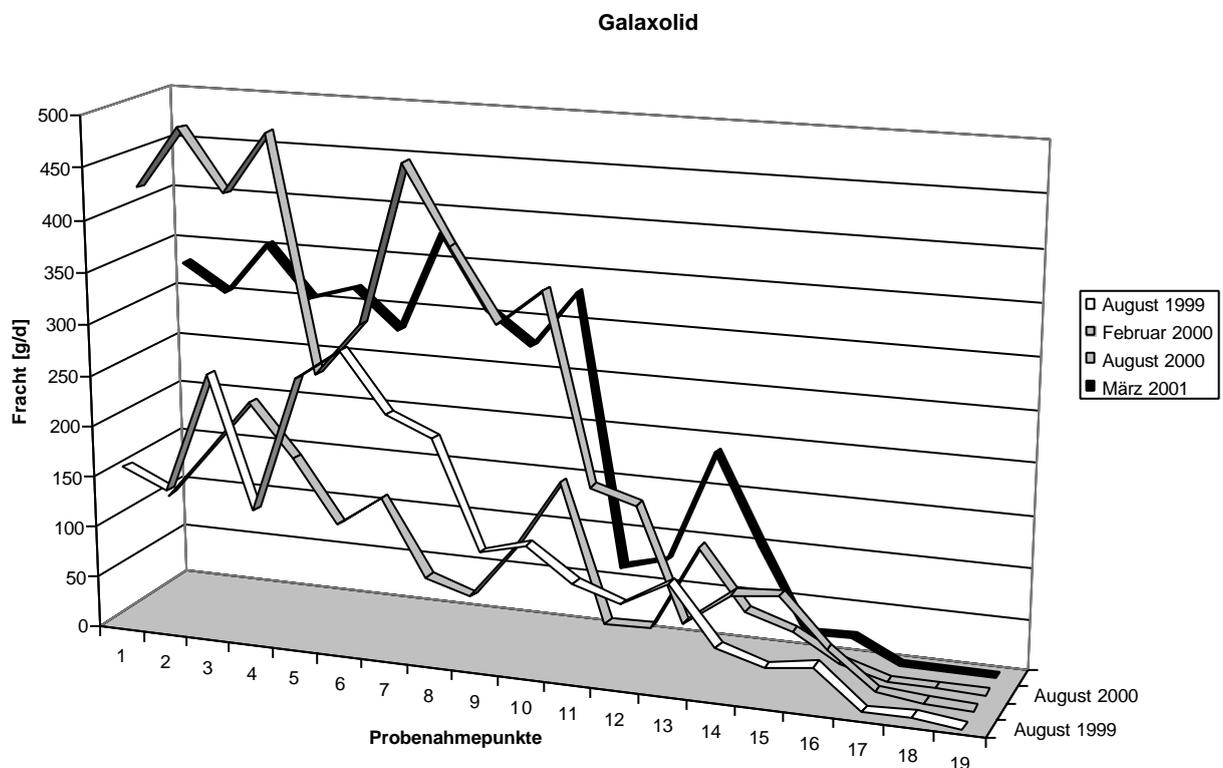


Abb. 7.10: Verteilungsmuster der Frachten des synthetischen Duftstoffes Galaxolid im Längsprofil der Lippe

Die synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid wurden aufgrund ihrer Verteilungsmuster ebenfalls dem Stofftyp 1 zugeordnet. Betrachtet man die Verteilung der Frachten von Galaxolid während der vier Probenahmen (Abb. 7.10), so erkennt man wieder ein Muster, das mit der Einleitungssituation kommunaler Abwässer an der Lippe korreliert. Auch hier ist ein Anstieg der Frachten unterhalb der ersten großen Kommune Paderborn zu beobachten (bis 42 g/d), mit ansteigenden Frachten bis zum Unterlauf der Lippe (bis 482 g/d) und niedrigeren Frachten an der Lippemündung (< 422 g/d). Der Eintrag durch die stärker belastete Seseke zeigt sich auch hier mit einer sprunghaft angestiegenen Fracht unterhalb des Probenahmepunktes 10 (bis 354 g/d).

Tonalid hat aufgrund seiner Verwendung in den gleichen Produkten und aufgrund ähnlicher Stoffeigenschaften ein ähnliches Verteilungsmuster. Wie im Fall von Tris(2-chlorethyl)phosphat und Triethylcitrat scheint es auch bei den synthetischen Duftstoffen Galaxolid und Tonalid einen saisonal unterschiedlich hohen Stoffeintrag zu geben. Die Galaxolid-Frachten waren im Spätwinter bedeutend höher als während der Probenahmen im Sommer. Die Gründe dafür können in einem saisonal unterschiedlichen Konsum von Kosmetikprodukten und Waschmitteln liegen. Eine andere Möglichkeit wäre ein effektiverer biologischer Abbau synthetischer Duftstoffe während Zeiten erhöhter Primärproduktivität. Einige physiko-chemische Eigenschaften von Galaxolid und Tonalid sind in Tabelle A18 aufgeführt. Beide Stoffe haben einen relativ hohen K_{OW} und Sorptionskoeffizienten, was auf eine starke Neigung zur Bindung an partikuläres organisches Material hinweist. Gleichzeitig sind sie aber auch in geringen Mengen in Wasser löslich (bis maximal 1,8 mg/l). Sie sind biologisch und/oder chemisch abbaubar, besitzen aber auch eine starke Bioakkumulationstendenz (Eschke et al., 1995a,b; Franke et al., 1999; Simonich et al., 2000). Obwohl der Austrag dieser Stoffe durch Bindung an partikuläres Material sowie biologische und/oder chemische Degradation gegeben ist, werden sie ganz offensichtlich in der wässrigen Phase akkumuliert. Sie konnten außerdem in einigen Lippesedimenten in zum Teil hohen Konzentrationen nachgewiesen werden. Das Verhalten dieser Stoffe in der Umwelt ist aufgrund ihres Vorkommens in verschiedenen Kompartimenten und ihrer starken Verbreitung besonders interessant.

Der Stofftyp 1 ist als anthropogener Marker für kommunale Abwässer im Sinne von Takada & Eganhouse (1998) geeignet (s. Kap. 6): Sie sind 1) quellenspezifisch für

kommunale Abwässer (s. Tab. 6.2), wobei auch die Abdeckung des im Fluß ermittelten Konzentrationsbereiches durch die in Frage kommenden Quellen gegeben ist (Stofftyp A, s. Kap. 7.1). Die Kriterien der 2) weit verbreiteten Verwendung und 3) massiven Nutzung (s. Kap. 6) sind erfüllt durch das ubiquitäre Auftreten der Stoffe im fluvialen System Lippe in Konzentrationen, die mit geochemischen Methoden gut nachweisbar sind. Die Stoffe des Typs 1 besitzen 4) eine relativ hohe Persistenz, womit das letzte Kriterium für anthropogene Marker gegeben ist, da sie durch eine Tendenz zur Akkumulation in der wäßrigen Phase charakterisiert sind.

Die unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften von anthropogenen Markern, insbesondere deren Wasserlöslichkeit, bestimmen weitgehend deren Anwendung. Hydrophobe Marker werden bevorzugt an Partikel gebunden und werden benutzt, um den Transport dieser Partikel vom Ursprungsort zu verfolgen. Sie können auch über längere Zeiträume im Sediment akkumuliert werden und dienen so als Gedächtnis der Belastungsgeschichte einer Region mit anthropogenen Schadstoffen. Wasserlösliche Marker werden hauptsächlich eingesetzt, um verschmutzte Wasserkörper aus bestimmten Eintragsquellen zu verfolgen, wie es zum Beispiel bei Grundwasserstudien angezeigt ist (Takada & Eganhouse, 1998). Die sieben anthropogenen Marker, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind alle gering bis relativ gut wasserlöslich und daher für die Überwachung und Verfolgung von abwasserbürtigen Kontaminanten in der wäßrigen Phase geeignet. Dies ist insbesondere nützlich, um ein Belastungsprofil des Flusses zu erstellen und damit Schwachpunkte der Kläranlagenkapazitäten aufzudecken. Besonders interessant sind die synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid, die auch an partikuläres Material gebunden werden und daher für alle Anwendungen geeignet sind. In Kapitel 8 wird auf das Vorkommen und die Verteilung von Galaxolid und Tonalid in der wäßrigen Phase und in Oberflächensedimenten der Lippe näher eingegangen.

Zusammenfassend gilt für den Stofftyp 1:

- 1) Regelmäßiger Eintrag in den Fluß durch kommunale Kläranlagen
- 2) Tendenz zur Akkumulation in der wäßrigen Phase, da der Austrag des Stoffes aus der wäßrigen Phase insgesamt geringer ist als dessen Eintrag

- 3) Akkumulierendes Auftreten läßt auf eine gewisse Stabilität gegenüber Abbauprozessen und eine relativ geringe Neigung zu Phasenübergängen schließen
- 4) Als anthropogene Marker für Stoffeinträge durch kommunale Kläranlagen geeignet

7.3.2 Stoffverteilungsmuster vom Typ 2

Für die organischen Verbindungen mit Stoffverteilungsmuster vom Typ 2 gilt, daß im Lippeunterlauf generell höhere Frachten ermittelt wurden als im Oberlauf. Aufgrund von starken Schwankungen ist dieser Trend aber nur undeutlich ausgeprägt. Im Gegensatz zum Stofftyp 1 waren kommunale Einleiter nicht in allen Fällen die Haupteintragsquellen (s. Abb. 7.2). 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat (TXIB) und Coffein wurden ausschließlich im Abwasser eines Pharmakonzerns bzw. der Seseke angetroffen. Vanillin konnte in keinem untersuchten Abwasser oder Nebenfluß nachgewiesen werden (s. Tab. A9). Das unregelmäßige Verteilungsmuster der Stoffe vom Typ 2 läßt sich durch Einträge erklären die zu steigenden Frachten führen, welche aber von Austragsprozessen kompensiert werden, die die Frachten wieder sinken lassen. Die Prozesse, die hier wirken, müssen effektiv und kurzfristig ablaufen, da hohe Frachten innerhalb von kurzen Fließstrecken komplett aus der wäßrigen Phase verschwinden können. Hier sind TXIB (Abb. 7.12) und Clofibrinsäure (Abb. 7.14) die besten Beispiele. Andererseits muß aber ein regelmäßiger Eintrag in die wäßrige Phase erfolgen, da die untersuchten Substanzen sonst nicht über den gesamten Flußverlauf verteilt nachweisbar wären. Auch die Stoffe vom Typ 2, deren Eintragsweg bisher nicht eindeutig zu rekonstruieren war (s. Kap. 6), werden demnach aus vielen Quellen entlang des Flußlaufes eingetragen. Für Vanillin ist zum Beispiel der permanente biogene Eintrag aus dem Abbau von Holz denkbar (s. Kap. 6). Im folgenden werden einige Verteilungsmuster von Stoffen des Typs 2 exemplarisch vorgestellt und diskutiert.

Bei 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD) ist der Trend ansteigender Frachten im Flußverlauf der Lippe deutlich erkennbar (s. Abb. 7.11). Die Frachten waren im Quellbereich niedrig (< 10 g/d), stiegen unterhalb der ersten großen Kommune

2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol

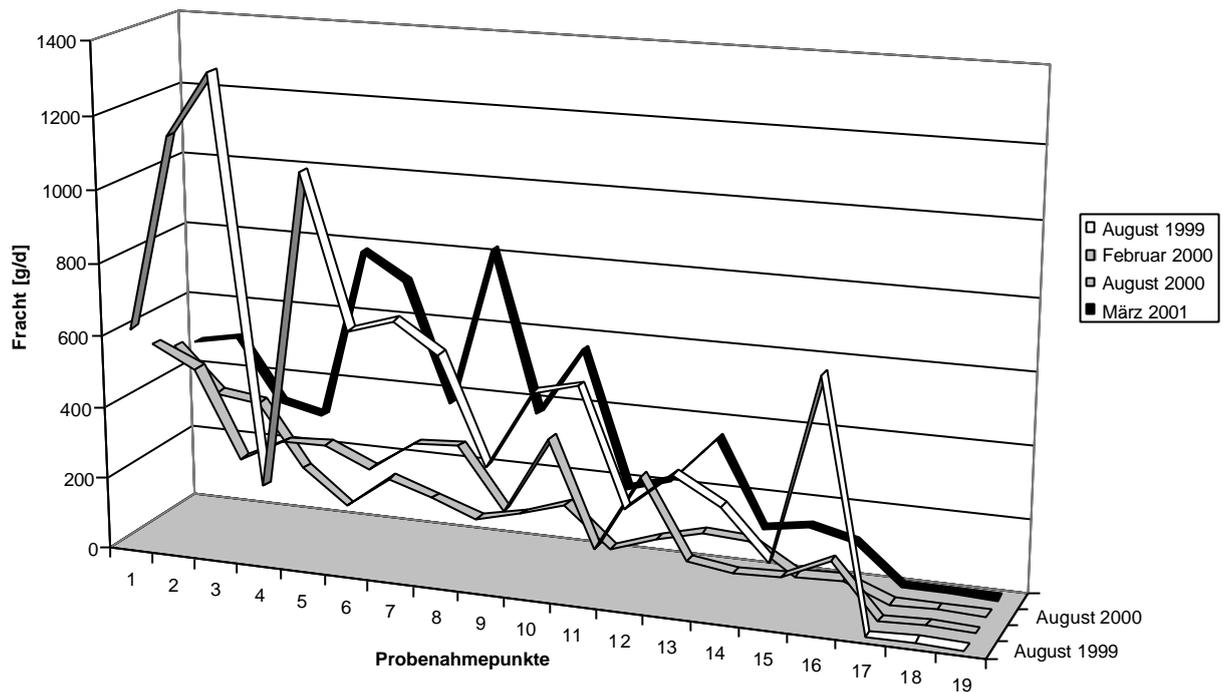


Abb. 7.11: Verteilungsmuster der Frachten des Dispersionsmittels 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD) im Längsprofil der Lippe

2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat

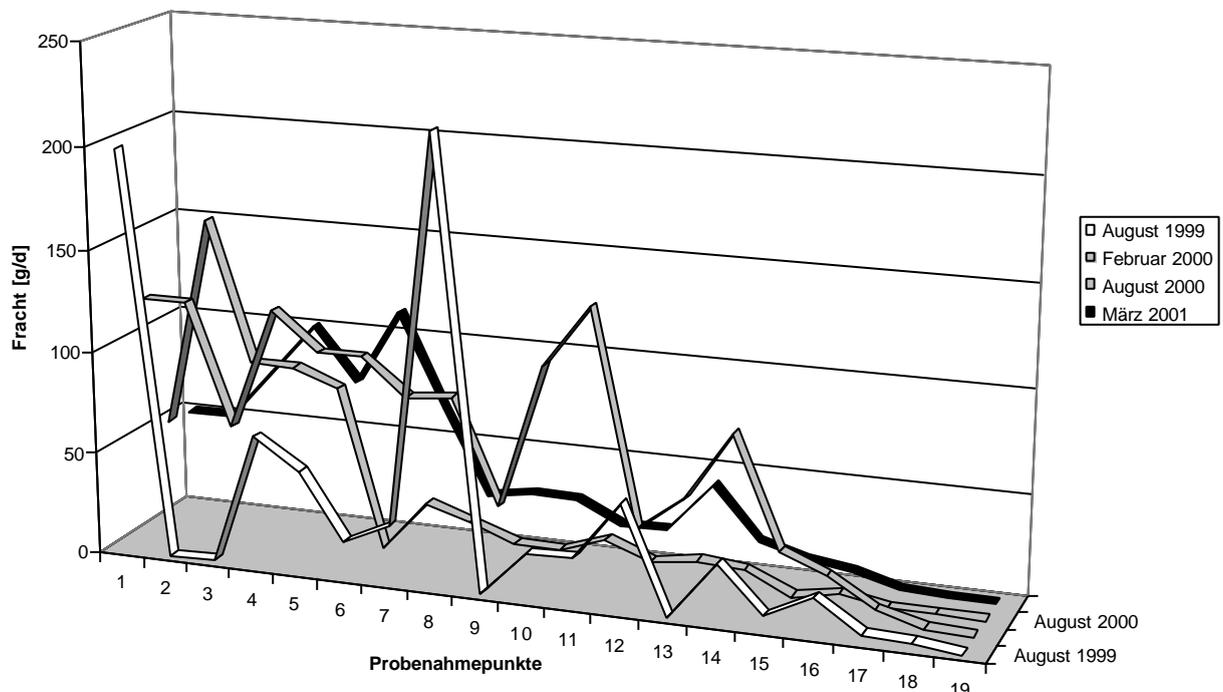


Abb. 7.12: Verteilungsmuster der Frachten des Weichmachers 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat (TXIB) im Längsprofil der Lippe

sprunghaft an (auf bis zu 676 g/d) und erreichten im Unterlauf der Lippe ihr Maximum (1153 g/d). Dieses Verteilungsmuster ist denen der Stoffe vom Typ 1 sehr ähnlich.

Bei TMDD wird dieser Trend aber immer wieder von Sprüngen und Ausreißern unterbrochen. Dies wird besonders deutlich im August 1999, wo die TMDD-Frachten im Unterlauf der Lippe innerhalb von drei Probenahmepunkten zwischen über 1000 g/d und 215 g/d variierten. Der Fehler bei der quantitativen Bestimmung von TMDD lag unter 20 % relativer Standardabweichung und kann daher nicht die Ursache für diese Variationen sein. Da TMDD als Umweltschadstoff bisher kaum bekannt ist und dessen Verhalten in der Umwelt noch unerforscht ist (s. Kap. 5), läßt sich über die Austragsprozesse, die diese Variationen verursachen, nur spekulieren. TMDD konnte nicht in den untersuchten Lippesedimenten nachgewiesen werden und eluiert im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen relativ früh von der gaschromatographischen Säule. Vermutlich sind eine effektive biologische und/oder chemische Degradation sowie Verdampfung die Prozesse, die den Austrag dieses Stoffes aus der wäßrigen Phase bewirken. Interessant ist, daß die Frachten von TMDD trotz der starken Variationen in der gleichen Größenordnung lagen. Das läßt darauf schließen, daß die durch kommunale Kläranlagen eingetragenen Stoffmengen (s. Abb. 7.2) während aller Probenahmen relativ konstant waren.

Auch die Frachten von 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat (TXIB) waren im Oberlauf der Lippe generell geringer als im Unterlauf, zeigen aber ansonsten eine sehr unregelmäßige Verteilung. Die höchste Fracht wurde beispielsweise im August 1999 am Probenahmepunkt 8 gemessen (242 g/d), im August 2000 am Punkt 2 (156 g/d) und im März 2001 am Punkt 6 (112 g/d). TXIB wurde nicht in der untersuchten Abwasserprobe der Kläranlage Hamm-West angetroffen, jedoch im Abwasser eines Pharmakonzerns (s. Abb. 7.2). Es muß aber weitere Eintragsquellen mit konstantem Stoffeintrag entlang der Lippe geben, da TXIB ein stets präsenter Wasserinhaltsstoff war und die Frachten während aller Probenahmen in der gleichen Größenordnung lagen. TXIB ist gering wasserlöslich (s. Tab. A18) und wurde bereits in Sedimenten der Elbe nachgewiesen (Schwarzbauer, 1997). Der Austrag von TXIB aus der wäßrigen Phase erfolgt daher hauptsächlich durch Adsorption an partikuläres Material und/oder Degradation, da der Stoff vermutlich wenig flüchtig ist.

