

**Screening, Identifizierung und enantioselektive Analytik
organischer Substanzen in Oberflächengewässern**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Christiane Meyer
aus Hamburg

Hamburg 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Voß

*Bäche schmiegen
Sich gesellig an. Nun tritt er
In die Ebne silberprangend,
Und die Ebne prangt mit ihm,
Und die Flüsse von der Ebne
Und die Bäche von den Bergen
Jauchzen ihm und rufen: Bruder!
Bruder, nimm die Brüder mit,
Mit zu deinem alten Vater,
Zu dem ew'gen Ocean.*

J. W. v. Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1996 bis November 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke, danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die freundschaftliche Unterstützung.

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Themenstellung	4
3. Analytische Methodik	5
3.1 Probenaufarbeitung	6
3.1.1 Flüssig/Flüssig-Extraktion	8
3.1.2 Festphasenextraktion	10
3.1.3 Vergleich der Extraktionsmethoden	12
3.2 Qualitative Analytik und Strukturaufklärung	18
3.3 Quantitative Bestimmungen	19
3.4 Enantioselektive Analytik	20
4. Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen der Oder und ihrer Nebenflüsse	22
4.1 Charakteristik und Hydrographie des Einzugsgebietes	22
4.2 Allgemeine Belastungssituation der Oder	23
4.3 Untersuchungsgebiet und -zeitraum	26
4.4 Screening der organischen Substanzen im Odersystem	29
4.4.1 Die Nebenflüsse Nysa Klodzka und Biala Ladecka	30
4.4.2 Die Nebenflüsse Bystrzyca und Strzegomka	37
4.4.3 Die Oder und das Stettiner Haff	56
4.4.4 Die Nebenflüsse Sleza, Kaczawa, Bobr, Nysa Luzycka und Warta	89
4.5 Strukturaufklärung und Identifizierung ausgewählter Xenobiotika	94
4.5.1 3,5-Diethyl-4- <i>n</i> -propyltetrahydropyran-2-on	94
4.5.2 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[g]- 2-benzopyran-1-on	104
4.5.3 Benzothiazol-Derivate	106

5. Enantioselektive Analytik chiraler organischer Umweltkontaminanten	113
5.1 Synthetische Moschusersatzstoffe	113
5.1.1 Polycyclische Moschusersatzstoffe in aquatischen Organismen	118
5.1.2 Polycyclische Moschusersatzstoffe in Humangewebe und Muttermilch	126
5.1.3 Galaxolidon	130
5.2 Chlorierte Bis(propyl)ether	132
5.2.1 Chlorierte Bis(propyl)ether in der Elbe	134
5.2.2 Chlorierte Bis(propyl)ether in der Nordsee	138
5.2.2.1 Isomerenverteilung chlorierter Bis(propyl)ether	145
5.2.2.2 Enantiomerenverhältnisse chlorierter Bis(propyl)ether	145
5.2.3 Toxikologie tetrachlorierter Bis(propyl)ether	152
5.3 Hexachlorcyclohexane in der Nordsee	152
5.4 Weitere Xenobiotika in der Nordsee	155
6. Zusammenfassung	159
7. Experimenteller Teil	165
7.1 Reinigung der Glasgeräte und Lösungsmittel	165
7.2 Instrumentelle Analytik	165
7.2.1 Gaschromatographie	165
7.2.2 Massenspektrometrie	167
7.3 Synthesen und Charakterisierung von Referenzverbindungen	169
7.3.1 Synthese von 2-Ethyl-2-hexenal	170
7.3.2 Synthese von 3,5-Diethyl-4- <i>n</i> -propyltetrahydropyran-2-on	170
7.3.3 Synthese von 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta[g]-2-benzopyran-1-on	171
7.3.4 Synthese von 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol	172
7.3.5 Synthese von 2-(Methylsulfonyl)benzothiazol	173
7.3.6 Synthese von 2-Benzothiazolyl- <i>n</i> -propyldisulfid	174
7.3.7 Synthese von <i>N,N</i> -Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfenamid	175
7.3.8 Synthese von <i>N,N</i> -Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfinamid	176
8. Literaturverzeichnis	177
9. Summary	186
10. Sicherheitshinweise	188

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AHTN	7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin
amu	atomic mass units
AOX	absorbable organic halogenes
BPE	Bis(propyl)ether
BPI	base peak intensity
BSB	biologischer Sauerstoffbedarf
calc.	berechnet
CI ⁺	Chemische Ionisation
COSY	correlation spectroscopy
DDD	2,2-Bis(chlorphenyl)-1,1-dichlorethan
DDE	2,2-Bis(chlorphenyl)-1,1-dichlorethen
DDT	2,2-Bis(chlorphenyl)-1,1,1-trichlorethan
DEHP	Bis-(2-ethylhexyl)phthalat
ECD	Elektroneneinfangdetektor
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EI ⁺	Elektronenstoßionisation
EPA	Environmental Protection Agency (Amerikanische Umweltschutzbehörde)
ER	enantiomeric ratio (Enantiomerenverhältnis)
eV	Elektronenvolt
FG	Frischgewicht
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatographie oder Gaschromatograph
GC/FT-IR	Kopplung von Gaschromatograph und Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC/MS	Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer
gef.	gefunden
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
HHCB	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-[g]-2-benzopyran
I.O.P.	Internationales Oder-Projekt
I.S.	Interner Standard
K _{OW}	Octanol/Wasser-Koeffizient
LG	Lipidgehalt

LLE	liquid/liquid-extraction (Flüssig/Flüssig-Extraktion)
M ⁺	Molekülion
MCPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
MS	Massenspektrometrie oder Massenspektrometer
m/z	Masse/Ladung
2-MTB	2-Methylbenzothiazol
NMR	nuclear magnetic resonance
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon
PCB	polychlorierte Biphenyle
PTAB	Phenyltrimethylammoniumtribromid
PVC	Polyvinylchlorid
rac.	racemisch
Rel. Int.	Relative Intensität
RP	reversed phase
RT	Retentionszeit
SIR	single ion recording
SPE	solid phase extraction (Festphasenextraktion)
SPMD	semipermeable membrane devices
Tab.	Tabelle
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl
TBT	Tributylzinn
TeBT	Tetrabutylzinn

1. Einleitung

Durch die fortschreitende Industrialisierung ist nicht nur die Mobilisierung natürlich vorkommender Stoffe beschleunigt, sondern auch eine große Anzahl synthetischer Substanzen hervorgebracht worden, die auf verschiedenen Wegen in die Umwelt gelangen. Zur direkten Emission aus Produktionsanlagen in die Atmosphäre und Oberflächengewässer kommt die bei der Verarbeitung, Anwendung und Entsorgung der Produkte erfolgende Freisetzung. Die Bandbreite der Substanzen ist dabei nicht auf die Vielzahl kommerzieller Industrieerzeugnisse beschränkt, sondern umfasst auch Neben- und Abfallprodukte, deren Identität häufig ungeklärt ist.

Insbesondere die Flusssysteme dicht besiedelter Einzugsgebiete sind durch Einleitungen von Industrie- und Haushaltsabwässern, den Abfluss von landwirtschaftlichen Flächen sowie die Nutzung als Verkehrswege hochbelastet. Als Bindeglied zwischen terrestrischen und marinen Ökosystemen kommt ihnen zudem eine besondere Bedeutung zu, da neben der Verfrachtung biogenen und geogenen Materials auch die aus der industriellen Produktion stammenden Substanzen mit dem Wasserkörper in die Meere transportiert werden. Dies hat zur Folge, dass synthetische organische Verbindungen auch weit von ihren Produktions- und Verwendungsorten entfernt nachgewiesen werden können.

Um den Grad der Belastung eines Gewässers einzuschätzen, werden häufig chemische Kollektivparameter wie Totaler Organischer Kohlenstoffgehalt (TOC), Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen (AOX) oder der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ermittelt. Schwankungen in der Zusammensetzung ergeben sich vor allem aus dem Anteil gewerblichen Abwassers, das sich in seiner Zusammensetzung erheblich von kommunalen Einleitungen unterscheidet [1]. Eine differenzierte Einzelstoffanalytik ist somit für Aussagen über Art, Verteilung und Herkunft der Wasserinhaltsstoffe und gegebenenfalls als Grundlage für die Erarbeitung von Sanierungskonzepten unabdingbar.

Neben bereits bekannten umweltrelevanten Substanzen ist die Identifizierung neuer oder im Kontext der Umweltanalytik noch nicht beschriebener Verbindungen von Interesse, auch wenn eine Abschätzung der Umweltrelevanz aufgrund der grossen Anzahl der Verbindungen und der Komplexität ökologischer Systeme zunächst kaum möglich ist. Die Schädlichkeit eines Stoffes für einen Organismus oder eine Organismengemeinschaft ist nicht zwangsläufig gleichzusetzen mit akuter oder chronischer Toxizität, sondern kann in der Beeinflussung der Struktur und Organisation eines Ökosystems begründet sein [2]. Störungen der Selbstregulations-

funktionen von Ökosystemen können gravierende Folgen haben, sind nur schwer zu erfassen und nicht zu prognostizieren.

Angesichts der Diskrepanz zwischen der immensen Anzahl anthropogener organischer Substanzen und Syntheseprodukte und der geringen Zahl von Verbindungen, deren Toxizität - meist lediglich für ausgewählte Organismen - bisher nachgewiesen wurde, liegt die Vermutung nahe, dass es weitere bereits in die Umwelt emittierte Verbindungen gibt, deren Relevanz bisher nicht erkannt wurde.

Die Frage nach dem Verbleib von Xenobiotika erfährt nicht nur durch ihre potentielle Toxizität und Persistenz, sondern vor allem durch ihr Bioakkumulationsvermögen in den Nahrungsketten eine besondere Bedeutung. Durch ausgeprägt lipophile Eigenschaften kann mit zunehmender trophischer Stellung des Organismus eine Konzentrierung von organischen Schadstoffen im Fettgewebe beobachtet werden.

Die Komplexität der Umweltanalytik wird durch die gegebenenfalls vorhandene Chiralität organischer Verbindungen erweitert, da stereochemische Parameter und biologische Wirkung häufig in engem Zusammenhang stehen: Aufnahme, Anreicherung, Metabolismus und toxische Wirkung können für die Enantiomere und Diastereomere eines Substrats durchaus unterschiedlich sein. Dies gilt sowohl für Naturstoffe als auch für nicht natürlich vorkommende Syntheseprodukte. Während die Kenntnisse über die physiologischen Wirkungen von Enantiomeren chiraler Pharmazeutika oder Duftstoffe in den letzten Jahren deutlich zugenommen haben, sind Untersuchungen über landwirtschaftlich oder industriell in die Umwelt emittierte chirale Substanzen auf relativ wenige Verbindungen, wie z.B. α -HCH oder Cyclodien-Insektizide beschränkt. In diesen Fällen konnten Anreicherungen eines Enantiomers in Organen verschiedener mariner und terrestrischer Lebewesen nachgewiesen werden [3,4,5]. Es kann davon ausgegangen werden, dass weitere chirale Umweltkontaminanten enantioselektiven Abbau- oder Metabolisierungsprozessen unterworfen sind, da enzymatische Systeme aktiver (Mikro-)Organismen prinzipiell unterschiedliche Affinität gegenüber Stereoisomeren aufweisen.

Mit der Einführung enantioselektiver Trennphasen in die Kapillargaschromatographie ist es möglich geworden, auch in geringen Konzentrationen auftretende chirale Substanzen in komplexen Matrices, wie insbesondere Umweltproben, hinsichtlich ihrer Enantiomerenverhältnisse zu untersuchen. Dabei sind in den letzten Jahren die auf der Basis modifizierter Cyclodextrine entwickelten stationären Phasen von besonderer Bedeutung, da sie eine enorme Variabilität, verhältnismäßig

große Temperaturstabilität und einen relativ unpolaren Charakter aufweisen, der für die Analytik vor allem lipophiler organischer Schadstoffe wichtig ist [6,7,8]. Durch die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse chiraler Verbindungen können erste Einblicke in Metabolisierungsprozesse gewonnen und Unterscheidungen zwischen enzymatischen und abiotischen Abbaureaktionen getroffen werden.

2. Themenstellung

Die Flusssysteme dicht besiedelter Einzugsgebiete sind häufig durch Einleitungen von gewerblichen und kommunalen Abwässern, den Abfluss landwirtschaftlicher und urbaner Flächen und den Schifffahrtsbetrieb mit einer Vielzahl organischer Fremdstoffe belastet. Detaillierte Kenntnisse über die qualitative und quantitative Zusammensetzung dieser organischen Wasserinhaltsstoffe ist für eine Einschätzung des Belastungszustandes eines Gewässers von grosser Bedeutung. Durch die Identifizierung von Einzelverbindungen und Substanzmustern können gebietspezifische Kontaminationen von ubiquitären Belastungen abgegrenzt, Quellen und Eintragungspfade zugeordnet und gegebenenfalls Sanierungskonzepte erarbeitet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll die Belastung der Oder und ihrer Nebenflüsse mit lipophilen organischen Verbindungen analytisch erfasst werden. Ziel ist, einen möglichst umfassenden Überblick über die Kontaminationen zu erhalten, die bisher kaum Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen waren. Besonderes Gewicht wird auf die Feststellung von Belastungsschwerpunkten und Kontaminationsquellen sowie auf die Strukturaufklärung neuer oder im Kontext der Umweltanalytik bisher unberücksichtigter Substanzen gelegt. Durch die Kombination von Kapillargaschromatographie und Massenspektrometrie ist die für die Analytik komplexer Stoffgemische erforderliche grosse Empfindlichkeit gegeben.

Da anthropogene Schadstoffe nicht unverändert in den verschiedenen Kompartimenten der Umwelt verbleiben, sondern ihren physikochemischen und biologischen Eigenschaften entsprechend angereichert und metabolisiert werden können, bildet die enantioselektive Analytik ausgewählter, in Oberflächengewässern häufig auftretender chiraler Xenobiotika einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit. Ein analytischer Zugang zu der Frage, ob eine Verbindung enzymatischen oder nicht-enzymatischen Transformationsreaktionen unterliegt, eröffnet sich mit der enantioselektiven Gaschromatographie an modifizierten Cyclodextrinen als stationäre Phasen. In Kombination mit massenspektrometrischer Detektion können Untersuchungen von Enantiomerenverhältnissen auch in komplexen Matrices durchgeführt werden. Neben der Wasserphase verschiedener Oberflächengewässer sollen auch Fisch- und Humangewebeproben Gegenstand der Untersuchungen sein.

3. Analytische Methodik

Untersuchungen organischer Substanzen in Umweltproben beschränken sich häufig auf bestimmte Substanzklassen oder Einzelverbindungen, die auf der Basis bestehender Schadstoffverzeichnisse ausgewählt wurden. Durch diese Fokussierung wird eine größere Nachweisempfindlichkeit bzw. Optimierung der Bestimmungsgrenze für die Analyten erreicht, indem der selektiven Anreicherung dienende Derivatisierungsschritte sowie Trenn- und Reinigungsoperationen angewendet werden. Diese Methoden erhöhen die Gefahr der Probenkontamination, ziehen zwangsläufig die Diskriminierung anderer in der Probe vorhandener Substanzen nach sich und führen somit zu einer Reduzierung des Informationsgehalts der Probe. Bei Untersuchungen insbesondere im Bereich der Umweltanalytik, die sich häufig durch komplexe Probenmatrices und große Variabilität der Analyten auszeichnet, ist daher zwischen hoher Selektivität einerseits und einem breiten zu erfassenden Substanzspektrum andererseits abzuwägen. Eine für sämtliche Probeninhaltsstoffe und Matrices universell einsetzbare Methode existiert nicht.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Belastungssituation der Oder und ihrer Nebenflüsse mit organischen Substanzen zielten auf die Erfassung eines möglichst umfangreichen und vollständigen Substanzspektrums und die Strukturaufklärung unbekannter Kontaminanten ab. Dies machte eine Methodik erforderlich, die bei der Abtrennung der Analyten von der Probenmatrix, dem anschließenden Anreicherungsschritt und der Detektion möglichst wenig Substanzklassen diskriminiert. Nach der Erfassung und Identifizierung der Wasserinhaltsstoffe können qualitative oder halbquantitative Aussagen über die Belastung des Gewässers getroffen werden und Differenzierungen zwischen gebietspezifischen und ubiquitär auftretenden Kontaminationen erfolgen.

Grundsätzlich kann auf einer solchen Basis eine Auswahl von Substanzen getroffen werden, für die eine Quantifizierung sinnvoll ist oder deren Schicksal in der Umwelt durch weiterführende Analytik verfolgt werden soll. Dazu gehören auch Untersuchungen, die sich mit deren Auftreten in Organismen verschiedener trophischer Stufen der Nahrungskette befassen. Erste Einblicke in biologische Abbauprozesse können auf Basis enantioselektiver Bestimmungen gewonnen werden, sofern es sich bei den Analyten um chirale Verbindungen handelt.

Nachfolgend sind die einzelnen Teile des Analyseschemas dargestellt, welches den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu Grunde lag.

1. Entnahme einer repräsentativen Wasserprobe.
2. Abtrennung der Probenmatrix und Anreicherung der Analyten mit unselektiven Methoden.
3. Qualitative Analysen der Extrakte durch gaschromatographische und gaschromatographisch-massenspektrometrische Methoden (full scan-Modus).
4. Quantitative Analyse ausgewählter Wasserinhaltsstoffe mit gaschromatographisch-massenspektrometrischen Methoden hoher Empfindlichkeit und Selektivität (single ion recording).
5. Enantioselektive Bestimmungen ausgewählter Xenobiotika in verschiedenen Umweltkompartimenten mittels Gaschromatographie an modifizierten Cyclodextrinphasen in Kopplung mit hochauflösender Massenspektrometrie.

Die hier vorgestellte Vorgehensweise ist für extrahierbare, lipophile Substanzen mit einem Molekulargewicht bis zu 500 Dalton gut geeignet. Stark polare Verbindungen oder solche, die den Anforderungen der Gaschromatographie nicht genügen (Thermostabilität, Flüchtigkeit) werden nicht erfasst. Durch geeignete Derivatisierungsmethoden (Methylierung, Acetylierung) können jedoch die erforderlichen Eigenschaften erzeugt und die Substanzen einer spurenanalytischen Erfassung zugänglich gemacht werden. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Schritte der angewendeten Methode näher beschrieben.

3.1 Probenaufarbeitung

Die Probenahme und -aufarbeitung erweisen sich insbesondere bei der Untersuchung lipophiler organischer Substanzen im Wasser als kritische Komponenten des Analyseverfahrens, da die Analyten in der stark polaren Matrix meist nur im Spurenbereich vorliegen. Kontaminationen der Probe bei der Entnahme, Lagerung und Aufarbeitung sowie die Ausgasung leichtflüchtiger Probeninhaltsstoffe und Adsorptionen von Analyten an die Gefäßwand müssen weitestgehend ausgeschlossen werden. Daher sollten alle mit dem Probenmaterial in Kontakt kommenden Gefäße und Apparaturen aus Glas oder Edelstahl gefertigt sein.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wasserproben wurden bei der Entnahme in 1l- oder 2l-Steilbrustflaschen blasenfrei abgefüllt und bis zu ihrer Aufarbeitung bei 4°C in der Dunkelheit gelagert. Vor dem Abfüllen der eigentlichen Probe wurde die Flasche mit dem entsprechenden Wasser gespült. Von jedem Probenahmepunkt

wurden insgesamt mindestens 2l Wasser entnommen. Probenvolumina von 1l wurden parallel aufgearbeitet und analysiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte ungerichtete Analytik (Nontarget Screening) erfordert eine Probenaufarbeitung, die mit möglichst wenig Diskriminierungen einzelner Substanzgruppen ein insgesamt breites Substanzspektrum erfasst. Eine häufig eingesetzte Methode zur Extraktion organischer Substanzen aus wässrigen Phasen ist die einfache Flüssig/Flüssig-Extraktion. Durch die leichte Durchführbarkeit ist die Gefahr der Kontamination der Probe relativ gering, und durch den sequentiellen Einsatz von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität kann eine gewisse Fraktionierung der Analyten erreicht werden. Der Extrahierbarkeit polarer Substanzen sind allerdings Grenzen gesetzt. Nachteil der Methode ist der Einsatz relativ großer Mengen organischer Lösungsmittel, welche zum Teil toxikologisch und ökologisch nicht unbedenklich sind. Zudem ist die Wasserprobe nach der Extraktion mit Lösungsmittel gesättigt, was bei der Entsorgung des aufgearbeiteten Wassers berücksichtigt werden sollte.

Eine zunehmend an Bedeutung gewinnende Methode zur Anreicherung organischer Substanzen aus wässrigen Phasen ist die Festphasenextraktion an modifizierten Kieselgelen [9,10]. Sie bietet gegenüber dem herkömmlichen Verfahren eine Reihe von Vorteilen. So ist der Lösungsmittelverbrauch erheblich geringer als der für die Flüssig/Flüssig-Extraktion, und die Konzentrierung des Eluats kann somit wesentlich schneller erfolgen oder entfällt ganz. Zudem ist die Möglichkeit gegeben, das Probenaufbereitungsverfahren zu automatisieren [11]. Die Wahl des zu verwendenden Adsorbentmaterials richtet sich nach der Polarität der zu extrahierenden Verbindungen. Für unpolare Substanzen werden häufig Reversed-Phase-Sorbentien (Octadecyl-Phasen) eingesetzt.

Zunächst wurde überprüft, ob durch den Einsatz von Festphasen Substanzen angereichert werden, die sich durch Flüssig/Flüssig-Extraktion nicht erfassen lassen. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Gruppe der Pflanzenbehandlungsmittel gerichtet, die sich durch große Heterogenität der Verbindungsklassen wie Chlorphenole, Phenoxyalkancarbonsäuren, Triazine, Carbamate, Harnstoffderivate, Phosphorsäureester auszeichnet. Dabei führt die relativ große Polarität dieser Substanzen, die z.T. an Hydroxy- oder Carboxylgruppen gebunden ist, nicht nur bei der gaschromatographischen Bestimmung, sondern auch bei Extraktion und Anreicherung zu erheblichen Schwierigkeiten [12].

Als Material für den Vergleich der Aufarbeitungsmethoden Flüssig/Flüssig-Extraktion und Festphasenextraktion dienten sieben Elbwasserproben, von denen jeweils vier Liter zur Verfügung standen (s. Abb. 5.11). Die Extraktionsmethoden sind nachfolgend detailliert beschrieben.

Probenahmestation	Strom-km
Schmilka (06. 1996)	4.1
Gr. Rosenberg/Saale (06.1996)	4.5
Grauerort (06.1996)	660.5
Gr. Rosenberg/Saale (12.1996)	4.5
Magdeburg (12.1996)	318.1
Schnackenburg (12.1996)	474.5
Grauerort (12.1996)	660.5

3.1.1 Flüssig/Flüssig-Extraktion

Die Wasserproben wurden vom vorhandenen Schwebstoff dekantiert, ein Probenvolumen von 1l in einen Scheidetrichter überführt und mit 50 µl einer methanolischen Lösung interner Standards versetzt. Als Standardsubstanzen wurden deuterierte PAH (d_8 -Naphthalin 10.2 ng/µl, d_{10} -Fluoren 10.8 ng/µl, d_{10} -Phenanthren 11.4 ng/µl, d_{10} -Pyren 13.2 ng/µl, d_{12} -Benz[a]anthracen 8.4 ng/µl, d_{12} -Perylen 10.8 ng/µl) und 1,3-Dichlor-2-propyl-3-chlor-1-propylether (9.72 ng/µl) verwendet. Es wurde zunächst zweimal mit jeweils 50 ml *n*-Pentan und anschließend mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte wurden getrennt am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Analysenvolumen von 25-100 µl je nach Belastungsgrad wurde kurz vor der Messung eingestellt. Einen Überblick über den Ablauf der Extraktion gibt Abbildung 3.1. Die Extrakte wurden gaschromatographisch mit FID-ECD-Detektion untersucht und einer GC/MS-Analyse unterzogen.

Flüssig/Flüssig-Extraktion

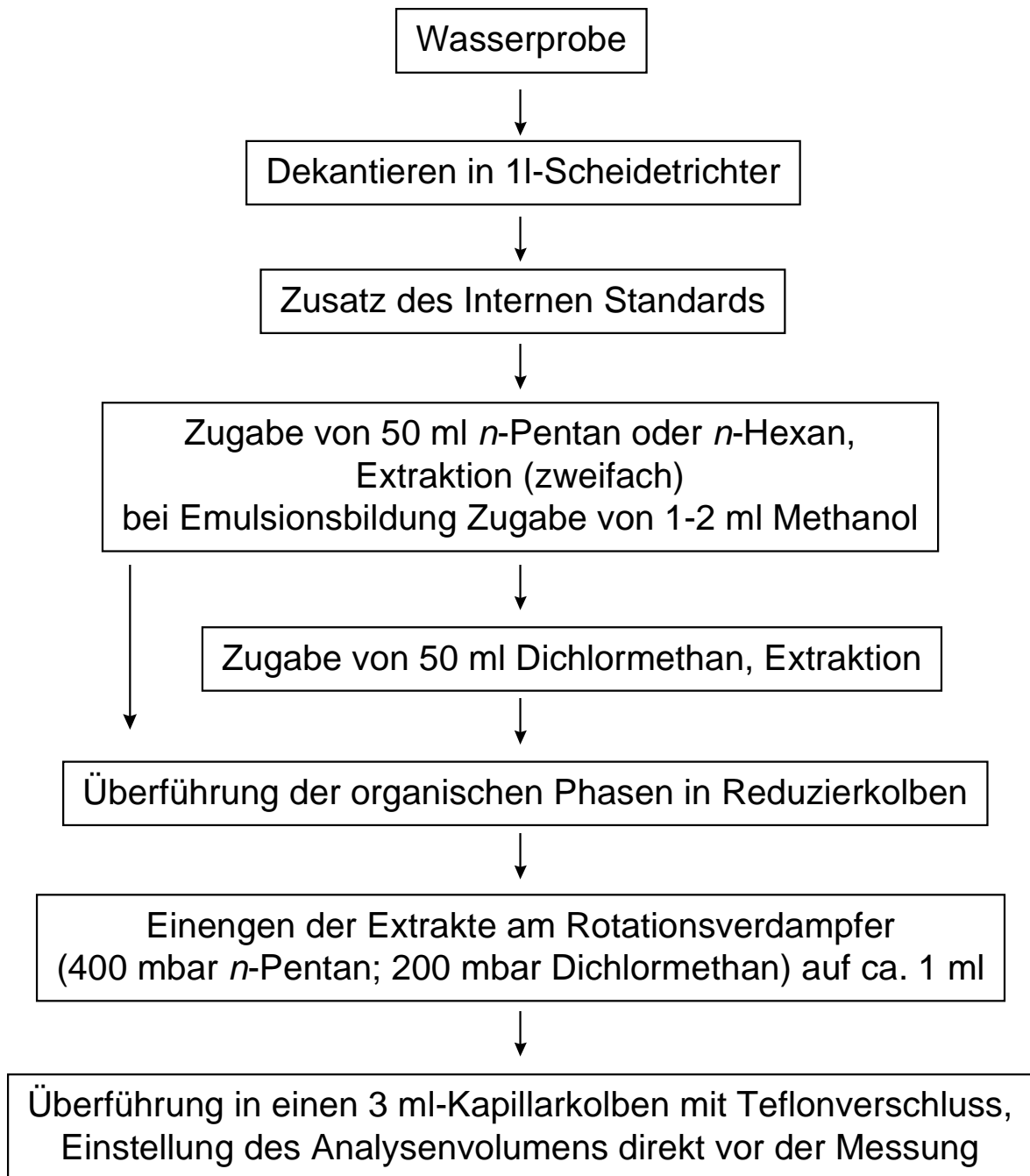


Abb. 3.1 Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion.

3.1.2 Festphasenextraktion

Zur simultanen Anreicherung verschiedenster Wasserinhaltsstoffe wurde eine Festphasenextraktion bei pH 2 an einer Umkehrphase (RP, Octadecyl) durchgeführt [13]. Zunächst werden die unterivatisiert nur schwer zugänglichen phenolischen Substanzen mit Acetanhydrid in die entsprechenden Acetate überführt. Anschließend wird die Wasserprobe angesäuert, um auch Phenoxyalkancarbonsäuren extrahieren zu können (s. Abb. 3.2).

Säulenkonditionierung

500 mg Octadecyl-RP₁₈-Adsorbermaterial wurde zwischen zwei PTFE-Fritten in eine Glassäule gegeben. Nacheinander wurden jeweils 3 ml *n*-Hexan, Methanol und Wasser (pH 2) aufgegeben und langsam unter Vakuum durchgesogen, wobei ein Trockenlaufen der Säule vermieden wurde.

Probenvorbereitung

Die 11-Wasserprobe wurde in einem Scheidetrichter mit einer methanolischen Lösung interner Standards versetzt, mit 4 ml 0.5 m Kaliumhydroxidlösung und 20 g Natriumhydrogencarbonat auf pH 8 eingestellt und nach Zugabe von 1 ml Essigsäureanhydrid kräftig geschüttelt. Anschließend wurde mit Salzsäure auf pH 2 eingestellt und 10 ml Methanol zugegeben.

Probenaufgabe

Die vorbereitete Probe wurde durch die konditionierte Säule gesogen, wobei eine Durchflußgeschwindigkeit von etwa 15 ml/min eingehalten wurde. Anschließend wurde mit 10 ml rückstandsarmem Wasser nachgewaschen und 5 Minuten trocken-gesaugt.

Elution

Auf die Säule wurde 1 ml *n*-Hexan gegeben, sodass das Adsorbermaterial vollständig benetzt wurde. Nach zwei Minuten Einwirkzeit wurde das Lösungsmittel langsam in einen 10 ml-Spitzkolben abgesogen, jedoch ohne die Säule trockenlaufen zu lassen. Der Elutionsvorgang wurde mit einem weiteren ml *n*-Hexan wiederholt. Anschließend wurde wie beschrieben zweimal mit Methanol in einen zweiten Spitzkolben eluiert.

Derivatisierung

Zur gaschromatographischen Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren wurde ein Aliquot der methanolischen Fraktion verestert. Dieses wurde mit 4 ml Methanol aufgenommen und mit 0.5 ml konz. Schwefelsäure unter Rühren umgesetzt. Nach ca. 10 min. wurde das Reaktionsgemisch in 10 ml Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach der fast vollständigen Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen.

