

***Die branchenspezifische
Ermittlung von Phenolen
und Abschätzung
ihrer Grundwassergängigkeit***

F. Fischer, H. Kerndorff und S. Kühn

**Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene**

107

F. Fischer, H. Kerndorff und S. Kühn

VEREIN FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE E.V.

Die Gründung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V. geht auf das Jahr 1902 zurück. Im Jahr zuvor wurde die damalige "Königliche Versuchs- und Prüfanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung", ehemalig Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene", jetzt Umweltbundesamt gegründet. Der Verein ist einer der ältesten gemeinnützigen Vereine, die auf dem Gebiet der Siedlungshygiene mit den Schwerpunkten Umwelthygiene und -medizin tätig sind.

Der Verein stellt eine Verbindung zwischen dem theoretischen Wissen und der praktischen Arbeit auf dem Gebiet der Umwelthygiene und des Umweltschutzes in der Wirtschaft, der Industrie, den Kommunen und den öffentlichen Einrichtungen der Ver- und Entsorgung her.. Er ist als gemeinnütziger Verein anerkannt.

In Fortbildungsveranstaltungen, Tagungen und Kolloquien werden die Ergebnisse aus den wissenschaftlichen Arbeiten der Fachöffentlichkeit des In- und Auslandes zugänglich gemacht und zur Diskussion gestellt. Seit vielen Jahren wird dieses Angebot in zunehmendem Maße angenommen und stellt für einige Fachgebiete ein unverzichtbares Angebot für die Weiterbildung und Anpassungsqualifikation von Führungskräften dar.

In den Schriftenreihen des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V. werden aktuelle Arbeitsergebnisse veröffentlicht. Es sind bisher 107 Hefte erschienen. Mit über 100 nationalen und internationalen Bibliotheken und Institutionen wird ein Schriftenaustausch unterhalten.

Darüber hinaus unterstützt der Verein Forschungsvorhaben und Expertengespräche mit nationalen und internationalen Teilnehmern.

Den Mitgliedern des Vereins wird ein Preisnachlaß bei der Teilnahme an den Veranstaltungen gewährt. Die Hefte der Schriftenreihe stehen ihnen kostenlos zur Verfügung.

Geschäftsführender Vorstand:

Dr. Helmut Eiteneyer, Gelsenkirchen
Dieter Bongert, Essen
Ludwig Pawlowski, Berlin

Geschäftsführung:

Dipl.-Ing. Heiner Nobis-Wicherding,
Postfach 02 46 34, 10128 Berlin
Tel.: 030 - 414 67 08
Fax: 030 - 414 58 00

***Die branchenspezifische
Ermittlung von Phenolen
und Abschätzung
ihrer Grundwassergängigkeit***

F. Fischer, H. Kerndorff und S. Kühn

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten
© Copyright 2000 by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V.,
Berlin
Printed in Germany
ISBN 3-932816-36-6
Herstellung:
WMK-Druck, Holzweidepfad 17-19, 13403 Berlin, Telefon: 030 / 331 50 30

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachgebiet V 5.9 am Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene (WaBoLu) des Umweltbundesamtes vor dessen Reorganisation durchgeführt. In diesem Fachgebiet ist das Verhalten von Schadstoffen aus Altlasten und anderen Bodenkontaminationen hinsichtlich möglicher Grundwasserbeeinträchtigungen erforscht worden.

Die Problematik der Phenole im Altlastenbereich ist dadurch gegeben, dass sie in vielen Industriebereichen Anwendung finden und zum Teil – insbesondere Phenol, einige Chlorphenole und Nonylphenole – in bedeutenden Mengen produziert und verwendet werden. Demgegenüber stehen große Wissensdefizite über mögliche Eintragspfade von Phenolen in die Umwelt sowie speziell zu ihrem Verhalten und ihren Wirkungen im Boden-Grundwasserbereich.

Durch die vorgelegten Ergebnisse und Tabellenzusammenstellungen soll ein Beitrag zum Vorkommen und Transportverhalten von Phenolen in diesem Bereich geleistet werden, wobei auch konkrete Erfahrungen und Erkenntnisse aus Berlin an entsprechender Stelle explizit berücksichtigt werden.

Unser Dank richtet sich an alle Mitarbeiter des WaBoLu, die direkt oder indirekt durch Beratung oder Bereitstellung von Arbeitsmitteln zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Herrn Meinecke und Frau Buchen. Der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz, namentlich Herrn Westphal, danken wir für die freundliche Unterstützung und Überlassung von Daten die an Berliner Gaswerksstandorten erhoben wurden. Den Mitarbeitern vom Analytischen Zentrum Berlin-Adlershof (AZB) danken wir für die Hilfe bei analytischen Arbeiten.

Berlin, im Juli 2000

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	II
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VI
Zusammenfassung.....	VII
Englische Zusammenfassung	IX
1. Einleitung	1
2. Der Chemismus der Phenole und ihre analytische Erfassung.....	3
2.1. Chemismus der Phenole und Einteilung in Stoffgruppen	3
2.2. Analytische Methoden zur Phenolerfassung	7
3. Phenolentstehung und Phenolvorkommen.....	10
3.1. Natürliche Phenolentstehung und Vorkommen	10
3.2. Anthropogene Phenolentstehung und Vorkommen	11
3.2.1. Gaserzeugung als Beispiel unvollständiger Verbrennung.....	11
3.2.2. Phenole bei Altlasten.....	14
3.2.3. Phenoleintrag in das Grundwasser aus kommunalen Abwässern und Gülle	17
3.2.4. Phenoleintrag in das Grundwasser aus der Atmosphäre	19
4. Industrielle Synthese und Verwendung von Phenolen	21
4.1. Herstellung von Phenol und Phenolderivaten	21
4.1.1. Phenolharze	21
4.1.2. Pestizide und Herbizide	23
4.1.3. Sprengstoffe	24
4.1.4. Produktionsmengen	24
4.2. Verwendung von Phenol und Phenolderivaten	27
4.2.1. Phenole als Hilfsstoffe bei der Textil- und Lederherstellung.....	27
4.2.2. Phenole als Stabilisatoren für unterschiedliche Produkte	29
4.2.3. Weitere Verwendungsmöglichkeiten.....	30
4.3. Mögliche Phenoleinträge in das Grundwasser	33
4.4. Wichtige Phenole und ihre branchenspezifische Verwendung	35

5. Zum Transfer technisch wichtiger Phenole im Grundwasser	46
5.1. Abschätzung des potentiellen Transfers im Grundwasser	46
5.2. Definition und Ableitung des Grundwassertransferpotentials.....	47
5.3. Transferpotentiale von Phenolen im Grundwasser.....	50
5.3.1. Diskussion der Mobilitätsparameter Wasserlöslichkeit und Dampfdruck.....	51
5.3.2. Diskussion der Akkumulationsparameter P_{ow} und 'chi	56
5.3.3. Probleme bei der Bestimmung des Transferpotentials	59
5.3.4. Darstellung der chemisch-physikalischen Daten und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole.....	62
5.3.5. Generelle Einschätzung des Grundwassertransferpotentials der Phenole	69
6. Zur Abbaubarkeit technisch wichtiger Phenole im Grundwasser	72
6.1. Abbau und Festlegung von Phenolen im Boden und Grundwasser	73
6.1.1. Abbaumechanismen für Phenole im Boden und Grundwasser.....	73
6.1.2 Festlegung von Phenolen im Boden	76
6.2. Aerober Abbau von Phenolen unter Laborbedingungen	77
6.2.1. Eigene Abbaupersuche	77
6.2.2. Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur	81
6.3. Anaerober Abbau von Phenolen unter Laborbedingungen	84
6.4. Phenolabbau unter simulierten Boden- und Grundwasserbedingungen.....	87
6.5. Zusammenfassende Beurteilung der Persistenz technisch wichtiger Phenole	91
7. Zur Grundwassergefährdung technisch wichtiger Phenole	92
7.1 Abschätzung der Grundwassergängigkeit	92
7.2 Grundwasserkontamination durch Phenole im Bereich eines Gaswerks.....	95
7.3. Gegenüberstellung von Modellergebnissen und unterschiedlichen Grundwasserkontaminationen	98
7.4. Probleme bei der Nutzung von phenolkontaminierten Grundwässern	100
8. Literaturverzeichnis	104
8.1 Allgemeines Literaturverzeichnis	104
8.2. Literaturquellen der chemisch-physikalischen Daten (Tab. 5-1)	107

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1 Das Phenolmoleköl	3
Abb. 2-2 Mesomeriestabilisierung des Phenolatanioms	3
Abb. 2-3 Auswahl einiger Phenolderivate	5
Abb. 2-4 Reduktion von Silberionen zu metallischem Silber	6
Abb. 2-5 Kondensation von Phenol und Formaldehyd zu Phenolharzen	6
Abb. 2-6 Reaktionsmechanismus der Azokupplung	7
Abb. 3-1 Phenolentstehung bei der Gaserzeugung	13
Abb. 3-2 Redoxzonen im Grundwasserabstrom einer Deponie	15
Abb. 5-1 Einflußgrößen auf die Schadstoffausbreitung in der ungesättigten Zone	47
Abb. 5-2 Schematische Vorgehensweise zur Ermittlung des Grundwassertransferpotentials von Kontaminanten für den Pfad Boden - Grundwasser	48
Abb. 5-3 Korrelationsmatrix für ausgewählte Phenole von zwei das Mobilitätspotential und zwei das Akkumulierbarkeitspotential beschreibende Stoffkenndaten	50
Abb. 5-4 Die Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit einiger Phenolderivate vom Molekulargewicht	52
Abb. 5-5 Die Abhängigkeit des Dampfdrucks einiger Phenolderivate vom Molekulargewicht	53
Abb. 5-6 Intramolekulare H-Brückenbindung bei 2-Nitrophenol	55
Abb. 5-7 Die Abhängigkeit des ¹ chi-Index einiger Phenolderivate vom Molekulargewicht	57
Abb. 5-8 Korrelationen des log P _{ow} der Chlorphenole und Hydroxybenzole zum ¹ chi-Index	58
Abb. 5-9 Korrelationen des log P _{ow} der Alkyl- und Nitrophenole zum ¹ chi-Index	59
Abb. 6-1 Schematisierter aerober Abbau von Phenol und 2-Nitrophenol	74
Abb. 6-2 Anaerober Abbau einiger Phenolderivate	75
Abb. 6-3 Abbau ausgesuchter Phenolderivate	80
Abb. 6-4 Klassifizierung der biologischen Abbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen	85

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1 Nachweishäufigkeiten einiger Phenolderivate im Abstrom von Altablagerungen in der Bundesrepublik Deutschland (alt) und den USA	16
Tab. 4-1 Verbrauch von Phenolharzen nach Anwendungsgebieten unter Angabe des Binderanteils im Werkstoff	22
Tab. 4-2 Produktionsmengen einiger Phenolderivate	25
Tab. 4-3 Die branchenspezifische Verwendung wichtiger synthetischer Phenole	35
Tab. 5-1 Korrelationskoeffizienten bei linearen Regressionen der verwendeten Stoffkenndaten.....	61
Tab. 5-2 Normierte Stoffkenndaten und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole	63
Tab. 6-1 Versuchsergebnisse	81
Tab. 6-2 BSB-Daten einzelner Phenole.....	82
Tab. 6-3 Anaerober Abbau von Phenolen.....	86
Tab. 6-4 Abbauraten von Phenolen unter aeroben Bedingungen mit Bodensubstrat.....	88
Tab. 6-5 Abbauraten von Phenol und Chlorphenolen unter anaeroben Bedingungen mit Boden- substrat	89
Tab. 6-6 Abbau von Phenolen im Grundwasser	90
Tab. 7-1 Qualitative Verknüpfung von Transferpotential und Abbaubarkeit von Phenolen zur Abschätzung ihrer Grundwassergängigkeit.....	93
Tab. 7-2 Phenolkonzentration im Schicht- und Grundwasser an einem Gaswerksstandort in Berlin...	96
Tab. 7-3 Gegenüberstellung der Grundwassergängigkeit aus Modellergebnissen und Phenol- kontaminationen im Grundwasser bei Gaswerken und Altablagerungen	99
Tab. 7-4 Phenole im Zusammenhang mit Altlastenverdachtsflächen unterschiedlicher Industrien ...	103

Zusammenfassung

Phenole sind eine Substanzgruppe aus der ca. 500 Verbindungen technisch verwendet werden. Es sind Verbindungen mit u.a. Alkyl-, Chlor-, Nitro-, Amino- und schwefelhaltigen Substituenten. Im Grundwasser lassen sich Phenole sowohl als Summenparameter (Phenolindex) als auch gaschromatographisch als Einzelsubstanzen bestimmen. Der Phenolindex ist ein einfaches Verfahren, mit dem jedoch auch phenolische OH-Gruppen von Huminstoffen erfaßt (falsch positive Ergebnisse), bestimmte Phenolverbindungen, wie 1-Naphthol oder Resorcin, jedoch nicht nachgewiesen werden können (falsch negative Ergebnisse). Zudem ist er wenig empfindlich, die Nachweisgrenze beträgt 10 µg/L. Das bedeutet, daß bei einer Gefährdungsabschätzung von Phenolgehalten in genutzten Grundwässern Einzelstoffe bestimmt werden sollten und unter Berücksichtigung der Standortcharakteristik zu bewerten sind. Für Alkyl- und Chlorphenole im Grundwasser sieht daher bereits die Berliner Liste von 1996 die Einzelbestimmung gemäß DIN vor.

Phenole sind wichtige Rohstoffe für die Industrie, aus denen beispielsweise Bindemittel, Harze, Biozide, Medikamente, Farbstoffe, Sprengstoffe und Stabilisatoren hergestellt werden. Phenol, Kresole, Nonylphenole, Anisidine, Aminophenole, Dihydroxyphenole und Naphthole wurden in den 80er Jahren innerhalb der EU in Mengen >10.000 t hergestellt. Phenolverbindungen werden in vielen Branchen als Hilfsstoffe verwendet, so in der Elektroindustrie als Lösungsmittel, in Sägewerken, bei der Herstellung von Papier, bei der Galvanik, als fotografische Entwickler, als Textilfarbstoffe oder zum -Gerben von Leder. Phenole entstehen aber auch als Nebenprodukte auf sehr unterschiedliche Weise, wie z.B. bei der Pyrolyse von Kohle in Kokereien oder Gaswerken und sind dort im anfallenden Teer enthalten.

Durch die Entstehung und Verwendung von Phenolverbindungen auf Gewerbeflächen kann es über einen Phenoleintrag in den Boden zu einer Grundwasserkontamination kommen. Insbesondere bei Gaswerken und Sprengstofffabriken sind Phenolkontaminationen des Grundwassers bekannt geworden. Phenoleinträge in den Boden durch Pestizideinsatz und Verwendung von Mineralölprodukten kommen im Bereich von Bahnanlagen vor. Auf landwirtschaftlichen Nutzflächen kann es zu einem Phenoleintrag in den Boden über Gülle, Biozide und aus Klärschlämmen kommen. Im Grundwasser-Abstrom von Altablagerungen sind Phenol, Chlorphenole und kurzkettige Alkylphenole nachweisbar. Bei entsprechenden chemisch-physikalischen Bedingungen können Phenole auch im Grundwasser aus anderen Kontaminanten, wie z.B. Benzol, als Metabolite entstehen.

Anhand von chemisch-physikalischen Eigenschaften lässt sich das "Transferpotential" von Phenolverbindungen im Grundwasser ableiten. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß es v.a. die niedermolekularen Phenolverbindungen sind, die aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit und geringen Neigung zur Sorption das größte Potential aufweisen, im Grundwasserleiter transportiert zu werden. Es sind dies: Phenol, kurzkettige Alkylphenole, Chlorphenole, Hydroxyphenole, Nitrophenole, Anisidine, Aminophenole, Anisol, 2-Phenoxyethanol und Thiophenol.

Die Persistenz von Phenolen unter Laborbedingungen ist unterschiedlich. Der vollständige Abbau ist im wesentlichen von den Versuchsbedingungen abhängig. Der anaerobe Abbau von Phenolen verläuft langsamer als der aerobe. Phenol ist sowohl unter aeroben wie anaeroben Bedingungen leicht abbaubar. Generell sind bei den Phenolverbindungen Art, Anzahl und Anordnung der Substituenten entscheidend für ihre Persistenz. Phenole mit Alkyl-, Chlor- oder Nitrogruppen sind beispielsweise stabiler als Phenol. Eigene Abbauversuche zeigen, daß die Persistenz von Alkylphenolen mit zunehmender Kettenlänge und Verzweigung abnimmt.

Phenolverbindungen mit einer hohen Grundwassergängigkeit sind Chlorphenole, Xylenole und Nitrophenole. Sie sind im Grundwasser sowohl mobil als auch persistent. Phenolverbindungen mit einer mittleren Grundwassergängigkeit sind Dichlor- und Trichlorphenole, Kresole und Phenol. Diese Verbindungen haben zwar auch ein hohes Transferpotential, sind aber wenig stabil im Grundwasser. Für diese Verbindungen liegen konkrete Hinweise auf Grundwasserverunreinigungen bei Gaswerken, Altablagerungen und Rüstungsstandorten vor. Eine Grundwassergefährdung kann zudem von Aminophenolen, Anisidinen, tert-Butylphenolen, Ethylphenolen, Hydroxyphenolen und 2-Phenoxyethanol ausgehen, hierzu liegen jedoch keine konkreten Informationen zu Schadensfällen vor.

Akute Vergiftungen durch phenolkontaminiertes Grund- bzw. Trinkwasser sind nicht bekannt, was sicherlich auch daran liegt, daß Phenolverbindungen bereits in geringsten Konzentrationen den Geschmack und Geruch des Wassers nachteilig verändern. Die Geruchsschwellenwerte von Chlorphenolen und Kresolen liegen im Mikrogrammbereich. Der Grenzwert für Phenolverbindungen (als Phenolindex) im Trinkwasser (TrinkWV) beträgt daher 0,5 µg/L. Der Schadenswert für Grundwasser der Berliner Liste beträgt für Alkylphenole 30 µg/L und für Chlorphenole 2 µg/L.

Englische Zusammenfassung

Hazard Assessment of Technically Relevant Phenolic Compounds in Groundwater

There are about 500 technically relevant phenolic compounds such as cresols, chlorophenols or nitrophenols. It is most preferable to determine phenols as single compounds via gas chromatography. Further, phenols can also be assayed as photometrically as an overall parameter (*Phenolindex*); however, no conclusions about specific compounds can be drawn from this type of test. Also this method is not as reliable for an hazard assessment as gas chromatography. First, not all phenols, for instance resorcinol or 1-naphthol can be determined with this method. Second, phenolic groups in humic substances, which do not constitute a threat for groundwater, are determined alongside environmentally relevant phenols using this method.

In most cases, it is possible to deduce which phenols can be expected in the groundwater of contaminated sites from the type of industrial usage, such as chlorophenols and pulp bleaching or nitrophenols and the production of explosives. Phenols are formed during coal combustion for instance at cokemanufactures or gasworks. They are important raw materials for the chemical industry from which resins, surfactants, pharmaceuticals, pigments, explosives, and stabilizers are produced. During the 80's phenol, cresols, nonylphenols, anisidines, aminophenols, dihydroxybenzenes, and naphthols were manufactured in amounts exceeding 10.000 t/a. Also, phenolic compounds are used as additives in many areas for example as solvents in the electric industry, in sawmills, papermanufacture, electroplating of metal sheets, as photographic developers, as textile dyes, or for the tanning of hydes.

Due to the formation and use of phenols at industrial sites, groundwater contaminations are possible via infiltration through the unsaturated zone. Especially at gasworks and ammunition factories, groundwater contaminations with phenols have become known. In the vicinity of railway tracks and associated facilities contaminations due to the use of pesticides or mineral oils are possible. Input of phenols on agricultural lands can be caused by pesticides, sewage sludge or manure. The groundwater downstream of landfills often contains phenol, chlorophenols, cresols, and xylenols. The formation of phenol from other organic contaminants as benzene in groundwater has been reported.

The potential for mobilization of phenols in the saturated zone can be estimated from their physical and chemical properties. Especially low molecular weight phenols are easily

mobilized due to their high solubility in water and low potential for accumulation. These compounds are: phenol, cresols, xylenols, chlorophenols, hydroxybenzenes, nitrophenols, anisidines, aminophenols, anisol, 2-phenoxyethanol, and thiophenol.

The stability of phenols under laboratory conditions varies. The complete mineralization depends mainly on the experimental set-up, i.e. nutrients, temperature, and type of inocula. The anaerobic degradation of phenols is generally slower than the aerobic. Phenol is readily biodegradable under both aerobic and anaerobic conditions. In general, the biodegradability depends on the type, number and position of substitutes. Phenols with nitro-, alkyl-, or chlorosubstitutes are more recalcitrant than phenol itself. Our biodegradability test show that the decomposition of alkylphenols is determined by the length and branching of the alicyclic chain.

Phenols with high contamination potential are chlorophenols, xylenols, and nitrophenols. These compounds are both mobile and recalcitrant in the saturated zone. Phenolic compounds of a medium contamination risk are dichlorophenols, trichlorophenols, cresols, and phenol because they are mobile but less stable in groundwater. These compounds are known contaminants in the groundwater at gasworks, landfills, and ammunition factories. Aminophenols, anisidines, tert-butylphenols, ethylphenols, hydroxybenzenes, and 2-phenoxyethanol also constitute a potential hazard for groundwater; however, no contaminations with these compounds are known.

Poisoning due to oral uptake of phenol contaminated ground- or drinking water have not been reported, which might be due to the pungent odor and taste phenolic compounds have even at very low concentrations (mg/L). Because of the taste problem, the German drinking water standard for phenols is 0,5 µg/L. In Berlin, groundwater with phenol concentrations higher than 30 µg/L of alkylphenols or 2 µg/L of chlorophenols is considered contaminated.

1. Einleitung

Seit den achtziger Jahren rücken Altlasten immer stärker ins öffentliche und wissenschaftliche Interesse. Altlasten sind alte kommunale und betriebliche Abfalldeponien und alte (stillgelegte) Betriebsgelände von denen stoffbedingte, akute oder latente Gefährdungen für Mensch und Umwelt ausgehen (SRU 1990). Die Gefährdung kann über den direkten Kontakt mit verunreinigtem Boden auf dem Standort erfolgen, beispielsweise bei spielenden Kindern. Zudem kann eine Beeinträchtigung des Grundwassers durch Schadstoffe im Boden erfolgen und eine Gefährdung der Trinkwasservorkommen und deren Nutzung darstellen. Eine Grundwasserkontamination kann zudem durch die Veränderung der natürlichen Beschaffenheit auch zu einem ökologischen Problem werden. Nach §1a Wasserhaushaltsgesetz (WHG) ist jedoch jegliche schädliche Beeinträchtigung des Grundwassers zu unterbinden. Neben der durch Altlasten verursachten Veränderung der Stoffzusammensetzung des Grundwassers kann die Biozönose zu schadstoffresistenten Mikroorganismen verschoben werden. Auch die Sauerstoffverhältnisse im Untergrund können verändert werden, was wiederum weitreichende Auswirkungen auf das Ökosystem Grundwasser hat. Altlasten stellen jedoch nicht nur ein hygienisch - toxikologisches bzw. ein ökologisches sondern auch ein ökonomisches Problem dar, das sowohl die Wirtschaft wie den Steuerzahler durch die Sanierungskosten belastet.

Berlin war lange Zeit Deutschlands größte Industriestadt. Die alten Gewerbeblächen liegen unter anderem am östlichen Ufer der Spree. Rummelsburg, Niederschöneweide und Johannisthal sind bis zur Wende 1989 wichtige Industriestandorte gewesen. Diese Grundstücke sind heutzutage Altlasten. Aus diesem Bereich bezogen aber auch mehrere Berliner Wasserwerke wie Wuhlheide, Kaulsdorf oder Johannisthal das Grundwasser für ihr Trinkwasser. Da die Flurabstände der Grundwasservorkommen in diesem Bereich maximal zwei Meter betragen, bedeutet das, daß die Verschmutzungsempfindlichkeit des Grundwassers besonders hoch ist, insbesondere da der quartäre Grundwasserleiter nicht durch eine bindige Deckschicht geschützt wird (SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG UND UMWELTSCHUTZ 1993).

Eine Schadstoffgruppe mit zahlreichen Einzelstoffen von bekannter Umweltrelevanz, die oft in kontaminierten Grundwässern auftritt, sind Phenole. Es handelt sich hierbei um eine große und vielfältige Stoffgruppe, die in vielen Bereichen als Roh- und Hilfsstoffe Verwendung finden. Ursprünglich wurden die Phenole aus Teer, der u.a. bei der Gasherstellung anfällt, gewonnen. Die Verwendung von Phenolen als Holzschutzmittel bei

Bahnanlagen oder als Rohstoff zur Herstellung von Kunstharzen setzte bereits mit der Jahrhundertwende ein.

Ziel der Arbeit ist es festzustellen welche Phenolverbindungen technisch Verwendung finden und ob eine Grundwassergefährdung von diesen Verbindungen ausgeht. Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden mittels einer umfangreichen Literaturrecherche Informationen zur branchenspezifischen Verwendung von ca. 250 Phenolen zusammengestellt. Es kann so die Anzahl der *a priori* grundwasserrelevanten Phenolverbindungen eingeschränkt werden. Phenole, die zwar synthetisiert werden, aber technisch nicht zur Anwendung kommen, treten nicht im Grundwasser von Altlastverdachtsflächen zu erwarten. Weiterhin gibt die branchentypische Aufschlüsselung von Phenolen gezielte Hinweise für deren Erfassung bei der Untersuchung von Altlastverdachtsflächen, so daß finanzielle Mittel effizienter einsetzbar werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird für die technisch wichtigen Phenole die Mobilität und Persistenz durch eigene Untersuchungen und der Auswertung von aktueller Literatur abgeschätzt, da diese Größen ausschlaggebend für das Verhalten von Stoffen im Grundwasser sind. So stellen relativ toxische Phenole, die nur wenig wasserlöslich sind eine geringere Gefahr für eine Grundwassernutzung dar, als solche, die weniger toxisch sind aber gut wasserlöslich und schlecht abbaubar. Ein Modell zur Bewertung von Stoffen in bezug auf eine Grundwassergefährdung ist von KERNDORFF et al. (1993) entwickelt worden. Zentraler Begriff dieses Modells ist die Grundwassergängigkeit. Er beschreibt das stoffspezifische Potential einer Verbindung zur Migration im Grundwasser vom Kontaminationsort zum Nutzungsor (Transferpotential) und die stoffspezifische Möglichkeit einer Verbindung während der Migration im Grundwasserleiter chemisch oder biologisch abgebaut zu werden (Persistenzpotential) (KERNDORFF et al. 1993: 108).

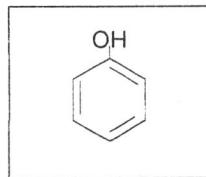
In dieser Arbeit sollen die Phenole, von denen eine Gefährdung für das Grundwasser ausgeht, ermittelt werden (Hauptkontaminanten). Anhand der Grundwassergängigkeit lässt sich das Verhalten von Phenolverbindungen im Grundwasserleiter abschätzen. Nur Phenole mit einer hohen Grundwassergängigkeit können im Grundwasser über größere Distanzen transportiert werden bzw. längerfristig bestehen bleiben. Eine Grundwassernutzungsgefährdung ist demnach nur durch solche Phenolverbindungen möglich, die eine mittlere bis hohe Grundwassergängigkeit aufweisen und zudem toxikologisch oder hygienisch relevant sind.

2. Der Chemismus der Phenole und ihre analytische Erfassung

2.1. Chemismus der Phenole und Einteilung in Stoffgruppen

Als Phenole bezeichnet man aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, die am Benzolring eine oder mehrere Hydroxylgruppen aufweisen. Grundkörper ist das Phenol mit der Summenformel C_6H_5OH und der Struktur, wie sie in Abb. 2-1 dargestellt ist. Es gibt grob geschätzt ca. 500 Phenolderivate, die technisch verwendet werden.

Abb. 2-1: Das Phenolmolekül



Niedermolekulare Phenole sind aufgrund ihrer polaren Hydroxylgruppe gut wasserlöslich. Die Löslichkeit nimmt mit Zunahme des Molekulargewichts und Verzweigung der Alkylreste ab. Bei den Phenolen, die mit mehreren Hydroxyl- oder Nitrogruppen substituiert sind, nimmt die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht zu (vgl. 5.3.1).

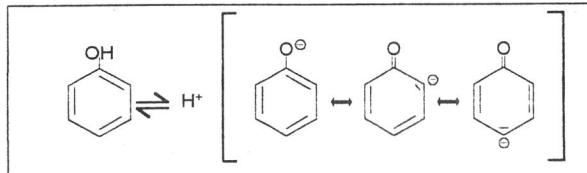


Abb. 2-2: Mesomeriestabilisierung des Phenolatansions

In wässriger Lösung liegen Phenole in ihrer anionischen Form vor (Abb. 2-2). Im basischen können Phenole als Salze gefällt werden. Die chemischen Eigenschaften von Phenol werden durch die Mesomeriestabilisierung des Phenolatansions beeinflußt. Phenol reagiert leicht sauer ($pK_a = 8 - 10$), was durch die Einführung elektrophiler Substituenten, z.B. Nitrogruppen, noch verstärkt wird. Die Säurenstärke von 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure) liegt bei $pK_a = 0.41$.

Elektrophile Substituenten sind leicht in das Phenolgerüst einzufügen, was zu einer großen Bandbreite von Phenolderivaten führt. Folgende Substituenten lassen sich vorzugsweise in para- oder ortho-Stellung einführen (vgl. Abb. 2-3):

- Methyl- bzw. Alkyl-Gruppen (z.B. Kresole, Xylenole, Butylphenole),
- Phenylgruppen (z.B. Benzylphenole, Hydroxybiphenyle, Bisphenole)
- weitere Hydroxyl-Gruppen (z.B. Brenzcatechin und Pyrogallol)
- stickstoffhaltige Gruppen (z.B. Nitrophenole, Aminophenole),
- schwefelhaltige Gruppen (z.B. Phenolsulfonsäuren)
- Halogensubstituenten wie Chlor und Brom
- Carbonyl- oder Carboxylgruppen (z.B. Salicylsäure, Phenone)
- Beliebige Kombinationen der o.g. Substituenten (z.B. Chlorkresole, Chlornitrophenole)

Phenole lassen sich über die Williamson-Ethersynthese in die entsprechenden Ether überführen. Hierbei entstehen sowohl Ether mit und ohne Hydroxylgruppen. Phenolether, die aus Phenol gewonnen werden, weisen keine Hydroxylgruppe auf (vgl. Abb. 2-3). Aus den mehrwertigen Phenolen können sowohl Ether mit Hydroxylgruppe (z.B. 4-Methoxyphenol) sowie mit mehreren Etherresten (Veratrol) gebildet werden. Von den Phenolethern leiten sich wiederum eine Vielzahl weiterer Derivate ab, wie z.B. die Anisidine, die zusätzlich zur Ethergruppe eine Aminogruppe aufweisen.

Naphthole sind aromatische Doppelringe mit einer Hydroxyl-Gruppe. Sie werden den Naphthalinderivaten und nicht den Phenolen zugeordnet. In dieser Untersuchung sind sie aber ebenfalls berücksichtigt. Weitere Phenole mit einem zusätzlichen aromatischen Ring sind Hydroxybiphenyle wie o-Phenylphenol, Benzylphenole oder Bisphenole. Bei den Bisphenolen sind zwei identische Phenolmoleküle über eine Methylen- oder Schwefelbrücke miteinander verbunden. Wichtigster Vertreter der Bisphenole ist das Bisphenol A, bei dem zwei Phenolringe über eine dimethylsubstituierte Methylengruppe verknüpft sind.

Bei den Thiophenolen ist die Hydroxylgruppe durch eine Mercaptogruppe (SH) ersetzt. Sie zählen streng genommen nicht zu den Phenolen, werden aber trotzdem in die Untersuchung mit einbezogen.

Als Kresolsäuren bezeichnet man ein Gemisch aus Kresolen, Xylenolen, höheren Alkylphenolen und einem geringen Anteil von Phenol.

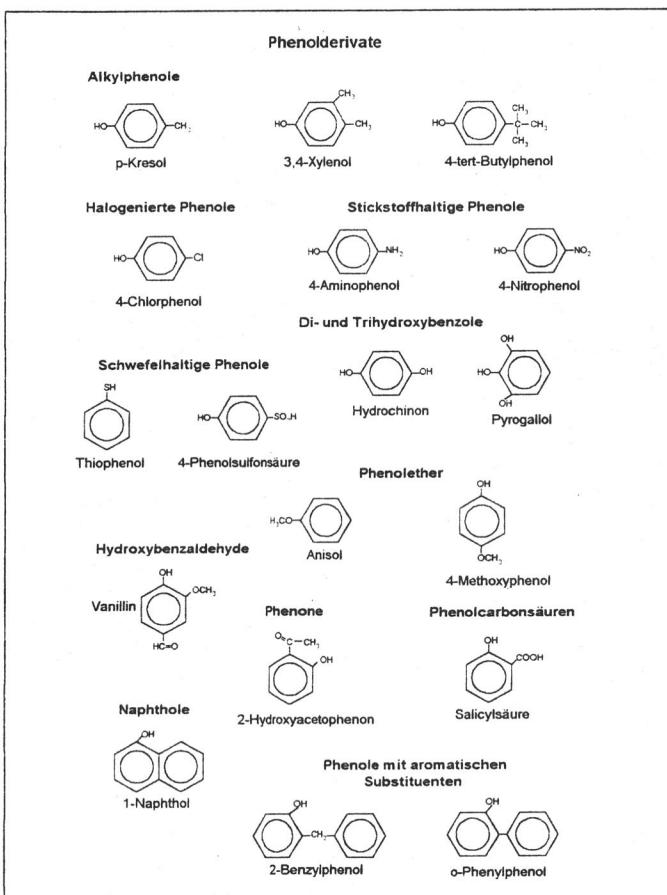


Abb. 2-3: Auswahl einiger Phenolderivate

Phenole wirken als Antioxidationsmittel, da sie die Fähigkeit besitzen, den Alterungsprozeß (Autoxidation) von organischen Produkten zu verlangsamen. Die Autoxidation verläuft nach einem radikalischen Mechanismus in einer Kettenreaktion. Phenole führen zum Abbruch der Kettenreaktion. Das Phenolradikal ist ähnlich wie das Phenolat anion mesomeriestabilisiert und kann je nach Reaktionsweg zu Chinonen, Ether, Peroxiden, Bisphenolen, Diphenochinone und Ketonen reagieren (ULLMANN 1974 Bd. 8: 21).

Phenole können leicht zu Chinonen oxidiert werden, diese Eigenschaft wird sowohl in natürlichen Redoxsystemen - z.B. dem Coenzym Q oder Vitamin K - aber auch in der Photographie ausgenutzt. So reduziert Hydrochinon Silberionen (Ag^{2+}) zu metallischem Silber.

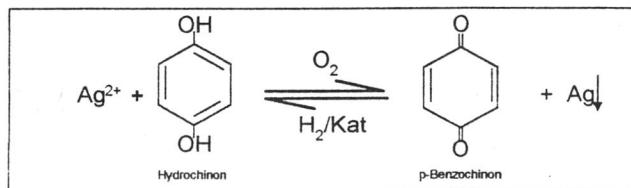


Abb. 2-4: Reduktion von Silberionen zu metallischem Silber

Phenole lassen sich durch Formaldehyd zu Makromolekülen kondensieren (z.B. Bakelit). Auch hier handelt es sich um einen elektrophilen Angriff der Carbonyl-Gruppe des Formaldehyds ($\text{H}_2\text{C=O}$) an Phenol. Es entsteht ein hydroxymethyliertes Phenol, das aber instabil ist, Wasser abspaltet und eine Methylenbrücke zu einem weiteren Phenolmolekül ausbildet. So entstehen im Laufe des Reaktionsprozesses Makromoleküle (s. Abb. 2-5).

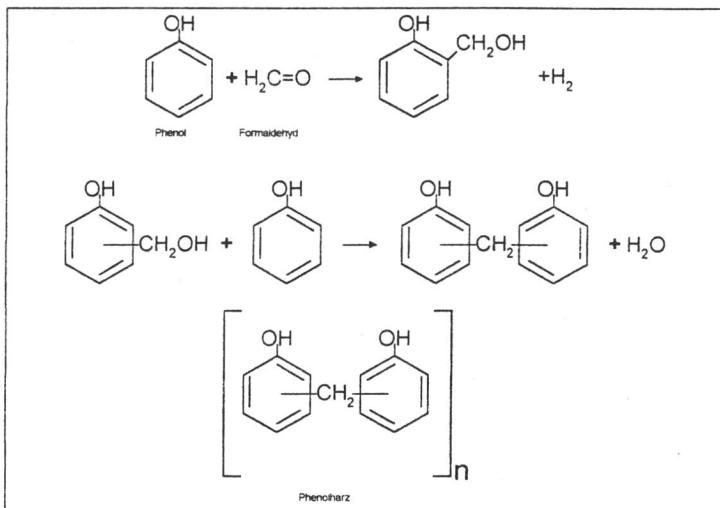


Abb. 2-5: Kondensation von Phenol und Formaldehyd zu Phenolharzen (nach Ullmann 1974 Bd. 18: 246)

2.2. Analytische Methoden zur Phenolerfassung

Innerhalb der Umweltanalytik können Phenole als Summenparameter oder als Einzelsubstanzen bestimmt werden. Die Wahl des Verfahrens ist von der Fragestellung abhängig. Möchte man einen Überblick über die Phenolbelastung des Grundwassers bekommen, reicht die Summenbestimmung. Für eine Gefährdungsabschätzung ist die Einzelbestimmung notwendig, da in diesem Fall die Toxizität der einzelnen Verbindungen für die Beurteilung ausschlaggebend ist.

Meist werden Phenole als Summenparameter - dem Phenolindex - erfaßt. Zur Bestimmung des Phenolindex wird die wässrige Probe destilliert und anschließend mit einer aromatischen Aminoverbindung, zur Reaktion gebracht, wobei eine farbige Azoverbindung entsteht (Abb. 2-6). Aus der Konzentration der Azoverbindung, die photometrisch bestimmt wird, kann die Konzentration des Phenols berechnet werden. Die meisten Verfahrensvarianten eignen sich nur zur Bestimmung von wasserdampfflüchtigen Phenolen, wie z.B. Phenol, Kresole, Xylenole, Guajacol (2-Methoxyphenol) und Thymol. Nicht wasserdampfflüchtig sind: 2-Naphthol, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin. Manche Phenole wie z.B. Brenzcatechin oder 1-Naphthol sind nicht vollständig mit Wasserdampf destillierbar (FRESENIUS et al. 1988: 536).