Im Gegensatz zu TMDD und TXIB waren die im Fluß transportierten Coffeifrachten während der vier Probenahmen sehr unterschiedlich (s. Abb. 7.13). Während im

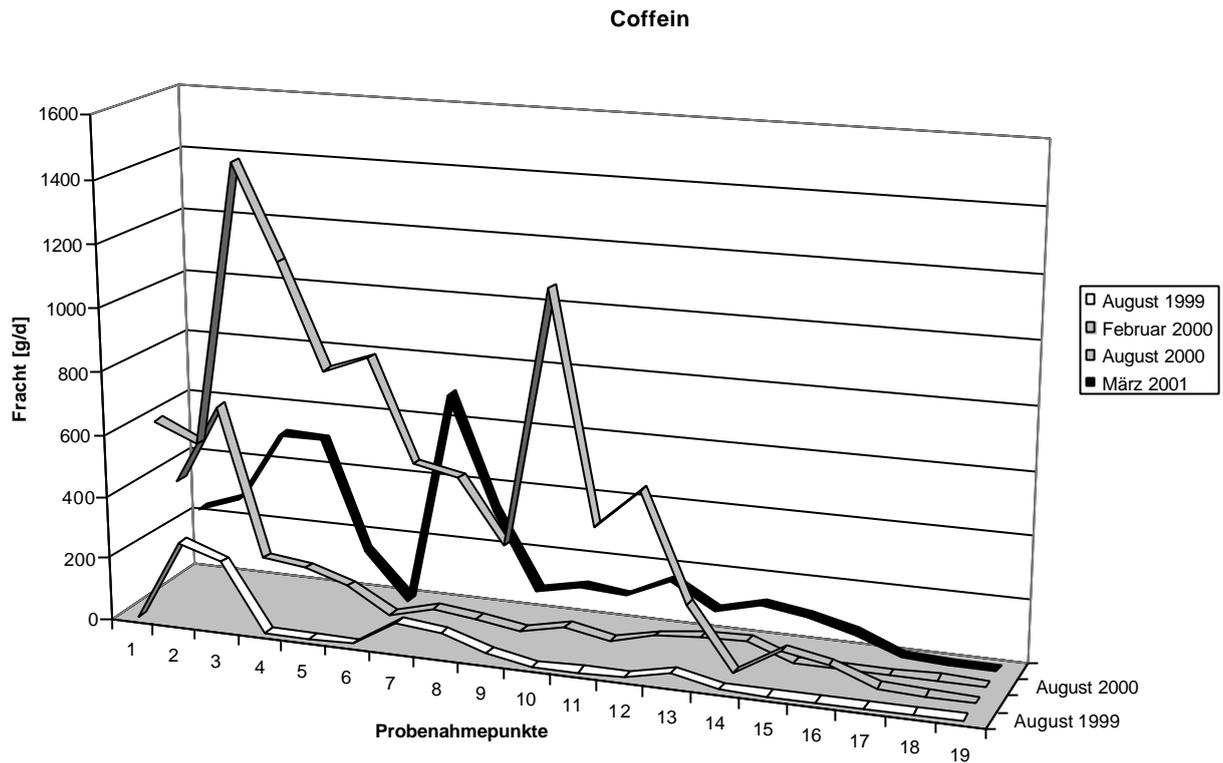


Abb. 7.13: Verteilungsmuster der Frachten von Coffein im Längsprofil der Lippe

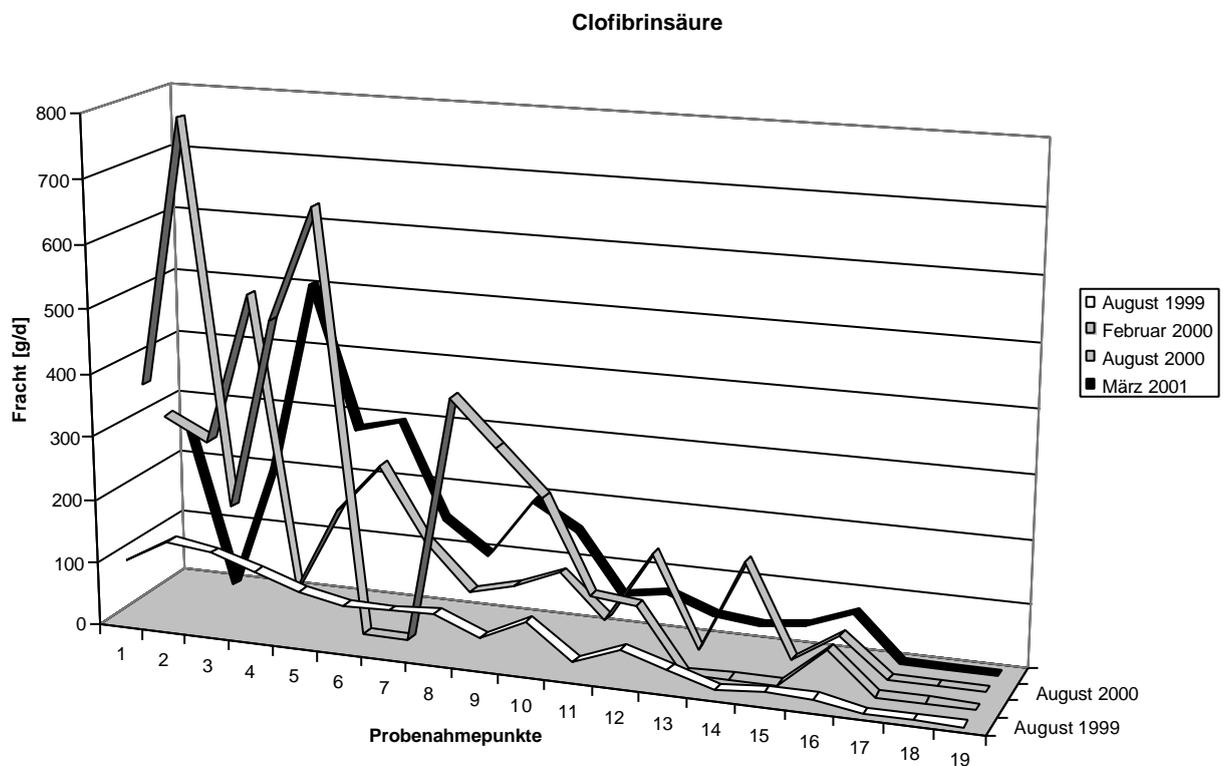


Abb. 7.14: Verteilungsmuster der Frachten des pharmazeutischen Wirkstoffes Clofibrinsäure im Längsprofil der Lippe

August 1999, August 2000 und März 2001 Frachten von bis zu 258 g/d, 622 g/d und 692 g/d gemessen wurden, waren die Frachten im Februar 2000 deutlich höher (bis zu 1446 g/d). Der Trend zu ansteigenden Frachten im Flußverlauf zeigt sich auch bei Coffein. Die Frachten hatten jedoch bei jeder Probenahme ein verschiedenes Verteilungsmuster mit jeweils unterschiedlichen örtlichen Maxima. Coffein war in einer Probe des Zulaufs der Kläranlage Hamm-West in hohen Konzentrationen enthalten, in der Probe aus dem Ablauf lag die Konzentration jedoch unterhalb der Nachweisgrenze (s. Tab. A9). Es ist gut wasserlöslich und wird kaum an partikuläres Material gebunden. Die effektive Entfernung von Coffein während der Abwasseraufbereitung in der Kläranlage läßt daher auf dessen gute biologische Abbaubarkeit schließen. In der Seseke und im Abwasser eines Pharmakonzerns wurde Coffein in hohen Konzentrationen angetroffen (s. Abb. 7.2). Vermutlich hängt das Auftreten von Coffein in der Seseke unterhalb des Mündungsklärwerks (s. Abb. 7.2) mit der unzureichenden biologischen Abbaukapazität des Klärwerks zusammen. Hier ist auch die Begründung dafür zu suchen, daß Coffein trotz guter Abbaubarkeit überhaupt in der Lippe nachzuweisen ist: 1) die biologischen Abbauleistungen der einzelnen Kläranlagen sind je nach deren Modernisierungsgrad unterschiedlich, 2) die biologische Abbauleistung in den Kläranlagen schwankt je nach Auslastung/Überlastung der Anlage und dem Zustand der Mikroorganismen, 3) aufgrund dieser Variationen können selbst gut biologisch abbaubare Stoffe in die Fließgewässer gelangen. Die stark unterschiedlichen Verteilungsmuster der Coffeinfrachten lassen sich durch den räumlich und zeitlich stark variierenden biologischen und/oder chemischen Abbau im dynamischen fluviatilen System erklären. Zusätzlich kann ein unterschiedliches Konsumverhalten der Kaffeegenießer, wie zum Beispiel erhöhter Kaffeeverbrauch im Winter, die unterschiedlich hohen Stofffrachten während der vier Probenahmen bewirken.

Das letzte Beispiel für Verteilungsmuster vom Stofftyp 2 ist Clofibrinsäure (s. Abb. 7.14). Während aller vier Probenahmen waren die Clofibrinsäurefrachten im Bereich der Lippequelle niedrig, stiegen unterhalb von Paderborn (Probenahmepunkt 17) an und waren im Unterlauf unterhalb des Punktes 10 am höchsten. Jedoch sind die Frachten im August 1999 besonders niedrig (bis 139 g/d) und fallen durch ihre gleichmäßig steigende Tendenz auf, wogegen die Frachten während der anderen drei Probenahmen höher waren (bis 868 g/d) und stärker variierten. Diese Variationen überschreiten bei weitem den Fehler bei der quantitativen

Datenerhebung, der im Fall von Clofibrinsäure bei 23 % relativer Standardabweichung lag (s. Tab. A4). Clofibrinsäure ist ein Metabolit des Lipidsenkers Clofibrat und kommt als solcher in kommunalen Abwässern vor (Ternes, 1998). Es ist eine acide, gut wasserlösliche Verbindung und wird daher kaum an partikuläres Material gebunden. Auch in den Lippesedimenten konnte es nicht nachgewiesen werden. Buser et al. (1998a) schlossen aus dem weit verbreiteten Vorkommen von Clofibrinsäure auf dessen Persistenz. Bei der Untersuchung von Abwasserproben einer kommunalen Kläranlage zeigte sich jedoch, daß es während der Abwasseraufbereitung zu 51 % abgebaut wird. Damit wird dieser Stoff effektiver aus dem Abwasser entfernt als Carbamazepin (7 %) (Ternes, 1998). Das läßt vermuten, daß Clofibrinsäure schneller im fluviatilen Milieu degradiert wird als Carbamazepin. Der effektivere Abbau von Clofibrinsäure ist vermutlich auch der Grund für die im Gegensatz zu Carbamazepin (s. Abb. 7.4) stärker variierenden Frachten, wobei der Eintrag von Clofibrinsäure teilweise vollständig durch dessen Abbau kompensiert wird. Warum allerdings die Clofibrinsäure-Frachten im August 1999 besonders niedrig waren und kaum variierten, ist schwer nachvollziehbar. Der Eintrag von Medikamentenmetaboliten in die kommunalen Abwässer sollte gerade im Falle von Lipidsenkern, die als Dauermedikation angewendet werden, keinen starken Schwankungen unterliegen. Die Erklärung für solche unterschiedlichen Stoffmuster lassen sich nur bei einer längeren, genaueren Untersuchung dieses Umweltkontaminanten finden.

Zusammenfassend gilt für den Stofftyp 2:

- 1) Regelmäßiger Eintrag im Fluß durch kommunale Kläranlagen oder andere Quellen
- 2) Schnell ablaufende Austragsprozesse aus der wäßrigen Phase können die Einträge kompensieren und führen zu stark variierenden Frachten im Flußverlauf
- 3) Aufgrund der fehlenden Persistenz nicht als anthropogene Marker geeignet

7.3.3 Stoffverteilungsmuster vom Typ 3

Die Stoffe, welche dem Typ 3 zugeordnet wurden, waren nur an bestimmten Flußabschnitten der Lippe nachweisbar. Dadurch unterscheiden sie sich grundsätzlich von Stoffen des Typs 1 und 2, die im gesamten Flußlauf der Lippe

verteilt vorkamen. Es handelt sich hier um einen Unterschied, der durch den verschiedenen Eintragsweg dieser Stoffe hervorgerufen wird, nicht durch deren Stoffeigenschaften bzw. Verhalten im fluviatilen System. Dies wird im folgenden anhand von drei Beispielen diskutiert.

Während aller vier Probenahmen war Hexachlorbutadien ausschließlich unterhalb des Probenahmepunktes 5 nachweisbar, mit einer Tendenz zu sinkenden Frachten stromabwärts (s. Abb. 7.15). Es war in keiner der untersuchten Abwassereinleitungen und Nebenflüsse präsent (s. Tab. 6.1). Die Frachten waren stets in der gleichen Größenordnung, was auf den Eintrag einer stets konstanten Stoffmenge hinweist. Das Auftreten von Hexachlorbutadien in der Lippe ist daher eindeutig auf den konstanten Eintrag durch eine Punktquelle zurückzuführen, die zwischen dem Probenahmepunkt 5 und 4 lokalisiert ist. Der größte Abwassereinleiter in diesem Gebiet ist der Industriestandort Chemiapark Marl, in dem zahlreiche Unternehmen der chemischen Industrie, insbesondere der Petrochemie, angesiedelt sind und der über eine eigene biologische Kläranlage verfügt (Chemsite, 2002). Da Hexachlorbutadien auch als Deponiegas von Sondermülldeponien nachgewiesen wurde (Feige-Munzig & Zoubek, 1999), ist auch ein Eintrag über Deponiesickerwässer aus dem Gelände denkbar. Hexachlorbutadien ist nur gering wasserlöslich, aber sehr flüchtig und wird leicht an partikuläres Material adsorbiert (s. Tab. A18). Der Nachweis in der wässrigen Phase indiziert demnach auch sehr hohe Konzentrationen im partikulären Material. Da es auch biologisch abbaubar ist, sind drei Prozesse beim Austrag des Stoffes aus der wässrigen Phase wirksam: Verdampfung, Adsorption an partikuläres Material und Degradation. In Sedimenten nahe der Lippemündung (Probenahmepunkte 1 und 2) wurde Hexachlorbutadien in Konzentrationen bis zu 58,4 µg/kg gemessen (pers. Mitteilung A. Kronimus). Der Austrag des Stoffes aus der wässrigen Phase erfolgt offensichtlich trotz der drei möglichen Wege so langsam, daß er bis zur Lippemündung hin nachweisbar war.

Triphenylphosphinoxid war im Oberlauf der Lippe bis zur Mündung der Seseke (Probenahmepunkt 10) nicht oder nur in geringen Mengen mit Frachten = 25 g/d nachweisbar (s. Abb. 7.16). Unterhalb der Mündung der Seseke wurden höhere Frachten bis zu 132 g/d gemessen und unterhalb des Probenahmepunktes 5 schließlich wurden sprunghaft angestiegene Frachten bis zu 2302 g/d bestimmt. Wie im Fall von Hexachlorbutadien erfolgte der stärkste Anstieg der Frachten stets

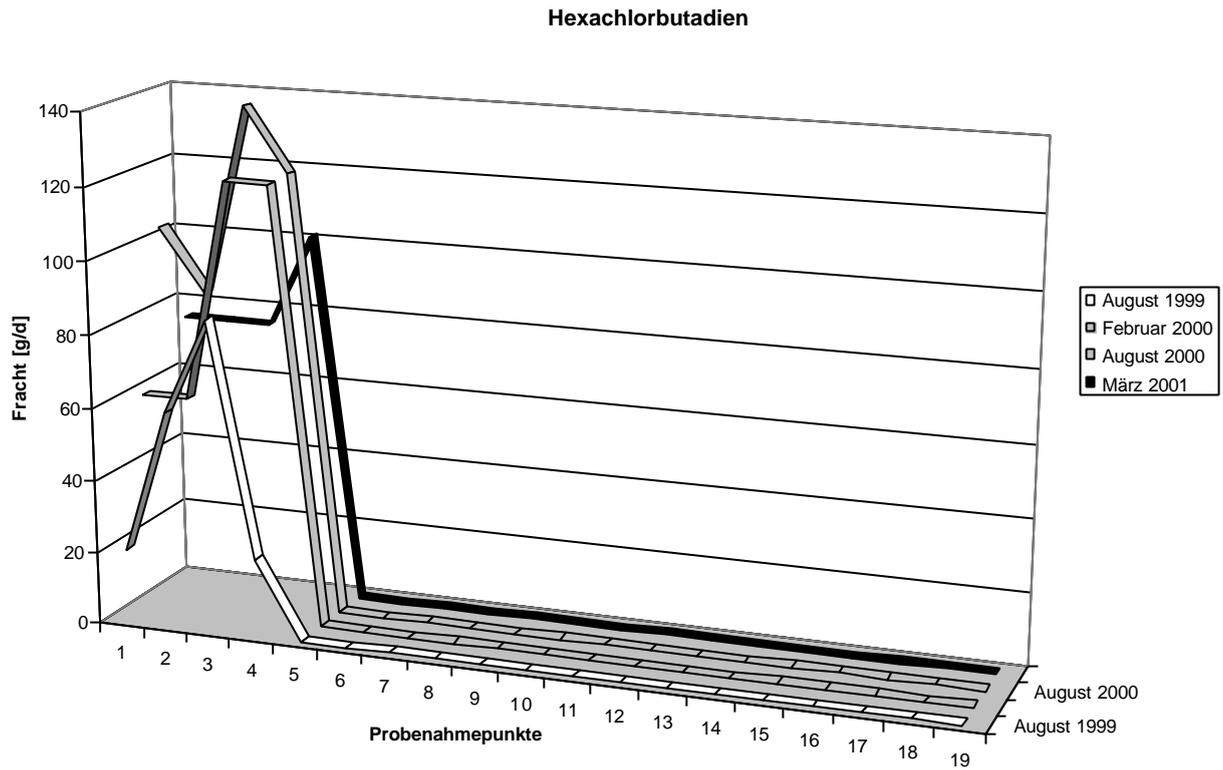


Abb. 7.15: Verteilungsmuster der Frachten von Hexachlorbutadien im Längsprofil der Lippe

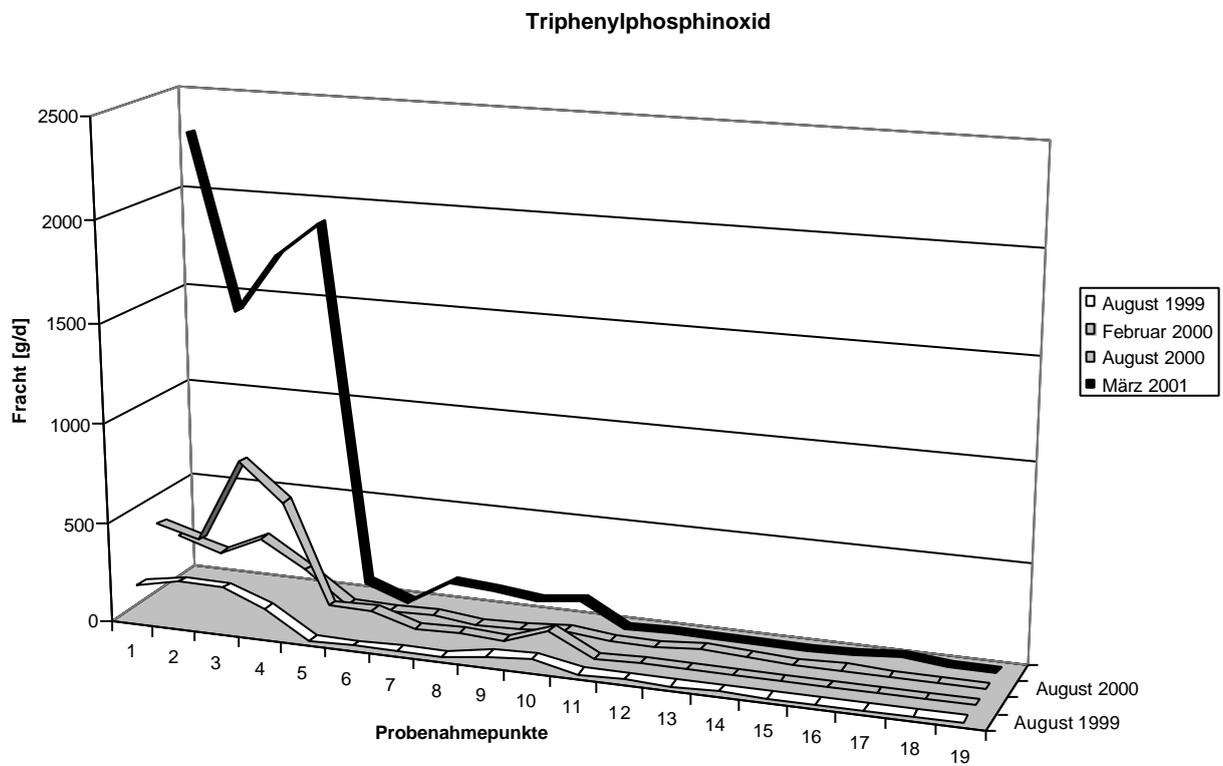


Abb. 7.16: Verteilungsmuster der Frachten von Triphenylphosphinoxid im Längsprofil der Lippe

unterhalb des Probenahmepunktes 5, woraus auf einen punktförmigen Eintrag durch dieselbe Quelle geschlossen werden kann. Triphenylphosphinoxid entsteht als Nebenprodukt bei der Wittig-Reaktion, einer Additionsreaktion von Carbonyl-Verbindungen, die zur Synthese von Alkenen dient. Da im Chemiepark Marl petrochemische Industrie angesiedelt ist, könnte der Stoff als Abfallprodukt aus der industriellen Alkensynthese durch die geländeeigene Kläranlage in die Lippe geleitet werden. Dies scheint aber nicht die einzige Quelle für diesen Stoff zu sein, da er auch in der Seseke nachgewiesen werden konnte (s. Abb. 7.2) und unterhalb der Sesekemündung erhöhte Frachten gemessen wurden. Möglicherweise gibt es im Einzugsgebiet der Seseke noch einen weiteren Standort der petrochemischen Industrie, wo ähnliche Synthesen durchgeführt werden. Im Gegensatz zu Hexachlorbutadien waren die eingetragenen Stoffmengen von Triphenylphosphinoxid während der vier Probenahmen nicht konstant, denn im März 2001 wurden höhere Frachten bestimmt als zu den anderen Zeiten. Möglicherweise werden die industriellen Prozesse, aus denen der Stoff entsteht, in unterschiedlichem Umfang in den Industriebetrieben durchgeführt, so daß unterschiedliche Stoffmengen eingetragen werden. Das Vorkommen von Triphenylphosphinoxid im fluviatilen Milieu ist bisher unbekannt; daher sind auch seine umweltrelevanten physiko-chemischen Eigenschaften und sein Verhalten in der Umwelt noch unerforscht.