Festphasen-Extraktion

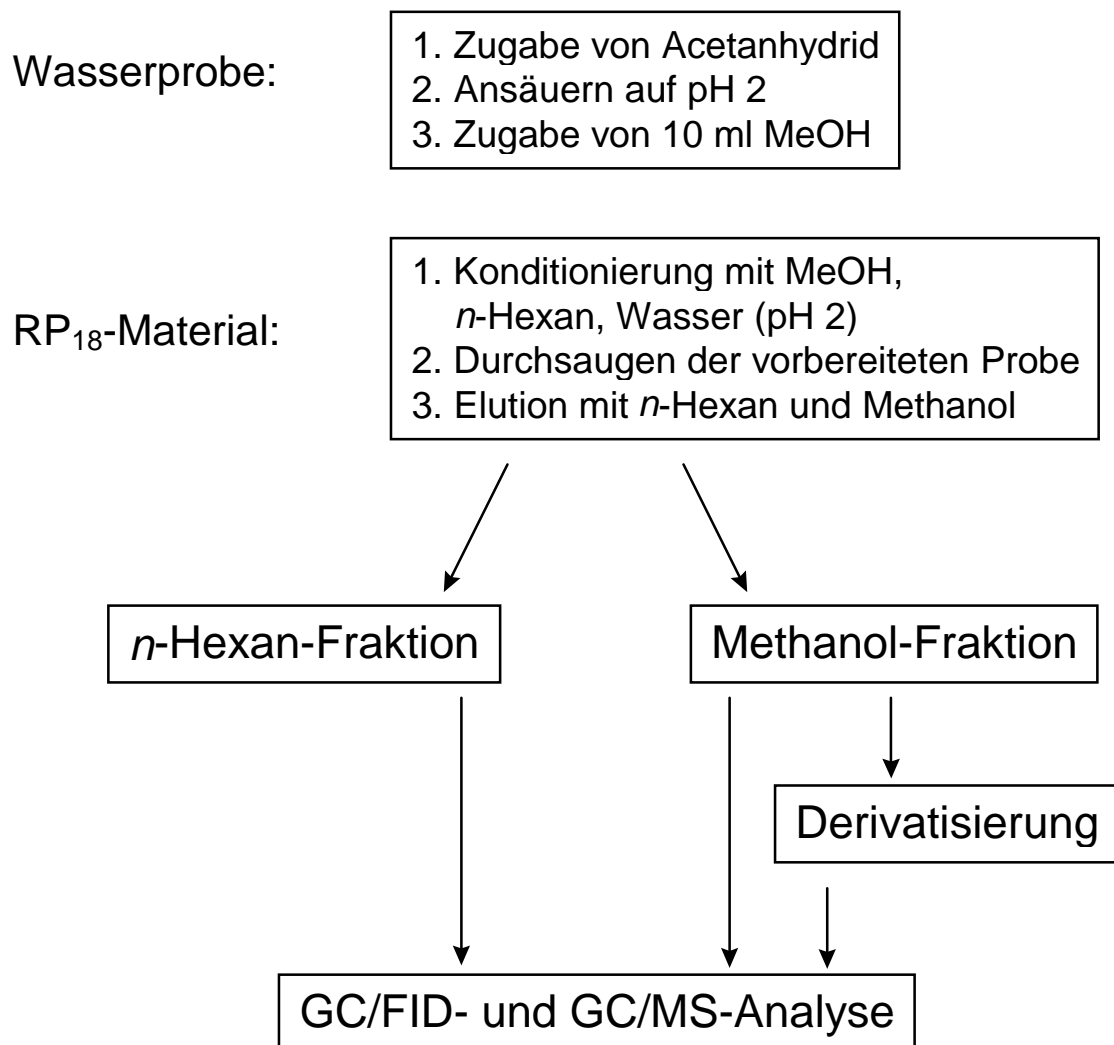


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung mittels Festphasenextraktion.

3.1.3 Vergleich der Extraktionsmethoden

Die durch Flüssig/Flüssig-Extraktion und Festphasenextraktion gewonnenen Extrakte wurden gaschromatographisch sowohl mit FID/ECD- als auch mit massenspektrometrischer Detektion untersucht und qualitativ verglichen.

Flüssig/Flüssig-Extraktion (LLE):

1. *n*-Pentan-Extrakt
2. Dichlormethan-Extrakt

Festphasen-Extraktion (SPE):

1. *n*-Hexan-Fraktion
2. Methanol-Fraktion
3. Methanol-Fraktion, derivatisiert

Die Ergebnisse dieses Vergleichs werden nachfolgend exemplarisch anhand einer Elbeprobe der Station "Schnackenburg" (s. Abb. 5.11) illustriert. Einen Überblick über die in den Extrakten identifizierten Substanzen gibt die nach Stoffgruppen geordnete Tabelle 3.1. Da mit der underivatisierten methanolischen Fraktion (SPE) im FID-Chromatogramm keine hinreichende Peaktrennung zu erzielen war, erübrigte sich eine weitergehende Analyse der Inhaltsstoffe mittels GC/MS. Diese Schwierigkeit trat auch bei den übrigen untersuchten Proben auf. Die Totalionenstromchromatogramme des Pentan- und Dichlormethanextrakts (LLE) sowie der derivatisierten methanolischen Fraktion (SPE) sind in Abbildung 3.5 gezeigt, wobei die Peaknummern den Nummern in der Tabelle entsprechen.

Im *n*-Pentan-Extrakt (LLE) lassen sich verschiedene lipophile Substanzen nachweisen, wie tetrachlorierte Bis(propyl)ether, pentachlorierte Propylhexylether (vergl. Kap. 5.2) und Oxathiamacrocyclen mit einer Molmasse bis $M = 210$. Solche Verbindungen können als typische Elbwasserkontaminanten bezeichnet werden [14]. Weitere in Oberflächengewässern häufig vorkommende Substanzen sind die polycyclischen Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide (vergl. Kap. 5.1), verschiedene Phthalsäureester sowie weitere als Weichmacher eingesetzte Industriechemikalien.

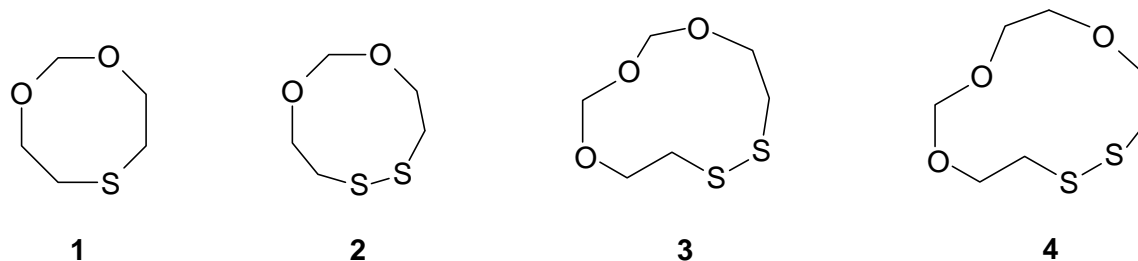


Abb. 3.3 Oxathiaheterocyclen in *n*-Pentanextrakten von Elbwasser.

Im Vergleich dazu weist der *n*-Hexanextrakt der RP₁₈-Phase nur die im Pentanextrakt als Hauptkomponenten auftretenden Substanzen auf, also die chlorierten Bis(propyl)ether und die Moschusersatzstoffe. Von den Oxathiamacrocyclen ist lediglich **1** detektierbar. Die als interne Standards eingesetzten deuterierten PAH (I.S. 1-5) werden kaum angereichert. Gleichzeitig ist der Extrakt stark mit siliciumorganischen Verbindungen kontaminiert. Die *n*-Hexan-Fractionen der übrigen untersuchten Elbproben zeigen ein vergleichbares Bild.

Im Dichlormethanextrakt (LLE) können polarere Verbindungen wie Ketone, Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat, Carbamid, das Herbizid Atrazin (2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin) sowie die mit Pentan unvollständig extrahierten Verbindungen nachgewiesen werden. Auch hier treten die tetrachlorierten Bis(propyl)ether als Hauptkomponenten des Extrakts auf.

Das Chromatogramm der derivatisierten methanolischen Fraktion (SPE) wird durch eine Serie aliphatischer Carbonsäuremethylester mit einer Kettenlänge von C₈ bis C₁₈ (ME8-ME18) dominiert, wobei die geradzahigen Homologen, mit dem Maximum bei Palmitin- und Stearinsäure, deutlich höher konzentriert sind. Weiterhin werden Substanzen nachgewiesen, die sich auch durch Flüssig/Flüssig-Extraktion anreichern ließen. Auffällig ist das massive Auftreten der Weichmacher Diisooctyladipat und isomerer Dinonylphthalate, die in den anderen Extrakten nicht nachweisbar sind. Da eine Kontamination des verwendeten Adsorbentmaterials bzw. der Lösungsmittel und Chemikalien mit diesen Substanzen nicht festgestellt werden konnte und diese andererseits auch durch Flüssig/Flüssig-Extraktion gut erfasst werden, ist die Quelle nicht eindeutig zu klären. Die Methylester von Mecoprop ((*RS*)-2-(4-Chlor-*o*-tolylloxy)propionsäure) **5** und Chlofibrinsäure **6** wurden in geringen Konzentrationen in der derivatisierten Methanol-Fraktion (SPE) einer Probe der Station "Magdeburg" identifiziert, weitere Chlorphenoxyalkancarbonsäuren traten in den hier untersuchten Elbwasserproben nicht auf.

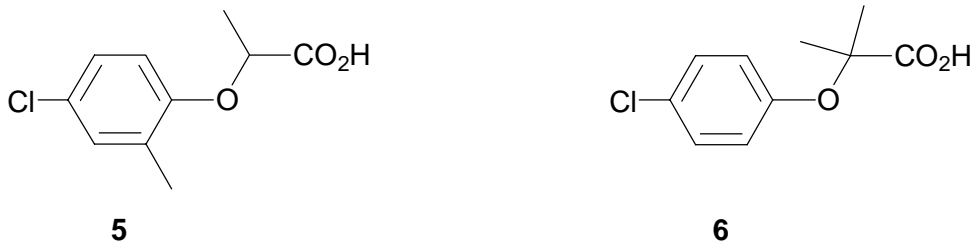


Abb. 3.4 Strukturformeln von Mecoprop **5** und Chlofibrinsäure **6**.

Die Festphasenextraktion beinhaltet eine Reihe von Problemen und hat gegenüber der Flüssig/Flüssigextraktion für die hier gestellten Anforderungen keine Vorteile gebracht. Das erhaltene Substanzspektrum ist bis auf wenige Abweichungen identisch, wobei jedoch der mit der Festphase erzielte Anreicherungsgrad für die überwiegende Zahl der Analyten geringer ist. Die *n*-Hexan-Fractionen waren z.T. stark mit siliciumorganischen Verbindungen kontaminiert, obwohl das Adsorbentmaterial vor dem Einsatz gründlich mit *n*-Hexan extrahiert worden war. Die Fraktionierung des Substanzspektrums in polare und unpolare Verbindungen muss als unzureichend bezeichnet werden, da die *n*-Hexan-Fractionen insgesamt eine nur geringe Anzahl von Analyten in relativ geringen Konzentrationen zeigen, während sich die Mehrzahl der Analyten in der methanolischen Fraktion befinden, was insbesondere in stärker belasteten Proben zu Trennproblemen bei der gaschromatographischen Bestimmung führen kann. Die schwache Anreicherung der deuterierten PAHs weist auf eine geringe Wiederfindung auch anderer unpolarer Analyten hin. Dieser Effekt ist möglicherweise auf Wechselwirkungen der Analyten mit Matrixbestandteilen der Probe wie Huminstoffen oder anderen kolloidal gelösten Makromolekülen zurückzuführen, sodass sich die Auswahl auf die in Lösung frei vorliegenden, meist polaren Substanzen beschränkt [15].

Schwierigkeiten in der Anwendung von festen Adsorbentien ergeben sich aus den Unterschieden in den Eigenschaften der von verschiedenen Herstellern angebotenen Phasen, die in der Selektivität gegenüber bestimmten Substanzen erheblich differieren können. Stärkere Schwankungen in den Wiederfindungsraten einzelner Verbindungen sind auch bei identischen Materialien in unterschiedlichen Produktionschargen desselben Herstellers beschrieben worden [16]. Ferner ist bei der Verwendung von Bulk-Materialien zu beachten, dass die Packung der Säulen gleichmäßig dicht erfolgen muss, um Kanaleffekte zu minimieren. Ein weiteres Problem ist die große Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, wie der Anreicherungsgeschwindigkeit, dem Elutionsmittel, der Füllmenge und Füllhöhe des Adsorbentmaterials. Zudem kann es bei großen Probenvolumina, die in der Analytik von Oberflächen-gewässern erforderlich sind, zu einem Durchbruch von relativ gut wasserlöslichen

Substanzen kommen [17,18]. Die Festphasenadsorption erfordert neben der Berücksichtigung von Selektivitätsunterschieden der Phasen verschiedener Hersteller sowie Chargenschwankungen eine Optimierung der oben genannten Parameter für die jeweilig zu untersuchenden Analyten, was sie für den Einsatz im Nontarget Screening weniger geeignet erscheinen lässt als die Flüssig/Flüssig-Extraktion, deren Nachteile durch die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aufgewogen werden. Aufgrund der Ergebnisse wurden alle weiteren in dieser Arbeit untersuchten Wasserproben mit der einfachen Flüssig/Flüssig-Extraktion unter sequentiellm Einsatz von *n*-Pentan bzw. *n*-Hexan und Dichlormethan aufgearbeitet.

Tabelle 3.1 Substanz	Peak-Nr.	LLE Pentan	LLE CH₂Cl₂	SPE Hexan	SPE MeOH
Chlorierte Bisalkylether					
Bis-(1,3-dichlor-2-propyl)ether ¹⁾	9	x	x	x	x
Bis-(2,3-dichlor-1-propyl)ether ¹⁾	10	x	x	x	x
1,3-Dichlor-2-propyl-2,3-dichlor-1-propylether ¹⁾	11	x	x	x	x
Cl ₅ -Propylhexylether, Isomere	27	x		x	
Oxathiamacrocyclen ²⁾					
1,3-Dioxa-6-thiacyclooctan	2	x	x	x	
1,3-Dioxa-6,7-dithiacyclononan	7	x	x		x
1,3,5-Trioxa-8,9-dithiacyclo-undecan	15	x	x		x
1,3,6-Trioxa-9,10-dithiacyclo-dodecan	18	x	x		x
Synthetische Duftstoffe					
4-Oxoisophoron ³⁾	4		x		x
Galaxolide ⁴⁾	21	x		x	
Tonalide ⁴⁾	22	x		x	
Carbonsäureester					
Diisooctyladipat	29				x
Methyloctanoat	ME8-				
Methyloctadecanoat	ME18				x

¹⁾ Strukturformel s. Abb. 5.10.

²⁾ Strukturformel s. Abb. 3.3.

³⁾ Strukturformel s. Abb. 4.15.

⁴⁾ Strukturformel s. Abb. 4.14.

Tabelle 3.1 Substanz	Peak-Nr.	LLE Pentan	LLE CH₂Cl₂	SPE Hexan	SPE MeOH
Nitroverbindungen					
Nitrotoluol	3	x			
Weichmacher					
Diethylphthalat	13	x			
Diisobutylphthalat	23	x		x	x
Di- <i>n</i> -butylphthalat	26	x		x	x
Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	30	x			x
Diisononylphthalat, Isomere	32				x
Tributylphosphat	16	x			
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	14	x	x		x
Lactone					
3,5-Diethyl-4- <i>n</i> -propyl-tetrahydropyran-2-on ⁵⁾	12	x			x
Galaxolidon ⁵⁾	28	x			x
Dihydroactindiolid	6		x		
Ketone					
4- <i>tert</i> .Butylcyclohexanon	5		x		x
Diphenylketon	17		x		
Organochlorphosphate					
Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat ⁶⁾	20		x		x
Weitere Industrieprodukte					
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol ⁷⁾	8	x		x	x
Carbarnit	25		x		
Triphenylphosphinoxid	31				x
Atrazin ⁸⁾	19		x		
Tetrachlorethan	1		x		x
Coffein	24		x		

Tab. 3.1 Identifizierte Verbindungen in durch Flüssig/Flüssig-Extraktion (LLE) und Festphasenextraktion (SPE) gewonnenen Extrakten einer Elbwasserprobe "Schnackenburg", (Peaknummern vergl. Abb. 3.5).

⁵⁾ vgl. Kap. 4.5.

⁶⁾ Strukturformel s. Abb. 4.18.

⁷⁾ Strukturformel s. Abb. 4.2.

⁸⁾ Strukturformel s. Abb. 4.3.

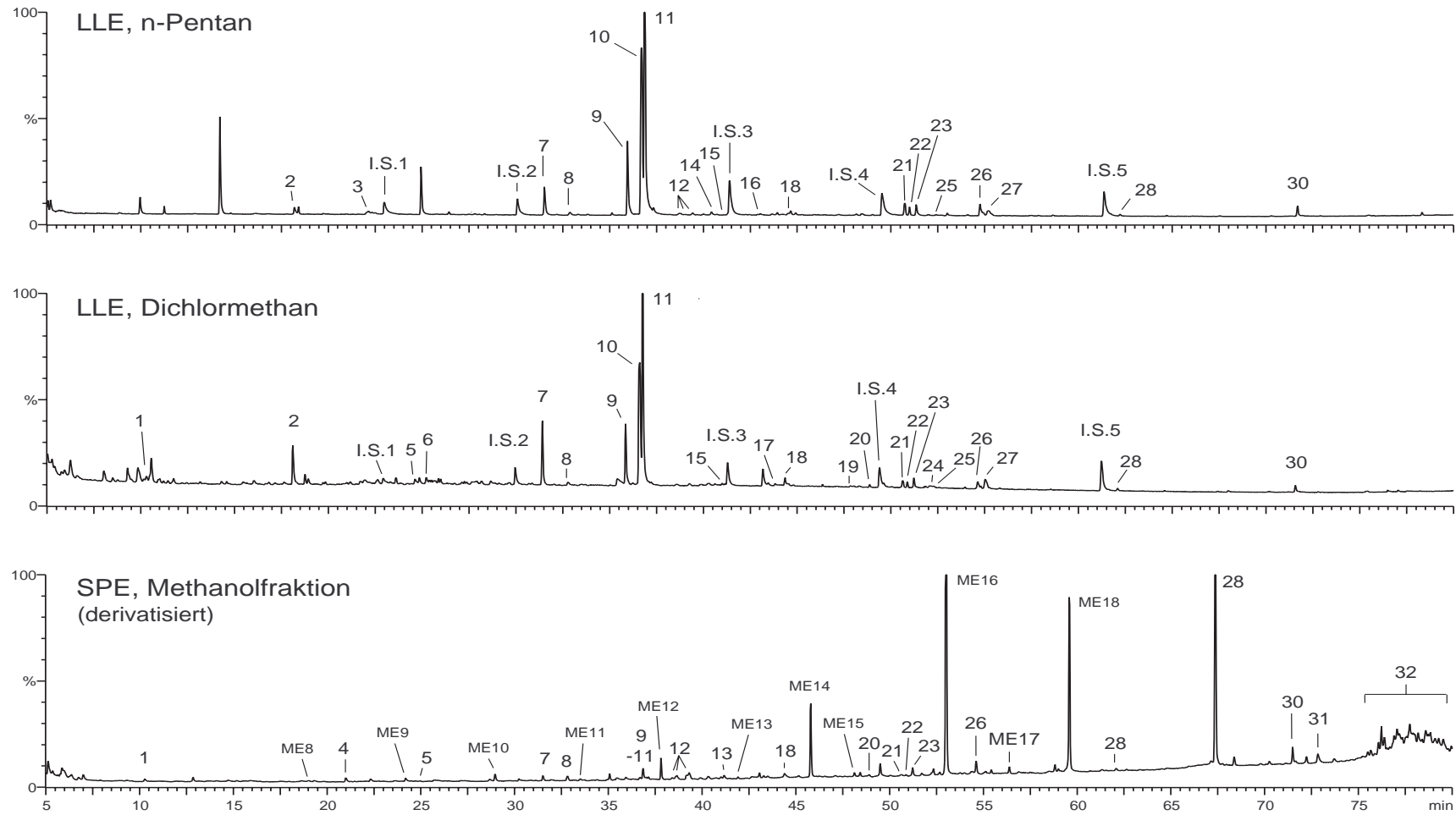


Abb. 3.5 Totalionenstromchromatogramme von Extrakten einer Elbwasserprobe, gewonnen mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion (LLE) und Festphasen-Extraktion (SPE), I.S. = Interner Standard.

3.2 Qualitative Analytik und Strukturaufklärung

Die durch Flüssig/Flüssig-Extraktion gewonnenen Extrakte wurden gaschromatographisch untersucht, wobei die Registrierung der Chromatogramme mittels eines Flammenionisationsdetektors und eines Elektroneneinfangdetektors nach einer Eluatteilung simultan erfolgte. Die gaschromatographische Trennung erfolgte an fused silica- oder Metall-Kapillartrennsäulen von 30 m oder 50 m Länge, belegt mit unpolaren stationären Silikonphasen. So konnte ein erster Überblick über Konzentrationsverhältnisse und Komplexität der vorliegenden Extrakte gewonnen werden.

Zur Identifizierung der Probenkomponenten wurden die Extrakte gaschromatographisch-massenspektrometrisch mit einem doppeltfokussierenden Massenspektrometer im Massenbereich von 35 bis 500, teilweise bis 700 Dalton, untersucht, wobei auch spezielle Techniken wie Hochauflösungs-MS und Chemische Ionisation zum Einsatz kamen. Das erforderliche Volumen der Extrakte wurde kurz vor der Analyse eingestellt. Das Injektionsvolumen betrug stets 1 μ l. Die Injektionen erfolgten in erster Linie *on column*, da diese Technik den Vorteil bietet, unter schonenden Bedingungen alle Probenkomponenten quantitativ auf die Trennsäule zu bringen. Um die Belastung der stationären Phase durch unverdampfbare Probenrückstände gering zu halten, wurde eine unbelegte Vorsäule (retention-gap) von ca. 1 m Länge vorgeschaltet, welche bei Verschlechterung der gaschromatographischen Trennung ausgetauscht wurde.

Unter EI⁺-Bedingungen erzeugte Massenspektren haben für die Identifizierung einer unbekannt Substanz hohen Informationswert. Anhand des Fragmentierungsverhaltens können Strukturen und Funktionalitäten abgeleitet werden, und das Vorhandensein isotoper Elemente mit einer charakteristischen Isotopenverteilung wie Chlor, Brom, Schwefel oder Zinn zeigt sich bereits durch entsprechende Ionencluster.

Grundsätzlich gilt eine organische Substanz nach gaschromatographisch-massenspektrometrischer Analyse dann als identifiziert, wenn Retentionszeit und Massenspektrum der unbekannt Verbindung mit entsprechenden Daten authentischen Referenzmaterials unter gleichen experimentellen Bedingungen übereinstimmen oder wenn weiterführende massenspektrometrische Untersuchungen und Spektrenbibliotheken [19,20] eine zweifelsfreie Zuordnung erlauben.

Stand zur Verifizierung des auf Basis der massenspektrometrischen Daten entwickelten Strukturvorschlags kein Referenzmaterial zur Verfügung, wurde die Vergleichssubstanz synthetisiert und Authentizität mittels NMR-spektroskopischer

Daten abgesichert. Aufgrund der großen Anzahl organischer Verbindungen in den Extrakten der Oberflächengewässer erfolgte eine Beschränkung auf Substanzen, die entweder im Probenmaterial häufig nachweisbar waren oder strukturell interessant schienen.

Mithilfe spezieller MS-Techniken konnte eine Reihe von Strukturvorschlägen auch ohne Referenzmaterial zusätzlich abgesichert werden, indem die Elementarzusammensetzungen von Fragment- und Molekülionen der fraglichen Verbindung durch exakte Massenmessungen bei einer Auflösung von 10.000 ermittelt und die Molekülmasse durch chemische Ionisation bestimmt wurde. Konnten für die in Frage kommende Summenformel keine weiteren Isomere konstruiert werden, galt die Übereinstimmung mit einem Bibliotheksspektrum als beweiskräftig. In einigen Fällen liessen sich Isomere mit ähnlichen massenspektrometrischen Eigenschaften, z.B. mit unterschiedlichen Substitutionspositionen am aromatischen Ring oder Alkylkettenverzweigungen, aufgrund ihres gaschromatographischen Retentionsverhaltens zuordnen. Die Ermittlung des Retentionsindex nach Lee [21] oder des für die temperaturprogrammierte Gaschromatographie modifizierten Kováts-Index [22] ist bei der Absicherung der Identität einer Verbindung von großem Wert, allerdings sind vergleichbare chromatographische Bedingungen Voraussetzung für deren Aussagekraft.

3.3 Quantitative Bestimmungen

Quantitative Analysen wurden als GC/MS-Bestimmungen unter Einsatz eines doppeltfokussierenden Massenspektrometers im SIR-Hochauflösungsmodus durchgeführt. Diese messtechnisch aufwendige Methode erlaubt auch Bestimmungen im unteren pg/l-Bereich in relativ stark matrixhaltigen Proben. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte als externe Drei-Punkt-Eichung mit Standardlösungen der betreffenden Analyten in dem zu erwartenden Konzentrationsbereich. Standen keine Referenzsubstanzen zur Verfügung, erfolgte die Kalibrierung mit chemisch verwandten Substanzen unter Berücksichtigung der differierenden Anteile der Target-Ionen am Gesamtionenstrom unter Annahme gleicher Responsefaktoren. Für jeden Analyten wurden zwei bis drei Ionen zur Quantifizierung herangezogen. Die ermittelten Flächen wurden über die mitdetektierten internen Standards korrigiert. Messtechnische Parameter und detektierte Ionen der Analyten sind Kapitel 7 zu entnehmen.

3.4 Enantioselektive Analytik

Bei Untersuchungen über Verteilung und Verbleib von Xenobiotika in der Umwelt sind auch Fragen nach deren Persistenz, Anreicherungen in der Nahrungskette und möglichen Metabolisierungen von Interesse. Unterliegen Racemate chiraler Verbindungen Abbau- und Transformationsreaktionen, ist es gegebenenfalls möglich, zwischen enzymatischen und nicht-enzymatischen Prozessen zu unterscheiden, indem die Enantiomerenverhältnisse des vorliegenden Gemisches bestimmt werden. Bei Abweichungen vom racemischen Verhältnis kann davon ausgegangen werden, dass die Metabolisierung unter enzymatischer Beteiligung verläuft. Das aktive Zentrum des Enzyms weist zu den Antipoden des Substrats unterschiedliche Affinität auf, sodass ein Enantiomer schneller metabolisiert wird, während sich das andere im Ökosystem anreichert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Untersuchung der Enantiomerenverhältnisse chiraler Xenobiotika in Proben verschiedener Umweltkompartimente die Kombination der enantioselektiven Gaschromatographie an chiralen Trennphasen mit hochauflösender Massenspektrometrie im SIR-Modus angewandt, wobei für jeden Analyten zwei bis drei Ionen detektiert wurden. Diese Methode erlaubt die weitgehend störungsfreie Bestimmung auch sehr geringer Analytkonzentrationen in matrixreichen Proben, wie beispielsweise Gewebe oder Muttermilch.

Da die Natur der Wechselwirkungen zwischen einer chiralen Trennphase und den Enantiomeren eines Substrats weitgehend unbekannt ist und somit keine exakte Theorie über die Ausbildung der diastereomeren Assoziate vorliegt, ist eine Prognose der Trennleistung einer Phase bezüglich eines Substrats nicht möglich und muss daher durch empirische Versuche mithilfe von Standardlösungen ermittelt werden. Es wurden ausschließlich derivatisierte β -Cyclodextrin-Phasen (7 Glucoseeinheiten) eingesetzt. Die Trenneigenschaften von Cyclodextrinen können durch Alkyl-, Acyl- und Trimethylsilylsubstituenten an den Hydroxylgruppen der Kohlenstoffatome C₂, C₃ und C₆ und der damit einhergehenden Beeinflussung der Konformation und Hohlraumstruktur in weitem Umfang variiert werden [23]. Die für das jeweilige Trennproblem eingesetzten Trennsäulen sind in Kapitel 7 genannt.

Fehler bei enantioselektiven Bestimmungen

Da die Probenahme und -aufarbeitung in achiraler Umgebung stattfindet, wirken sich hier auftretende Fehler nicht auf die Enantiomerenverhältnisse der Analyten aus. Die Trennung an der chiralen stationären Phase ist hingegen ein enantio-

selektiver Prozess, der durchaus Diskriminierungen eines Enantiomers zur Folge haben kann [24]. Um eventuelle Störungen dieser Art erkennen und berücksichtigen zu können, wurden vor Messung der Analysenproben racemische Standardlösungen der betreffenden Analyten auf der jeweils geeigneten Cyclodextrinphase zehnfach vermessen. Die von den zu erwartenden racemischen Verhältnissen (1:1) abweichenden Werte wurden gemittelt, daraus Korrekturfaktoren errechnet und die Standardabweichungen bestimmt. Da wegen des großen Messaufwandes keine Mehrfachbestimmung der Analyseproben durchgeführt wurden, ist bei den ermittelten Enantiomerenverhältnissen auf die Angabe der zweiten Dezimalstelle verzichtet worden, um keine zu große Genauigkeit zu suggerieren (s. Kapitel 5). Da die Daten jedoch ausnahmslos mittels massenspektrometrischer Detektion im Hochauflösungsmodus erzeugt wurden, kann von einer hinreichenden Messpräzision ausgegangen werden, was auch durch die geringen Standardabweichungen (s.u.) dokumentiert ist. Zudem wurden für jeden Analyten zwei bis drei Ionen detektiert, sodass Störungen durch coeluiierende Substanzen - die bei dieser Auflösung ohnehin unwahrscheinlich sind - leicht erkannt werden können.

Mittelwerte und Standardabweichungen (n = 10):

Galaxolide (HHCB)	1 : 0.986 ± 0.027 : 0.943 ± 0.030 : 0.9245 ± 0.018
Tonalide (AHTN)	1 : 1.087 ± 0.041
1,3,2',3'-BPE	1 : 0.996 ± 0.034
2,3,2',3'-BPE	1 : 2.109 ± 0.044
	1 : 1.021 ± 0.030
1,3,1'-BPE	1 : 0.999 ± 0.027
1,2'-BPE	1 : 0.983 ± 0.056 : 0.933 ± 0.042 : 1.046 ± 0.044
α-Hexachlorcyclohexan	1 : 0.967 ± 0.024

4. Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen der Oder und ihrer Nebenflüsse

4.1 Charakteristik und Hydrographie des Einzugsgebietes

Die im Odergebirge der tschechischen Ostsudeten entspringende Oder bildet mit einer Länge von 854.2 km, einem Einzugsgebiet von 118.780 km², das sich anteilig zu 89 Prozent in der Republik Polen, zu sechs Prozent in der Tschechischen Republik und zu fünf Prozent in der Bundesrepublik Deutschland erstreckt, und mit einer mittleren Jahresabflussmenge von 18.5 Mrd. m³/a den sechstgrößten Süßwasserzufluss der Ostsee.

Die Oder entspringt in einer Höhe von 634 m ü. NN östlich von Olomouc (Ölmütz), durchfließt das Becken von Ostrava, das Slasker Tiefland und tangiert den eingedeichten Oderbruch. Durch das Wehr Widuchowa wird die Oder bei Strom-km 704.1 in die Odra Wschodnia (Ostoder), die als eigentliche Strom-Oder anzusehen ist, und die Odra Zachodnia (Westoder) geteilt und mündet nach deren Wiedervereinigung als Domiaza in das Zalew Szczecinski (Stettiner Haff), das über die drei Arme Peene, Swina und Dzwina in die Ostsee entwässert.

Die Oder wird entsprechend ihrer geomorphologischen und hydrologischen Merkmale in drei Abschnitte, den oberen Oderlauf (Quelle bis Wroclaw), den mittleren Oderlauf (Wroclaw bis zur Mündung der Warta) und den unteren Oderlauf (Mündung der Warta bis Mündung in das Stettiner Haff), eingeteilt. Das Einzugsgebiet der oberen und mittleren Oder ist sowohl durch Hügel- und Gebirgslandschaften als auch durch Niederungen gekennzeichnet, welche die Abflussverhältnisse durch die intensive Nutzung als Wasserressource in diversen Speicherbecken und eine 186 km lange kanalisierte Fließstrecke mit 23 Staustufen vom Kanal Gliwicki bis Brzeg Dolny bestimmen. Im unteren Einzugsgebiet hängen die Wasserstände sowohl vom Zufluss der Warta, mit einem Einzugsgebiet von 54 529 km² ein als mittelgroß einzustufender Fluss, als auch vom Wasserstand im Stettiner Haff und in der Ostsee ab. Zusätzliche Faktoren in diesem Bereich sind zahlreiche Schleusen sowie künstliche und natürliche Verzweigungen des Oderflussbettes.