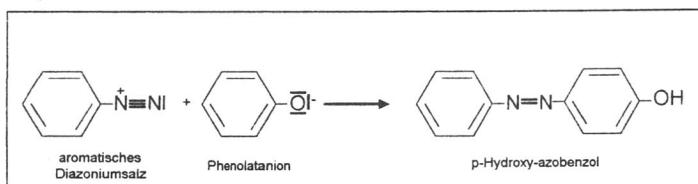


Abb. 2-6: Reaktionsmechanismus der Azokupplung

Es gibt drei Verfahrensvarianten, die in den deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung H16 (DIN 38 409) standardisiert sind. In allen Verfahren wird der Probe in alkalischer Lösung 4-Aminoantipyrin zugegeben. Die entstandenen Antipyrinfarbstoffe werden mit Chloroform extrahiert und deren Konzentration bei 460 nm photometrisch bestimmt. Durch Zugabe von verschiedenen Substanzen (z.B. Oxidationsmittel oder Schwefelverbindungen) können Interferenzen weitestgehend vermieden werden. Die Nachweisgrenze für den Phenolindex beträgt 10 µg/L (FRIMMEL 1991).

Der Vorteil des Phenolindex gegenüber der Einzelstoffbestimmung ist, daß er einfacher in der Handhabung ist und zudem auf schnellem und billigem Wege Ergebnisse liefert. Ein schwerwiegender Nachteil ist jedoch, daß aus positiven Summenbestimmungen keine Rückschlüsse über hierbei erfaßte Einzelsubstanzen gezogen werden können. Für die Bewertung bzw. Gefährdungsabschätzung ist aber die Toxizität und Kanzerogenität der einzelnen Schadstoffe ausschlaggebend (FRIMMEL 1991).

Auch als Summenbestimmung birgt der Phenolindex gravierende methodische Probleme. Er erfaßt einerseits nicht alle Phenole, dafür können aber andererseits Substanzen, wie z.B. aromatische Amine, die ebenfalls mit aromatischen Verbindungen kuppeln können, zu positivem Ergebnis führen (DIN 38 409 H16 S. 3). Von daher sollte der Phenolindex besser als „Summenbestimmung für Substanzen die in der Lage sind, Azoverbindungen mit aromatischen Verbindungen zu bilden“ verstanden werden. Der Phenolindex ist also nicht phenolspezifisch sondern operationell definiert. Wie bereits erwähnt, können nicht-wasserdampfdestillierbare Phenole nicht bestimmt werden (falsch negatives Ergebnis), so daß ein negatives Ergebnis bei der Bestimmung des Phenolindex, nicht unbedingt eine Entwarnung bedeutet. Liegen aufgrund der Standortgeschichte eindeutige Hinweise auf eine Phenolverwendung vor, sollten Grundwasserproben auf die betreffenden Phenole analysiert werden, auch wenn der Phenolindex nicht auf eine Belastung hinweist. Ein weiteres Problem bilden natürliche Huminstoffe, die phenolische OH-Gruppen enthalten und durch den Phenolindex miterfaßt werden können (falsch positives Ergebnis). Daher kann es auch möglich sein, daß der Phenolindex zu hohe Ergebnisse liefert. Bei Grundwasserproben von einem Gaswerksstandort, auf die später noch genauer eingegangen werden wird, liegen die Konzentrationen des Phenolindex deutlich über der Summe der Konzentrationen aus den Einzelbestimmungen (vgl. Tab. 7-2). Daher eignet sich der Phenolindex hauptsächlich dazu, einen Überblick über eine mögliche Belastung zu erhalten (Screening). Sollen die Daten für eine objektive Gefährdungsabschätzung benutzbar sein, ist auf jedem Fall die Einzelbestimmung von Phenolverbindungen und die Bewertung ihrer Konzentration notwendig.

Die analytische Einzelbestimmung von Phenolen ist nicht unproblematisch. Eine Bestimmung der Phenole ist nur nach einer Derivatisierung möglich. Anschließend können die derivatisierten Phenole gaschromatographisch bestimmt werden. Generell sind für Einzelbestimmungen mehrere Arbeitsschritte vorgesehen, für die es jeweils eine Vielzahl von Methoden gibt. Für die Einzelbestimmung von Phenolen gibt es bestimmte Standardverfahren, die von der DIN-Kommission oder der amerikanischen Environmental Protection Agency (EPA) erarbeitet worden sind. Mit diesen Verfahren können aber nur

bestimmte Phenolderivate erfaßt werden. Im Einzelfall muß man jeweils überprüfen, ob die Standardverfahren anwendbar sind und die Untersuchungsparameter den Standortverhältnissen anzupassen sind. Durch die branchenspezifische Zuordnung der Phenolverbindungen wird dieser Schritt der Untersuchung erheblich vereinfacht.

Der Entwurf zur DIN-Norm 38 407 Teil 15 vom Dezember 1991 für gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen schlägt ein gaschromatographisches Nachweisverfahren für eine Anzahl von einwertigen¹ Phenolderivaten, u.a. Phenol, Kresole Chlorphenole, Phenylphenole und Naphthole, vor. Bei anderen Phenolderivaten, wie z.B. den Nitrophenolen, ist die Anwendung nicht gesichert und muß im Einzelfall geprüft werden. Die Methode eignet sich insbesondere für Trinkwasser und mäßig belastetes Oberflächenwasser. Bei Abwasser muß die Eignung aufgrund der höheren Konzentrationen im Einzelfall überprüft werden. Bei dem DIN-Verfahren werden die Phenole zuerst mit Hexan extrahiert und mit Pentafluorbenzoylchlorid (PFBC) derivatisiert. Anschließend erfolgt die gaschromatographische Trennung mittels zweier Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität. Als Detektor wird ein Elektroneneinfangdetektor (ECD) vorgeschlagen. In der Berliner Liste 1996, die Bewertungskriterien für die Beurteilung stofflicher Belastung von Böden und Grundwasser vorgibt, ist der Entwurf zur DIN-Norm als Standardnachweisverfahren für Chlor- und Alkylphenole vorgeschrieben (SENSUT 1996).

In den USA hat man das EPA Verfahren 604 entwickelt, mit dem 16 Einzelphenole, es handelt sich vor allem um Chlorphenole und einige Nitrophenole, bestimmt werden. Hierbei werden die Phenole nach Extraktion mit Dichlormethan mit Pentafluorbenzoylbromid (PFBC) derivatisiert und auf Kieselgelsäulen getrennt. Der Nachweis kann wahlweise mit einem Flammenionisationsdetektor, Elektroneneinfangdetektor oder einem Massenspektrometer erfolgen (EPA 1979).

¹ Einwertig bedeutet, daß die Verbindung nur eine Hydroxylgruppe hat. Brenzcatechin ist dagegen ein zweiwertiges Phenol, Pyrogallol ein dreiwertiges. Die Wertigkeit bezieht sich ausschließlich auf die Anzahl der OH-Gruppen.

3. Phenolentstehung und Phenolvorkommen

Phenole sind ubiquitär in der Umwelt vorhanden. Einerseits sind sie Naturstoffe, die vielen Nahrungsmitteln ihren charakteristischen Geschmack verleihen, sie spielen aber auch im Nährstoffhaushalt von Pflanzen eine wichtige Rolle und sind funktionelle Bestandteile natürlicher Makromoleküle, wie der Huminstoffe. Phenole entstehen aber auch in Folge menschlicher Aktivität, beispielsweise bei der Verkokung von Steinkohle. Phenole sind außerdem in vielen Produkten, z.B. Benzin, Arzneimitteln oder Kosmetika als Beimengungen enthalten und gelangen so in die Umwelt. Sie können auch aus anderen Substanzen sowohl in der Atmosphäre wie im Untergrund gebildet werden. Ziel dieses Kapitels ist es, die natürliche und anthropogene Phenolentstehung und die resultierenden Phenolvorkommen zu beschreiben und bezüglich ihrer Grundwasserrelevanz zu charakterisieren.

3.1. Natürliche Phenolentstehung und Vorkommen

In der Natur kommen zahlreiche Phenole vor, sie sind z.B. Bestandteile von organischen Makromolekülen wie Lignin, andere Phenole sind bekannt als ätherische Öle. Kresole und Kresolether finden sich in schwarzem Tee, Jasminblütenöl, Ylang-Ylang-Öl, oder in den Blättern der Bitterorange (ULLMANN 1974 Bd. 15: 61). Der Gewürzstoff in Nelken (Eugenol), Anis (Anisol), Thymol in Campher, aber auch Vanillin sind ebenfalls Phenolderivate. Säugetiere scheiden Phenol und einige seiner Derivate als Stoffwechselprodukt im Harn aus (ULLMANN 1974 Bd. 18: 198).

Blätter enthalten phenolische Makromoleküle, die nachdem sie im Herbst von den Bäumen gefallen sind, zusammen mit Proteinen schwerlösliche Verbindungen bilden. Sie färben das Laub braun. In diesen Phenol-Proteinstrukturen sind große Teile des Stickstoffs aus den Blättern enthalten. Da sie nur schwer abbaubar sind, immobilisieren sie den Stickstoff während des Winters. Im Frühjahr, wenn die biologische Aktivität in den Böden ansteigt, wird der Stickstoff aus den Phenol-Proteinverbindungen freigesetzt und wird pflanzenverfügbar. So spielen Phenole eine wichtige Rolle im Nährstoffhaushalt von Waldböden. Phenolische Verbindungen beeinflussen zudem die Bodenmikroflora, die Entwicklung von Pilzen und das Wachstum höherer Pflanzen (KUITERS 1990). Die komplex aufgebauten Huminstoffe weisen ebenfalls phenolische Hydroxylgruppen auf, an denen auch Nährstoffe gebunden werden können.

3.2. Anthropogene Phenolentstehung und Vorkommen

3.2.1. Gaserzeugung als Beispiel unvollständiger Verbrennung

Phenole entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, also beispielsweise schon im Mittelalter und früher bei der Herstellung von Holzkohle oder bei Waldbränden. Im Industriezeitalter fallen bei der Erdölraffination und der Koksherstellung Phenole an. Phenole sind weiterhin ein Nebenprodukt der Gasgewinnung aus Kohle.

3.2.1.1 Beispiel Berlin

In Berlin entstand das erste Gaswerk 1825. Um 1895 produzierten die Berliner Gaswerke knapp 700.000 m³ Stadtgas pro Tag (BAUDIREKTION HAUPTSTADT BERLIN 1986: 90). Bis 1914 entstanden 25 weitere Gaswerke in den Berliner Stadtbezirken und seinen damaligen Randgemeinden u.a. im Prenzlauer Berg, Wedding, Schmargendorf und Lichtenberg (BÄRTHEL 1997). 1920 begann die Stilllegung kleinerer, oft privat betriebener Gaswerke. 1940 gab es noch acht städtische Gaswerke in der Stadt mit einer Kapazität von 2,4 Mio. m³/Tag, 38 Gasbehälter mit einem Gesamtvolumen von 2,1 Mio. m³ und fast 700 km Rohrnetz. Während des Krieges wurden die Gaswerke zu einem großen Teil zerstört, der Wiederaufbau setzte mit den 50er Jahren ein. Im Westteil der Stadt wurden die Kohleentgasung zunehmend durch die Benzinspaltung ersetzt, während man im Ostteil Anfang der 80er Jahre direkt zur Nutzung von Erdgas überging. Seit 1996 wird in Berlin ausschließlich Erdgas verwendet (BÄRTHEL 1997).

Kohle wurde mit Anfang der Industrialisierung ein wichtiger Rohstoff. Bei der Pyrolyse von Kohle entstehen Koks, Gas und Teer, der neben zahlreichen anderen Verbindungen auch Phenole enthält. Koks und Gas fanden von Anfang an Verwendung bei der Verhüttung von Eisen und der Produktion von Leucht- und Stadtgas. Der Teer war ursprünglich ein lästiges Nebenprodukt. Im Zuge der technischen Entwicklung konnten aber Verfahren entwickelt werden, in denen Teerinhaltstoffe Verwendung fanden. So entstand in Erkner bei Berlin 1860 die erste Teerdestillationsanlage Deutschlands. Eine der ersten Verwendungsmöglichkeiten für Phenole, die aus Teer gewonnen wurden, war die Imprägnierung von Bahnschwellen zum Holzschutz und der Einsatz von Phenolen als Bindemittel in Lacken.

Für die Phenolausbeute entscheidend sind der Rohstoff und die Schmelztemperatur. Den höchsten Phenolgehalt von ca. 30% haben Braunkohletereere dicht gefolgt von Steinkohle-Tief temperaturteeren (Pyrolysetemperatur bis 700°C). Steinkohle-Hochtemperaturteere (bis 1300°C) haben einen Phenolgehalt von ca. 2%. Je nach Herkunftsland der Kohle unterscheidet sich der Phenolgehalt bei verschiedenen Schmelztemperaturen, bleibt aber in der gleichen Größenordnung. Teer enthält folgende phenolische Substanzen: Phenol, Kresole, Xylenole als Hauptbestandteile, weiterhin höhere Alkylphenole, von denen die Ethylphenole die wichtigsten Vertreter sind (ULLMANN 1974 Bd. 22: 413). Da in der Kohle auch stickstoffhaltige Verbindungen enthalten sind, ist die Bildung von Nitrophenolen wahrscheinlich, wenn auch in geringen Mengen.

Die Phenole wurden hauptsächlich aus Hochtemperaturteeren gewonnen. Heute ist diese Form der Phenolgewinnung nicht mehr von Bedeutung. In der DDR setzte man hauptsächlich Braunkohle zur Stadtgasproduktion ein (ULLMANN 1974 Bd. 22: 414). In den Ostberliner Gaswerken wurde allerdings bis zur Stilllegung polnische Steinkohle verwendet. Da die Gasproduktion im Vordergrund stand, wurden die Öfen bei hohen Temperaturen gefahren (GAS-AG; persönliche Mitteilung). Das bedeutet, daß verhältnismäßig wenig Phenole im Teer aus Berliner Gaswerken angefallen sind. Während die jährliche Teermenge aus deutschen Kokereien zwischen 1937 und 1970 annähernd konstant bei ca. 1,5 Mio. t blieb, sank die Teermenge aus den Gaswerken von 300.000 t im Jahre 1937 bis auf ~100.000 t im Jahre 1970 (KINNER et al. 1986: E24).

Das bei der Pyrolyse entstehende Rohgas enthält neben gasförmigen Bestandteilen auch phenolhaltigen Teer, der bei der anschließenden Kühlung sofort bzw. im Teerscheideapparat abgetrennt wird (vgl. Abb. 3-1). Der Teer wird in Gruben zwischengelagert. Die Teerdestillation führte man meist nicht auf den Gaswerks- bzw. Kokereistandorten durch, sondern auf zentralen Teerdestillationsanlagen. In kleineren Gaswerken lohnte sich die Teeraufbereitung oder die Weiterleitung an zentrale Teerdestillationsanlagen oft nicht. Dann wurde der Teer verbrannt oder auf dem Werksgelände abgelagert (KINNER et al. 1986: E31). Mit Phenoleinträgen in den Untergrund muß daher auf diesbezüglichen Werksgeländen gerechnet werden.

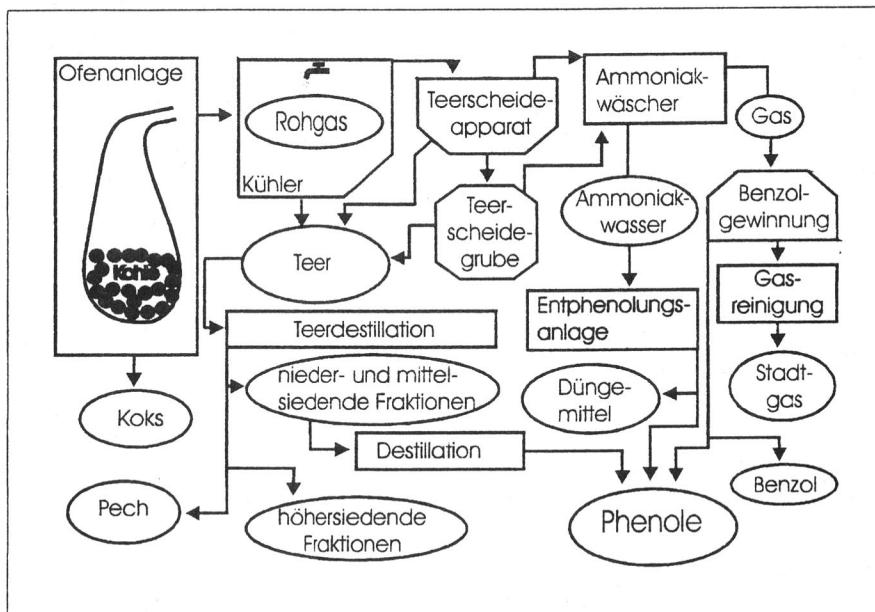


Abb. 3-1 : Phenolentstehung bei der Gaserzeugung (aus KINNER et al. 1986; verändert)

Der Teer wird in mehreren Aufbereitungsschritten zerlegt. Phenole sind in den niedrig- und mittelsiedenden Teerfraktionen enthalten. In Kokereiteeren aus dem Ruhrgebiet sind ca. 1% Kresole und Xylenole und 0,5 % Phenol enthalten. Die Bestandteile des Rohphenols lassen sich durch Extraktion voneinander trennen. Eine typische Zusammensetzung von Rohphenol enthält 15% Wasser, 30% Phenol, 12% o-Kresol, 18% m-Kresol, 12% p-Kresol, 8% Xylenole und einen Rückstand von 5% (ULLMANN 1974 Bd. 15: 63). Auf eine Trennung kann aber auch verzichtet werden, z.B. beim Teeröl für den Holzschutz.

Von den durch die Pyrolyse entstandenen Phenolen sind 40 % im Ammoniakwasser enthalten (ULLMANN 1974 Bd. 14: 554). Bis 1874 hat man das Ammoniakwasser überhaupt nicht aufbereitet, sondern direkt in die Gewässer eingeleitet oder auf dem Werksgelände versickern lassen (KINNER et al. 1986: E30). Als man 1880 anfing, das Ammonium zu gewinnen, wurden die Abwässer anschließend in große Klärbecken geleitet. Der Schlamm, der sich in den Becken absetzte, war phenolhaltig und wurde deponiert.

Die Entphenolung des Ammoniakwassers ist seit 1929 Pflicht, da die unbehandelten Abwässer Fischsterben in den Flüssen auslösten (KINNER et al. 1986: E9). Durch Waschen des Ammoniakwassers mit Benzol oder Teeröl werden die Phenole im Benzol angereichert.

Anschließend fällt man die Phenole mit Natronlauge. Die bei der Benzolgewinnung anfallenden Phenole können auf die gleiche Weise getrennt und weiterverarbeitet werden. Trotz der Entphenolungsanlagen gelangten beispielsweise noch 7.000 t Phenole jährlich in die Emscher, das ist genauso viel wie aus dem Ammoniakwasser gewonnen werden konnte (KINNER et al. 1986:E9).

Da fast alle Produkte der Verkokung eine wirtschaftliche Verwendung hatten, entstanden Entsorgungsprobleme im großen Maßstab erst durch die Verdrängung der Kohlechemie durch die Erdölchemie. Die Umweltrelevanz ehemaliger Gaswerke, Kokereien oder Teerdestillationsanlagen ergibt sich daher auch weniger aus der Produktion, sondern vielmehr aus der Stilllegung und dem Abriß von Anlagen. Kontaminationen können sich aber auch aus Leckagen, Handhabungsverlusten bei der Verladung, Havarien oder unsachgemäßer Lagerung ergeben haben.

3.2.2. Phenole bei Altlasten

Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (SRU) definiert als Altlasten einerseits Altablagerungen, das sind stillgelegte Deponien und sogenannte „wilde Kippen“, sowie Altstandorte, das sind im wesentlichen „Grundstücke stillgelegter Anlagen der gewerblichen Wirtschaft oder öffentlicher Einrichtungen, von denen durch eine Verunreinigung des Erdreichs eine Umweltgefährdung ausgehen kann“ (SRU 1989: 9). Der Altlastenbegriff ist rechtlich nicht festgelegt, aber es herrscht generell Einvernehmen darüber, daß es sich bei Altlasten um Folgen einer beendeten gewerblichen bzw. öffentlichen Tätigkeit, z.B. Truppenübungsplätze, handelt, von denen eine Gefährdung für die Umwelt ausgehen kann. In der Bundesrepublik gibt es ca. 200.000 Altlastverdachtsflächen.

Altablagerungen

Auf Deponien werden Hausmüll, gewerbliche Abfälle und Industriemüll abgelagert, die Phenolverbindungen enthalten. Die Phenole können mit dem Sickerwasser des Deponiekörpers in das Grundwasser verlagert werden. Im Grundwasser entsteht aufgrund des intensiven Sauerstoffverbrauchs durch die anfangs aerobe Umsetzung der organischen Verbindungen ein anaerober Bereich. Er ist in Abhängigkeit von der Entfernung zum Deponiekörper in unterschiedliche Redoxzonen gegliedert. In großer Entfernung zur Deponie steigt der Sauerstoffgehalt wieder an. Abbildung 3-2 zeigt die Erstreckung der Redoxzone der Deponie Vejen in Dänemark. Direkt im Anschluß an die Deponie befindet sich eine methanogene Zone im Grundwasser, die nach außen durch die sulfatreduzierende Zone begrenzt ist. In größerer Entfernung schließen dann die eisen-nitrat- und manganreduzierenden Bereiche im Grundwasser an. Insgesamt hat die

Redoxzone eine Ausdehnung von wenigen hundert Metern (CHRISTENSEN et al. 1996). Durch die verschiedenen Redoxbedingungen ergeben sich gute Abbaubedingungen für Phenolverbindungen, so daß in den Grundwasserproben dieser Deponie keine Phenole festgestellt wurden. Hierbei tritt neben den mikrobiellen Abbau auch die abiotische Reduktion durch Fe(II)-Ionen und andere Substanzen auf (HADERLEIN et al. 1995) (vgl. Kap. 6).

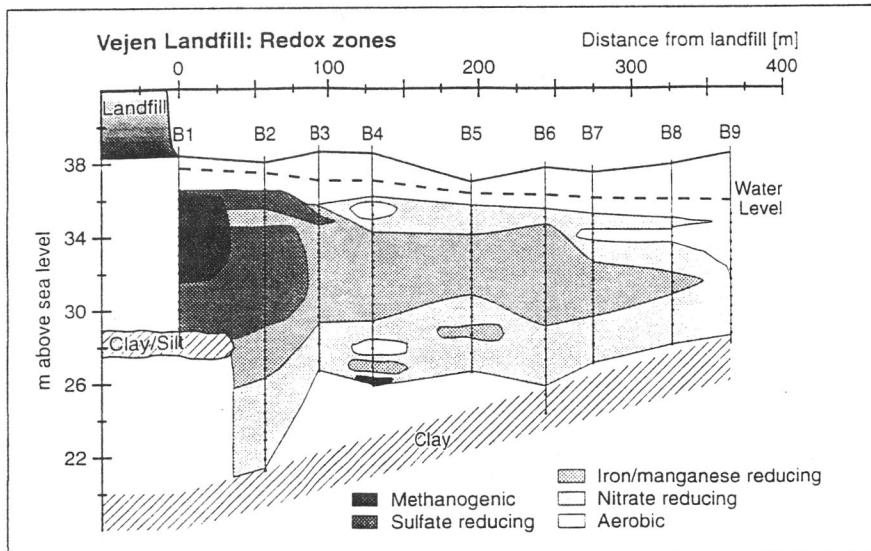


Abb. 3-2: Redoxzonen im Grundwasserabstrom der Deponie Vejen in Dänemark (Christensen 1996)

Im Grundwasserabstrom von Altablagerungen in der Bundesrepublik (alt) sind durch KERNDORFF et al. (1993) mehrere Phenolderivate nachgewiesen worden (Tab. 3-1). Die höchste Nachweishäufigkeit² haben p- und o-Kresol mit jeweils ca. 13%. Phenol wurde bei ca. 8% der Altablagerungen im Abstrom gefunden. 2,4,6-Trichlorphenol hat eine Nachweishäufigkeit von knapp 9%, fast die ganze Palette der Chlorphenole läßt sich im Grundwasserabstrom feststellen. In den USA sind durch PLUMB JR. (1991) ähnliche Untersuchungen durchgeführt worden, doch zeigt sich hier eine andere Verteilung der Phenole im Abstrom von Altablagerungen. Phenol hat mit knapp 19% die höchste Nachweishäufigkeit, die Kresole treten dagegen seltener als in der Bundesrepublik auf. Die Nachweishäufigkeiten der Chlorphenole liegen etwa im gleichen Bereich wie in der BRD (alt). Nitrophenole werden dagegen selten im Abstrom amerikanischer Deponien nachgewiesen, bei den deutschen Untersuchungen wurden sie nicht bestimmt.

² Nachweishäufigkeit: Häufigkeit, mit der eine Substanz in einer Konzentration >0,1 µg/L nachgewiesen wurde.

Aus der Stoffzusammensetzung von Deponieemissionen ins Grundwasser lassen sich keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Abfallzusammensetzung ziehen. Jedoch ist davon auszugehen, daß Nitro- und Chlorphenole entweder in dieser Form abgelagert worden sind oder aus anderen chlorierten bzw. nitrierten Aromaten gebildet worden sind. Dasselbe gilt für die Kresole. Aus den Untersuchungen von CHRISTENSEN (1996) ergibt sich, daß Phenolverbindungen im Abstrom von Deponien unter der Voraussetzung, daß die oben beschriebenen Redoxzonen im Grundwasser ausgebildet sind, bereits nach wenigen hundert Metern abgebaut sind.

Tabelle 3-1: Nachweishäufigkeiten einiger Phenolderivate im Abstrom von Altablagerungen in der Bundesrepublik Deutschland (alt) und den USA

Substanz	Nachweishäufigkeit in %	USA ³
p-Kresol	13,71	5,45
o-Kresol	12,9	4,28
2,4,6-Trichlorphenol	8,87	1,58
Phenol	8,06	18,80
3,5-Xylenol	8,06	-
3-Chlorphenol	4,84	-
2,4-Dichlorphenol	4,84	1,33
2,4,5-Trichlorphenol	3,94	0,44
2,6-Dichlorphenol	2,42	-
2-Chlorphenol	1,61	0,92
Pentachlorphenol	0,81	2,24
4-Chlor-m-kresol	-	1,33
2-Nitrophenol	-	0,52
4-Nitrophenol	-	0,47
2,4-Dinitrophenol	-	0,15
4,6-Dinitro-o-kresol	-	0,11

Daten aus Kerndorff et al. 1993, Plumb 1991

Altstandorte

Bei der Erkundung von Altstandorten muß unterschieden werden, zwischen Phenolen, die direkt aufgrund gewerblicher Tätigkeit in den Untergrund gelangen und Phenolen, die Abbauprodukte anderer Substanzen sind. Bei der ersten Gruppe lassen sich unmittelbar durch die Art des Gewerbes - z.B. Metallbearbeitung - bzw. des Produktionsabschnitts - z.B. Galvanik, Rückschlüsse auf die stoffliche Zusammensetzung der Kontamination ziehen. Hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

³ Für die Daten aus den USA beträgt die Nachweishäufigkeit >1 µg/L

Handelt es sich um Metabolite anderer Kontaminanten, sind Kenntnisse über Abbaumechanismen unter den gegebenen Bodenverhältnissen von besonderer Relevanz. Benzol kann beispielsweise durch enzymatische Oxidation zu Phenol umgewandelt werden. Beim aeroben Abbau von Kohlenwasserstoffen im Grundwasserkontaktbereich kann man einen drastischen Anstieg der Phenolkonzentration beobachten. Diese entstehen infolge der hohen mikrobiellen Aktivität als Metabolite anderer organischer Verbindungen (GOSSEL et al. 1991). Solche Metabolite können in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden, da die hierzu vorliegenden Erkenntnisse äußerst gering sind.

In Norddeutschland gibt es Altstandorte auf Geschiebemergel und sandigem Untergrund. Die dort vorkommenden pH-Werte und Redoxverhältnisse erschweren generell den Abbau, so daß selbst Stoffe wie die Phenole, die als leicht abbaubar gelten, eine erhöhte Beständigkeit aufweisen. In Kapitel 7.2. werden Untersuchungsergebnisse eines Gaswerksstandortes im Berliner Raum diskutiert, der vor ca. 30 Jahren stillgelegt wurde. Hier werden Phenol und Methylphenole im Grundwasser nachgewiesen.

3.2.3. Phenoleintrag in das Grundwasser aus kommunalen Abwässern und Gülle

Phenole sind nicht nur industrielle Rohstoffe, sondern auch in vielen Produkten für den täglichen Bedarf enthalten, wie beispielsweise 2-Phenoxyethanol als Konservierungsstoff in Kosmetika, als Antioxidantien in Lebensmitteln - BHA (3-t-Butyl-4-hydroxyanisol) oder BHT (2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol), in Gewürzen usw. (vgl. dazu Kap. 4). Zudem sind Phenol und Kresole normale Stoffwechselprodukte des Menschen und werden im Harn ausgeschieden. In kommunalen Abwässern lassen sich daher viele Phenole - wenn auch in geringen Konzentrationen - messen. Größtenteils werden die Phenole während der Klärung abgebaut, trotzdem können sie im Abfluß der Kläranlagen noch nachgewiesen werden.

So konnten 1994 in gereinigten Abwässern aus den drei größten Kläranlagen Schwedens (Stockholm, Göteborg und Malmö) knapp 140 Chemikalien, darunter auch Phenole, in Konzentrationen von 0,5 - 50 µg/L bestimmt werden (PAXÉUS 1995). Die Phenole zeigten größtenteils Konzentrationen von weniger als 1 µg/L. Bei den phenolischen Verbindungen handelt es sich größtenteils um Antioxidantien für Lebensmittel oder Kunststoffe wie BHT, BHA, 2,6-di-t-Butyl-4-ethylphenol und anderseits um Tenside - Alkylphenolethoxylate - bzw. deren Abbauprodukte Octyl- und Nonylphenol.

4-Nonylphenole (es gibt ca. 20 Isomere) stellen sowohl das Ausgangsmaterial als auch das Abbauprodukt von 4-Nonylphenolpolyethoxylaten (NPnEO), einer bis vor wenigen Jahren gängigen Tensidgruppe, dar. AHEL et al. (1994) schätzen die produzierte Menge an NPnEO 1992 für Westeuropa, USA und Japan auf mehr als 360.000 t pro Jahr, damit stellen sie ungefähr 10 % des Tensidmarktes dar. Bei der Abwasserreinigung entstehen aus den Tensiden zu ca. 30% wieder Nonylphenole. Sie lassen sich unter anaeroben Bedingungen nur schlecht abbauen und reichern sich deshalb teilweise im Klärschlamm an. Bei ca. 150 untersuchten Klärschlämmen aus Westdeutschland konnte bei 97% der Proben Nonylphenol nachgewiesen werden, der Konzentrationsmedian betrug 83,4 mg/kg TS (JOBST 1995). Da sowohl Octylphenol wie Nonylphenol eine Wasserlöslichkeit im mg/L-Bereich besitzen (vgl. Tab. 5-1), kommt es auch zum Austrag mit den gereinigten Abwässern in den Vorfluter (AHEL et al. 1992a). Nonylphenole reichern sich in aquatischen Organismen an, sind stark fischtoxisch und zeigen außerdem eine hormonähnliche Wirkung (BOKERN et al. 1996). Die Industrie hat sich daher verpflichtet die Produktion dieser Tenside schrittweise zu drosseln (JOBST 1995).

Eine weitere Schadstoffgruppe bedeutsam für das Trinkwasser sind Chlorphenole, da sie das Wasser geruchsmäßig und geschmacklich beeinträchtigen. Sie können u.a. bei der Trinkwasseraufbereitung entstehen, beispielsweise wenn Oberflächenwasser zur Trinkwassergewinnung genutzt und dieses aus hygienischen Gründen gechlort wird. Im Rohwasser vorhandene Huminstoffe reagieren mit den Chlorierungsreagentien, dabei können neben zahlreichen anderen organischen Chlorverbindungen Chlorphenole gebildet werden. (LE CLOIREC et al. 1990). Schon bei einer Konzentration von 0,5 ppb Chlorphenol im Trinkwasser kommt es zu einer geschmacklichen Beeinträchtigung (SCHEIN 1983). In dieser Konzentration sind Chlorphenole nicht toxisch. Da sich aber die Qualitätsanforderungen für Trinkwasser auch auf den Geruch und Geschmack erstrecken, dürfen Chlorphenole im Trinkwasser nicht vorhanden sein. Es ist daher höchst unwahrscheinlich, daß Chlorphenole in höheren Konzentrationen auf dem Weg Trinkwasser - Abwasser in Oberflächen- oder Grundwässer gelangen können.

Persistente Phenole aus Kläranlagen stellen eine Belastung für Oberflächengewässer und mit ihnen verbundene Nutzungen, wie Fischerei und Baden, dar, für das Grundwasser sind sie aber nur von untergeordneter Bedeutung, da sie auf dem Weg in das Grundwasser verdünnt werden. AHEL et al. (1996) untersuchten anhand von Schweizer Flüssen und angrenzenden Grundwasserleitern mit welcher Größenordnung bei Nonylphenoleinträgen aus Oberflächenwässern in das Grundwasser zu rechnen ist. So beträgt die Nonylphenolkonzentration im Fluss Glatt nördlich von Zürich im Mittel 2,7 µg/L. Im

Grundwasserleiter kann im Abstand von 2,5 m vom Ufer noch eine Konzentration von 0,96 µg/L, also ungefähr ein Drittel der Oberflächenwasserbelastung festgestellt werden. Die Nonylkonzentration im Grundwasserleiter beträgt nach 5 m Abstand noch 0,4 µg/L und sinkt dann mit zunehmender Entfernung vom Ufer weiter (AHEL et al. 1996). Das bedeutet, daß es punktuell in Ufernähe zu einer Grundwasserbelastung durch Nonylphenole kommen kann.

Ein wichtiger anthropogener Eintrag von Phenolen in die Pedo- und Hydrosphäre ist die Aufbringung von Gülle auf landwirtschaftliche Nutzflächen. In den Niederlanden beträgt aus diesem Grund die Phenolkonzentration in Grundwässern, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden 1 - 9 µg/L (MONTIZAAN 1994: 39). Im städtischen Bereich bzw. auf Industrie- und Gewerbeflächen spielen diese Phenoleinträge nur eine untergeordnete Rolle.

3.2.4. Phenoleintrag in das Grundwasser aus der Atmosphäre

Phenole* können in der Atmosphäre aus monozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Hydroxylradikalen gebildet werden (SCHLEYER et al. 1995). Die dazu benötigte Energie liefert die Sonne (Photoxidation). RIPPEN (1995) schätzt die jährlich global in die Umwelt gelangende Menge von DNOK (4,6-Dinitro-o-kresol), eine als Breitbandpestizid eingesetzte Substanz, auf 20.000 t. Diese Menge ist aber nicht auf den Pestizideinsatz zurückzuführen, sondern auf die photochemische Umwandlung von Toluol aus Autoabgasen zu DNOK. In Westdeutschland schätzt man, daß jährlich 250.000 t Toluol und 60.000 t Benzol aus Autoabgasen in die Atmosphäre gelangen, aus denen photochemisch u.a. 20.000 t/a Nitrophenole gebildet werden (SCHLEYER et al. 1995). Phenol, Alkyl- und Nitrophenole entstehen aber auch direkt bei der unvollständigen Verbrennung von Motortreibstoffen und gelangen so in die Atmosphäre (TREMP et al. 1993). Im städtischen Bereich liegt die Phenolkonzentration in der Luft bei 8 µg/m³, in stark industrialisierten Gegenden kann die Konzentration punktuell bis zu 200 µg/m³ ansteigen (MONTIZAAN 1994: 102). Insbesondere bei der Härtung von Phenolharzen, z.B. in Spanplattenwerken, werden signifikante Mengen an Phenol in die Luft abgegeben.

Bis auf die genannten Einträge bleibt die Phenolbelastung in der Luft relativ gering. Analysen mehrerer Niederschlagsproben von 1989 / 90 aus Hannover von LEVSEN et al. (1990) bestätigen diesen Sachverhalt. Phenol wurde bis zu einer Maximalkonzentration von knapp 60 µg/L im Regenwasser gemessen, die Durchschnittskonzentration im Niederschlagswasser beträgt 5,6 µg/L. Die Konzentrationen der Kresole betragen maximal 9,9 µg/L. Nitrierte Phenole konnten ebenfalls in den Proben nachgewiesen werden, und zwar in einer Durchschnittskonzentration von 5,4 µg/L (4-Nitrophenol).

Diese Ergebnisse decken sich mit vergleichbaren Untersuchungen aus den USA und Kanada. In Niederschlagsproben aus Portland, Oregon (USA) wurde 3,5-Xylenol, Guajacol, 2-Nitrophenol und 2,4,6-Trichlorphenol in Konzentrationsbereichen von 0,01 bis ~ 5 µg/L gemessen (LEUENBERGER et al. 1985). Die Phenolkonzentrationen aus den kanadischen Untersuchungen liegen dagegen höher. Hier wurden nur Starkregenereignisse berücksichtigt. Die höchsten Konzentrationen im Niederschlagswasser städtischer Regionen des kanadischen Bundesstaates Alberta haben 4-Nitrophenol mit maximal 19 µg/L sowie Phenol und 2,4-Xylenol mit jeweils 10 µg/L. Die Konzentrationen der Chlorphenole lagen im Schnitt bei 2 µg/L (MAKEPEACE et al. 1995).