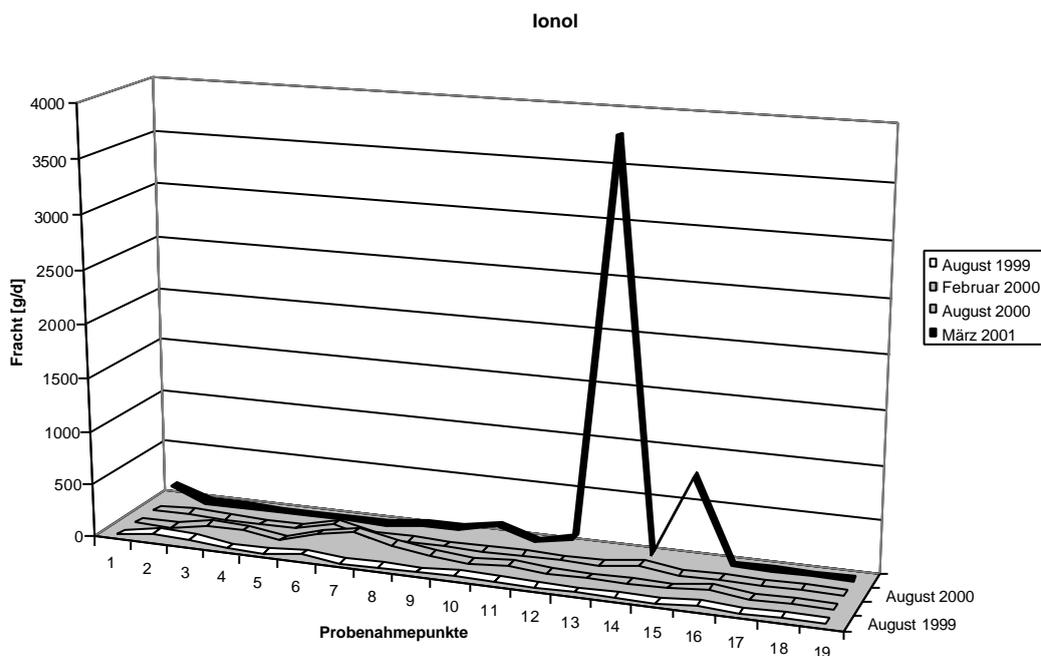


Abb. 7.17: Verteilungsmuster der Frachten von Ionol im Längsprofil der Lippe

Ionol trat während der ersten drei Probenahmen immer wieder an verschiedenen Stellen des Flußlaufes in Frachten bis zu 168 g/d auf (s. Tab. A14 bis A16). Im März 2001 überstieg die höchste gemessene Fracht diesen Wert jedoch um das mehr als Zwanzigfache (s. Abb. 7.17). Hier handelt es sich demnach um eine Mischform aus regelmäßigem Eintrag entlang des Flusses und einem einmaligen hohen Eintrag durch eine Punktquelle. Die regelmäßige Einleitung von Ionol erfolgt durch kommunale Kläranlagen, da der Stoff in der untersuchten Abwasserprobe der Kläranlage Hamm-West präsent war. Dies kann jedoch nicht die einzige Eintragsquelle sein, wie bereits aus der Diskussion in Kapitel 7.1 ersichtlich wurde, weshalb Ionol dem Stofftyp B zugeordnet wurde. Über die Quelle, welche die außerordentlich hohen Konzentrationen im März 2001 verursacht hat, lassen sich nur Vermutungen anstellen. Es könnte beispielsweise bei der Imprägnierung von Holz mit ionolhaltigen Holzschutzmitteln in hohen Konzentrationen in die Lippe gelangt sein (s. Kap. 7.1). Ein solcher kurzfristiger, punktueller Eintrag ist mit der gewählten, stichprobenartigen Beprobung des Flusses nicht adäquat zu verfolgen (s. Kap. 7.2). Daher ist auch der Eintragsort nicht genau zu lokalisieren. Über das Verhalten von Ionol in der Umwelt bzw. über dessen physiko-chemische Eigenschaften sind keine Informationen bekannt.

Hexachlorbutadien und Triphenylphosphinoxid sind als Marker für industriellen Eintrag geeignet, weil sie permanent durch die immer gleiche Punktquelle in den Fluß eingetragen werden. Stoffeigenschaften wie beispielsweise die Persistenz spielen eine untergeordnete Rolle, da die Stoffe immer am gleichen Flußabschnitt nachgewiesen werden können und eindeutig auf den Standort des Einleiters hinweisen. Da sich Industrieabwässer hinsichtlich ihrer Zusammensetzung fundamental unterscheiden (s. Kap. 2.1.2), sind dies ausschließlich spezifische Marker für die an der Lippe lokalisierten industriellen Punktquellen und nicht auf andere fluviatile Systeme anwendbar. Ionol ist aufgrund seines kurzfristigen punktuellen Eintrags nicht als Marker geeignet.

Zusammenfassend gilt für den Stofftyp 3:

- 1) Eintrag durch Punktquellen an bestimmten Abschnitten des Flusses
- 2) Nützliche Marker unter der Bedingung des permanenten Stoffeintrags aus denselben Punktquellen

7.4 Belastungsprofil der Lippe

Anhand der Untersuchung der gelösten Fracht geeigneter anthropogener Marker im Längsprofil der Lippe lassen sich die Belastungsschwerpunkte des Flusses mit kommunalen Einleitungen gut verfolgen (s. Kap. 7.3.1). Wie aber verteilen sich die Frachten der identifizierten abwasserbürtigen Stoffe insgesamt in der Lippe ? Abbildung 7.18 zeigt die Summe aller Frachten der Stoffe des Typs 1 und 2 im Längsprofil des Flusses für jede Probenahme. Dabei wurden diejenigen Stoffe einbezogen, die im Abwasser der Kläranlage Hamm-West und/oder in der stark mit kommunalen Abwässern belasteten Seseke nachgewiesen werden konnten (s. Tab. 7.1 und Abb. 7.2). Das bedeutet, daß Vanillin, dessen Eintragsquelle nicht geklärt werden konnte, nicht berücksichtigt wurde. Es ist ersichtlich, daß die Verteilungsmuster der Frachtsummen im Längsprofil untereinander eine starke Ähnlichkeit aufweisen, was durch die Darstellungsform der gestapelten Flächen besonders deutlich wird. Dies ist erstaunlich, da die Verteilungsmuster der einzelnen Stoffe insbesondere des Typs 2 bedingt durch schnell ablaufende Austragsprozesse im Flußverlauf stark variierten und zum Teil während jeder Probenahme unterschiedlich waren (s. Kap. 7.3.2). Trotz der individuellen Schicksale der einzelnen Komponenten tritt aber eine stets wiederkehrende Verteilung der Gesamtsumme der Stoffe im Flußverlauf auf, welche die Eintragsituation durch kommunale Einleitungen abbildet.

Im einzelnen sind die Frachtsummen im Quellbereich (Probenahmepunkte 19 bis 17) niedrig und steigen unterhalb des ersten größeren Einleiters kommunaler Abwässer, der Stadt Paderborn, sprunghaft an (s. Abb. 7.6). Bis zur größten Kommune an der Lippe, der Stadt Hamm, erfolgt ein stetiger Anstieg der Frachten, der am Probenahmepunkt 12 seinen vorläufigen Höhepunkt erreicht. Die stärkste Zunahme der Frachten ist am Probenahmepunkt 10 zu beobachten, wo die stark belastete Seseke bei Lünen in die Lippe mündet (s. Abb. 7.6). Unterhalb des Probenahmepunkt 9 mit niedrigeren Frachtsummen erfolgt dann ein kontinuierlicher Anstieg bis zum Probenahmepunkt 4, unterhalb der Stadt Marl, wo die höchsten Werte im Flußlauf der Lippe erreicht werden. Im Bereich der Lippemündung sind die Frachtsummen dann insgesamt wieder etwas niedriger.

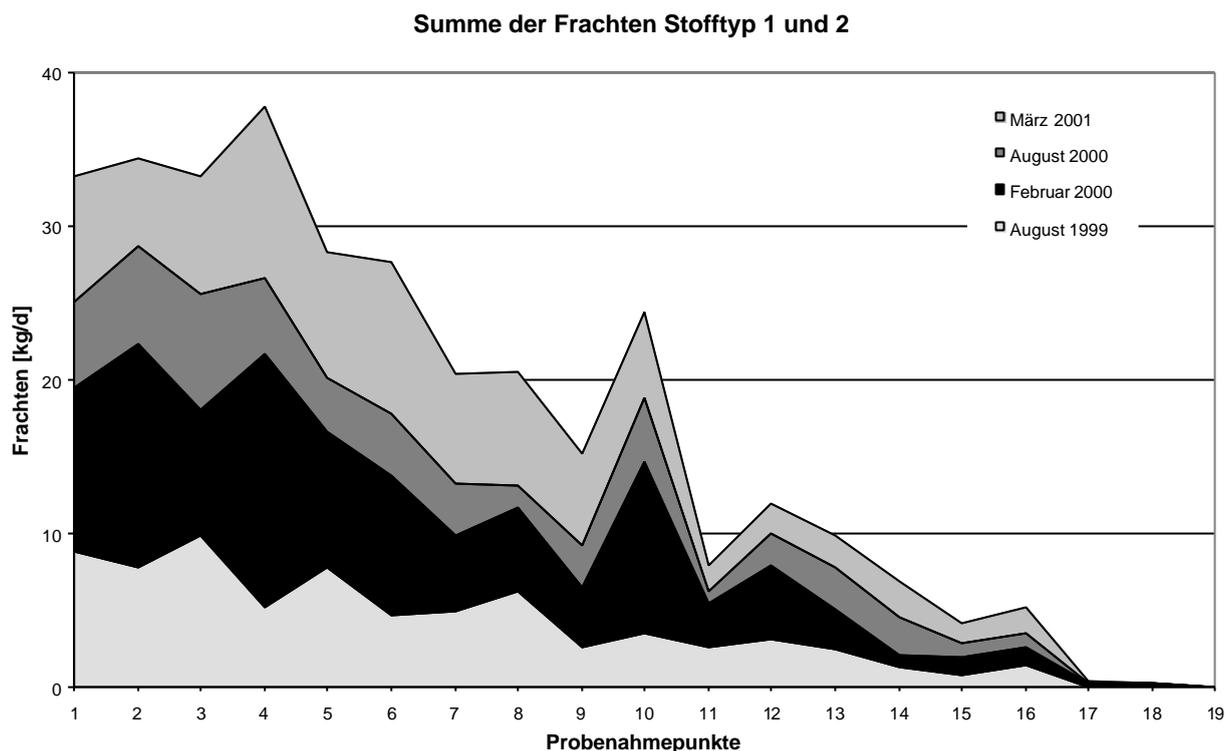


Abb. 7.18: Summe der transportierten Frachten aller Stoffe des Typs 1 und 2 im Längsprofil der Lippe (außer Vanillin)

Probenahmepunkt	August 1999 [kg/d]	Februar 2000 [kg/d]	August 2000 [kg/d]	März 2001 [kg/d]	Probenahmepunkt	August 1999 [kg/d]	Februar 2000 [kg/d]	August 2000 [kg/d]	März 2001 [kg/d]
1	8,8	10,7	5,6	8,1	11	2,6	2,9	0,8	1,6
2	7,8	14,5	6,4	5,8	12	3,1	4,8	2,1	2,0
3	9,8	8,3	7,6	7,6	13	2,5	2,5	2,7	2,1
4	5,2	16,5	4,9	11,2	14	1,3	0,8	2,5	2,3
5	7,7	8,8	3,6	8,1	15	0,8	1,1	0,9	1,4
6	4,6	9,1	4,1	9,8	16	1,4	1,1	1,0	1,6
7	4,9	5,0	3,4	7,1	17	0,0	0,2	0,1	0,1
8	6,2	5,4	1,5	7,3	18	0,1	0,1	0,1	0,1
9	2,6	3,8	2,7	6,0	19	0,0	0,0	0,0	0,0
10	3,5	11,1	4,2	5,5					

Tab. 7.2: Summe der transportierten Frachten der Stoffe des Typs 1 und 2 (außer Vanillin)

Das Verteilungsmuster der Frachtsummen im Flußverlauf korreliert wie die Verteilungsmuster der Stoffe des Typs 1 mit der Besiedlungsdichte bzw. den Abwassereinleitungen durch kommunale Kläranlagen (s. Kap. 7.3.1). Statt die Belastungssituation des Flusses anhand von einzelnen Markern nachzuvollziehen, können demnach auch die Frachtsummen aller identifizierter quellenspezifischer Kontaminanten für den gleichen Zweck eingesetzt werden.

Obwohl Hamm mit 182.000 Einwohnern die größte Stadt am Flußlauf der Lippe ist, ist in diesem Bereich ein nur mäßiger Anstieg der Schadstofffrachten zu verzeichnen (s. Abb. 7.18). Dies ist vermutlich auf die effektive Reinigung der städtischen Abwässer durch die erst im Jahr 1999 ans Netz gegangene moderne Kläranlage Hamm-West zurückzuführen (Landesumweltamt NRW, 2000). Die als Schmutzwasserlauf ausgebaute Seseke wird dagegen durch das Mündungsklärwerk in Lünen anscheinend nur unzureichend geklärt, so daß die Lippe hier eine der stärksten Abwasserbelastungen zu verkraften hat. Die Behörden haben diese Problematik bereits erkannt und begonnen, ein umfangreiches Sanierungskonzept für die Seseke umzusetzen: Im Jahr 1996 wurde im Seseke-Einzugsgebiet die neue Kläranlage Dortmund-Scharnhorst in Betrieb genommen sowie umfangreiche Hochwasserrückhalte-Maßnahmen verwirklicht (Landesumweltamt NRW, 2000). Als nächstes plant der Lippeverband die Erweiterung und Modernisierung des Mündungsklärwerts in Lünen bis zum Jahr 2004 sowie den Neubau einer weiteren Kläranlage am Oberlauf der Seseke. Langfristig sollen im Rahmen des Sesekeprogramms eine ökologische Verbesserung und Umgestaltung der Seseke und ihrer Nebenflüsse erfolgen (Lippeverband, 2001). Am Probenahmepunkt 8 hat die Lippe die geklärten Abwässer aus der Kommune Selm sowie über den Dattelner Mühlenbach die Abwässer aus den Kommunen Oer-Erkenschwick und Datteln aufgenommen. Obwohl es sich um relativ kleine Kommunen unter 50.000 Einwohnern handelt, ist dennoch ein signifikanter Anstieg der Frachtsummen zu verzeichnen. Vermutlich besteht für das Mündungsklärwerk Dattelner Mühlenbach (in Betrieb genommen 1973, erweitert 1986) oder die kommunale Kläranlage in Selm noch Sanierungsbedarf. In den Städten Haltern (37.000 Einwohner) und Marl (93.000 Einwohner) wurden Anfang der neunziger Jahre Verbesserungen der Abwasserreinigung durch die Inbetriebnahme der Kläranlagen Haltern-West und Marl-Ost (1992), die Erweiterung der Kläranlage Marl-West sowie die Reduzierung der Belastung durch die Abwässer der chemischen Werke in Marl erreicht (Landesumweltamt NRW, 2000). Trotzdem werden in diesem Flußabschnitt die höchsten Frachten gemessen, was mit den relativ kurz aufeinander folgenden Einleitungen zusammenhängen könnte. Interessant ist, daß die Frachten nach den Einleitungsspitzen (Hamm, Seseke, Haltern/Marl) immer wieder sinken, was auf die Selbstreinigungskraft des Gewässers durch die stattfindenden Austragsprozesse hinweist (s. Kap. 7.3.1 und 7.3.2). Die Frachtmengen in den Rhein lagen während

des Untersuchungszeitraums zwischen 5,6 und 10,7 kg/d (s. Tab. 7.2). Dabei ist zu bedenken, daß es sich bei der Gesamtfracht der in dieser Arbeit untersuchten Stoffe nur um einen kleinen Teil der gelösten organischen Fracht handelt. Die Gesamtfracht an gelösten Schadstoffen, die jeden Tag durch die Lippe in den Rhein transportiert wird, liegt um ein Vielfaches höher.

Die Mittelwerte der Frachtsummen waren im August 1999 3,8 kg/d, im Februar 2000 5,6 kg/d, im August 2000 2,8 kg/d und im März 2001 4,6 kg/d. Im Spätwinter wurden also insgesamt etwas höhere Frachtmengen transportiert als im Sommer. Dies hängt wahrscheinlich mit der höheren Bioproduktivität und daher besseren Selbstreinigung des Flusses in den Sommermonaten zusammen.

8. Verteilung synthetischer Moschusersatzstoffe in der wäßrigen und partikulären Phase

Die Verteilung von organischen Verbindungen in der aquatischen Umwelt wird durch eine Reihe von dynamischen Prozessen gesteuert, die sowohl von den Umweltbedingungen als auch von den physiko-chemischen Eigenschaften der untersuchten Stoffe abhängen (s. Kap. 2.2). Die synthetischen Moschusersatzstoffe Galaxolid und Tonalid gehören zu den Schadstoffen aus kommunalen Abwässern, die ubiquitär in fluviatilen Systemen anzutreffen sind und sowohl in der wäßrigen Phase gelöst, als auch an Partikel gebunden vorkommen (s. Kap. 5 und 7.3.1). Daher sind sie besonders gut geeignet, um die dynamischen Verteilungs- und Transportprozesse von organischen Schadstoffen innerhalb und zwischen diesen beiden Kompartimenten zu verfolgen. Die Ergebnisse aus dieser Untersuchung finden sich publiziert in Dsikowitzky et al. (2002).

Zu diesem Zweck wurde die im Flußverlauf transportierte gelöste Fracht der beiden Stoffe einem entsprechenden Konzentrationsprofil in den Oberflächensedimenten gegenüber gestellt. Abbildung 8.1 zeigt die Frachten von Galaxolid und Tonalid im Längsprofil der Lippe während der ersten Probenahme (August 1999). Die Frachten beider Stoffe zeigen im Flußverlauf eine steigende Tendenz und spiegeln so die Einleitungssituation durch kommunale Kläranlagen wieder (s. Abb. 7.6). Die höchsten Frachten wurden am Probenahmepunkt 6 sowie am Probenahmepunkt 3 ermittelt und betragen im Fall von Galaxolid bis zu 293 g/d und für Tonalid bis zu 108 g/d (s. Tab. A14). Im Bereich der Flußmündung wurden dagegen sinkende Frachten ermittelt (<160 g/d bzw. <80 g/d), was auf geringere Stoffeinträge bedingt durch die geringere Besiedlungsdichte zurückzuführen ist. Dieses Verteilungsmuster ist charakteristisch für Stoffe des Typ 1, die als anthropogene Marker für kommunale Einleitungen geeignet sind und wurde bereits ausführlich diskutiert (s. Kap. 7.3.1).

Die Prozesse, welche den Austrag der untersuchten Moschusersatzstoffe aus der wäßrigen Phase bewirken, und die sich im Flußverlauf durch sinkende Frachten bemerkbar machen können, wurden in Kapitel 7.3.1 bereits kurz angesprochen. Die Henry-Koeffizienten von Galaxolid und Tonalid (s. Tab. A18) lassen auf deren geringen Dampfdruck und damit auf eine geringe Neigung, aus der wäßrigen Phase zu verdampfen, schließen. Biologische und/oder chemische Degradation kann dagegen signifikant zum Austrag aus der wäßrigen Phase beitragen, da neuere

Forschungsergebnisse darauf hinweisen, daß beide Stoffe im fluviatilen System biologisch und/oder chemisch degradierbar sind (u.a. Franke et al., 1999; Simonich et al., 2000; s. Kap. 5). In welcher Geschwindigkeit diese Prozesse ablaufen, ist allerdings nicht bekannt. Der relativ hohe K_{OW} und Sorptionskoeffizient beider Stoffe (s. Tab. A18) weist auf deren starke Neigung zur Bindung an partikuläres Material hin. Tatsächlich ist dies der zweite Austragsweg aus der wäßrigen Phase, was durch die relativ hohen Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid in den Lippesedimenten und in der Schwebstoffprobe aus dem Mündungsbereich bestätigt wird (s. Tab. A19). Die Tatsache, daß die Frachten innerhalb von kurzen Fließstrecken sinken (10 bis 20 km; Fließgeschwindigkeit im August 1999 ca. 0,3 bis 0,5 m/s; Daten LUA NRW) weist darauf hin, daß die stattfindenden Austragsprozesse in kurzen Zeiträumen ablaufen (etwa 6 bis 19 Stunden).