Die unter dem Einfluss gemäßigt-kontinentalen Klimas stehenden Abflussverhältnisse zeigen große Variabilität mit einer hohen Wasserführung bei Schneeschmelze und geringen Abflüssen in den Sommermonaten. Die spezifischen Durchflussdaten aus den Jahren 1951-1990 für drei Pegelprofile - Chalupki (tschechisch-polnische

Grenze), Polecko (polnisch-deutsche Grenze) und Gozdowice (vor der Odergabelung) sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Die Oder ist ab Kedziernyn Kozle auf einer Länge von 724 km schiffbar. Den Binnenwassertransport nehmen vorwiegend Länder in Anspruch, die keinen direkten Zugang zur Ostsee haben. Im internationalen Handel spielt die Oder aufgrund der fehlenden geeigneten Verbindungen mit anderen Flusssystemen eine untergeordnete Rolle, lediglich die Passage durch den Oder-Havel- und den Oder-Spree-Kanal ist möglich.

Pegel	HHQ	MHQ	MQ	MNQ	NNQ
Chalupki	1050	403	42.3	8.94	4.22
Polecko	1680	828	263	108	52.3
Gozdowice	2322	1313	574	274	167

Tab. 4.1 Abflussdaten [m^3/s] der Jahre 1951-1990 an drei Pegelprofilen. HHQ: höchster beobachteter Abfluss; MHQ: mittlerer Hochwasserabfluss; MQ: mittlerer Abfluss; MNQ: mittlerer Niedrigwasserabfluss; NNQ: niedrigster beobachteter Abfluss.

4.2 Allgemeine Belastungssituation der Oder

Der aktuelle Zustand der Gewässergüte im Odersystem wird von diffusen und punktförmigen Quellen bestimmt. Im polnischen Teil des Einzugsgebietes wird die Zahl der punktförmigen Einleiter mit Einfluss auf die Wasserqualität auf ca. 1700 geschätzt, von denen etwa 700 eine besonders große Qualitätsminderung bewirken können. Eine im Rahmen des "Sofortprogramms zum Schutz der Oder gegen Verunreinigungen" durchgeführte Bestandsaufnahme hat ergeben, dass die Einleitungen von 278 der erfassten Hauptnutzer die vorgegebenen Erfassungskriterien (Kommunen mit TEW > 20 und Industrieanlagen mit einer Abwasserableitung von über $1000 \text{ m}^3/\text{d}$) erfüllen [25]. Die im Odereinzugsgebiet durch die erfassten Hauptnutzer abgeleitete Abwassermenge liegt bei 1694 Mio. m^3/a , wobei ein Anteil von ca. 80 % auf die polnischen Nutzer entfällt. Von der ausgewiesenen Gesamt- abwassermenge im Odereinzugsgebiet stammt etwa eine Hälfte aus Kommunen (832 Mio. m^3/a) und die andere aus Industriebetrieben (862 Mio. m^3/a). Etwa 15 % dieses Volumens werden ohne jegliche Aufbereitung in die Vorfluter abgeleitet, 32 % nach mechanischer, 15 % nach chemischer und 39 % nach biologischer Reinigung in das Odersystem eingeleitet. Daraus resultiert eine durchschnittliche

organische Fracht von 102 080 t O₂/a BSB₅, die den Oberflächengewässern des Odereinzugsgebietes von Kommunen über 20 TEW zugeführt werden.

Die Belastung mit durch die polnischen, tschechischen und deutschen Industriebetriebe abgeleiteten Verbindungen, ausgedrückt als CSB, liegt bei 33 945 t O₂/a. Die größte CSB-Fracht von 13 168 t O₂/a entfällt dabei auf Betriebe der chemischen Industrie und der Papierindustrie. Weitere emittierende Branchen sind Bergwerke (5564 t O₂/a), die Nahrungsmittelindustrie (4794 t O₂/a), die Koksindustrie (3767 t O₂/a), die Textilindustrie (776 t O₂/a), die metallverarbeitende Industrie (348 t O₂/a) sowie weitere Branchen mit insgesamt 5528 t O₂/a.

Der Gewässergütezustand im Einzugsgebiet der Oder wurde aufgrund von Ergebnissen eines polnischen Monitorings für den Zeitraum 1.11.1995 bis 30.10.1996, das 161 Messprofile umfasste, bestimmt und auf die drei Verschmutzungsindikatoren BSB₅, Gesamtstickstoff und Gesamtphosphor bezogen [25]. Dabei zeigte sich, dass die Oder an der Grenze der Tschechischen Republik zu Polen bereits übermäßig mit organischen Substanzen verunreinigt und somit in die Güteklasse 2 einzustufen ist. In Polen wird durch die zusätzlichen BSB₅-Frachten der Kommune Raciborz eine Belastungserhöhung bis zur Güteklasse 3 erreicht. Weitere Steigerungen der Belastung verursachen der Nebenfluss Bierawka und Abwässer aus Kedzierzyn. Auf der kanalisierten Fließstrecke wird durch die Selbstreinigungsprozesse eine schnelle Minderung der Belastung erreicht, sodass ab Groszowice die Güteklasse 2 vorliegt. Die Zuflüsse der Abwässer aus Brzeg, Wrocław, Brzeg Dolny, Lubin, Scinawa und Glogów verursachen lokale Steigerungen der organischen Belastungen, was sich im nahezu konstanten Niveau der Frachten zeigt. Unterhalb von Nowa Sól erfolgen keine weiteren Einleitungen, sodass durch Selbstreinigungsprozesse eine erhebliche Verringerung der Fracht eintritt. Erst unterhalb der kommunalen und industriellen Abwassereinleitungen von Stettin wird eine weitere Verschlechterung der Wasserqualität beobachtet. Die Bewertung der Belastung der Oder durch BSB₅-Frachten kommt zu folgenden Ergebnissen:

- Gewässer der polnischen Güteklasse 1 ($\leq 4,0$ mg O₂/l) \rightarrow 204,4 km (27,6 %) der Oder
- Gewässer der polnischen Güteklasse 2 ($\leq 8,0$ mg O₂/l) \rightarrow 453,5 km (61,1 %) der Oder
- Gewässer der polnischen Güteklasse 3 ($\leq 12,0$ mg O₂/l) \rightarrow 84 km (11,3 %) der Oder

Diese Einteilung der Oder in Gewässergüteklassen ist eine undifferenzierte Bewertung der Belastungssituation und erlaubt keine Aussagen über die Art der Kontaminanten. Detailliertere Untersuchungen über organische Schadstoffe in der

Oder und ihren Nebenflüssen wurden nur vereinzelt durchgeführt und beschränken sich auf wenige, im umweltanalytischen Kontext gängige Verbindungen. So wurden chlororganische Pestizide und PCB in der Oder in den Jahren 1988-1991 quantitativ bestimmt [26]. Die mittleren Konzentrationen für DDT lagen dabei zwischen 20-30 ng/l und für DDD zwischen 15-30 ng/l. Der Metabolit DDE wurde nicht nachgewiesen. Die mittleren Konzentrationen von Methoxychlor werden mit 11 ng/l angegeben. Desweiteren wurde γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan[®]) in Konzentrationen zwischen 15-30 ng/l gefunden. Der durchschnittliche PCB-Gehalt der Oder im angegebenen Zeitraum wird mit 7 ng/l beziffert. Da für diese Substanzen seit Anfang der achtziger Jahre ein Anwendungsverbot besteht, kann von rückläufigen Werten ausgegangen werden [27].

In einer weiteren stichprobenartigen Untersuchung der Oder auf mikroorganische Spurenstoffe wurden bei Frankfurt im Jahr 1992 Konzentrationen von bis zu 80 ng/l für 2,6-Dichlorphenol und 50 ng/l für Pentachlorphenol nachgewiesen. Ähnliche Größenordnungen werden für die Dichlorbenzol- und Nitrotoluol-Isomere angegeben. Die PAH-Konzentrationen in der wässrigen Phase lagen zwischen 80 und 145 ng/l für die Summe der in der Trinkwasserverordnung verzeichneten Vertreter [28].

Eine Untersuchung von Pestizidrückständen in Wasserproben des Stettiner Haffs in der Nähe von Swinoujście aus den Jahren 1989 und 1990 erbrachte niedrige Rückstände von HCB und γ -Hexachlorcyclohexan sowie der Herbizide 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und Atrazin. Da das Stettiner Haff in erster Linie aus der Oder gespeist wird, lassen diese Ergebnisse gewisse Rückschlüsse auf deren Kontaminationsgrad mit Pestiziden zu [29].

Auch das Odersediment ist in den vergangenen Jahren hinsichtlich einiger umweltrelevanter organischer Kontaminanten untersucht worden. So werden für den Oberlauf und die Quellflüsse Opava und Ostravice PAH-Gehalte (Summe von 16 EPA-PAH) zwischen 5-11 mg/kg angegeben. Belastungsspitzen dieser Verbindungen sowie HCB und ein erhöhter AOX wurden im Flussabschnitt der Region Glogow nachgewiesen, die von intensiver industrieller Nutzung gekennzeichnet ist [30].

4.3 Untersuchungsgebiet und -zeitraum

Im Rahmen des internationalen Oder-Projektes (IOP) unter Beteiligung polnischer, tschechischer und deutscher Forschungsgruppen zur Charakterisierung der Schadstoffsituation des Odersystems wurden umfangreiche Beprobungskampagnen der Oder und ihrer Nebenflüsse durchgeführt. Die erste Probenahme erfolgte im August 1997 direkt nach dem Hochwasserereignis und umfasste 15 Stationen am Oderlauf zwischen den Städten Raciborz und Kostrzyn und an den Nebenflüssen Nysa Klodzka, Kaczawa, Warta und Strzegomka, einem Nebenfluss der Bystrzyca.

Die zweite, im Mai 1998 durchgeführte Beprobung erstreckte sich auf den gesamten Oderlauf von der tschechisch-polnischen Grenze bis zur Pommerschen Bucht unter Einbeziehung der Nebenflüsse Nysa Klodzka, Strzegomka, Bystrzyca, Bobr und Nysa Luzycka, mit insgesamt 20 Probenahmestationen. Drei dieser Proben wurden im Stettiner Haff und eine in der Pommerschen Bucht entnommen. Bei der Auswahl der Stationen wurden die Analysenergebnisse der ersten Probenserie aus dem August 1997 berücksichtigt, indem Probenahmepunkte reduziert oder zusätzliche Beprobungen durchgeführt wurden, sofern sich ein Gebiet als unbelastet bzw. stärker kontaminiert erwiesen hat. Der Nebenfluss Nysa Klodzka mit Biala Ladecka wurde demzufolge in der zweiten Kampagne nur einmal im Mündungsbereich beprobt, während im System Bystrzyca und Strzegomka eine zweite Probe entnommen wurde, da die Strzegomka sich bei der ersten Untersuchung als mit organischen Substanzen außerordentlich belastet erwiesen hatte.

In den Tabellen 4.2 (Kampagne 25.-29. August 1997) und 4.3 (Kampagne 05.-15. Mai 1998) sind in stromabwärts liegender Folge die Probenahmeorte verzeichnet, wobei die Nebenflüsse mit ihrem Eintritt in die Oder eingereiht wurden. Um die graphische Darstellung des Beprobungsgebietes (s. Abb. 4.1) übersichtlicher gestalten zu können, wurden die Probenahmepunkte mit einem Kürzel (R = Oder, T = Nebenfluss) versehen und bei großer geographischer Nähe zu einer Region zusammengefasst (z.B. R 2 für das Probenahmegebiet um Raciborz).

Probenahmepunkt	Gewässer / Ort	Fluss-km	Datum	Kennung
R 2	oberhalb von Raciborz		26.08.	O4A
R 2	Raciborz-Miedonia	55	26.08.	O4B
R 7	Opole	156	26.08.	O5
T 9A	Nysa Klodzka / Krosnowice		27.08.	O3B
T 9B	Biala Ladecka / Zelazno		27.08.	O10
T 9C	Nysa Klodzka / Bardo		27.08.	O3A
T 13A	Strzegomka / Bogdaszowice		26.08.	O11A
R 13	Wroclaw (bei Janowek)	268	26.08.	O9B
R 15	Brzeg Dolny	285	27.08.	O12
T 16	Kaczawa / Prochnowice	316	27.08.	O13
R 20	Brzeg Glogowski-Czerna		28.08.	O26B
R 26	Polecko	531	28.08.	O19A
R 29	Aurith-Urad	566	28.08.	O20A
T 32	Warta / Swierkocin	615	28.08.	O7A
R 32	Kostrzyn-Kalensko		28.08.	O23

Tab. 4.2 Übersicht über Probenahmepunkte an Oder (R) und Nebenflüssen (T) der Kampagne August 1997.

Probenahmepunkt	Gewässer / Ort	Fluss-km	Datum	Kennung
R 1	Chalupki	21	05.05.	OR 01CH
R 2	Raciborz-Miedonia	55	05.05.	OR 02RM
T 9	Nysa Klodzka / Mündung	181	05.05.	OT 09NK
T 12	Sleza	261	06.05.	OT 12SL
T 13	Bystrzyca	266	06.05.	OT 13BY
T 13A	Strzegomka / Bogdaszowice		06.05.	OT 12SB
R 13	Wroclaw (bei Janowek)	268	06.05.	OR 13WJ
R 15	Brzeg Dolny	285	06.05.	OR 15BD
R 20	Brzeg Glogowski		06.05.	OR 20BG
T 26	Bobr	516	06.05.	OT 26BO
T 27	Nysa Luzycka / Ratzdorf	542	07.05.	OT 27NE
R 30	Frankfurt-Slubice	584	07.05.	OR 30FS
R 33	Czelin	640	08.05.	OR 33GC
R 36	Widuchowa	701	08.05.	OR 36WI
R 41	Szczecin		11.05.	OR 41SZ
R 47	Police		12.05.	OR 47PC
R 49	Zalew Szczecin Brama IV		13.05.	OR 49B4
R 56	Zalew Kamienski		13.05.	OR 56ZK
R 60	Zalew Szczecin Brama I		14.05.	OR 60B1
R 63	Zatoka Pomorska		14.05.	OR 63PB

Tab. 4.3 Übersicht über Probenahmepunkte an Oder (R) und Nebenflüssen (T) der Kampagne Mai 1998.

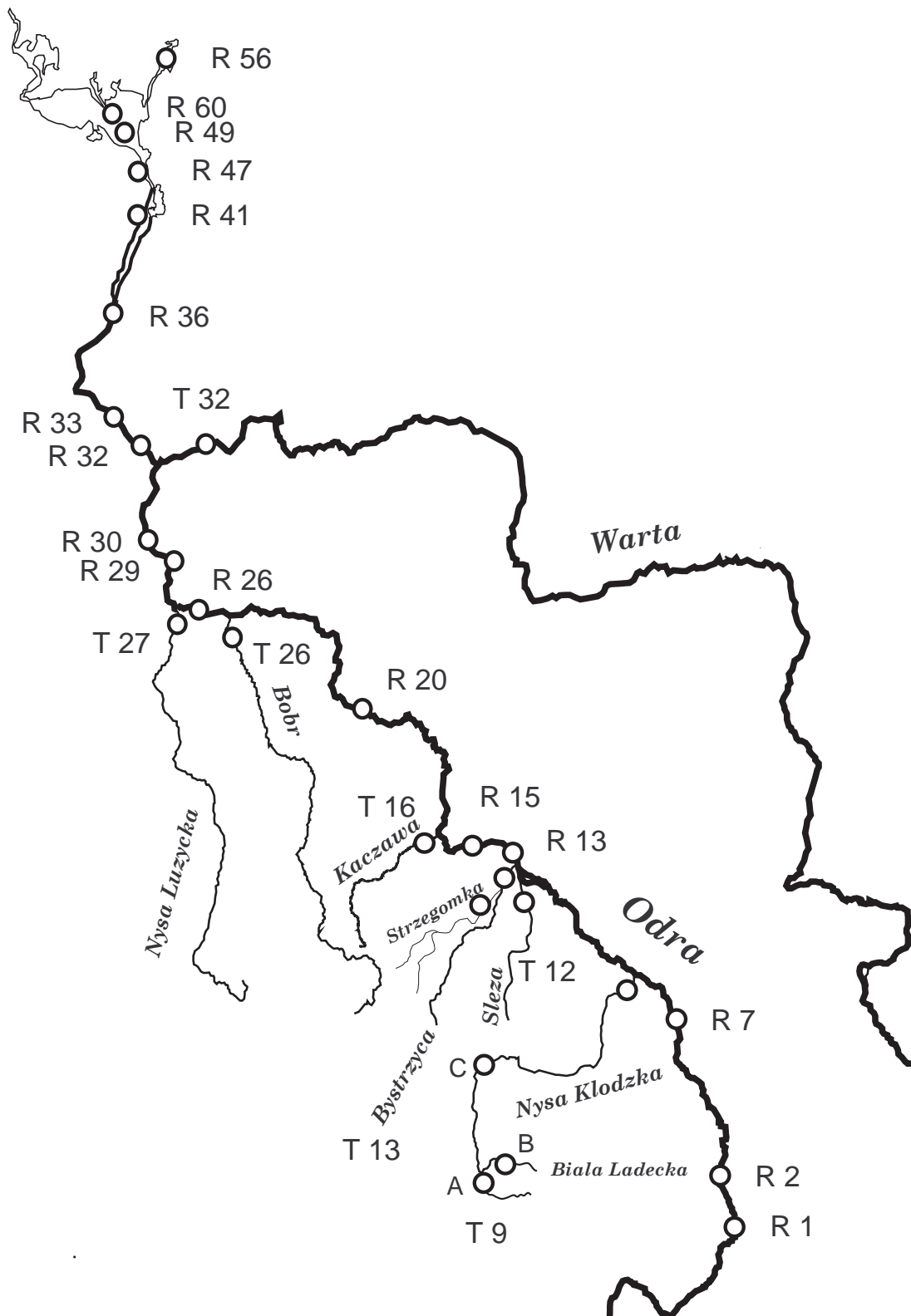


Abb. 4.1 Übersicht über die Probenahmepunkte an der Oder und ihren Nebenflüssen.

4.4 Screening der organischen Substanzen im Odersystem

In den folgenden Ausführungen wird das Auftreten lipophiler, organischer Substanzen im Wasser des Odersystems beschrieben. Es soll dabei ein möglichst umfassendes Bild der Belastungssituation erstellt werden, wobei ein Schwerpunkt bei der Erkennung gebietstypischer Kontaminationen oder Substanzmuster und der Interpretation der Herkunft und Eintragsrouten liegt. Die Nebenflüsse werden separat betrachtet, um deren Beitrag zur Wasserbeschaffenheit der Oder transparenter zu machen. Ist eine Station sowohl im August 1997 als auch im Mai 1998 beprobt worden, wird versucht, durch Vergleich von Konzentrationsverhältnissen und Zusammensetzungen der Wasserinhaltsstoffe einen möglichen Einfluss des Hochwassers auf die Belastungssituation abzuschätzen.

Die Ergebnisse der qualitativen Untersuchungen der Proben werden in tabellarischer Form präsentiert, wobei der am weitesten stromaufwärts gelegene Probenahmepunkt ganz links, der am weitesten stromabwärts gelegene ganz rechts in der Tabelle zu finden ist. Auf diese Weise können das erstmalige Auftreten einer Substanz im Oderlauf und Variationen im Substanzspektrum leichter erkannt werden. Es bleibt jedoch zu berücksichtigen, dass die Analysenvolumina so eingestellt wurden, dass die Hauptkomponenten eines Extrakts bei der massenspektrometrischen Detektion kein übersteuertes Signal liefern. Infolgedessen ist es möglich, dass eine Substanz in einer Konzentration im Bereich der Nachweisgrenze in einem Probensatz unter identischen apparativen Bedingungen nicht durchgängig erfasst wird, weil die Extraktzusammensetzungen variieren. Es lassen also nur Positivbefunde eine eindeutige Aussage zu.

Grundsätzlich ist die auf Stichproben beruhende Analytik eines dynamischen Systems, wie eines Flusses, mit dem Problem behaftet, dass unter Umständen untypische Belastungssituationen erfasst werden, die Fehlinterpretationen nach sich ziehen können. Durch ein engeres Probenahmernetz, die Verwendung von Mischproben oder kürzere Zeiträume zwischen den Beprobungen kann das Risiko, keine repräsentativen Proben erfasst zu haben, zwar minimiert werden, doch sind diese Maßnahmen aufgrund des hohen zusätzlichen Analyseaufwandes im Rahmen dieser Arbeit irrelevant.

Die Zusammenfassung der identifizierten Verbindungen in den Tabellen zu Stoffgruppen orientiert sich an chemischen oder verwendungstechnischen Gemeinsamkeiten. Durch die Symbole "+" und "x" wird gekennzeichnet, ob sich eine Verbindung im Pentan (+)- oder Dichlormethan (x)-Extrakt der Probe nachweisen ließ. In den Kopfzeilen der Tabellen sind die Kurzbezeichnungen der Probenahmeorte

entsprechend den Tabellen 4.2 und 4.3 genannt. Die Lage dieser Punkte kann der Karte des Odersystems (Abb. 4.1) entnommen werden.

4.4.1 Die Nebenflüsse Nysa Klodzka und Biala Ladecka

Im August 1997 wurden aus dem Nebenfluss Nysa Klodzka eine Probe vor (T 9A) und eine nach (T 9C) Einmündung der Biala Ladecka (T 9B) entnommen und sequentiell mit *n*-Pentan und Dichlormethan extrahiert. Die im Mai 1998 gezogene Probe (T9) stammt aus dem Mündungsbereich der Nysa Klodzka in die Oder. Die in den gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen identifizierten Verbindungen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Bei den Vermessungen der Pentanextrakte zeigte sich, dass die Konzentrationen der organischen Wasserinhaltsstoffe in den Proben im Verhältnis zu den vor der Extraktion zugesetzten internen Standards so gering waren, dass letztere deutlich als Hauptkomponenten in den Chromatogrammen auftraten. Bei Aufarbeitung der zweiten Beprobungsserie wurde diesem Umstand Rechnung getragen und der Zusatz der Standardlösung von 50 auf 10 µl pro 1l Probe reduziert, sodass durchschnittlich Konzentrationen der internen Standardsubstanzen von etwa 100 ng/l resultierten.

Insbesondere die im August genommene Probe der Biala Ladecka zeichnet sich durch das verstärkte Auftreten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) aus, wobei Benzopyrene und -fluoranthene einen relativ großen Anteil ausmachen. Eine auf den direkten Eintrag von Mineralölen zurückzuführende Kontamination mit PAHs scheint aufgrund des geringen Anteils von Alkyl-Isomeren der mehrkernigen Aromaten als homologe Reihen gleicher Grundkörper und des Fehlens der typischen, nicht alternierenden Alkanserie von Ölen nicht vorzuliegen. Die hier betrachteten PAHs sind weitestgehend ubiquitär vorkommende Substanzen, deren Quelle in erster Linie unvollständige Verbrennungsprozesse von Mineralölprodukten und anderen organischen Stoffen sowie natürliche Inkohlungsprozesse sind [31,32]. Sie werden durch Einträge von partikulärem Material über die Atmosphäre durch nasse und trockene Disposition verbreitet und mit dem Oberflächenabfluss urbaner Regionen in die Gewässer eingetragen. PAH beanspruchen allgemeines Interesse hauptsächlich wegen der Toxizität einiger Vertreter. Benzo[a]pyren gilt als Leitsubstanz für cancerogene Eigenschaften. Obwohl insbesondere die höhermolekularen PAH schlecht wasserlöslich sind und somit eher schwebstoff- bzw. sedimentgebunden vorliegen, treten sie in den vorlie-

genden Proben deutlich auf. Möglicherweise ist ein im Einzugsgebiet befindlicher Kokerei-Betrieb für diese Belastung ursächlich.

Eine weitere in der Nysa Klodzka anzutreffende, als ubiquitär einzustufende Verbindungsklasse sind die Phthalsäureester. In ihrer Eigenschaft als Weichmacher werden sie als Additive in einer Vielzahl industrieller Produkte eingesetzt. Die stark angestiegene Produktionsrate und Vielfalt von Kunststoffprodukten spiegelt sich in den wachsenden Produktionsraten von Weichmachern wider, wobei die Phthalate mit einem Verbrauch von etwa 3.2 Mio. t/a die mit Abstand wirtschaftlich wichtigsten Vertreter dieser Stoffgruppe darstellen [33]. Sie gelangen durch Ausgasung oder der bei der Deponierung des Plastikabfalls erfolgenden wässrigen Auslaugung in die Umwelt. In den hier untersuchten Proben der Biala Ladecka wurden neben den sehr häufig als Umweltkontaminanten anzutreffenden Phthalsäureestern des *n*-Butanols und iso-Butanols, die in Cellulosederivaten, Lacken und Klebstoffen Anwendung finden, auch die selteneren Derivate Di-(methylglycol)phthalat und Benzylbutylphthalat nachgewiesen. Bis-(2-ethylhexyl)phthalat, mit etwa 60 % am Gesamtproduktionsvolumen der wichtigste Phthalsäureester [34], tritt als Hauptkomponente im unpolaren Extrakt des Wassers von Nysa Klodzka und Biala Ladecka auf. Ebenfalls verhältnismäßig stark konzentriert ist Diethylphthalat.

Die Substanzgruppe der Phthalate gelangt zunehmend in den Mittelpunkt der Diskussion, da sie in Verdacht steht, eine hormonelle oder fruchtbarkeithemmende Wirkung zu besitzen. Bei *in vivo*-Experimenten wurden für verschiedene Derivate reproduktionstoxische Effekte festgestellt [35, 36]. In jüngerer Zeit wird für Di-*n*-butylphthalat ein antiandrogener Mechanismus diskutiert [37]. Auch vor diesem Hintergrund ist die Omnipräsenz dieser Substanzen in nahezu allen Umweltmedien, und damit auch in Lebensmitteln, Hausstäuben und Textilien [38], kritisch zu beurteilen.

Ebenfalls sehr häufig in Oberflächengewässern anzutreffende Weichmacher sind 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat (TMBP), Zitronensäuretriethylester (Handelsbezeichnung Citroflex[®]) und Bis-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA, häufig auch als Dioctyladipat, DOA, bezeichnet), welches vorwiegend als Additiv in Weich-PVC zur Herstellung von Lebensmittelfolien eingesetzt wird, um diesen auch bei niedrigen Temperaturen hohe Flexibilität zu verleihen [39].

Die Dichlormethanextrakte der Proben aus Nysa Klodzka und Biala Ladecka zeichnen sich durch das massive Auftreten von 1-(2-Butoxyethoxy)ethanol ("Bu-Diglykol") **8** aus, wobei dieses z.T. die Hauptkomponente darstellt. Weiterhin

konnten Tri- (9), Tetra-, Penta- und Hexaethylglykoldimethylether in der Probe vom August 1997 bei Krosnowice (T 9A) nachgewiesen werden. Ethylenglykole und insbesondere die Glykolether werden als technische Lösungsmittel und Lösungsvermittler, Dispergatoren sowie als Feuchthaltmittel und Weichmacher in der Cellulosefolien-, Papier- und Leimindustrie verwendet. Trotz ihrer guten Wasserlöslichkeit erreichen sie relativ hohe Konzentrationen in den hier untersuchten Extrakten. Ähnliche Anwendungsbereiche werden auch für 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol **7** angegeben. Es dient als Additiv in Farben und Oberflächenbehandlungsmitteln, da es aufgrund der polaren und unpolaren Molekülteile die Grenzflächenspannung zwischen Dispersionsmittel und den Farbpigmenten reduziert und so deren Sedimentation verhindert [40]. Die Substanz ist regelmässig im gesamten Odorsystem nachweisbar.

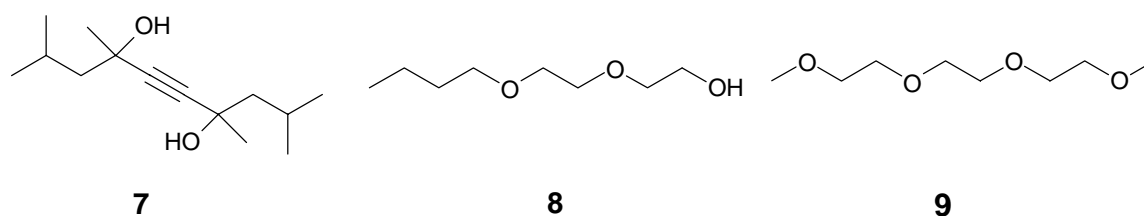


Abb. 4.2 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol **7** und Ethylenglykole **8** und **9** in der Nysa Klodzka.

Aus der Gruppe der Pflanzenschutzmittel sind in der Nysa Klodzka drei Substanzen lediglich in der im Mai 1998 gezogenen Probe nachweisbar. Es handelt sich hierbei um die vorwiegend im Mais- und Futterrübenbau eingesetzten Herbizide Atrazin (2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin) **10**, Alachlor (2-Chlor-2',6'-diethyl-*N*-(methoxymethyl)acetanilid) **11** und Lenacil (3-Cyclohexyl-1,5,6,7-tetrahydrocyclopentapyrimidin-2,4(3H)-dion) **12**.

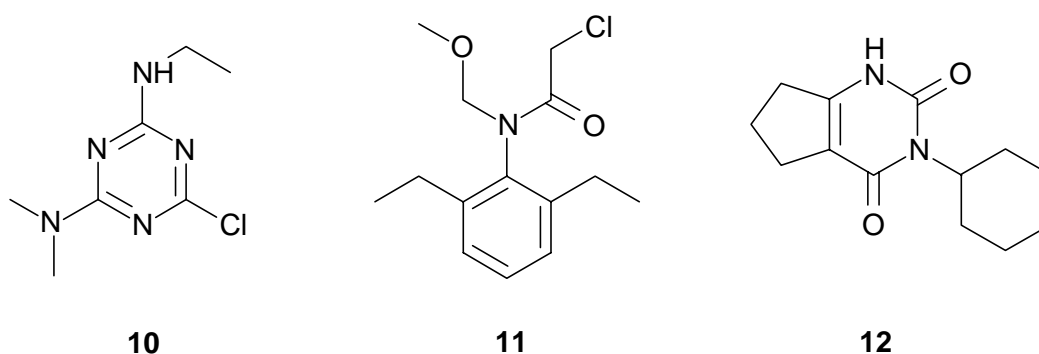


Abb. 4.3 Strukturformeln der in der Nysa Klodzka nachgewiesenen Herbizide Atrazin **10**, Alachlor **11** und Lenacil **12**.