Phenole können photochemisch gebildet oder auch wieder abgebaut werden. MONTIZAAN (1994: 31) schätzt die Halbwertszeit für Phenol in der Luft auf 5 Stunden, da es leicht mit Radikalen reagiert. Zudem werden Phenole an der Bodenmatrix adsorbiert oder im ungesättigten Boden abgebaut. Trotzdem lassen sich atmogene Nitrophenole im Grundwasser nachweisen. SCHLEYER et al. (1995) untersuchten Niederschlags-, Sicker- und Grundwasserproben von Standorten, die nicht durch industrielle Emissionen, Deponien oder Altlasten beeinflusst sind. Bei 18 % der Grundwasserproben konnten Nitrophenole, wenn auch in geringen Konzentrationen gemessen werden. Die mittlere Konzentration der Nitrophenole im Grundwasser beträgt ~1,4 nmol/L. Oberflächennahe ungeschützte Grundwasserleiter können demnach durch atmogene Nitrophenole nachteilig beeinflusst werden. Dieser Eintragspfad ist aber im Verhältnis zum Eintrag von Nitrophenolen in das Grundwasser bei Altlasten vernachlässigbar.

4. Industrielle Synthese und Verwendung von Phenolen

4.1. Herstellung von Phenol und Phenolderivaten

Bereits 1867 wurde mit der Sulfonierung von Benzol das erste technische Verfahren zur Phenolsynthese entwickelt. Dabei entsteht zuerst das Salz der Benzolsulfonsäure aus dem dann über die Alkalischmelze Phenol unter Abspaltung von Natriumsulfat entsteht. Seit den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts hat sich das Hock-Verfahren zur Phenoldarstellung durchgesetzt. Dabei wird Benzol mit Propylen alkyliert. Das entstandene Isopropylbenzol oder Cumol wird anschließend zu Cumolhydroperoxid oxidiert. Das Reaktionsprodukt wird danach in Phenol und Aceton gespalten. Das Hock-Verfahren ist auch deshalb so beliebt, weil es für das Koppelprodukt Aceton eine wirtschaftliche Verwendung gibt (ULLMANN 1974 Bd. 18: 179). Ausgangsprodukt für die einfachen Phenole sind meist Benzol, Cumol oder Toluol. Für die höheren Phenolderivate stellen Phenol, Kresole oder die entsprechenden Chlorphenole das Ausgangsmaterial dar (vgl. ULLMANN 1974 Bd. 15:61 ff. und Bd. 18: 177 ff.).

An dieser Stelle soll beispielhaft auf die Produktion von Phenolharzen, Bioziden und Sprengstoffen eingegangen werden, da hierbei große Mengen von Phenol umgesetzt werden. Die Herstellung von Tensiden aus Octyl- und Nonylphenolen wurde bereits kurz in Kapitel 3.2.3 angesprochen. Phenole werden außerdem zu Stabilisatoren aller Art, Medikamenten u.v.m. weiterverarbeitet.

4.1.1. Phenolharze

Die größte Menge der hergestellten Phenole werden zu Phenolharzen verarbeitet. Phenolharze sind die ersten Kunststoffe, die großtechnisch hergestellt wurden. Zur Darstellung der Polymere setzt man hauptsächlich Phenol, aber auch Kresole und höhere Alkylphenole ein (vgl. Abb. 2-5). Phenolharze werden seit 1902 technisch als Ersatz für Schellacke hergestellt. Ursprüngliches Einsatzgebiet waren Kunstharze und Bindemittel für Öllacke. Zwischen 1928 und 1931 vergrößerte sich der Einsatzbereich auf lufttrocknende Lacke, Preßmassen und Elektroisolierstoffe. Ab Mitte der dreißiger Jahre wurden Phenolharze aus diesen Bereichen verdrängt. Neue Verwendungsmöglichkeiten ließen aber nicht auf sich warten. So begann man, Phenolharze als Klebstoffe oder Holzleime, Druckfarbebindemittel, wasserlösliche Lacke, temperaturbeständige Bindemittel oder Schichtpreßstoffe einzusetzen (ULLMANN 1974 Bd. 18: 245 ff.). 1988 betrug die Produktion von Phenolharzen weltweit 2,9 Mio. t, in Westeuropa wurden davon 580.000 t hergestellt. Größter Hersteller sind die USA mit 1,4 Mio. t (RÖMPP 1989: 3352). Phenolharze werden

heutzutage hauptsächlich in Holzwerkstoffen, Isoliermaterialien und als Formmassen verwendet. Tab. 4-1 gibt Aufschluß über den Verbrauchsanteil verschiedener Harzanwendungen in den USA und der Bundesrepublik 1988 sowie den Anteil der Phenolharze im Werkstoff. Neben den Alkyl- und Chlorphenolen ist auch Bisphenol A ein wichtiger Rohstoff für die Herstellung von Kunststoffen, aus ihm werden Phenoxyharze hergestellt. Caprolactam, das aus Phenol hergestellt wird, ist der Grundbaustein für Nylon.

Tabelle 4-1: Verbrauch von Phenolharzen nach Anwendungsgebieten unter Angabe des Binderanteils im Werkstoff; Stand 1988

Anwendung	Verbrauchsanteil (in %)		Binderanteil im Werkstoff (in %)
	USA	BRD	
Holzwerkstoffe	56	25	10
Isoliermaterialien	16	18	2-30
Formmassen	6	15	40
Laminate	7	10	30-50
Lacke	1	7	50
Gießerei	2	7	2
Schleifmittel	1	3	12
Reibbeläge	1	3	10
Sonstige Anwendungen	10	12	5-50
insgesamt	100	100	
Gesamtverbrauch (in 1000 t)	1379	190	

aus Römpf 1989

Nicht ausgehärtete Phenolharze enthalten immer einen Anteil von freiem (nicht-vernetztem) Phenol, das durch unsachgemäße Handhabung in die Umwelt gelangen kann. Ausgehärtete Phenolharze dagegen gelangen nur schwer in den Untergrund und stellen somit keine Bedrohung des Grundwasserreservoirs dar.

Eine Ausnahme bilden Gießereisande, die ungefähr 5% nicht-vernetzte oder wasserlösliche Phenolharze (Novolake) enthalten (RÖMPF 1989: 3353). Hierbei handelt es sich um Metallgußformen aus Sand, in denen die Phenolharze als Bindemittel dienen. Beim Gießen emittieren die Gußformen freies Phenol. In den Niederlanden hat man eine durchschnittliche Phenolemission von 0,35 g/kg Gießereisand ermittelt (MONTIZAAN 1994: 27). Eine Studie über industrielle Abwässer aus den USA von 1983 zeigt, daß Abwässer aus Gießereien im Median über 100 µg/L Kresole enthalten (RIPPEN 1995). Die benutzten Formen werden oft auf dem Betriebsgelände abgelagert (KINNER ET AL. 1986:

E79). Inwieweit Phenole auf diesem Weg in den Untergrund gelangen können, kann nur im Einzelfall geprüft werden.

4.1.2 Pestizide und Herbizide

Phenole sind wichtige Ausgangsstoffe für Biozide⁴. Von den ca. 250 untersuchten Phenolderivaten stehen 65 im Zusammenhang mit der Biozidproduktion entweder als Ausgangsstoffe oder Zwischenprodukte bzw. können direkt als Biozid eingesetzt werden (vgl. Tab. 4-3). Zu der letzten Gruppe gehören vor allem die höher chlorierten Phenole - z.B. 2,4,5-Trichlorphenol oder Pentachlorphenol - aber auch einige Nitrophenole wie z.B. DNOK.

Der ausgiebige Einsatz von Pestiziden und Herbiziden dokumentiert sich auch im Wasser. In Reinwässern (!) lassen sich über 60 verschiedene Phenolderivate nachweisen, jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen (ng/L). Hierbei handelt es sich überwiegend um Pestizidrückstände - DNOK, IOXYNIL oder Pentachlorphenol- bzw. deren Metabolite (KOCH et al. 1995).

Die meisten Biozide zeigen neben der gewünschten Wirkung viele Nachteile. Sie schädigen Nutztiere wie Bienen, reichern sich in der Nahrungskette an, sind teilweise krebsfördernd und oftmals mutagen. Von daher gilt ihnen besondere Aufmerksamkeit, was sich auch in Verordnungen und Vorschriften zeigt. Viele Biozide sind der Wassergefährdungsklasse 3 zugeordnet, was bedeutet, daß man beim Umgang mit ihnen besondere Vorsicht walten lassen muß (BEIRAT BEIM BMU 1996). In der DIN-Norm zur Einzelanalyse von Phenolen sind besonders Biozide und Biozidmetabolite berücksichtigt (DIN-Norm 38 407 F15).

Der großflächige Einsatz von Bioziden ist v.a. an den ländlichen Raum geknüpft. Für die Altlastenproblematik ist daher weniger der Einsatz von Pestiziden sondern ihre Herstellung, und damit Ausgangs- und Zwischenprodukte von Bedeutung. Im weiteren werden daher Phenole, die ausschließlich als Biozide verwendet werden, nicht vorrangig berücksichtigt. Ausnahmen stellen die in der DIN-Norm aufgelisteten Biozide und -metabolite dar.

⁴ Als Biozide werden Substanzen definiert, die Schädlinge und Unkraut bekämpfen, wie Pestizide, Herbizide, Fungizide, Bakterizide usw.

4.1.3 Sprengstoffe

Nitrophenole eignen sich zur Produktion von Sprengstoffen, da sie bei der Entzündung erhebliche Gasmengen freisetzen und Drücke erzeugen. Bekanntestes Phenolderivat zur Herstellung von Sprengstoffen ist die Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol). Einige andere nitrierte Phenolderivate, wie die Mono- und Dinitrophenole dienen ebenfalls zur Herstellung von Sprengstoffen (HAAS 1996). Auch bei der Herstellung von TNT (Trinitrotoluol) fallen oft Nitrophenole und -kresole an (MUßMAN et al. 1995).

Wegen des großen Wasserbedarfes bei der Herstellung von Sprengstoffen wurden die meisten Produktionsstätten in der Bundesrepublik in Gebieten mit hohen Grundwasservorräten errichtet (SCHUBERT 1994). Im Grundwasserabstrom einer stillgelegten Munitionsfabrik in Elsnig / Sachsen konnten insbesondere DNOK (8,6 µg/L), 3-Nitrophenol (9,5 µg/L), 2,4-Dinitrophenol (26,5 µg/L) in höheren Konzentrationen nachgewiesen werden (MUßMAN et al. 1995). Nitrophenole sind ausgesprochen persistent im Grundwasser. Im Abstrom einer zwischen 1914 - 18 betriebenen Sprengstofffabrik in den USA konnte man noch 1973 in 1,6 km Entfernung 700 µg/L Pikrinsäure messen (RIPPEN 1995).

Die Produktionsmengen von Phenolen, die in Deutschland zu Sprengstoffen verarbeitet wurden, ist in den Kriegsjahren besonders hoch gewesen. RIPPEN (1995) gibt für die Kriegsjahre folgende Produktionsmengen für Pikrinsäure an: 1940 2700t; 1944 4000t und 1945 500t. In der gesamten Bundesrepublik befinden sich ca. 3200 Verdachtsstandorte für Rüstungsaltlasten, davon liegen 80 in Berlin und 336 in Brandenburg. (HAAS 1996). Ob sich nitrierte Phenole auch außerhalb von Rüstungsaltlasten anfinden, z.B. in Bombentrichtern im Stadtgebiet, ist unklar.

4.1.4. Produktionsmengen

Mengenmäßig den größten Produktionsanteil unter den Phenolverbindungen hat Phenol. 1987 wurden innerhalb der EU über eine Millionen Tonnen Phenol produziert. Der überwiegende Anteil der Phenolproduktion dient der Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harzen. Für Westeuropa 1981 gibt MONTIZAAN (1994: 28) folgenden Verbrauch von Phenol an: 36 % Phenolharze, 28 % Caprolactam, 17 % Bisphenol A, und 19 % für andere Produkte. Während der Kriegsjahre wurde Phenol in großen Mengen zu Sprengstoffen verarbeitet. Nonylphenole sind mengenmäßig nach Phenol die wichtigsten Vertreter dieser Stoffgruppe. 1987 wurden in Westeuropa 70.000 t Nonylphenol hergestellt (BUA 1988b). Der größte Teil der Produktion wird zur Herstellung von Tensiden verwendet (AHEL et al.

1994). Auch Bisphenol A wird in großen Mengen produziert, 1976 zu 136000 t, hier liegen jedoch keine neueren Daten vor.

In Tabelle 4-2 werden Produktionsmengen für Phenol und einige seiner Derivate aufgeführt. Bei vielen Phenolen, insbesondere denen, die als Hilfsstoffe eingesetzt werden, sind Mengenangaben kaum erhältlich. Die Angaben erfolgen für unterschiedliche Zeiträume und verschieden große Regionen (BRD, EU, USA). Daher können die Mengenangaben nur ein qualitatives Ranking für die Relevanz der einzelnen Phenole ermöglichen. Zahlen für die USA wurden nur angegeben, falls für die EU oder Bundesrepublik keine Daten vorhanden waren.

Innerhalb der EU wurden in den 80er Jahren folgende Derivate in Mengen über 10.000 t produziert: Phenol, Nonylphenol, 4-Aminophenol, m-Anisidin, 4-Chlor-m-kresol, 2,4-Dichlorphenol, Hydrochinon, Kresole und 2-Naphthol. Steigende Produktionsmengen weisen Phenol und monochlorierte Phenole auf. Die Produktionsmengen für die höher-chlorierten Phenole sinken dagegen. Die produzierte Menge an Pentachlorphenol ist innerhalb von zehn Jahren bis 1985 in der EU um mehr als die Hälfte gesunken, seit 1986 ist die Herstellung von PCP in der Bundesrepublik verboten (JOBST 1995). Auch die Herstellung von mononitrierten Phenolen ist stark zurückgegangen seit weniger Pestizide aus diesen Verbindungen produziert werden (BUA 1992a). Seit Anfang der 90er Jahre werden 2,3-Dichlorphenol, 4-Chlor-o-kresol, 2,4,5-Trichlorphenol und Resorcin nicht mehr in der Bundesrepublik hergestellt (BUA 1988c, 1993a, 1992b 1991a). Von Resorcin werden jedoch jährlich 3000t in die BRD importiert (BUA 1991a).

Tabelle 4-2: Produktionsmengen einiger Phenolderivate

Substanz	Ort	Jahr	Menge in 1000 t
4-Aminophenol	EU	'85	~15
2-Amino-4-chlorphenol	EU	'88	0,15
m-Anisidin	EU	'84	~15
Bisphenol A	EU	'76	136 *
4-t-Butylbrenzcatechin	USA	'85	0,5
2-t-Butyl-p-kresol	USA	'79 / '81	0,3 / >0,5
4-t-Butylphenol	USA	'89	~12
4-Chlor-3,5-xylenol	EU	'79	0,28
4-Chlor-m-kresol	EU	'79 / '89	0,8 / 12,0
	BRD	'90	2

Tabelle 4-2 (Fortsetzung): Produktionsmengen einiger Phenolderivate

Substanz	Ort	Jahr	Menge in 1000 t
2-Chlorphenol	EU	'78	4-6
2-Chlorphenol	BRD	'85	<1
3-Chlorphenol	BRD	'73 / '85	0,16 / <1
	BRD	'90	0,3-1*
4-Chlorphenol	BRD	'85	<1
	BRD	'90	2-3 *
BHT	USA	'89	9
2,6-Di-t-Butylphenol	USA	'89	~17
Dichlorophen	EU	'79	0,28
2,4-Dichlorphenol	EU	'79 / '88	25 / 17
	BRD	'84	7
2,4-Dimethylphenol	USA	'89	0,43 *
4,6-DNOK	BRD	per annum	<1
2,4-Dinitrophenol	BRD	per annum	~0,5
Dodecylphenol	USA	'87	54
Hydrochinon	EU	'75 / '84	25 / 20
Kresolgemisch	EU	'83	50
o-Kresol	BRD	'85	>1
m-Kresol	BRD	'74 / '85	1 / >1
	EU	'84	~9
p-Kresol	BRD	'85	<1
1-Naphthol	EU	'83	12
2-Naphthol	EU	'83	28
2-Nitroanisol	BRD	'87	4
4-Nitroanisol	BRD	'87	2
2-Nitrophenol	BRD	'85 / '88	3,4 / 0,5
4-Nitrophenol	BRD	'85 / '88	20,5 / 0,2
4-tert-Octylphenol	USA	'87	~20
4-Nonylphenol	EU	'87	70
Pentachlorphenol	BRD	per annum	>0,5
	EU	'74 / '85	13,0 / 6,0
Phenol	BRD	'77	270
	EU	'80 / '87	850 / 1150
Pikrinsäure	EU	'84	~3
Resorcin	BRD	'80 / '92	8 / 0
	EU	'83 / '90	7,7 / 8
Salicylaldehyd	EU	'83	~3,5
Salicylsäure	USA	'87	11,3
2,4,5-Trichlorphenol	EU	'76 / '84	3 / 0,001
	BRD	'85	<1
2,4,6-Trichlorphenol	BRD	per annum	<1
	EU	'88	2
Vanillin	USA	'87	~3,4

Daten aus ECDIN, HSDB, Ullmann (1974), BUA-Stoffberichte (1987-1993) und Rippen (1995); *Verbrauch

4.2. Verwendung von Phenol und Phenolderivaten

Phenole haben eine breite Verwendung als Rohstoffe in der chemischen Industrie, Arzneimittelherstellung und Kunstharszproduktion, aber auch als Neben- und Hilfsstoffe in vielen Branchen. Manche Einsatzbereiche für Phenole sind mittlerweile überholt. Das gilt beispielsweise für die Verwendung der Pikrinsäure bei der Herstellung von Batterien und Zündhölzern, als Beizmittel in der Textil- und Lederindustrie usw. (RÖMPP 1989: 3443). Auch die Verwendung von Pentachlorphenol, das lange ein gebräuchliches Konservierungsmittel für Holz etc. war, ist inzwischen eingestellt worden.

Da Phenole bei den meisten Produktionsprozessen nicht Hauptbestandteile sind, ist es kaum möglich, einen vollständigen Überblick über ihren Einsatz innerhalb der betreffenden Prozesse sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht zu geben. Anhand der Textilherstellung soll exemplarisch gezeigt werden, wie komplex sich eine branchenspezifische Recherche nach Schadstoffen gestalten kann, wenn es sich nicht um Rohstoffe sondern um Hilfsstoffe handelt. Ein weiteres wichtiges Verwendungsgebiet für Phenolderivate sind Stabilisatoren für Kunststoffe und Mineralölprodukte. Auch in Haushaltsprodukten, Medikamenten, Desinfektionsmitteln und Lebensmitteln finden sich Phenole wieder. Weiterhin werden sie in Form ihrer wässrigen Lösungen als Lösungsmittel verwendet. Um eine Vorstellung von der Größenordnung, in der Phenole verwendet werden, zu bekommen, können Phenolkonzentrationen im Abwasser herangezogen werden.

4.2.1. Phenole als Hilfsstoffe bei der Textil- und Lederherstellung

Die Nutzung von Phenolen bei der Textilherstellung gliedert sich in die Verwendung als Ausgangsstoffe für Farbstoffe und ihren Einsatz als Textilhilfsstoffe, also Substanzen, die die Herstellung von Geweben erleichtern.

Aus Phenolen können Azo-Farbstoffe über die Azo-Kupplung (vgl. Abb. 2-6) hergestellt werden. Azo-Farbstoffe bestehen aus zwei Phenylresten, die über eine Azobrücke (N=N) verbunden werden. Zusätzlich befinden sich an den Phenylresten meist andere Substituenten, die die Farbigkeit der Verbindung bedingen. Für die Herstellung von Azofarbstoffe können Phenol, p-Kresol, Salicylsäure, Resorcin, Phloroglucin, Naphthole und deren Sulfonsäuren sowie Aminophenole und Aminophenolsulfonsäuren verwendet werden. Naphthol-AS Azofarbstoffe werden dagegen aus dem Säureamid von 2-Naphthol als Kupplungskomponente hergestellt (ULLMANN 1974 Bd. 8: 250 ff). Viele Phenolderivate wie z.B. die Anisidine eignen sich ebenfalls zu Herstellung von Farbstoffen. Einige Chlor-

und Nitrophenole entstehen außerdem als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen (ECDIN, HSDB).

Phenole werden auch als Antioxidantien und Konservierungsstoffe beim Spinnen von Fasern und zum Weben verwendet. Ursprünglich wurden kresolhaltige Netzmittel zum Mercerisieren von Baumwolle eingesetzt. Auch das Anfärben der Fasern wird durch Phenol oder Resorcin erleichtert, da sie die Löslichkeiten von Farbstoffen verbessern. Außerdem kommen sogenannte Farbbelebuniger (carrier) zum Einsatz, die die Farbausbeute verbessern. Bei Polyesterfasern kann dazu o-Phenylphenol verwendet werden. Bei Zellulosefasern - z.B. Viscose - muß man beim Färben die Fasern vor Oxidation schützen, was meist durch einen Zusatz von Phenol erreicht wird. Textildruckfarben enthalten häufig phenolische Konservierungsstoffe. Textilien können außerdem noch ausgerüstet werden, was bedeutet, daß sie mit speziellen Eigenschaften versehen werden. Eine Behandlung mit Alkylphenolen führt z.B. dazu, daß Gewebe schmutzabweisend werden, manche Textilien werden auch mit chlorierten Phenolen behandelt, um sie vor Schädlingsbefall zu wahren (ULLMANN 1974 Bd. 23: S1 ff.).

CORREIA et al. (1994) haben anhand der britischen Textilindustrie untersucht, mit welchen Phenol-konzentrationen im Abwasser zu rechnen ist. Es handelt sich hierbei um eine repräsentative Literaturstudie. Dabei werden allerdings keine Einzelsubstanzen berücksichtigt, sondern die Konzentrationen als Phenolindex gemessen. Beim Reinigen von Baumwolle wurden beispielsweise 1,5 mg/L Phenol im Abwasser gemessen, was auf den Pestizideinsatz beim Baumwollanbau zurückzuführen. Auch im Abwasser, das beim Spinnen und Weben anfällt, liegt die Phenolkonzentration recht hoch bei 0,5 mg/L. Bei den anschließenden Arbeitsschritten sinkt die Phenolkonzentration des Abwassers, da Phenole die in diesen Arbeitsschritten verwendet werden, zu einem Teil an der Faser haften bleiben. Bei der abschließenden Behandlung gestrickter Textilien beträgt sie 0,24 mg/L, bei der Teppichherstellung 0,13 mg/L, bei der abschließenden Behandlung von gewebten Textilien liegt sie dagegen nur bei 0,04 mg/L (CORREIA et al. 1994). Insbesondere beim Färben bleiben die Hilfsstoffe häufig im Gewebe, und werden erst beim Trocknen und Fixieren in die Abluft freigesetzt (ULLMANN 1974 Bd. 23: 45).

Leder wird durch Gerben von Häuten hergestellt. Neben den traditionellen Gerbstoffen wie Eichenlohe haben sich auch synthetische Gerbstoffe - die Syntane - durchgesetzt. Die Syntane werden aus ein- oder mehrkernigen Phenolen hergestellt, die zuerst sulfoniert und anschließend mit Formaldehyd kondensiert werden (ULLMANN 1974 Bd. 16: 139). Wichtige Ausgangsstoffe sind hierbei Phenol, die Kresole, 2-Naphthol, Brenzcatechin und Resorcin.

Früher wurde auch Teer verwendet. Resorcin und Phenol-4-sulfonsäure können auch direkt zum Gerben eingesetzt werden. Zusätzlich zu der Herstellung von Syntanen werden Hämpe und Leder oft mit chlorierten Phenolen z.B. Pentachlorphenol, Chlorkresolen oder Trichlorphenol, konserviert (ECDIN, HSDB).

4.2.2. Phenole als Stabilisatoren für unterschiedliche Produkte

Unter Stabilisatoren versteht man Hilfsstoffe, die bei unbeständigen Materialien chemisch-physikalische Veränderungen wie Zersetzung oder Koagulation zu verhindern (RÖMPP 1989: 4265). Antioxidantien und andere Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Polymerisations-inhibitoren, Emulgatoren und Konservierungsmittel werden als Stabilisatoren zusammen-gefaßt. Stabilisatoren werden dem Produkt in geringen Mengen zugesetzt und werden im Laufe der Zeit im Produkt abgebaut.

Stabilisatoren in Kunststoffen, Lacken und Monomeren

Stabilisatoren werden vor allem Kunststoffen und Mineralölprodukten zugesetzt. Bei Kunststoffprodukten möchte man die Alterung verzögern, indem man Lichtschutzmittel und Antioxidantien hinzugibt. So werden beispielsweise Hydroxyphenone in PVC als Lichtschutzmittel eingesetzt (ECDIN). Wie bereits in Kapitel 2 besprochen, eignen sich Phenole als Alterungsschutzmittel oder Antioxidantien, da sie Radikale inertisieren. Diese Antioxidantien werden daher auch als „Radikalfänger“ benutzt. Bei den meisten phenolischen Antioxidantien handelt es sich um sperrige Moleküle mit tertiären Butylgruppen und weiteren, langkettigen Resten. Beispiel für Stabilisatoren unter den Alkylphenolen ist BHT (2,6-Di-t-butylkresol). Viele Alterungsschutzmittel bestehen auch aus zwei alkylsubstituierten Phenolresten, die über eine Methylengruppe (-CH₂-) oder Schwefelbrücke (-S-) miteinander verbunden sind, z.B. 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-t-butylphenol) oder 2,2'-Thio-bis-(2-methyl-6-t-butylphenol). Handelsnamen für Antioxidantien für Kunststoffe sind z.B. Irganox oder Nonoxy, hierbei handelt es sich um jeweils herstellerspezifische Mischungen mehrerer Antioxidantien (ULLMANN 1974 Bd. 8: 19). Nitro- und Chlorphenole werden nicht als Stabilisatoren für Kunststoffe verwendet.

Auch in Lacken benötigt man Stabilisatoren. So sind zwar Phenole heute nicht mehr Grundstoffe für Lacke, dafür aber als Alterungsschutzmittel und Antihautmittel wichtige Hilfsstoffe geblieben (KINNER et al. 1986 Anhang E). Antihautmittel verhindern, daß die Lacke im Gebinde frühzeitig an der Oberfläche härtet, hierzu werden z.B. Isopropylphenole verwendet (ULLMANN 1974 Bd. 18: 213). Auch bei anderen Produkten soll die Polymerisation verhindert werden, indem man ihnen Polymerisationsinhibitoren wie

Hydrochinon zugibt (ECDIN). TBC (4-t-Butylbrenzcatechin) ist ein Stabilisator für Styrol und Butadien (ECDIN).

Zusätze in Mineralölprodukten

In Mineralölprodukten (MKW) wie Benzin, Diesel, Düsentreibstoffen oder Schmierölen werden ebenfalls Phenole als Stabilisatoren eingesetzt. Hierbei handelt es sich vornehmlich um alkylphenolische Antioxidantien (ULLMANN 1974 Bd.: 8). Bei der umweltoffenen Anwendung von Mineralölprodukten können somit auch Phenole in den Boden oder das Grundwasser gelangen. Eine Schätzung für den Bodensee ergab, daß ca. 60 kg Phenol durch den Betrieb von Motorbooten in das Gewässer während der Sommermonate gelangen (KEMPF 1984). Im wäßrigen Eluat kontaminierten Gleisschotters lassen sich Phenole in einem Konzentrationsbereich von 50 mg/L nachweisen, die auf den Einsatz von MKW-Produkten zurückführen sind (TIEFEL et al. 1994). Mit Phenolkontaminationen im Bereich von Bahnanlagen, die aus der Verwendung von MKW stammen, ist vorrangig dort zu rechnen, wo Lokomotiven länger halten, also auf Bahnhöfen oder Abstellgleisen aber auch dort, wo Schienen und Weichen geschmiert werden. Zusätzlich zu den Antioxidantien kommen Schmieröladditive, wie Dodecylphenole, Markierungssubstanzen für Heizöl, wie Nonylphenole, Gum-inhibitoren in Benzinen wie z.B. BHT. In Altöl können daher auch Phenolverbindungen vorhanden sein (KINNER et al. 1986: E187)

4.2.3. Weitere Verwendungsmöglichkeiten

Lösungsmittel

Phenol und Xylenole werden als wäßrige Lösungen als Lösungsmittel verwendet. Phenolether ohne Hydroxylgruppen wie Anisole oder Dimethoxybenzole eignen sich aufgrund ihrer Unpolarität und Reaktionsträgheit ebenfalls gut als Solvens. Weitere Phenole, die als wäßrige Lösungen Lösungsmittel darstellen, sind 2-Hydroxybenzonitril, 4-Chlor-o-kresol, Pentafluorphenol, 4-Nitrophenol und Phloroglucin (ECDIN, HSDB). Dabei ist zu beachten, daß die meisten Lösungsmittel, die Phenol enthalten besondere Einsatzgebiete haben. Wäßrige Kresolgemische (Kresylsäuren) werden beispielsweise speziell als Lösungsmittel für Kunstharzüberzüge in der Elektroindustrie verwendet (ULLMANN 1974 Bd. 15: 72). Phenoxyethanol wird als Solvens für Farben und Tinten benutzt (ECDIN). 4-Hydroxyacetophenon fungiert dagegen als Lösungsmittel in Parfums (ECDIN).

Metallbranche

Für die Industriegebiete spielt die Metallverarbeitung eine wichtige Rolle. Phenole werden hier zu verschiedenen Zwecken verwendet. Galvanikbäder enthalten oft Zusätze von

Phenolsulfonsäuren, Pyrogallol, Phloroglucin oder Naphthol, um die Acidität des Bades einzustellen. Die Pikrinsäure wurde früher zum Kupferätzen verwendet. Auf den Einsatz von Phenolharzen bei der Metallgießerei wurde bereits hingewiesen. Auch bei der Erzgewinnung fallen Phenole an. Bei der Eisenerzflotation werden Phenol, Kresole und Xylenole als Hilfsstoffe eingesetzt. Schlämme, die bei der Versinterung von Roheisen anfallen, sind phenolhaltig (KINNER et al. 1986: E45).

Holzverarbeitung

Neben der Verwendung von phenolhaltigen Harzen bei der Herstellung von Spanplatten werden Phenole bei der Holzverarbeitung vor allem als Konservierungsstoffe eingesetzt. Bahnschwellen und Elektromaste sind oft mit Teeröl imprägniert worden, das aus Phenol, Kresol und Xylenol besteht. Pentachlorphenol ist ebenfalls ein weitverbreitetes Holzschutzmittel. Hier ist vor allem beim Imprägnieren mit Phenoleinträgen in den Untergrund zu rechnen. Chlorierte Phenole werden häufig als Fungizide in Sägewerken und Spanplattenwerken verwendet. Daneben enthalten Leime oft chlorphenolische Konservierungsstoffe (KINNER et al. 1986: Anhang E). In einer amerikanischen Studie über die Abwasserzusammensetzung von Gewerbebetrieben von 1983 konnten in einem holzverarbeitenden Betrieb 23 mg/L o-Kresol im Abwasser gemessen werden. Der Median für o-Kresol betrug 210 µg/L, für p-Kresol 167 µg/L (RIPPEN 1995). Im Grundwasser in der Nähe eines finnischen Sägewerkes, das Holzschutzmittel verwendete, fand man bis zu 6,3 µg/L 2,4,5-Trichlorphenol (RIPPEN 1995).

Papierherstellung

Allgemein bekannt ist die Verwendung verschiedener Chlorphenole zum Bleichen und Konservieren von Zellstoff. Hierbei entstehen eine Vielzahl von chlorphenolischen Verbindungen, wie Chlorguajacole und -veratrole (Phenoether) oder Chlorbrenzcatechine (NEILSON et al. 1994). Das unbekümmerte Umgehen mit Chlorphenolen beim Papierbleichen hat oft dazu geführt, daß im Umkreis von Papierfabriken Seen belastet sind. Insbesondere für Finnland gibt es zahlreiche Untersuchungen über Anreicherungen von Chlorphenolen in Seesedimenten. So wurden in Sedimentfallen, die unmittelbar im Abstrom einer Papierfabrik am südlichen See Saimaa in Finnland gelegen sind, 0,8 µg/g Chlrophenole, ~17 µg/g Chlorguajacole und ~16 µg/g Chlorveratrole im Sediment gemessen. In größerer Distanz zur Papierfabrik nehmen die Konzentrationen in den Sedimentfallen ab, da die chlorierten Ether im Sediment festgelegt oder abgebaut werden. Die Chlorphenole werden dagegen weiter transportiert (KUKKONEN et al. 1996).

Arznei- und Desinfektionsmittel

Einige Phenole werden zur Herstellung von Medikamenten genutzt, wie z.B. Salicylsäure zur Herstellung von Aspirin. Andere Phenole wie Diethylstilbestrol oder Hexachlorophen werden direkt als Hormone oder Arzneimittel verwendet. Dazu kommen noch phenolische Antioxidantien, die auch zahlreichen Medikamenten zugesetzt werden, wie z.B. 6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin oder Alkylgallate (ULLMANN 1974 Bd. 8: 20).

Phenole sind in Konzentrationen von 1 g/L keimtötend (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE 1996: 74). Alkylierung, Chlorierung oder die Substitution mit Phenylresten erhöhen die keimtötende Wirkung von Phenol (ULLMANN Bd. 10: 48). Die Anwendung von Phenol als Desinfektionsmittel ist jedoch aufgrund seiner Toxizität und seines strengen Geruchs stark zurückgegangen. Handelsnamen für phenolische Desinfektionsmittel sind unter anderem Baktol (Kresole, Phenyl- und Benzylphenole), Sagrotan (4-Chlor-m-kresol, o-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol), Carbonsäure (Phenol) oder Preventol (Benzylphenol) (ULLMANN 1974 Bd. 11: 51). Krankenhausabwässer enthalten demnach häufig Phenole. Abwässer des Klinikums Freiburg wiesen im Mittel 132 µg/L Phenol - gemessen als Phenolindex - auf (GARTISER et al. 1996).

Lebensmittel und Kosmetika

Lebensmittel, Kosmetika und andere Haushaltsprodukte enthalten oft Konservierungsstoffe, Antioxidantien und Riech- und Geschmacksstoffe auf phenolischer Basis. Antioxidantien für diesen Bereich sind 2,6-Di-t-butylkresol, Alkylgallate usw. (vgl. Tabelle 4-3, Spalte Antioxidantien). Konservierungsstoffe sind beispielsweise 2-Phenoxyethanol oder 4-t-Butylphenol in Kosmetikprodukten. Zusätzlich kommen noch Duftstoffe, die nicht nur in Lebensmitteln sondern auch in Kosmetika oder Haushaltsreinigern vorhanden sind. Hierbei handelt es sich einerseits um Naturstoffe wie z.B. Vanillin aber auch um eine Großzahl synthetischer Derivate, wie z.B. die Phenolether (ECDIN). Manche Phenole können als Haarfärbemittel verwendet werden, wie die Trihydroxybenzole oder 3-Aminophenol.

Photoindustrie

Dihydroxy- und Trihydroxybenzole sind Reduktionsmittel, die in der Lage sind, Silberionen zu Silber zu reduzieren (Kap. 2.1.). Daher werden sie als fotografische Entwickler verwendet. So wird der größte Teil der Hydrochinonproduktion in Europa in der Photoindustrie verwendet (GILLNER et al. 1994). BHT wird auch hier als Antioxidans für fotografische Platten benutzt (HSDB).

4.3. Mögliche Phenoleinträge in das Grundwasser

Mengenmäßig bedeutsame Phenolverbindungen sind Phenol, Kresole, Bisphenol A, Octyl- und Nonylphenole, 4-Aminophenol, m-Anisidin, 4-Chlor-m-kresol, 2,4-Dichlorphenol und monochlorierte Phenole. Die Produktion der Nitrophenole ist bis in die 80er Jahre des 20. Jahrhunderts bedeutsam gewesen. Diese Phenole sind wichtige Rohstoffe der chemischen Industrie. Da sie in großen Mengen hergestellt und verbraucht werden, können sie bei Unfällen oder unsachgemäßer Handhabung in bedeutsamen Mengen in das Grundwasser gelangen.

Wie aus den Ausführungen in Kap. 4.2. deutlich wird, kommen Phenole in sehr vielen Produkten als Hilfsstoffe vor. Phenole, die als Stabilisatoren in Kunststoffen oder als Konservierungsstoffe in Medikamenten oder Kosmetika benutzt werden, kommen in den Produkten nur in geringen Mengen vor, so daß ein Eintrag in das Grundwasser unbedeutend ist. Auch bei einer Mineralölkontamination des Grundwassers muß bis auf Ausnahmen wie der Altölaufbereitung nicht mit einer relevanten Belastung durch Phenolverbindungen gerechnet werden.

Anders ist es bei der Imprägnierung von Bahnschwellen mit Teeröl oder der Verwendung von Holzschutzmitteln, hier kommt es, wie aus den Abwasserkonzentrationen deutlich wird, zu einem größeren Umsatz von Phenolen, die in das Grundwasser gelangen können. Daneben verwenden folgende Branchen Phenole in größeren Mengen: Sägewerke, Textilfärbereien, Photo- und Papierindustrie.

Phenolverbindungen, bei denen aufgrund ihrer Verwendung mit Einträgen in das Grundwasser gerechnet werden muß, sollen in den folgenden Kapiteln näher auf ihr physikalisch-chemisches Verhalten im Grundwasser und ihre Bedeutung hinsichtlich möglicher Trinkwasserbeeinflussungen untersucht werden.

4.4. Wichtige Phenole und ihre branchenspezifische Verwendung

In Tabelle 4-3 sind 250 nach Stoffgruppen unterteilte Phenole ihrer branchenspezifischen Verwendung als Ausgangs-, Zwischen-, Neben- und Endprodukte zugeordnet. Die aufgelisteten Verwendungen entsprechen den wichtigsten Einsatzmöglichkeiten für Phenole. Die Daten der Tabelle 4-3 stammen aus ULLMANN 1974, RIPPEN 1995, MONTGOMERY 1992, VERSCHUEREN 1983 sowie den Datenbanken ECDIN und HSDB.