Die Konzentrationen der beiden Moschusersatzstoffe in Sedimentproben aus dem Längsprofil der Lippe im August 1999 zeigen ein etwas anderes Muster als die Verteilung der Frachten (s. Abb. 8.2). Die Rohdaten wurden auf den TOC-Gehalt der Sedimente normiert, um den variierenden Anteil organischen Materials in den Proben zu berücksichtigen (s. Tab. A19). Die Partikelsedimentation in fluviatilen Systemen ist ein dynamisches System mit einer permanenten Akkumulation und Resuspension der Partikel in Abhängigkeit von Fließgeschwindigkeiten und Partikelgrößen. Daher repräsentieren Sedimentproben nicht unbedingt die lokale Belastungssituation an den Probenahmepunkten. Außerdem wurden keine Mischproben aus dem Querprofil des Flusses entnommen, sondern eine Stichprobe an jeder Stelle. Bei dem Versuch der Korrelation des Konzentrationsprofils von Galaxolid und Tonalid in Oberflächensedimenten mit der Einleitungssituation an der Lippe sind diese Punkte einschränkend zu berücksichtigen.

In den Sedimenten des Lippeoberlaufs bis zum Punkt 9 wurden relativ niedrige Konzentrationen der beiden Moschusersatzstoffe detektiert (= 2,6 µg/g TOC). An den Punkten 19, 16, 13 und 11 waren sie nicht nachweisbar. Eine Ausnahme bildet der Punkt 18, wo höhere Konzentrationen bestimmt wurden (Galaxolid: 4,7 µg/g TOC; Tonalid: 4,2 µg/g TOC). Jedoch war in dieser Probe der TOC-Gehalt nur knapp oberhalb der Nachweisgrenze, so daß diese Werte mit Vorbehalt betrachtet werden sollten. Hohe Konzentrationen beider Stoffe wurden erst unterhalb des Punktes 9 detektiert, wobei diese stark variierten. Die höchsten Galaxolid-Konzentrationen

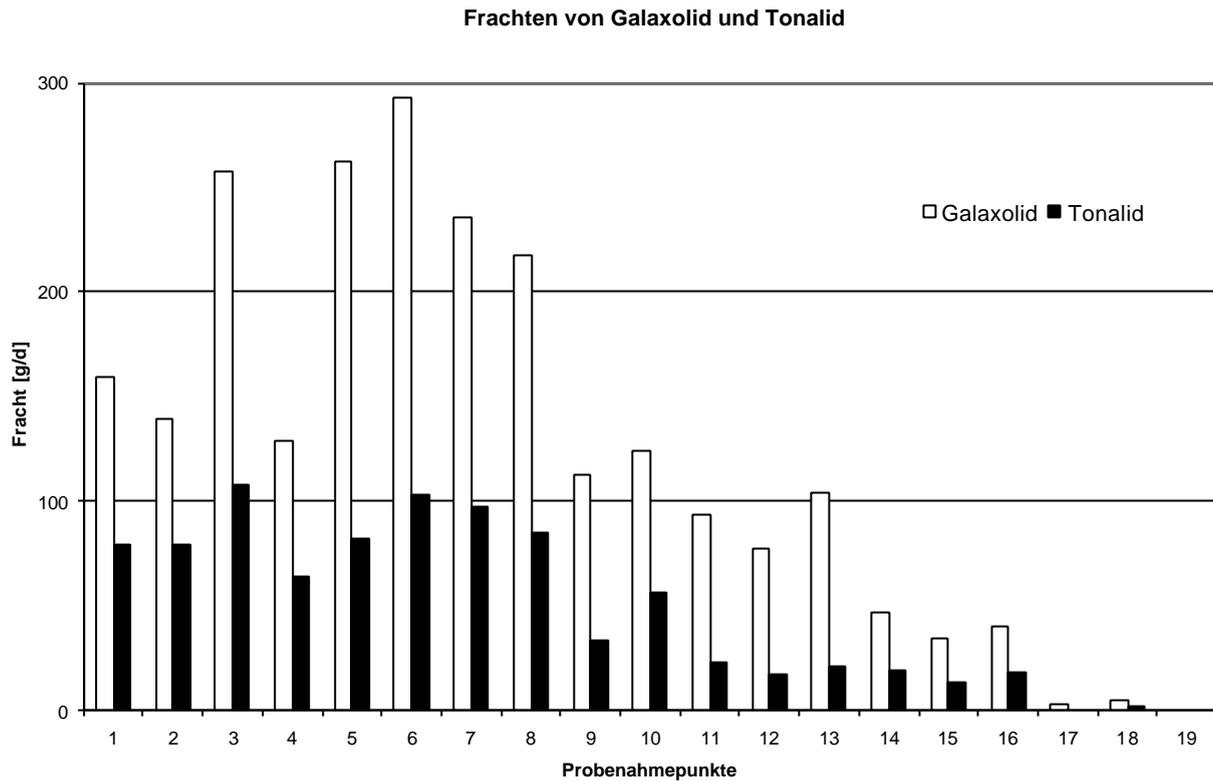


Abb. 8.1: Frachten der synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid im Längsprofil der Lippe, August 1999

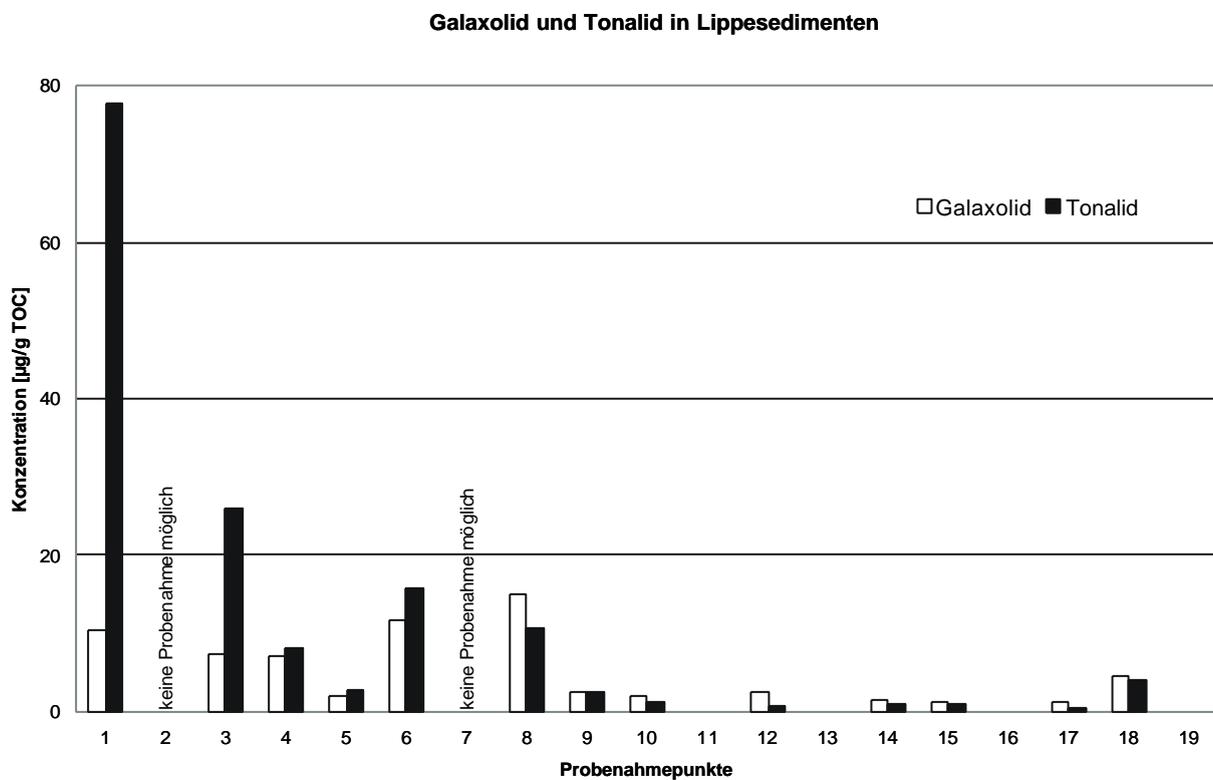


Abb. 8.2: Konzentrationen der synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid in Oberflächensedimenten der Lippe, August 1999

wurden am Punkt 8 gemessen (15,2 µg/g TOC), die höchsten Tonalid-Konzentrationen dagegen im Bereich der Flußmündung am Punkt 1 (77,7 µg/g TOC). Die Tonalid-Konzentrationen überschritten im Unterlauf der Lippe in einigen Fällen diejenigen von Galaxolid, was durch ein Gal/Ton-Verhältnis < 1 illustriert wird (s. Tab. A20).

Entsprechend den niedrigen Frachten im Oberlauf der Lippe (s. Abb. 8.1) und der relativ geringen Belastung durch kommunale Abwässer (s. Abb. 7.6) sind auch die Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid in den Sedimenten bis zum Probenahmepunkt 14 niedrig. Die höhere Besiedlungsdichte im Unterlauf der Lippe ab der Stadt Hamm (unterhalb Probenahmepunkt 13), die sich sofort mit steigenden Frachten bemerkbar macht, ist bei den Sedimenten erst ab dem Probenahmepunkt 8 mit höheren Konzentrationen sichtbar. Dies ist darauf zurückzuführen, daß kontaminierte Partikel nicht unmittelbar akkumuliert werden, sondern zunächst flußabwärts weiter transportiert werden. Erst bei günstigen Bedingungen, d.h. bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten, kann eine Partikelsedimentation stattfinden. Das macht die verzögert auftretenden Konzentrationsspitzen von Galaxolid und Tonalid im Flußverlauf plausibel. Interessanterweise treten die höchsten Konzentrationen in den Sedimenten im Bereich der Lippemündung auf, was im Gegensatz zu den in diesem Gebiet sinkenden Frachten steht. Dies könnte mit besonders guten Bedingungen für die Sedimentation kontaminierter Partikel in diesem Gebiet in Verbindung gebracht werden. Hier sind drei Faktoren denkbar: 1) niedrige Fließgeschwindigkeit, 2) hoher Eintrag von terrestrischem Detritus und daher hohe Verfügbarkeit von Schwebstoffen für die Adsorption von Schadstoffen und 3) Eintrag von hoch kontaminierten Partikeln aus den oberen Regionen der Lippe. Es gibt allerdings keinerlei Hinweise auf eine erhöhte Schwebstoffkonzentration im Bereich der Lippemündung. Insgesamt spiegeln die Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid im Sediment zwar ähnlich den Stofffrachten die Belastung der Lippe mit kommunalen Abwässern wieder, jedoch sorgen variierender Partikeltransport und Partikelakkumulation für eine Verzerrung des abgebildeten räumlichen Musters.

Höhere Gal/Ton-Verhältnisse in den Wasserproben (Mittelwert 2,9) als in den Sedimentproben (Mittelwert 1,2; s. Tab. A20) lassen auf die Anreicherung von Tonalid im partikulären Material schließen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Winkler et al. (1998), die Moschusersatzstoffe in Wasserproben und

Schwebstoffen der Elbe untersuchten. In Schwebstoffen wurde ein Gal/Ton-Verhältnis von etwa 1 ermittelt, während die Analyse von Wasserproben ein Gal/Ton-Verhältnis von etwa 2 ergaben. Diese Ergebnisse weisen auf die gegenüber Galaxolid bevorzugte Adsorption von Tonalid an partikuläres Material im fluviatilen Milieu hin. Im Gegensatz dazu wurde in Laborexperimenten ein sehr ähnlicher Sorptionskoeffizient K_{oc} für beide Stoffe ermittelt (s. Tab. A18). Diese Diskrepanz wurde bereits von Balk & Ford (1999) entdeckt, die daraufhin den Sorptionskoeffizienten K_{oc} aus den gemessenen Daten von Winkler et al. (1998) errechneten. Dieser war 4,8 für Tonalid (zwischen 4,5 und 5,2) und 4,7 für Galaxolid (zwischen 4,3 und 5,1). Daraus wurde geschlossen, daß einerseits die Sorption der beiden Stoffe zeitlich und mit dem Angebot und der Zusammensetzung der Schwebstoffe schwankt, daß aber andererseits deren Sorptionsverhalten im großen und ganzen ähnlich ist (Balk & Ford, 1999). Weitere Forschungsarbeiten über das Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe in der natürlichen Umwelt im Vergleich mit Laborexperimenten sind nötig, um diese interessanten Widersprüche aufzuklären.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Anreicherung von Tonalid im partikulären Material wäre der bevorzugte biologische/chemische Abbau von Galaxolid, vorausgesetzt die Verweilzeiten der an Partikel adsorbierten Schadstoffe sind ausreichend lang. Bei der biologischen Abwasseraufbereitung in Kläranlagen werden Galaxolid und Tonalid zu etwa gleichen Teilen aus dem Abwasser entfernt (zu 91,5 % und 89,0 %; Simonich et al., 2000), was auf sehr ähnliche bakterielle Abbauraten schließen läßt. Unter dieser Voraussetzung würde selbst eine hohe Umsetzungsrate beider Stoffe in den Sedimenten, wie sie innerhalb von langen Zeiträumen unter Umständen zustande kommt, nicht zu einer signifikanten Anreicherung von Tonalid führen.

Zusammenfassend gilt für die Verteilung von Galaxolid und Tonalid:

1) Das Verteilungsmuster der Frachten von Galaxolid und Tonalid im Längsprofil der Lippe spiegelt die Belastungssituation des Flusses durch Abwässer kommunaler Kläranlagen wieder.

2) Aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften von Galaxolid und Tonalid sind Adsorption an partikuläres Material sowie chemische/biologische Degradation die dominanten Austragsprozesse aus der wäßrigen Phase. In einigen Fällen übersteigen sie den Eintrag, was sich durch sinkende Frachten, insbesondere im Bereich der Lippemündung, bemerkbar macht. Die Tatsache, daß die Frachten innerhalb von kurzen Fließstrecken sinken, indiziert, daß die wirksamen Austragsprozesse in kurzen Zeiträumen (ca. 6 bis 19 Stunden) ablaufen.

3) In Oberflächensedimenten der Lippe konnten hohe Konzentrationen beider Stoffe detektiert werden. Die Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid im Längsprofil der Lippe spiegeln ähnlich den transportierten gelösten Frachten im Wasser die Belastung der Lippe mit kommunalen Abwässern wieder. Variierender Partikeltransport und Partikelakkumulation verursachen jedoch eine Verzerrung des abgebildeten räumlichen Musters.

4) Höhere Gal/Ton-Verhältnisse in den Wasserproben als in den Sedimentproben lassen auf die Anreicherung von Tonalid im partikulären Material schließen. Dies wird vermutlich durch dessen bevorzugte Adsorption an partikuläres Material im fluviatilen Milieu verursacht. Diese Beobachtung wird durch Felddaten von Winkler et al. (1998) bestätigt, steht aber im Widerspruch zu dem ähnlichen Sorptionsverhalten beider Stoffe, das in Labortests ermittelt wurde (Balk & Ford, 1999).

9. Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe der angewendeten Methoden ist es gelungen, über 100 niedermolekulare organische Lippewasserinhaltsstoffe zweifelsfrei zu identifizieren. Für etwa 40 Substanzen wurden darüber hinaus plausible Strukturvorschläge erstellt. Das Spektrum der identifizierten Wasserinhaltsstoffe reichte von unpolaren Substanzen wie aliphatischen Kohlenwasserstoffen bis hin zu polaren Substanzen wie freien Carbonsäuren und Phenolen. Anhand eines Vergleichs der Wasserinhaltsstoffe der Lippe mit verschiedenen Nebenflüssen sowie Abwassereinleitungen als Quellen der im Fluß auftretenden Verbindungen wurde versucht, die spezifischen Eintragswege in die Lippe zu rekonstruieren. Eine große Anzahl der identifizierten Verbindungen konnte mit hoher Wahrscheinlichkeit anthropogenen Quellen zugeordnet werden. Viele dieser Verbindungen werden als Ausgangs- oder Zwischenprodukte bei industriellen Synthesen, als Weichmacher, Flammschutzmittel, Arzneimittel oder Duftstoffe verwendet. Die Zahl der Verbindungen, die potentiell natürlich eingetragen werden, war geringer, wobei die meisten dieser Verbindungen sich nicht zweifelsfrei auf natürliche Quellen zurückführen ließen. Durch die Anwendung geeigneter molekularer Marker konnten kommunale Abwässer als Haupteintragsquelle für die anthropogene organische Belastung des Flußsystems festgestellt werden. Für eine große Anzahl unspezifischer organischer Verbindungen ist der gleiche Eintragsweg anzunehmen. Bergbau, Landwirtschaft, Straßenverkehr und Industrie waren dagegen eher untergeordnete Eintragsquellen für organische Schadstoffe.

Viele der im Lippewasser identifizierten anthropogenen Stoffe sind bisher als Kontaminanten der aquatischen Umwelt kaum bekannt. Dazu gehören unter anderem 9-Fluorenon, 9-Methylacridin, die Weichmacher Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat (TXIB) und Triethylcitrat, das Dispersionsmittel 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD), Triphenylphosphinoxid und das technische Antioxidans Ionol. Insbesondere die meisten im Rahmen dieser Arbeit erfaßten halogenierten Verbindungen, Trialkylphosphate, pharmazeutischen Wirkstoffe und synthetischen Duftstoffe sind dagegen bereits intensiver untersuchte Umweltschadstoffe in Fließgewässern.

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildete die Erstellung eines individuellen Belastungsprofils der Lippe anhand der quantitativen Betrachtung von ausgewählten Lippewasserinhaltsstoffen im Längsverlauf der Lippe. Für diese Betrachtung wurden

26 strukturell interessante anthropogene Stoffe ausgewählt, die während aller vier Probenahmen im gesamten Längsprofil der Lippe in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze vorkamen. Als Stoffe von besonderem Interesse wurden vor allem Xenobiotika (z.B. Verbindungen mit Ethylhexyl-Gruppen) und Stoffe mit vermuteter physiologischer Wirksamkeit angesehen. Aus den ermittelten Stoffkonzentrationen in den Wasserproben und dem Abfluß am Tag der Probenahme wurde die gelöste Fracht errechnet und im Längsprofil der Lippe dargestellt. Die Zunahme der Fracht eines spezifischen Stoffes im Verlauf des Flusses bildet den Eintrag dieses Stoffes, z.B. durch Einleitung von Abwässern in die wäßrige Phase, ab. Abnehmende Frachten bedeuten dagegen einen „Austrag“ von gelösten Stoffen aus der wäßrigen Phase, der durch Verteilungsprozesse zwischen den Phasen und/oder Degradation verursacht werden kann. Da Ein- und Austragsprozesse sich im dynamischen System Fluß gegenseitig überlagern, können ansteigende Frachten im Flußverlauf als Überkompensation von Austragsprozessen durch einen höheren Stoffeintrag interpretiert werden.

Durch die Betrachtung der Verteilungsmuster der einzelnen Stoffe im Flußverlauf war es möglich, Belastungsschwerpunkte im Längsverlauf der Lippe festzustellen und darüber hinaus auch auf die Eigenschaften der untersuchten Stoffe zu schließen. Anhand der auftretenden Stoffverteilungsmuster im Längsprofil der Lippe ließen sich mehrere Stofftypen unterscheiden: Typ 1 zeichnete sich durch eine deutlich erkennbare Tendenz zu ansteigenden Frachten im Flußverlauf aus, bei Typ 2 war diese Tendenz ebenfalls vorhanden, sie wurde aber durch die im Flußverlauf stark schwankenden Frachten nur undeutlich abgebildet. Beiden Stofftypen ist gemeinsam, daß ein regelmäßiger Eintrag im Flußverlauf, meist durch kommunale Abwässer, erfolgt. Die Tendenz der Stoffe des Typs 1 zu ansteigenden Frachten im Flußverlauf bedingt, daß die Menge des Stoffeintrags die des Stoffaustrags stets übersteigt, so daß ein mehr oder weniger ausgeprägter permanenter Anstieg der in der gelösten Phase transportierten Stofffracht zu verzeichnen ist. Diese Akkumulation in der wäßrigen Phase impliziert eine gewisse Stabilität gegenüber Abbauprozessen und eine geringe Neigung zu Phasenübergängen. Das Verteilungsmuster vom Typ 1 korrelierte mit der Eintragssituation durch kommunale Abwässer entlang der Lippe. Den Stoffen des Typs 1 wurden Triethylcitrat, das Flammschutzmittel Tris(2-chlorethyl)phosphat, der Weichmacher N-Butylbenzolsulfonamid, die pharmazeutischen Wirkstoffe Carbamazepin und

Propyphenazon sowie die synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid zugeordnet. Das unregelmäßige Verteilungsmuster der Stoffe vom Typ 2 läßt sich durch die teilweise Kompensation der Einträge durch schnelle und effektive Austragsprozesse erklären. Die Prozesse, die hier wirken, müssen in kurzen Zeiträumen ablaufen, da hohe Frachten innerhalb von kurzen Fließstrecken komplett aus der wäßrigen Phase verschwinden. Dies läßt auf eine schnelle Degradation dieser Stoffe im wäßrigen Milieu bzw. auf deren Übergang in andere Phasen (Verdampfung, Adsorption an partikuläres Material) schließen. Zu Stoffen des Typs 2 gehörten unter anderem die pharmazeutischen Wirkstoffe Ibuprofen, Clofibrinsäure und Diclofenac sowie Coffein und das Insektenrepellent DEET. Daneben gab es noch einen dritten Typ von Stoffen, die nur an bestimmten Abschnitten des Flußverlaufs nachweisbar waren und deren Auftreten im Fluß auf punktförmige Eintragsquellen zurückzuführen war. Dazu gehörten Hexachlorbutadien, Triphenylphosphinoxid und Ionol.