Tabelle 4.4 Substanz / Probe	Peak- Nr.	T9A ('97)	T9B ('97)	T9C ('97)	T9 ('98)
Aliphatische Kohlenwasserstoffe					
n-Nonan		+			
n-Decan				+	
n-Undecan		+		+	
n-Dodecan	1			+	+
n-Tridecan	2			+	+
n-Tetradecan	2		+	+	+
n-Pentadecan	5				+
n-Hexadecan		+	+		
n-Heptadecan	8	+	+		
n-Octadecan			+		
n-Nonadecan		+	+		
n-Eicosan		+	+	+	
n-Heneicosan		+	+	+	
n-Docosan	20	+	+	+	
n-Tricosan	21	+	+	+	
n-Tetracosan	22	+		+	+
n-Pentacosan		+		+	+
n-Hexacosan	24	+		+	+
n-Heptacosan	25			+	+
n-Octacosan	28				+
Aromatische Kohlenwasserstoffe					
Toluol		+		+	
PAH, Me-PAH					
Methylantracen/-phenanthren		+	+		
Benzo[def]fluoren		+			
Dimethylphenanthren		+			
Fluoranthen	18	+	+		+
Methylfluoranthen		+		+	+
Pyren		+	+	+	+
Methylpyren		+	+	+	+
Benzofluoranthene	27	+	+	+	+
Benzo[e]pyren	29	+	+	+	+
Benzo[a]pyren	29	+	+	+	+
Perylen		+	+	+	+
Indenopyren/ Anthanthren		+	+	+	+
Aromatische Ketone					
Acetophenon					X
4-Acetylacetophenon		X	+	+	X
Cyclopenta[def]phenanthrenon	17	+	+	+	+

Tabelle 4.4 Substanz / Probe	Peak-Nr.	T9A ('97)	T9B ('97)	T9C ('97)	T9 ('98)
Synthetische Duftstoffe					
4-Oxoisophoron					X
Galaxolide	10	+	+	+	+
Tonalide	11	+	+	+	+
Weichmacher					
Dimethylphthalat					X
Tributylphosphat	6		+X	+	+
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat		+	+	+	X
Diethylphthalat		X	X		+
Zitronensäuretriethylester (Citroflex II)		X	X		X
Diisobutylphthalat	12	+X	+X	+X	+
Di- <i>n</i> -butylphthalat	15	+X	+X	+X	+
Di-(methylglycol)phthalat			X		
Benzylbutylphthalat			+X		
Triphenylphosphat			+		
Diisooctyladipat			+X		
Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	23	X	+X	+X	+
Organochlorphosphate					
Tris-(2-chlorethyl)phosphat		X		X	X
Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat					X
Carbonsäureester und -amide					
N,N-Diethylnicotinamid			X		
N,N-Diethyl-3-methylbenzoesäureamid		+X	+X	+X	X
Isopropylpalmitat	16	+	+		+
Ether, Alkohole					
Menthol		+			
2-Phenyl-2-propanol					X
1-(2-Butoxyethoxy)ethanol		X	X	X	X
Triethylenglycoldimethylether		X	X		
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	4		+		+X
Tetraethylenglycoldimethylether		X			
Pentaethylenglycoldimethylether		X	X		
Hexaethylenglykoldimethylether		X			
Sulfone					
Diphenylsulfon	14				+

Tabelle 4.4 Substanz / Probe	Peak-Nr.	T9A ('97)	T9B ('97)	T9C ('97)	T9 ('98)
Lactone					
3,5-Diethyl-4- <i>n</i> -propyl-tetrahydropyran-2-on				+	
Acetylcoumarin	9				+
Galaxolidon	19		+	+	+
N-Heterocyclen					
N-Methyl-2-pyrrolidon					x
Substituierte Aniline					
<i>N</i> -Ethylanilin					x
Methyl- <i>N,N</i> -diethylanilin					x
Pestizide					
Atrazin					x
Alachlor	13				+x
Lenacil					x
Pharmaka					
Carbamazepin					x
Terpenoide					
Dihydroactinidiolid					x
Squalen	26				+
Norhopan		+	+	+	
Koprostanol				+	
Tocopherol			+		+
Cholesterol			+	+	
Tocopherolacetat		+	+	+	+
Hopan		+	+	+	
Koprostanon				+	
Stigmasterol					+
Sistosterol				+	+
Sigmast-4-en-3-on					+

Tab. 4.4 Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Inhaltsstoffe von Wasserproben der Nysa Klodzka (T9 A, C) und Biala Ladecka (T9 B); Lage der Probenahmepunkte s. Abb. 4.1.

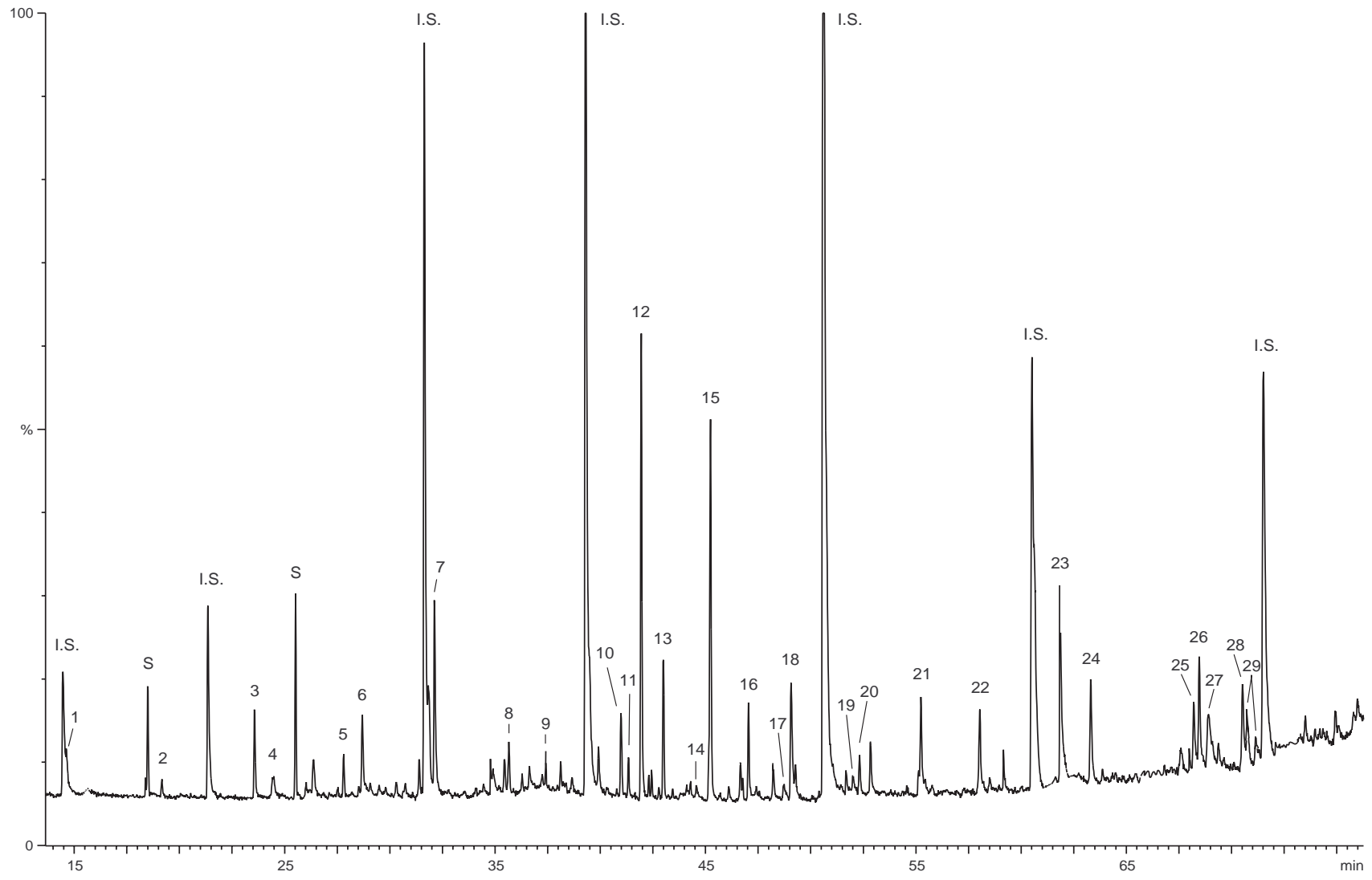


Abb. 4.4 Totalionenstromchromatogramm des Pentanextraktes einer Wasserprobe aus der Nysa Klodzka (T 9); I.S. = Interner Standard.

4.4.2 Die Nebenflüsse Bystrzyca und Strzegomka

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Screening-Untersuchungen des Nebenflusses Bystrzyca und dessen Zufluss Strzegomka dargestellt. Die Strzegomka wurde im August 1997 erstmalig beprobt. Bei der Analyse der Extrakte zeigte sich eine starke Belastung mit einer Vielzahl organischer Substanzen anthropogenen Ursprungs, die z.T. im umweltanalytischen Kontext bisher nicht beschrieben wurden. Bei der im Mai durchgeführten Beprobungskampagne wurde deshalb zusätzlich eine Probe der Bystrzyca entnommen, um den Eintrag der Fracht aus der Strzegomka in die Oder verfolgen zu können. Die identifizierten Verbindungen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt, wobei sie in Stoffgruppen zusammengefasst wurden, die sich nach chemischen oder verwendungstechnischen Gemeinsamkeiten orientieren.

Die Proben der Strzegomka zeichnen sich durch hohe Konzentrationen verschiedenster Benzothiazol-Derivate aus. Es konnten insgesamt 17 Verbindungen dieser Klasse identifiziert werden, wobei diese sich zum Teil auch noch in der Bystrzyca nachweisen ließen. In Abbildung 4.5 sind die Strukturformeln gezeigt. (Zur Identifizierung und Strukturaufklärung dieser Verbindungen s. Kap. 4.5.3).

Insbesondere die im Mai 1998 entnommene Probe weist erhebliche Konzentrationen einiger Vertreter dieser Substanzklasse auf. So gehört das 2-Methylthiobenzothiazol (2-MTB) **15** zum prominentesten Inhaltstoff des Pentan-Extraktes und dürfte bei halbquantitativer Abschätzung über die Flächen der internen Standards in einer Größenordnung von deutlich über 10 µg/l liegen. Ebenfalls stark vertreten sind zwei von 2-MTB abgeleitete Oxidationsprodukte, 2-(Methylsulfonyl)benzothiazol **21** und 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol **20** - letzteres stellt im Dichlormethan-Extrakt die Hauptkomponente dar (vergl. Abb. 4.13) - sowie *N*-Cyclohexyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid **28**. Benzothiazol **13**, das Phenyl- und Thiophenylderivat **17** bzw. **18**, Benzothiazolol **19** sowie Methyl-2-methylthiobenzothiazol **16** treten ausgeprägt auf, während Chlorbenzothiazolol **22**, 2,2'-Azobenzothiazol **29** und 2-Methylbenzothiazol **14** zu den Nebenkomponten zu rechnen sind. In der Bystrzyca sind diese nicht mehr nachweisbar, und in der Oder selbst ist lediglich 2-MTB **15** durchgängig vertreten. Die Beobachtung, dass im Gegensatz zu **15** die oben genannten, in vergleichbar hohen Konzentrationen vorliegenden Derivate schnell an Gewicht verlieren, könnte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass sich 2-Mercaptobenzothiazolderivate relativ schnell zersetzen und 2-MTB ein resultierendes Abbauprodukt ist [41].

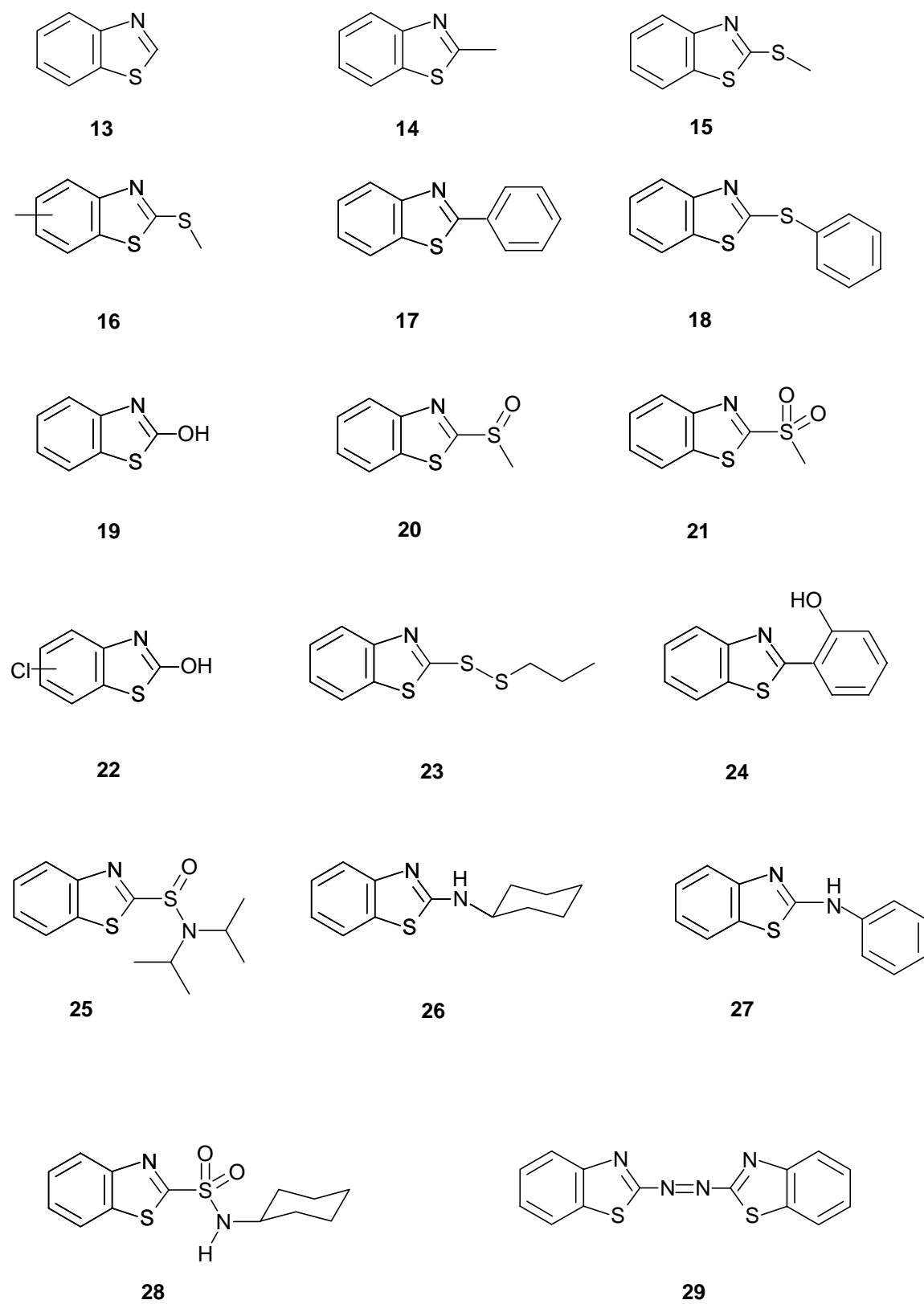


Abb. 4.5 Benzothiazol-Derivate in der Strzegomka.

Als Quelle für Benzothiazole ist die Verarbeitung von Kautschuk anzusehen, bei der diese Substanzen in großem Umfang als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt werden. Schwefel, das mit Abstand am meisten verwendete Vulkanisierungsmittel reagiert relativ träge, sodass trotz hoher Dosierungen, hoher Temperaturen und langer Vulkanisationszeiten nur unbefriedigende Vernetzungsausbeuten erzielt werden. Durch den Einsatz von Beschleunigern wird das Verfahren wirtschaftlicher, die Vulkanisate haben verbesserte Festigkeits- und Alterungseigenschaften, und durch die herabgesetzten Temperaturen lassen sich organische Farbstoffe anstelle der früher ausschließlich verwendeten anorganischen Pigmente zusetzen [42]. Thiazolbeschleuniger, worunter Derivate des 2-Mercaptobenzothiazols verstanden werden, bilden in quantitativer und wirtschaftlicher Sicht die bedeutendste Klasse organischer Vulkanisationsbeschleuniger und decken etwa 80 % des Bedarfs. Sie sind für nahezu alle Kautschuke einsetzbar und werden hauptsächlich bei der Herstellung technischer Gummiartikel wie Bereifungen, Transportbänder, Dichtungen und Gummibänder verwendet.

Eine weitere wichtige Gruppe stellen die Sulfenamide, eine Sonderklasse der Thiazolbeschleuniger, dar, die durch Umsetzung von 2-Mercaptobenzothiazol mit primären und sekundären Aminen unter oxidativen Bedingungen hergestellt werden. Beim Vulkanisationsprozess werden diese thermisch gespalten, wobei das freiwerdende Amin als Zweitbeschleuniger fungiert, was sie für die kontinuierliche Vulkanisation in heissem Dampf, z.B. für die Kabelherstellung, einsetzbar macht. Wichtiger Vertreter ist *N*-Cyclohexyl-(2-benzothiazolyl)-sulfenamid (CBS), das in den hier untersuchten Proben nicht nachweisbar war, von dem sich aber das im Pentanextrakt sehr prominente *N*-Cyclohexyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid **28** ableitet. Letzteres wird in der Gummi-Herstellung als Verzögerer der Anvulkanisation (*engl.*: scorch retarder) verwendet [43]. Es ist denkbar, dass **28** als Nebenprodukt bei der CBS-Synthese auftritt, indem dieses über die Sulfenamid-Stufe zum Sulfonamid weiteroxidiert und mit dem Abwasser dieses Prozesses eingeleitet wird. Analog dazu könnte auch das Auftreten einiger in den Proben identifizierter Derivate wie 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol **20** und 2-(Methylsulfonyl)benzothiazol **21** genetisch auf einen 2-MTB-Syntheseprozess oder die Oxidation des 2-MTB in der Umwelt zurückzuführen sein. Eine Anwendung der beiden letztgenannten Verbindungen in der Kautschukverarbeitung ist in der Literatur nicht beschrieben. Das Methylsulfon **21** dient als Precursor für Cyanin-Farbstoffe, die in der Photographie als Sensibilisatoren eingesetzt werden [44]. Nach Kopplung mit dem quartären Salz eines Chinolin-Derivates entsteht die chromophore Azomethin-Einheit. In diesem Zusammenhang ist möglicherweise das Auftreten der mono-, di- und

trimethylierten Chinoline in der Strzegomka zu sehen (vergl. Abb. 4.17)⁹⁾. Das ebenfalls nachgewiesene 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin wird in der Kautschukverarbeitung als Antioxidans eingesetzt.

Das Auftreten von 2-Methylthiobenzothiazol als Gewässerkontaminante ist beschrieben worden [45, 46]. Ein möglicher Eintragspfad in Oberflächengewässer erfolgt über den Abfluss starker Niederschläge von versiegelten urbanen Flächen, da Vulkanisationsbeschleuniger in hohem Maße im Abrieb von Autoreifen enthalten sind [41]. Die in den hier untersuchten Proben gefundenen ungewöhnlich hohen Konzentrationen und die Vielzahl der Derivate der Benzothiazole deuten jedoch darauf hin, dass an der Strzegomka ein kautschukverarbeitender Betrieb oder ein Synthesewerk für Vulkanisierungsmittel ansässig ist, dessen Abwasser in den Fluss emittiert wird. Im Abwasser derartiger Betriebe sind Benzothiazol-Derivate nachgewiesen worden [47, 48].

Eine weitere bemerkenswerte, im umweltanalytischen Kontext bisher wenig in Erscheinung getretene Verbindungsklasse, die in den hier untersuchten Proben dominiert, sind Ester der Thiocarbaminsäure und Dithiocarbaminsäure. Letztere werden bereits mit der Pentanextraktion quantitativ erfasst, während die polareren Thiocarbamate vornehmlich im Dichlormethanextrakt vorliegen. Die in Abbildung 4.6 gezeigten Strukturen konnten auf Basis der durch Hochauflösungsmessungen ermittelten Elementarzusammensetzungen aus den Massenspektren abgeleitet und durch Vergleich mit publizierten Daten verifiziert werden. Es handelt sich ausnahmslos um *N,N*-dimethylierte Derivate, wobei die Phenylester der Thio (**31**)- und Dithiocarbaminsäure **34** in besonders hohen Konzentrationen gefunden werden. In geringerem Maße treten auch die *o*-, *m*- und *p*-Tolylester **32** bzw. **35** auf. Das gaschromatographische Retentionsverhalten dieser Verbindungen stützt die Identifizierung. Die schwefelanalogen Verbindungen eluieren an einer unpolaren Trennphase (BPX 5, 30m, Temperaturprogramm: 60 °C (3 min isotherm), 3 °C/min → 300 °C) ca. 11 min (**33**) bzw. 8 min. (**34** und **35**) später als die entsprechenden Thiocarbamate.

In diesem Zusammenhang soll *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid erwähnt werden, dass nach Vergleich des Massenspektrums mit Literaturdaten und der Isotopenverteilung der Ionen als eindeutig identifiziert erscheint. Auch der Retentionsindex stimmt mit dem der authentischen Referenzsubstanz überein. Zu berücksichtigen ist

⁹⁾ Bei der in Abb. 4.12 verzeichneten unbekanntenen Verbindung könnte es sich ebenfalls um ein alkylsubstituiertes Chinolinderivat handeln ($M^+ = 199$ (40% BPI, $C_{14}H_{17}N$); $M-15 \rightarrow m/z = 184$ (100%, $C_{13}H_{14}N$); weitere Ionen < 5 % BPI).

jedoch, dass die Verbindung von protischen Lösungsmitteln langsam zersetzt wird [49]. Die ins Wasser eingebrachte Menge muss daher so gross gewesen sein, dass ein für die Analyse ausreichender Anteil unzersetzt extrahiert werden konnte.

Von den genannten Substanzen lassen sich *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäuremethylester **30** und *N,N*-Dimethyldithiocarbamidsäuremethylester **33** in der Oder nach der Einmündung der Strzegomka bis in den Unterlauf verfolgen.

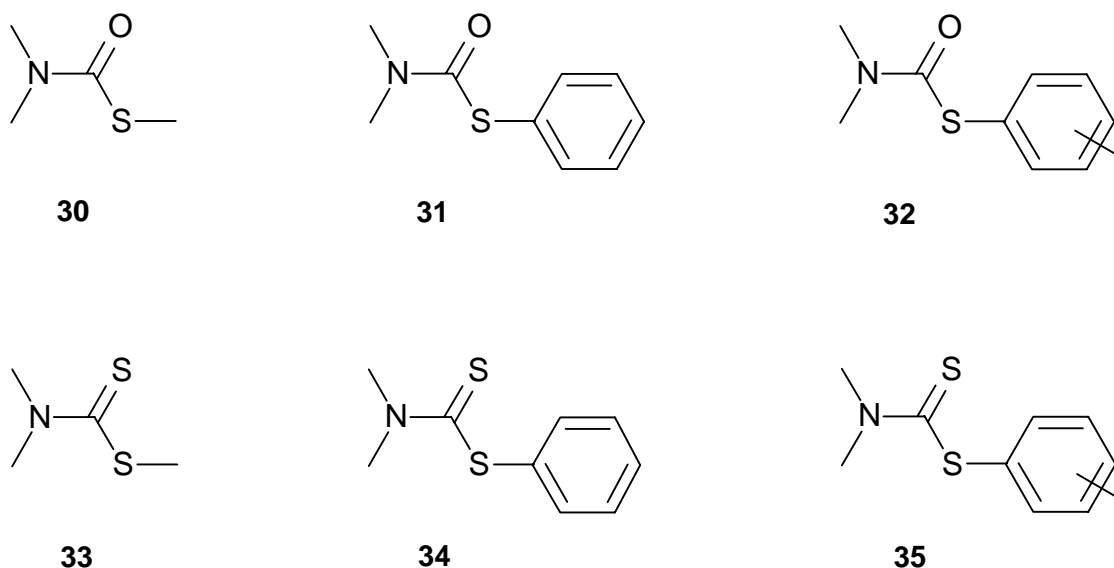


Abb. 4.6 Strukturen von Thiocarbamaten und Dithiocarbamaten aus der Strzegomka.

Die EI⁺-Massenspektren der *N,N*-dimethylierten Thiocarbamate zeichnen sich durch einen Basepeak ($m/z = 72$) mit über 70 % des Totalionenstromes, entsprechend des α -Spaltungsfragmentes, aus. Analog weisen die Spektren der Dithiocarbamate $m/z = 88$ auf [50]. Von den weiteren Peaks erreichen lediglich $m/z = 109$ ($C_6H_5S^+$) und das Molekülion 5% der relativen Intensität. Exemplarisch sind die Massenspektren von *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäurephenylester **31** und *N,N*-Dimethyldithiocarbamidsäurephenylester **34** in Abbildung 4.7 dargestellt.

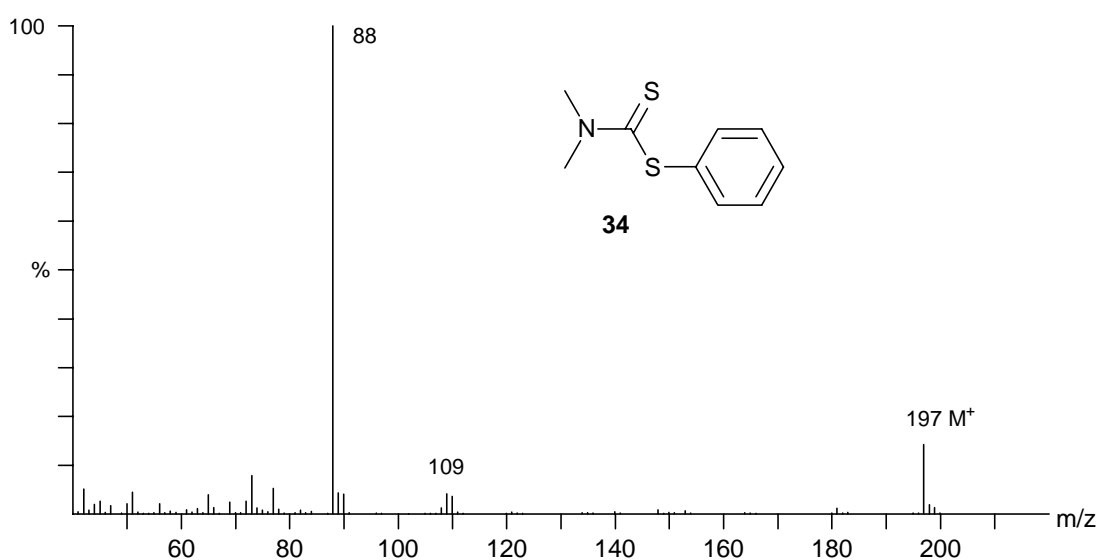
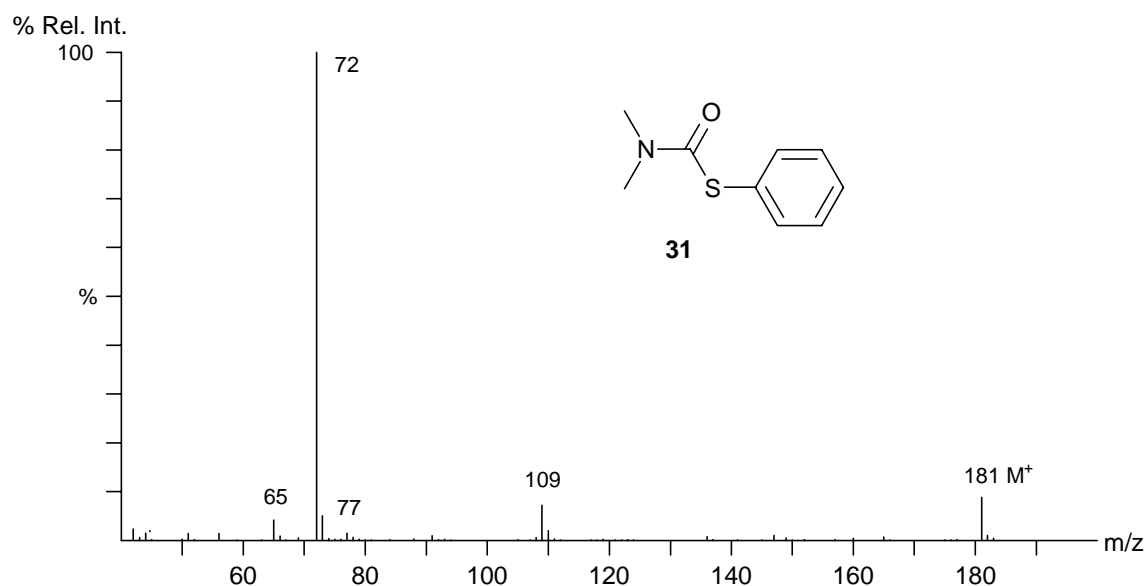


Abb. 4.7 EI⁺-Massenspektren von *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäurephenylester **31** (oben) und *N,N*-Dimethyldithiocarbamidsäurephenylester **34**.

Drei weitere in der Strzegomka zum Teil in erheblichen Konzentrationen vorliegende Substanzen weisen aufgrund ihres massenspektrometrischen Zerfalls auf eine *N,N*-dimethylierte Carbamat-Einheit hin. Durch massenspektrometrische Hochauflösungsanalysen wurden die Zusammensetzungen der Fragment- und Moleküllionen ermittelt und Strukturformeln postuliert, die wegen fehlender authentischer Referenzsubstanzen oder Literaturspektren nicht verifiziert wurden. Die in Abb.4.8 a-c gezeigten Verbindungen **36**, **37** und **38** sind somit nicht zweifelsfrei identifiziert. Sie wurden, wie die Thiocarbamate **30-32**, im Dichlormethanextrakt nachgewiesen.

Das EI⁺-Massenspektrum des postulierten Bis(*N,N*-dimethylcarbamoyl)sulfids **36** zeigt die Eliminierung der Neutralteilchen CO (*M*-28) und COS (*M*-60) aus dem

Molekülion mit anschließender Umlagerung zu den Fragmentionen $m/z = 148$ bzw. $m/z = 116$. Derartige Eliminierungen neutraler Teilchen aus dem Molekülzentrum werden bei organischen Carbonaten generell, bei Thiocarbonaten und Thiocarbamaten häufig beobachtet [51,52]. Das publizierte EI^+ -Massenspektrum des schwefelanalogen Bis(*N,N*-dimethylthiocarbamoyl)sulfids weist einen um 16 amu höheren Basepeak von $m/z = 88$ und in ähnlicher Intensität den Molekülionenpeak $m/z = 208$ auf, folgend aus der Substitution der beiden Sauerstoffatome durch Schwefel, zeigt jedoch keine Fragmentionen $m/z = 164$ und $m/z = 132$, die auf eine Eliminierung von CS bzw. CS_2 hindeuten würden.

Bei der das Massenspektrum Abb. 4.8 b erzeugenden Verbindung könnte es sich um *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäurethiopropylester **37** handeln. Das Spektrum ist, wie die Spektren der anderen hier identifizierten Carbamate, dominiert vom α -Spaltungsfragment $m/z = 72$. In geringer Intensität (<10 %) tritt auch das komplementäre Bruchstück $m/z = 106$ ($C_3H_6S_2$) auf. Denkbar ist, dass dieser Molekülteil als Ethylthiomethylgruppe vorliegt, es sich also um *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäure-(2-methylthio)-ethylester, ein Akarizid, handelt [53]. Dagegen spricht, dass eine Thiomethylabspaltung (M-47) aus dem Molekülion oder sonstige Fragmentationen nicht beobachtet werden können.

Für das in Abb. 4.8 c gezeigte Massenspektrum wird die Struktur *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäurecyclopentylester **38** vorgeschlagen. Neben den α -Spaltungsfragmenten $m/z = 72$ und $m/z = 102$ tritt das Fragmention $m/z = 132$ auf, das auf die Abspaltung einer C_3H_5 -Einheit aus dem Alicyclus zurückzuführen sein könnte.