Inhaltsverzeichnis:

• Phenol	S. 35
• Alkylphenole	S. 35
• Halogenierte Phenole	S. 37
• Nitrophenole	S. 38
• Aminophenole	S. 39
• Schwefelhaltige Phenole (Sulfonierte Phenole und Thiophenole)	S. 40
• Mehrwertige Phenole (Di- und Trihydroxybenzole)	S. 40
• Phenolether	S. 41
• Hydroxybenzaldehyde	S. 42
• Hydroxybenzoësäuren	S. 42
• Hydroxyphenone	S. 43
• PAK's mit Hydroxylgruppe (Naphthole und andere)	S. 43
• Phenole mit aromatischen Substituenten (Phenylphenole, Bisphenole usw.)	S. 44
• weitere Phenole	S. 45

Es sind:

1,6-Bis[**]-n-hexan: 1,6-Bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propioyloxy]-n-hexan
2,2'-Methylen-bis-[*-(^{*}-cyclohexyl)-phenol]: 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(1-methyl-cyclohexyl)-phenol]
2,2'-Methylen-bis-[*-(^{*}-benzyl)-phenol]: 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-(6- α -methyl-benzyl)-phenol]
Pentaerythritetrakis-3(*)propionat: Pentaerythritetrakis-3(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(^{*})benzol: 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzyl)-benzol
1,1,3-Tris-(^{*})butan: 1,1,3-Tris-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-butan
Octadecyl-3-(^{*})-propionat: Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat

Tabelle 4-3:

Erläuterungen:

- A: Ausgangsprodukt
- X: Direkter Einsatz
- N: Nebenprodukt
- Z: Zwischenprodukt

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Zusätze für MKW-Produkte		X		X	X	X							
Weichmacher			A										
Textil - Hilfsstoffe				A	A								
Textil - Farbstoffe					A								
Tenside und Netzmittel													
Stabilisatoren	X		A	A	X	X							
Sprengstoffe													
Riech- und Geschmacksstoffe							X	X					
Photoindustrie					X								
Papierherstellung							X	A					
Metallbearbeitung													
Lösungsmittel		X											
Leder - Konservierung													
Leder - Gerbstoffe													
Kosmetik													
Konservierungsstoffe													
Holzverarbeitung													
Harze und Bindemittel			A										
Desinfektion							X						
Biozide													
Arznei													
Antioxidantien allg.													
Phenolderivate													
Organische Synthese													
Substanz	ALKYLPHENOLE Fortsetzung	6-t-Butyl-2,4-dimethylphenol	2,6-Di-t-butylphenol	A									
		2,4-Di-t-butylphenol											
		2,6-Di-t-butylphenol	A										
		2,6-Di-t-butylphenol	A										
		2,6-Di-t-butyl-4-methoxy-phenol											
		BiHT (2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol)	X										
		2,6-Di-t-butyl-4-ethylphenol	X										
		2,6-Di-t-butyl-4-nonylphenol	X										
		2,4,6-Tri-t-butylphenol											
		Thymol	X										
		Pentylphenole (Amylphenole)	A										
		4-t-Octylphenol	A	A									
		2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol											
		4-Nonylphenol	A	A									
		2,4-Dimethyl-6-nonylphenol			X								
		Dodecylphenole	A										
		Pentadecylphenole	A										
		Cycloalkylphenole allgemein	A	A	A								
		Indanol	A										
		2,4-Dimethyl-6-(1-methyl-cyclohexyl)-phenol											
		Cardanol (versch. Penta-decenphenole)											A

Erläuterungen:
 A: Ausgangsprodukt
 X: Direkter Einsatz
 N: Nebenprodukt
 Z: Zwischenprodukt

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Zusätze für MKW-Produkte												
Weichmacher												
Textil - Hilfsstoffe			X			X						
Textil - Farbstoffe			Z	Z								
Tenside und Netzmittel												Z
Stabilisatoren												
Sprengstoffe												
Riech- und Geschmacksstoffe											A	
Photoindustrie										X		
Papierherstellung	X	X	X	X	X	X						
Metallbearbeitung												
Lösungsmittel							X			X		
Leder - Konservierung	X	X		X		X						
Leder - Gerbstoffe												
Kosmetik												
Konservierungsstoffe				X								
Holzverarbeitung			Z	X	X							
Harze und Bindemittel			A	Z								
Desinfektion					X							
Biozide	X	X	X	X	X	X	X					
Arznei						X	X	X				
Antioxidantien allg.							X	X				
Phenolderivate												
Organische Synthese								Z				
HALOGENIERTE PHENOLE Fortsetzung												
Erläuterungen												
A. Ausgangsprodukt												
X. Direkter Einsatz												
N. Nebenprodukt												
Z. Zwischenprodukt												
Dichlorophen												
Hexachlorophen												
3-Bromphenol												
2,4,6-Tribromphenol												
Pentachlorphenol (PCP)												
Pentafluorphenol												
NITROPHENOLE												
4-Nitrosophenol	A											
2-Nitrophenol	A	A										
3-Nitrophenol	A	A										
4-Nitrophenol	A	A										
6-Nitro-m-Kresol	A											
4-Nitro-m-Kresol												
2-Nitro-m-Kresol	A											
2-Nitro-p-Kresol	A											
2,6-Dimethyl-4-nitrophenol												
2-Hydroxy-5-nitrobenzoësäure												

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Zusätze für MKW-Produkte		Z							
Weichmacher									
Textil - Hilfsstoffe									
Textil - Farbstoffe		A	X	X					
Tenside und Netzmittel				A					
Stabilisatoren	X				X	X	X	X	
Sprengstoffe									
Riech- und Geschmacksstoffe									
Photoindustrie									
Papierherstellung									
Metallbearbeitung			X	X					
Lösungsmittel				X					
Leder - Konservierung									
Leder - Gerbstoffe		X							
Kosmetik									
Konservierungsstoffe									
Holzverarbeitung									
Harze und Bindemittel									
Desinfektion									
Biozide									
Arznei									
Antioxidantien allg.									
Phenolderivate									
Organische Synthese									
Substanz									
AMINOPHENOLE									
	4-Nonanoylaminophenol	X	A	A					
	2,4,6-tris(dimethyl-amino-methyl)-phenol								
SCHWEFELHALTIGE PHENOLE									
	Phenolsulfinsäure								
	Kresolsulfinsäure	A	X	Z					
	Thiophenol	A							
	4-Methylthiophenol		X						
	2,2'-Thio-bis(6-methylphenol)								
	2,2'-Thio-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol)								
	4,4'-Thio-bis-(2-methyl-6-t-butylphenol)								
	4,4'-Thio-bis(2-t-butyl-5-methyl-phenol)								
	1,1'-Thio-bis(naphthol-2)								
MEHRWERTIGE PHENOLE									
	Brenzatechin N	X	Z	A					
	4-t-Butylbrenzatechin (TBC)								
	Resorcin	A	X		A				
	4-Hexylresorcin		X						
	Hydrochinon Z	A	X						
	Pyrogallol A	A	Z	A					
	Hydroxyhydrochinon	X	A		X				
	Phloroglucin A	X							
	Gallussaureethylester	X							
	Propylgallat								X

Erläuterungen:

- A: Ausgangsprodukt
- X: Direkter Einsatz
- N: Nebenprodukt
- Z: Zwischenprodukt

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Zusätze für MKW-Produkte													
Weichmacher													
Textil - Hilfsstoffe													
Textil - Farbstoffe	A												
Tenside und Netzmittel		Z	Z	Z	Z							Z	
Stabilisatoren						A	A	A					X
Sprengstoffe													
Riech- und Geschmacksstoffe	X	X	X		X	X						Z	
Photoindustrie													
Papierherstellung													
Metallbearbeitung													
Lösungsmittel	X			X	X						X	X	
Leder - Konservierung													
Leder - Gerbstoffe													
Kosmetik													
Konservierungsstoffe													X
Holzverarbeitung													
Harze und Bindemittel													
Desinfektion													
Biozide													
Arznei													
Antioxidantien allg.													
Phenolderivate													
Organische Synthese													
PHENOETHER													
	Substanz	Z	A										
	Anisol												
	2-Methylanisol												
	4-Methylanisol												
	3-t-Butyl-4-hydroxyanisol (BHA)	X											
	2-Bromanisol		Z										
	3-Bromanisol		Z										
	2-Nitroanisol	A	Z										
	3-Nitroanisol												
	o-Anisidin												
	m-Anisidin		Z										
	p-Anisidin												
	Guajacol	A	X										
	3-Methoxyphenol			Z									
	4-Methoxyphenol	Z	X										
	Eugenol												
	Isoeugenol	A											
	Veratrol		Z	Z									
	Resorcinolmethylether		Z										
	2-Ethoxyphenol		X										
	Phenylethylether	Z											
	2-Phenoxyethanol												
	4-Benzyloxyphenol												

Erläuterungen:
 A: Ausgangsprodukt
 X: Direkter Einsatz
 N: Nebenprodukt
 Z: Zwischenprodukt

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Zusätze für MKW-Produkte	X					X X	X
Weichmacher							
Textil - Hilfsstoffe	X		X				
Textil - Farbstoffe	Z	A					
Tenside und Netzmittel							
Stabilisatoren			X X	X X	X	X X X X X X X X X X	
Sprengstoffe							
Riech- und Geschmacksstoffe							
Photoindustrie		X					
Papierherstellung							
Metallbearbeitung							
Lösungsmittel							
Leder - Konservierung	X						
Leder - Gerbstoffe							
Kosmetik							
Konservierungsstoffe	X	X	X				
Holzverarbeitung							
Harze und Bindemittel							
Desinfektion	X		X		A		
Biozide			X				
Arznei							
Antioxidantien allg.		X X					
Phenolderivate							
Organische Synthese							
Substanz	PHENOLE MIT AROMATISCHEN SUBSTITUENTEN						
	o-Phenylphenol A						
	p-Phenylphenol Z						
	Biphenyl-2,2'-diol						
	Biphenyl-4,4'-diol						
	2-Benzylphenol A						
	2-Benzyl-4'-methylphenol						
	1,1'-Bis(2-hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)-butan						
	1,1'-Bis(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-butan						
	1,1'-Bis-(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexan	X					
	1,1'-Bis(3-cyclohexyl-4-hydroxy-phenyl)-cyclohexan						
	1,6-Bis**-n-hexan						
	Bisphenol-A						
	Diethylstilbestrol	X					
	2,4-Dimethyl-6-(1-phenyl-ethyl)-phenol						
	2,2'-Methylenbis-(4-methyl-6-t-butylphenol)		X				
	2,2'-Methylen-bis-(4,6-dimethylphenol)						
	2,2'-Methylen-bis-(4-ethyl-6-t-butyl-phenol)						
	2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-nonylphenol)						
	2,2'-Methylen-bis-*-(4-cyclohexyl-phenol)						
	2,2'-Methylen-bis[*-benzyl-phenol]						
	4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-t-butylphenol)						
	4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-t-butylphenol)						
	4,4'-Methylen-bis-(2,5-di-t-butylphenol)						

Erläuterungen:
 A: Ausgangsprodukt
 X: Direkter Einsatz
 N: Nebenprodukt
 Z: Zwischenprodukt

Tabelle 4-3 (Fortsetzung):

Zusätze für MKW-Produkte	X		X
Weichmacher			
Textil - Hilfsstoffe			
Textil - Farbstoffe			
Tenside und Netzmittel			
Stabilisatoren	X X X X	X X	X
Sprengstoffe			
Riech- und Geschmacksstoffe			Z
Photoindustrie			
Papierherstellung			
Metallbearbeitung			
Lösungsmittel			
Leder - Konservierung			
Leder - Gerbstoffe			X
Kosmetik			
Konservierungsstoffe			
Holzverarbeitung			
Harze und Bindemittel	A		
Desinfektion			
Biozide			
Arznei			
Antioxidantien allg.	X X	X X X	
Phenoderivate			
Organische Synthese			
Substanz			
PHENOLE MIT AROMATISCHEN SUBSTITUENTEN...			
Pentaethylthiophenat			
Styrolisene Phenole			
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(*)benzol			
1,1,3-Tris(*)-butan			
WEITERE PHENOLE			
6,7-Dihydroxy-4-methylcumarin-monohydrat			
5,7-Dihydroxy-4-methylcumarin-monohydrat			
DTB-Glykolester			
2-Hydroxybenzylalkohol			
Nordihydro-glusäure			
Octadecyl-3(*)-propanat			
Phenoxyessigsäure	A		
Salicylanilid			X
Tocopherole			Z
2-Hydroxybenzonitril			Z
Decetylgalat			A

5. Zum Transfer technisch wichtiger Phenole im Grundwasser

5.1. Abschätzung des potentiellen Transfers im Grundwasser

In den folgenden Kapiteln wird das Potential der Phenole, in der gesättigten Zone des Bodens transportiert zu werden - ihr Transferpotential, abgeschätzt. Die diesbezügliche Relevanz einzelner Phenole lässt sich nur pfadspezifisch beurteilen, da unterschiedliche Transfer- und Abbauprozesse in Luft, Boden, Oberflächen- oder Grundwasser zum Tragen kommen.

Man kann sich den Transfer einer Substanz durch ein Umweltmedium wie durch ein Filter vorstellen, das aufgrund seiner besonderen Eigenschaften nur gewisse Stoffe durchlässt. Bei Luftverunreinigungen, zu denen die Phenole auch beitragen, spielt beispielsweise die Photoxidation, also der Abbau einer Substanz durch Sonnenlicht, eine entscheidende Rolle. Da Phenole sehr empfindlich auf Sonnenlicht reagieren, ist mit einer Beeinträchtigung der Luft durch Phenole nur dort zu rechnen, wo luftgetragene Phenole in erheblichen Ausmaß anfallen: in Gegenden mit hohem Verkehrsaufkommen und Industriegebieten (vgl. Kap. 3.2.4.). Mit einem Transport über weite Strecken, der z.B. bei Stickoxiden berücksichtigt werden muß, ist dagegen nicht zu rechnen.

Beim Transport von Phenolen durch die ungesättigte Bodenzone in das Grundwasser, wie es in Abb. 5-1 schematisch dargestellt ist, kommt es zum Zusammenwirken von substanzspezifischen Eigenschaften, Bodencharakteristik und mikrobiellem Abbau. So zeigen Phenole mit hohem Molekulargewicht eine geringe Löslichkeit im Bodenwasser und bleiben somit weitgehend an den Bodenpartikeln haften. Bei gut löslichen Phenolen, was entweder durch ein geringes Molekulargewicht oder durch spezielle Substituenten (vgl. Kap. 5.3.1) bedingt ist, ist die Wahrscheinlichkeit, daß sie ins Grundwasser gelangen können, größer. Die Bodenbeschaffenheit reguliert die Wasserdurchlässigkeit des Bodens. Tonige Böden bilden gute Barrieren gegenüber einem Schadstoffeintrag in das Grundwasser. Sandige Böden haben dagegen hohe Durchlässigkeiten und eine geringe Adsorptionsfähigkeit der Sandkörner - bedingt durch ihre kleine spezifische Oberfläche, so daß Substanzen leichter in das Grundwasser verlagert werden. Gut durchlüftete Böden ermöglichen den aeroben Abbau von Schadstoffen, der meist schneller vorstatten geht als der (fakultativ) anaerobe (Kap. 6.1). Auch die bodenspezifischen Abbauprozesse durch Mikroorganismen entscheiden über den Werdegang eines Phenoleintrages in Boden und Grundwasser.

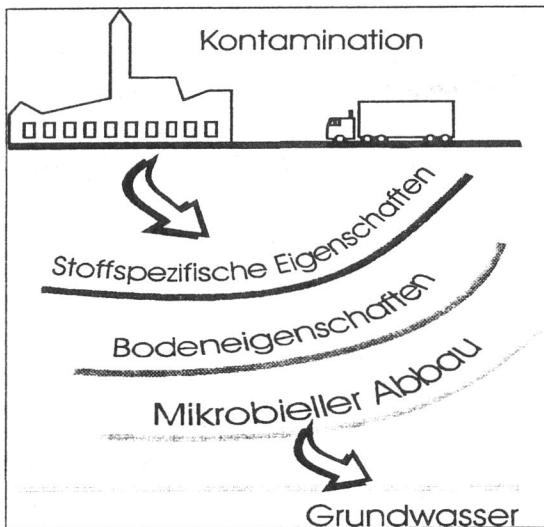


Abb. 5-1: Einflußgrößen auf die Schadstoffausbreitung in der ungesättigten Zone

Zur Beurteilung des Transfers von organischen Stoffen im Grundwasser können vier Parameter herangezogen werden: Wasserlöslichkeit (S), Dampfdruck (P), Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (P_{ow}) und der ^{1}chi -Index (^{1}chi). Dabei beschreiben Wasserlöslichkeit und Dampfdruck die Mobilität, P_{ow} und ^{1}chi die Anreicherung von Stoffen. Zusätzlich muß bei der Beurteilung der Grundwassergefährdung die Persistenz (Kap. 6) berücksichtigt werden. Sie beschreibt zusammen mit der Transferfähigkeit und die Grundwassergängigkeit von Substanzen im Grundwasser (KERNDORFF et al. 1993) (vgl. Kap. 7).

5.2. Definition und Ableitung des Grundwassertransferpotentials

Definition eines Grundwassertransferpotentials (TP)

Das Grundwassertransferpotential quantifiziert modellhaft die stoff- und pfadspezifische Möglichkeit einer Substanz, in der gesättigten Zone des Bodens transportiert zu werden. Es wird bestimmt durch ein Mobilitätspotential und ein Akkumulierbarkeitspotential. Beide Potentiale werden durch chemisch-physikalische Stoffkenngrößen bestimmt, die unabhängig von der Bodenbeschaffenheit sind.

Normierung und Berechnung des Grundwassertransferpotentials

Das Transferpotential wird durch eine geeignete Verknüpfung von normierten Daten der Wasserlöslichkeit, des Dampfdrucks, des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log P_{ow}$) und des theoretischen Geoakkumulationspotentials ($^{1}\chi$) berechnet (vgl. Abb. 5-2). Dabei wird davon ausgegangen, daß diese Größen in einer bestimmten Gesetzmäßigkeit zu einander stehen. Wesentlich hierbei ist, daß die Mobilitätsparameter negativ mit den Akkumulationsparametern korrelieren, was in dem Modell entsprechend berücksichtigt wird. Diese Zusammenhänge sind in mehreren Untersuchungen dokumentiert worden, wie z.B. bei KERNDORFF et al. 1993.

Für die Berechnung des Grundwassertransferpotentials müssen die einzelnen Stoffkenndaten mit Ausnahme des $^{1}\chi$, als log-Werte auf einen Wertebereich zwischen 1 und 100 normiert werden. Das Normierungsschema mit den Eckpunkten der Parameter ist in Abb. 5-2 dargestellt. Die normierten Stoffkenndaten (Bewertungszahlen) sind in Tab. 5-2 aufgeführt.

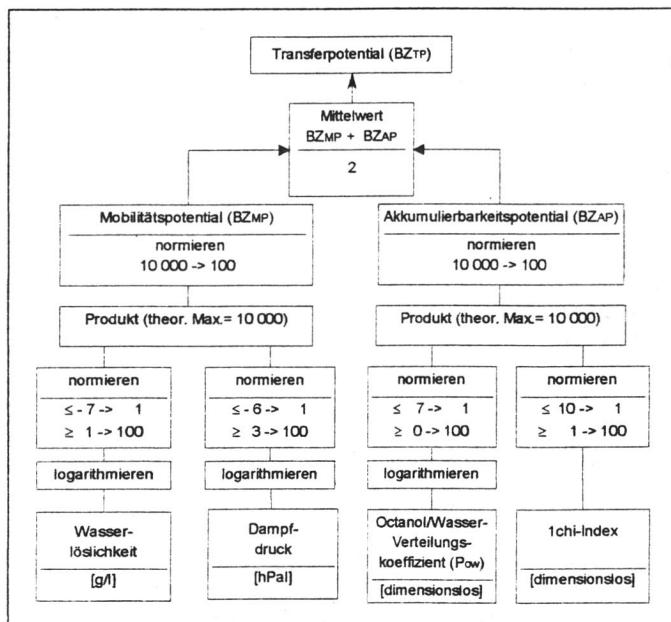


Abb. 5-2: Schematische Vorgehensweise zur Ermittlung des Grundwassertransferpotentials von Kontaminanten für den Pfad Boden - Grundwasser (nach Kerndorff et al. 1993)

Wasserlöslichkeiten (S) von unter 0,1 µg/L, also einer sehr geringen Löslichkeit, erhalten die Bewertungszahl 1, Stoffe mit Löslichkeiten von über 10 g/L die Bewertungszahl 100. Die Bewertungszahlen für die Werte, die zwischen den Extrema liegen, berechnen sich nach folgender Gleichung:

$$BZ_s = 1 + \frac{99 * (\log S - \log 0,1)}{8}$$

BZ_s = Bewertungszahl Wasserlöslichkeit

S = Wasserlöslichkeit in µg/L

log 0,1 = Untergrenze des Wertebereichs

8 = Wertebereich in Zehnerpotenzen der Wasserlöslichkeit

Bei der Normierung des Dampfdrucks erhalten Dampfdrücke $\leq 10^{-6}$ hPa die Bewertungszahl 1 und Dampfdrücke $\geq 10^3$ die Bewertungszahl 100. Die Bewertungszahlen zwischen 1 und 100 werden nach folgender Gleichung berechnet:

$$BZ_p = 1 + \frac{99 * (\log P - \log 10^{-6})}{9}$$

BZ_p = Bewertungszahl Dampfdruck

P = Dampfdruck in hPa

log 10⁻⁶ = Untergrenze des Wertebereichs

9 = Wertebereich in Zehnerpotenzen des Dampfdrucks

Als Eckpunkte für den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten erhalten Werte für log Pow > 7 die Bewertungszahl 1, da hohe log Pow-Werte auf eine hohe Bioakkumulierbarkeit hinweisen, was gleichzeitig ein geringes Transferpotential bedeutet. Stoffe, die die gleiche Wasserlöslichkeit wie Octanol haben (log POW ≤ 0), erhalten die Bewertungszahl 100. Die Bewertungszahlen zwischen 1 und 100 berechnen sich nach der Gleichung:

$$BZ_{pow} = 100 - \frac{99 * \log Pow}{7}$$

BZ_{pow} = Bewertungszahl log₁₀ Pow

Pow = Octanol / Wasser-Verteilungskoeffizient

7 = Wertebereich in Zehnerpotenzen des Pow

Ein hoher ¹chi-Index deutet auf ein hohes Geoakkumulationspotential hin, d.h. ¹chi-Indices > 10 erhalten die Bewertungszahl 1 und ¹chi-Indices von 1 die Bewertungszahl 100. Die Bewertungszahlen für die ¹chi-Indices zwischen 1 und 100 berechnen sich wie folgt:

$$BZ_{chi} = 100 - \frac{99 * (chi - 1)}{9}$$

BZ_{chi} = Bewertungszahl ¹chi-Index

chi = ¹chi-Index

1 = Untergrenze des Wertebereiches

9 = Wertebereich der ¹chi-Indices

Nach der Normierung werden die Mobilitäts- und Akkumulationsparameter jeweils multiplikativ verknüpft. Das Transferpotential ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel von Mobilitäts- und Akkumulierbarkeitspotential (Abb. 5-2).

5.3. Transferpotentiale von Phenolen im Grundwasser

Für ein Drittel der ausgewählten Phenole liegen vollständige Datensätze zur Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, P_{ow} und ^1chi -Index vor, so daß das Transferpotential berechnet werden konnte. Bei 32% der Stoffe konnten außer dem chi-Index keine weiteren Daten erhoben werden. Einzig der ^1chi -Index ist für alle Phenole vorhanden, da für seine Berechnung nur die Strukturformel notwendig ist.

Abb. 5-3 zeigt die Korrelationen der Stoffkenndaten für ausgewählte Phenole. Es wird deutlich, daß die Daten stark um die linearen Regressionsgeraden streuen. Insbesondere zwischen dem Dampfdruck und dem $\log P_{ow}$ der Phenole ist die Korrelation gering (vgl. Tab. 5-1). Dies beruht auf den besonderen Eigenschaften der Phenole, auf die im folgenden näher eingegangen werden wird.

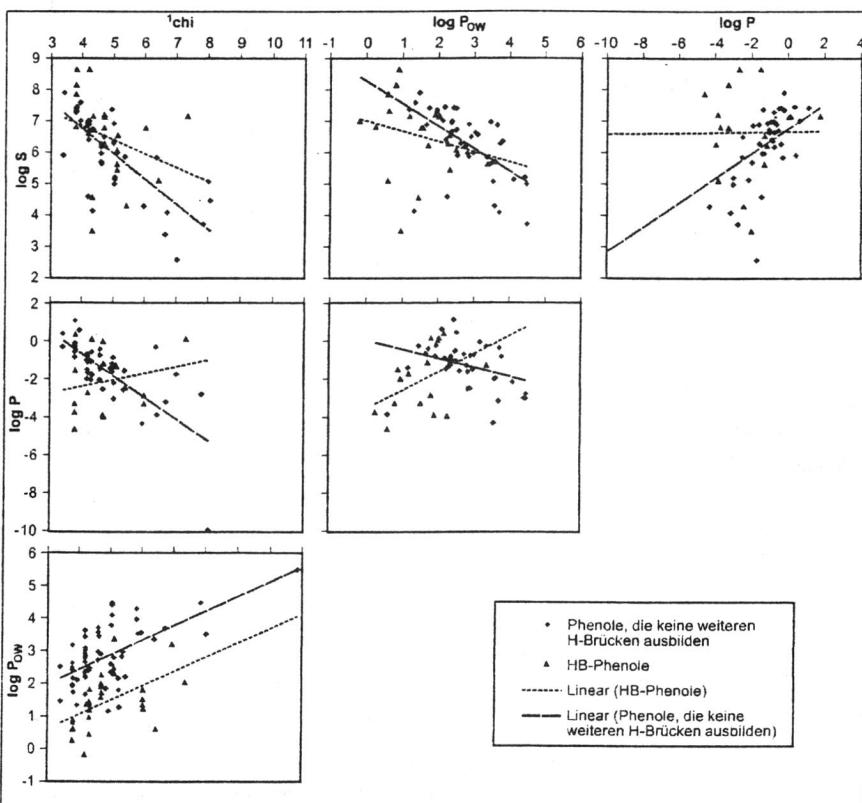


Abb. 5-3: Korrelationsmatrix für ausgewählte Phenole von zwei das Mobilitätspotential (Wasserlöslichkeit [S], Dampfdruck [P]) und zwei das Akkumulierbarkeitspotential (P_{ow} , ^1chi) beschreibenden Stoffkenndaten

5.3.1. Diskussion der Mobilitätsparameter Wasserlöslichkeit und Dampfdruck

Wichtigster Parameter bei Grundwasserfragen ist die Wasserlöslichkeit einer Substanz. Die hohe Wasserlöslichkeit einer Substanz kann zu einer hohen Konzentration im Grundwasser führen. Außerdem können Substanzen mit einer guten Wasserlöslichkeit leicht von Bodenmolekülen desorbiert werden. Hat ein Stoff eine hohe Wasserlöslichkeit bedeutet dies auch, daß es z.B. unwahrscheinlich ist, daß der Stoff im Fettgewebe von Organismen angereichert wird.

Durch ihre Hydroxylgruppe sind Phenole polar, was sich günstig auf die Wasserlöslichkeit auswirkt. Die Wasserlöslichkeiten von Phenolen umfassen ein weites Spektrum (Abb. 5-4). Phenol hat eine Wasserlöslichkeit von 81,3 g/L bei 20°C. Die Wasserlöslichkeiten für andere Phenolderivate reichen bei jeweils 20°C von 0,4 mg/L für 2,6-Di-t-Butylkresol (BHT) bis über 430 g/L bei Brenzcatechin.

Als Dampfdruck bezeichnet man den Druck eines Gases, der sich in einem geschlossenen Raum im Gleichgewicht mit zwischen Gasphase und fester / flüssiger Phase einstellt. Hat eine Substanz bei Standardbedingungen einen hohen Dampfdruck, ist sie leicht flüchtig. Dabei muß berücksichtigt werden, daß sich zwischen den verschiedenen Phasen im Boden ein Verteilungsgleichgewicht einstellt, was bedeutet, daß sich eine Substanz - entsprechend ihrer Eigenschaften - auf die Bodenluft, die Bodenfestphase, das Sickerwasser und das Grundwasser verteilt.

Für viele Phenole fehlen Daten über den Dampfdruck bei grundwassertypischen Temperaturen (10 - 15°C). Da zwischen Dampfdruck und Temperatur ein exponentieller Zusammenhang besteht, ist es auf direktem Wege nicht möglich, Daten für tiefe Temperaturen zu interpolieren. Falls Dampfdrücke bei höheren Temperaturen vorhanden sind, kann man diese Daten gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur (1/T) auftragen. Man erhält so lineare Beziehungen, aus denen sich Dampfdrücke auch für tiefe Temperaturen graphisch ableiten lassen.

Ähnlich wie bei der Wasserlöslichkeit zeigen die Dampfdruckdaten von Phenolen eine große Spannweite (Abb. 5-5). Den höchsten Dampfdruck hat Anisol mit ~4 hPa bei 25°C, den niedrigsten hat Dichlorophen mit $0,13 \cdot 10^{-9}$ hPa bei 25°C. Auch hier wird wieder deutlich, welchen großen Einfluß die Substituenten auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Phenolderivate haben.

von $\log S = 8,64$. Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) hat bezüglich seiner Wasserlöslichkeit eine Zwischenstellung ($\log S = 8,14$).

Hieraus ergibt sich, daß sich die Mobilität der Phenole in wässriger Phase nicht ausschließlich aus ihrem Molekulargewicht herleitet. Vielmehr hat die Art der Substituenten, ihre räumliche Anordnung im Molekül und ihre Fähigkeit, inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, einen entscheidenden Einfluß auf ihre Wasserlöslichkeit und den Dampfdruck. Da das Verhalten der Hydroxy- und Nitrophenole durch ihre Fähigkeit, H-Brücken zu bilden, geprägt wird, kann man diese Phenole als Gruppe zusammenfassen, obwohl es natürlich zwischen den einzelnen Gruppen Unterschiede gibt. Diese Phenole werden im weiteren als H-Brücken-Phenole - kurz HB-Phenole - bezeichnet.

5.3.2. Diskussion der Akkumulations-Parameter P_{ow} und $^1\chi$

Die Anreicherung von Stoffen an Bodenpartikeln und in Organismen wird durch den Verteilungskoeffizienten P_{ow} beschrieben.

$$P_{ow} = \frac{C_{\text{octanol}}}{C_{\text{wasser}}}$$

Der P_{ow} zeigt das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration - c - einer gelösten Substanz in einem Zwei-Phasen-System aus nicht-mischbaren Flüssigkeiten, z.B. Octanol (lipophil) und Wasser (lipophob). Für gewöhnlich wird der Verteilungskoeffizient als log-Wert angegeben. Ein hoher P_{ow} bedeutet also, daß die Substanz ein hohes Bioakkumulationspotential hat und nur gering im Wasser angereichert wird. P_{ow} und Wasserlöslichkeit korrelieren dementsprechend negativ miteinander.

Die P_{ow} -Werte für die Phenole schwanken zwischen -0,19 für Phloroglucin (1,3,5-Trihydroxybenzol) und 5,5 für 4-Pentadecylphenol. Generell nimmt der P_{ow} mit dem Molekulargewicht zu. Die P_{ow} -Daten für die mehrwertigen Phenole und die Nitrophenole liegen dabei tiefer als bei den Alkyl- und Chlorphenolen mit vergleichbaren Molekulargewicht. Auch hier bemerkt man die höhere Wasserlöslichkeit der HB-Phenole. Zwischen dem Molekülaufbau - beispielsweise dem Substitutionsgrad - und dem P_{ow} besteht kein eindeutiger Zusammenhang. So haben die Tetrachlorphenole einen höheren P_{ow} (> 4 ; vgl Tab. 5-2) als Pentachlorphenol ($\log P_{ow} = 3,56$). Auch die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der Nitrophenole scheinen nicht durch die

Anzahl der Nitrogruppen beeinflußt zu werden. So beträgt der log Pow für die Nitrophenole und Pikrinsäure jeweils ~2.

Der ^1chi -Index (first order molecular connectivity index) ist ein Parameter der molekularen Topologie und von SABLJIC umfassend beschrieben worden. Die Adsorption von Molekülen ist stark von der Beschaffenheit der Moleküloberfläche abhängig (SABLJIC 1987). Beim ^1chi -Index wird über die Arten und Anzahl der Bindungen der Kohlenstoffatome eines Moleküls die theoretische Sorptionsfähigkeit rechnerisch ermittelt. Man kann ihn daher auch als theoretisches Geoakkumulationspotential definieren, da er gut mit den empirisch bestimmten Bodenadsorptionskoeffizienten korreliert. Ein hoher ^1chi -Index weist demnach auf die starke Bodenadsorption einer Substanz hin. Solche Stoffe haben nur geringe Chancen, in das Grundwasser zu gelangen. Der ^1chi -Index ist für die meisten Substanzen berechnet worden, da nur wenig Daten verfügbar sind (SABLJIC 1988).

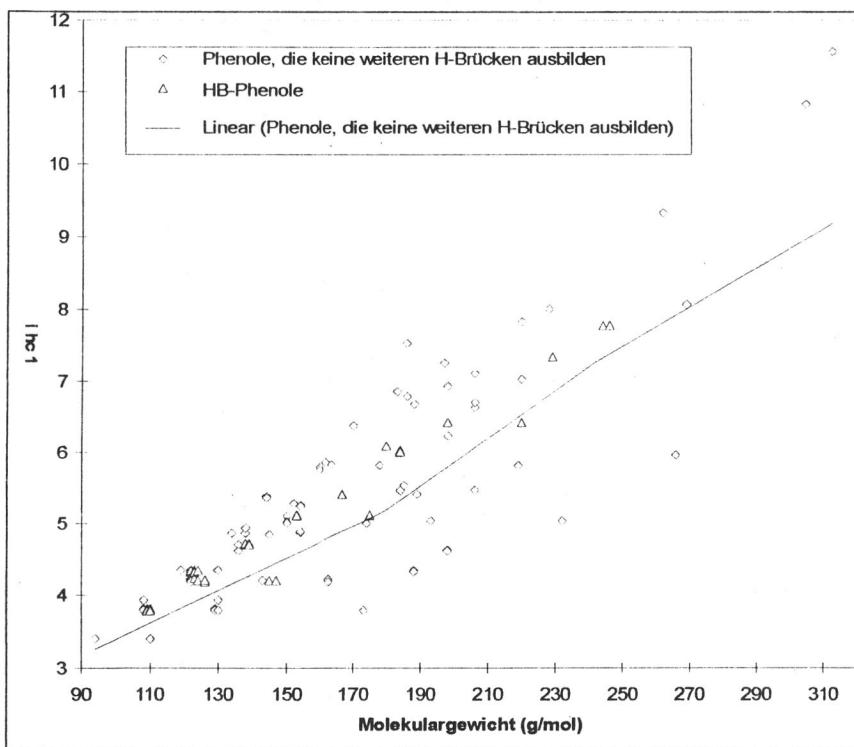
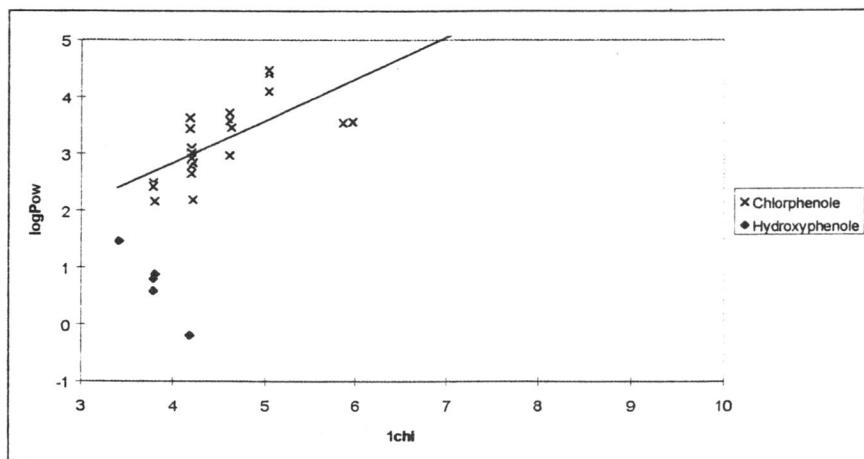


Abb. 5-7: Die Abhängigkeit des ^1chi -Index einiger Phenolderivate vom Molekulargewicht

Ähnlich wie bei den anderen Stoffparametern überspannt der ^1chi -Index einen weiten Bereich. Den niedrigsten ^1chi -Index hat Phenol mit 3,4 den höchsten Dodecylgallat mit 11,6. Hierbei handelt es sich um ein Trihydroxybenzol, an das eine zwölfgliedrige Alkylkette über eine Esterbrücke (RCOOR') geknüpft ist. Aus Abb. 5-7 wird deutlich, daß der ^1chi -Index auch vom Molekulargewicht abhängt und weniger durch die Art der Substituenten beeinflußt wird. Ortho-substituierte Isomere haben jedoch einen geringfügig höheren ^1chi -Index als die para-substituierte. So hat z.B. 2-Nitrophenol einen ^1chi -Index von 4,715, 4-Nitrophenol einen ^1chi -Index von 4,698. Die Chlorphenole zeigen beim gleichen Trend niedrigere chi-Indices als vom Molekulargewicht vergleichbare Phenole. Dies beruht auf der Tatsache, daß die Bindungen zwischen Chlor und Kohlenstoff aufgrund des großen Elektronegativitätsunterschiedes kürzer sind als bei den anderen Substituenten. Durch die kürzeren Bindungen verkleinert sich auch die Moleküloberfläche.



daß bei den untersuchten Hydroxybenzolen die zunehmende Substituierung mit Hydroxylgruppen sowohl die Moleküloberfläche wie auch die Wasserlöslichkeit vergrößern. Die hohe Wasserlöslichkeit verringert aber den P_{ow} , so daß sich die Proportionalität umkehrt.

Abbildung 5-9 zeigt die Korrelation der Akkumulationsparameter für die untersuchten Nitrophenole. Nitrokresole sind in der Abbildung nicht berücksichtigt. Zum Vergleich sind die Alkylphenole aufgetragen, bei denen der Pow proportional zum ^1chi ist. Die Regressionsgerade für die Nitrophenole (gestrichelte Linie) deutet darauf hin, daß sich das Verhältnis von P_{ow} zu ^1chi um einen konstanten Faktor ändert. Der Korelationskoeffizient beträgt 0,14 (n=8), das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,02.