Im wäßrigen Milieu relativ stabile organische Schadstoffe wie die Stoffe vom Typ 1 können als Marker für anthropogenen Stoffeintrag dienen und so als Überwachungsparameter für die individuelle Belastung des Flusses angewendet werden. Leider ist bisher nur wenig über das Umweltverhalten und die physiko-chemischen Eigenschaften vieler dieser Verbindungen bekannt. Umfassende Daten über physiko-chemische Eigenschaften von organischen Schadstoffen sollten mit Hilfe von Laborexperimenten erstellt werden. Diese liefern zusammen mit der Untersuchung des Verhaltens der jeweiligen Stoffe in natürlichen Fließgewässersystemen die nötigen Informationen, um deren Schicksal in der aquatischen Umwelt nachvollziehen zu können.

In der vorliegenden Arbeit konnten mittels einer quantitativen Untersuchung von organischen Stoffen im Flußsystem Lippe einige Aussagen über die Abbau-, Verteilungs- und Transportprozesse getroffen werden, denen diese Verbindungen im fluviatilen System ausgesetzt sind. Diese Aussagen sind auf andere europäische Fließgewässer übertragbar und tragen zum generellen Verständnis des Schicksals von organischen Verbindungen in dynamischen fluviatilen Systemen bei. Wie bei der Diskussion der Stoffverteilungsmuster vom Typ 1 und 2 ersichtlich wurde, werden die verschiedenen Stoffe mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abgebaut und verteilt. Der Erfassung der zeitlichen Dimension dieser individuell für jeden Stoff ablaufenden

Prozesse sollte in Zukunft mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden, um die Ausbreitung und Verweildauer von organischen Schadstoffen in fluviatilen Systemen besser nachvollziehen zu können. Aufgrund der bisher noch nicht zu überblickenden Zahl organischer Kontaminanten in unseren Fließgewässern sollte darüber hinaus ein Schwerpunkt auf die Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen gelegt werden.

In der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG (Entscheidung 2455/2001/EG) sind für alle Mitgliedsstaaten verbindliche Umweltqualitätsziele für 33 organische und anorganische Schadstoffe in Oberflächengewässern festgelegt worden. Im Anhang 5 der Wasserrahmenrichtlinie über flußgebietsrelevante Stoffe trat eine Regelung in Kraft, die jedem Mitgliedsstaat erlaubt, darüber hinaus Qualitätsziele für weitere Schadstoffe festzulegen. Nach diesen gesetzlichen Vorgaben liegt der Schwerpunkt der behördlichen Maßnahmen auf der Festlegung von vorgefertigten Schadstoffkatalogen mit bestimmten Qualitätszielen, deren Einhaltung dann im Rahmen von Monitoringprogrammen in den verschiedenen Oberflächengewässern überprüft wird. Diese Vorgehensweise der Gewässerbeurteilung nach vorgefertigten Schadstoffkatalogen hat den Nachteil, daß die individuelle Belastungssituation von Gewässern unzureichend bei deren Bewertung berücksichtigt wird. Zur Bewertung der individuellen Gewässersituation werden von den Behörden bisher hauptsächlich Gewässerstrukturgütemerkmale und verschiedene Pauschalparameter wie z.B. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), adsorbierbare halogenierte Verbindungen (AOX) und Saprobienindex angewendet. Daneben wird ein begrenzter, standardmäßig vorgegebener Katalog verschiedener anorganischer und organischer Schadstoffe im Gewässer überprüft. Dadurch werden zahlreiche Schadstoffe, die bisher wenig bekannt sind oder aus industriellen Punktquellen stammen, aber möglicherweise in erheblichem Maße zur individuellen Schadstoffbelastung eines Gewässers beitragen, nicht berücksichtigt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungsstrategien zur Erfassung von niedermolekularen organischen Verbindungen im fluviatilen System ermöglichen eine individuelle Bewertung der organischen Belastungssituation von Oberflächengewässern. Sie können richtungsweisend sein für eine Neubeurteilung der Schadstoffsituation, die zu individuell ausgerichteten Verbesserungsmaßnahmen unserer Fließgewässer beitragen kann.

10. Literaturverzeichnis

- Ant, H. (1971): Verschmutzung der Fließgewässer und ihre Folgen - am Beispiel der Lippe und des Rheins.- In: Belastete Landschaft - Gefährdete Umwelt, Olschowy, G. (Hrsg.), S. 35-47.
- Abu-Quare, A. & Abou-Donia, M. (2000): Increased 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine, a biomarker of oxidative DNA damage in rat urine following a single dermal dose of DEET (*N,N*-diethyl-*m*-toluamide), and permethrin, alone and in combination.- *Toxicol. Letters*, 117, S. 151-160.
- ARGE Elbe (2000): Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999.- Forschungsbericht der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, 129 S.
- Artemyev, V.E. (1996): *Geochemistry of Organic Matter in River Systems*.- Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 190 S.
- Ash, M. & Ash, I. (1991): *Concise Encyclopedia of Industrial Chemical Additives*.- Hodder & Stoughton.
- Balk, F. & Ford, R.A. (1999): Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCb in the EU. I. Fate and exposure assessment.- *Toxicol. Letters*, 111, S. 57-79.
- Barber, L.B., Leenheer, J.A., Pereira, W.E., Noyes, T.I., Brown, G.K., Tabor, C.F. & Writer, J.H. (1995): Organic Contamination of the Mississippi River from Municipal and Industrial Wastewater.- U.S. Geological Survey Circular 1133, Virginia, unter: <http://water.usgs.gov>
- Benner, R. & Opsahl, S. (2001): Molecular indicators of the sources and transformations of dissolved organic matter in the Mississippi river plume.- *Org. Geochem.*, 32, S. 597-611.
- Berndt, J. (1996): *Umweltbiochemie*.- Gustav Fischer Verlag, Jena, 278 S.
- Bester, K. (1996): Diffuse Schadstoffquellen.- In: Warnsignale aus Flüssen und Ästuaren. Lozán, J.L. & Kausch, H. (Hrsg.), Parey Buchverlag, Berlin, S. 110-113.
- Bester, K., Hühnerfuss, H., Lange, W. & Theobald, N. (1997): Results of non target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight I: Benzothiazoles.- *Sci. Total Environ.*, 207, S. 111-118.
- Bester, K., Hühnerfuss, H., Lange, W., Rimkus, G. & Theobald, N. (1998): Results of non target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight II: Polycyclic musk fragrances.- *Water Res.*, 32, S. 1857-1863.
- Boelens, M., de Valois, P.J., Wobben, H.J. & van der Gen, A. (1971): Volatile Flavor Compounds from Onion.- *J. Agr. Food Chem.*, 19, S. 984-991.
- Bohlen, H., Hicke, K., Stoebel, A.O., Zierott, M., Thiemann, W. (1989): Die Belastung der Unterweser im bremischen Raum mit Halogenorganika und Phosphorsäureestern.- Teil 1. *Vom Wasser*, 72, S. 185-197.
- Boxall, A.B.A., Comber, S.D., Conrad, A.U., Howcroft, J. & Zaman, N. (2000): Inputs, Monitoring and Fate Modelling of Antifouling Biocides in UK Estuaries.- *Mar. Pollut. Bull.*, 40, S. 898-905.
- Busch, D. & Büttner, H. (1998): Salzbelastete Grubenwässer des Steinkohlebergbaus als Belastungsfaktor für Fließgewässer.- Deutsche Gesellschaft für Limnologie (DGL), Tagungsbericht 1997, S. 956-960.

- Buser, H.-R., Müller, M.D. & Theobald, N. (1998a): Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and the North Sea.- *Environ. Sci. Technol.*, 32, S. 188-192.
- Buser, H.-R., Poiger, T. & Müller, M.D. (1998b): Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake.- *Environ. Sci. Technol.*, 32, S. 3449-3456.
- Buser, H.-R., Poiger, T. & Müller, M.D. (1999): Occurrence and Environmental Behaviour of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater.- *Environ. Sci. Technol.*, 33, S. 2529-2535.
- Canton, L. & Grimalt, J.O. (1992): Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in polluted coastal sediments.- *J. Chromat.*, 607, S. 279-286.
- Capel, P.D., Giger, W., Reichert, P. & Wanner, O. (1988): Accidental input of pesticides into the Rhine River.- *Environ. Sci. Technol.*, 22, S. 992-996.
- Chemsite, 2002: <http://chemsite.de>
- Choudhary, G. (1995): Human health perspectives on environmental exposure to hexachlorobutadiene: A review.- *Environmental carcinogenesis & ecotoxicology reviews*, C13, S. 179-203.
- Connolly, J.P. & Pedersen, C.J. (1988): A thermodynamic-based evaluation of organic chemical accumulation in aquatic organisms.- *Environ. Sci. Technol.*, 22, S. 99-103.
- Corin, N.S., Backlund, P.H. & Kulovaara M.A.M. (2000) Photolysis of the Resin Acid Dehydroabietic Acid in Water. *Environ. Sci. Techn.* 34, S. 2231-2236.
- Danish Environmental Protection Agency (2001): Environmental and Health Assessment of Alternatives to Phthalates and to flexible PVC.- Environmental Project No. 590.
- Detering, U. (1995): Das Lippeauenprogramm.- *NRW-Seminarberichte*, 13, S. 46-51.
- Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch (1982): Rheingebiet III - Mittel- und Niederrhein mit Ijsselgebiet, Abflußjahr 1982, Düsseldorf, 314 S.
- Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch (1989): Rheingebiet III - Mittel- und Niederrhein mit Ijsselgebiet, Abflußjahr 1989, Düsseldorf, 314 S.
- Dsikowitzky, L., Schwarzbauer, J. & Littke, R. (2002): Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of the Lippe River (Germany).- *Org. Geochem.*, 33, S. 1747-1758.
- Eschke, H.-D., Traud, J. & Dibowski, H.-J. (1994): Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten (1. Mitteilung).- *Umweltchem. Ökotox.*, 4, S. 183-189.
- Eschke, H.-D., Dibowski, H.-J. & Traud, J. (1995a): Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten (2. Mitteilung).- *Umweltchem. Ökotox.*, 7, S. 131-138.
- Eschke, H.-D., Dibowski, H.-J. & Traud, J. (1995b): Nachweis und Quantifizierung von polycyclischen Moschus-Duftstoffen mittels ion-trap GC/MS in Humanfett und Muttermilch.- *Deut. Lebensm.-Rundsch.*, 12, S. 375-379.
- Espadaler, I., Caixach, J., Om, J., Ventura, F., Cortina, M., Pauné, F. & Rivera, J. (1997): Identification of organic pollutants in Ter River and its system of reservoirs supplying water to Barcelona (Catalonia, Spain): A study by GC/MS and FAB/MS.- *Wat. Res.*, 31, S. 1996-2004.

- Feige-Munzig, A. & Zoubek, G. (1999): Obertägige Deponien.- In: Umgang mit Stoffen ohne Grenzwert.- Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, Zusammenfassung der Vorträge des BIA-Seminars G3, Sankt Augustin, S. 46-56.
- Fent, (1998): Ökotoxikologie.- Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 288 S.
- Ford, R. A. (1998): The Human Safety of the Polycyclic Musks AHTN and HHCB in Fragrances - A Review.- Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 8, S. 268-275.
- Ford, R.A., Hawkins, D.R., Schwarzenbach, R. & Api, A.M. (1999): The systemic exposure to the polycyclic musks, AHTN and HHCB, under conditions of use as fragrance ingredients: evidence of lack of complete absorption from a skin reservoir.- Toxicol. Letters, 111, S. 133-142.
- Foster, G.D., Lippa, K.A. & Miller, C.V. (2000): Seasonal concentrations of organic contaminants at the fall line of the Susquehanna River Basin and estimated fluxes to northern Chesapeake Bay, USA.- Environ. Tox. Chem., 19, S. 992-1001.
- Franke, S., Hildebrandt, S. & Francke, W. (1995a): The Occurrence of Chlorinated Bis-(propyl)ethers in the Elbe River and Tributaries.- Naturwissenschaften, 82, S. 80-83.
- Franke, S., Hildebrandt, S., Schwarzbauer, J., Link, M. & Francke, W. (1995b): Organic compounds as contaminants of the Elbe River and its tributaries Part II: GC/MS screening for contaminants of the Elbe water.- Fresenius J. Anal. Chem., 353, S. 39-49.
- Franke, S., Meyer, C., Heinzl, N., Gatermann, R., Hühnerfuss, H., Rimkus, G., König, W.A. & Francke, W. (1999): Enantiomeric Composition of the Polycyclic Musks HHCB and AHTN in Different Aquatic Species.- Chirality, 11, S. 795-801.
- Friege, H., Kirchner, W. & Leuchs, W. (1991): Pestizide in Oberflächengewässern. Teil 1: Herbizid-Belastungen in der Lippe und im westdeutschen Kanalnetz.- Vom Wasser, 76, S. 29-38.
- Galler, J. (1999): Lehrbuch Umweltschutz.- ecomed, Landsberg, 1. Aufl., 324 S.
- GoinForm (1993): Ersatzstoffe und Ersatzverfahren für stark lösemittelhaltige Oberflächenbehandlungsmittel für Parkett und Holzfußböden (TRGS 617).- <http://www.goinform.de>
- Greenpeace (2000): Presseerklärung vom 28.9.2000.- <http://www.greenpeace.de>
- Grohmann, K. (1995): Anreicherung und Identifizierung polarer und unpolarer Stickstoffverbindungen niederer molarer Masse in Abläufen kommunaler Kläranlagen mit biologischer Reinigungsstufe.- Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5549.
- Grohmann, K., Gilbert, E. & Eberle, S.H. (1998): Identifizierung von Stickstoffverbindungen niederer molarer Masse in Abläufen einer kommunalen Kläranlage mit biologischer Reinigungsstufe.- Acta hydrochim. Hydrobiol., 26, S. 20-30.
- Güsten, H. (1991): Modelling n-Octanol/water partition coefficients by molecular topology: Polycyclic aromatic hydrocarbons and their alkyl derivatives.- Chemosphere, 23, S. 199-213.
- Heberer, T., Dünnebier, U., Reilich, Ch. & Stan, H.J. (1997): Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant.- Fresenius Environ. Bull., 6, S. 438-443.

- Hedges, J.I., Keil, R.G. & Benner, R. (1997): What happens to terrestrial organic matter in the ocean? - *Org. Geochem.*, 27, S. 195-212.
- Heinrichsbauer, A. (1936): Die Wasserwirtschaft im Rheinisch-Westfälischen Industriegebiet.- Essen, 142 S.
- Hellmann, H. (1995): Weichspüler-Wirkstoffe im Schwebstoff des Rheins – Belastungstrend 1983-1994 von DSDMAC.- *Dt. Gewässerkd. Mitt.*, 39, S. 42-49.
- Hellmann, H. (1999): Qualitative Hydrologie - Wasserbeschaffenheit und Stoff-Flüsse.- Gebrüder Bornträger, Berlin, 422 S.
- Herget, J. (1997): Die Flußentwicklung des Lippetals.- Dissertation, Geographisches Institut der Ruhr-Universität Bochum, 132 S.
- Herget, J. (2000): Holocene development of the Lippe river valley, Germany: A case study of anthropogenic influence.- *Earth Surface Processes and Landforms*, 25, S. 293-305.
- Hildebrandt, S. (1995): Organische Wasserinhaltsstoffe des Elbesystems - Non-target Screening und Spurenanalytik.- Dissertation, Universität Hamburg, 206 S.
- Hofbauer, B. & Jüttner, F. (1988): Occurrence of isopropylthio compounds in the aquatic ecosystem (Lake Neusiedl, Austria) as a chemical marker for *Mycrocystis flos-aquae*.- *FEMS Microbiology Ecology*, 53, S. 113-122.
- Holt, M.S. (2000): Sources of Chemical Contaminants and Routes into the Freshwater Environment.- *Food Chem. Tox.*, 38, S. 21-27.
- Huppert, N. & Würtele, M. (1998): Determination of the plasticiser N-butylbenzenesulfonamide and the pharmaceutical Ibuprofen in wastewater using solid phase microextraction (SPME).- *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362, S. 529-536.
- Ishikawa, S., Taketomi, M. & Shinohara, R. (1985): Determination of trialkyl and triaryl phosphates in environmental samples.- *Water Res.*, 19, S. 119-125.
- Ittekkot, V. & Arain, R. (1986): Nature of particulate organic matter in the river Indus, Pakistan.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, S. 1643-1653.
- Jaffé, R., Wolff, G.A., Cabrera, A.C. & Chitty, H.C. (1995): The biogeochemistry of lipids in rivers of the Orinoco Basin.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, S. 4507-4522.
- Jantzen, E., Kuballa, J. & Wilken, R.-D. (1993): Muster zinnorganischer Verbindungen in der Elbe.- *Vom Wasser*, 80, S. 245-252.
- Junghardt, S. & Vollmer, A. (1998): Lösungsansätze zur Wiederherstellung einer naturnahen Gewässerdynamik an der Lippe.- *Wasser & Boden*, 3, S. 6-9.
- Kameya, T., Murayama, T., Urano, K. & Kitano, M. (1995): Biodegradation ranks of priority organic compounds under anaerobic conditions.- *Sci. Tot. Environ.*, 170, S. 43-51.
- Katase, T. & Kim, Y. (1999): Determination of adipic acid esters potentially migrated from plastic films for foods-wrapping by gas chromatography/ gas chromatography combined with mass spectrometry.- *BUNSEKI KAGAKU*, 48, S. 649-655.
- Kebbekus, B.B. & Mitra, S. (1998): Environmental Chemical Analysis.- Blackie Academic & Professional, London, 330 S.
- Kile, D.E. & Chiou, C.T. (1995): Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matters.- *Environ. Sci. Technol.*, 29, S. 1401-1406.

- Killops, S.D. & Killops, V.J. (1993): An introduction to organic geochemistry.- Longman Scientific & Technical, 1. Aufl., 265 S.
- Kleinschnitz, M. & Schreier, P. (1998): Identification and Semi-quantitative Determination of a Migration Contaminant from Beverage Carton Packages into Mineral Water by On-line Solid Phase Extraction Gas Chromatography-Mass Spectrometry (SPE-GC-MS).- *Chromatographia*, 48, S. 581-583.
- Klös, H. & Schoch, C. (1993): Historische Entwicklung einer Sediment-Belastung: Gedächtnis einer Industrieregion.- *Hydrochimica Hydrobiologica*, 21, S. 32-37.
- Knepper, T., Pilz, N. & Seel, P. (1996): Das Insektenrepellent Diethyltoluamid (DEET) - Ein neuer Problemstoff für die Wasserwerke ?.- In: 53. Jahresbericht der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V., S. 66-77.
- Koch, R. (1995): Umweltchemikalien.- VCH, Weinheim, 3. Aufl., 421 S.
- Koch, M. & Michel, G. (1972): Hydrogeologische Karte des Kreises Paderborn und der angrenzenden Gebiete 1:50.000.- Krefeld, 84 S.
- Kolder, W. (1989): Die Bedeutung der Wasserwirtschaft im Bereich des Steinkohlebergbaus am Beispiel des Ruhrbergbaus.- *Mitteilungen Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft*, 74, RWTH-Aachen, 181 S.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.,M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. & Buxton, H.T. (2002): Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance.- *Environ. Sci. Technol.*, 36, S. 1202-1211.
- Kuhlmann, B. (1991): Auftreten und Verhalten von Triarylphosphaten und Triarylalkylphosphaten in Gewässern.- Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund und der Dortmunder Stadtwerke AG.
- Kutney, J.P., Dimitriadis, E., Hewitt, G.M., Salisbury, P.J. & Singh, M. (1982): Studies related to biological detoxification of kraft mill effluents. IV-The biodegradation of 14-chlorodehydroabietic acid with *Mortierella isabellina*.- *Helv. Chem. Acta*, 65, S. 1343-1350.
- Lach, G. & Steffen, D. (1997): Orientierende Untersuchungen von Gewässersedimenten auf Nitro-/Polymoschusverbindungen und die Flammenschutzmittel TCEP und TCPP.- In: *Oberirdische Gewässer 3/97*, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Germany.
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Institut für Seenforschung (Hrsg.) (2000): Zum Vorkommen von Arzneimittel-Rückständen im Bodensee-Obersee und in einigen baden-württembergischen Bodensee-Zuflüssen.- Karlsruhe., 19 S.
- Landesumweltamt NRW (Hrsg.) (1996): Gewässergütebericht 1996 - Auswertung des Trendmeßprogramms 1990 – 1995.- Essen, 92 S.
- Landesumweltamt NRW (Hrsg.) (1997): Gewässergütebericht 1997 - Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in Oberflächengewässern.- Essen, 124 S.
- Landesumweltamt NRW (Hrsg.) (2000): Gewässergütebericht 2000 - 30 Jahre biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen.- Essen, 344 S.
- Landesumweltamt NRW (2001): Daten zu Gewässereinzugsgebieten in Nordrhein-Westfalen.- <http://www.lua.nrw.de>
- Lee, C.-L., & Fang, M.-D. (1997): Sources and distribution of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in surficial sediments along the coast of southwestern Taiwan.- *Chemosphere*, 35, S. 2039-2050.
- Lippeverband (Hrsg.) (1988): Lippekonzept 1988.- Dortmund, 176 S.
- Lippeverband (Hrsg.) (1992): Gewässergüte 1992.- Dortmund, 26 S.
- Lippeverband (1995): Lippeauenprogramm 1995 – Abschnitt Lippborg bis Wesel.