Da mit der Probe keine CI^+ -Messungen durchgeführt wurden, sind die schwersten in den Massenspektren Abb. 4.8 a-c erscheinenden Ionen nicht als Molekülionen bestätigt. Das Retentionsverhalten deutet aber an, dass die postulierten Summenformeln bzw. Molekulargewichte zutreffen. Die Substanzen eluieren bei Verwendung einer unpolaren Trennphase (BPX 5, 30 m, Temperaturprogramm: 60 °C (3 min isotherm), 3 °C/min \rightarrow 300 °C) zwischen *N,N*-Dimethyldithiocarbamidsäuremethylester **33** (RT = 23.00 min) und *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäurephenylester **31** (RT = 37.00 min) in der Reihenfolge **37** (RT = 29.2 min), **38** (RT = 31.00) und **36** (RT = 36.4 min).

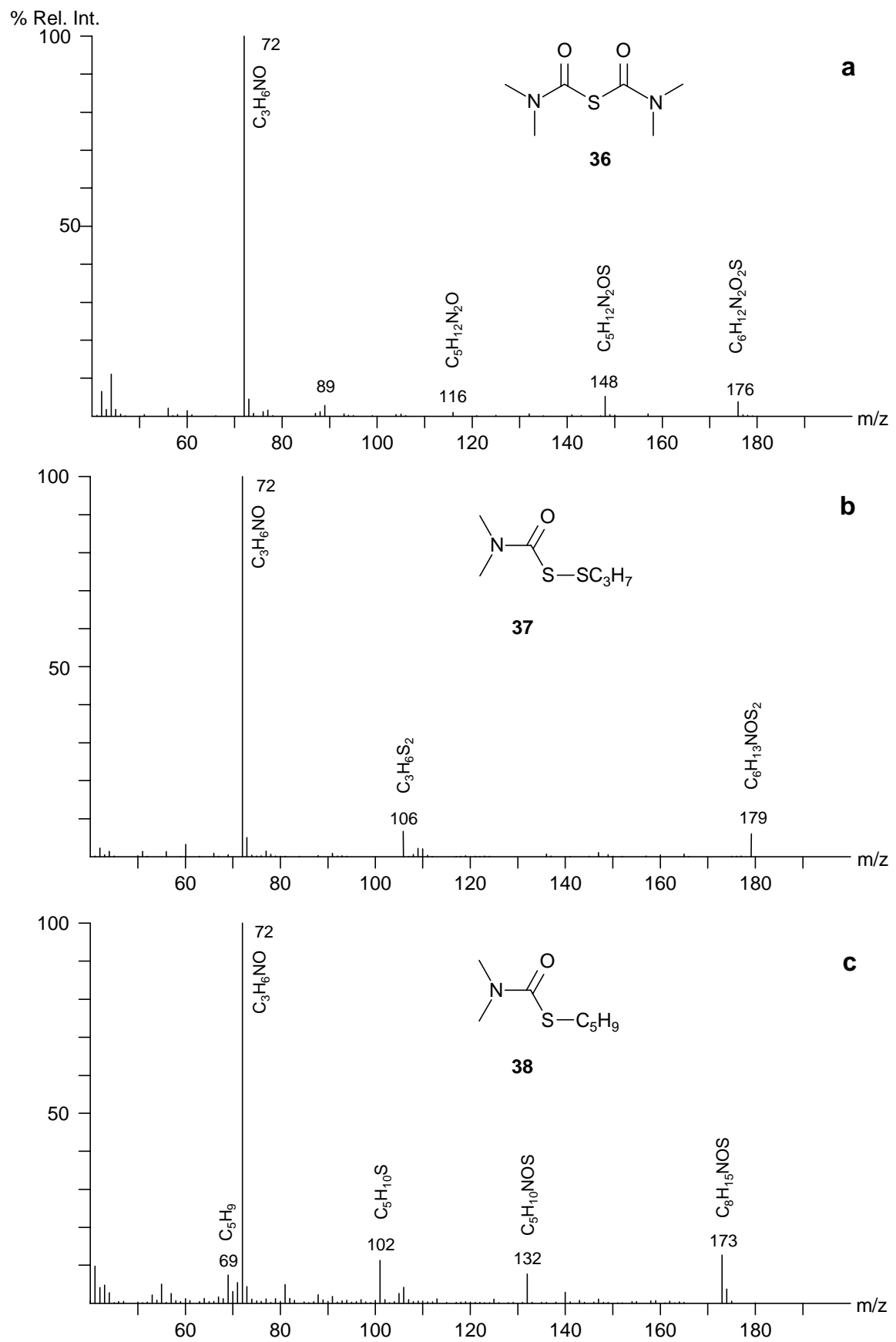


Abb. 4.8 EI⁺-Massenspektren und postulierte Strukturformeln von drei in der Strzegomka gefundenen Verbindungen.

Der Zusammenhang zwischen den Thio- und Dithiocarbamaten und den in der Strzegomka nachgewiesenen Benzothiazol-Derivaten könnte in der verwendungstechnischen Ausrichtung zu sehen sein. *N,N*-Dialkyldithiocarbamidsäuren werden, meist in Form ihrer Amin- und Metallsalze oder ihrer Ester, beispielsweise als Benzothiazolyldithiocarbamidsäureester, ebenfalls als Vulkanisationsbeschleuniger in der Verarbeitung von natürlichem und synthetischem Kautschuk eingesetzt [54]. Die Alkalisalze der *N,N*-disubstituierten Dithiocarbamidsäuren werden durch Umsetzung der entsprechenden sekundären Amine mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkalihydroxid dargestellt und setzen sich mit reaktionsfähigen Halogenverbindungen zu den Dithiocarbamidsäureestern um [55]. Da mit Halogenbenzol keine Umsetzung erfolgt, werden die Phenylester durch Reaktion der dithiocarbamidsäuren Salze mit Diazoniumchloriden oder von Phenylthioameisensäurechlorid mit Aminen zugänglich gemacht [56,57]. Auf dem Pflanzenschutzsektor werden die Dithiocarbamate als Fungizide, Nematizide und Bakterizide eingesetzt, wobei sie sich durch einen langsamen Zerfall in Senföle und die freie Säure auszeichnen [58]. Die Thiocarbamate werden als Herbizide oder Akarizide eingesetzt. Ein bekannter Vertreter ist Cycloat (*S*-Ethyl-*N*-cyclohexyl-*N*-ethylthiocarbamat), das in der Strzegomka jedoch nicht auftritt. Es wurde im Nebenfluss Sleza nachgewiesen (s. Kap. 4.4.4).

Weitere schwefelhaltige Verbindungen, die in der Strzegomka und Bystrzyca auftreten, sind Methylphenylsulfoxid **39**, Methylphenylsulfon **40**, Diphenylsulfon **41** sowie *N*-Butylbenzolsulfonamid **42** und *N*-Cyclohexylmethansulfonamid **43**. Sulfone dienen als Zwischenprodukte bei Farbstoff- und Pharmazeutikasynthesen und werden zudem, wie das Sulfonamid **42**, als Weichmacher in der kunststoffproduzierenden und -verarbeitenden Industrie verwendet [59,60].

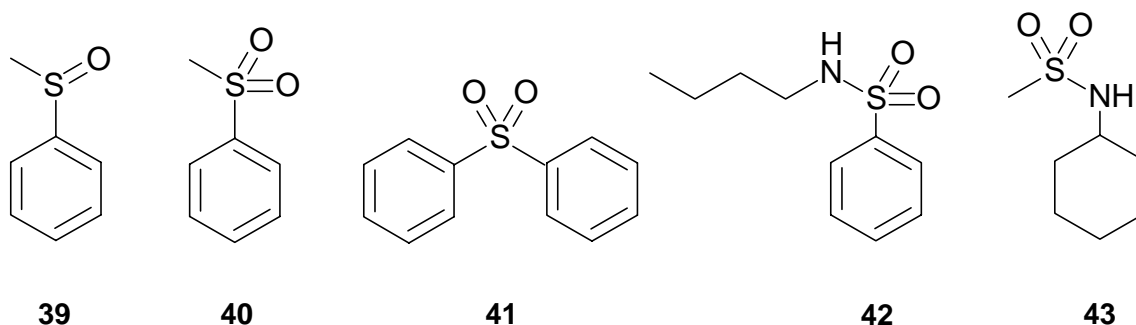


Abb. 4.9 Sulfone und Sulfonamide in der Strzegomka und Bystrzyca.

Im Rahmen des Nontarget Screenings der Strzegomka wurden drei homologe Harnstoffderivate registriert. Es handelt sich um Tetramethylharnstoff **44**, *N,N*-Dimethyl-*N'*-cyclohexylharnstoff **45** und *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff **46**. **44** wird als aprotisches polares Lösungsmittel und Reaktionsmedium verwendet, **45** wird als Herbizid eingesetzt und ist zugänglich über den aus Harnstoff und Cyclohexylamin gebildeten Monocyclohexylharnstoff, welcher mit Dimethylamin umgesetzt wird [61].

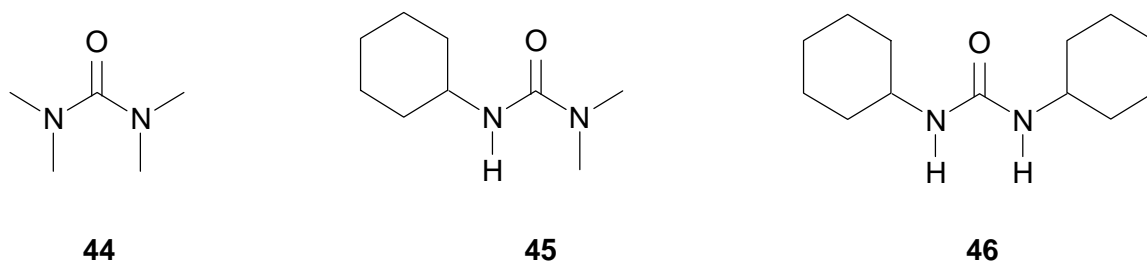
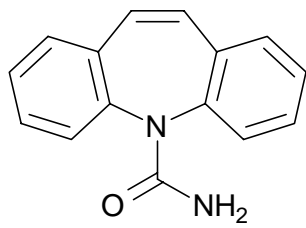
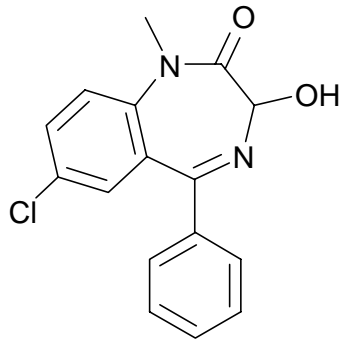


Abb. 4.10 Harnstoffderivate in der Strzegomka.

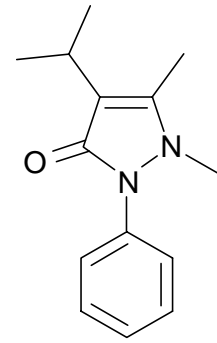
In der Strzegomka wurden einige Pharmaka identifiziert, deren Strukturformeln in Abb. 4.11 gezeigt sind. Humanpharmaka können aquatische Ökosysteme auf zwei verschiedenen Wegen erreichen [62]. Zum einen durch punktförmige Emissionen aus Produktionsprozessen, die mengenmäßig wahrscheinlich zu vernachlässigen sind, zum anderen durch diffuse Einleitungen durch den Endverbraucher und Krankenhäuser, wobei hier neben der unsachgemäßen Entsorgung über den Hausmüll bzw. die Kanalisation noch die Mengen an Arzneimitteln und Metaboliten dazukommen, die mit den Ausscheidungen in das Abwasser gelangen. So liegt beispielsweise bei Lipidsenkern die Ausscheidungsrate mit dem Urin bei über 90 % bei Tagesdosen von 1,5 - 2 g [63]. Im Falle dieser primär von Hausärzten verschriebenen Pharmaka lässt sich keine Korrelation zwischen der Konzentration in Kläranlagenabflüssen und dem Anschluss von Krankenhäusern an die jeweilige Anlage erkennen [64], im Gegensatz zu den in stationärer Therapie eingesetzten Cytostatika, die als klinikspezifische Abwasserinhaltsstoffe identifiziert wurden [65].



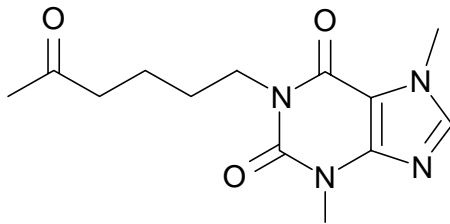
47



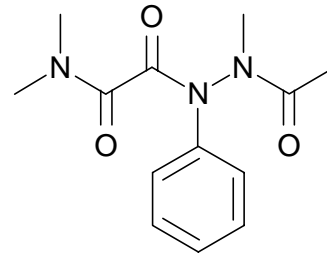
48



49



50



51

Abb. 4.11 Pharmaka in der Strzegomka.

Mit Carbamazepin (5*H*-Dibenz[*b,f*]azepin-5-carbonsäureamid) **47** und Temazepam ((*R,S*)-7-Chlor-3-hydroxy-1-methyl-5-phenyl-1*H*-1,4-benzodiazepin-2(3*H*)-on) **48** sind zwei Substanzen mit psychopharmakologischer Wirkung aus der Gruppe der Benzoazepine bzw. -diazepine in der Strzegomka präsent. Für das Auftreten von **48** könnten neben Haushalts- und Produktionsabwässern auch Rückstände aus landwirtschaftlichen Betrieben ursächlich sein, da Tranquilizer in der Tierzucht zur Stresskontrolle in großem Umfang eingesetzt werden.

Pentoxifyllin (3,7-Dihydro-3,7-dimethyl-1-(5-oxohexyl)-1*H*-purin-2,6-dion) **50** ist ein Thrombocyten-Aggregationshemmer und Vasodilatator, der zur Behandlung von arterieller Hypertonie eingesetzt wird.

Das Antipyretikum und Analgetikum Propyphenazon (1,2-Dihydro-4-isopropyl-1,5-dimethyl-2-phenyl-pyrazol-3-on) **49** wurde im August 1997 in der Strzegomka, aber nicht in der Bystrzyca gefunden. Es ist eng verwandt mit Aminophenazon, das an C-4 eine Dimethylamino-Gruppe statt des Isopropylrestes trägt. Dieses auch als Aminopyrin (Pyramidon[®]) bekannte Pharmakon wurde 1978 aus dem Handel

genommen, da in Präparaten Nitrosamine gefunden wurden, die vermutlich auf Reste von aus der Herstellung stammender Salpetersäure zurückzuführen waren. Dioxopyramidon **51**, ein kürzlich identifiziertes Oxidationsprodukt des Aminophenazons, das in der Elbe verbreitet aufgetreten ist [66], konnte in geringen Mengen in der Strzegomka nachgewiesen werden. Das Edukt selber tritt nicht auf.

Von den in der Strzegomka identifizierten Pharmaka konnte Carbamazepin **47** regelmäßig in der Oder in den im Mai 1998 genommenen Proben nachgewiesen werden. Im August 1997 wurden offensichtlich aufgrund der vorangegangenen Hochwassersituation diese ohnehin nur in sehr geringen Konzentrationen auftretenden Substanzen nicht erfasst. Pentoxifyllin **50** trat ausschließlich im Oberlauf um Raciborz auf.

Tabelle 4.5 Substanz / Probe	Peak- Nr.	T 13A (1997)	T 13A (1998)	T 13 (1998)
Aliphatische Kohlenwasserstoffe				
n-Undecan		+		
n-Dodecan		+	+	+
n-Tridecan		+		+
n-Tetradecan		+	+	+
n-Hexadecan		+		
n-Docosan		+		
n-Tricosan		+		
n-Tetracosan		+		
n-Pentacosan		+		
n-Hexacosan		+		
n-Heptacosan		+		
n-Octacosan		+		
n-Nonacosan		+		
Phenylalkane				
6-Phenylundecan			+	
5-Phenylundecan			+	
6-Phenyldodecan			+	
5-Phenyldodecan			+	
7-Phenyltridecan			+	
6-Phenyltridecan			+	
5-Phenyltridecan			+	
4-Phenyltridecan			+	
Aromatische Kohlenwasserstoffe				
C ₃ -Benzol	1		+	
Biphenyl				+
PAH, Me-PAH				
Methylnaphthalin				+
Acenaphthen			+	+
Methylantracen/-phenanthren				+
Benzo[def]fluoren			+	+
Fluoranthen	43	+	+	+
Methylfluoranthen		+	+	+
Pyren		+	+	+
Methylpyren		+	+	+
Benzofluoranthene		+		+
Benzo[e]pyren		+		+
Benzo[a]pyren		+		+
Perylen		+		+
Indenopyren/ Anthanthren		+		+

Tabelle 4.5 Substanz / Probe	Peak- Nr.	T 13A (1997)	T 13A (1998)	T 13 (1998)
Benzothiazole				
Benzothiazol	11	x	+x	+x
1,2,3-Benzothiadiazol	12	+x	+x	+x
2-Methylbenzothiazol	14	+x	+x	+
2-Methylthiobenzothiazol	25	+	x	+
Methyl-2-methylthiobenzothiazol	28	+	+	
Benzothiazolol	119		x	
Chlorbenzothiazolol		x		
2-(Methylsulfinyl)benzothiazol	122	x	x	x
2-(Methylsulfonyl)benzothiazol	36	+x	+x	x
2-Phenylbenzothiazol	40	+	+	
2-Benzothiazolyl- <i>n</i> -propyldisulfid		+		
2-(2-Benzothiazolyl)phenol		+	+	
<i>N,N</i> -Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfinamid		+		
2-(Cyclohexylamino)benzothiazol	45	+	+	
2-(Phenylthio)benzothiazol	46	+	+	
2-(2-Benzothiazolyl)anilin	47		+	
<i>N</i> -Cyclohexyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid	50	+	+x	+
2,2'-Azobenzothiazol	51	+	+	
Chloraliphaten				
1,1,2,2-Tetrachlorethan				x
Hexachlorcyclohexan			+	
Chlorierte Bisalkylether				
Bis(2-chlorethyl)ether	104		x	x
Aromatische Ketone				
Acetophenon	3		+	
Benzophenon		+	+	
Anthrachinon	41		+	
Cyclopenta[def]phenanthrenon	42	+	+	+
4-Chlor-4'-acetoxybenzophenon		+	+	
Chloraromaten				
Trichloranilin		x		
Pentachloranisol		x		
Organochlorphosphate				
Tris-(2-chlorethyl)phosphat	120		x	
Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat		+		
Tris-(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat		+		

Tabelle 4.5 Substanz / Probe	Peak- Nr.	T 13A (1997)	T 13A (1998)	T 13 (1998)
Synthetische Duftstoffe				
4-Dihydrooxoisophoron	2		+	
4-Oxoisophoron	7		x	x
Chrysolide		+	+	
Phantolide			+	+
Galaxolide	32	+	+	+
Tonalide	33	+	+	+
Weichmacher				
Tributylphosphat	27	+	+	+
Diisobutylphthalat	34	+	+x	+
Di- <i>n</i> -butylphthalat	39	+	+	+
Triphenylphosphat	48	+	+	
Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	49	+	+	+
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	22	+	+	
Thiocarbamate und Dithiocarbamate				
<i>N,N</i> -Dimethylthiocarbamidsäuremethylester	106	x	x	x
<i>N,N</i> -Dimethylthiocarbamoylchlorid	107		x	
<i>N,N</i> -Dimethyldithiocarbamidsäuremethylester	13	+x	+x	+
<i>N,N</i> -Dimethylthiocarbamidsäurephenylester	24	+x	x	x
<i>N,N</i> -Dimethylthiocarbamidsäuretolylester		+x	+	
<i>N,N</i> -Dimethyldithiocarbamidsäurephenylester	31	+	+	+
<i>N,N</i> -Dimethyldithiocarbamidsäuretolylester	35	+	+	+
Bis-(<i>N,N</i> -dimethylcarbamoyl)sulfid	116		x	x
Carbonsäureester, -amide und -imide				
<i>N,N</i> -Dipropylacetamid			x	
Tetramethylharnstoff	105		x	
Methylethylmaleimid				x
<i>N</i> -Ethylformanilid	110	x	x	x
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -cyclohexylharnstoff	114		x	
<i>N,N</i> -Diethylnicotinamid	115		x	x
<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> - <i>o</i> -tolyl-crotonamid				+
<i>N,N</i> -Diethyl-3-methylbenzoesäureamid	23		+x	+x
Zitronensäuretriethylester (Citroflex II)	117	x	x	x
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylharnstoff	123	x	x	
Lactone				
3,5-Diethyl-4- <i>n</i> -propyl-tetrahydropyran-2-on	20		+	
Galaxolidon	44	+	+	+

Tabelle 4.5 Substanz / Probe	Peak-Nr.	T 13A (1997)	T 13A (1998)	T 13 (1998)
Nitroverbindungen				
Nitrobenzol	5		+X	X
Nitrocyclohexan	6			
Nitrophenol	108		X	
Dimethylnitrobenzol			+	
Nitrotoluol	8	+	+X	+X
Sulfide, Sulfoxide, Sulfone				
Methylphenylsulfoxid	111	X	X	X
Methylphenylsulfon	112	X	X	
N-Cyclohexylmethansulfonamid			X	X
N-Butylbenzolsulfonamid	121	X	X	X
Diphenylsulfon	38	+	+X	+
Ether, Alkohole				
2-Phenyl-2-propanol	4		X	X
Benzyl dimethylcarbinol			X	
1-(2-Butoxyethoxy)ethanol		X		
2-Tolyl-2-propanol			X	
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol		+		+X
Tetraethylenglycoldimethylether				X
iso-Nonylphenole	29		+	
Aldehyde, Ketone				
Cyclohexanon	102		X	
Benzaldehyd			X	X
tert.-Butylcyclohexanon	10		+	
4-Methyl-4-phenyl-2-pentanon			+	
Benzophenon	26		+	
N-Heterocyclen				
C ₂ -Pyridin	101		X	
Dimethylpyrimidin			X	X
2-Methylchinolin		+		
1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin	18		+	
o-Phenylpyrimidin	19	+	+	
Dimethylchinolin		+		
2,3,4-Trimethylchinolin	21		+	
2-(Dimethylamino)-benzoxazol	113	X		
Carbazol		+		
Acridin	30	+	+	
Azapyren o.-fluoranthen		+		
1H-1-Butyl-3-methylindol			X	

Tabelle 4.5 Substanz / Probe	Peak- Nr.	T 13A (1997)	T 13A (1998)	T 13 (1998)
Isocyanate				
Tolylisocyanat				x
O-Heterocyclen				
N,N-Dimethyl-2-oxazolamin			x	
Substituierte Aniline				
N-Ethylanilin			+	
2,4-Dimethylanilin	9		+x	
Methylmercaptoanilin	15		+	
Dichloranilin	16		+	
Trichloranilin	17		+	
2-Acetylanilin	109		x	
2'-(1-Methylacetyl)acetanilid	118		x	
Pestizide				
Atrazin	37	x		x
Alachlor			+	+
Pyrazon		x		
Lenacil		x		
Pharmaka				
Propyphenazon		x		
Dioxopyramidon		x		
Pentoxifyllin	124		x	
Temazepam	125		x	
Carbamazepin		x		
Terpenoide				
Squalen		+	+	+
Norhopan		+		
Koprostanol		+	+	
Tocopherol			+	
Cholesterol		+	+	
Tocopherolacetat		+	+	
Koprostanon			+	
Stigmasterol				
Sitosterol		+	+	+
Stigmast-4-en-3-on		+	+	

Tab. 4.5 Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Wasserinhaltsstoffe der Odernebenflüsse Strzegomka (T13A) und Bystrzyca (T13); (Peaknummern vergl. Abb. 4.12 und 4.13).

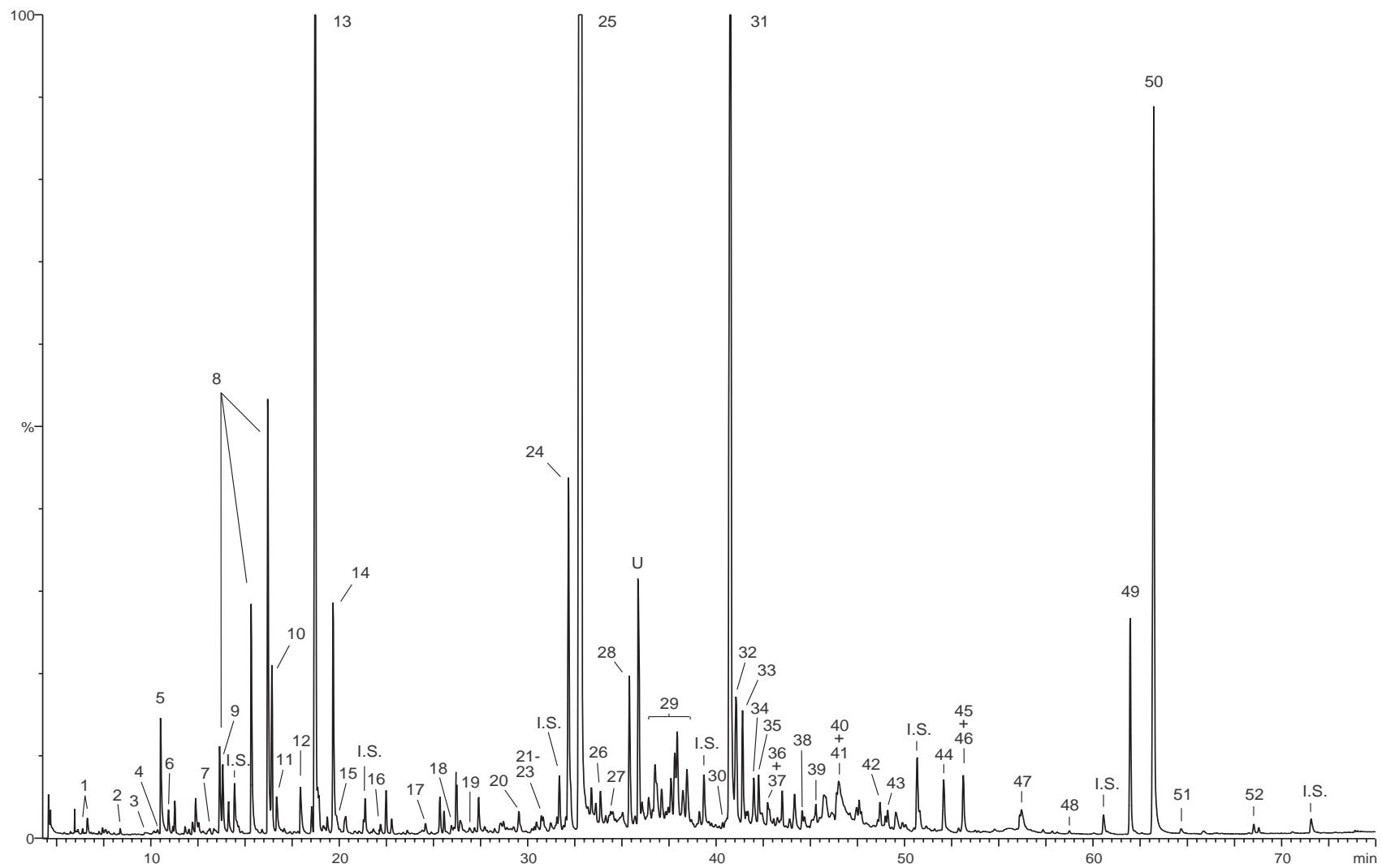


Abb. 4.12 Totalionenstromchromatogramm des Pentanextraktes einer Wasserprobe aus der Strzegomka (T 13A); (I.S.= Interner Standard, S = Silikone, U = Unbekannte Substanz).

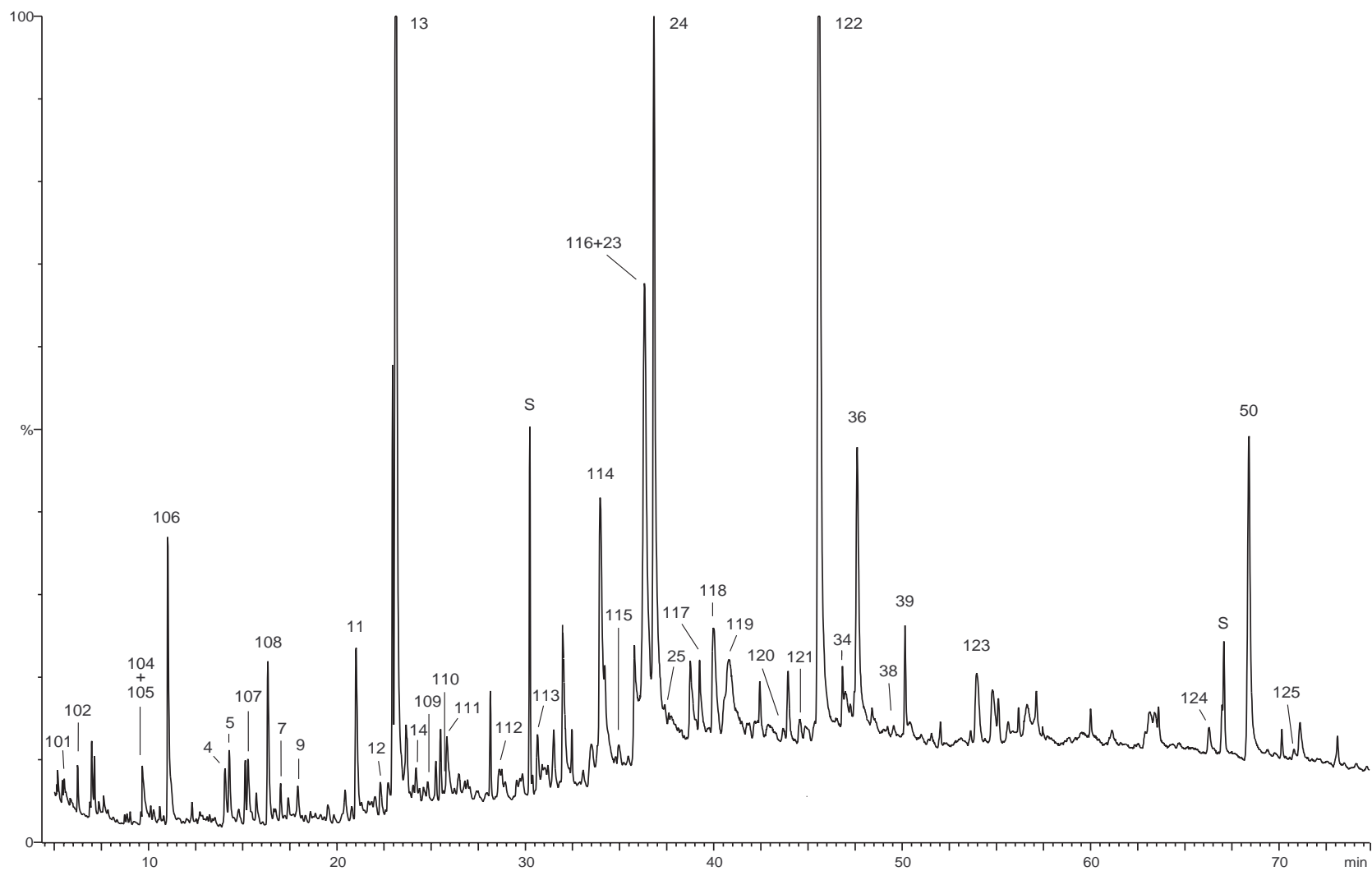


Abb. 4.13 Totalionenstromchromatogramm des Dichlormethanextraktes einer Wasserprobe aus der Strzegomka (T 13A) ;
 (I.S.= Interner Standard, S = Silikone)

4.4.3 Die Oder und das Stettiner Haff

Die Oder wurde in zwei Kampagnen im August 1997 und Mai 1998 von der tschechisch-polnischen Grenze bei Chalupki bis zum Stettiner Haff beprobt (Probenahmeorte und Entnahmedaten s. Tab. 4.2 und 4.3). Die nach gaschromatographisch-massenspektrometrischer Analyse der organischen Extrakte identifizierten Wasserinhaltsstoffe werden nachfolgend behandelt. Die vollständigen Analyseergebnisse der beiden Beprobungen finden sich in zwei separaten Tabellen 4.6 (August 1997) und 4.7 (Mai 1998), da auf diese Weise mögliche Unterschiede der Extraktzusammensetzungen und Konzentrationsverhältnisse aufgrund der im Juli 1997 eingetretenen Hochwassersituation erkannt werden können.