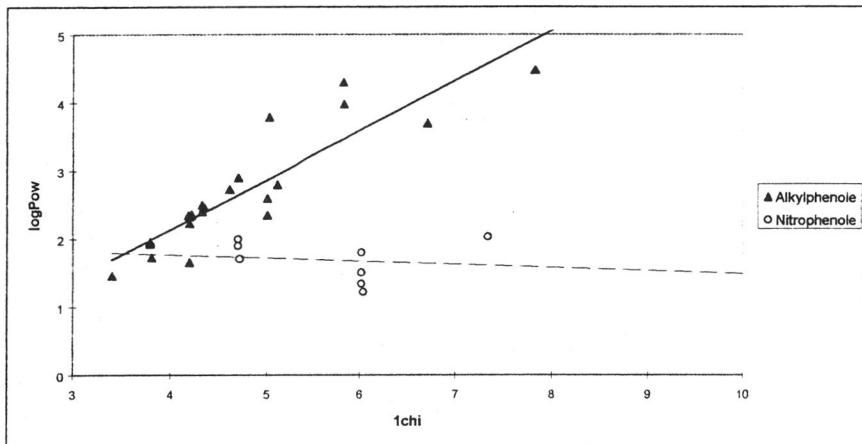


Abb. 5-9 : Korrelationen des log P_{ow} der Alkyl- und Nitrophenole zum ^1chi -Index

5.3.3. Probleme bei der Bestimmung des Transferpotentials

Rohdaten

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Daten beruhen größtenteils auf einer umfangreichen Literaturrecherche in Datenbanken (HSDB, ECDIN), Fachzeitschriften, wie *Chemosphere*, und publizierten Datensammlungen wie von RIPPEN (1995) oder HOWARD (1989). Zusätzlich wurden die ^1chi -Indices berechnet und für einige Substanzen war es möglich, Daten für den Dampfdruck zu interpolieren. Die Quellen sind in Tab. 5-2 jeweils in Klammern angegeben.

Die aus der Literatur übernommenen Daten lassen sich nicht auf ihre Richtigkeit überprüfen. Oft schwanken die ermittelten Parameter erheblich von Autor zu Autor. So wird beispielsweise die Wasserlöslichkeit für o-Kresol von KERNDORFF et al. (1990) mit 26,9 g/L, von RIPPEN (1986) mit 24,5 g/L, aber von VERSCHUEREN (1986) mit 31 mg/L (!) bei jeweils 20°C angegeben.

Aus dieser Tatsache resultieren Unsicherheiten bezüglich der Datenbasis. Insbesondere bei den interpolierten Dampfdruckdaten muß man mit erheblichen Fehlerspannen rechnen, da sich die ursprünglichen Fehler bei der Interpolation fortpflanzen und vergrößern. Daher korrelieren die einzelnen Stoffparameter untereinander schlecht, obwohl eindeutige physikalische Zusammenhänge festgestellt worden sind (vgl. Tab. 5-2). Für die Ergebnisse der Arbeit hat diese systematisch bedingte Unsicherheit die Konsequenz, daß bereits Phenole mit einem vergleichsweise niedrigen Transferpotential als potentielle Hauptkontaminanten gelten müssen. Als Hauptkontaminanten gelten definitionsgemäß Substanzen, die aufgrund ihrer Grundwassergängigkeit - in deren Abschätzung das Transferpotential berücksichtigt wird - das Grundwasser gefährden können (vgl. Kap. 1 und 7).

Tabelle 5-1 gibt die Korrelationskoeffizienten bei linearen Regressionen für die verwendeten Stoffkenndaten an. Die Regressionsgeraden sind in Abb. 5-3 graphisch dargestellt. Aus der Abbildung wird deutlich, daß die Daten stark streuen. Insbesondere Dampfdruck und $\log P_{ow}$ korrelieren schlecht mit den anderen Größen. Bis auf für ^1chi und $\log S$ liegen die Korrelationskoeffizienten ausnahmslos unter 0,4, falls alle Phenole gemeinsam betrachtet werden. Die Korrelationen verbessern sich jedoch, wenn man einzelne Stoffgruppen innerhalb der Phenole abgrenzt. So korrelieren die einzelnen Stoffkenndaten für die Alkyl- und Chlorphenole generell sehr gut miteinander. Bei den Nitrophenolen scheinen dagegen keine statistisch auswertbaren Zusammenhänge zwischen den chemisch-physikalischen Parametern zu bestehen. Die Korrelationskoeffizienten steigen nicht über 0,5, die Bestimmtheitsmaße liegen maximal bei 0,2.

Tabelle 5-1: Korrelationskoeffizienten bei linearen Regressionen der verwendeten Stoffkenndaten

	alle Daten	Alkyl- phenole	Chlor- phenol e	Nitro- phenole	Hydroxy- phenole	andere Phenole
$^1\text{chi} / \log S$	-0,74 (n=72) $r^2=0,39$	-0,84 (n=24) $r^2=0,71$	-0,84 (n=20) $r^2=0,71$	-0,14 (n=11) $r^2=0,11$	-0,86 (n=7) $r^2=0,73$	-0,21 (n=16) $r^2=0,04$
$^1\text{chi} / \log P$	-0,36 (n=65) $r^2=0,18$	-0,79 (n=23) $r^2=0,92$	-0,96 (n=19) $r^2=0,92$	-0,22 (n=10) $r^2=0,05$	-0,49 (n=5) $r^2=0,24$	-0,63 (n=13) $r^2=0,4$
$^1\text{chi} / \log \text{POW}$	0,34 (n=88) $r^2=0,12$	0,89 (n=23) $r^2=0,79$	0,96 (n=19) $r^2=0,5$	0,05 (n=16) $r^2=0,003$	-0,97 (n=5) $r^2=0,95$	0,64 (n=25) $r^2=0,41$
$\log \text{POW} / \log S$	-0,4 (n=67) $r^2=0,26$	-0,51 (n=24) $r^2=0,62$	-0,78 (n=20) $r^2=0,62$	-0,11 (n=11) $r^2=0,01$	0,68 (n=7) $r^2=0,47$	-0,28 (n=16) $r^2=0,08$
$\log \text{POW} / \log P$	-0,05 (n=61) $r^2=0,01$	-0,74 (n=23) $r^2=0,54$	-0,71 (n=19) $r^2=0,92$	0,4 (n=10) $r^2=0,16$	0,91 (n=5) $r^2=0,84$	-0,14 (n=13) $r^2=0,02$
$\log P / \log S$	0,27 (n=59) $r^2=0,07$	0,59 (n=24) $r^2=0,26$	0,77 (n=20) $r^2=0,59$	0,43 (n=11) $r^2=0,2$	0,03 (n=7) $r^2=0,0007$	0,15 (n=16) $r^2=0,08$

n = Anzahl der Datenpaare, die für die Korrelation berücksichtigt wurden, r^2 = Bestimmtheitsmaß

Phenol wird bei allen Stoffgruppen berücksichtigt.

Bestimmung des Transferpotentials für HB-Phenole

Die Phenole zeigen ein extrem unterschiedliches Verhalten, was maßgeblich durch die Natur der Substituenten begründet wird und sich in den chemisch-physikalischen Kenngrößen dokumentiert. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Untersuchungen von Kerndorff et al. 1993, stellt man fest, daß nur die Alkyl- und Chlorphenole ein vergleichbares Profil auweisen. Wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln aufgezeigt, haben die HB-Phenole andere chemisch-physikalische Charakteristika als die weniger polaren Phenole. Dies wird vor allem aus ihrer Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, begründet. So sind beispielsweise ^1chi und $\log \text{Pow}$ bei den untersuchten Hydroxybenzolen umgekehrt proportional zueinander (Abb. 5-8), bei den analysierten Nitrophenolen bleibt der Pow bei steigenden ^1chi -Indices konstant (Abb. 5-9). Bei der Ableitung des Transferpotentials wird jedoch vorausgesetzt, daß ^1chi und $\log \text{Pow}$ proportional zueinander sind, wie es bei den Alkyl- und Chlorphenolen der Fall ist. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist nicht berücksichtigt. Das bedeutet, daß die Annahmen auf denen das Transferpotential gegründet ist, für die HB-Phenole nicht gelten. Somit läßt sich das Transferpotential für diese Gruppen nicht nach dem Modell von KERNDORFF et al. (1993) berechnen.

5.3.4. Darstellung der chemisch-physikalischen Daten und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole

In Tabelle 5-2 sind für 141 technisch wichtige Phenole die logaritmisierten chemisch-physikalischen Daten, die zur Berechnung des Transferpotentials notwendig sind, sowie die normierten Bewertungszahlen und Transferpotentiale aufgeführt. Für 60% der ausgesuchten Derivate sind Daten zur Wasserlöslichkeit, Dampfdruck und $\log P_{\text{ow}}$ vorhanden. Der ^1chi -Index lässt sich aus der Strukturformel berechnen, er liegt daher für alle Verbindungen vor. Die Normierung der Stoffkenndaten und die Berechnung des Transferpotentials leitet sich aus Kapitel 5.2. her.

Die Auswahl der Phenolverbindungen folgt den Ergebnissen der branchenspezifischen Recherche für Phenole, wie sie in Tab. 4-3 dokumentiert ist. Ausgewählt wurden insbesondere solche Derivate, die Rohstoffe der chemischen Industrie sind, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol A. Auch Aminophenole, Anisidine und Chlorphenole sind mengenmäßig bedeutsame Phenolderivate. Dazu kommen die Nitrophenole, die v.a. zur Herstellung von Sprengstoffen dienen. Alkylphenole sind überwiegend Rohstoffe für Stabilisatoren für Kunststoffe und Antioxidantien für Mineralölprodukte.

Legende:

logS: log Wasserlöslichkeit [$\mu\text{g/L}$] **BZ_s:** Bewertungszahl Wasserlöslichkeit

log P: log Dampfdruck [hPa] **BZ_p:** Bewertungszahl Dampfdruck

BZ_{mp}: Bewertungszahl für das Mobilitätspotential

log_{pow}: log Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

BZ_{pow}: Bewertungszahl \log_{pow}

^1chi : theoretisches Akkumulationsspotential

BZ_{chi}: Bewertungszahl ^1chi -Index

BZ_{ap}: Bewertungszahl für das Akkumulierbarkeitspotential

TP: Transferpotential

TP >50: fett, dunkel schraffiert

TP >40: fett

HB-Phenole: *kursiv*

(1); (13): Quellenverweise (Kap. 8.2); (i) interpolierte Daten

Tabelle 5-2: Normierte Stoffkenndaten und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole

Substanz	log S	BZ ₄	log P	BZ ₄	BZ _{mp}	log P _{ow}	BZ _{pow}	chi	BZ _{hi}	BZ _{ap}	TP
2-Amino-4-chlorphenol								4,198	64,8		
2-Amino-p-kresol								4,198	64,8		
4-Amino-m-kresol								4,198	64,8		
2-Aminophenol	7,32 (16)	100			0,62 (6)	91,3	3,805	70,4	64,3		
3-Aminophenol	7,48 (7)	100			0,248 (6)	96,5	3,788	69,3	66,9		
4-Aminophenol	6,81 (16)	97,7	-3,74 (1)	26,9	26,3	0,248 (6)	96,5	3,788	69,3	66,9	46
o-Anisidin	7,15 (11)	100	-1,73 (11)	48	48	1,18 (11)	83,3	4,343	63,3	62,7	50
m-Anisidin								4,326	63,4		
p-Anisidin	3,6 (17)	66,9	-2,01 (13)	43,9	25	0,95 (11)	86,8	4,326	63,4	64,9	40
Anisol	7,02 (17)	100	0,81 (11)	73,7	73,7	2,11 (13)	70,2	3,932	67,8	47,5	61
2-Benzylphenol								6,66	35,5		
2-Benzyl-4-methylphenol								6,236	42,4		
Biphenyl-2,2'-diol								6,788	36,3		
Bisphenol-A	5,08 (19)	76,2	-7,27 (12)	1	0,8	3,62 (19)	50,2	7,998	23	11,6	12,4
Brenzatechlin	8,64 (16)	100	-1,52 (1)	60,3	0,88 (29)	87,6	3,805	69,2			
2-Bromanisol								4,343	63,2		
3-Bromanisol								4,326	63,4		
3-Bromophenol								2,63 (24)	62,8	3,788	69,3
4-n-Butylaminophenol								5,626	46,9		
4-Butylaminophenol								6,326	41,1		
2-t-Butylamino-4-methylphenol								5,41	51,5		
2-s-Butylphenol	6,98 (26)	87,4	-1,3 (26)	62,7	46,1	2,8 (26)	60,4	6,101	64,9	33,1	40
2-t-Butylphenol	6,36 (16)	82,1	-0,83 (26)	67,9	63,3	3,79 (26)	46,4	6,016	65,8	26,9	40
3-t-Butylphenol	6,3 (26)	91,6	-1,68 (26)	49,6	45,4	2,6 (26)	63,2	4,999	68	36,4	40
4-t-Butylphenol	6,94 (16)	99,2	-1,16 (26)	64,4	63,9	2,35 (26)	66,8	4,999	66	37,9	46

Tabelle 5-2 (Fortsetzung): Normierte Stoffkennwerte und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole

Substanz	log S	BZ ₀	IP _{DP}	BZ ₁	BZ _{mp}	log P _{ow}	BZ _{ow}	CH	BZ _{nh}	BZ _{ap}	TP
4-Et₂Butylbenzeneethanol (BEC)	4,3 (29)	66,6	-2,43 (29)	40,3		4,3 (26)	36,2	5,82	6,41	61,6	
6-Et ₂ Butyl-2,4-dimethylphenol								5,82		47	18,4
4-Chlor-2-benzylphenol											
2-Chlor-4-t-butylphenol									7,524	31,2	
4-Chlor-o-kresol	6,88 (3)	98,5	-1,5 (3)	39,5	36,9	2,78 (11)	60,7	4,198	64,8	39,3	39
4-Chlor-m-kresol	6,67 (16)	94,7	-1,1 (4)	43,9	41,8	3,1 (4)	68,2	4,198	64,8	42,2	42
6-Chlor-m-kresol											
2-Chlor-4-nitrophenol									6,109	64,8	40,5
2-Chlor-6-nitrophenol									6,126	64,6	
2-Chlorophenol	7,44 (22)	100	0,58 (22)	71	71	2,18 (22)	69,8	3,805	69,2	48	60
3-Chlorophenol	7,42 (22)	100	1,62 (22)	61,3	61,3	2,49 (22)	64,8	3,798	69,3	44,9	63
4-Chlorophenol	7,43 (22)	100	1,11 (22)	79,2	79,2	2,42 (22)	65,8	3,798	69,3	45,6	62
4-Chlororesorcin											
6-Chlorotymol									4,198	64,8	
2-Cyclopentyl-4-chlorophenol									5,537	50,1	
4-Cyclopentylphenol											
2,6-Di-t-butyl-kresol (BHT)	2,6 (29)	45,6	-1,7 (0)	48,3	22	3,54 (6)	50	5,86	7,254	31,2	
2,6-Di-t-butylphenol											
2,4-Di-t-butylphenol									7,032	24,1	
2,6-Di-t-butylphenol	3,4 (11)	55,4							7,113	32,8	
2,4-Dichlor-3,5-dimethylphenol											
2,3-Dichlorophenol	6,9 (28)	88,9	-1,62 (11)	49,2	48,7	2,84 (11)	69,8	4,215	64,6	38,6	44
2,4-Dichlorophenol	6,66 (13)	95,7	-0,74 (6)	68,9	68,3	3,02 (14)	67,3	4,198	64,8	37,1	47
2,5-Dichlorophenol									58,7	4,198	38
2,6-Dichlorophenol	6,42 (28)	92,8	-0,91 (6)	67	62,9	2,19 (14)	69	4,215	65,6	46,3	49
3,4-Dichlorophenol	6,97 (26)	99,6				3,44 (24)	51,4	4,192	64,8	33,3	
3,5-Dichlorophenol	6,87 (26)	98,4	-1,95 (26)	45,6	44,8	3,63 (28)	48,7	4,182	64,8	29,8	34
Dichlorophen	4,48 (11)	44	-0,9 (11)	1	0,4				8,059	22,4	

Tabelle 5-2 (Fortsetzung): Normierte Stoffkenndaten und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole

Substanz	logS	BZ ₃	logP	BZ _{mp}	log P _{OW}	BZ _{pow}	chl	BZ _{chl}	BZ _{ap}	TP
2,3-Dimethylphenol (2,3-Xylenol)	6,97 (11)	66,9	-1,08 (1)	66,1	62,9	2,36 (11)	66,8	4,216	66,8	43,8
2,4-Dimethylphenol (2,4-Xylenol)	6,90 (13)	67,8	-0,88 (1)	69,7	69,4	1,66 (22)	76,6	4,198	64,8	49,6
2,6-Dimethylphenol (2,6-Xylenol)	6,66 (11)	66,8	-1 (1)	66	63,6	2,33 (11)	67,1	4,198	64,8	43,6
2,6-Dimethylphenol (2,6-Xylenol)	7,0 (16)	100	-0,8 (1)	68,2	68,2	2,36 (28)	66,6	4,216	65,6	43,7
3,4-Dimethylphenol (3,4-Xylenol)	4,6 (7)	70,3	-1,46 (1)	60,9	36,8	2,23 (11)	66,5	4,198	64,8	43,6
3,6-Dimethylphenol (3,6-Xylenol)	7,0 (18)	100	-0,96 (1)	66,4	66,4	2,35 (29)	66,8	4,182	66	43,3
2,6-Dinitro-4-chlorphenol							6,43		40,3	
2,4-Dinitro-6-cliazophenol							6,968		34,4	
2,6-Dinitro-p-kresol					3,2 (10)	56,7	6,93		34,8	
4,6-Dinitro-o-kresol (DNOK)	5,1 (14)	76,4	-3,83 (7)	24,9		0,6 (14)	91,6	6,43	40,3	
2,3-Dinitrophenol							6,037		44,6	
2,4-Dinitrophenol	6,78 (22)	80,4	-3,28 (22)	30,9	1,51 (14)	70,6	6,02	44,8		
2,6-Dinitrophenol				-2,45 (25)	35,7	1,8 (10)	74,5	6,02	44,8	
2,6-Dinitrophenol						1,22 (10)	82,8	6,037	44,6	
3,4-Dinitrophenol						1,34 (10)	81,1	6,02	44,8	
3,5-Dinitrophenol							6,003	45		
Diphenylether							6,449		40,1	
Dodecylgalat							11,558		1	
Dodecylphenole							9,326		8,4	
2-Ethoxyphenol					1,85 (6)	73,8	4,843	57,7	42,6	
2-Ethylphenol	6,73 (19)	66,7	-0,44 (26)	61,1	69,1	2,47 (30)	86,1	4,343	63,4	41,3
3-Ethylphenol				-1,01 (20)	55,1	2,40 (9)	66,1	4,326	64,4	42,6
4-Ethylphenol	6,74 (19)	66,8	-1,06 (1)	66,6	63,7	2,60 (19)	76,6	4,328	63,4	46
Guaiacol	4,15 (7)	64,7				1,32 (6)	81,3	4,343	63,4	51,5
4-Hydroxybenzaldehyd	4,56 (7)	69,9				1,44 (6)	75,6	4,326	63,4	50,5
3-Hydroxybenzoessäure	6,78 (11)	97,3				1,56 (6)	77,9	4,688	59,3	46,2
2-Hydroxybenzonitril							4,343		63,4	
Hydrochinon	7,85 (8)	100	-4,62 (3)	16,2	66,8	91,7	3,788		69,3	

Tabelle 5-2 (Fortsetzung): Normierte Stoffkenndaten und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole

Substanz	logS	BZ ₄	logP	BZ ₇	BZmp	log Pow	BZ _{pow}	BZ _{chi}	BZ _{ap}	TP
2-Hydroxybenzylalkohol						0,44 (6)	93,8	4,343	63,4	59,5
Hydroxyhydrochinon								4,198	64,9	
Indanol								4,86	57,5	
4-Isopropylphenol	6,51 (26)	93,4	-2,49 (26)	39,6	37,2	2,9 (6)	59	4,698	59,3	36
Kaffeesäure										
o-Kresol (2-Methylphenol)	7,43 (22)	100	-0,4 (21)	62,6	62,6	1,73 (14)	76,6	3,005	89,2	62,2
m-Kresol (3-Methylphenol)	7,36 (22)	100	-0,23 (22)	64,6	64,6	1,98 (21)	72,3	3,779	69,3	60,1
p-Kresol (4-Methylphenol)	7,29 (22)	100	-0,18 (22)	65,2	65,2	1,93 (22)	72,4	3,778	69,3	60,1
Kresolulfonsäuren										
4-Methoxyphenol	7,6 (16)	100				1,34 (29)	81,1	5,41	51,5	
4-Methylanisol								3,932	67,8	54,9
3,4-Methylendioxyphenol								4,326	63,4	
1-Naphthol			-1,52 (1)	50,3		2,98 (29)	57,9	4,86	57,5	
2-Naphthol	5,87 (29)	86	-2,52 (1)	39,3	33,8	2,84 (29)	59,8	5,377	51,9	30,1
Naphthalin-1,5-diol								5,798	47,3	
Naphthalin-2,7-diol								5,754	47,7	
3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure								6,682	37,5	
2-Nitranisol						1,8 (16)	74,5	6,283	63,2	39,6
3-Nitranisol						2,16 (16)	69,5	6,236	63,4	37,1
2-Nitro-m-kresol	6,64 (19)	94,4	-1,3 (26)	62,7		2,29 (26)	67,6	6,128	64,6	
2-Nitro-p-kresol	6,63 (19)	93,1	-1,3 (26)	62,7		3,37 (26)	62,3	6,109	64,8	
4-Nitro-m-kresol	6,07 (19)	88,6				2,48 (26)	64,9	6,104	64,8	
6-Nitro-m-kresol	6,44 (19)	80,6				2,31 (26)	67,3	6,109	64,8	
2-Nitrophenol	6,22 (14)	90,4	-1,16 (22)	64,2		1,71 (26)	76,8	4,776	69,1	
3-Nitrophenol	7,13 (11)	100	0,0 (11)	67		2,0 (26)	71,7	4,698	69,3	
4-Nitrophenol	7,2 (13)	100	-3,88 (26)	24,3		1,9 (26)	73,1	4,698	69,3	

Tabelle 5-2 (Fortsetzung): Normierte Stoffkenndaten und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole

Substanz	logS	BZ ₄	logP	BZ _{mp}	log Pow	BZ _{Pow}	¹ chi	BZ _{chi}	BZ _{ap}	TP
4-Nitrophenol				1.36 (6)	80.9	4.236	63.4			
5-Nitrosalicylsäure					6.02	44.8				
4-n-Nonylphenol	3.73 (1)	56.6	-2.76 (26)	36.7	21.8	4.48 (2)	24.9	7.826	24.9	9.1
4-t-Octylphenol	4.1 (1)	64.1	-3.15 (26)	39.6	37.2	3.7 (2)	47.7	6.706	44.3	21.1
Pentachlorphenol (PCP)	4.3 (22)	68.6	-4.29 (22)	19.8	13.2	5.964	48.4	5.964	50.9	24.6
Pentamethylphenol					2.21 (6)	68.7	5.465	50.9	36	
4-Pentylphenol					3.98 (26)	43.7	5.826	46.9	20.5	
4-Pentadecylphenol					5.5 (26)	22.2	10.826	1	22.2	
Phenol	7.91 (21)	100	-0.28 (22)	84.1	84.1	1.46 (18)	79.4	3.399	73.7	68.6
Phenol-4-sulfonsäure						4.969		56		
2-Phenoxyethanol	7.38 (16)	100	-1.4 (16)	61.6	61.3	1.16 (11)	83.6	4.932	66.8	47.4
o-Phenylphenol	5.95 (16)	85.8	-0.27 (16)	64	54.9	3.36 (16)	52.5	6.377	40.9	21.4
Phloroglucin	7.0 (16)	100			-0.19 (29)		100	4.182		65
Pikrinsäure	7.16 (29)	100	0.13 (11)	68.4		2.03 (29)	71.3	7.341		30.3
Pyrogallol	8.94 (16)	100	-2.7 (0)	37.3				4.214		65.6
Resorcin	8.14 (35)	100	-3.29 (11)	30.8	0.8 (31)	88.7	3.788			
Resorcindimethylether								4.864	57.5	
Salicylaldehyd				0.12 (11)	68.4	1.81 (6)	74.4	4.343	63.2	47
Salicylsäure	6.26 (11)	69.8	-3.96 (11)	23.4	21	2.26 (11)	68	4.715	59.1	40.2
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	5.22 (26)	78	-3.0 (26)	34	26.5	4.42 (23)	37.5	5.037	55.6	20.9
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	5.15 (26)	77.1	-2.16 (7)	43.2	33.3	4.1 (11)	42	5.037	55.6	23.4
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	5.0 (26)	75.3	-3.0 (26)	34	25.6	4.47 (26)	36.8	5.037	55.6	20.5
Thiophenol	6.32 (11)	86.7	0.43 (11)	71.7	62.2	2.52 (11)	64.4	3.394	73.7	47.4
4-Methyl-thiophenol				-0.07 (11)	68.2	3.18 (11)	55	3.788	69.3	38.2

Tabelle 5-2 (Fortszung): Normierte Stoffkenndaten und Transferpotentiale technisch wichtiger Phenole

Substanz	logS	BZ ₃	logP	BZ ₄	BZ _{5p}	BZ _{mp}	log Pow	BZ _{pow}	1 ^{chi}	BZ _{chi}	BZ _{ap}	TP
2,3,6-Trichlorphenol	6,7 (28)	83,9	-2,0 (20)	45	37,8	3,68 (6)	49,4	4,809	60,3	29,3	34	
2,3,6-Trichlorphenol	5,65 (26)	83,3				3,46 (11)	51,1	4,626	60,1	30,7		
2,4,6-Trichlorphenol	6,28 (13)	91,1	-0,38 (14)	67,2	62,1	3,72 (13)	47,4	4,609	60,3	28,6	40	
2,4,6-Trichlorphenol	6,98 (22)	86,8	-1,42 (7)	61,4	44,6	2,97 (13)	68	4,609	60,3	36	40	
2,4,6-Trimethylphenol	6,19 (26)	90	-0,71 (26)	59,2	53,3	2,73 (26)	61,4	4,609	60,3	37	45	
2,4,6-Tinitro-m-kresol								7,769	26,6			
2,4,6-Tinitroresorcin								7,769	26,6			
2,4,6-Tris(dimethyl-amino-methyl)-phenol								8,791	14,3			
Vanillin					1,28 (6)	82	5,274	53	43,5			
Veratral							4,981	57,3				

5.3.5. Generelle Einschätzung des Grundwassertransferpotentials der Phenole

Im Verhältnis zu den niedermolekularen Chloralkanen sind die Phenole wenig mobil. 1,1-Dichlorethan hat ein Transferpotential von fast 80 (KERNDORFF et al. 1993), die höchsten Transferpotentiale bei den Phenolen haben Phenol und Anisol mit 61. Für viele Phenole sind derzeitig nicht ausreichend Daten zur Bewertung vorhanden, so daß sich ihr Transferpotential nicht quantifizieren läßt. Eine qualitative Bewertung unter Verwendung von Analogieschlüssen ist jedoch mit den vorhandenen Daten möglich. Im Folgenden werden die einzelnen Phenolstoffgruppen kurz in bezug auf ihr Grundwasser-transferpotential (TP) bewertet.

Phenolverbindungen, die ein Transferpotential >40 haben, sind im Grundwasserleiter mobil, sie gelten daher als Hauptkontaminanten, wobei die Persistenz (Kap. 6) noch nicht berücksichtigt ist. Erst aus der gemeinsamen Betrachtung von Transferpotential und Persistenz läßt sich jedoch die Grundwassergefährdung eines Stoffes abschätzen. Es handelt sich daher um eine vorläufige Einstufung.

• Alkylphenole

Phenol sowie den Methyl- und Dimethylphenolen gemeinsam ist ihr hohes Transferpotential, das ausnahmslos über 40 liegt. Phenol hat ein Transferpotential >60. Da diese Stoffe auch aus vielen unterschiedlichen Quellen ins Grundwasser gelangen können, sind sie als Hauptkontaminaten anzusehen.

Bei den Alkylphenolen nimmt die Wasserlöslichkeit mit Anzahl und Länge der Alkylreste ab. So hat 4-t-Butylphenol (ein Alkylrest) noch eine hohe Wasserlöslichkeit ($\log S \sim 7$), während die Wasserlöslichkeit von 2,6-Di-t-Butylkresol (drei Alkylreste) schon um fünf Zehnerpotenzen niedriger liegt. So beträgt das Transferpotential der Ethyl- und Butylphenole noch ≥ 40 , bei 4-t-Octylphenol beträgt es jedoch nur noch 21.

Bei den höher substituierten Alkylphenolen liegen oft nur Daten zum ^1chi -Index vor. Substanzen mit ^1chi -Indices über zehn werden höchstwahrscheinlich so stark vom Boden adsorbiert, daß sie nicht in das Grundwasser gelangen können.

- **Aminophenole und Anisidine**

Anhand der vorliegenden Datensätze zu urteilen, zeigen Aminophenole und Anisidine hohe Wasserlöslichkeiten mit Ausnahme der para-substituierten Verbindungen. Das Akkumulierbarkeitspotential dieser Verbindungen liegt zwischen 50 und 65, so daß anzunehmen ist, daß sowohl Aminophenole und Anisidine im Grundwasserleiter mobil sind.

- **Chlorierte Phenole**

Das Transferpotential der chlorierten Phenole nimmt mit Anzahl der Substituenten ab. Es ist anzunehmen, daß das Transferpotential der Tetrachlorphenole zwischen dem der Trichlorphenole, die ein Transferpotential von 40 besitzen, und Pentachlorphenol mit einem Transferpotential von 19 liegt. Als Hauptkontaminanten gelten daher nur die Mono-, Di- und Trichlorphenole.

4-Chlor-m-kresol hat ein TP von 42, das von 4-Chlor-o-kresol liegt bei 39. Für 6-Chlor-m-kresol liegen zwar nicht ausreichend Daten für die Bewertung vor, doch ist anzunehmen, daß dieses Isomer ebenfalls ein TP von ca. 40 hat.

Bei nitrierten Chlorphenolen ist eine Abschätzung aufgrund des Molekulargewichts nicht möglich. Hier spielen sowohl die Anzahl und Sorte sowie ihre Position zueinander eine entscheidende Rolle.

- **Phenoether**

Von den ausgewählten Phenoethern Anisol, 2-Phenoxyethanol Guajacol und 4-Methoxyphenol liegen fast alle chemisch-physikalischen Daten vor. Bis auf 2-Guajacol zeichnen sie sich durch eine hohe Wasserlöslichkeit aus. Ihnen gemeinsam ist ein Akkumulierbarkeitspotential um 50. Aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit ist anzunehmen, daß 4-Methoxyphenol ein TP >40, Guajacol dagegen ein TP <40 haben wird.

- **Naphthole, Phenylphenole und Bisphenole**

Es handelt sich hierbei um Verbindungen zwei aromatische Ringen. Das Transferpotential von o-Phenylphenol liegt bei 38, das von 2-Naphthol bei 33. Bisphenol A hat ein noch geringeres TP von 12. Es ist nicht anzunehmen, daß andere Vertreter dieser Gruppe ein höheres Transferpotential besitzen, da mit zunehmender Ringzahl die Mobilität generell herabgesetzt wird bei gleichzeitig erhöhter Affinität gegenüber Bodenpartikeln und hydrophoben Substanzen. Es ist daher unwahrscheinlich, daß diese Art von Phenolen ins Grundwasser gelangen oder über größere Strecken im Grundwasser transportiert werden.

- **HB-Phenole (Nitro- und Hydroxyphenole)**

Für diese Phenole läßt sich das Transferpotential nicht aus den Modellannahmen herleiten, da ihr chemisch-physikalisches Verhalten im Untergrund maßgeblich durch ihre Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, geprägt ist. Die hohe Wasserlöslichkeit aller dieser Substanzen und die geringe Flüchtigkeit, lassen darauf schließen, daß diese Substanzen ins Grundwasser gelangen können und dort auch transportierbar sind. Von daher sind diese Substanzen als Hauptkontaminanten einzustufen.

- **Hydroxybenzoësäuren und -aldehyde**

Salicylsäure hat ein TP von 31. Anhand der vorliegenden Daten zu urteilen, liegen die Transferpotentiale für die andere Hydroxybenzoësäuren und die Hydroxybenzaldehyde im gleichen Bereich.

- **Weitere Phenolverbindungen**

Zu den Phenolsulfonsäuren, Hydroxybenzoeverbindungen, bromierten und fluorierten Phenolen lassen sich keinerlei Aussagen zum Verhalten im Grundwasser treffen.

6. Zur Abbaubarkeit technisch wichtiger Phenole im Grundwasser

Das Grundwassertransferpotential berücksichtigt keine Abbauvorgänge bzw. die Persistenz von Stoffen. Mit dem Grundwassertransferpotential allein lässt sich daher nicht ableiten, ob eine Substanz über lange Zeit im Grundwasser vorhanden sein wird. Bei Altlasten, deren Verursachung schon viele Jahre zurückliegt, ist die Persistenz von Kontaminanten jedoch ein wesentlicher Parameter, der Aussagen über eine u.U. länger andauernde Grundwasserverunreinigung zuläßt.

Die Persistenz von Verbindungen im Boden und Grundwasserbereich lässt sich einerseits anhand von konkreten Schadensfällen oder durch Laborversuche feststellen. Durch Messungen im Grundwasser im Bereich von Altlasten können indirekt Informationen zur Abbaubarkeit von Kontaminanten bei ihrem Transport im Grundwasser erhalten werden. Die Ergebnisse lassen sich aber nur bedingt verallgemeinern, da sich jeder Standort in seiner Charakteristik, wie z.B. den Sauerstoffangebot oder Eh- und pH-Bedingungen, unterscheidet. Die Persistenz von Verbindungen kann am einfachsten Fall im Labor mittels Lysimeterversuchen oder standardisierten Abbautests wie dem Closed-Bottle-Test der OECD erfolgen. Lysimeterversuche entsprechen zwar eher den natürlichen Bedingungen sind aber zeitaufwendig und die Ergebnisse auch nur bedingt übertragbar auf reale Verhältnisse. Der Closed-Bottle-Test ist ein Beispiel für einen standardisierten Abbaustest, er charakterisiert die Abbaubarkeit einer Substanz durch den biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB) und die Zeit, die zum Abbau benötigt wird. Da die Versuchsanordnung Bedingungen entspricht, wie sie vergleichbar in Kläranlagen herrschen, können die Ergebnisse ebenfalls nur bedingt auf Grundwasserverhältnisse übertragen werden. Anderseits sind die Resultate der Tests reproduzierbar untereinander und vergleichbar mit anderen Untersuchungen, wobei gilt, daß durch die Wahl der Mikroorganismen das Testergebnis signifikant beeinflußt werden kann.

In diesem Kapitel werden die prinzipiellen Abbaumechanismen für Phenole erläutert und die Ergebnisse von Abbauprozessen sowie Ableitungen zur Persistenz aus konkreten Schadensfällen diskutiert. Ziel ist es, die Persistenz der Phenolverbindungen im Grundwasser abzuschätzen.

6.1. Abbau und Festlegung von Phenolen im Boden und Grundwasser

6.1.1. Abbaumechanismen für Phenole im Boden und Grundwasser

Phenole können abiotisch und biologisch abgebaut werden. Während sie in Oberflächengewässern und in der Atmosphäre sowohl durch Sonnenlicht gespalten (siehe z.B. AHEL et al. 1994, HSDB) als auch durch Organismen abgebaut werden, tritt im Untergrund der mikrobielle Abbau mittels Enzymen in den Vordergrund. Insbesondere bei Nitrophenolen ist die abiotische Reduktion beispielsweise durch Eisenspezies (Fe-II) im anaeroben Milieu von Bedeutung (HADERLEIN et al. 1995).

Der mikrobiologische Abbau wird durch eine Anzahl bodenspezifischer Parameter wie Anzahl und Art der Mikroorganismen, Nährstoffangebot, Temperatur, Boden-pH, Redoxpotential (Eh) und Bodenfeuchte kontrolliert. Das bedeutet, daß der Abbau von Phenol im Einzelfall möglich ist, aber standortbedingt erschwert sein kann, da die chemisch-physikalischen Randbedingungen ungünstig sind. Zudem weisen viele Mikroorganismen einen „Schwellenwert“ gegenüber Schadstoffen auf, unter dem ein Abbau nicht mehr stattfindet. Das beruht einerseits darauf, daß der Energiegewinn, der durch den Abbau des Schadstoffes bei niedrigen Konzentrationen erzielt wird, zu gering für das Wachstum der Organismen ist, und andererseits darauf, daß die Bildung der zum Abbau notwendigen Enzyme erst bei höheren Konzentrationen induziert wird (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE 1996: 45). Auch zu hohe Ausgangskonzentrationen der Schadstoffe können einen Abbau verhindern, da sie aufgrund ihrer Toxizität die Bakterienpopulation auslöschen. Schwierig zu erfassen sind Antagonismen einzelner Schadstoffe, welche die Abbaubarkeit verschlechtern können. Andererseits beobachtet man oft eine Adaption der Bakterienflora an die herrschenden Bedingungen, so daß Mikroorganismen mit der Zeit immer besser in der Lage sind, für sie ursprünglich toxische Substanzen zu verwerten.

Bei Altlasten kann beobachtet werden, daß „labor-persistente“ Verbindungen im Boden abbaubar sind. Im Untergrund sind gemischte Populationen für den Abbau verantwortlich. Es kommt zum „kometabolitischen“ Abbau. Darunter versteht man, daß ein Stoff in Gegenwart anderer energiereicher Kohlenstoffquellen trotz seiner ungünstigen Energiebilanz umgesetzt wird. Schadstoffe werden also abgebaut, obwohl für die Mikroorganismen keinen stofflichen oder energetischen Nutzen daraus ziehen (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE 1996: 44).

Der mikrobielle Abbau lässt sich in drei Stufen einteilen. Die Energiegewinnung von Mikroorganismen erfolgt generell durch die Übertragung von Elektronen bei Redoxreaktionen. Zuerst erfolgt daher die Reduktion der organischen Schadstoffe. Die freiwerdende Energie wird in Adenosintriphosphat (ATP), dem biologischen Energieträger, gespeichert. Anschließend werden ATP und Kohlenhydrate in Form von organischen Säuren in den Citratzyklus eingespeist aus dem gleichzeitig Zellbausteine, Enzyme u.s.w. entnommen werden. Als letzter Schritt steht die Ausscheidung von Stoffwechselprodukten. Unter aeroben Bedingungen sind CO_2 und persistente Zwischenprodukte die Endstufe des Abbaus, unter anaeroben Bedingungen bilden Säuren und Alkohole häufig die Endprodukte (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE 1996: 46).