- Lippeverband (2001): Hohe Kläranlagen-Investitionen bringen ab 2005 Qualitätssprung für die Lippe.- Presseerklärung vom 20. Dezember 2001, <http://lippeverband.de>
- Littke, R., Büker, C., Hertle, M., Karg, H., Stroetmann-Heinen, V. & Oncken, O. (2000): Heat flow evolution, subsidence and erosion in the Rheno-Hercynian orogenic wedge of central Europe.- In: Orogenic Processes: Quantification and Modelling in the Variscan Belt, Franke, W., Haak, V., Oncken, O. & Tanner, D. (Hrsg.), Geological Society, London, Special Publications, 179, S. 231-255.
- Loske, H. (2000): Renaturierung der Lippe: Bald ein Fluss ohne Fesseln ?.- LÖBF-Mitteilungen, 4, S. 52-61.
- Macalady, D.L. & Ranville, J.F. (1998): The Chemistry and Geochemistry of Natural Organic Matter (NOM).- in: Perspectives in Environmental Chemistry, Macalady, D.L. (Hrsg.), Oxford University Press, New York, 512 S.
- Mackay, D. & Hughes, A.I. (1984): Three-Parameter Equation Describing the Uptake of Organic Compounds by Fish.- *Envir. Sci. Technol.*, 18, S. 439-444.
- Mackay, D. & Yuen, T.K. (1980): Volatization rates of organic contaminants from rivers.- *Water Pollut. Res. J. Can.*, 15, S. 83-98.
- McGroddy, S.E., Farrington, K.W. & Gschwend, P.M. (1996): Comparison of the *in situ* and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls.- *Environ. Sci. Technol.*, 30, S. 172-177.
- Metzger, J.W. & Möhle, E. (2001): Flammschutzmittel in Oberflächengewässern, Grundwässern und Abwässern - Eintragspfade und Gehalte.- Forschungsbericht, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, 53 S.
- Meyer, S. (1999): Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont.- Dissertation, Universität Hamburg, 148 S.
- Michel, G., Adams, U. & Schollmayer, G. (1998): Mineral- und Heilwässervorkommen in Nordrhein-Westfalen und angrenzenden Gebieten.- Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, 80 S.
- Neilson, A.H. (2000): Organic Chemicals – An Environmental Perspective.- Lewis Publishers, London, 853 S.
- Nerurkar, V.R., Wakayama, I., Rowe, T., Yanagihara, R. & Garruto, R.M. (1993): Preliminary Observations on the *in Vitro* Toxicity of N-Butylbenzenesulfonamide: A Newly Discovered Neurotoxin.- *Ann. NY. Acad. Sci.*, 679, S. 280-287.
- Oikari, A., Lönn, B.-E., Castrén, M. & Nakari, T. (1981): Toxicological Effects of Dehydroabietic Acid (DHAA) on the Trout, *Salmo gairdneri richardson*, in Fresh Water.- *Water Res.*, 17, S. 81-89.
- Ollivon, D., Blanchard, M. & Garban, B. (1998): PAH fluctuations in rivers in the Paris region (France): Impact of floods and rainy events.- *Water, Air and Soil Pollution*, 15, S. 429-444.
- Ortep Association (2000): Gesetzliche Regelungen zur Verwendung von Tributylzinn-basierten Antifoulingfarben.- Organotin Environmental Programme, <http://www.ortepa.org>.
- Papa, A.J. & Sherman, P.D. (1981): Fragrances.- in: Kirk-Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology, Grayson, M. & Eckroth, D. (Hrsg.), Bd 13, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, S. 894-941.

- Parks, L.G., Ostby, J.S., Lambright, C.R., Abbott, B.D., Klinefelter, G.R., Barlow, N.J. & Gray, L.E. Jr. (2000): The Plasticizer Diethylhexyl Phthalate Induces Malformations by Decreasing Fetal Testosterone Synthesis during Sexual Differentiation in the Male Rat.- *Toxicol. Sci.*, 58, S. 339-349.
- Paxéus, N. (1996): Organic Pollutants in the Effluents of large Wastewater Treatment Plants in Sweden.- *Water. Res.*, 30, S. 1115-1122.
- Pettersen, H., Näf, C. & Broman, D. (1997): Impact of PAH outlets from an Oil Refinery on the Receiving Water Area - Sediment Trap Fluxes and Multivariate Statistical Analysis.- *Mar. Pollut. Bull.*, 34, S. 85-95.
- Poppe, A., Alberti, J. & Bachhausen, P. (1991): Entwicklung der Belastung nordrhein-westfälischer Flußsedimente mit Tetrachlorbenzyltoluolen und polychlorierten Biphenylen.- *Vom Wasser*, 76, S. 191-198.
- Prösch, J. & Puchert, W. (1998): Coffein: Vorkommen in Fließgewässern Mecklenburg-Vorpommerns.- *Vom Wasser*, 91, S. 207-214.
- Ranville, J.F. & Schmiermund, R.L. (1998): An Overview of Environmental Colloids.- In: *Perspectives in Environmental Chemistry*, Macalady, D.L. (Hrsg.), Oxford University Press, New York, S. 94-137.
- Reemtsma, T., Fiehn, O., Kalnowski, G. & Jekel, M. (1995): Microbial Transformations and Biological Effects of Fungizide-Derived Benzothiazoles Determined in Industrial Wastewater.- *Environ. Sci. Technol.*, 29, S. 478-485.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M. & Eglinton, G. (1991): The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. – I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record.- *Org. Geochem.*, 17, S. 901-912.
- Rimkus, G.G. (1999): Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment.- *Toxicol. Letters*, 111, S. 37-56.
- Römpp Chemielexikon (2001) Version 2.0, Thieme Verlag, Stuttgart.
- Rote Liste online: <http://www.rote-liste.de>
- Sattelberger, R. (1999): Arzneimittelrückstände in der Umwelt - Bestandsaufnahme und Problemdarstellung.- Report R-162, Umweltbundesamt Wien, 122 S.
- Schmegel, C. (1995): Struktur-Wirkungsuntersuchungen in der prospektiven Analyse von Umweltgefährdungen am Beispiel der Substanzklasse der Benzothiazole.- Dissertation, Universität Bremen.
- Schöberl, P. & Spilker, R. (1996): Alkylbenzolsulfonat (LAS)-Konzentrationen im Lippe Sediment eines Rhein-Altarms.- *Tenside Surf. Det.*, 33, S. 400-403.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. & Imboden, D.M. (1993): *Environmental Organic Chemistry – Illustrative Examples, Problems, and Case Studies.*- Wiley, New York, 376 S.
- Schwarzbauer, J. (1997): Screening, Identifizierung und quantitative Analyse organischer Substanzen in Sediment und Schwebstoff des Elbesystems.- Dissertation, Universität Hamburg, 282 S.
- Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S. & Littke, R. (2002): Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill.- *Water Res.*, 36, S. 2275-2287.
- Seligman, P.F., Valkirs, A.O. & Lee, R.F. (1986): Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, Waters.- *Environ. Sci. Technol.*, 20, S. 1229-1235.
- Simonich, S.L., Begley, W.M., Debaere, G. & Eckhoff, W.S. (2000): Trace Analysis of Fragrance Materials in Wastewater and Treated Wastewater.- *Environ. Sci. Technol.*, 34, S. 959-965.

- Staatliches Umweltamt Lippstadt (1998): Hochwasserschutz Lippstadt (Kurzfassung).- Lippstadt, 20 S.
- Stan, H.-J., Heberer, T. & Linkerhäger, M. (1994): Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System- Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser?.- Vom Wasser, 83, S. 57-68.
- Standley, L.J., Kaplan, L.A. & Smith, S. (2000): Molecular Tracers of Organic Matter Sources to Surface Water Resources.- Environ. Sci. Technol., 34, S. 3124-3130.
- Stang, P.M., Lee, R.F. & Seligman P.F. (1992): Evidence for rapid, nonbiological degradation of tributyltin compounds in autoclaved and heat-treated fine-grained sediments.- Environ. Sci. Technol., 26, S. 1382-1387.
- Stumpf, M., Ternes, T. Heberer, K. & Baumann, W. (1998): Isolierung von Ibuprofen-Metaboliten und deren Bedeutung als Kontaminanten der aquatischen Umwelt.- Vom Wasser, 91, S. 291-303.
- Takada, H. & Eganhouse, R.P. (1998): Molecular markers of anthropogenic waste.- In: Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation, Meyers R.A. (Hrsg), John Wiley & Sons, S. 2883-2940.
- Ternes, T.A. (1998): Occurrence and Fate of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers.- Water Res., 32, S. 3245-3260.
- Thomann, R.V. (1989): Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chains.- Environ. Sci. Technol., 23, S. 699-707.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2001): Electronic Release, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- UNEP (United Nations Environment Programme) (2001): Informationen über persistente organische Schadstoffe („POP`S“) unter: <http://irptc.unep.ch>
- Verschueren, K. (1996): Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals.- International Thompson Publishing Company, New York – Albany, 2064 S.
- Voulvoulis, N., Scrimshaw, M.D. & Lester, J.N. (2000): Occurrence of Four Biocides Utilized in Antifouling Paints, as Alternatives to Organotin Compounds, in Waters and Sediments of a Commercial Estuary in the UK.- Mar. Pollut. Bull., 40, S. 938-946.
- Walter, R. (1995): Geologie von Mitteleuropa.- E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 566 S.
- Wanner, O., Egli, T., Fleischmann, T., Lanz, K., Reichert, P. & Schwarzenbach, R.P. (1989): Behaviour of the insecticides disulfoton and thiometon in the Rhine River: A chemodynamic study.- Environ. Sci. Technol., 23, S. 1232-1242.
- Wendlandt, E., Stabel, H.H. & Wieland, K. (1989): Atmosphärischer Herbizid-Eintrag in ein Wasserschutzgebiet am Bodensee.- Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (Hrsg.), Jahresbericht, S. 126-142.
- Winkler, M., Kopf, G., Hauptvogel, C. & Neu, T. (1998): Fate of artificial musk fragrances associated with suspended particulate matter (SPM) from the river Elbe (Germany) in comparison to other organic contaminants.- Chemosphere, 37, S. 1139-1156.
- Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Uehiro, T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., Ono, Y., Kawagoshi, Y., Baba, K. & Noma, Y. (1997): Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas-chromatography-mass spectrometry.- J. Chrom. A, 774, S. 321-332.
- Zegough, Y., Derenne, S., Largeau, C. & Saliot, A. (1996): Organic matter sources and early diagenetic alterations in Arctic surface sediments (Lena River delta

- and Laptev Sea, Eastern Siberia), II. Analysis of the carboxylic acids released via sequential treatments.- *Org. Geochem.*, 24, S. 841-857.
- Zhou, J.L., Fileman, T.W., House, W.A., Long, J.L.A., Mantoura, R.F.C., Meharg, A.A., Osborn, D. & Wright, J. (1998): Fluxes of Organic Contaminants from the River Catchment into, through and out of the Humber Estuary, UK.- *Mar. Pollut. Bull.*, 37, S. 330-342.

Anhang

Datum	16. + 17.8.1999	23. + 24.2.2000	29. + 30.8. 2000	7.+8.3.2001
Lokalität Nr.	Probennummer	Probennummer	Probennummer	Probennummer
1	LW1P01	LW2P01	LW3P01	LW4P01
2	LW1P02	LW2P02	LW3P02	LW4P02
3	LW1P03	LW2P03	LW3P03	LW4P03
4	LW1P04	LW2P04	LW3P04	LW4P04
5	LW1P05	LW2P05	LW3P05	LW4P05
6	LW1P06	LW2P06	LW3P06	LW4P06
7	LW1P07	LW2P07	LW3P07	LW4P07
8	LW1P08	LW2P08	LW3P08	LW4P08
9	LW1P09	LW2P09	LW3P09	LW4P09
10	LW1P10	LW2P10	LW3P10	LW4P10
11	LW1P11	LW2P11	LW3P11	LW4P11
12	LW1P12	LW2P12	LW3P12	LW4P12
13	LW1P13	LW2P13	LW3P13	LW4P13
14	LW1P14	LW2P14	LW3P14	LW4P14
15	LW1P15	LW2P15	LW3P15	LW4P15
16	LW1P16	LW2P16	LW3P16	LW4P16
17	LW1P17	LW2P17	LW3P17	LW4P17
18	LW1P18	LW2P18	LW3P18	LW4P18
19	LW1P19	LW2P19	LW3P19	LW4P19

Tab. A1: Numerierung der an der Lippe entnommenen Wasserproben (LW = Lippewasser, 1P = 1. Probenahme).

Datum	16. + 17.8.1999	23. + 24.2.2000	29. + 30.8. 2000	7.+8.3.2001
Lokalität Nr.	Probennummer	Probennummer	Probennummer	Probennummer
1	LS1P01	LS2P01	LS3P01	LS4P01
2	LS1P02	LS2P02	LS3P02	LS4P02
3	LS1P03	LS2P03	LS3P03	LS4P03
4	LS1P04	LS2P04	LS3P04	LS4P04
5	LS1P05	LS2P05	LS3P05	LS4P05
6	LS1P06	LS2P06	LS3P06	LS4P06
7	LS1P07	LS2P07	LS3P07	LS4P07
8	LS1P08	LS2P08	LS3P08	LS4P08
9	LS1P09	LS2P09	LS3P09	LS4P09
10	LS1P10	LS2P10	LS3P10	LS4P10
11	LS1P11	LS2P11	LS3P11	LS4P11
12	LS1P12	LS2P12	LS3P12	LS4P12
13	LS1P13	LS2P13	LS3P13	LS4P13
14	LS1P14	LS2P14	LS3P14	LS4P14
15	LS1P15	LS2P15	LS3P15	LS4P15
16	LS1P16	LS2P16	LS3P16	LS4P16
17	LS1P17	LS2P17	LS3P17	LS4P17
18	LS1P18	LS2P18	LS3P18	LS4P18
19	LS1P19	LS2P19	LS3P19	LS4P19

Tab. A2: Numerierung der an der Lippe entnommenen Sedimentproben (LS = Lippesediment, 1P = 1. Probenahme).

Tab. A3: Charakteristische Ionen

	<i>m/z</i>
Polycyclische aromatische Verbindungen	
Naphthalin	128
Phenanthren	176,178
9-Fluorenon	152,180
Acridin	179,180
9-Methylacridin	192,193
Ester	
2-Butendisäuredi-n-butylester	117,173
Hexendisäuredi-n-butylester	129,185
Hexendisäurebis(2-ethylhexyl)ester	112,129
Isopropylmyristat	228,229
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	71
Triethylcitrat	157
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	87,101
Phthalate	
Dimethylphthalat	163,194
Diethylphthalat	149
Di-iso-butylphthalat	149
Di-n-butylphthalat	149
Aldehyde und Ketone	
Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd)	152
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion	68,152
Nerylaceton (cis-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on)	69,136
Alkohole und Ether	
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	109
Phenole	
Ionol (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol)	205,220

Tab. A3: Charakteristische Ionen

	<i>m/z</i>
Halogenierte Verbindungen	
Hexachlorbutadien	225,227
Chlorobutanol (1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-propanol)	77,125
Dichlorbenzol	146,148
Phosphororganische Verbindungen	
Triethylphosphat	99,155
Tri-iso-butylphosphat	99,155
Tri-n-butylphosphat	99,155
Tris(2-chlorethylphosphat)	249,251
Triphenylphosphat	326
Triphenylphosphinoxid	199,277
Schwefelorganische Verbindungen	
N-Butylbenzolsulfonamid	77,170
Heterocyclische Verbindungen	
Benzothiazol	108,135
2-Methylthiobenzothiazol	148,181
Physiologisch wirksame Verbindungen	
Ibuprofen (2-(4-Isobutylphenyl)-propansäure)	161,220
Carbamazepin (5H-Dibenz[b,f]azepin-5-carbonsäureamid)	193
Propyphenazon	215,230
(1,2-Dihydro-4-isopropyl-1,5-dimethyl-2-phenyl-pyrazol-3-on)	
Clofibrinsäure	128,130
(2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropansäure)	
Diclofenac ([2-(2,6-Dichloranilino)-phenyl]essigsäure)	214,242
Coffein (1,3,7-Trimethylxanthin)	109,194
DEET (N,N-Diethyl-m-toluamid)	119,190

Tab. A3: Charakteristische Ionen

	<i>m/z</i>
Synthetische Duftstoffe	
Tonalid (7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydronaphthalin)	243,258
Galaxolid (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta(g)-2-benzopyran)	243,258
Celestolid (4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.-butylindan)	229,244
Pantolid (6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan)	229,244

Tab. A4: Wiederfindungsraten (WDF) mit relativer Standardabweichung (RSD)

(4-fach Bestimmung mit jeweils ein bis zwei Ionen)

	WDF	RSD
Polycyclische aromatische Verbindungen		
Naphthalin	50 %	14 %
Phenanthren	90 %	8 %
9-Fluorenon	94 %	6 %
Acridin	56 %	41 %
9-Methylacridin	14 %	34 %
Ester		
2-Butendisäuredi-n-butylester	57 %	16 %
Hexandisäuredi-n-butylester	32 %	112 %
Hexandisäurebis(2-ethylhexyl)ester	37 %	72 %
Isopropylmyristat	95 %	12 %
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat	92 %	30 %
Triethylcitrat	96 %	3 %
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	77 %	29 %
Phthalate		
Dimethylphthalat	113 %	31 %
Diethylphthalat	93 %	25 %
Di-iso-butylphthalat	93 %	18 %
Di-n-butylphthalat	116 %	25 %
Aldehyde und Ketone		
Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd)	47 %	9 %
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion	58 %	9 %
Nerylaceton (cis-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on)	71 %	17 %
Alkohole und Ether		
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	36 %	13 %

Tab. A4: Wiederfindungsraten (WDF) mit relativer Standardabweichung (RSD)

(4-fach Bestimmung mit jeweils zwei Ionen)

	WDF	RSD
Phenole		
Ionol (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-fach Bestimmung)	66 %	27 %
Halogenierte Verbindungen		
Hexachlorbutadien	53 %	17 %
Chlorobutanol (1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-propanol)	51 %	26 %
Dichlorbenzol (3-fach Bestimmung)	48 %	7 %
Phosphororganische Verbindungen		
Tri-iso-butylphosphat (2-fach Bestimmung)	24 %	75 %
Tri-n-butylphosphat (2-fach Bestimmung)	25 %	64 %
Triethylphosphat	90 %	8 %
Tris(2-chlorethylphosphat)	85 %	34 %
Triphenylphosphat	51 %	78 %
Triphenylphosphinoxid (2-fach Bestimmung)	85 %	22 %
Schwefelorganische Verbindungen		
N-Butylbenzolsulfonamid	102 %	15 %
Heterocyclische Verbindungen		
Benzothiazol	75 %	25 %
2-Methylthiobenzothiazol	84 %	10 %
Physiologisch wirksame Verbindungen		
Ibuprofen (2-(4-Isobutylphenyl)-propansäure, 3-fach Bestimmung)	88 %	63 %
Carbamazepin (5H-Dibenz[b,f]azepin-5-carbonsäureamid)	65 %	23 %
Propyphenazon	89 %	34 %
(1,2-Dihydro-4-isopropyl-1,5-dimethyl-2-phenyl-pyrazol-3-on)		
Clofibrinsäure	97 %	23 %
(2-(4-Chlorphenoxy)-2-methylpropansäure, 3-fach Bestimmung)		

Tab. A4: Wiederfindungsraten (WDF) mit relativer Standardabweichung (RSD)