Bereits im Oberlauf der Oder um Raciborz (R2) sind polycyclische Moschusersatzstoffe präsent. Es handelt sich um das Isochromanderivat Galaxolide **52** und das Indanderivat Tonalide **53**, die sich regelmäßig in allen untersuchten Proben nachweisen lassen. Stets vergesellschaftet mit Galaxolide tritt dessen Oxidationsprodukt Galaxolidon auf. Die Identifizierung dieses Metaboliten ist in Abschnitt 4.5.2 beschrieben. In deutlich geringeren Mengen treten am Probenahmepunkt Raciborz im August 1997 zwei weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse auf, Chrysolide **54** und Phantolide **55**, die sich stromabwärts nicht mehr nachweisen lassen. Polycyclische Moschusersatzstoffe können als Indikatoren unzureichend gekläarter kommunaler Abwässer gewertet werden. Ihre Anwendung ist in erster Linie die Parfümierung von Wasch- und Körperpflegemitteln, sodass sie bei deren bestimmungsmäßigem Gebrauch über die Haushaltsabwässer und gegebenenfalls Kläranlagen, in denen sie nicht ausreichend eliminiert werden, in die Flüsse gelangen. In Kapitel 5.1 wird das Auftreten dieser Substanzen in Biotaprobungen und Oberflächengewässern unter Einbeziehung stereochemischer Aspekte ausführlich diskutiert.

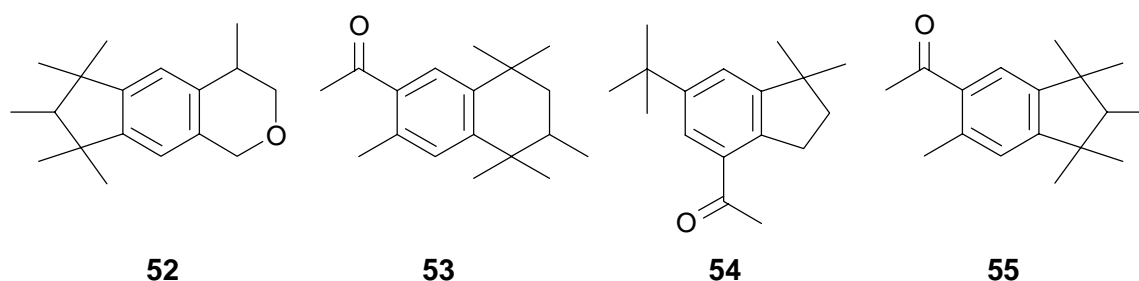


Abb. 4.14 Polycyclische Moschusersatzstoffe in der Oder.

Eine weitere zur Parfümierung eingesetzte Substanz ist Ambrettolide (7-Hexadecen-16-olid) **56**, ein macrocyclisches Lacton, das dem natürlichen Moschus chemisch relativ ähnlich ist, jedoch wegen seiner aufwendigen und damit teuren Synthese weniger häufig eingesetzt wird als die polycyclischen Geruchsstoffe. Zudem ist es unter basischen Bedingungen nicht stabil. Es ist im natürlichen Moschuskörneröl des Moschuseibisch (*Hibiscus abelmoschus*) enthalten und wird als Anregungsmittel in der Tabak- und Likörindustrie sowie als Moschus-Ersatz und Fixateur in der Parfumherstellung verwendet. Ambrettolide wurde unterhalb von Stettin gefunden, ein Indiz für den verstärkten Einfluss von Haushaltsabwässern. 4-Oxoisophoron **57**, technisch durch die Oxidation von Isophoron hergestellt und ebenfalls in der Parfum- und Duftstoffindustrie eingesetzt, wurde im gesamten Flusssystem angetroffen [67]. In besonders hoher Konzentration tritt Dihydroambrettolid am Probenahmepunkt R 36 bei Widuchowa auf.

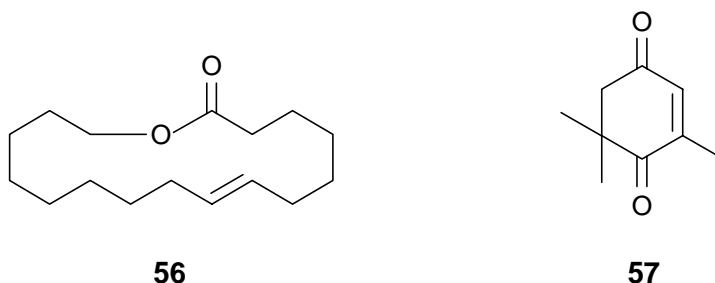


Abb. 4.15 Strukturformeln von Geruchsstoffen in der Oder.

Ebenfalls auf Belastungen durch kommunale Abwässer deutet das Auftreten isomerer Nonylphenole hin. Dieser in besonderem Maße unterhalb von Wroclaw auftretende Verbindungstyp ist auf den Einsatz entsprechender Nonylphenolpolyglykolether zurückzuführen, die in großem Umfang als nichtionische Tenside in Industrie und Haushalt eingesetzt werden [68]. Als Produkte des biologischen Abbaus der mit durchschnittlich 10 Ethoxyeinheiten substituierten Polyethoxylate entstehen neben mono- und diethoxylierten Derivaten die Nonylphenole [69], die in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern je nach Bevölkerungsdichte und industrieller Struktur in zum Teil erheblichen Konzentrationen nachgewiesen wurden [70,71]. Sie zeichnen sich gegenüber den Polyethoxylaten durch große Stabilität und eine beträchtliche Toxizität für aquatische Organismen aus [72,73], gepaart mit einem ihren lipophilen Eigenschaften ($\log K_{ow} \approx 4$) entsprechenden Bioakkumulationsvermögen [74]. Zudem wurde für iso-Nonylphenol eine östrogene Wirkung auf männliche Forellen nachgewiesen, wodurch diese Substanz in die Diskussion geriet, auch auf das humane Reproduktionssystem eine verändernde Wirkung ausüben zu können [75]. Als Konsequenz wurde in einigen europäischen Ländern ein Anwendungsverbot erlassen bzw. eine freiwillige Vereinbarung der

Industrie erwirkt, in Formulierungen von Haushaltsreinigern Alkylphenolethoxylate durch Fettalkoholethoxylate zu ersetzen [76]. Die in vereinzelt Oderproben auftretenden Butyl- und Octylphenole sind in ähnliche Verwendungsgebiete und damit Eintragspfade einzuordnen.

Weiterhin sollen Phenylalkane kurz Erwähnung finden, deren Auftreten in Oberflächengewässern besiedelter Gebiete keine Besonderheit darstellt, da sie mit dem Einsatz von Waschmitteln in Industrie und Haushalten eingetragen werden [77,78]. Bei der Herstellung der wasch- und grenzflächenaktiven Alkylbenzolsulfonate wird nach der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol in dem sich anschließenden Sulfonierungsschritt kein quantitativer Umsatz erzielt, sodass unumgesetzte Phenylalkane im Produkt verbleiben und mit dem Abwasser in die Kläranlagen gelangen [79]. Sie sind im Ober- und Mittellauf der Oder regelmäßig nachzuweisen, während im Unterlauf und im Stettiner Haff die Konzentrationen meist unterhalb der Erfassungsgrenze liegen.

Aus der Gruppe der Steroide wurden folgende Verbindungen vom Strukturtyp des Cholestans und des 24-Ethylcholestans nachgewiesen: Koprostanol (5 β -Cholestan-3 β -ol) ist das von Darmbakterien gebildete Reduktionsprodukt des Cholesterols [80] und kann, ebenso wie das daraus entstehende Koprostanon, als Indikator für die Einleitung unzureichend geklärter kommunaler Abwässer gewertet werden [81]. Die typischen Pflanzensteroid Sitosterin und Stigmasterol treten in vergleichbaren Konzentrationen auf. Squalen, ein Steroid-Precursor, ist in nahezu allen Proben nachzuweisen und deutet eine gewisse biologische Aktivität im Wasser an. Als weiterer Pflanzeninhaltsstoff ist α -Tocopherol vorhanden, das auch Anwendung als Vitamin-E-Supplementierung und als Pharmakon findet. Wegen seiner oxidationsinhibierenden Eigenschaft wird es zudem in auf natürlichen Ölen basierenden Anstrichfarben und Kosmetika eingesetzt. Das α -Tocopherylacetat ist eine übliche Applikationsform des Vitamin E für die Anwendung als veterinärmedizinischer Futtermittelzusatz.

Von den Verbindungen mit hopanoidem Grundkörper treten Hopan (C₃₀H₅₂) und Norhopan (C₂₉H₄₈) auf. Hopanoide sind omnipräsente Inhaltsstoffe in Sedimenten und können aus diesen in die Wasserphase freigesetzt werden [82]. Es handelt sich um Metaboliten von Bakterienhopanpolyolen, die in Zellwänden vieler Mikroorganismen das Cholesterin ersetzen [83] und nach deren Absterben durch mikrobielle Umwandlung oder Diagenese zu den Geo-Hopanoide reduziert werden. Während dieser Reifung wird das Stereozentrum an C-17 epimerisiert, sodass in reifen Sedimenten und Ölen die thermodynamisch stabileren 17 α ,21 β -Hopanoide vorliegen

[84]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Zuordnung zur Stereochemie nicht getroffen, es ist aber anzunehmen, dass in den hier nachgewiesenen Isomeren die biogenetische Stereochemie des Fünfringes - 17 β -H - erhalten ist, wie sie in lebenden Organismen und jungen Sedimenten vorgefunden wird.

Im Pentanextrakt der im Mai 1998 am Oberlauf um Raciborz genommenen Proben (R1 und R2, s. Abb. 4.26) tritt eine unbekannte Substanz in erheblichen Konzentrationen auf. Das in Abbildung 4.16 gezeigte EI⁺-Massenspektrum weist im unteren Bereich bis $m/z = 121$ die für Terpene der Zusammensetzung C₁₀H₁₆ typische Fragmentierung auf. Es deutet vieles darauf hin, dass $m/z = 200$ das Molekülion ist, aus dem die Abspaltung einer Methylgruppe auf $m/z = 185$ erfolgt. Die Analyse der Isotopenverteilungen dieser beiden Ionen lässt auf eine Molekülsummenformel von C₁₀H₁₆SO₂ schließen ($m/z = 185$, entsprechend C₉H₁₃SO₂: 100% rel. Höhe; $m/z = 186$: gef. 10.46 % (calc. 11.07 %); $m/z = 187$: gef. 4.99 % (calc. 5.39 %)). Der Verlust von 65 amu aus dem Molekülion zu $m/z = 135$ könnte durch die Abspaltung einer HSO₂-Einheit erklärt werden. Eine derartige Abspaltung ist beispielweise im Spektrum von cis-8-Thiabicyclo[4.3.0]nonan-S,S-dioxid zu beobachten (M⁺ = 174 → $m/z = 109$). Bei der unbekannt Verbindung könnte es sich um das SO₂-Addukt eines Monoterpenkohlenwasserstoffs handeln. Aufgrund der zahlreichen Isomeriemöglichkeiten terpenoider Verbindungen lassen sich weitere Aussagen hinsichtlich der Identität dieser Substanz nicht treffen.

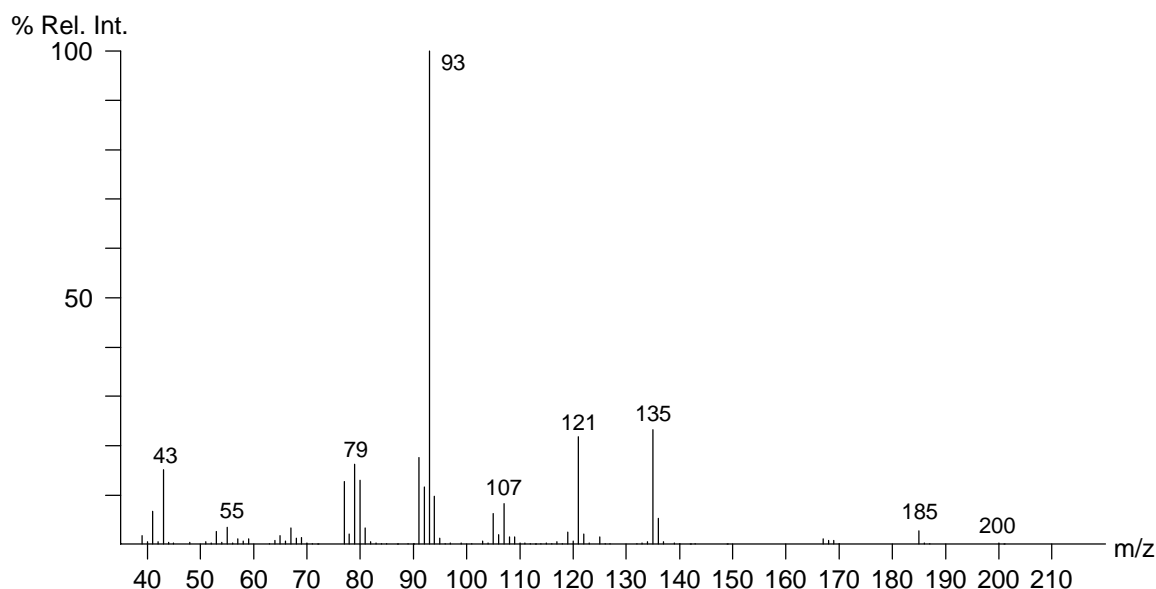


Abb. 4.16 EI⁺-Massenspektrum einer unbekannt Verbindung im Pentanextrakt des Wassers vom Probenahmepunkt Raciborz (R 2, Mai 1998).

Die auf kommunale Einflüsse zurückzuführenden Belastungen mit polycyclischen Moschusersatzstoffen, Nonylphenolen, Phenylalkanen und Fäkalsteroiden zeigen sich erwartungsgemäß am Probenahmepunkt Wrocław (R 13) in verstärktem Maße (s. Abb. 4.27). Als eher untypische Kontaminanten sollen alkylierte Chinoline und Chinoxaline erwähnt werden. Die Chinolin-Derivate **58** und **59** sind bereits im Nebenfluss Strzegomka präsent und werden über diesen in die Oder eingetragen (vergl. Kap. 4.4.2). Chinoxaline **60** und **61** treten in Wrocław erstmalig in Erscheinung, Dimethylchinoxalin **60** ist ab Opole (R7) im gesamten Mittellauf nachweisbar.

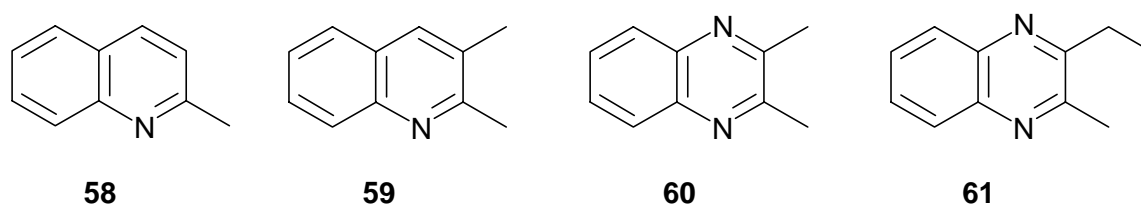


Abb. 4.17 Strukturformeln von alkylierten Chinolinen und Chinoxalinen am Probenahmepunkt Wrocław (R 13).

Das Chromatogramm des *n*-Pentanextraktes vom Probenahmepunkt Wrocław ist dominiert von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on (s. Abb 4.27). Diese Verbindung tritt bereits im Oberlauf in geringen Konzentrationen auf, gehört ab Wrocław stets zu den Hauptkomponenten und ist bis in die Pommersche Bucht nachweisbar. Die Strukturaufklärung und Synthese dieser Verbindung sind in Kapitel 4.5.1 ausführlich diskutiert. Quelle dieser Verbindung ist vermutlich ein technisches Verfahren zur Darstellung von 2-Ethylhexanol, bei dem das Lacton als Nebenprodukt anfällt. 2-Ethylhexanol ist einer der wichtigsten Alkohole für die Veresterung von Phthal- und Adipinsäure zur Herstellung von Weichmachern.

Regelmässig präsente Wasserinhaltsstoffe im gesamten Odersystem sind die bereits beschriebenen Alkylphthalate. Weitere Weichmacher sind Tributylphosphat und Triphenylphosphat. Alkylphosphate werden wegen ihrer flammhemmenden Eigenschaften häufig in PVC-Formulierungen eingesetzt, reichen aber nicht annähernd an das Verbrauchsvolumen der Alkylphthalate heran. In diesem Zusammenhang sind chlorierte Alkylphosphate zu erwähnen, die im August 1997 in zum Teil sehr hohen Konzentrationen am Probenahmeort Brzeg Dolny (R 15) in der Oder auftreten. Hauptkomponente im *n*-Pentanextrakt ist Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat **63** und zwei seiner Isomere, ferner tritt Tris-(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat **64** in Spuren auf. Tris-(2-chlorethyl)phosphat **62** ist entsprechend seiner höheren Polarität nur im Dichlormethanextrakt zu erfassen.

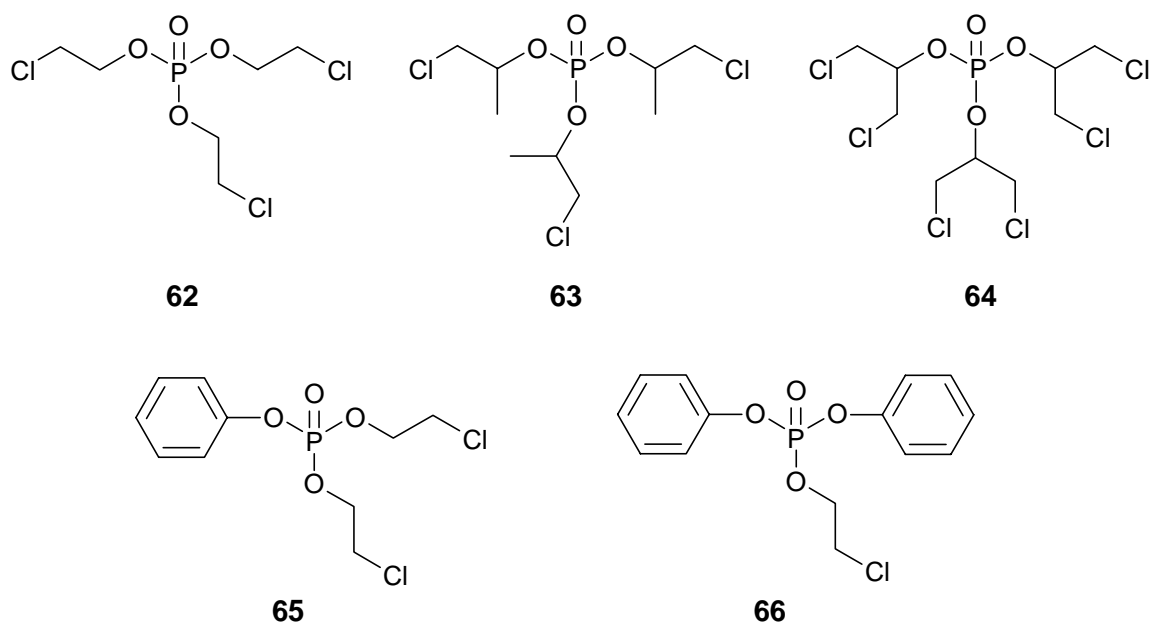


Abb. 4.18 Chlorierte Organophosphate am Probenahmepunkt Brzeg Dolny (R 15).

Aufgrund des massenspektrometrischen Zerfalls unter Berücksichtigung der mit einer Auflösung von 10.000 ermittelten Elementarzusammensetzungen der Ionen wurden zwei weitere Verbindungen dieser Stoffgruppe zugeordnet. Es könnte sich um die in Abbildung 4.18 gezeigten Verbindungen Bis-(2-chlorethyl)phenylphosphat **65** und Bisphenyl-(2-chlorethyl)phosphat **66** handeln.

In EI^+ -Massenspektren trialkylierter Phosphate, die einen Wasserstofftransfer aus den Resten erlauben, wird ein intensiver Peak $m/z = 99$ der protonierten Phosphorsäure beobachtet [85]. Dies ist auch in den Spektren der Verbindungen **62-64** gegeben. Entsprechend sind für Bis-(2-chlorethyl)phenylphosphat **65** die Fragmentationen m/z 236 ($M^+ - C_2H_3Cl$) und m/z 174 ($M^+ - 2 C_2H_3Cl$) bzw. für Bisphenyl-(2-chlorethyl)phosphat **66** m/z 250 ($M^+ - C_2H_3Cl$) durch die Extrusion von C_2H_3Cl unter Übertragung jeweils eines Wasserstoffatoms auf den Phosphatrest zu erklären. Die ersten im Spektrum erscheinenden Fragmentationen $m/z = 263$ (**65**) bzw. $m/z = 277$ (**66**) gehen auf die Abspaltung von Chlor aus dem Molekülion zurück. Das Auftreten des Fragmentions $m/z = 170$ ($C_{12}H_{10}O$) im Spektrum von Bisphenyl(2-chlorethyl)phosphat **66** ist möglicherweise auf die Umlagerung von $m/z = 233$ ($C_{12}H_{10}O_3P$) zum Diphenylether zurückzuführen; die Bildung derartiger Ionen ist bei aromatischen Resten oder hochkonjugierten Alkylresten, ebenso wie das intensive $M-1^+$ -Ion, häufig in Spektren dieses Verbindungstyps zu beobachten [86]. Zudem sind die phenolischen oder arylischen Fragmentationen in Spektren von Alkyl-diaryl- und Dialkyl-arylphosphaten intensiver als Alkoxy- oder Alkylionen, was sich

in den hier gezeigten Spektren durch das Auftreten von $m/z = 77$ (C_6H_5) und $m/z = 94$ (C_6H_6O) spiegelt [87,88]. Ebenfalls typisch für Verbindungen mit aromatischem Charakter ist das ausgeprägte Auftreten des Molekülions von Bisphenyl-(2-chlorethyl)phosphat **66**. Bei vorwiegend aliphatischem Bau erreicht es nur geringe Intensität [89].

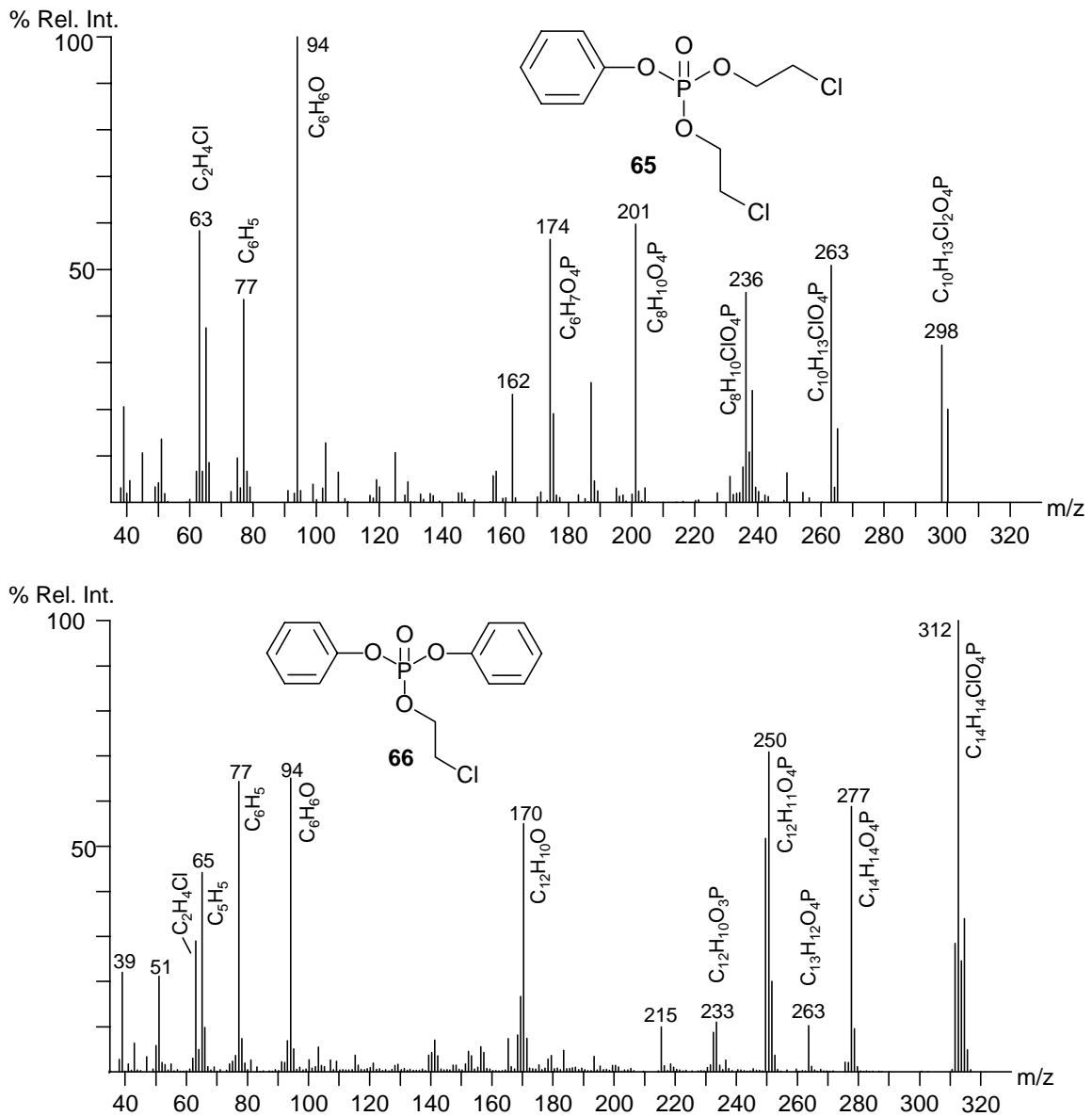


Abb. 4.19 EI^+ -Massenspektren und postulierte Strukturen der Verbindungen **65** und **66**.

Neben den chlorierten Alkylphosphaten treten am Probenahmepunkt Brzeg Dolny Belastungen durch weitere chlororganische Verbindungen auf, die indikativ für Einleitungen der in dieser Region ansässigen chemischen Industrie sind. Zu nennen sind Dichloranisele und Dichlorbenzole, welche wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen, Pestiziden und Pharmazeutika sind. Ferner werden sie

als Lösungsmittel für Lacke, Gummi und Harze eingesetzt [90]. Für das ebenfalls identifizierte 1,1,2,2-Tetrachlorethan besteht wegen der hohen Toxizität ein beschränktes Anwendungsverbot; es darf somit lediglich als Synthesewechselstufe für andere chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Auch tri-, tetra- und pentachlorierte Butadiene treten in erheblichen Konzentrationen auf.

Weitere chlororganische Verbindungen sind chlorierte Bis(propyl)ether, die als Nebenprodukte bei Chlorhydrinverfahren anfallen (vergl. Kap. 5.2). Möglicherweise ist auf einen derartigen Prozess auch das massive Auftreten von 1,2,3-Trichlorpropan in den Proben vom Mai 1998 zurückzuführen, das als ein weiteres Nebenprodukt dieses Verfahrens identifiziert worden ist [91]. Die di- und trichlorierten Bis(propyl)ether liegen in relativ hohen Konzentrationen vor, während Bis-(1,3-dichlor-2-propyl)ether nur in Spuren auftritt und weitere tetrachlorierte Isomere nicht nachweisbar sind. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass der zugrundeliegende Prozess seitens des Einleiters ein Chlorhydrinverfahren zur Darstellung von Propylenoxid ist. In diesem Zusammenhang treten weitere Verbindungen auf, deren Massenspektren Chlorisotopenmuster aufweisen und die aufgrund ihres Zerfalls unter EI^+ -Bedingungen mit Berücksichtigung der Elementarzusammensetzungen auf das Vorhandensein von Chlorpropyloxy-Struktureinheiten schließen lassen. Die Massenspektren und die zugeordneten postulierten Strukturformeln sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

Die Bildung von 2-(1-Chlor-2-propyloxy)-propyl-(1-chlor-2-propyl)ether **67** kann durch einen der Bildung chlorierter Bis(propyl)ether analogen Mechanismus erklärt werden (vergl. Abb. 5.9 in Kap. 5.2). Im Reaktionsgemisch vorliegendes Chlorhydrin setzt sich mit Propylenoxid zum Hydroxyether um, welcher mit Chlorhydrin eine weitere Etherbindung eingeht. Die zentrale Propyl-Einheit würde demnach iso-Konstitution haben, während die endständigen Propylgruppen entweder unverzweigt und in 2-Position chloresubstituiert oder als 1-Chlor-2-propyl-Einheiten vorliegen können. Somit sind vier Strukturisomere denkbar, was mit der Beobachtung von drei gaschromatographisch getrennten Verbindungen mit nahezu identischen Massenspektren zu vereinbaren ist.