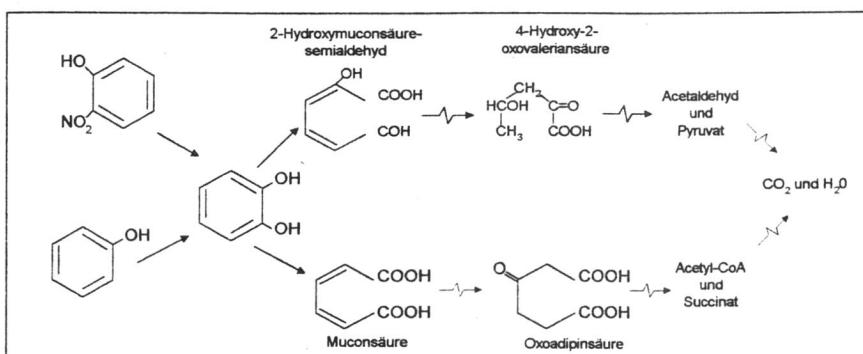


Abb. 6-1. Schematisierter aerober Abbau von Phenol und 2-Nitrophenol (nach WITT 1991; verändert)

Abb. 6-1 zeigt den aeroben Abbau für Phenol und 2-Nitrophenol. Das Phenol wird zuerst enzymatisch zum Brenzcatechin oxidiert. Bei Nitrophenol spaltet sich vorher die Nitrogruppe ab. Die nachfolgende oxidative Ringspaltung ist nur bei ortho- und para-substituierten Phenolen möglich (WITT 1991: 44). Das erklärt auch warum meta-substituierte Phenole in Abbauversuchen oft persistenter sind als ortho- und para-substituierte (BAKER et al. 1980; WITT 1991: 101; U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE 1993: 96). Der weitere Abbau erfolgt entweder über eine Muconsäure (Orthospaltung) oder einem Semialdehyd der Muconsäure (Metaspaltung). Durch mehrere weitere enzymkontrollierte Abbauschritte gelangt man schließlich zu den Abbauprodukten Acetyl-Coenzym A und Succinat bei der Orthospaltung oder Acetaldehyd sowie Pyruvat bei der Metaspaltung (WITT 1991: 44). Bei para-substituierten Phenolen entsteht als erstes Zwischenprodukt Hydrochinon, das dann über einen chinoiden Zwischenzustand zur Oxoacidinsäure umgewandelt wird, worauf sich der weitere Abbauweg der Orthospaltung anschließt (GILLNER et al. 1994). Bei Chlorphenolen kann die Hydroxylgruppe zuerst methyliert werden, so daß die

entsprechenden Ether, z.B. Chlorguajacole, entstehen (WITT 1991: 68). Überwiegend werden Chlorphenole jedoch zuerst oxidiert, und die Chloratome erst im weiteren Verlauf abgespalten (WITT 1991: 67).

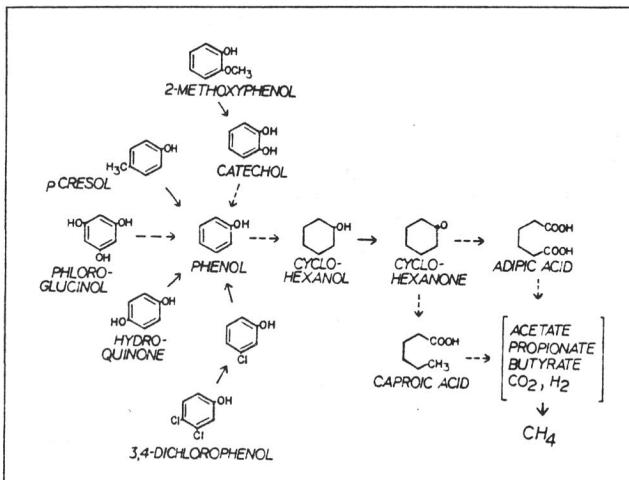


Abb. 6-2. Anaerobe Abbau einiger Phenolderivate (Young et al. 1985)

Der anaerobe Abbau phenolischer Verbindungen wird in Abb. 6-2 gezeigt. Er verläuft oft langsamer als der aerobe (U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE 1993: 96). So wird Brenzcatechin zu Phenol reduziert. Auch substituierte Phenole werden anders als beim aeroben Abbau nicht zu Dihydroxybenzolen sondern zu Phenol umgewandelt. Im weiteren Abbauprozeß wird zuerst der aromatische Zustand aufgehoben, so daß das gesättigte Pendant zum Phenol, das Cyclohexanol entsteht. Das Cyclohexanol wird anschließend über mehrere Schritte zu einer Dicarbonsäure, z.B. der Adipinsäure, oxidiert. Die Carbonsäuren werden über Acetate zu CO_2 und CH_4 abgebaut (YOUNG et al. 1985). Bei den Alkylphenolen kann als erstes Zwischenprodukt ein Ether entstehen, wobei die Methylgruppe hydroxyliert wird. Danach folgen die Oxidierung zur Hydroxybenzoësäure sowie die weiteren bereits beschriebenen Abbauschritte (U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE 1993: 97). Beim mikrobiellen Abbau ist zu beachten, daß die einzelnen Abbauschritte jeweils von unterschiedlichen Bakterienarten geleistet werden. So können methanogene Bakterien nur Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom wie Formaldehyd zu Methan umwandeln, die vorhergehenden Abbauschritte werden durch andere Bakterien besorgt (YOUNG et al. 1985).

6.1.2. Festlegung von Phenolen im Boden

Neben den beschriebenen Abbaumechanismen können Phenole in Huminstoffe eingebaut bzw. an Bodenbestandteilen adsorbiert werden. Pflanzliche Makromoleküle mit

phenolischen OH-Gruppen bilden mit anderen niedermolekularen organischen Verbindungen die Bausteine für Huminstoffe, die im Boden durch Bakterien und Pilze gebildet werden (KUITERS 1990). Bei der Bildung oder Umlagerung von Huminstoffen können anthropogene Phenole in sie eingelagert werden. 2-Chlorphenol kann beispielsweise über Enzyme in Huminsäuren eingebaut werden (LASSEN et al. 1994). Zudem beobachtet man, daß oxidierte Phenole polymerisieren. Hydroxyphenole und Kresole können beispielsweise enzymatisch durch Polyoxidases, die im Boden an der Bildung von Humus beteiligt sind, kondensiert werden (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE 1996: 74).

Eine weitere Möglichkeit der Festlegung von Phenolen ist die Adsorption an der Bodenmatrix. Phenole können aufgrund ihrer Hydroxylgruppe Wasserstoffbrückenbindungen zu organischen Bodenbestandteilen und Tonen ausbilden (U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE 1993: 93). Diese Festlegung ist reversibel, d.h. eine Desorption kann erfolgen, wenn Substanzen in den Boden eingetragen, die stärkere Bindungen zur Bodenmatrix ausbilden können. Sie ist zudem abhängig vom pH der Bodenlösung und dem Anteil an organischem Material im Boden.

Die Adsorption von Phenol an Bodenbestandteilen ist gering (BISHOP et al. 1990). Nitrophenole können dagegen stark an Tonminerale adsorbiert werden. Die Adsorption an Tone ist in Grundwasserleitem von besonderem Interesse, da hier der Anteil an organischem Material stark zurückgeht. Es kommt hier zur Ausbildung von Komplexen zwischen den Sauerstoffatomen der Tonoberfläche und den Nitrophenolen (HADERLEIN et al. 1996). Insbesondere bei niedrigen pH-Werten und hoher Kaliumsättigung der Bodenlösung können Dinitrophenole sowie Pikrinsäure auf diese Weise immobilisiert werden. Im neutralen sowie basischen Bereich liegen Nitrophenole dagegen in ihrer anionischen Form vor und sind in der Bodenlösung bzw. im Grundwasser gelöst (HADERLEIN et al. 1995). Sind die Nitrophenole jedoch mit Nitrobenzolen vergesellschaftet, wie es u.a. bei Rüstungsaltlasten vorkommt, nimmt die Adsorptionsrate der Nitrophenole stark ab, da sie von den besser zu sorbierenden Nitrobenzolen verdrängt werden. Durch die Hydroxylgruppe kommt es bei den Nitrophenolen zu sterischen Behinderungen, die sich ungünstig auf das Sorptionsverhalten auswirken (HADERLEIN et al. 1996).

6.2. Aerober Abbau von Phenolen unter Laborbedingungen

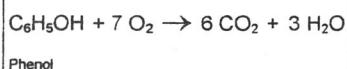
6.2.1. Eigene Abbauversuche

Um zu einer besseren Einschätzung der Grundwassergängigkeit, d.h. zum Transferverhalten und zur Persistenz von Phenolen im Grundwasser zu gelangen, werden einige Phenole mit einem hohen Transferpotential (TP) durch einen aeroben Abbaustest auf ihre Persistenz untersucht. Zudem werden Verbindungen mit einem geringeren TP ausgewählt, bei denen auf Grund ihres höheren Akumulierbarkeitspotentials eine hohe Persistenz anzunehmen ist. Es wurden folgende Phenole ausgewählt: Phenol, p-Kresol, 2,4-Xylenol, 3,5-Xylenol, 4-Ethylphenol, 4-t-Butylphenol, 2-Naphthol, o-Phenylphenol, Anisol und Brenzcatechin.

Methodik

Als Maß für die biologische Abbaubarkeit kann der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB), den eine Bakterienpopulation beim Abbau in einer gewissen Zeit hat, verwenden. Für Einzelsubstanzen hat die OECD den CLOSED-BOTTLE-TEST über 28 Tage (Norm 301D) entwickelt, bei dem der Sauerstoffbedarf einer Bakterienpopulation unter standardisierten Bedingungen bestimmt wird. Dabei wird die gelöste Testsubstanz in einer mineralischen Nährlösung mit einer gemischten Bakterienpopulation in gasfreien geschlossenen Flaschen bei einer konstanten Temperatur unter Lichtabschluß bebrütet. Der Abbau wird durch die Messung des gelösten Sauerstoffs verfolgt. Der Vorteil des Closed-Bottle-Test besteht darin, daß man über einen längeren Zeitraum das Abbauverhalten einer Substanz beobachten kann. Oft ist es z.B. so, daß eine Substanz erst nach einer längeren Gewöhnungszeit (lag-time) abgebaut wird.

Da das Ziel des Versuchs die qualitative Einschätzung der Persistenz, und nicht die quantitative Auswertung der Abbaubarkeit unter Kläranlagenbedingungen ist, wird die Versuchszeit auf 2 Wochen herabgesetzt. Sauerstoffmessungen erfolgen nach 5 und 14 Tagen.



Die Konzentrationen der Phenollösungen werden so gewählt, daß sie einem theoretischen Sauerstoffbedarf ThOD (Theoretical Oxygen Demand = Sauerstoffmenge, die benötigt wird, um ein Mol eines Kohlenwasserstoffs zu CO_2 und H_2O oxidieren; s. Reaktionsgleichung) von 6 mg/L entsprechen. Diese Konzentration ergibt sich aus der Tatsache, daß sauerstoff-

gesättigtes Wasser bei 20°C 9 mg/L O₂ enthält, man aber nicht die gesamte Menge an Sauerstoff für den Abbau der Testsubstanz zur Verfügung hat, sondern ca. 3 mg/L O₂ für die Eigenzehrung des Inoculums benötigt. Bei Phenol beispielsweise entspricht eine Konzentration 5 mg/L einem ThOD von 6 mg/L. Das bedeutet also, daß 6 mg/L O₂ benötigt werden, um 5 mg Phenol vollständig zu oxidieren.

Die Nährlösung besteht aus Phosphat-, Ammonium-, Calcium-, Magnesium- und Eisensalzen. Die Bakterienpopulation (Inoculum) stammt aus dem Teltowkanal, einem industriell belasteten Oberflächengewässer im Süden Berlins, da hier die Wahrscheinlichkeit am größten ist, daß phenoladaptierte Mikroorganismen vorkommen. Das Inoculum wird in einer Konzentration von 3 ml/L der Nährlösung zugegeben. Testsubstanz, sauerstoff-gesättigte Nährlösung und Inoculum werden in durchsichtige 300 ml-Glasflaschen gefüllt, und zwar so, daß sie randvoll sind und keine Gasbläschen vorhanden sind. Die Sauerstoffsättigung in den Flaschen wird mit einer Sauerstoffelektrode der Firma wtw (Gerätetyp: oxi 196) überprüft, anschließend werden die Flaschen fest verschlossen. Pro Testsubstanz werden zwei Flaschen angesetzt, zudem 10 Flaschen, in denen als Referenz-substanz Natriumacetat enthalten ist, sowie zehn Blindproben in denen ausschließlich Nährlösung und Inoculum zur Bestimmung der Eigenzehrung vorhanden sind. Anschließend werden die Flaschen bei 20° ± 1°C zuerst fünf Tage bebrütet. Dann wird die Sauerstoffkonzentrationen in den Flaschen gemessen. Danach werden die Flaschen wieder in Dunkelheit bebrütet und nach 2 Wochen wird die Konzentration erneut gemessen.

Der BSB drückt aus, wieviel mg Sauerstoff benötigt werden, um ein mg der Testsubstanz biologisch zu oxidieren. Dazu muß die festgestellte Sauerstoffzehrung in der Flasche durch die Zehrung des Inoculums (Wert der Blindprobe) korrigiert werden. Den BSB erhält man, indem die korrigierte Sauerstoffzehrung durch die Konzentration der Testsubstanz geteilt wird (s.u.). Der BSB kann außerdem als Verhältnis zum ThOD, der ebenfalls als mg O₂/mg Substanz ausgedrückt wird, dargestellt werden. Dieses Verhältnis ist ein Maß für die Persistenz. Stoffe deren experimentell bestimmter BSB dem ThOD entspricht, sind vollständig abbaubar.

$$\text{BSB} = \frac{\text{mg/L O}_2 \text{ Verbrauch der Testsubstanz} - \text{O}_2\text{mg/L Blindprobe}}{\text{mg Testsubstanz / L}} = \frac{\text{mg O}_2}{\text{mg Testsubstanz}}$$

Ergebnisse

Die Versuche zeigen, daß die untersuchten Phenole generell bereits nach kurzer Zeit unter den gewählten Bedingungen hohe Abbauraten zeigen (Abb. 6-3). Lediglich die verzweigten Phenole wurden im Untersuchungszeitraum von 14 Tagen nicht abgebaut, da die sterische Behinderung den Abbau erschwert.

Die Zehrung des Inoculums betrug nach fünf und 14 Tagen 1,1 mg/L Sauerstoff. Eine weitere Zehrung hatte daher nicht stattgefunden. Es wird angenommen, daß in den Blindproben nicht ausreichend Kohlenstoff für ein Fortleben der Bakterien nach 5 Tagen vorhanden war. In den anderen Versuchsansätzen nahm die Sauerstoffzehrung nach fünf Tagen weiter zu, was sich durch die Bildung von Gasbläschen zeigte. Für Natriumacetat wurde ein BSB₅ von 0,17 mgO₂/mg ermittelt. Die Standardabweichung der Ergebnisse von Natriumacetat beträgt 0,01 mg/L. Aus den ermittelten Abbauraten wurde für jede Phenolverbindung der arithmetische Mittelwert gebildet. Da für die Testsubstanzen nur zwei Flaschen angesetzt wurden, erfolgt keine statistische Auswertung der Daten. Die maximale Differenz zwischen den Meßergebnissen für die jeweilige Testsubstanz beträgt 1,7 mg/L für 2-Naphthol nach 5 Tagen. Durchschnittlich schwanken die Testergebnisse um 0,3 mg/L. In den Flaschen mit o-Phenylphenol wurde nach 2 Wochen eine höhere Sauerstoffkonzentration ermittelt als nach fünf Tagen, so daß diese Meßwerte nicht auswertbar sind. Offensichtlich wurde hier die Messung zu schnell durchgeführt, so daß sich der Meßwert nicht stabilisieren konnte. Bei Anisol beträgt die Sauerstoffzehrung mehr als der theoretisch ermittelte Sauerstoffbedarf von 6 mg/L, so daß dieses Ergebnis nicht quantitativ auswertbar ist. Da die Zehrung des Inoculums aber so gering ist, kann man davon ausgehen, daß ein vollständiger Abbau stattgefunden hat.

In Tabelle 6-1 sind der ThOD für die untersuchten Phenole, die O₂-Konzentrationen nach 5 und 14 Tagen, sowie der BSB als absoluter und relativer Wert aufgelistet. Anisol wurde bereits in 5 Tagen vollständig mineralisiert. Im Gegensatz dazu liegen die Abbauraten für die anderen Phenole deutlich niedriger. Die Halbwertszeit⁶ für Phenol beträgt fünf Tage. Bei den Alkylphenolen nimmt die Abbaubarkeit mit zunehmenden Kettenlänge und Verzweigung ab. Während der BSB₅ für p-Kresol noch 44% beträgt, liegt er bei Ethylphenol nur bei 35%. Dimethylphenole sind nach 5 Tagen nicht abgebaut worden, ebenso wie 4-t-Butylphenol. Hier liegen die gemessenen O₂-Konzentrationen über dem Mittelwert der

⁶ Die Halbwertszeit drückt aus, nach welcher Anzahl Tagen die Hälfte der Ausgangskonzentration einer Verbindung abgebaut ist. Dabei wird vereinfachend eine lineare Abbaurate angenommen.

Blindproben, so daß eine Hemmung des Inoculums nicht auszuschließen ist. Brenzcatechin ist nach 5 Tagen erst zu 34% abgebaut. Bei o-Phenylphenol und 2-Naphthol beträgt der BSB₅ knapp 20%.

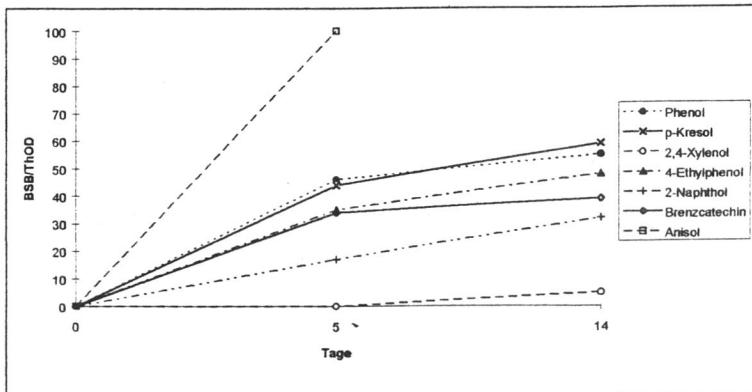


Abb. 6-3: Abbau ausgesuchter Phenole

Die Abbaurate nimmt nach fünf Tagen ab. So werden nach fast der dreifachen Zeit nur noch 10 - 15% mehr abgebaut (Abb. 6-5). Lediglich bei 2-Naphthol verläuft der Abbau fast linear mit der Zeit. Daher ist nicht davon auszugehen, daß die Mikroorganismen sich in den gegebenen Zeit an die Phenole - mit Ausnahme des Anisols - angepaßt haben. Nach 2 Wochen werden Phenol und p-Kresol zu mehr als 55%, 4-Ethylphenol zu knapp 50% abgebaut. Bei 2,4-Xylenol konnte in einem Versuch eine geringfügige Abnahme der O₂-Konzentration registriert werden, bei den anderen verzweigten Alkylphenolen fand keine Zehrung statt. Brenzcatechin ist nach 14 Tagen zu fast 40%, 2-Naphthol zu gut 30% abgebaut.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die Abbaubarkeit der untersuchten Phenole mit zunehmendem Molekulargewicht und zunehmender Verzweigung der Substituenten abnimmt. So beträgt der BSB₁₄ für p-Kresol fast doppelt so viel wie der für 2-Naphthol. Dies beruht darauf, daß mit Zunahme der Kohlenstoffatome in einem Molekül, auch die Anzahl der zur Oxidation benötigten Sauerstoffatome steigt. Doch auch bei gleichbleibender Zahl der C-Atome verringern sich die Abbauraten mit dem Molekulargewicht. Brenzcatechin, dessen Molekulargewicht ~110 mol/g beträgt, ist unter diesen Bedingungen persistenter als Phenol (M ~96). Isomere Verbindungen haben den gleichen ThOD, sind aber unterschiedlich persistent. Bei Verbindungen wie Ethyl- und Dimethylphenol ist das unverzweigte Isomer leichter abbaubar. Für die untersuchten Verbindungen ergibt sich die

Abbau-Rangfolge Anisol >p-Kresol >Phenol > 4-Ethylphenol >Brenzcatechin >2-Naphthol (= o-Phenylphenol) >3,5-Xylenol = 4-t-Butylphenol.

Tabelle 6-1: Versuchsergebnisse

Substanz	ThOD ¹	Versuchsergebnisse					
		nach 5 Tagen			nach 2 Wochen		
		[O ₂]Plasche ²	BSB ₅ ¹	BSB ₅ (%) ³	[O ₂]Plasche ²	BSB ₁₄ ¹	BSB ₁₄ (%) ³
Phenol	1,20	5,2	0,55	46	4,7	0,65	55
p-Kresol	1,25	5,3	0,56	44	4,4	0,73	59
2,4-Xylenol	1,3	8,1	kein Abbau!	0	7,8	0,07	< 5
3,5-Xylenol	1,3	8,1	kein Abbau!	0	7,9	kein Abbau!	0
4-Ethylphenol	1,3	5,8	0,46	35	5	0,63	48
4-t-Butylphenol	1,4	7,9	kein Abbau!	0	7,9	kein Abbau!	0
2-Naphthol	1,3	6,9	0,22	17	6,0	0,42	32
o-Phenylphenol	1,3	6,8	0,24	19	7,2	n. auswertbar	
Brenzcatechin	0,94	5,9	0,32	34	5,6	0,37	39
Anisol	1,25	1,1	vollst. Abbau	100	0,5	vollst. Abbau	100
Natriumacetat (Referenzsubstanz)	0,5	6,1	0,17	31	5,6	0,2	40

¹ mg O₂ / mg Testsubstanz² mg/L³ als Prozentteil des ThOD

6.2.2. Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur

Zur Einordnung der Untersuchungsergebnisse soll ein Vergleich mit anderen Untersuchungsergebnissen dienen. In Tabelle 6-2 sind die biologische Abbaubarkeit als Anteil der eingesetzten Stoffmenge sowie die Abbauraten von verschiedenen Phenolverbindungen aufgelistet. In den Fällen, wo sich die Abbaubarkeit auf den theoretischen oder chemischen Sauerstoffbedarf⁷ bezieht, ist das in Klammern vermerkt. Es fällt auf, daß die entsprechenden Datensätzen die Ergebnisse in Tab. 6-2 generell höher liegen als in den eigenen Versuchen. Der BSB₅ für Phenol wird in der Literatur mit 77% angegeben (HSDB), während er bei den eigenen Untersuchungen nur 46% beträgt. Sehr groß ist der Unterschied für 2,4-Xylenol. Das eigene Ergebnis beträgt 5% nach 14 Tagen, der Literaturwert dagegen 95% in 5 Tagen! Die niedrigen Abbaurate in den eigenen Versuchen können zum Teil darauf beruhen, daß zum Versuchszeitpunkt (November 1996) die biologische Aktivität in Oberflächengewässern, d.h. auch im Inoculum, gering ist. Unter Umständen hätte eine höhere Konzentration des Inoculums oder eine schrittweise Adaption einen stärkeren Abbau bewirkt. Vergleicht man dagegen die relative Persistenz der untersuchten Phenolverbindungen zueinander, kann festgestellt werden, daß sie mit der

⁷Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ergibt sich aus der Menge an Kaliumpermanganat, die zur Oxidation einer Substanz zu definierten Endprodukten verbraucht wird.

Rangfolge, die aus Tab. 6-2 hervorgeht, mit der Ausnahme von 2,4-Xylenol übereinstimmt. Auch hier sind p-Kresol und Phenol deutlich besser abbaubar als die Dihydroxybenzole oder Naphthol.

Tabelle 6-2: BSB-Daten einzelner Phenole

Substanz	Abbau	Konzentration	Bemerkung	Halbwertszeit
o-Anisidin	8% in 35T	60 mg/L		>64T
p-Anisidin	95% in 28T	60 mg/L		14T
Bisphenol A	0%	n.b.	ohne Adaption	
Bisphenol A	72% (CSB) in 1T	n.b.	mit Adaption	0,5T
4-Chlor-o-kresol	0%	n.b.		>64T
4-Chlor-m-kresol	100% in 14T	5-10 ppm		7T
2-Chlorphenol	0,14% (ThOD)	10 mg/L		
2-Chlorphenol	97% in 7T	5 mg/L		4T
4-Chlorphenol	57 - 68% (ThOD)	10 mg/L		
4-Chlorphenol	32% in 25T	1 mg/L		40T
2,4-Dimethylphenol	95% in 5T	n.b.		2,5T
4,6-Dinitro-o-kresol	0% (ThOD)	5 - 10 mg/L		
4,6-Dinitro-o-kresol	52% in 7T	5 ppm		7T
4,6-Dinitro-o-kresol	14% in 14T	10 ppm		
2,4-Dinitrophenol	60% in 7T	5 mg/L		5T
Guajacol	68% (ThOD) in 5T	n.b.		4T
Hydrochinon	37 - 53% (ThOD)	n.b.		
o-Kresol	70% (ThOD) in 5T	10 mg/L		4T
m-Kresol	80% (ThOD) in 5T	20 mg/L		3T
p-Kresol	81% (ThOD) in 5T	20 mg/L		3T
2-Naphthol	14 % (ThOD) in 5T	n.b.	Meerwasser	17T
2-Nitrophenol	1% in 28T	n.b.		>64T
4-Nitrophenol	55% in 28T	n.b.		28T
4-Nitrophenol	0 - 100%	n.b.	je nach Versuch	
Phenol	77% (ThOD) in 5T	n.b.	Meerwasser	3T
Pentachlorphenol	0% in 5T	n.b.		>64T
2-Phenoxyethanol	21% in 5T	n.b.		13T
o-Phenylphenol	95% in 28T	10 - 40 ppm		14T
Pikrinsäure	0%	n.b.		>64T
Resorcin	61% in 5T	n.b.		4T
Salicylsäure	38% (ThOD) in 5T	n.b.	ohne Adaption	
Salicylsäure	98% (ThOD) in 5T	n.b.	mit Adaption	3T
Thiophenol	30 - 42% (ThOD) in 6T	n.b.		8T
2,4,5-Trichlorphenol	1% in 4T	n.b.		
2,4,5-Trichlorphenol	30% in 14T	100 ppm		25T
2,4,6-Trichlorphenol	51 - 87% (ThOD)	100 mg/L		
2,4,6-Trichlorphenol	0% (ThOD) in 28T	2 - 5 mg/L	ohne Adaption	
2,4,6-Trichlorphenol	98% (ThOD) in 28T	2 - 5 mg/L	mit Adaption	14T

n.b.: nicht bekannt; Daten aus Rippen 1995, HSDB, Gillner et al. 1994, Howard 1989

Aus Tab. 6-2 wird deutlich, wie stark sich die Adaption der Mikroorganismen an die Testsubstanz auf das Versuchsergebnis auswirkt. Die Abbaubarkeit von 4-Nitrophenol ist

z.B. hauptsächlich von der Wahl der Bakterienkultur abhängig, bei gut adaptierten Mikroorganismen wird es in kürzester Zeit vollständig abgebaut, bei nicht adaptierten Bakterien erfolgt auch über längere Zeit kein Abbau (HOWARD 1989 Bd. I). Das gleiche Phänomen läßt sich für andere Phenole, wie 2,4,6-Trichlorphenol (RIPPEN 1995), oder Salicylsäure (HSDB), beobachten. Bei einer Altlast ist anzunehmen, daß die Bakterienflora im Boden oder Grundwasser sich an die vorliegende Schadstoffpalette weitestgehend angepaßt hat, so daß die Ergebnisse die mit adaptierten Kulturen erzielt werden, für die Beurteilung der Persistenz einer Substanz im Grundwasser die realistischeren sind.

Eine weitere Möglichkeit die BSB-Daten zu beurteilen, ist es, die Abbauraten zu vergleichen. Dabei nimmt man vereinfachend eine lineare Abnahme der Ausgangskonzentration mit der Zeit an. Die Phenole lassen sich anhand ihrer „adaptierten“ Abbauraten grob in drei Gruppen einteilen, und zwar in Phenole, die in kurzer Zeit (7 Tage) zu 50% umgesetzt sind, Stoffe, die in einigen Wochen (7-28 Tage) zur Hälfte abgebaut werden, sowie Phenole, die auch über längere Zeiträume nicht abgebaut werden (>64 Tage). In die erste Gruppe fallen z.B. Phenol, die Kresole, Salicylsäure, 2,4-Dimethylphenol, Bisphenol A und 2-Chlorphenol. Nicht abbaubar sind: 4-Chlor-o-kresol, 2-Nitrophenol, Pentachlorphenol und Pikrinsäure. Nach den BSB-Daten zu urteilen, scheinen die meisten Phenole jedoch eine mittlere Abbaubarkeit aufzuweisen.

Nach den Ergebnissen der Tabelle 6-2 zu urteilen, scheint die Art der Substituenten einen geringen Einfluß auf die Abbaubarkeit zu haben. Das beruht jedoch darauf, daß die Daten aus verschiedenen Untersuchungen, mit unterschiedlichen Bedingungen und Inocula stammen. Die Abbaupersuche von PITTER (1976) zeigen jedoch, daß die Substituenten einen deutlichen Einfluß auf die Abbaubarkeit haben. Er untersuchte 30 verschiedene Phenole unter identischen Bedingungen, die Ausgangskonzentrationen entsprechen einem CSB von 200 mg/L, als Inoculum wurde Klärschlamm verwendet. Die Phenole wurden bei 20°C in Dunkelheit solange bebrütet, bis keine Abnahme des CSB mehr zu verzeichnen war. Anhand der Abbauraten stellte er sich für die Phenolverbindungen folgendes Ranking fest:

Hydroxybenzoësäuren > Phenol >> Kresole = Dihydroxybenzole > Naphthole
> Trihydroxybenzole > Dimethylphenole ≥ Chlorphenole > Nitrophenole

Generell stimmen die Ergebnisse PITTERS mit dem Ranking aus Tabelle 6-2 überein. Bei den Xylenolen und Chlorphenolen bestehen die größten Unterschiede. Während der 2,4-Xylenol zu 95% in 5 Tagen abgebaut wird, legen die Ergebnisse von PITTER nahe, daß die Dimethylphenole prinzipiell schlecht abbaubar sind, obwohl je nach Anordnung der Substituenten erhebliche Unterschiede diesbezüglich bestehen. Auch die Versuchsergebnisse aus 6.2.1. (vgl. Tab. 6-1) belegen die schlechte Abbaubarkeit der Xylenole, so daß man davon ausgehen muß, daß Dimethylphenole gegenüber einem biologischen Abbau weitestgehend resistent sind. Bei den Chlorphenolen ist zu beachten, daß sie bei dem Ranking nicht nach ihrem Substitutionsgrad unterschieden sind, überwiegend nimmt die Beständigkeit gegenüber dem mikrobiellen Abbau mit zunehmender Substituierung zu.

Die Stellung der Substituenten hat eine Auswirkung auf die Abbaubarkeit (Tab. 6-2). So ist o-Anisidin, bei dem die Aminogruppe zur Ethergruppe benachbart steht, wesentlich schlechter abbaubar als p-Anisidin, bei dem die Aminogruppe der Ethergruppe gegenüber liegt. Auch bei den Chlorkresolen ist Chlor-m-kresol leichter abzubauen als 4-Chlor-o-kresol. Bei 2- und 4-Chlorphenol ist es jedoch genau umgekehrt, 2-Chlorphenol ist besser abbaubar als 4-Chlorphenol. Bei den Nitrophenolen dagegen ist wieder das ortho-Isomer stabiler als das para-substituierte Isomer. Untersuchungen für die Xylenole zeigen ebenfalls, daß die Stellung der Methylgruppen zur Hydroxylgruppe einen großen Einfluß auf die Abbaubarkeit hat. So beträgt die Abbaurate von 2,6-Xylenol nur ein Drittel von der 3,5-Xylenols, da hier beide Substituenten zur OH-Gruppe benachbart stehen (PITTER 1976). Es läßt sich daher verallgemeinern, daß sowohl meta- wie orthosubstituierte Phenole persistenter sind als parasubstituierte.

6.3. Anaerober Abbau von Phenolen unter Laborbedingungen

Unter Sauerstoffmangel verläuft der vollständige Abbau von Phenolen (Mineralisierung) langsamer und mit anderen Zwischenstufen als unter aeroben Verhältnissen. Das Abbauverhalten von Phenol, Kresolen, stickstoffhaltigen Phenolen, Hydroxybenzoësäuren, 4-Phenolsulfonsäure und 2-Naphthol unter anaeroben Bedingungen ist von KAMEYA et al. (1995b) untersucht worden, mit dem Ziel ein Ranking der Abbaubarkeit für Phenole aufzustellen.

Dazu entwickelten sie ein Testverfahren (KAMEYA et al. 1995a) bei dem der Abbau zuerst bei einer Phenolkonzentration von 30 mg/L - bezogen auf den Kohlenstoffgehalt - unter Sauerstoffabschluß untersucht wurde. Die Proben wurden mit 100 mg/L (bezogen auf den C-Gehalt) abwasserbürtigen Inoculum unter Lichtabschluß bei 37°C 28 Tage bebrütet

(Standardtest). Substanzen, die in dieser Zeit zu weniger als 30% vollständig abgebaut waren, wurden einem zweiten Testlauf unterzogen, in dem die Ausgangskonzentration der Testsubstanz unter Beibehaltung der übrigen Versuchsbedingungen auf 3 mg-C/L reduziert wurde (Verdünnungstest).

Der Abbau wird bei der Auswertung der Standardtestergebnisse anhand der Abnahme des gelösten Kohlenstoffgehalts bestimmt. Bei dem Verdünnungstest dagegen wird die Mineralisationsrate durch die Peakfläche des Chromatogramms bestimmt. Zusätzlich kann über das Chromatogramm festgestellt werden, ob ein vollständiger Abbau stattgefunden hat, da hier Metabolite durch weitere Peaks erkennbar werden (partieller Abbau). Als letztes Kriterium gilt die Abbaurate.

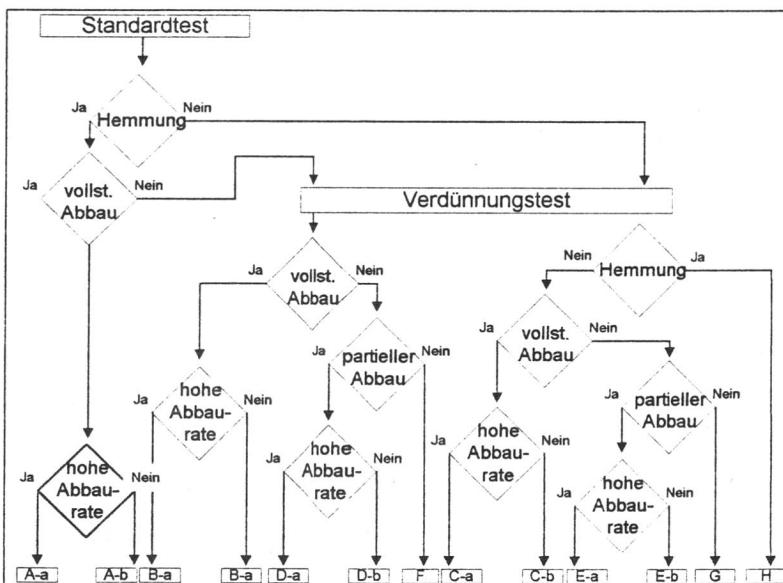


Abb. 6-4: Klassifizierung der biologischen Abbaubarkeit unter anaeroben Bedingungen (nach Kameya et al. 1995a; verändert)

Aus der Auswertung ergibt sich das Bewertungsschema, das in Abbildung 6-4 dargestellt ist. Eine Verbindung, die im Standardtestverfahren keine hemmende Wirkung zeigt und mit einer hohen Abbaurate vollständig mineralisiert wird, erhält die Klassifizierung A-a. Ist die Abbaurate dagegen niedrig, fällt die untersuchte Verbindung in die Sparte A-b. Substanzen, die im Verdünnungstest nicht abgebaut werden, gehören in die Klasse F. In der Gruppe H werden letztlich Stoffe eingeordnet, die auch bei niedrigen Konzentrationen aufgrund ihrer toxischen Wirkung den Abbau hemmen.

Bis auf Phenol, p-Kresol und 4-Hydroxybenzoësäure sind die untersuchten Phenole bei den höheren Konzentrationen des Standardtests unter anaeroben Bedingungen nur geringfügig abbaubar (Tab. 6-3). Die höchste Persistenz unter anaeroben Bedingungen haben o-Kresol, m-Kresol, 3-Aminophenol, Salicylsäure, und 4-Phenolsulfonsäure, sie werden auch im Verdünnungstest nicht abgebaut, zeigen aber keine hemmende Wirkung (F). 2-Aminophenol wird im Verdünnungstest rasch vollständig mineralisiert (B-a), während 4-Aminophenol nur zum Teil abgebaut wird (E-a). Die Nitrophenole üben im Standardtest eine hemmende Wirkung auf das Inoculum aus und sind bei niedrigen Konzentrationen partiell abbaubar (E-a). Daraus lässt sich folgende Rangstufung ableiten:

Phenol; p-Kresol; 4-Hydroxybenzoësäure (A-b) >2-Aminophenol (B-a)
 >3-Hydroxybenzoësäure (B-b) >2-Naphthol (D-b) >Nitrophenole; 4-Aminophenol
 (E-a) >o-Kresol; m-Kresol; 3-Aminophenol; Salicylsäure; 4-Phenolsulfonsäure (F)

Auch hier macht sich, wie beim aeroben Abbau, die Stellung der Substituenten bemerkbar. Ortho- und metasubstituierte Phenole sind auch unter anaeroben Verhältnissen deutlich stabiler als parasubstituierte Isomere. Dieser Effekt ist besonders deutlich bei den Kresolen und Hydroxybenzoësäuren.