(4-fach Bestimmung mit jeweils zwei Ionen)

	WDF	RSD
Physiologisch wirksame Verbindungen		
Diclofenac ([2-(2,6-Dichloranilino)-phenyl]essigsäure)	90 %	36 %
Coffein (1,3,7-Trimethylxanthin)	58 %	16 %
DEET (N,N-Diethyl-m-toluamid)	87 %	19 %
Synthetische Duftstoffe		
Tonalid	93 %	7 %
(7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetrahydronaphthalin)		
Galaxolid	94%	7 %
(1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta(g)-2-benzopyran)		
Celestolid (4-Acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.-butylindan)	87 %	5 %
Pantolid (6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan)	88 %	3 %

Tab. A5: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe
August 1999 (1. Probenahme, LW1P), alle Angaben in ng/l

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Polycyclische aromatische Verbindungen																			
Naphthalin	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10	10	10	<10	<10	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10
Phenanthren	<10	<10	10	<10	10	<10	<10	10	<10	<10	<10	10	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10
9-Fluorenon	50	30	70	<10	40	20	<10	50	<10	<10	<10	<10	<10	20	30	10	<10	<10	<10
Acridin	<10	<10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
9-Methylacridin	110	280	290	240	420	210	680	410	590	420	580	440	270	220	30	100	20	80	<10
Ester																			
2-Butendisäuredi-n-butylester	60	<10	60	10	90	10	<10	30	<10	20	80	70	40	50	20	110	50	120	10
Hexandisäuredi-n-butylester	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20	90	<10	<10	<10	<10	<10	10	<10
Hexandisäurebis(2-ethylhexyl)ester	1200	<10	<10	400	400	720	180	2300	<10	<10	90	1200	20	<10	1400	<10	<10	<10	<10
Isopropylmyristat	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
TXIB, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	100	<10	<10	30	30	10	20	180	<10	20	30	60	<10	30	10	40	50	70	40
Triethylcitrat	<10	10	20	10	10	<10	10	10	<10	20	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	20	<10	<10	<10	<10	<10	40	<10	10	20	40	70	<10	<10	10	30	10	40	10
Phthalate																			
Dimethylphthalat	180	40	150	90	180	30	30	180	40	40	140	200	110	100	100	40	40	80	20
Diethylphthalat	70	30	40	10	70	10	40	100	20	10	40	60	20	30	20	40	10	40	10
Di-iso-butylphthalat	270	10	20	30	190	10	40	250	20	20	50	80	<10	30	30	50	40	90	10
Di-n-butylphthalat	1300	160	240	150	1000	120	260	1000	180	80	300	920	130	270	290	320	200	350	70
Aldehyde und Ketone																			
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	2300	270	1500	1300	1500	320	280	1700	50	390	780	1100	800	200	770	80	50	460	100
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20	<10	10	<10	20	<10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10

Tab. A5: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

August 1999 (1. Probenahme, LW1P), alle Angaben in ng/l

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Aldehyde und Ketone																				
Nerylaceton, cis-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	20	<10	20	
Alkohole und Ether																				
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	310	580	620	100	660	390	510	520	300	490	750	310	360	320	250	1500	20	120	10	
Phenole																				
lonol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	<10	30	20	<10	<10	20	<10	<10	<10	20	10	<10	<10	<10	<10	50	<10	20	10	
Halogenierte Verbindungen																				
Hexachlorbutadien	10	30	40	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Chlorobutanol, 1,1,1-Trichlor-2-methylpropanol	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20	<10	
Dichlorbenzol	<10	<10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Phosphororganische Verbindungen																				
Triethylphosphat	<10	<10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Tri-iso-butylphosphat	540	800	1200	10	240	60	120	330	<10	70	60	150	140	<10	<10	170	30	40	<10	
Tri-n-butylphosphat	50	110	200	10	90	30	60	220	<10	20	10	<10	290	<10	<10	30	<10	10	<10	
Tris(2-chlorethyl)phosphat	200	180	170	190	240	150	200	200	210	210	220	120	80	140	20	40	10	20	<10	
Triphenylphosphat	130	<10	<10	<10	280	160	170	240	<10	<10	<10	<10	50	<10	90	<10	<10	<10	<10	
Triphenylphosphinoxid	90	110	100	60	<10	<10	<10	<10	30	40	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Schwefelorganische Verbindungen																				
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	70	120	130	30	60	20	90	140	60	100	40	10	60	60	10	40	10	40	<10	

Tab. A6: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

Februar 2000 (2. Probenahme, LW2P), alle Angaben in ng/l

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Phosphororganische Verbindungen																			
Tri-iso-butylphosphat	60	10	20	30	20	20	40	40	20	240	10	20	10	<10	<10	<10	10	10	<10
Tri-n-butylphosphat	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Tris(2-chlorethyl)phosphat	20	20	30	30	20	30	20	10	30	30	10	20	10	<10	<10	10	<10	<10	<10
Triphenylphosphinoxid	70	60	130	100	20	20	10	10	10	30	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Schwefelorganische Verbindungen																			
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	20	40	60	50	40	40	30	20	20	60	10	30	10	10	10	<10	10	10	<10
Heterocyclische Verbindungen																			
2-Methylthiobenzothiazol	10	<10	<10	10	10	<10	<10	10	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Physiologisch wirksame Verbindungen																			
Ibuprofen	70	140	30	110	350	360	<10	140	120	260	50	40	<10	<10	<10	<10	<10	220	<10
Carbamazepin	260	380	450	590	410	430	470	270	350	520	180	410	180	50	110	180	60	70	<10
Propyphenazon	10	20	20	30	30	20	20	10	20	30	10	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Clofibrinsäure	60	140	30	80	130	170	<10	90	90	70	30	30	<10	<10	<10	30	<10	<10	<10
Diclofenac	90	110	120	150	<10	200	<10	160	<10	120	70	150	<10	<10	<10	80	<10	<10	<10
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin	100	90	240	190	160	170	130	120	90	320	120	170	40	<10	30	30	30	40	<10
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	<10	<10	10	10	<10	<10	10	<10	<10	10	<10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Synthetische Duftstoffe																			
Galaxolid	70	80	70	80	50	60	110	90	90	100	50	50	10	20	30	20	20	20	<10
Tonalid	30	30	20	30	20	20	30	30	40	40	10	20	<10	10	10	10	10	10	<10

Tab. A7: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

August 2000 (3. Probenahme, LW3P), alle Angaben in ng/l

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Phosphororganische Verbindungen																			
Tri-iso-butylphosphat	20	190	20	20	180	330	500	160	100	100	40	40	90	20	10	10	<10	10	<10
Tri-n-butylphosphat	30	160	<10	<10	<10	<10	90	50	30	<10	50	20	50	10	10	<10	<10	10	<10
Tris(2-chlorethyl)phosphat	120	170	200	150	120	140	90	60	110	140	30	60	40	40	30	60	10	20	<10
Triphenylphosphinoxid	170	130	190	110	20	20	30	10	20	30	10	10	20	10	<10	10	<10	<10	<10
Schwefelorganische Verbindungen																			
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	100	110	100	80	70	90	80	50	70	120	20	50	30	50	20	60	20	40	<10
Heterocyclische Verbindungen																			
2-Methylthiobenzothiazol	20	10	20	10	<10	10	10	10	20	20	10	10	<10	10	<10	20	<10	10	<10
Physiologisch wirksame Verbindungen																			
Ibuprofen	100	100	160	<10	30	50	<10	30	10	50	30	<10	<10	110	10	40	<10	30	<10
Carbamazepin	1300	1100	1700	1400	840	1200	1000	760	1100	1700	530	1300	1000	990	530	1100	380	630	<10
Propyphenazon	40	60	70	50	60	40	40	20	30	50	10	30	10	20	10	10	<10	10	<10
Clofibrinsäure	170	150	290	20	110	160	110	70	80	110	50	180	10	150	20	130	<10	30	<10
Diclofenac	360	440	800	270	220	130	<10	120	590	1000	<10	400	200	570	220	290	110	650	<10
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin	210	360	80	70	50	<10	30	20	<10	30	<10	40	40	50	<10	<10	30	40	<10
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	60	60	60	40	40	50	40	30	50	80	20	20	10	20	10	10	10	20	<10
Synthetische Duftstoffe																			
Galaxolid	60	90	120	90	60	80	40	40	90	160	30	30	90	50	50	30	20	20	<10
Tonalid	20	30	40	30	20	20	20	10	30	50	10	10	30	20	10	30	10	20	<10

Tab. A8: Quantitative Daten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

März 2001 (4. Probenahme, LW4P), alle Angaben in ng/l

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Phosphororganische Verbindungen																			
Tri-iso-butylphosphat	60	<10	40	80	90	90	130	1700	70	160	70	30	30	40	40	40	<10	<10	<10
Tri-n-butylphosphat	<10	<10	<10	<10	<10	90	<10	180	<10	90	50	40	30	40	30	40	<10	<10	<10
Tris(2-chlorethyl)phosphat	30	40	20	30	40	30	40	50	40	40	20	20	10	<10	20	10	<10	<10	<10
Triphenylphosphinoxid	910	560	680	750	40	<10	80	90	50	80	<10	<10	<10	<10	<10	<10	220	<10	<10
Schwefelorganische Verbindungen																			
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	80	70	60	60	60	60	90	90	80	90	60	50	20	20	40	40	20	10	<10
Heterocyclische Verbindungen																			
2-Methylthiobenzothiazol	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20	30	<10	<10	10	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Physiologisch wirksame Verbindungen																			
Ibuprofen	230	20	70	640	450	460	580	180	480	420	210	270	20	30	40	60	100	50	<10
Carbamazepin	1700	1400	1000	1500	1100	1400	2000	1700	1300	1700	750	720	440	610	680	830	350	420	<10
Propyphenazon	40	40	20	40	40	30	40	90	20	30	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Clofibrinsäure	100	<10	80	200	150	160	90	80	140	110	70	80	20	20	40	90	30	20	<10
Diclofenac	380	130	950	1200	1700	1800	60	470	1500	550	170	<10	<10	<10	<10	460	390	400	<10
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin	90	110	200	200	80	<10	420	270	60	80	120	190	40	70	90	80	50	10	<10
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Synthetische Duftstoffe																			
Galaxolid	130	120	140	120	170	150	230	250	200	240	80	90	90	60	20	30	10	20	<10
Tonalid	30	20	40	30	40	40	60	60	40	70	20	30	30	20	20	20	<10	20	<10

**Tab. A9: Quantitative Bestimmungen in
Abwassereinleitungen und Nebenflüssen**

Probe	KA-Hamm ¹⁾	Pharma- konzern ²⁾	Seseke ³⁾	Alme ⁴⁾
Polycyclische aromatische Verbindungen				
Naphthalin	<10	160	130	30
Phenanthren	<10	<10	<10	<10
9-Fluorenon	<10	<10	<10	<10
Acridin	<10	<10	<10	<10
9-Methylacridin	160	<10	450	<10
Ester				
2-Butendisäuredi-n-butylester	<10	<10	<10	<10
Hexandisäuredi-n-butylester	80	<10	50	400
Hexandisäurebis(2-ethylhexyl)ester	<10	<10	<10	230
Isopropylmyristat	<10	<10	<10	<10
TXIB, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat	<10	350	<10	40
Triethylcitrat	310	<10	320	<10
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	<10	<10	<10	<10
Phthalate				
Dimethylphthalat	100	40	10	10
Diethylphthalat	60	200	80	30
Di-iso-butylphthalat	90	110	180	60
Di-n-butylphthalat	670	210	140	130
Aldehyde und Ketone				
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	<10	<10	<10	<10
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion	<10	<10	60	40
Aldehyde und Ketone				
Nerylaceton, cis-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on	<10	<10	<10	<10
Alkohole und Ether				
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	4300	<10	700	100
Phenole				
Ionol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	50	<10	670	<10
Halogenierte Verbindungen				
Hexachlorbutadien	<10	<10	<10	<10
Chlorobutanol (1,1,1-Trichlor-2-methyl-propanol)	<10	<10	<10	<10
Dichlorbenzol	<10	<10	<10	<10

**Tab. A9: Quantitative Bestimmungen in
in Abwassereinleitungen und Nebenflüssen**

Probe	KA-Hamm ¹⁾	Pharma- konzern ²⁾	Seseke ³⁾	Alme ⁴⁾
Phosphororganische Verbindungen				
Triethylphosphat	<10	<10	<10	<10
Tri-iso-butylphosphat	310	<10	5000	20
Tri-n-butylphosphat	<10	<10	520	10
Tris(2-chlorethyl)phosphat	470	<10	160	10
Triphenylphosphinoxid	<10	<10	250	<10
Schwefelorganische Verbindungen				
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	290	<10	160	<10
Heterocyclische Verbindungen				
Benzothiazol	<10	<10	80	<10
2-Methylthiobenzothiazol	110	<10	120	<10
Physiologisch wirksame Verbindungen				
Ibuprofen	1600	<10	<10	<10
Carbamazepin	3000	<10	3500	130
Propyphenazon	110	<10	80	<10
Clofibrinsäure	220	<10	<10	<10
Diclofenac	3200	<10	240	<10
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin	<10	1200	1500	<10
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	240	<10	40	<10
Synthetische Duftstoffe				
Galaxolid	1400	<10	480	10
Tonalid	360	<10	120	<10
Celestolid	<10	<10	<10	<10
Pantolid	60	<10	10	<10

1) Abwasser der Kläranlage Hamm-West nach Klärung, vor Einleitung in die Lippe, 22.8.2000

2) Abwasser eines Pharmakonzerns nach Klärung, vor Einleitung in die Seseke, 22.8.2000, ohne 3. Fraktion

3) Wasserprobe aus der Seseke, die in Lünen in die Lippe mündet, nach Mündungsklärwerk, 8.3.2001

4) Wasserprobe aus der Alme, die in Paderborn in die Lippe mündet, 29.8.2000

Tab. A10 und A11: Abflußdaten von verschiedenen Lippepegeln am Tag der Probenahme

Probenahme- punkt	Datum	Pegel	Abfluß [m3/s]
1	16/8/99	Fusternberg a) *	23,0
2	16/8/99	Fusternberg a) *	23,0
3	16/8/99	Schermebeck b)	24,8
4	16/8/99	Schermebeck b)	24,8
5	16/8/99	Hüls a) *	19,0
6	16/8/99	Haltern b)	19,9
7	16/8/99	Leven b)	16,1
8	16/8/99	Vinum a) *	14,0
9	16/8/99	Lünen a) *	13,0
10	16/8/99	Lünen a) *	13,0
11	17/8/99	Rünthe a) *	9,0
12	17/8/99	Hamm unterhalb des Wehres c)	10,0
13	17/8/99	Hamm oberhalb des Wehres c)	12,0
14	17/8/99	Kesseler b)	10,9
15	17/8/99	Lippstadt Pegel 1 + Nordumflut b)	7,9
16	17/8/99	Bentfeld b)	5,2
17	17/8/99	Neuhaus b)	0,8
18	17/8/99	Lippspringe b)	0,4
19	17/8/99	-	-

Tab. A10: Abflußdaten 16. und 17.8.1999

- a) Daten der Emschergenossenschaft Lippeverband, Essen
 b) Daten des Landesumweltamtes NRW (LUA NRW), Düsseldorf
 c) Daten des Wasserschiffahrtsamtes Duisburg
 * Daten unter Vorbehalt

Probenahme- punkt	Datum	Pegel	Abfluß [m3/s]
1	24/2/00	Schermebeck b)	69,7
2	24/2/00	Schermebeck b)	69,7
3	24/2/00	Schermebeck b)	69,7
4	24/2/00	Schermebeck b)	69,7
5	24/2/00	Haltern b)	59,1
6	24/2/00	Haltern b)	59,1
7	24/2/00	Leven b)	48,7
8	24/2/00	Vinum a)*	50,0
9	24/2/00	Lünen a)*	41,0
10	24/2/00	Lünen a)*	41,0
11	23/2/00	Rünthe a)*	39,6
12	23/2/00	Hamm unterhalb des Wehres c)	36,7
13	23/2/00	Hamm oberhalb des Wehres c)	57,1
14	23/2/00	Kesseler b)	48,3
15	23/2/00	Lippstadt Pegel 1 + Nordumflut b)	33,9
16	23/2/00	Bentfeld b) *	24,4
17	23/2/00	Neuhaus b)	4,3
18	23/2/00	Lippspringe b) *	1,3
19	23/2/00	-	-

Tab. A11: Abflußdaten 23. und 24.2.2000

- a) Daten der Emschergenossenschaft Lippeverband, Essen
 b) Daten des Landesumweltamtes NRW (LUA NRW), Düsseldorf
 c) Daten des Wasserschiffahrtsamtes Duisburg
 * Daten unter Vorbehalt

Tab. A12 und A13: Abflußdaten von verschiedenen Lippepegeln am Tag der Probenahme

Probenahme- punkt	Datum	Pegel	Abfluß [m3/s]
1	30/8/00	Fusternberg a) *	20,0
2	30/8/00	Fusternberg a) *	20,0
3	30/8/00	Fusternberg a) *	20,0
4	30/8/00	Fusternberg a) *	20,0
5	30/8/00	Haltern b)	18,0
6	30/8/00	Haltern b)	18,0
7	30/8/00	Leven b)	14,1
8	30/8/00	Vinum a) *	10,3
9	30/8/00	Lünen a) *	11,5
10	30/8/00	Lünen a) *	11,5
11	29/8/00	Rünthe a) *	9,7
12	29/8/00	Hamm unterhalb des Wehres c)	10,0
13	29/8/00	Hamm oberhalb des Wehres c)	14,2
14	29/8/00	Kesseler b)	12,3
15	29/8/00	Lippstadt Pegel 1 + Nordumflut b)	8,9
16	29/8/00	Bentfeld b) *	5,3
17	29/8/00	Neuhaus b)	0,8
18	29/8/00	Lippspringe b) *	0,5
19	29/8/00	-	-

Tab. A12: Abflußdaten 29. und 30.8.2000

- a) Daten der Emschergenossenschaft Lippeverband, Essen
 b) Daten des Landesumweltamtes NRW (LUA NRW), Düsseldorf
 c) Daten des Wasserschiffahrtsamtes Duisburg
 * Daten unter Vorbehalt

Probenahme- punkt	Datum	Pegel	Abfluß [m3/s]
1	8/3/01	Schermebeck b)	29,3
2	8/3/01	Schermebeck b)	29,3
3	8/3/01	Schermebeck b)	29,3
4	8/3/01	Schermebeck b)	29,3
5	8/3/01	Haltern b)	21,6
6	8/3/01	Haltern b)	21,6
7	8/3/01	Leven b)	19,1
8	8/3/01	Vinum a) *	14,2
9	8/3/01	Lünen a) *	16,0
10	8/3/01	Lünen a) *	16,0
11	7/3/01	Rünthe a) *	9,6
12	7/3/01	Hamm unterhalb des Wehres c)	10,0
13	7/3/01	Hamm oberhalb des Wehres c)	24,4
14	7/3/01	Kesseler b)	19,9
15	7/3/01	Lippstadt Pegel 1 + Nordumflut b)	12,5
16	7/3/01	Bentfeld b) *	9,1
17	7/3/01	Neuhaus b)	1,1
18	7/3/01	Lippspringe b) *	0,7
19	7/3/01	-	-

Tab. A13: Abflußdaten 7. und 8. 3.2001

- a) Daten der Emschergenossenschaft Lippeverband, Essen
 b) Daten des Landesumweltamtes NRW (LUA NRW), Düsseldorf
 c) Daten des Wasserschiffahrtsamtes Duisburg
 * Daten unter Vorbehalt

Tab. A14: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

August 1999 (1. Probenahme, LW1P), alle Angaben in g/d

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Polycyclische aromatische Verbindungen																			
Naphthalin	<BG	<BG	21	<BG	<BG	<BG	<BG	12	11	<BG	<BG	17	<BG						
Phenanthren	<BG	<BG	21	<BG	16	<BG	<BG	12	<BG	<BG	<BG	9	<BG	<BG	7	<BG	<BG	<BG	<BG
9-Fluorenon	99	60	150	<BG	66	34	<BG	60	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	19	20	5	<BG	<BG	<BG
Acridin	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	17	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
9-Methylacridin	219	556	622	515	689	361	943	496	663	472	451	381	280	207	20	45	1	3	<BG
Ester																			
2-Butendisäuredi-n-butylester	119	<BG	129	21	148	17	<BG	36	<BG	22	62	61	42	47	14	50	3	4	<BG
Hexandisäuredi-n-butylester	20	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	16	78	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	0	<BG
Hexandisäurebis(2-ethylhexyl)ester	2385	<BG	<BG	859	657	1239	250	2782	<BG	<BG	70	1038	21	<BG	953	<BG	<BG	<BG	<BG
Isopropylmyristat	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
TXIB, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat	199	<BG	<BG	64	49	17	28	218	<BG	22	23	52	<BG	28	7	18	3	2	<BG
Triethylcitrat	<BG	20	43	21	16	<BG	14	12	<BG	22	16	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	40	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	55	<BG	11	22	31	61	<BG	<BG	7	14	1	1	<BG
Phthalate																			
Dimethylphthalat	358	79	322	193	295	52	42	218	45	45	109	173	114	94	68	18	3	3	<BG
Diethylphthalat	139	60	86	21	115	17	55	121	22	11	31	52	21	28	14	18	1	1	<BG
Di-iso-butylphthalat	537	20	43	64	312	17	55	302	22	22	39	69	<BG	28	20	23	3	3	<BG
Di-n-butylphthalat	2583	318	515	322	1642	207	361	1210	202	90	233	796	135	254	197	144	13	12	<BG
Aldehyde und Ketone																			
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	4571	537	3220	2790	2462	551	388	2056	56	438	607	951	830	188	524	36	3	16	<BG
2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dion	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	28	<BG	11	<BG	16	<BG	<BG	<BG	<BG	5	<BG	<BG	<BG