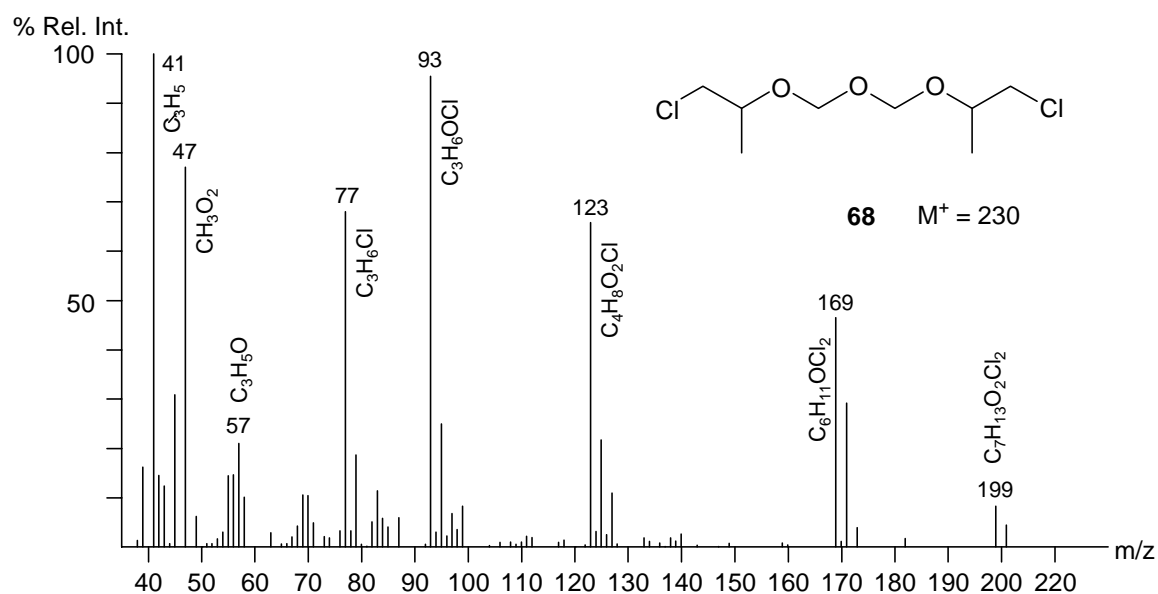
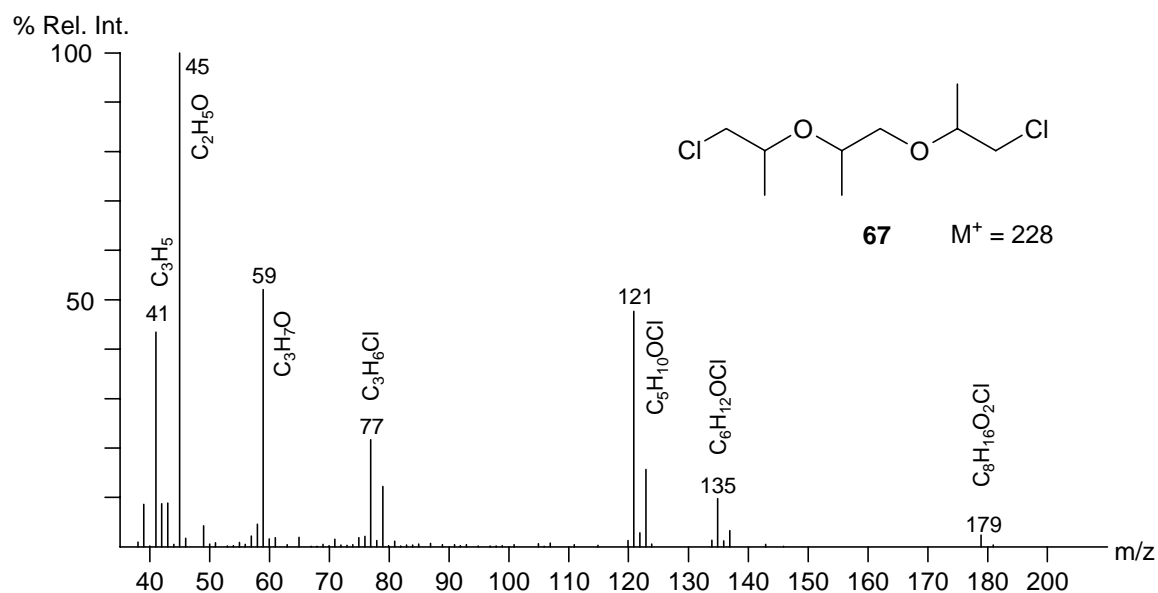


Abb. 4.20 EI⁺-Massenspektren und postulierte Strukturen chlororganischer Verbindungen am Probenahmeort Brzeg Dolny (R15).

Die möglichen Fragmentierungsreaktionen von **67** sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Das erste unter EI⁺-Bedingungen registrierbare Fragmentation $m/z = 179$ resultiert aus der Abspaltung einer Chlormethyleinheit aus dem nicht im Spektrum erscheinenden Molekülion. Die Position dieser ersten α -Spaltung zur zentralen Methylverzweigung induziert die weitere Fragmentierung im Sinne einer Oniumspaltung bzw. der Extrusion von Acetaldehyd zu $m/z = 45$ bzw. $m/z = 135$ oder einer zweiten α -Spaltung, aus der die Fragmentationen $m/z = 121$ und $m/z = 59$ resultieren. In einer Oniumreaktion des Fragmentions $m/z = 121$ kann unter Abspaltung der Chlorpropyleinheit das Fragment $m/z = 45$ gebildet werden.

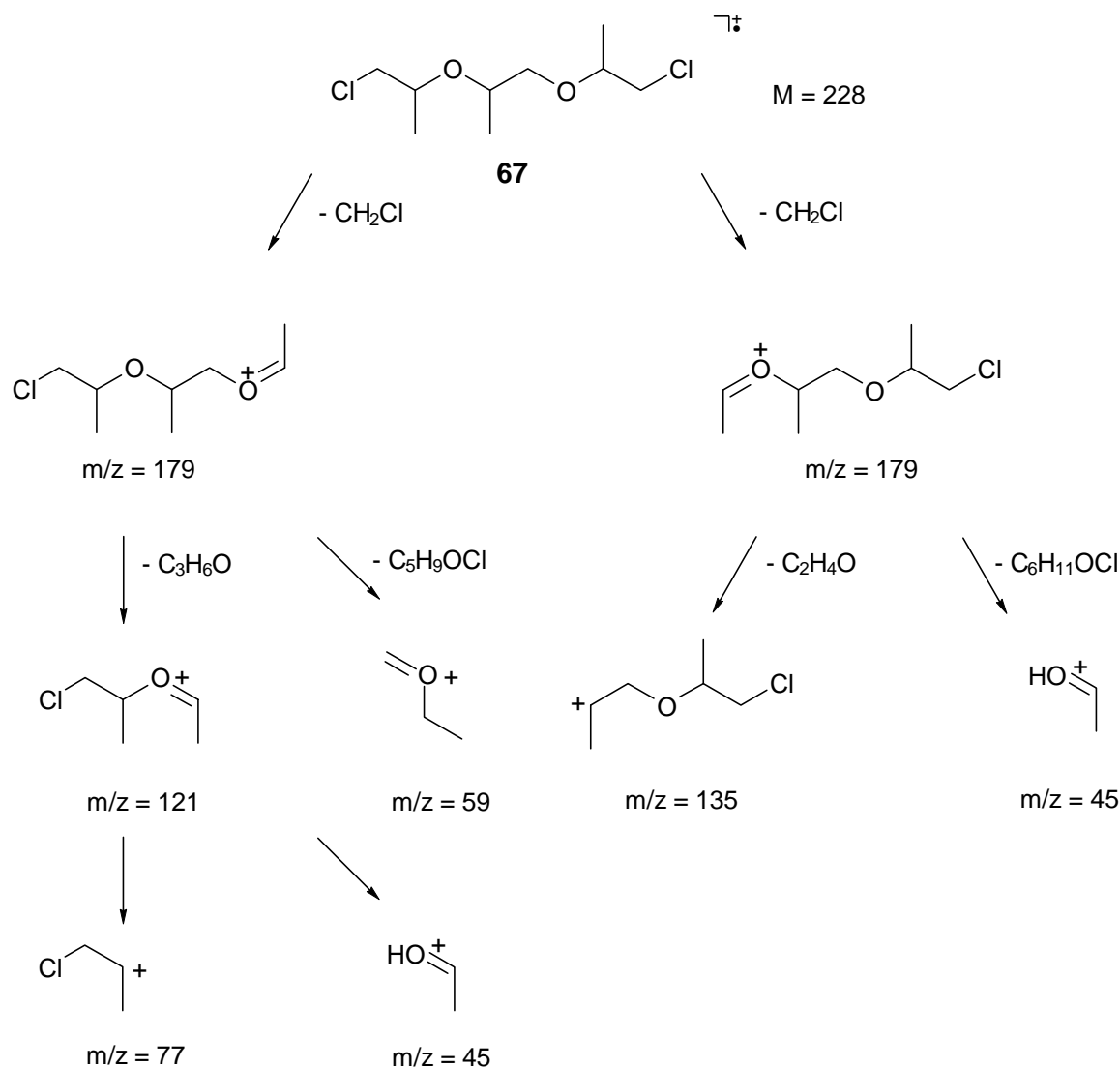


Abb. 4.21 Elektronenstoßinduzierte Fragmentierung der postulierten Struktur **67**.

Bei der zweiten Verbindung dürfte es sich um Bis-(1-chlor-2-propyl)-diformal **68** handeln, das durch Reaktion von Formaldehyd mit Chlorpropanol gebildet worden sein kann. In Abbildung 4.22 ist die mögliche Fragmentierung dieser Struktur dargestellt. Das Molekülion wird nicht beobachtet. Die Fragmentionen $m/z = 199$ und $m/z = 169$ werden durch die sukzessive Abspaltung der internen Formaldehydeinheiten aus dem Molekülion nach Wasserstoffabspaltung gebildet, das selbst nicht zu beobachten ist. Derartige Zerfallsmechanismen sind für Oligoacetale des Formaldehyds mit 2-Chlorethanol beschrieben worden [92]. Das $M-H^+$ -Ion wird nur im Spektrum des einfachen Acetals detektiert. Die zweite mögliche Zerfallsroute aus $m/z = 199$ ergibt sich durch eine Oniumreaktion unter Eliminierung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$

(76 amu) zu $m/z = 123$. Wird das Proton nicht übertragen, ist zudem $m/z = 77$ der Chlorpropyleinheit beobachtbar, das nach HCl-Extrusion zum Propenyl-Ion $m/z = 41$ führt. Nach Oniumreaktion des Fragments $m/z = 123$ werden wiederum je nach Verbleib des Protons $m/z = 47$ bzw. $m/z = 77$ detektiert oder durch Formaldehydextrusion der Basepeak $m/z = 93$ der Zusammensetzung C_3H_6OCl gebildet.

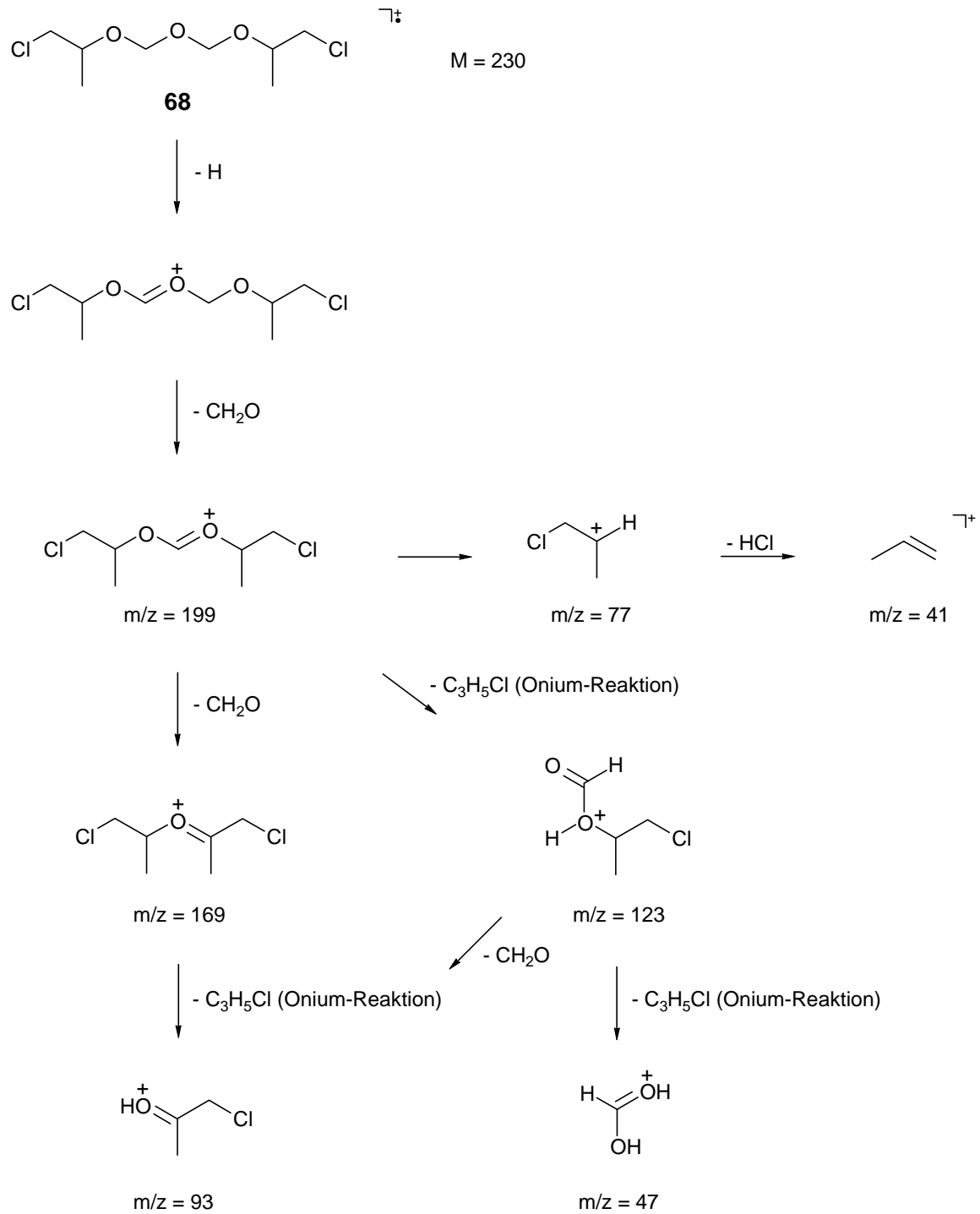


Abb. 4.22 Elektronenstoßinduzierte Fragmentierungen der postulierten Struktur **68**.

Von Bis-(1-chlor-2-propyl)-diformal **68** sind drei Isomere denkbar, die sich durch das Vorhandensein von 1-Chlor-2-propyl- oder 2-Chlor-1-propyl-Einheiten unterscheiden. Im Gaschromatogramm sind fünf zum Teil unvollständig getrennte Peaks zu beobachten. Da jedes Isomer aufgrund der beiden vorliegenden Chiralitätszentren als Diastereomerenpaar existiert, die sich im Retentionsverhalten unterscheiden können, muss diese Beobachtung nicht im Widerspruch zur postulierten Struktur stehen.

In der Probe wurde eine weitere Gruppe isomerer Verbindungen in Spuren nachgewiesen, bei denen es sich um Homologe von Bis-(1-chlor-2-propyl)-diformal **68** handeln könnte. Die Massenspektren weisen analog zum in Abb. 4.20 (unten) gezeigten Spektrum als erstes Fragmentation $m/z = 213$ entsprechend einer weiteren Methyleneinheit auf.

Die hier beschriebenen chlororganischen Substanzen, die erstmalig am Probenahmeort Brzeg Dolny in der Oder auftreten, sind in deren Mittellauf zum Teil bis zum Probenahmepunkt Frankfurt/Oder (R 30) zu beobachten.

Neben dem bereits beschriebenen Diphenylsulfon **41**, das in der gesamten Oder regelmäßig anzutreffen ist, sind am Probenahmeort Brzeg Dolny auch die dinaphthylsubstituierten Sulfone nachweisbar. Dabei treten alle drei stellungsisomeren α,α -, α,β - und β,β -Dinaphthylsulfone (**69,70** und **71**) in dieser gaschromatographischen Retentionsreihenfolge auf. Die unterschiedlichen massenspektrometrischen Fragmentierungen der drei Isomere, die sich in der Gewichtung der Extrusion eines HSO_2 -Bruchstücks aus dem Molekülion zu $m/z = 253$ manifestieren, lassen eine Zuordnung zur genannten Retentionsreihenfolge zu [93].

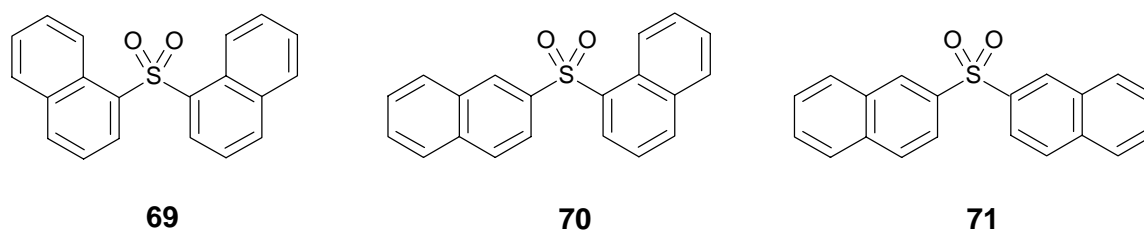


Abb. 4.23 Dinaphthylsulfon-Isomere in der Oder.

Die bei Wroclaw bzw. Brzeg Dolny in die Oder emittierten Verbindungen sind stromabwärts in nachlassenden Konzentrationen nachzuweisen. Nach Einmündung von Nysa Luzycka und Warta ändert sich das Substanzspektrum in der Oder nur geringfügig, da diese beiden Nebenflüsse mit organischen Verbindungen relativ unbelastet sind (vergl. Kap. 4.4.4). Im Unterlauf der Oder, im Stettiner Haff und der

Pommerschen Bucht, die lediglich im Mai 1998 beprobt wurden, setzt sich der Konzentrationsrückgang aufgrund der zunehmenden Verdünnung fort, wobei neben den für Oberflächengewässer typischen Kontaminationen auch für die Oder spezifische Substanzen wie 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on bis in die Ostsee nachweisbar sind (s. Abb. 4.30). Punktuelle Emissionsquellen sind im Unterlauf nicht festzustellen, mit Ausnahme auffällig starker Kontamination mit isomeren Nonylphthalaten bei Kalensko (R 32) und die bereits erwähnte Dominanz von Dihydroambrettolide und Ambrettolide an den Probenahmepunkten Widuchowa (R 36, s. Abb. 4.29) und Stettin (R 41). Die Steroidfraktion gewinnt im Unterlauf der Oder an Gewicht, wobei die Fäkal- und Pflanzensteroiden ein etwa ausgewogenes Verhältnis aufweisen. Durchgängig sind für Oberflächengewässer typische Verbindungen und Substanzklassen präsent, wie die bereits erwähnten Alkylphthalate, polycyclischen Moschusersatzstoffe und Phenylalkane.

Aus der Gruppe der Pestizide sind die Herbizide Atrazin und Alachlor regelmäßig nachweisbar (vergl. Kap. 4.4.1). Die Herbizide Metolachlor (2-Chlor-6'-ethyl-*N*-(2-methoxy-1-methylethyl)-acet-*o*-toluidid) **72**, Terbutylazin (2-*tert.*-Butylamino-4-ethylamino-6-chlor-1,3,5-triazin) **73** und Ethofumesat ((±)-2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-yl)-methansulfonat) **74** sowie das Insektizid Diazinon (*O,O*-Diethyl-*O*-(2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl)thiophosphat) **75** sind in vereinzelt Proben präsent.

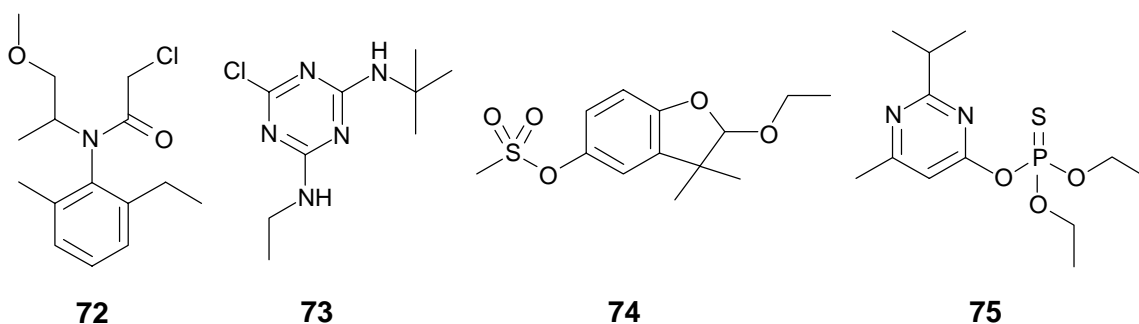


Abb. 4.24 Strukturformeln der Pestizide Metolachlor **72**, Terbutylazin **73**, Ethofumesat **74** und Diazinon **75**.

Die Belastungen der Oder mit organischen Substanzen waren nach der Hochwassersituation im August 1997 insgesamt geringer als in der zweiten untersuchten Probenserie, was aufgrund der höheren Wassermassen und der damit einhergehenden gestiegenen Verdünnung zu erwarten war. Eine Ausnahme bildet das Auftreten von *N,N*-Diethyl-3-methylbenzoesäureamid (DEET) **77**, das in den Proben vom August 1997 in sehr hohen Konzentrationen bereits im Oberlauf präsent war und

häufig die Hauptkomponente in den unpolaren Extrakten darstellte. DEET ist das am weitesten verbreitete Allround-Repellent gegen Stechmücken, Zecken, Wanzen und andere Arthropoden und wird in Form von Lotionen oder Sprays angewendet. Möglicherweise sind die hohen Konzentrationen dieser Substanz in der Oder auf das in den Sommermonaten gesteigerte Verbrauchsvolumen derartiger Präparate zurückzuführen. In mit DEET besonders belasteten Proben ließ sich auch das im Phenylring unsubstituierte *N,N*-Diethylbenzoesäureamid **76** nachweisen. Weitere Carbonsäureamide, die nur vereinzelt im Mittellauf auftraten, sind *N,N*-Diethylnicotinamid **79** und *N*-Ethyl-*N*-*o*-tolyl-crotonamid **78**, das unter dem Freinamen Crotamiton aufgrund seiner akariziden und schwach bakteriziden Eigenschaften gegen Krätzmilben (*Sarcoptes scabiei*) eingesetzt wird.

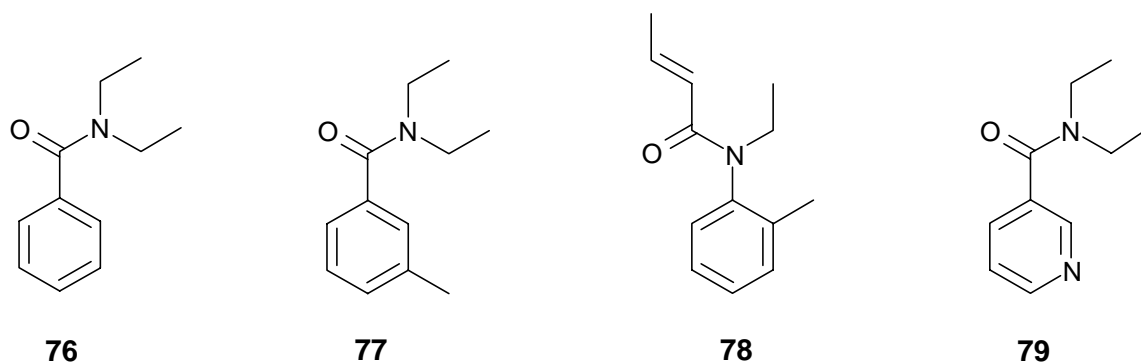


Abb. 4.25 Strukturformeln einiger in der Oder nachgewiesener Carbonsäureamiden.

Tabelle 4.6 Substanz / Probe	R 2^{a)}	R 2^{b)}	R 7	R 13	R 15	R 20	R 26	R 29	R 32
Aliphatische Kohlenwasserstoffe									
n-Nonan		+			+				+
n-Decan					+				+
n-Undecan	+	+		+	+	+			+
n-Dodecan	+	+	+	+	+	+	+	+	+
n-Tridecan			+	+	+	+		+	+
n-Tetradecan	+	+	+	+	+X	+	+	+	+
n-Pentadecan	+	+	+	+		+		+	+
n-Hexadecan	+	+	+	+	+	+		+	+
n-Heptadecan	+	+	+	+	+	+	+	+	+
n-Octadecan		+	+	+	+	+	+	+	+
n-Nonadecan				+		+			
n-Eicosan	+		+	+	+	X	+		
n-Heneicosan	+	+	+	+X	+	X	+		
n-Docosan	+	+	+	+X	+X	X		+	+
n-Tricosan	+	+	+	+	+			+	
n-Tetracosan	+	+	+	+	+		+	+	
n-Pentacosan	+	+	+	+	+		+		
n-Hexacosan	+	+	+	+	+	X	+	+	
n-Heptacosan	+	+	+	+	+	X	+	+	
n-Octacosan	+	+	+	+	+		+	+	
n-Nonacosan	+	+		+			+		
n-Triacontan				+					
n-Hentriacontan				+			+		
PAH, Me-PAH									
Methylnaphthalin					+				
Acenaphthen			+		+				
Methylantracen/-phenanthren				+	+				
2-Phenylnaphthalin					X				
Dimethylphenanthren					+				
Fluoranthen	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Methylfluoranthen	+	+	+		+		+	+	+
Pyren	+	+			+	+	+	+	+
Methylpyren					+				
Binaphtyl					+				
Benzofluoranthene	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzo[e]pyren	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzo[a]pyren	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Perylen					+	+			
Indenopyren/ Anthanthren				+	+				

Tabelle 4.6 Substanz / Probe	R 2^{a)}	R 2^{b)}	R 7	R 13	R 15	R 20	R 26	R 29	R 32
Phenylalkane									
4-Phenylundecan	+						+		
3-Phenylundecan	+						+		
6-Phenyldodecan	+					+	+		
5-Phenyldodecan	+					+	+		
6-Phenyltridecan		+		+					
5-Phenyltridecan		+		+					
4-Phenyltridecan		+		+					
Aromatische Kohlenwasserstoffe									
Toluol		+	+			+			
Biphenyl						+			
Benzothiazole									
1,2,3-Benzothiadiazol								+	
2-Methylbenzothiazol					+				
2-Methylthiobenzothiazol					+	+	+	+	+
Chloraliphaten									
Tetrachlorethen		+				+			
1,1,2,2-Tetrachlorethan						+			
1,2,3-Trichlorpropan						+			
Chlorierte Bis(propyl)ether									
Bis-(1-chlor-2-propyl)ether						+	+		
1,3-Dichlor-2-propyl-1-chlor-2-propylether						+	+	+	+
Bis-(1,3-dichlor-2-propyl)ether						+			
Aromatische Ketone									
Acetylacetophenon	+	+	+	+X	+X		+	+	+
Benzophenon	+	+							
2-Ethylbenzophenon	+	+							
Anthron	+	+							
Anthrachinon	+					+			
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	+								
Cyclopenta[def]phenanthrenon	+	+	+	+	+			+	+
4-Chlor-4'-acetoxybenzophenon	+	+							
Benzanthron		+							
Chloraromaten									
Dichlorbenzol						+			
Dichloranisol						+	+		

Tabelle 4.6	R 2^{a)}	R 2^{b)}	R 7	R 13	R 15	R 20	R 26	R 29	R 32
Substanz / Probe									
p-Methoxy-dichloranisol					+				
Hexachlorbenzol					+				
Synthetische Duftstoffe									
Chrysolide	+	+							
Phantolide		+							
Galaxolide	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tonalide	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Weichmacher									
Dimethylphthalat				+					
Tributylphosphat	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Diisobutylphthalat	+	+	+	+	+	+X	+X	+	+X
Di- <i>n</i> -butylphthalat	+	+	+	+X	+X	X	+X	+	+X
Benzylbutylphthalat	+	+					+		
Tris-(2-butoxyethyl)phosphat		+	+	+	+				
Triphenylphosphat	+	+			+		+		
Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	+	+	+	+	+	X	+X	+	+X
Diisononylphthalate									+X
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat	+	+	+	+		+	+	+	+
Organochlorphosphate									
Tris-(2-chlorethyl)phosphat	X	X	X		X	X	X		X
Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat		+	+	+	+	+X	X	+	+
Bis-(2-chlorethyl)phenylphosphat					+				
Bisphenyl-(2-chlorethyl)phosphat					+		+		
Tris-(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat					+				
Carbonsäureester und -amide									
Benzoldimethylcarbinolacetat		+							
<i>N</i> -Ethylformanilid									
<i>N,N</i> -Diethylbenzamid	+	+X		X	X	X	+		
<i>N,N</i> -Diethylnicotinamid									
<i>N,N</i> -Diethyl-3-methylbenzoesäureamid	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X	+X
Palmitinsäuremethylester			+	+	+				
Palmitoleinsäuremethylester		+	+	+	+	+			
Palmitinsäureisopropylester	+		+	+	X	X		+	+
Diisooctyladipat									+X

Table 4.6 Substance / Probe	R 2^{a)}	R 2^{b)}	R 7	R 13	R 15	R 20	R 26	R 29	R 32
Lactone									
3,5-Diethyl-4- <i>n</i> -propyl-tetrahydropyran-2-on	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Galaxolidon	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Nitroverbindungen									
Nitrobenzol	+	+							
Sulfide, Sulfoxide, Sulfone									
<i>S,S</i> -Dioxobis(isopropyl)disulfid	+	+					+		
Benzolsulfonamid	x	x							
<i>N</i> -Butylbenzolsulfonamid		x	x						
Diphenylsulfon	+	+	+	+	+	x	+	+	+
Dinaphthylsulfon					+	+	+	+	
Ether, Alkohole									
Diethylenglycol	x								
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	+	+		+	+x	+	+	+	+
iso-Nonylphenole	+			+x					
4-Cumylphenol	+	+							
Phenylbiphenylether					+				
N-Heterocyclen									
2-Methylchinolin		+		+					
Dimethylchinoxalin			+	+x	+x	+x	+	+	
Dimethylchinolin		+		+					
2-Ethyl-3-methylchinoxalin				+					
Phenazin	+								
Acridin	+	+							
Benzo[a]carbazol		+							
Phenylisochinolin	+	+							
Benz[a]acridin	+								
Pestizide									
Atrazin		x			x		x		
Diazinon		+				+			
Terbuthylazin		+							
Pharmaka									
Pentoxifyllin	x	x							

Tabelle 4.6 Substanz / Probe	R 2^{a)}	R 2^{b)}	R 7	R 13	R 15	R 20	R 26	R 29	R 32
Weitere Industrieprodukte									
Coffein	x	x	x						
Carbarnit						+		+	
Coumarin I	+	+							
Terpenoide									
Dihydroactinidiolid						x			
Phytol	+	+	+						
Squalen	+	+	+	+	+		+		
Norhopan			+		+				
Koprostanol	+	+			+			+	
Tocopherol			+	+	+				+
Cholesterol	+	+		+	+	+	+	+	+
Tocopherolacetat	+	+		+	+	+		+	+
Hopan					+				
Koprostanon	+	+	+	+		+	+	+	+
Stigmasterol	+	+	+	+		+	+	+	+
Sitosterol	+	+	+			+	+	+	+
Sigmast-4-en-3-on	+	+	+			+	+	+	+

Tab. 4.6 Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Wasserinhaltsstoffe der Oder; Beprobung August 1997.