Tabelle 6-3: Anaerober Abbau von Phenolen

Konzentration→	30 mg-C/L	3 mg-C/L	3 mg-C/L	Klasse
Substanz ↓	vollständiger Abbau		Erste Stufe	
Phenol	96% in 21T	-	-	A-b
o-Kresol	<30% in 28T	<30% in 28T	<30% in 28T	F
m-Kresol	<30% in 28T	<30% in 28T	<30% in 28T	F
p-Kresol	80% in 28T	-	-	A-b
2-Aminophenol	<30% in 28T	86% in 7T	86% in 7T	B-a
3-Aminophenol	<30% in 28T	<30% in 28T	<30% in 28T	F
4-Aminophenol	<30% in 28T	<30% in 28T	100% in 7T	E-a
2-Nitrophenol	<30% in 28T	<30% in 28T	94% in 7T	E-a
3-Nitrophenol	<30% in 28T	<30% in 28T	100% in 7T	E-a
4-Nitrophenol	<30% in 28T	<30% in 28T	99% in 7T	E-a
Salicylsäure	<30% in 28T	<30% in 28T	<30% in 28T	F
3-Hydroxybenzoësäure	<30% in 28T	76% in 28T	77% in 21T	B-b
4-Hydroxybenzoësäure	99% in 14T			A-b
4-Phenolsulfonsäure	38% in 21T			F
2-Naphthol	<30% in 28T	30% in >28T	32% in >28%	D-b

Daten aus Kameya et al. 1995b

Vergleicht man die Abbauraten unter aeroben Verhältnissen mit denen unter anaeroben Bedingungen wird deutlich, daß der anaerobe Abbau selbst bei höheren Temperaturen (37°C) länger dauert als der aerobe. Während p-Kresol im aeroben Milieu bereits nach 5

Tagen zu 80% abgebaut worden ist, benötigt der anaerobe Abbau für die selbe Menge 28 Tage. Das relative Ranking der Phenolverbindungen hinsichtlich ihrer Abbaueffektivität bleibt gleich. Phenol und p-Kresol sind deutlich besser abbaubar als Naphthol oder die Nitrophenole. Die sterische Hinderung der ortho- und metasubstituierten Derivate wirkt sich unter Sauerstoffmangel deutlicher aus als unter aeroben Verhältnissen. So ist die Salicylsäure aerob in fünf Tagen zu 98% abbaubar, anaerob in vier Wochen zu weniger als 30%.

6.4. Phenolabbau unter simulierten Boden- und Grundwasserbedingungen

Bei der Sanierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen muß man oft feststellen, daß die Abbaubarkeit der Schadstoffe, wie sie sich in Laborversuchen darstellt, oft anders ist als im Untergrund (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE 1996: 44). Eine Verbindung zwischen standardisierten Abbauversuchen, die meist mit Klärschlamm durchgeführt werden und realen Bedingungen bei Kontaminationen stellen Abbauversuche dar, in denen Boden oder Grundwasserproben als Inoculum zur Anwendung kommen.

Vergleicht man die Klassifizierungen der Phenolverbindungen aus Tab. 6-2 und 6-4 miteinander ergibt sich, daß die Abbauraten bei BSB-Bestimmungen und Versuchen mit Bodenproben zwar unterschiedlich sind, die Rangordnung mit einigen Ausnahmen jedoch bestehen bleibt. So sind in Abbauversuchen mit Bodensubstrat Phenol, 2-Chlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, Bisphenol A, die Kresole, Resorcin und 2,4,6-Trichlorphenol leicht abbaubar, im Gegensatz zu 4-Aminophenol, o-Anisidin, 3-Chlorphenol, 3,4-Dichlorphenol, 2,3,4,5-Tetrachlorphenol 2,4,5-Trichlorphenol und 3,4,5-Trichlorphenol, die unter Bodenbedingungen nicht abbaubar sind. Unterschiede bestehen bei 4-Chlor-o-kresol, das zwar in Laborversuchen nicht abbaubar ist, jedoch unter Bodenbedingungen zumindest verzögert abgebaut wird. Auch Pentachlorphenol ist im Boden weniger stabil als im Laborversuch. Inwieweit es sich hierbei um signifikante Unterschiede handelt, geht aus den Ergebnissen nicht hervor. Generell scheinen stabilere Verbindungen bei Versuchen mit Bodensubstrat unter aeroben Bodenbedingungen besser abbaubar zu sein als mit Klärschlamm. Dies kann auf einem Kometabolismus beim Abbau beruhen, so daß stabilere Verbindungen „nebenher“ metabolisiert werden.

Tabelle 6-4: Abbauraten von Phenolen unter aeroben Bedingungen mit Bodensubstrat

Substanz	Abbau	Konzentration
4-Aminophenol	100% > 64T	n.b.
o-Anisidin	100% > 64T	20 µg/L
p-Anisidin	100% in 64T	25 µg/L
Bisphenol A	50% in 4T	n.b.
4-Chlor-o-kresol	90 - 96% nach 84T	200 - 2000 ppm
4-Chlor-m-kresol	100 % in 28T	10 ppm
2-Chlorphenol	50 % in 12T	unabhängig
2-Chlorphenol	100% in 2T	100 µg/L
3-Chlorphenol	100% > 64T	n.b.
3-Chlorphenol	87% in 160T	100 µg/L
4-Chlorphenol	100% in 14T	50 - 60 mg/kg
4-Chlorphenol	83% in 20T	100 µg/L
2,4-Dichlorphenol	81% in 40T	100 µg/L
2,6-Dichlorphenol	100% in 1T	100 µg/L
3,4-Dichlorphenol	88% in 160T	100 µg/L
o-Kresol	100% in 8T	500 mg/kg
m-Kresol	100% in 11T	500 mg/kg
p-Kresol	100% in 7T	500 mg/kg
2-Nitrophenol	50 - 60% in 10T	n.b.
4-Nitrophenol	50 - 70% in 10T	n.b.
Pentachlorphenol	100% in 14 - 28T	n.b.
Pentachlorphenol	80% in 160T	100 µg/L
Phenol	100% in 5T	100 µg/L
Phenol	100% in 1T	n.b.
Resorcin	89% in 2T	446 mg/L
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	31% in 160T	100 µg/L
2,4,5-Trichlorphenol	72% in 160T	100 µg/L
2,4,6-Trichlorphenol	67% in 60T	n.b.
2,4,6-Trichlorphenol	95% in 5T	100 µg/L
3,4,5-Trichlorphenol	17% in 160T	100 µg/L

Daten aus Rippen 1995, HSDB, Howard 1989, Baker et al. 1980

Weiterhin fällt beim Vergleich der Datensätze aus Tab. 6-4 auf, daß meta-Substituenten sich nachteilig auf die Abbaubarkeit auswirken. So wird 3-Chlorphenol über 160 Tage nur geringfügig abgebaut, ebenso wie 3,4,5-Trichlorphenol mit zwei meta-Positionen unter den gleichen Versuchsbedingungen. Auch die BSB-Daten in Tab. 6-2 zeigen, daß bei den Chlorphenolen ortho-Isomere leichter abbaubar sind als para-Isomere. Dies wird durch die Abbauversuche mit Bodensubstrat bestätigt. 2-Chlorphenol sowie 2,6-Dichlorphenol und 2,4,6-Trichlorphenol, die jeweils zwei ortho-Substituenten besitzen, sind bereits in wenigen Tagen abgebaut, dabei ist die Abbaurate von 2,6-Dichlorphenol doppelt so hoch wie von 2-Chlorphenol.

Unter anaeroben Verhältnissen sinken bei Versuchen mit Bodensubstrat die Abbauraten drastisch. Selbst Phenol ist in 40 Tagen nur zu 20% umgesetzt. Dieses Resultat steht im krassen Gegensatz zu den Ergebnissen von KAMEYA et al. (1995b). Hieraus wird deutlich, welcher Einfluß die Temperatur auf das Versuchsergebnis hat. Während die Bebrütungstemperatur bei KAMEYA et al. 37°C beträgt, liegt sie in den hier zitierten Abbauversuchen nur bei 23°C (BAKER et al. 1980). Man muß daher davon ausgehen, daß die Beständigkeit der Phenolverbindungen unter anaeroben Bedingungen im Boden wesentlich höher ist als unter aeroben. Wie die Daten aus Tab. 6-5 belegen, sind Chlorphenole bei Sauerstoffdefiziten im anaeroben Boden weitestgehend persistent.

Tabelle 6-5: Abbauraten von Phenol und Chlorphenolen unter anaeroben

Bedingungen mit Bodensubstrat

Substanz	Abbau	Konzentration
2-Chlorphenol	78% in 80T	100 µg/L
3-Chlorphenol	78% in 80T	100 µg/L
4-Chlorphenol	37% in 160T	100 µg/L
2,4-Dichlorphenol	62% in 80T	100 µg/L
2,6-Dichlorphenol	82% in 80T	100 µg/L
3,4-Dichlorphenol	0% in 160T	100 µg/L
Pentachlorphenol	7% in 160T	100 µg/L
Phenol	20% in 40T	100 µg/L
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	80% in 5T	100 µg/L
2,4,5-Trichlorphenol	8% in 160T	100 µg/L
2,4,6-Trichlorphenol	80% in 28T	100 µg/L
3,4,5-Trichlorphenol	0% in 80T	100 µg/L

Daten aus Baker et al. 1980

Über Abbauversuche von Phenolen im Grundwasser liegen nur wenig Informationen vor (Tab. 6-6). Anhand der Daten lassen sich aber die gleichen Trends wie aus den anderen Abbauversuchen wiederfinden. So sind ortho und para-Kresol aerob leicht abbaubar, im Gegensatz zu m-Kresol, das nicht abgebaut wird. Bei den Chlorphenolen sind wiederum die orthosubstituierten weniger stabil als para-substituierte. Selbst unter anaeroben Bedingungen zeigt 2,4-Dichlorphenol bei höheren Ausgangskonzentrationen höhere Abbauraten als 4-Chlorphenol. Phenol ist dagegen unter anaeroben Bedingungen nur sehr wenig abbaubar.

Eine neuere Untersuchung zum aeroben Abbau von Phenolen im Grundwasser stammt von NIELSEN et al. (1994). Phenol, o-Kresol, o-Nitrophenol, p-Nitrophenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, und 4,6-Dichlor-o-kresol wurden zusammen in Konzentrationen von je 150 µg/L zu einer Mischung aus Wasser und Sediment aus einem aeroben

Grundwasserleiter gegeben und bei 10°C 149 Tage in Dunkelheit bebrütet. Es handelt sich hierbei also um Abbauversuche mit einem Substanzgemisch unter nachgeahmten Realbedingungen. Die Ergebnisse zeigen, daß Phenol und o-Kresol innerhalb von zwei Wochen vollständig abgebaut werden. Bei den anderen Phenolen beginnt der Abbau erst nach einer längeren Gewöhnungszeit, wie bei 4-Nitrophenol und 2,4-Dichlorphenol. 2-Nitrophenol, 2,6-Dichlorphenol sowie 4,6-Dichlor-o-kresol zeigen auch nach 149 Tagen keine Abbauraten.

Tabelle 6-6: Abbau von Phenolen im Grundwasser

Substanz	Abbau	Konzentration	Bemerkung
2-Chlorphenol	50% in 38T	50 ml	gesättigter Boden
4-Chlorphenol	10% in 21T	58 µg/kg	aerober GW-leiter
2,4-Dichlorphenol	>80% in 60T	n.b.	aerober GW-leiter
2,4-Dichlorphenol	100% in 15T	20 mg/L	anaerobes Seesediment
2,4-Dichlorphenol	>20% in 60T	n.b.	anaerober GW-leiter
o-Kresol	99% in 24T	n.b.	Grundwasser
o-Kresol	0%	n.b.	aerober GW-leiter
m-Kresol	0,07% in 1T	39 µg / kg	gesättigter Boden
p-Kresol	100% in 8T	2,1 mg/L	aerober GW-leiter
2-Nitrophenol	>80% in 60T	n.b.	aerober GW-leiter
2-Nitrophenol	>90% in 60T	n.b.	anaerober GW-leiter
4-Nitrophenol	>80% in 60T	n.b.	aerober GW-leiter
4-Nitrophenol	>90% in 60T	n.b.	anaerober GW-leiter
Phenol	23% in 10T	0,11 mg/L	anaerobes Aquifersediment
Phenol	>80% in 60T	n.b.	anaerober GW-leiter

Daten aus Rippen 1995, HSDB, Christensen et al. 1996

Um die Dynamik des Phenolabbaus im Abstrom von Deponien besser erfassen zu können, wurden Abbauversuche mit Grundwasserproben aus unterschiedlichen Redoxbereichen eines Aquifers durchgeführt, der durch Deponiemissionen beeinflußt ist. (CHRISTENSEN et al. 1996). Sie zeigen, daß Phenol, o-Kresol, 2,4- und 2,6-Dichlorphenol, 4,6-Dichlor-o-kresol, sowie 2- und 4-Nitrophenol vollständig abgebaut werden (Tab. 6-6). Während die Nitrophenole unabhängig von den Redoxbedingungen im anaeroben Bereich eliminiert wurden, zeigen die anderen Phenole variierendes Verhalten bei unterschiedlichen Redoxbedingungen. Während die Dichlorphenole unter stark reduzierenden Bedingungen abgebaut werden, findet der Phenolabbau unter weniger stark reduzierenden Bedingungen statt. O-Kresol wird nur im aeroben Bereich des Deponieabstroms abgebaut.

6.5. Zusammenfassende Beurteilung der Persistenz technisch wichtiger Phenole

- Der umfassende Abbau einzelner Derivate hängt im wesentlichen von den Versuchsbedingungen ab. Vergleicht man die Versuchsergebnisse aus Tab. 6-1 (Inoculum aus Oberflächengewässer) mit standardisierten BSB-Versuchsergebnissen (Tab. 6-2), wird besonders deutlich, wie stark sich die Beschaffenheit des Inoculums auswirkt. Dabei werden mit adaptierten Populationen aus Klärschlamm die höchsten Abbauraten erzielt. Im Gegensatz zu den absoluten Werten ergibt sich für die relative Einordnung der Verbindungen zueinander jedoch stets die gleiche Rangfolge.
- Für die Abbaubarkeit der Phenole sind vor allem Art, Anzahl und Anordnung der Substituenten von Entscheidung. Bei der Betrachtung der aeroben Umsetzung monosubstituierter Verbindungen ohne Berücksichtigung sterischer Effekte ergibt sich folgende Rangordnung (Tab. 6-4; Tab. 6-2 und Tab. 6-1):

Salicylsäure (COOH) \approx Anisol (Ether) \approx Kresol (Methyl) \approx Phenol (Hydroxyl)
 >Chlorphenol \approx Thiophenol (SH) >Nitrophenol >Ethylphenol (Alkyl) >Naphthol (mehrkernig) > t-Butylphenol (verzweigter Alkylrest)

Zudem nimmt die Persistenz generell mit der Anzahl der Substituenten zu, was sich anschaulich bei höher nitrierten oder chlorierten Phenolen wie Pikrinsäure oder Pentachlorphenol, die im Laborversuch im Gegensatz zu ihren niedersubstituierten „Verwandten“ nicht abbaubar sind, zeigt. Letztlich wirkt sich die relative Stellung der Substituenten zueinander auf die Persistenz aus. Relativ gesehen sind jeweils die para-Isomere die instabilsten Verbindungen. Lediglich bei den Mono- und Dichlorphenolen sind die ortho-substituierten Isomere leichter abzubauen.

- Der anaerobe Abbau von Phenolen ist möglich, doch verläuft er bei Temperaturen um 20°C deutlich langsamer als der aerobe (Tab. 6-5). Sterische Effekte machen sich hier besonders bemerkbar. So wird beispielsweise Salicylsäure (ortho-substituiert) im Gegensatz zu anderen Hydroxybenzoësäuren anaerob kaum abgebaut (Tab. 6-3).
- In Abbauversuchen mit Substrat aus Grundwasserleitern verläuft die Umsetzung auch unter aeroben Bedingungen langsamer als in standardisierten Abbautests (Tab. 6-6). Hier sind zur Zeit nicht ausreichend Daten für eine qualitative Bewertung der Persistenz von Phenolen vorhanden.
- In Versuchen mit Bodensubstrat sind die stabilen Verbindungen aufgrund des Kometabolismus weniger stabil als in standardisierten Abbautests (Tab. 6-4).

7. Zur Grundwassergefährdung technisch wichtiger Phenole

7.1. Abschätzung der Grundwassergängigkeit

Die Grundwassergängigkeit der Phenole ergibt sich einerseits aus der gemeinsamen Bewertung von ihrem Transferpotential (TP) und ihrer Persistenz (KERNDORFF et al. 1993). Substanzen, die ein hohes TP aber eine geringe Persistenz besitzen, sind in bezug auf eine Grundwassergefährdung weniger relevant als mobile Stoffe, die nur schlecht im Grundwasser abgebaut werden. Hierbei handelt es sich um ein substanzspezifisches Modell zur Abschätzung von Potentialen, und nicht um konkrete Auswertungen von Schadensfällen.

Tabelle 7-1 zeigt die qualitative Verknüpfung des Transferpotentials mit den aus Kapitel 6 gewonnenen Einschätzungen zur Abbaubarkeit. Die Phenole sind nach abnehmenden Transferpotential (vgl. Tab. 5-1) geordnet. Bei der Bewertung bedeutet ++ ein hohes, – ein geringes Grundwassergängigkeitspotential. Substanzen, für die nicht ausreichend Daten zur Beurteilung zur Verfügung stehen, sowie Hydroxy- und Nitrophenole, werden in der Tabelle nicht berücksichtigt. Demnach haben 4-Aminophenol, o-Anisidin, 2,4- und 3,5-Xylenol eine hohe Grundwassergängigkeit. Phenol, Thiophenol, Anisol und die Kresole haben dagegen trotz ihres hohen Transferpotentials ein geringes Grundwassergängigkeitspotential. Wie aus Untersuchungen eines kontaminierten Gaswerksstandorts (7.2) und Abbauversuchen mit Grundwasserproben (Tab. 6-6) deutlich wird, können auch gut abbaubare Phenole in Abbauversuchen mit Grundwasser erhebliche Halbwertszeiten aufweisen.

Schwierig ist die Einordnung der Hydroxy- und Nitrophenole, da die Datenlage spärlich und widersprüchlich ist, sie sind daher in Tab. 7-1 nicht berücksichtigt. Resorcin ist in 7 Tagen vollständig umgesetzt, Brenzcatechin - bei anderen Versuchsbedingungen - dagegen nach 14 Tagen erst zu knapp 40%. Nach den Untersuchungen von PITTER (1976) zu urteilen, sind Hydroxyphenole generell schlechter abbaubar als Phenol. Bei den Nitrophenolen lassen sich anhand der Datenlage keine Trends erkennen. In Abbauversuchen mit Klärschlamm wird 2-Nitrophenol nicht abgebaut, in Versuchen mit Bodensubstrat in 10 Tagen jedoch zu ~55% umgesetzt. Auch bei den Dinitrophenolen werden unterschiedliche Abbauraten ermittelt (PITTER 1976), 2,4-Dinitrophenol ist leicht, 2,5-Dinitrophenol schwer abbaubar. Untersuchungen des Grundwassers bei Rüstungsaltlasten (Kap. 4.1.3) zeigen,

daß nitrierte Phenole im Grundwasser stabil sind. Somit müssen die HB-Phenole auch aufgrund ihrer Persistenz weiter als Hauptkontaminanten gelten.

Tabelle 7-1: Qualitative Verknüpfung von Transferpotential und Abbaubarkeit von Phenolen zur Abschätzung ihrer Grundwassergängigkeit (GWG)

Substanz	Transferpotential	Persistenz		GWG
		Aerob	Anaerob	
Anisol	++	--	--	-
Phenol	++	-	- / +	- / +
o-Kresol	++	-	+	- / +
m-Kresol	++	-	+	- / +
p-Kresol	++	-	+	- / +
4-Chlorphenol	++	+	+	++
3-Chlorphenol	++	+	++	++
2-Chlorphenol	++	+ / -	+	+ / ++
o-Anisidin	++	++		++
2,4-Xylenol	++	++ / -		+ / ++
3,5-Xylenol	++	++		++
4-Ethylphenol	++	+		+
2-Phenoxyethanol	++	+		+
Thiophenol	++	-		-
4-Aminophenol	+	++	+	++
p-Anisidin	+	+		+
2,4-Dichlorphenol	+	+	+ / ++	+
2,6-Dichlorphenol	+	-	+ / ++	- / +
4-Chlor-m-kresol	+	-		-
4-t-Butylphenol	+	+		+
2,4,5-Trichlorphenol	+	+	++	+
2,4,6-Trichlorphenol	+	+	+	+
4-Chlor-o-kresol	-	++		-
2-Naphthol	-	+	+	-
o-Phenylphenol	-	+		-
Salicylsäure	-	--	+	--
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	--	++	-	-
Pentachlorphenol	--	++ / +	++	-
Bisphenol A	--	-		--

++: sehr hoch,

+: hoch,

-: niedrig,

--: gering

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel fünf und sechs lassen sich auch für Phenolverbindungen ohne vollständige Datensätze zu Transferpotential und Abbaubarkeit vorläufige Bewertungen der Grundwassergängigkeit treffen:

- **Alkylphenole**

Kresole haben eine geringes Grundwassergängigkeitspotential unter aeroben Bedingungen. Im anaeroben nimmt die Grundwassergängigkeit dagegen zu, da hier der Abbau gering ist. Verzweigte Alkylphenole mit mittleren Transferpotential, wie Xylenole und tert-Butylphenole sind schwer abbaubar, und haben somit eine höhere Grundwassergängigkeit als Kresole. Auch Ethylphenole haben eine mittlere Grundwassergängigkeit. Bei höhermolekularen Alkylphenolen, wie beispielsweise die in großen Mengen produzierten Nonylphenole, ist die Grundwassergängigkeit aufgrund des niedrigen Transferpotentials gering.

- **Aminophenole und Anisidine**

Phenole mit Aminogruppen, wie Anisidine und Aminophenole, sind in Abbauversuchen weitestgehend stabil. Zusätzlich kommt die gute Wasserlöslichkeit, so daß von einer mittleren bis hohen Grundwassergängigkeit auch für aminohaltige Phenolverbindungen ausgegangen werden muß, für die nicht ausreichend Daten vorhanden sind.

- **Chlorphenole**

Monochlorierte Phenole haben aufgrund ihres Transferpotentials >50 und mittleren Persistenz eine hohe Grundwassergängigkeit. Dabei wird jedoch 2-Chlorphenol besser abgebaut als die anderen Isomere. Dichlor- und Trichlorphenole haben ein geringeres Transferpotential als Monochlorphenol, entsprechen ihnen jedoch in ihrer Persistenz. Ihre Grundwassergängigkeit ist daher niedriger. Chlorkresole, Tetrachlorphenole und Pentachlorphenol haben ein geringes Transferpotential, so daß diese Verbindungen nur in unbedeutenden Umfang im Grundwasser mobil sind. Ihre Grundwassergängigkeit muß daher trotz ihrer hohen Stabilität gegenüber mikrobiellem Abbau als gering eingestuft werden.

- **Hydroxyphenole**

Diese Stoffe verbinden gute Wasserlöslichkeiten mit niedrigen \log_{Pow} -Werten, so daß sie im Grundwasser sehr mobil sind. Sie weisen in Abbauversuchen geringe bis mittlere Persistenzen auf. Ihre Grundwassergängigkeit liegt daher im mittleren Bereich.

- Hydroxybenzoësäuren

Hydroxybenzoësäuren haben ein geringes Transferpotential und sind mit Ausnahme der Salicylsäure unter anaeroben Bedingungen gut abbaubar. Sie stellen daher keine potentielle Gefährdung für das Grundwasser dar.

- Naphthole, Phenylphenole, Bisphenole

Mehrkerneige Phenole haben ein geringes Transferpotential und mittlere bis gute Abbaubarkeit.

Diese Stoffe stellen daher nur eine geringe Gefahr für das Grundwasser dar.

- Nitrophenole

Bei den Nitrophenolen sowie den Nitroanisolen muß mit einer hohen Grundwassergängigkeit gerechnet werden, da sie gut wasserlöslich und unter aeroben Bedingungen im Grundwasserabstrom von Rüstungsaufslasten persistent sind. Eine Adsorption von Nitrophenolen ist bei niedrigen pH-Werten und hohen Tongehalten im Aquifer möglich. In anaeroben Grundwasserleitern können Nitrophenole durch Eisen-II-Ionen reduziert werden.

- Phenolether

Für die Phenolether lässt sich anhand der vorhandenen Daten ein geringes bis mittleres Transferpotential prognostizieren.

- Phenolsulfonsäuren und Hydroxybenzaldehyde können derzeitig aufgrund mangelnder Daten hinsichtlich ihrer Grundwassergängigkeit nicht bewertet werden.

7.2. Grundwasserkontamination durch Phenole im Bereich eines Gaswerks

Gaswerksstandorte gehören zu den wichtigsten Altlastenflächen in Berlin (Kap. 3.2.1). Hier entstehen bei der Herstellung von Stadtgas u.a. Phenol, Kresole, und Xylenole, die im Steinkohlenteer im Verhältnis 5: 10: 2 vorkommen (ULLMANN Bd. 15: 63). Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit treten Phenole häufig im Grundwasser von Gaswerksstandorten auf.

Tabelle 7-2 zeigt Phenolkonzentrationen in Grundwasserproben eines Gaswerksstandorts vom Herbst 1995. Das Gaswerk wurde vor ca. 30 Jahren stillgelegt. Der Untergrund wird durch einen ca. zwei Meter mächtigen Aufschüttungshorizont aus Ziegelsteinen und Bauschutt, und im Hangenden von Geschiebemergeln gebildet. Örtlich sind Sandlinsen

eingeschlossen, in denen sich Schichtwasser sammelt. Der Grundwasserleiter besteht aus glaziofluviatilen Sanden. Der Flurabstand zum Grundwasserleiter beträgt zwischen 7 und 10 m. Die Proben stammen sowohl aus dem Schichtwasser wie aus den Hauptgrundwasserleiter, der in drei Tiefen beprobt wurde. Analysiert wurden neben Phenol, den Kresolen und Xylenolen auch Brenzcatechin, da es das erste Abbauprodukt für Phenol darstellt (MONTIZAAN 1994:6). Zudem wurde neben den gaschromatographischen Einzelanalysen auch der Phenolindex bestimmt. Die Konzentrationen sind in µg/L angegeben. Die Nachweisgrenze für die Einzelanalysen beträgt 0,04 µg/L, für den Phenolindex 10 µg/L.

Tabelle 7-2: Phenolkonzentrationen im Schicht- und Grundwasser an einem Gaswerksstandort in Berlin

Probe	Phenol- index	Phenol	Kresole			Xylenole		Brenz- catechin	Summe d. einzelnen Phenole
			ortho	meta	para	Summe	2,4-Xylenol		
M1 SW	20	2	nn	0,29	nn	3,453	0,11	nn	5,75
M1 GWO	70	15	nn	0,23	nn	0,261	0,06	nn	15,49
M1 GWM	<NWG	0,11	0,21	0,47	nn	1,4	0,16	nn	2,91
M1 GWT	<NWG	4,9	nn	0,22	nn	0,35	nn	nn	5,47
M2 SW	20	2,1	nn	0,38	nn	0,372	0,042	nn	2,85
M2 GWO	100	9,7	nn	0,07	nn	11,2	3,6	nn	20,97
M2 GWM	<NWG	nn	nn	nn	nn	0,072	nn	nn	0,07
M2 GWT	<NWG	0,066	nn	nn	nn	0,257	nn	nn	0,32
M3 SW	41000	1100	1700	2600	nn	23300	3000	nn	28700
M3 GWO	20	0,1	0,046	0,16	nn	0,542	0,07	nn	0,85
M4 SW	30	nn	0,14	0,26	nn	0,593	0,068	nn	0,99
M4 GWO	20	0,55	0,9	1,5	nn	4,224	0,54	nn	7,17
M5 SW	210	20	0,031	0,1	nn	8,55	0,13	nn	28,68
M5 GWO	<NWG	2,2	nn	nn	nn	0,542	nn	nn	2,74
M6 GWO	<NWG	0,2	0,05	0,02	nn	0,43	0,12	nn	0,7
M6 GWM	<NWG	0,36	0,55	1,2	nn	2,93	0,36	nn	5,04
M6 GWT	<NWG	0,07	nn	nn	nn	nn	nn	nn	0,07
M7 SW	1640	17	52	5,4	nn	581	156	nn	655,4
M7 GWO	90	2	nn	nn	nn	2,03	0,14	nn	4,03

M: Meßpunkt; SW: Schichtwasser; GWO: oberer -; GWM: mittlerer -; GWT: tiefer Grundwasserhorizont;

Alle Konzentrationen in µg/L; - NWG: Nachweisgrenze für Phenolindex: 10 µg/L; für Einzelbestimmungen: 0,04 µg/L; nn: nicht nachweisbar

Auffallend ist, daß bei keiner der Proben der Phenolindex und die Summe der Phenole ein vergleichbares Ergebnis liefern. Der Phenolindex liegt oft weit über der Summe der Einzelkonzentrationen. Im Extremfall (M7 GWO) beträgt der Phenolindex fast das 23-fache der Summe aus den Einzelbestimmungen. Es gibt auch keine konstanten Proportionen bei

der Abweichung des Phenolindex von der Summe der Einzelbestimmungen. So beträgt die Summe der Einzelbestimmungen der Probe M1SW 5,75 µg/L, bei M3 GWO 0,85 µg/L und bei M4 GWO 7,2 µg/L, obwohl der Phenolindex in allen Fällen eine Phenolkonzentration bei 20 µg/L liegt. Es wird deutlich, daß der Phenolindex wenig geeignet für die Erfassung von Phenolen und der Gefährdungsabschätzung einer Grundwasserbelastung durch Phenole ist, wie dies bereits in Kap. 2.2. ausführlich dargelegt worden ist.

Aus Tab. 7-2 geht hervor, daß die Xylenole die höchsten Konzentrationen in fast allen Grund- und Schichtwasserproben haben. Trotz ihres geringeren Grundwassergängigkeitspotentials lassen sich aber auch Phenol, o- und m-Kresol nachweisen. Ein Belastungsschwerpunkt ergibt sich im Schichtwasser von Meßpunkt (M) 3. Hier beträgt die Phenolkonzentration als Summe 28,7 mg/L, wovon der überwiegende Teil Xylenole sind. In den Proben aus dem Grundwasser an M3 sind die Phenolkonzentrationen dagegen mit 0,85 µg/L sehr viel geringer. An anderen Meßpunkten (M1, M2, M4 und M6) ist ein Eintrag von Phenolen in das Grundwasser erfolgt, was die erhöhte Mobilität dieser Phenole belegt.

Betrachtet man die Mengenverhältnisse der einzelnen Phenolverbindungen in den Grundwasserproben zueinander, so kann festgestellt werden, daß das Phenolverhältnis im Teer von 5: 10: 2 nicht mehr vorhanden ist. Am Meßpunkt 1 im Grundwasser beträgt das Verhältnis Phenol: Kresole: Xylenole 65: 1: 1, am Meßpunkt 3 im Schichtwasser 1: 2: 21. Die Kresole erscheinen daher in den Grundwasserproben, relativ gesehen, abgereichert. Einzig o- und m-Kresol sind im Grundwasser nachweisbar, während die Konzentrationen für p-Kresol, das ein geringeres TP (54) als die anderen Isomere (57) hat, in allen Proben unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die Xylenole mit noch geringeren Transferpotentialen (40 - 50) sind dagegen zum Teil in höheren Konzentrationen als Phenol vorhanden. Hierdurch wird deutlich, daß nur unter Einbeziehung der Persistenz die Grundwassergängigkeit von Stoffen abschätzbar ist. Unter aeroben Bedingungen sind die Xylenole im Boden und Grundwasser stabiler als sowohl Kresole und Phenol (vgl. Kap. 6.2.1.). Para-Kresol ist dagegen besonders gut abbaubar, das Verhältnis von BSB zu ThOD beträgt nach fünf Tagen 81%. Dieser Befund wird auch dadurch gestützt, daß es im Grundwasser des Gaswerksstandorts nicht nachweisbar ist. Die meta-Stellung erschwert bei den Kresolen den Abbau, so daß das meta-Isomer die höchsten Konzentrationen unter den Kresolen im Grundwasser des Gaswerks hat.

Die Phenolkonzentration in den unterschiedlichen Grundwasserproben beträgt maximal 9,7 µg/L (M2 GWO). Die Phenolkontamination im Grundwasser kann einerseits direkt aus dem vor mehr als 30 Jahren abgelagerten Teer auf dem Werksgelände stammen. Da Phenol in

Abbauversuchen jedoch wenig stabil ist, kann sie andererseits auch auf den Abbau von Benzol im Grundwasser zurückgeführt werden (WITT 1991: 43). Benzole und seine Alkylderivate entstehen auch in großen Umfang bei der Gasherstellung (KINNER et al. 1986: E23). Die Benzolkonzentration im Grundwasser beträgt an diesem Standort im Schichtwasser zwischen 57,3 µg/L (M4) und 64.500 µg/L (M3). Im Grundwasser schwanken die Benzolkonzentrationen zwischen 17,6 µg/L (M3) und 31.600 µg/L (M1). Brenzcatechin, das erste Abbauprodukt von Phenol, wird dagegen in keiner Probe nachgewiesen. Eine mögliche Erklärung hierfür kann eine geringe Halbwertszeit von Brenzcatechin im Grundwasser sein, so daß es relativ schnell weiter zerfällt, obwohl es sich in Labor-Abbauversuchen (Kap. 6.2.1) stabiler als Phenol zeigt. Zu dieser Problematik liegen jedoch derzeitig keine weiteren Erkenntnisse vor.

7.3. Gegenüberstellung von Modellergebnissen und unterschiedlichen Grundwasserkontaminationen

Aus der Untersuchung des Gaswerksstandorts folgt für die Grundwassergängigkeit der Phenole im Berliner Raum, daß ortho- und meta-Kresol eine höhere Grundwassergängigkeit besitzen, als erwartet. Sie sind unter den hier herrschenden Bedingungen stabiler, als Ergebnisse aus Labor-Abbauversuchen nahelegen. Für para-Kresol und die Xylenole stimmt dagegen die Einschätzung der Grundwassergängigkeit aus Tab. 7-1. Die Interpretation der Phenolkonzentrationen ist schwierig. Unter der Annahme, daß die derzeitige Phenolkontamination des Grundwassers durch den vor langer Zeit abgelagerten Teer verursacht worden ist, hat Phenol eine hohe Grundwassergängigkeit. Ist die gemessene Phenolbelastung jedoch eine Folge des Benzolabbaus, weist Phenol eine geringe bis mittlere Grundwassergängigkeit auf. Für Brenzcatechin kann unter der Annahme kurzer Halbwertszeiten ein geringes Grundwassergängigkeitspotential angenommen werden.

In Tabelle 7-3 erfolgt die Beurteilung der Grundwassergängigkeit aus den Ableitungen des Modells (Tab. 7-1) und aus Realbefunden unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Es sind neben der Abschätzung der Grundwassergängigkeit nach dem Modell und den Untersuchungsergebnissen einer Grundwasserkontamination durch ein Gaswerk (aerob) die Nachweishäufigkeit und mittlere Emissionskonzentration für Phenol ortho- und para-Kresol bei Deponieemissionen im Grundwasser der Bundesrepublik (anaerob) (KERNDORFF et al. 1993) angegeben. Die Nachweishäufigkeit gibt an, mit welcher Häufigkeit die Verbindung in einer Konzentration $>0,1$ µg/L festgestellt wird. Die mittlere Emissionskonzentration gibt die Differenz zwischen der mittleren Konzentration aus den

Daten der beeinflußten Grundwässer und der mittleren Konzentration aus den Daten der unbeeinflußten Grundwässer an (KERNDORFF et al. 1993: 65). Sie stellt somit die um die Hintergrundbelastung korrigierte durchschnittliche Konzentration einer Verbindung der durch Deponieemissionen belasteten Grundwässer dar. Aus der gemeinsamen Beurteilung von Nachweishäufigkeit und mittlerer Emissionskonzentration läßt sich ebenfalls die Grundwassergängigkeit abschätzen. Die Ergebnisse von KERNDORFF et al. (1993) zeigen, daß Phenol o-Kresol und 3,5-Dimethylphenol eine geringere Grundwassergängigkeit als p-Kresol haben. Für m-Kresol und 2,4-Xylenol liegen keine Daten vor.

Tabelle 7-3: Gegenüberstellung der Grundwassergängigkeit aus Modellergebnissen und Phenolkontaminationen im Grundwasser bei Gaswerken und Altablagerungen

Substanz	Grundwassergängigkeit			
	Modell	Gaswerk	Altablagerungen in der BRD (alt)	
			Nachweishäufigkeit %	Emissionskonz. [µg/L]
Phenol	- / +	- / (++)	8,06	1,78
o-Kresol	- / +	- / +	12,9	4,57
m-Kresol	- / +	- / +		
p-Kresol	- / +	-	13,71	12,02
2,4-Xylenol	+ / ++	++		
3,5-Xylenol	++		8,06	3,98

Daten aus eigenen Untersuchungen und Kermorff et al. 1993

Für Phenol belegen sowohl die Untersuchungen von Deponie- und Gaswerksemissionen im Grundwasser als auch die Abschätzung nach dem Modell seine geringe Grundwassergängigkeit im Verhältnis zu den anderen Phenolverbindungen. Auch bei o-Kresol stimmen alle drei Befunde einer mittleren Grundwassergängigkeit überein. Differenzen bestehen bei der Beurteilung von p-Kresol und der Xylenole. Während das Modell für p-Kresol zu einer mittleren, die Untersuchungen des Gaswerkstandorts zu einer geringen Grundwassergängigkeit kommen, hat p-Kresol im Grundwasserabstrom von Deponien eine relativ hohe Grundwassergängigkeit. Eine Erklärung hierfür können die Untersuchungsergebnisse von KAMEYA et al. (1995) geben, bei deren anaeroben Abbauversuchen sich p-Kresol als persistent erweist (Tab. 6-3). Für die Xylenole liegen nur Informationen zu unterschiedlichen Isomeren vor, da bei den Altablagerungen nur 3,5-Xylenol, am Gaswerksstandort nur 2,4-Xylenol als Einzelsubstanz identifiziert wurden. Beide Xylenolisomere zeigen nach dem Modell jedoch eine hohe Grundwassergängigkeit, was sich für 2,4-Xylenol durch die Untersuchung am Gaswerksstandort auch belegt. 3,5-

Xylenol weist im Grundwasserabstrom von Altablagerungen unter anaeroben Bedingungen eine mittlere Grundwassergängigkeit auf (Tab. 7-3). Es ist also weniger stabil als in aeroben Abbauversuchen (Tab. 6-1). Für anaerobe Bedingungen liegen keine Laboruntersuchungen für die Xylenole vor. Somit liefert das Modell zur Beurteilung der Grundwassergängigkeit verlässliche Abschätzungen, wenn ausreichend Daten über das Verhalten der Phenolverbindungen im aeroben und anaeroben Bereich vorhanden sind, wie bei Phenol, o- und p-Kresol.