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Tab. A14: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

August 1999 (1. Probenahme, LW1P), alle Angaben in g/d

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Aldehyde und Ketone																			
Nerylaceton, cis-6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-on	<BG	8	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	1	<BG	<BG									
Alkohole und Ether																			
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	616	1153	1331	215	1083	671	707	629	337	550	583	268	374	301	170	676	1	4	<BG
Phenole																			
lonol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	<BG	60	43	<BG	<BG	34	<BG	<BG	<BG	22	8	<BG	<BG	<BG	<BG	23	<BG	1	<BG
Halogenierte Verbindungen																			
Hexachlorbutadien	20	60	86	21	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Chlorobutanol, 1,1,1-Trichlor-2-methylpropanol	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	1	<BG									
Dichlorbenzol	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	17	<BG	<BG	<BG	<BG	8	<BG							
Phosphororganische Verbindungen																			
Triethylphosphat	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	17	<BG	<BG	<BG	<BG	8	<BG							
Tri-iso-butylphosphat	1073	1590	2576	21	394	103	166	399	<BG	79	47	130	145	<BG	<BG	77	2	1	<BG
Tri-n-butylphosphat	99	219	429	21	148	52	83	266	<BG	22	8	<BG	301	<BG	<BG	14	<BG	0,3	<BG
Tris(2-chlorethyl)phosphat	397	358	365	408	394	258	277	242	236	236	171	104	83	132	14	18	1	1	<BG
Triphenylphosphat	258	<BG	<BG	<BG	460	275	236	290	<BG	<BG	<BG	<BG	52	<BG	61	<BG	<BG	<BG	<BG
Triphenylphosphinoxid	179	219	215	129	<BG	<BG	<BG	<BG	34	45	<BG								
Schwefelorganische Verbindungen																			
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	139	238	279	64	98	34	125	169	67	112	31	9	62	57	7	18	1	1	<BG

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Tab. A14: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe

August 1999 (1. Probenahme, LW1P), alle Angaben in g/d

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Heterocyclische Verbindungen																			
Benzothiazol	<BG	20	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	12	<BG	<BG	<BG	9	<BG						
2-Methylthiobenzothiazol	<BG	60	107	<BG	16	<BG	83	48	11	22	8	26	<BG	9	7	14	<BG	0,3	<BG
Physiologisch wirksame Verbindungen																			
Ibuprofen	<BG	60	<BG	<BG	<BG	<BG	28	48	<BG	<BG	<BG	26	10	<BG	<BG	<BG	<BG	1	<BG
Carbamazepin	1888	2186	2039	2790	1970	2237	1054	1040	640	1236	614	631	674	<BG	225	243	<BG	10	<BG
Propyphenazon	79	119	150	129	98	69	83	60	79	79	31	43	10	<BG	<BG	<BG	<BG	0,3	<BG
Clofibrinsäure	99	139	129	107	82	69	69	73	45	79	23	52	31	9	14	14	<BG	1	<BG
Diclofenac	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	319	145	<BG	146	<BG	138	73	28	<BG	<BG	<BG	2	<BG
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin	<BG	258	215	<BG	<BG	<BG	83	73	22	<BG	<BG	<BG	31	<BG	<BG	<BG	1	1	<BG
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	99	119	193	<BG	<BG	69	14	97	67	67	39	35	21	19	7	5	1	0,3	<BG
Synthetische Duftstoffe																			
Galaxolid	159	139	258	129	263	293	236	218	112	124	93	78	104	47	34	41	3	5	<BG
Tonalid	79	79	108	64	82	103	97	85	34	56	23	17	21	19	13	18	<BG	2	<BG
Celestolid	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG							
Pantolid	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG							

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Tab. A15: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe
Februar 2000 (2. Probenahme, LW2P), alle Angaben in g/d

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Polycyclische aromatische Verbindungen																			
9-Methylacridin	<BG	181	362	301	204	255	168	<BG	106	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	29	21	<BG	<BG	<BG
Ester																			
TXIB, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	121	121	60	121	102	102	84	86	35	106	137	32	49	83	29	21	7	1	<BG
Triethylcitrat	241	241	362	301	255	204	211	216	142	283	68	127	49	42	29	<BG	4	1	<BG
Phthalate																			
Dimethylphthalat	181	121	60	663	102	<BG	42	43	<BG	106	34	127	296	<BG	<BG	<BG	<BG	2	<BG
Diethylphthalat	482	181	60	904	204	51	84	86	35	177	68	127	444	42	29	21	<BG	7	<BG
Di-iso-butylphthalat	783	1085	301	603	153	357	295	259	71	567	342	190	99	125	146	42	22	6	<BG
Di-n-butylphthalat	3374	5724	181	4941	1174	153	126	130	177	3082	240	762	197	42	176	127	71	38	<BG
Aldehyde und Ketone																			
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Alkohole und Ether																			
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	542	482	241	301	306	255	337	346	177	390	103	317	99	83	88	148	<BG	3	<BG
Phenole																			
Ionol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	<BG	<BG	60	60	<BG	102	168	86	35	<BG	34	<BG	<BG	<BG	<BG	42	<BG	1	<BG
Halogenierte Verbindungen																			
Hexachlorbutadien	60	60	121	121	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Tab. A15: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe
Februar 2000 (2. Probenahme, LW2P), alle Angaben in g/d

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Phosphororganische Verbindungen																			
Tri-iso-butylphosphat	362	60	121	181	102	102	168	173	71	850	34	63	49	<BG	<BG	<BG	4	1	<BG
Tri-n-butylphosphat	121	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG								
Tris(2-chlorethyl)phosphat	<BG	121	181	181	102	153	84	43	106	106	34	63	49	<BG	<BG	21	<BG	<BG	<BG
Triphenylphosphinoxid	422	362	783	603	102	102	42	43	35	106	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Schwefelorganische Verbindungen																			
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	121	241	362	301	204	204	126	86	71	213	34	95	49	42	29	<BG	4	1	<BG
Heterocyclische Verbindungen																			
2-Methylthiobenzothiazol	60	<BG	<BG	60	51	<BG	<BG	43	<BG	35	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Physiologisch wirksame Verbindungen																			
Ibuprofen	422	844	181	663	1787	1838	<BG	605	425	921	171	127	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	24	<BG
Carbamazepin	1567	2290	2711	3555	2093	2195	1979	1166	1240	1842	616	1301	888	209	322	380	22	8	<BG
Propyphenazon	60	121	121	181	153	102	84	43	71	106	34	63	<BG						
Clofibrinsäure	362	844	181	482	664	868	<BG	389	319	248	103	95	<BG	<BG	<BG	63	<BG	<BG	<BG
Diclofenac	542	663	723	904	<BG	1021	<BG	691	<BG	425	240	476	<BG	<BG	<BG	169	<BG	<BG	<BG
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin	603	542	1446	1145	817	868	547	518	319	1134	411	540	197	<BG	88	63	11	4	<BG
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	<BG	<BG	60	60	<BG	<BG	42	<BG	<BG	35	<BG	32	<BG						
Synthetische Duftstoffe																			
Galaxolid	422	482	422	482	255	306	463	389	319	354	171	159	49	83	88	42	7	2	<BG
Tonalid	181	181	121	181	102	102	126	130	142	142	34	63	<BG	42	29	21	4	1	<BG

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

**Tab. A16: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe
August 2000 (3. Probenahme, LW3P), alle Angaben in g/d**

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Polycyclische aromatische Verbindungen																			
9-Methylacridin	138	207	311	259	109	124	524	62	70	179	34	69	110	96	23	46	2	2	<BG
Ester																			
TXIB, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat	52	156	86	86	78	<BG	24	18	10	10	17	9	12	11	<BG	5	1	0,4	<BG
Triethylcitrat	104	121	86	69	47	78	49	27	40	99	8	17	12	21	8	5	<BG	0,4	<BG
Phthalate																			
Dimethylphthalat	69	52	69	35	16	16	24	9	10	30	8	9	12	11	8	5	<BG	0,4	<BG
Diethylphthalat	104	104	121	52	31	31	24	18	20	30	8	9	61	21	31	9	1	1	<BG
Di-iso-butylphthalat	69	173	156	156	47	47	37	9	50	40	8	26	172	21	23	18	2	2	<BG
Di-n-butylphthalat	553	311	397	363	435	187	195	80	209	199	17	112	380	85	100	64	11	8	<BG
Aldehyde und Ketone																			
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	<BG																		
Alkohole und Ether																			
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	501	380	363	190	93	187	146	98	129	169	59	104	135	128	46	51	1	1	<BG
Phenole																			
Ionol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	<BG	17	<BG	<BG	<BG	78	<BG	43	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG						
Halogenierte Verbindungen																			
Hexachlorbutadien	104	86	138	121	<BG														

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Tab. A16: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe
August 2000 (3. Probenahme, LW3P), alle Angaben in g/d

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Phosphororganische Verbindungen																			
Tri-iso-butylphosphat	35	328	35	35	280	513	609	142	99	99	34	35	110	21	8	5	<BG	0,4	<BG
Tri-n-butylphosphat	52	276	<BG	<BG	<BG	<BG	110	44	30	<BG	42	17	61	11	8	<BG	<BG	0,4	<BG
Tris(2-chlorethyl)phosphat	207	294	346	259	187	218	110	53	109	139	25	52	49	43	23	28	1	1	<BG
Triphenylphosphinoxid	294	225	328	190	31	31	37	9	20	30	8	9	25	11	<BG	5	<BG	<BG	<BG
Schwefelorganische Verbindungen																			
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	173	190	173	138	109	140	98	44	70	119	17	43	37	53	15	28	1	2	<BG
Heterocyclische Verbindungen																			
2-Methylthiobenzothiazol	35	17	35	17	<BG	16	12	9	20	20	8	9	<BG	11	<BG	9	<BG	0,4	<BG
Physiologisch wirksame Verbindungen																			
Ibuprofen	173	173	276	<BG	47	78	<BG	27	10	50	25	<BG	<BG	117	8	18	<BG	1	<BG
Carbamazepin	2246	1901	2938	2419	1306	1865	1219	676	1093	1689	444	1123	1227	1052	408	505	26	26	<BG
Propyphenazon	69	104	121	86	93	62	49	18	30	50	8	26	12	21	8	5	<BG	0,4	<BG
Clofibrinsäure	294	259	501	35	171	249	134	62	79	109	42	156	12	159	15	60	<BG	1	<BG
Diclofenac	622	760	1382	467	342	202	<BG	107	586	994	<BG	346	245	606	169	133	8	26	<BG
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin	363	622	138	121	78	<BG	37	18	<BG	30	<BG	35	49	53	<BG	<BG	2	2	<BG
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	104	104	104	69	62	78	49	27	50	79	17	17	12	21	8	5	1	1	<BG
Synthetische Duftstoffe																			
Galaxolid	104	156	207	156	93	124	49	36	89	159	25	26	110	53	38	14	1	1	<BG
Tonalid	35	52	69	52	31	31	24	9	30	50	8	9	37	21	8	14	1	1	<BG

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Tab. A17: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe
März 2001 (4. Probenahme, LW4P), alle Angaben in g/d

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Polycyclische aromatische Verbindungen																			
9-Methylacridin	<BG	101	<BG	<BG	149	355	181	<BG	83	111	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Ester																			
TXIB, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	51	51	76	101	75	112	66	25	28	28	17	17	42	17	11	8	1	1	<BG
Triethylcitrat	202	202	177	177	205	149	181	184	124	180	41	35	21	17	11	8	<BG	1	<BG
Phthalate																			
Dimethylphthalat	25	<BG	<BG	25	19	112	<BG	49	<BG	14	25	9	<BG	34	11	8	<BG	<BG	<BG
Diethylphthalat	76	25	25	76	37	187	49	86	28	55	33	17	42	69	22	8	2	1	<BG
Di-iso-butylphthalat	278	202	304	253	149	467	198	159	152	83	66	104	232	224	97	47	3	2	<BG
Di-n-butylphthalat	228	253	430	228	149	411	214	515	124	111	66	467	211	413	97	205	9	5	<BG
Aldehyde und Ketone																			
Vanillin, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG												
Alkohole und Ether																			
TMDD, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	481	506	329	304	784	709	379	822	373	567	191	225	358	120	140	111	3	1	<BG
Phenole																			
Ionol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	127	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	37	41	111	<BG	78	3793	17	788	<BG	<BG	<BG	<BG
Halogenierte Verbindungen																			
Hexachlorbutadien	76	76	76	101	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG								

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Tab. A17: Frachten ausgewählter Lippewasserinhaltsstoffe
März 2001 (4. Probenahme, LW4P), alle Angaben in g/d

Probenahmepunkt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Phosphororganische Verbindungen																			
Tri-iso-butylphosphat	152	<BG	101	202	168	168	214	2086	97	221	58	26	63	69	43	32	<BG	<BG	<BG
Tri-n-butylphosphat	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	168	<BG	221	<BG	124	41	35	63	69	32	32	<BG	<BG	<BG
Tris(2-chlorethyl)phosphat	<BG	101	51	76	75	56	66	61	55	55	17	17	21	<BG	22	8	<BG	<BG	<BG
Triphenylphosphinoxid	2302	1417	1720	1898	75	<BG	132	110	69	111	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	20	<BG	<BG
Schwefelorganische Verbindungen																			
NBBS, N-Butylbenzolsulfonamid	202	177	152	152	112	112	148	110	111	124	50	43	42	34	43	32	2	1	<BG
Heterocyclische Verbindungen																			
2-Methylthiobenzothiazol	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	33	37	<BG	<BG	8	17	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Physiologisch wirksame Verbindungen																			
Ibuprofen	582	51	177	1619	840	858	955	221	664	581	174	234	42	52	43	47	9	3	<BG
Carbamazepin	4301	3542	2530	3795	2053	2612	3295	2086	1797	2350	622	623	927	1049	734	655	33	24	<BG
Propyphenazon	101	101	51	101	75	56	66	110	28	41	17	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Clofibrinsäure	253	<BG	202	506	280	299	148	98	194	152	58	69	42	34	43	71	3	1	<BG
Diclofenac	961	329	2404	3036	3172	3359	99	577	2074	760	141	<BG	<BG	<BG	<BG	363	36	23	<BG
Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin	228	278	506	506	149	<BG	692	331	83	111	100	164	84	120	97	63	5	1	<BG
DEET, N,N-Diethyl-m-toluamid	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG									
Synthetische Duftstoffe																			
Galaxolid	329	304	354	304	317	280	379	307	276	332	66	78	190	103	22	24	1	1	<BG
Tonalid	76	51	101	76	75	75	99	74	55	97	17	26	63	34	22	16	<BG	1	<BG

<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Tab. A18: Ausgewählte physiko-chemische Eigenschaften der untersuchten Verbindungen
(verfügbare Daten aus der Literatur)

Substanz	Löslichkeit in Wasser	K_{OW}	Henry-Koeffizient	Sorptionskoeffizient K_{OC}	BCF	Abbaubarkeit	Datenquelle
Ester							
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	1-2 mg/l	4,1	-	-	-	-	Danish Environmental Protection Agency (2001)
Phthalate							
Dimethylphthalat Diethylphthalat Di-iso-butylphthalat Di-n-butylphthalat	gering	gute Lipoid-löslichkeit	geringe Flüchtigkeit	-	ca. 10600 (Vertebraten)	unter aeroben Bedingungen biologisch gut abbaubar	Koch (1995)
Halogenierte Verbindungen							
Hexachlorbutadien	5 µg/l	4,1	1043 Pa m ³ /mol	2,0	3,1	biol. abbaubar	Koch, 1995
Phosphororganische Verbindungen							
Tri-iso-butylphosphat Tri-n-butylphosphat Tris(2-chlorethyl)phosphat	400 mg/l 900 mg/l (25°C)	2,9 - 4,0 1,63	0,53 Pa m ³ /mol -	2,7 -	1,7 (Fisch) -	biol. leicht abbaubar -	Koch, 1995 Metzger & Möhle, 2001
Heterocyclische Verbindungen							
2-Methylthiobenzothiazol	100-125 mg/l	3,1	-	gut sorbierbar	1,2-2,6 (Fisch)	-	Daten versch. Autoren in: Schmeigel, 1995
Synthetische Duftstoffe							
Galaxolid Tonalid	1,75 mg/l 1,25 mg/l	5,9 5,7	11,3 Pa m ³ /mol 12,5 Pa m ³ /mol	4,9 4,8	1584 (Fisch) 597 (Fisch)	biol. abbaubar (Simonich et al., 2000)	Balk & Ford, 1999

**Tab. A19 und A20: Quantitative Daten synthetischer Duftstoffe
in Lippewasserproben und Lippesedimenten, August 1999**

Wiederfindung Probenahme- punkte	% TOC	Galaxolid		Tonalid	
		$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{g TOC}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{g TOC}$
		43±16		46±17	
1	1,8	191	10,6	1399	77,7
2	-a)	-	-	-	-
3	0,4	30	7,5	104	26,1
4	1,4	99	7,1	107	8,2
5	2	39	2	58	2,9
6	0,8	94	11,8	127	15,9
7	-a)	-	-	-	-
8	0,8	121	15,2	86	10,7
9	1,6	41	2,6	41	2,6
10	0,5	10	2	7	1,4
11	3,4	<2	<BG	<2	<BG
12	4,4	109	2,5	36	0,8
13	0,2	<2	<BG	<2	<BG
14	0,9	14	1,5	9	1
15	1	14	1,4	10	1
16	0,2	<2	<BG	<2	<BG
17	0,5	7	1,3	2	0,5
18	0,1	5	4,7	4	4,2
19	1	<2	<BG	<2	<BG
Schwebstoffe	7,5	502	6,7	823	11

Verhältnis Galaxolid/Tonalid		
Probenahme- punkte	Wasser- proben	Sediment- proben
1	2	0,1
2	1,8	-a)
3	2,4	0,3
4	2	0,9
5	3,2	0,7
6	2,8	0,7
7	2,4	-a)
8	2,6	1,4
9	3,3	1
10	2,2	1,4
11	4	<BG
12	4,5	3,1
13	5	<BG
14	2,5	1,5
15	2,5	1,4
16	2,3	<BG
17	5	2,6
18	2,3	1,1
19	<BG	<BG
Mittelwert	2,9	1,2

Tab. A19: Konzentrationen der synthetischen Duftstoffe Galaxolid und Tonalid in Oberflächensedimenten der Lippe im August 1999 und in Schwebstoffen der Lippemündung (14. November 2000). Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ bezogen auf Trockengewicht und in $\mu\text{g}/\text{g TOC}$ bezogen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff. Angabe der Wiederfindungsraten in % mit relativer Standardabweichung.

Tab. A20: Verhältnis der Konzentrationen von Galaxolid und Tonalid in Lippewasserproben und Lippesedimenten, August 1999

a) keine Probenahme möglich
<BG = unter der Bestimmungsgrenze

Curriculum vitae

Larissa Dsikowitzky

geboren am 24. Mai 1971 in Kassel

Schulbildung

1977-1981: Fritjof-Nansen Schule in Kassel

1981-1990: Wilhelmsgymnasium in Kassel

Hochschulbildung

Okt. 1990-Sept. 1991: Studium an der Gesamthochschule Kassel
Fächer: Politikwissenschaft, Soziologie, Philosophie

Okt. 1991-Sept. 1994: Studium an der Universität zu Köln
Grundstudium Geologie-Paläontologie
Diplom-Vorprüfung im Juni 1994

Okt. 1994-März 1999: Studium an der Universität Hamburg
Hauptstudium Geologie-Paläontologie
Diplomarbeitsthema: Eintrag und Abbau von organischen
Substanzen in der Tiefsee
Abschluß: Diplom-Hauptprüfung im März 1999

Dissertation

Juli 1999-Dez. 2002: Anfertigung der Dissertation am Lehrstuhl für Geologie,
Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle
bei Prof. Dr. Littke, RWTH-Aachen
Thema der Dissertation: Umweltgeochemische
Charakterisierung der niedermolekularen organischen
Fracht des Flußsystems Lippe