7.4. Probleme bei der Nutzung von phenolkontaminierten Grundwässern

Die Gefährdung der Grundwasserverschmutzung durch Phenole leitet sich einerseits aus ihrer Grundwassergängigkeit und andererseits aus ihrer Beeinträchtigung der Trinkwasserqualität her. Viele Phenolverbindungen haben physiologische Wirkungen, so daß sie die Wirkungsbestandteile gebräuchlicher Desinfektionsmittel darstellen. Bei Phenolvergiftungen kann es zur Denaturierung von Eiweiß und dadurch zu Verätzungen, Schädigungen wichtiger Organe und Blausucht kommen. Die tödliche Dosis von Phenol beim erwachsenen Menschen liegt bei ca. 70 mg/kg Körpergewicht, wobei die Toxizität der Alkylphenole geringer, die der Chlorphenole größer als von Phenol ist (ULLMANN 1974 Bd. 18: 188). Studien zur Humantoxizität von Phenolverbindungen bei oraler Aufnahme sind nicht bekannt. Das Krebsrisiko läßt sich für die meisten Phenole aufgrund fehlender Untersuchungsergebnisse nicht abschätzen, bei mononitrierten Phenolen und o-Anisidin besteht jedoch ein Krebsverdacht. Phenolverbindungen stehen außerdem in Verdacht die kanzerogene Wirkung anderer Verbindungen zu verstärken (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE 1996:74).

Vergiftungen durch phenolkontaminiertes Grund- bzw. Trinkwasser sind nicht bekannt, was sicherlich auch daran liegt, daß Phenolverbindungen bereits in geringsten Konzentrationen durch ihren desinfektionsmittelähnlichen Geschmack und Geruch schnell erkannt werden und das Wasser ungenießbar machen. Die Geschmacksschwellenwerte vieler Phenolverbindungen liegen in Konzentrationsbereichen, die für Menschen nicht toxisch sind. 2,4-Dichlorphenol hat einen Geschmacksschwellenwert von 8 - 20 µg/L (BUA 1988c). Bei den Kresolen liegen die Geschmacksschwellenwerte bei 2-3 µg/L (U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE 1993: 53). Der Grenzwert für Phenolverbindungen (als Phenolindex) im Trinkwasser (TrinkWV) beträgt aus diesem Grund 0,5 µg/L (FRIMMEL 1991). Die Relevanz von Phenolen bei der Nutzung von Grundwasser zu Trinkwasser ergibt sich daher vorrangig aus ihrer hygienischen Beeinträchtigung des Trinkwassers.

Tabelle 7-4 zeigt, welche Phenolverbindungen im Zusammenhang mit Altlastenverdachtsflächen unterschiedlicher Industrien und kommunalen Altablagerungen im Grundwasser eine mittlere oder hohe Grundwassergängigkeit aufweisen. Mit Ausnahme der Altablagerungen werden dabei jeweils von aeroben Verhältnissen im Grundwasser ausgegangen. In der Tabelle erfolgt einerseits die branchenspezifische Zuordnung wichtiger Phenolverbindungen und anderseits sind die verschiedenen Phenolderivate nach ihrem Grundwassergängigkeitspotential geordnet. Die für Berlin relevanten Typen von Altlastverdachtsflächen sind fett gedruckt. Es handelt sich hierbei vor allem um Gaswerke, kommunale Altablagerungen und Pharmawerke. Auch in der Elektroindustrie, bei der Verwendung von fotografischen Entwicklern, in Galvanikbetrieben, Metallgießereien oder bei der Herstellung von Bindemitteln kann es zu Phenoleinträgen in das Grundwasser kommen. Ferner sind die Lackherstellung und Altölauflaufbereitung wichtige Branchen im Berliner Raum, in denen ebenfalls mit Phenolkontaminationen zu rechnen ist. Letztlich kann es auch auf Bahnanlagen zu Phenoleinträgen kommen.

Monochlorphenole haben die höchste Priorität hinsichtlich einer Grundwassernutzungsgefährdung, da sie sowohl ein hohes Mobilitätspotential, hohe Persistenz und einen geringen Geschmacksschwellenwert haben. Für 2-Chlorphenol beträgt er beispielsweise 0,1 µg/L in Wasser (Rippen 1995). Zudem werden sie in vielen Branchen verwendet und in vergleichsweise großen Mengen produziert. Das gleiche gilt für Nitrophenole, die hauptsächlich bei der Produktion von Sprengstoffen, der chemischen Industrie und Pharmawerken anfallen. Auch Xylenole zeigen eine hohe Grundwassergängigkeit, im Abstrom von Gaswerken bleiben sie über Jahrzehnte nachweisbar. Für Xylenole sind keine Angaben zu Produktionsmengen vorhanden (Tab. 4-2). Aminophenole und Anisidine werden in vergleichsweise großen Mengen produziert und zeigen eine hohe Grundwassergängigkeit. Jedoch sind liegen hier keine Daten zu konkreten Grundwasserschadensfällen vor, so daß die Bewertung hinsichtlich ihrer Relevanz z.Z. nicht möglich ist. Bei den t-Butylphenolen muß man ebenfalls von einer hohen Grundwassergängigkeit ausgehen, doch liegen hier weder Daten zu Produktionsmengen noch Schadensfällen vor, so daß ihre Relevanz derzeit ebenfalls nicht beurteilt werden kann.

Eine mittlere Grundwassergängigkeit haben Phenol, Kresole sowie Dichlor- und Trichlorphenole. Diese Verbindungen werden in großen Mengen produziert und in vielen Branchen verwendet. Sie sind daher trotz ihrer geringeren Grundwassergängigkeit von Relevanz. Für die Hydroxyphenole, Ethylphenole sowie 2-Phenoxyethanol sind keine

Belege für Grundwasserverunreinigungen bekannt, so daß sie diesbezüglich zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht bewertet werden können.

Von den restlichen der 250 recherchierten Phenolverbindungen geht nach dem derzeitigen Kenntnisstand keine Gefährdung für das Grundwasser aus. Dies beruht größtenteils auf den geringen Produktionsmengen, aber auch auf ihrer geringen Mobilität im Boden bzw. Grundwasserleiter. Mengenmäßig bedeutsame Phenolverbindungen wie Nonylphenole oder Bisphenol A stellen keine Gefährdung des Grundwassers dar, da sie nur eine geringe Grundwassergängigkeit besitzen (Tab. 7-1).

Tabelle 7-4: Phenole im Zusammenhang mit Altlastenverdachtsflächen unterschiedlicher Industrien

Bereich	Abnehmende Grundwassergefährigkeit				Mittlere Grundwassergefährigkeit				andere Phenole mit mittlerer GWG
	Chlor-phenole	Xylenole	Nitro-phenole	andere Phenole mit hoher GWG	Dichlor- und Trichlorphenole	Kresole	Phenol		
komunale Altablagierungen	x	x			x	p-Kresol	x		
Gaswerke	x	x	x	Aminophenole, Anisidine, 1-Butylphenole	x	m- + o-Kresol	x	Ethylphenole	
Pharmawerke								Hydroxyphenole, Ethylphenole, 2-Phenoxyethanol	
Teerverarbeitung	x						x		
Elektroindustrie	x								
Photolindustrie									
Metallbearb.	x	x							
Altölraffinerie	x								
Bahnanlagen	x								
Farb- und Lackherst.	x								
Herst. v. Harzen und Bindemitteln	x	x			x		x	Ethylphenole	
Chemische Industrie	x	x	x	Aminophenole, Anisidine, 1-Butylphenole	x	x	x	Hydroxyphenole, Ethylphenole, 2-Phenoxyethanol	
Herst. v. Sprayspray							x		
Textilfärberei	x		x	Aminophenole, Anisidine			x		
Eisenbahn	x	x					x	Hydroxyphenole	
Lederverarb.	x		x				x	Hydroxyphenole	
Holzverarb.	x	x					x		

8. Literaturverzeichnis

8.1 Allgemeines Literaturverzeichnis

- AHTEL, M; GIGER W. (1993a): Aqueous Solubility of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates. *Chemosphere* 26: 1461 - 1470.
- AHTEL, M; SCULLY JR., F.E; HOIGNÉ, J; GIGER, W. (1994). Photochemical Degradation of Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylates in Natural Waters. *Chemosphere* 28: 1361-1368
- AHTEL, M; SCHAFFNER, C; GIGER, W. (1996): Behavior of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment. - III. Occurrence and Elimination of Their Persistent Metabolites During Infiltration of River Water to Groundwater. *Wat. Res.* 30: 37 - 46.
- BÄRTHEL, H. (1997): Gas-Geschichte in Berlin. In: Feuer und Flamme für Berlin. *Berliner Beiträge zur Technikgeschichte und Industriekultur* 16: 111 - 116. Berlin.
- BAKER, M.D; MAYFIELD, C.I. (1980): Microbial and Non-biological Decomposition of Chlorophenols and Phenols in Soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 13: 411 - 424.
- BAUDIREKTION HAUPTSTADT BERLIN DES MINISTERIUM FÜR BAUWESEN (Hrsg.) (1986): Ernst-Thälmann-Park. Aufbau 1983 - 1986. Berlin.
- BERATERGEMIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER [BUA] (Hrsg.): (1987): o-Nitroanisol. BUA-Stoffbericht 9. Weinheim u.a.
- BUA (1988a): p-Nitroanisol. BUA-Stoffbericht 10. Weinheim u.a.
- BUA (1988b): Nonylphenole. BUA-Stoffbericht 13. Weinheim u.a.
- BUA (1988c): 2,4-Dichlorphenol. BUA-Stoffbericht 31. Weinheim u.a.
- BUA (1991a): Resorcin. BUA-Stoffbericht 99. Weinheim u.a.
- BUA (1991b): 2,3-Dichlorphenol. BUA-Stoffbericht 110. Weinheim u.a.
- BUA (1992a): 2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol. BUA-Stoffbericht 75. Weinheim u.a.
- BUA (1992b): 2,4,5-Trichlorphenol. BUA-Stoffbericht 110. Weinheim u.a.
- BUA (1993a): 4-Chlor-o-kresol. BUA-Stoffbericht 134. Weinheim u.a.
- BUA (1993b): 4-Chlor-m-kresol. BUA-Stoffbericht 135. Weinheim u.a.
- BEIRAT BEIM BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (1996): Katalog wassergefährdender Stoffe. LWTS-Nr. 12. 4 Bände. Hrsg. UBA. Berlin.
- BISHOP, D.J; KNEZOVICH, J.P; HARRISON, F.L. (1990): Behavior of Phenol and Aniline on Selected Sorbents and Energy-Related Solid Wastes. *Water, Air, and Soil Pollution* 49: 93 - 106.
- BOKERN, T.F; NIMTZ, M; HERMS, H.H. (1996): Metabolites of 4-n-Nonylphenol in Wheat-Cell Suspension Cultures. *J. Agric. Food. Chem.* 44: 1123 - 1127.
- CHRISTENSEN T.H; ALBRECHTSEN, H.J; BJERG, P.L; RÜGGE, K; KROMAN, A. (1996): Degradation of Organic Chemicals in Landfills and their Attenuation Zones. *unveröff. Manuskript*.
- CORREIA, V.M; STEPHENSON, T; JUDD, S.J. (1994): Characterisation of Textile Wastewaters. A Review. *Environmental Technology* 15: 917 - 929.
- DEUTSCHER BUNDESTAG (1986): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG). In der Fassung der Bekanntmachung vom 23.09.1986. *Bundesgesetzblatt I* S. 1529.
- DIN-NORM 38 407 Teil 15 (1991): Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen. Bestimmung ausgewählter einwertiger Phenole nach Derivatisierung und Gaschromatographie. (Entwurf). Berlin

- DIN-NORM 38 409 Teil 16 (1984): Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen: Bestimmung des Phenolindex. Berlin.
- ECDIN - Datenbank: Host: Deutsches Institut für medizinische Dokumentation und Information.
- FACHGRUPPE WASSERCHEMIE IN DER GDCh (1996): Chemie und Biologie der Altlasten. Weinheim.
- FRESENIUS, W.; QUENTIN, K.E.; SCHNEIDER, W. (1988): Water Analysis. Berlin.
- FRIMMEL, F.H. (1991): Aus analytischer Sicht verunglückte Parameter in der Trinkwasserverordnung - Aufgezeigt an Beispielen der Phenole, des Kjeldahlstickstoffs und der mit Chloroform extrahierbaren Stoffe. In: AURAND, K. et al.: Die Trinkwasserverordnung. 3. Auflage. S: 438 - 453. Berlin.
- GARTISER, ST.; BRINKER, L.; ERBE, T.; KÜMMERER, K.; WILLMUND, R. (1996): Belastung von Krankenhausabwässern mit gefährlichen Stoffen im Sinne § 7a WHG. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 24: 90 - 97
- GAS-AG; persönliche Mitteilung von Herrn Ludwig von der Presseabteilung im Sommer 1995.
- GILLNER, M.; MOORE, G.A.; CEDERBERG, H. (1994): Hydroquinone. Hrsg. WHO: Environmental Health Criteria 157. Genf.
- GOSSEL, W.; PÜTTMANN, W. (1991): Untersuchungen zum mikrobiologischen Abbau von Kohlenwasserstoffen im Grundwasserkontaktbereich. *GWF Wasser - Abwasser* 132: 126 - 131.
- HAAS, R. (1996): Bestandsaufnahme von Rüstungsaltablästen-Verdachtsstandorten in Bundesrepublik Deutschland 1992. 6 Bände. UBA Texte 26/96. Berlin.
- HADERLEIN, S.B.; SCHWARZENBACH, R.P. (1995): Environmental Processes Influencing the Rate of Abiotic Reduction of Nitroaromatic Compounds in the Subsurface. In: SPAIN, J.C. (Hrsg.): Biodegradation of Nitroaromatic Compounds. New York.
- HADERLEIN, S.B.; WEISSMAHR, K.W.; SCHWARZENBACH, R.P. (1996): Specific Adsorption of Explosives and Pesticides to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 30: 612 - 622.
- HOWARD, P.H. (1989): Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. 4. Bände. Chelsea, USA.
- HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK [HSDB]- Host: Datastar
- JOBST, H. (1995): Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlamm. Teil 1: Vorkommen in Klärschlamm westdeutscher Kläranlagen aus den Jahren 1987 bis 1989. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 23: 20 - 25.
- KAMEYA, T.; MURAYAMA, T.; URANO, K.; KITANO, M. (1995a): Testing and Classification Methods for the Biodegradabilities of Organic Compounds Under Anaerobic Conditions. *The Science of the Total Environment* 170: 31-41.
- KAMEYA, T.; MURAYAMA, T.; URANO, K.; KITANO, M. (1995b): Biodegradation Ranks of Priority Organic Compounds Under Anaerobic Conditions. *The Science of the Total Environment* 170: 43 - 51.
- KEMPF, T. (1983): Verschmutzung der Gewässer durch Motorboote. *Forum Städte Hygiene* 35: 213-216.
- KERNDORFF, H.; SCHLEYER, R.; DIETER, H.H. (1993): Bewertung der Grundwassergefährdung von Altablagerungen. Standardisierte Methoden und Maßstäbe. WaBoLu-Hefte 1/1993. Berlin.
- KINNER, U.H.; KÖTTER, L.; NIKLAUS, M. (1986): Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen- Ein erster Schritt zur Gefährdungsabschätzung für ehemalige Betriebsgelände. UBA FB 86-016. Berlin.
- KOCH, J.; VÖLKER, P. (1995): Anreicherung von Phenolen aus Wasser mit Hilfe von hochporösem, chemisch vernetzten Polystyrol. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 23: 66-71.
- KUITERS, A. (1990): Role of Phenolic Substances From Decomposing Forest Litter in Plant-Soil Interactions. *Acta Bot. Neerl.* 39: 329-348

- KUKKONEN, J.V.K.; EADIE, B.J.; OIKARI, A.; HOLMBOM, B.; LANSING, M.B. (1996): Chlorophenolic and Isotopic Tracers of Pulp Mill Effluents in Sedimenting Particles Collected from Southern Lake Saimaa, Finland. *The Science of the Total Environment* 188: 15 - 27.
- LASSEN, P.; RANDALL, A.; JØRGENSEN, O.; WARWICK, P.; CARLSSEN, L. (1994): Enzymatically Mediated Incorporation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Into Humic Acids. *Chemosphere* 28: 703 - 710.
- LE CLOIREC, P.; LELACHEUR, R.M.; JOHNSON, J.D.; CHRISTMAN, R.F. (1990): Resin Concentration of By-products From Chlorination of Aquatic Humic Substances. *Water Res.* 24: 1151 - 1155.
- LEUENBERGER, C.; LIGOCKI, M.P.; PANKOW, J.F. (1985): Trace Organic Compounds in Rain. 4. Identities, Concentration, and Scavenging Mechanisms for Phenols in Urban Air and Rain. *Environ. Sci. Technol.* 19: 1053 - 1085.
- LEVSEN, K.; BEHNERT, S. (1990): Phenols in Rainwater. *Vom Wasser* 75:1105 - 114.
- MAKEPEACE, D.K.; SMITH, D.W.; STANLEY, S.J. (1995): Urban Stormwater Quality. Summary of Contaminant Data. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25: 93 - 139.
- MONTIZAAN, G.K. (1994): Phenol. Hrsg. WHO: Environmental Health Criteria 161. Genf
- MUGMAN, P.; EISERT, R.; LEVSEN, K.; WÜNSCH, G. (1995): Determination of Nitrophenols, Diaminotoluenes, and Chloroaromatics in Ammunition Wastewater. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 23: 13-19.
- NEILSEN P.H.; CHRISTENSEN, T.H. (1994): Variability of Biological Degradation of Phenolic Hydrocarbons in an Aerobic Aquifer Determined by Laboratory Batch Experiments. *Journal of Contaminant Hydrogeology* 17: 55 - 67.
- NEILSON, A.H.; ALLARD, A.S.; HYNNING, P.A.; REMBERGER, M. (1994): Chronic Hazard Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 28: 278 A - 287 A.
- OECD: 301 D. Closed Bottle Test
- PÄXEUS, N. (1996): Organic Pollutants in the Effluents of Large Wastewater Treatment Plants in Sweden. *Water Res.* 30: 1115 - 1122
- PITTER, P. (1976): Determination of Biological Degradability of Organic Substances. *Water Res.* 10: 231 - 235
- PLUMB JR, R.H. (1991). The Occurrence of Appendix IX Organic Constituents in Disposal Site Groundwater. *Groundwater Monitoring Review* 11: 157 - 164.
- DER RAT VON SACHVERSTÄNDIGEN FÜR UMWELTFRAGEN [SRU] (1990): Altlasten. Sondergutachten. Dezember 1989. Stuttgart.
- RIPPEN, G. (1995): Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften. Loseblattsammlung. Landsberg u.a.
- RÖMPP (1989): Chemielexikon. 9. Auflage. Herausgegeben von J. Falbe und M. Regnitz. Stuttgart.
- SABLJIC, A (1987): On the Prediction of Soil Sorption Coefficients of Organic Pollutants From Molecular Structure: Application of Molecular Topology Model. *Environ. Sci. Technol.* 21:358-366.
- SABLJIC, A (1988): Graph III. Program for Calculating Molecular Connectivity Indices on an IBM PC or Compatible Computer. Zagreb.
- SCHEIN, R (1983): Phenole als Umweltgift und deren Beseitigung. In: BUNDESMINISTERIUM FÜR WISSENSCHAFT UND FORSCHUNG, ÖSTERREICH: Entsorgung gefährlicher Abfälle. Wien.
- SCHLEYER, R; FILLBECK, J.; HAMMER, J.; RAFFIUS, B. (1995): Eintrag von atmogenen Nitrophenolen und Methylnitrophenolen in das Grundwasser. *Vom Wasser* 85: 377 - 399.
- SCHUBERT, W. (1994). Untersuchungen zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten rüstungsrelevanter Substanzen an Böden. Diplomarbeit im Studiengang Technischer Umweltschutz der TU Berlin.

- SENATSVERWALTUNG FÜR INNERES (1996): Bewertungskriterien für die Beurteilung stofflicher Belastungen von Böden und Grundwasser in Berlin (Berliner Liste 1996). *Amtsblatt für Berlin* Nr. 15 / 20.03.1996. S 957.
- SENATSVERWALTUNG FÜR STADTENTWICKLUNG UND UMWELTSCHUTZ (1993): Umweltatlas Berlin. Kartenblatt 02.05: Verschmutzungsempfindlichkeit des Grundwassers (1: 50.000); Kartenblatt 02.11: Wasserschutzgebiete und Grundwassernutzung (1: 50.000). Berlin.
- TIEFEL, H.; LOHMANN, G.; DONHAUSER, F. (1994): Aufbereitungsanlage für kontaminierten Gleisschotter. *Aufbereitungstechnik* 35: 515 - 523.
- TREMP, J.; MATTREL, P.; FINGLER, S.; GIGER, W. (1993): Phenols and Nitrophenols as Tropospheric Pollutants: Emissions From Automobile Exhausts and Phase Transfer in the Atmosphere. *Water, Air and Soil Pollution* 68: 113-124.
- ULLMANN (1974): Encyclopädie der technischen Chemie. 4. Aufl. 24 Bände. Weinheim.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1979): Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Phenols. S. 6-137 - 6-146. USEPA. Cincinnati, USA.
- U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE (1992): Toxicological Profile for Cresols. Cincinnati, USA.
- VERSCHUEREN, K. (1983): Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York
- WITT, D. (1991): Mikrobieller Abbau von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffverbindungen. DGMK Deutsche wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. Forschungsbericht 461-01. Hamburg.
- YOUNG L.Y.; RIVERA, M.D. (1985): Methanogenic Degradation of Four Phenolic Compounds. *Water Res.* 19: 1325-1332.

8.2 Literaturquellen der chemisch-physikalische Daten (Tab. 5-1)

- (1) AHEL, M; GIGER W. (1993a): Aqueous Solubility of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates. *Chemosphere* 26: 1461 - 1470.
- (2) AHEL, M; GIGER W. (1993b): Partitioning of Alkylphenols and Alkylphenol Polyethoxylates Between Water and Organic Solvents. *Chemosphere* 26: 1471-1478.
- (3) BUA (1993a): 4-Chlor-o-kresol. BUA-Stoffbericht 134. Weinheim u.a.
- (4) BUA (1993b): 4-Chlor-m-kresol. BUA-Stoffbericht 135. Weinheim u.a.
- (5) BIDDLEMAN, T.F.; RENBERG, L. (1985): Determination of Vapour Pressures for Chloroguaiacols, Chloroveratroles, and Nonylphenol by Gaschromatography. *Chemosphere* 14: 1475 - 1481.
- (6) CRONIN, M.T.D; SCHULTZ, T.W. (1996): Structure-toxicity Relationships for Phenols to *Tetrahymena Pyriformis*. *Chemosphere* 32: 1453 - 1468.
- (7) ECDIN - Datenbank: Host: Deutsches Institut für medizinische Dokumentation und Information.
- (8) GILLNER, M; MOORE, G.A; CEDERBERG, H. (1994): Hydroquinone. Hrsg. WHO: Environmental Health Criteria 157. Genf.
- (9) GOSSERT, R.W; BROWN, D.A; YOUNG, D.R. (1983): Predicting the Bioaccumulation of Organic Compounds in Marine Organisms Using Octanol / Water Partition Coefficients. *Marine Pollution Bulletin* 14 : 387 - 392.
- (10) HADERLEIN, S.B; SCHWARZENBACH, R.P. (1993): Adsorption of Substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces. *Enviro. Sci. Technol.* 27: 316 -326.
- (11) HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK [HSDB]- Host: Datastar
- (12) HOWARD, P.H. (1989): Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. 4. Bände. Chelsea, USA.

- (13) ISNARD, P; LAMBERT, S (1988): Estimating Bioconcentrationfactors from Octanol-Water Partition Coefficients and Aqueous Solubility. *Chemosphere* 17: 21 - 34.
- (14) KERNDORFF, H; SCHLEYER, R; ARNETH, J.-D; STRUPPE, T; MILDE G. (1990): Entwicklung von Methoden und Maßstäben zur standardisierten Bewertung von Altabslagerungsstandorten und kontaminierten Betriebsgeländen insbesondere hinsichtlich ihrer Grundwasserverunreinigungspotentiale. Ergebnisse des F+E-Vorhabens 1440464 des Bundesgesundheitsamtes. Berlin.
- (15) LANG, P.Z; MA, X-F; LU, G-H; WANG, Y; BIAN, Y. (1996): QSAR for the Acute Toxicity of Nitroaromatics to the Carp (*Cyprinus Carpio*). *Chemosphere* 32: 1547-1552.
- (16) MERCK-PRODUKT-KATALOG (1996) der Firma Merck KGaA in 64271 Darmstadt. Die Daten stammen aus dem Merck-Index mit Supplements.
- (17) MONTGOMERY, J.H. (1992): Groundwater Chemicals. Deskreference Vol. 2. Chelsea, USA.
- (18) MONTIZAAN, G.K (1994): Phenol. Hrsg. WHO: Environmental Health Criteria 161. Genf
- (19) MÜLLER, M; KLEIN, W. (1992): Comparative Evaluation of Methods Predicting Water Solubility for Organic Compounds. *Chemosphere* 25: 769 - 782.
- (20) NEILSON, A.H; ALLARD, A.S; HYNNING, P.A; REMMBERGER, M. (1994): Chronic Hazard Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 28: 278 A - 287 A.
- (21) PAPA, L. (1995): Cresols. Hrsg. WHO: Environmental Health Criteria 168. Genf.
- (22) RIPPEN, G. (1995): Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften. Loseblattsammlung. Landsberg u.a.
- (23) SABLJIC, A (1987): On the Prediction of Soil Sorption Coefficients of Organic Pollutants From Molecular Structure: Application of Molecular Topology Model. *Environ. Sci. Technol.* 21:358-366.
- (24) SAITO, H; KOYASU, J; YOSHIDA, K; SHIGEOKA, T; KOIKE, S. (1993): Cytotoxicity of 109 Chemicals to Goldfish GFS Cells and Relationships With 1-Octanol / Water Partition Coefficients. *Chemosphere* 26: 1015 - 1028.
- (25) SCHWARZENBACH, R.P; STIERLI, R; FOLSOM, B.R; ZEYER, J. (1988): Compound Properties Relevant for Assessing the Environmental Partitioning of Nitrophenols. *Environ. Sci. Technol.* 22: 83 - 92.
- (26) SHIU, W; MA, K; VARHANIKOVÁ, D; MACKAY, D. (1994): Chlorophenols and Alkylphenols: A Review and Correlation of Environmentally Relevant Properties and Fate in an Evaluative Environment. *Chemosphere* 29: 1155 - 1224.
- (27) ULLMANN (1974): Encyclopädie der technischen Chemie. 4. Aufl. 24 Bände. Weinheim.
- (28) VERKER, H.J.M; VAN LEEUWEN, C.J; HERMENS, J.L.M. (1992): Classifying Environmental Pollutants 1: Structure-Activity Relationships for Predicting Aquatic Toxicity. *Chemosphere* 25: 471 - 491.
- (29) VERSCHUEREN, K. (1983): Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York
- (30) WERNE, M. St. J; CONNEL, D.W; HAWKER, D.W; SCHÜRMAN, J. (1990): Prediction of Aqueous Solubility and the Octanol-Water Partition Coefficient for Lipophilic Organic Compounds Using Molecular Descriptors and Physico-Chemical Properties. *Chemosphere* 21: 877 - 888.
- (31) ZHAO, Y; WANG, L; GAO, H; ZHANG, Z. (1993): Quantitative Structure Activity Relationships. Relationship Between Toxicity of Organic Chemicals to Fish and *Photobacterium Phosphorum*. *Chemosphere* 26: 1971 - 1979.

**Schriftenreihe des Vereins für
Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V.**

- Nr. 1*: Stoeff: Chemische und physikalisch-chemische Fragen der Wasserversorgung
- Nr. 2*: Meinck: Englisch-deutsche und deutsch-englische Fachausdrücke aus dem Gebiete der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung
- Nr. 3*: Kisker: Die Überwachung der Grundstückskläranlagen
- Nr. 4*: Kolkwitz: Ökologie der Saproben
- Nr. 5*: Beger: Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie
- Nr. 6*: Meinck/Stoeff/Weldert/Kohlschütter: Industrie-Abwässer
- Nr. 7*: Lüdemann: Die Giftwirkung des Mangans auf Fische, Krebse und Fischnährtiere
- Nr. 8*: Büsscher: Untersuchungen über den Aufwuchs in Was- serbecken und seine Bekämpfung mit Kupfersulfat
- Nr. 9*: Meinck/Thomaschek: Untersuchungen über den anaero- ben Abbau von Viskoseschlamm
- Nr. 10*: Beyreis/Heller/Bursche: Beiträge zur Außenlufthygiene
- Nr. 11*: Steinkohlenflugasche
- Nr. 12*: Bethge/Löbner/Nehls/Kettner/Lahmann: Außenlufthygiene. 1. Folge
- Nr. 13*: Bethge/Büsscher/Zinkernagel/Löbner: Außenlufthygiene. 2. Folge
- Nr. 14a*: Kruse: Einheitliche Anforderungen an die Trinkwasser- beschaffenheit und Untersuchungsverfahren in Europa
- Nr. 14b*: Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Un- tersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa
- Nr. 15*: Löbner: Ergebnisse von Staubniederschlagsmessungen an verschiedenen Orten Deutschlands
- Nr. 16*: Naumann/Heller: Probleme der Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch Mineralöle und Detergentien. Luftverunreinigung und Abhilfemaßnah- men
- Nr. 17*: Aurand/Delius/Schmier: Bestimmung der mit Nieder- schlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Tropf sammelverfahren)
- Nr. 18*: Naumann: 60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
- Nr. 19*: Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene

- Nr. 20*: Sattelmacher: Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser
- Nr. 21*: Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1963 in Berlin
- Nr. 22*: Langer/Kettner: Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1964 in Köln
- Nr. 23*: Lahmann: Luftverunreinigung in den Vereinigten Staaten von Amerika
- Nr. 24*: Mauch: Bestimmungsliteratur für Wasserorganismen in mitteleuropäischen Gebieten
- Nr. 25*: Lahmann/Morgenstern/Grupinski: Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen
- Nr. 26*: Kempf/Lüdemann/Pflaum: Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren
- Nr. 27*: Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene
- Nr. 28*: Lahmann: Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr
- Nr. 29*: Heller/Kettner: Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen
- Nr. 30*: Meteorologie und Lufthygiene
- Nr. 31*: Die Desinfektion von Trinkwasser
- Nr. 32*: Rattenbiologie und Rattenbekämpfung
- Nr. 33*: Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene
- Nr. 34*: Gewässer und Pestizide. 1. Fachgespräch
- Nr. 35*: Kettner: Geruchsbelästigende Stoffe
- Nr. 36*: Durchlässigkeit von Lockersedimenten — Methodik und Kritik
- Nr. 37*: Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 2. Fachgespräch
- Nr. 38*: Umweltschutz und öffentlicher Gesundheitsdienst
- Nr. 39*: Schadstoff-Normierung der Außenluft in der Sowjetunion — MIK-Werte und Schutzzonen 1972
- Nr. 40*: Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasser-inhaltsstoffen
- Nr. 41*: Lufthygiene 1974
- Nr. 42*: Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland
- Nr. 43*: Schwimmbadhygiene (vgl. Nr. 58)
- Nr. 44*: Zur Diskussion über das Abwasserabgabengesetz
- Nr. 45*: Siedlungshygiene und Stadtplanung
- Nr. 46*: Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 3. Fachgespräch
- Nr. 47*: Dulson: Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft

Nr. 48*:	Chemisch-ökologische Untersuchungen über die Eutrophierung Berliner Gewässer unter besonderer Berücksichtigung der Phosphate und Borate	
Nr. 49*:	Lahmann/Prescher: Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen	
Nr. 50*:	Oetting: Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergmaterialien und einer Hochofenschlacke	
Nr. 51*:	Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel IV. 4. Fachgespräch	
Nr. 52*:	Aktuelle Fragen der Umwelthygiene	
Nr. 53*:	Luftqualität in Innenräumen	
Nr. 54*:	Limnologische Beurteilungsgrundlagen der Wassergüte (Kolkwitz-Symposium)	
Nr. 55*:	Atri: Schwermetalle und Wasserpflanzen	
Nr. 56*:	Zellstoffabwasser und Umwelt	
Nr. 57*:	Gewässerschutz — Abwassergrenzwerte, Bioteste, Maßnahmen	
Nr. 58*:	Schwimmbadhygiene II	
Nr. 59*:	Lufthygiene 1984	
Nr. 60*:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt I	
Nr. 61*:	Figge/Klahn/Koch: Chemische Stoffe in Ökosystemen	
Nr. 62*:	Chemical Water and Wastewater Treatment	
Nr. 63*:	Humanökologie — Umwelt-, Innenraum- und Siedlungshygiene	
Nr. 64*:	Boden- und Grundwasserschutz	
Nr. 65*:	Umwelthygiene für Ärzte und Naturwissenschaftler	
Nr. 66*:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt II	65,00 DM
Nr. 67*:	Luftverunreinigung durch Kraftfahrzeuge	48,00 DM
Nr. 68*:	Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel	
Nr. 69*:	Smogepisoden	58,00 DM
Nr. 70*:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt IV	76,00 DM
Nr. 71*:	Haaranalyse in der Medizin und Umwelt	48,00 DM
Nr. 72*:	Legionellen	
Nr. 73*:	Atri: Nickel — Elemente in der aquatischen Umwelt I ..	54,00 DM
Nr. 74*:	Schwermetalle in der Umwelt (1987)	54,00 DM
Nr. 75:	Atri: Arsen — Elemente in der aquatischen Umwelt II ..	44,00 DM
Nr. 76*:	Grenzwerte u. Risikobetrachtungen in der Umwelthygiene	
Nr. 77*:	Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung	
Nr. 78:	Viren und Plasmide in der Umwelt (1988)	58,00 DM
Nr. 79*:	Pflanzenschutzmittel und Grundwasser	
Nr. 80:	Biotechnologische In-situ-Sanierung kontaminiertener Standorte (1988)	58,00 DM

Nr. 81:	Zusatzstoffe für Trinkwasser (1989)	48,00 DM
Nr. 82:	Halogenkohlenwasserstoffe in Wasser und Boden (1990)	46,00 DM
Nr. 83:	Bartel/Bartocha/Grohmann/Seidel: Warmsprudelbecken (1990)	56,00 DM
Nr. 84:	Nerger: Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (1990)	45,00 DM
Nr. 85:	Marschner: Phytotoxizitätsuntersuchungen an Wildkräutern und einer Kulturpflanze (1992)	46,00 DM
Nr. 86:	Atri/Mezger: Zink — Elemente in der aquatischen Umwelt III (1992)	50,00 DM
Nr. 87:	Hazard: Information und Beteiligung bei Gesundheitsrisiken am Beispiel eines Radonmeßprogramms (1993)	35,00 DM
Nr. 88:	Lärm und Krankheit · Noise and Disease (1993)	70,00 DM
Nr. 89:	Biologische Testverfahren (1993)	82,00 DM
Nr. 90:	Boden- und Grundwasserverunreinigungen aus Punkt- und Flächenquellen (1993)	40,00 DM
Nr. 91:	Legionellen II (1993)	42,00 DM
Nr. 92:	Müller-Wegener u.a.: Pflanzenschutzmittel auswirkungen auf Trinkwassertalsperren (1994)	52,00 DM
Nr. 93	Biomonitoring in der Gewässerüberwachung (1994)	50,00 DM
Nr. 94	Dunkelberg/Edenharder: Toxikologie und trinkwasserhygienische Bewertung von Pflanzenbehandlungsmitteln	35,00 DM
Nr. 95	Arbeiten aus dem Gebiet der Wasser-, Boden und Lufthygiene (1995)	27,00 DM
Nr. 96	Maschke u.a.: Nachtfluglärmwirkungen auf Anwohner	36,00 DM
Nr. 97	Poustka/Schmeck: Gesundheitsschäden bei Kindern durch Tieffliege und andere Umwelteinflüsse (1996)	39,00 DM
Nr. 98	Schewe/Kerndorff/Kühn: Mineralölwasserstoffe als Grundwasserkontaminanten (1996)	33,00 DM
Nr. 99	Hanel: Schuljugend und laute Musik (1996)	38,00 DM
Nr. 100	Transport- und Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln im Sicker- und Grundwasser (1997)	72,00 DM
Nr. 101	Radon und Trinkwasser (1997)	42,00 DM
Nr. 102	Trinkwasseranalyse: Qualifikation, Datenerfassung und Darstellung (1998)	40,00 DM
Nr. 103	Beiträge zur umwelthygienischen Standardsetzung	32,00 DM
Nr. 104	“Eikmann, Th.; Hofmann, R.: Stand von Wissenschaft, Forschung und Technik zu siedlungshygienischen Aspekten der Abfallentsorgung und -verwertung. Tagungsband z. Veranstaltung vom 30.8. bis 1.9.1999 in Langen”	69,00 DM
Nr. 105	Chorus, Ringelband, Schlag, Schmoll: Water, Sanitation and Health, Proceedings of the International Conference held in Bad Elster, Germany, 24.-28.11.1998 (2000)	65,00 DM
Nr. 106	Lange-Asschenfeldt, Chorus, Mücke: Umwelthygiene - Standortbestimmung und Wege in die Zukunft (2000) ..	32,00 DM

- Nr. 107 Fischer, Kerndorff, Kühn:
Die branchenspezifische Ermittlung von Phenolen
und Abschätzung ihrer Grundwassergängigkeit 25,00 DM
- Nr. 108 Grohmann:
Trinkwasserhygiene ein weltweites Problem —
Drinking Water Hygiene a global problem 25,00 DM

Mit * gekennzeichnete Nummern sind vergriffen.

ISBN 3-932816-36-6