^{a)} Kennung: O4A, s. Tabelle 4.2

^{b)} Kennung: O4B, s. Tabelle 4.2

Tabelle 4.7 Substanz / Probe	Peak-Nr.	R1	R2	R13	R15	R20	R30	R33	R36	R41	R47	R49	R56	R60	R63
Aliphat. Kohlenwasserstoffe															
n-Undecan		+	+									+			
n-Dodecan	10	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
n-Tridecan	15	+	+				+	+		+		+		+	+
n-Tetradecan	22	+	+	+			+	+	+	+		+		+	+
n-Pentadecan	28	+	+	+					+	+		+	+	+	+
n-Hexadecan			+					+	+		+	+	+		+
n-Heptadecan	40		+	+					+	+	+	+	+		+
n-Octadecan	44		+						+	+	+	+			
n-Nonadecan			+						+		+				
n-Eicosan			+						+		+				
n-Heneicosan			+						+		+				
n-Docosan			+						+		+				
n-Tricosan	59		+						+	+	+				
n-Tetracosan			+						+	+	+				
n-Pentacosan	60		+						+		+				
n-Hexacosan	62		+						+		+				
n-Heptacosan	63		+	+					+	+	+				
n-Octacosan			+	+					+	+	+				
n-Nonacosan			+	+					+	+					
n-Triacontan			+						+						
n-Hentriacontan			+						+						
Phenylalkane															
6-Phenylundecan				+	+	+			+						
5-Phenylundecan				+	+	+			+						

Tabelle 4.7 Substanz / Probe	Peak-Nr.	R1	R2	R13	R15	R20	R30	R33	R36	R41	R47	R49	R56	R60	R63
4-Phenylundecan	46			+		+									
6-Phenyl-dodecan			+	+	+	+			+						
5-Phenyl-dodecan					+	+	+			+					
6-Phenyl-tridecan				+	+	+	+			+					
5-Phenyl-tridecan				+	+		+			+					
4-Phenyl-tridecan				+	+		+								
Aromat. Kohlenwasserstoffe															
Biphenyl	21	+	+				+	+	+						
PAH, Me-PAH															
Methylnaphthalin						+X	+		+						
Acenaphthen		+	+	+	+	+	+		+						
Methylantracen/-phenanthren			+	+		+	+		+						
Benzo[def]fluoren			+	+		+	+		+						+
2-Phenyl-naphthalin		+	+										+		
Dimethylphenanthren									+						
Fluoranthen		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Methylfluoranthen		+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
Pyren		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Methylpyren		+	+	+	+	+	+		+	+	+				
Benzofluoranthene		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Benzo[e]pyren		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Benzo[a]pyren		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Perylen		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Indenopyren/ Anthanthren				+			+		+		+				

Tabelle 4.7 Substanz / Probe	Peak-Nr.	R1	R2	R13	R15	R20	R30	R33	R36	R41	R47	R49	R56	R60	R63
Aromatische Ketone															
Acetophenon		X	X		X	X							X	X	X
Benzophenon	38		+	+	+										
3-Ethylbenzophenon	47	+	+	+											
Anthrachinon		+	+			+		+							+
Cyclopenta[def]phenanthrenon	56	+	+	+	+	+	+	+	+	+					+
Synthetische Duftstoffe															
4-Dihydrooxoisophoron						X									
4-Oxoisophoron		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Galaxolide	48	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+
Tonalide	49	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+
Weichmacher															
Dimethylphthalat						X							X		
Triisobutylphosphat	30	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+
Tri- <i>n</i> -butylphosphat	39	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+
Diethylphthalat		+				+				+	+	+	+X	+	
Diisobutylphthalat	50	+X	+X	+X	+X	+	+	+	+	+	+	+	+		+
Di- <i>n</i> -butylphthalat	54	+X	+	+X	+	+	+	+	+	+X	+	+	+	+	+
Methylglycolphthalat		X					X			X					
Benzylbutylphthalat								+		+	+	+			
Triphenylphosphat		X			+	+				+	+				
Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	61	+	+X	+	+	+X	+X	+	+	+	+	+	+	+	+
Diisononylphthalate										+					
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrate	33		+			+				+	+	+	+	+	+

Tabelle 4.7 Substanz / Probe	Peak-Nr.	R1	R2	R13	R15	R20	R30	R33	R36	R41	R47	R49	R56	R60	R63
Organochlorphosphate															
Tris-(2-chlorethyl)phosphat			x		x	x		x	x		x	x			x
Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat	45	+x	x		+x	+x		+x	+	+x	+x	+x			+
Thiocarbamate und Dithiocarbamate															
Methyl- <i>N,N</i> -dimethyl-thiocarbamat					x	x	x								
Methyl- <i>N,N</i> -dimethyl-dithiocarbamat	17			+					+						
Carbonsäureester, -amide und -imide															
Prenylacetat								x		x	x	x			
Methylethylmaleimid	12	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Methylvinylmaleimid						x		x		x					
<i>N,N</i> -Dibutylformamid			x		x	x									
<i>n</i> -Hexylacetat										+					
<i>N,N</i> -Diethylbenzamid		x	x												
<i>N,N</i> -Diethylnicotinamid				+										x	x
<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> - <i>o</i> -tolyl-crotonamid	35			+		+									
<i>N,N</i> -Diethyl-3-methylbenzoesäureamid	34	x	x	+x	+x	+x	x	+x	+x	x	x	x	x	x	+x
Zitronensäuretriethylester (Citroflex II)		x	x		x	x									
Tetradecansäure	42								+						
Tetradecansäuremethylester									+						

Tabelle 4.7 Substanz / Probe	Peak-Nr.	R1	R2	R13	R15	R20	R30	R33	R36	R41	R47	R49	R56	R60	R63
Terpenoide															
β-Ionon	29								+						
Dihydroactinidiolid	33			X		X	X	X	+X	X	+X	X	+X	+	X
Phytol								+							
Squalen	64	+	+	+	+	+			+		+		+		
Norhopan		+	+	+				+	+						
Koprostanol	65			+					+						
Tocopherol						+									
Cholesterol	66	+	+	+		+			+		+		+		+
Tocopherolacetat		+	+	+											
Hopan		+	+	+				+	+	+	+	+			
Koprostan-3-on						+		+	+	+	+	+	+	+	
Stigmasterol	67			+		+		+	+	+	+	+	+	+	
Sitosterol	68	+	+	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+
Stigmast-4-en-3-on				+		+		+	+	+	+	+	+	+	

Tab. 4.7 Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Wasserinhaltsstoffe der Oder; Beprobung Mai 1998 (Peaknr. s. Abb.4.26-4.30)

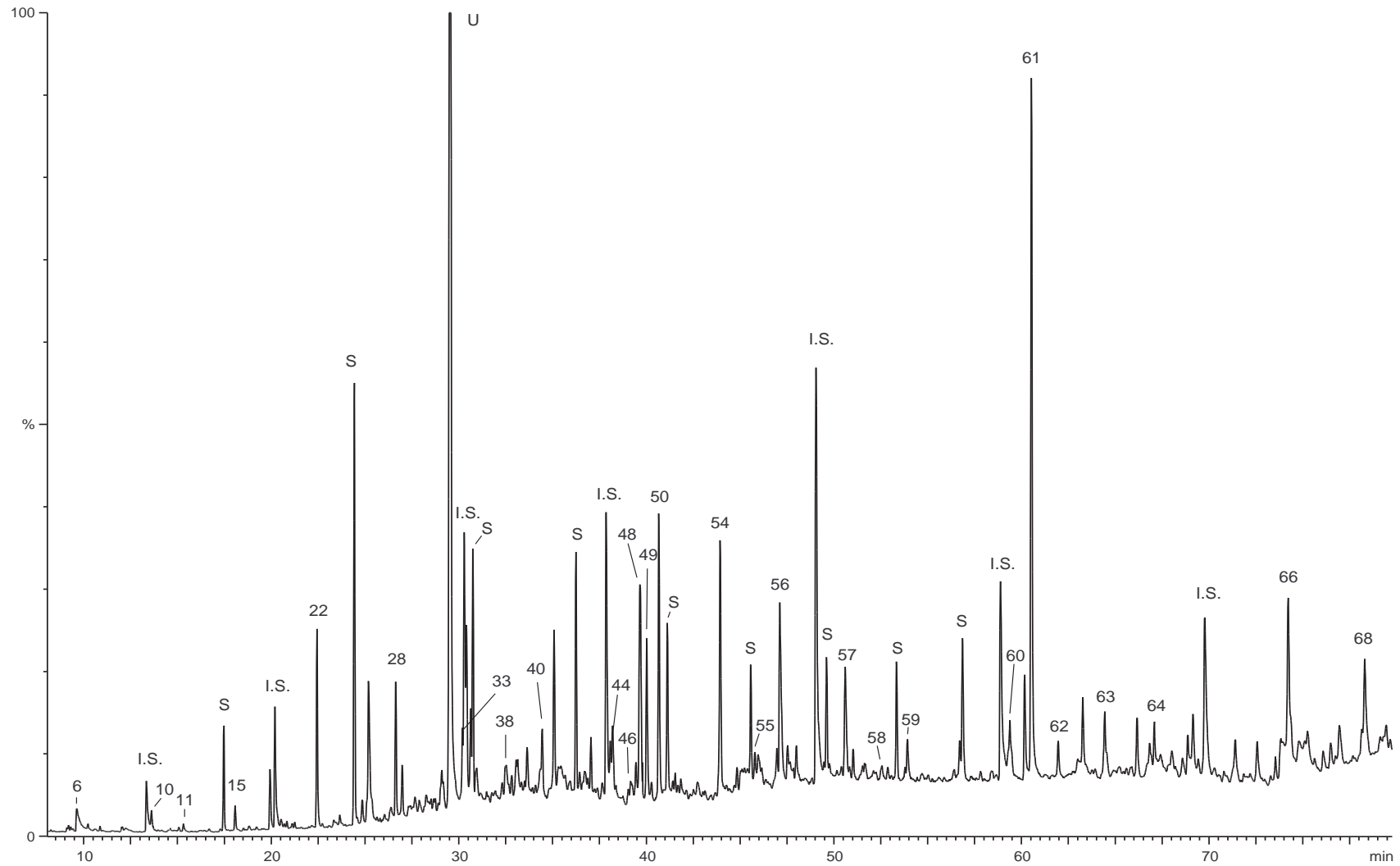


Abb. 4.26 Totalionenstromchromatogramm des Pentanextraktes einer Wasserprobe vom Probenahmeort Raciborz (R 2); (I.S.= Interner Standard, S = Silikone, U = Unbekannte Substanz, s. Abb. 4.16).

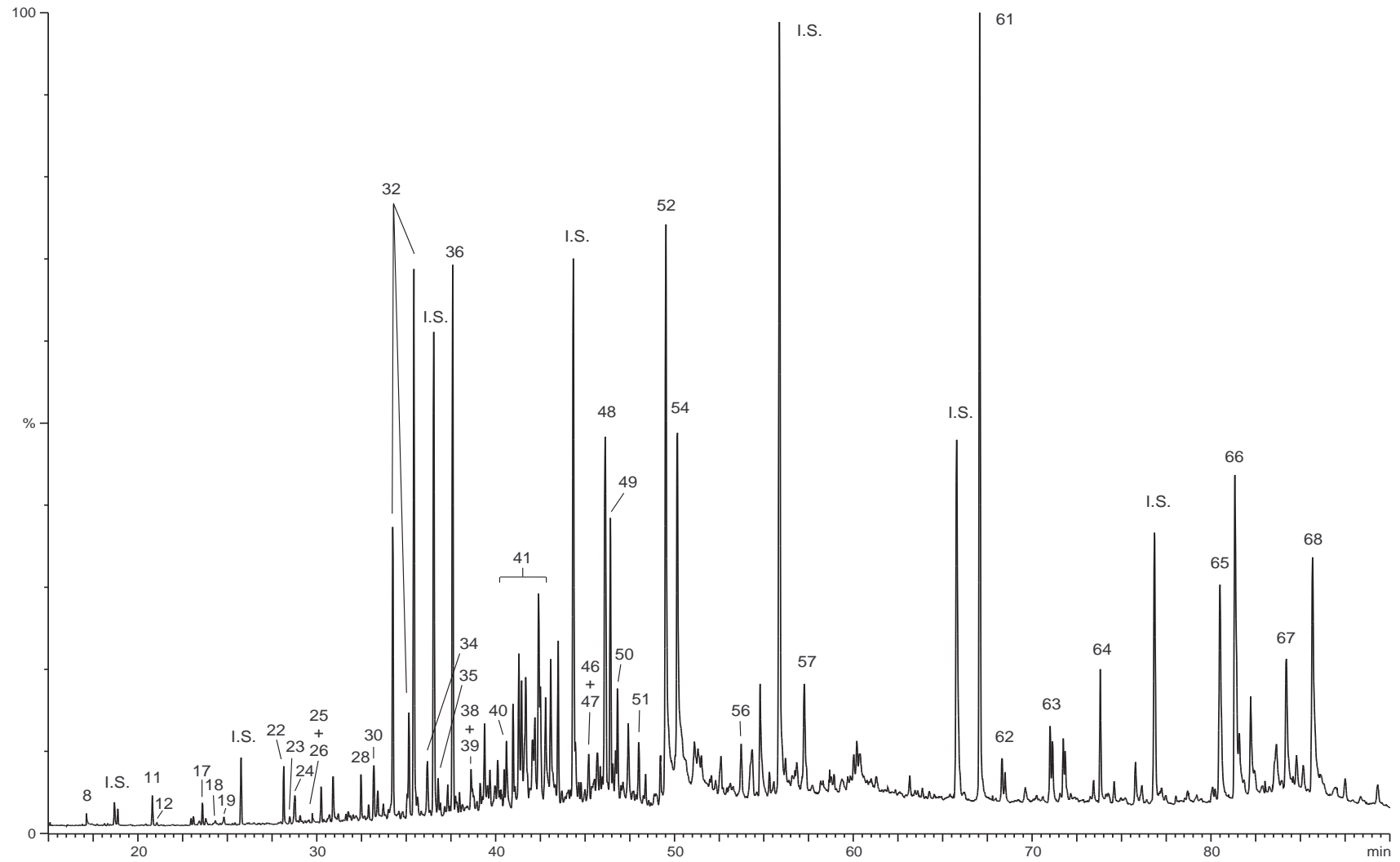


Abb. 4.27 Totalionenstromchromatogramm des Pentanextraktes einer Wasserprobe vom Probenahmeort Wrocław (R 13); (I.S.= Interner Standard).

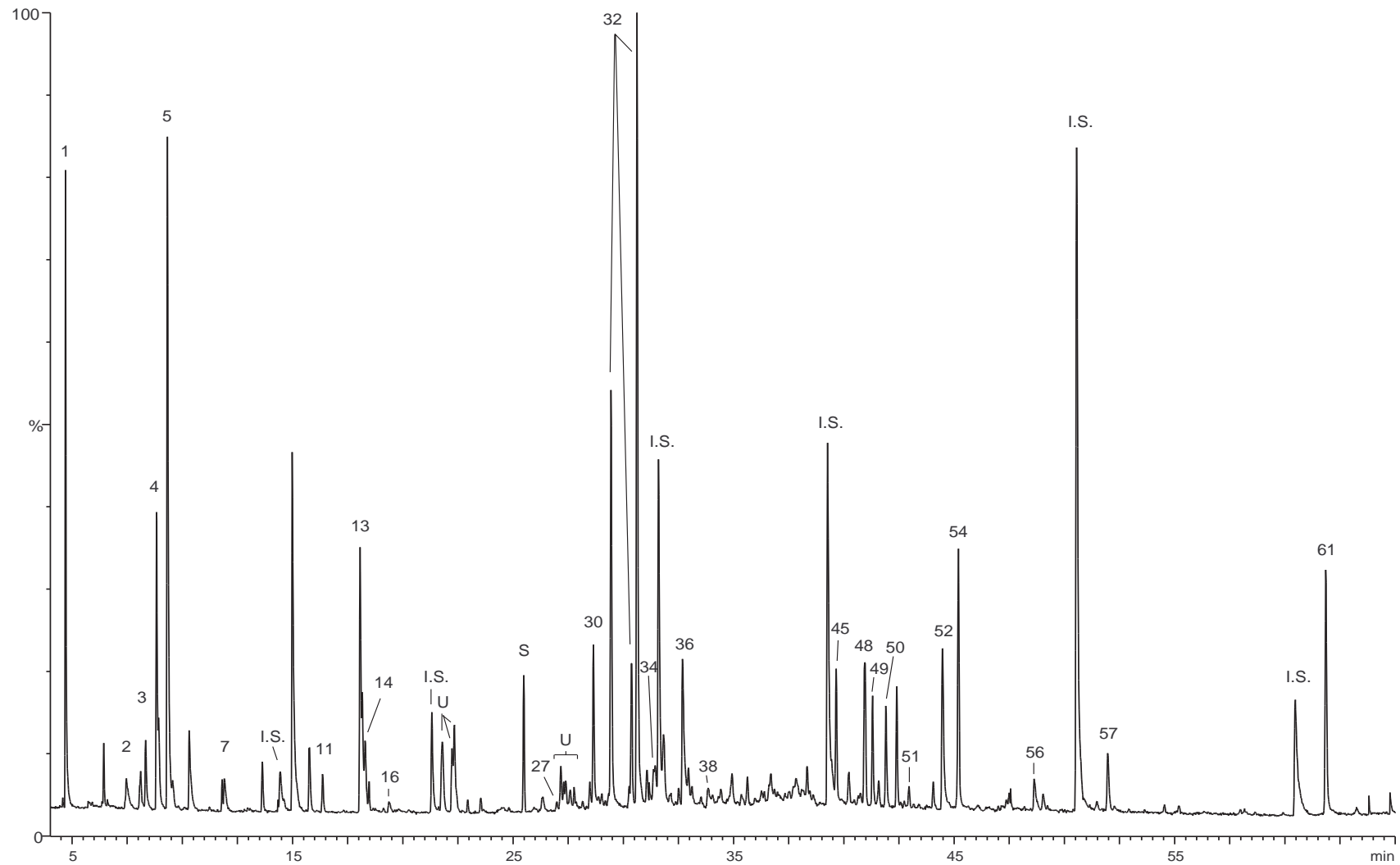


Abb. 4.28 Totalionenstromchromatogramm des Pentanextraktes einer Wasserprobe vom Probenahmeort Brzeg Dolny (R 15); (I.S.= Interner Standard, S = Silikone, U = Unbekannte Substanzen, s. Abb. 4.20).

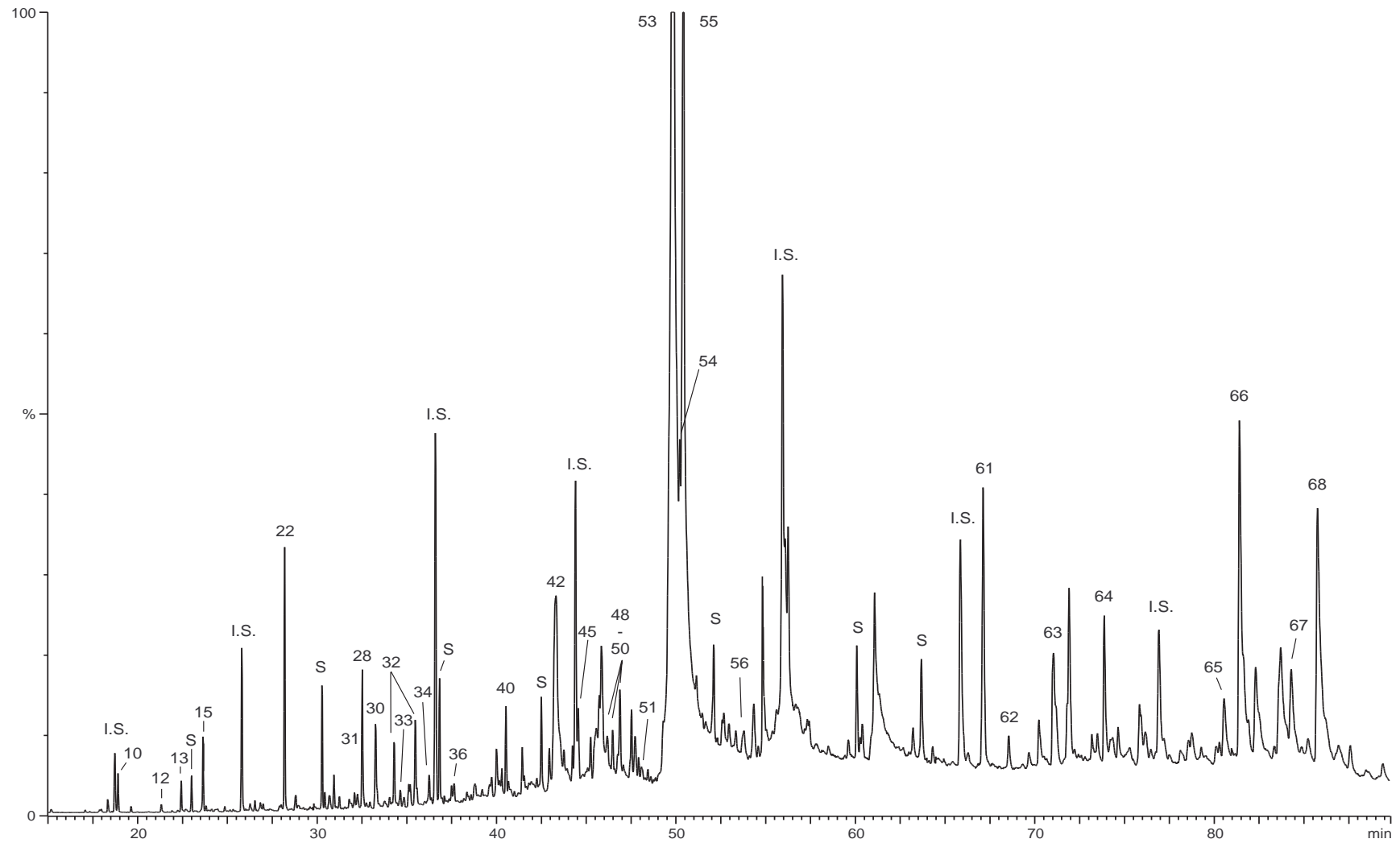


Abb. 4.29 Totalionenstromchromatogramm des Pentanextraktes einer Wasserprobe vom Probenahmeort Widuchowa (R 36); (I.S.= Interner Standard, S = Silikone)

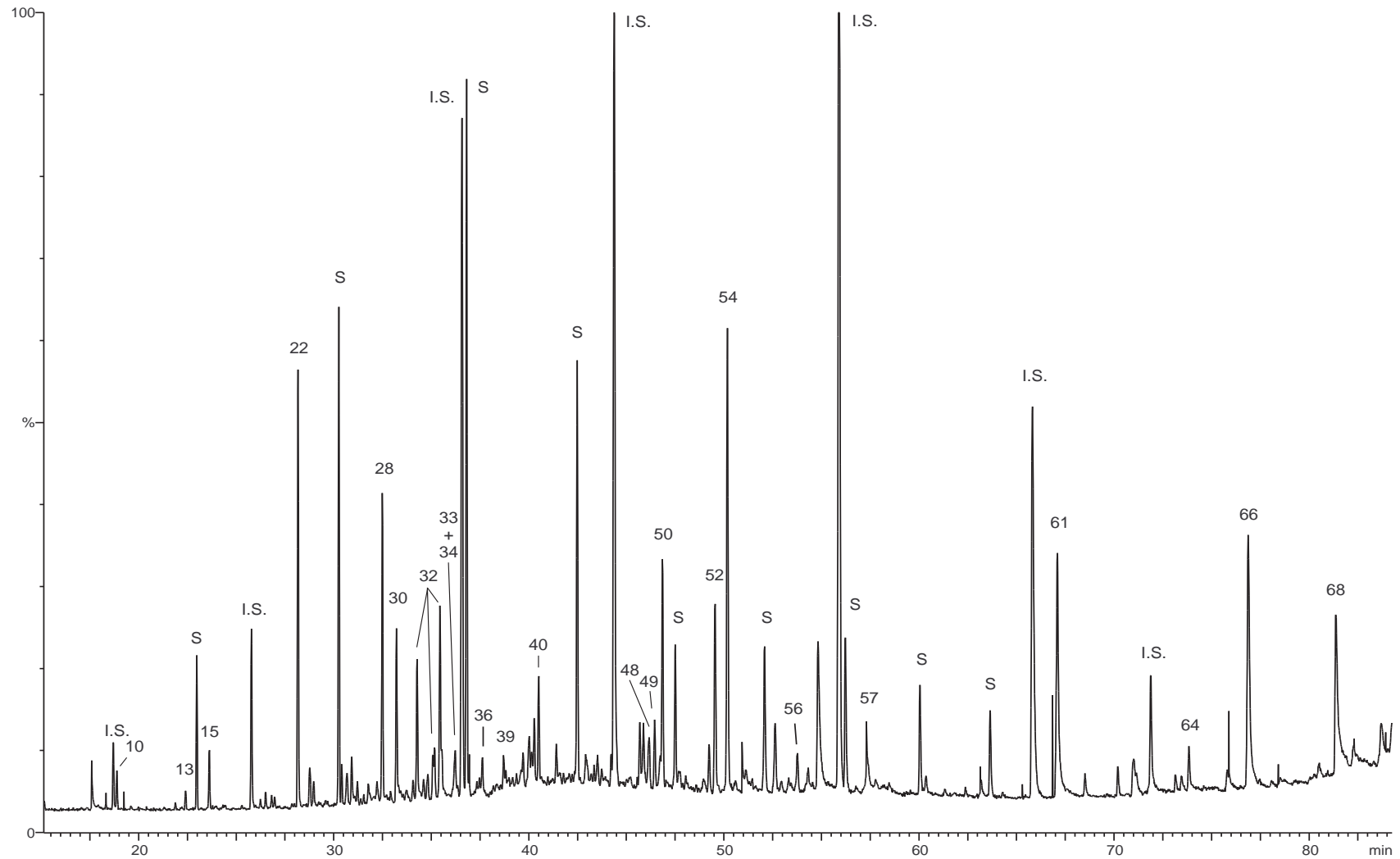


Abb. 4.30 Totalionenstromchromatogramm des Pentanextraktes einer Wasserprobe aus der Pommerschen Bucht (R 63);
 (I.S.= Interner Standard, S = Silikone)

4.4.4 Die Nebenflüsse Sleza, Kaczawa, Bobr, Nysa Luzycka und Warta

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Analysenergebnisse der im August 1997 beprobten Nebenflüsse Kaczawa (T 16) und Warta (T 32) sowie der im Mai 1998 beprobten Nebenflüsse Sleza (T 12), Bobr (T 26) und Nysa Luzycka (T 27) gemeinsam behandelt. Da die Belastungen dieser Nebenflüsse mit organischen Substanzen relativ gering sind und viele der identifizierten Verbindungen sowie deren Quellen oder Anwendungsbereiche im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurden, soll hier lediglich ein kurzer Überblick über die Belastungssituation gegeben werden. Die nach gaschromatographisch-massenspektrometrischer Analyse identifizierten Wasserinhaltsstoffe sind - nach Stoffklassen oder verwendungstechnischen Gemeinsamkeiten geordnet - in Tabelle 4.8 aufgelistet. Entsprechend ihres Eintritts in die Oder sind die Nebenflüsse von links nach rechts in der Tabelle angeordnet.

Obwohl die Warta der größte Nebenfluss der Oder ist und ein dementsprechend großes Einzugsgebiet umspannt, sind die Konzentrationen und die Vielfalt organischer Substanzen biogenen und anthropogenen Ursprungs in der hier untersuchten Probe gering. Diese Verhältnisse treffen auch auf die Nebenflüsse Bobr und Kaczawa zu. Neben den ubiquitär vorkommenden Alkylphthalaten und Alkylphosphaten werden die als Flammschutzmittel verwendeten Verbindungen Tris-(2-chlor-ethyl)phosphat und Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat gefunden. Die polycyclischen Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide sind präsent, stets begleitet von Galaxolidon, einem Oxidationsprodukt des Galaxolides. Im Nebenfluss Sleza, der kurz vor Wroclaw in die Oder mündet, treten zudem Chrysolide und Tonalide auf. Auffällig ist die Präsenz verschiedener Pestizide in der Sleza.

Die Nysa Klodzka (Neisse) weist Kontaminationen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge von C₁₁ bis C₂₉ auf sowie eine Reihe von Phenylalkanen, die auf einen Einfluss kommunaler Abwässer hindeuten. Das Spektrum der auftretenden Weichmacher ist um Zitronensäuretriethylester, Di-*iso*-butyladipat und Di-*n*-butyladipat erweitert.

Tabelle 4.8	T 12	T 16	T 26	T 27	T 32
Substanz/Probe	Sleza	Kaczawa	Bobr	Nysa L.	Warta
Aliphat. Kohlenwasserstoffe					
n-Dodecan	+	+		+	
n-Tridecan	+	+		+	
n-Tetradecan	+	+	+	+	
n-Pentadecan	+			+	
n-Hexadecan	+			+	
n-Heptadecan	+			+	
n-Octadecan	+			+	
n-Nonadecan	+			+	
n-Eicosan				+	
n-Heneicosan				+	
n-Docosan				+	+
n-Tricosan				+	+
n-Tetracosan				+	+
n-Pentacosan				+	+
n-Hexacosan				+	
n-Heptacosan				+	
n-Octacosan				+	
n-Nonacosan				+	
Phenylalkane					
6-Phenylundecan				+	
5-Phenylundecan				+	
6-Phenyldodecan				+	
5-Phenyldodecan				+	
7-Phenyltridecan				+	
6-Phenyltridecan				+	
5-Phenyltridecan				+	
PAH, Me-PAH					
Fluoranthren	+		+	+	+
Methylfluoranthren	+		+	+	
Pyren	+		+	+	+
Methylpyren	+			+	
Benzofluoranthene	+		+	+	
Benzo[e]pyren	+		+	+	
Benzo[a]pyren	+		+	+	
Perylen	+		+	+	+
Indenopyren, Anthanthren	+				

Tabelle 4.8	T 12	T 16	T 26	T 27	T 32
Substanz/Probe	Sleza	Kaczawa	Bobr	Nysa L.	Warta
Chloraliphaten					
1,1,2,2-Tetrachlorethan	+				
Aromatische Ketone					
Acetophenon	+			x	
Cyclopenta[def]phenanthrenon	+	+		+	
Synthetische Duftstoffe					
4-Dihydrooxoisophoron				x	
4-Oxoisophoron	x			x	
Chrysolide	+				
Phantolide	+				
Galaxolide	+		+	+	+
Tonalide	+	+	+	+	+
Weichmacher					
Dimethylphthalat				x	
Tributylphosphat		+		+	+
Diethylphthalat	+			+	
Diisobutylphthalat	+	+	+	+	+
Di- <i>n</i> -butylphthalat	+	+	+	+	+
Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	+	+	+	+	+
Diisobutyladipat				x	
Di- <i>n</i> -butyladipat				x	
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat		+	+	+	+
Zitronensäuretriethylester				x	
Tris-(2-butoxyethyl)phosphat		+			
Triphenylphosphat		+			
Organochlorphosphate					
Tris-(2-chlorethyl)phosphat	x			x	x
Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat		+		+	x
Lactone					
Dihydroactindiolid	x				
Galaxolidon	+	+	+	+	
Sulfone					
<i>N</i> -Butylbenzolsulfonamid	x				
Diphenylsulfon	+				

Tabelle 4.8	T 12	T 16	T 26	T 27	T 32
Substanz/Probe	Sleza	Kaczawa	Bobr	Nysa L.	Warta
Carbonsäureester, -amide und -imide					
Methylethylmaleimid	x			x	
N,N-Dibutylformamid				x	
N,N-Diethyl-3-methylbenzoesäureamid	x	+		x	+
Palmitinsäuremethylester	+	+	+	+	
Diisooctyladipat		+			
Palmitinsäuretetradecanoat	+				
Palmitinsäurehexadecanoat	+				
Stearinsäurehexadecanoat	+				
Alkohole					
Triethylenglycoldimethylether				x	
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	+			+x	+
1-(2-Butoxyethoxy)ethanol		x			
2-Chlorcyclohexanol	x				
Aldehyde, Ketone					
Benzaldehyd				x	
N-Heterocyclen					
Dimethylchinolin		+			
Dimethylpyrimidin				x	
2-Methylbenzotriazol				x	
Isocyanurate					
Triallylisocyanurat				+x	
Pestizide					
Atrazin	x				
Terbutylazin	+				
Alachlor	+				
Metolachlor	+				
Ethofumesat	+				
Cycloat	+				
Terpenoide					
Squalen			+	+	
Norhopan				+	+
Tocopherol				+	+

Tabelle 4.8	T 12	T 16	T 26	T 27	T 32
Substanz/Probe	Sleza	Kaczawa	Bobr	Nysa L.	Warta
Koprostanol					
Cholesterol				+	+
Tocopherolacetat					+
Hopan				+	
Koprostanon				+	+
Stigmasterol				+	+
Sitosterol					
Sigmast-4-en-3-on				+	

Tab. 4.8 Gaschromatographisch-massenspektrometrisch identifizierte Wasserinhaltsstoffe der Oder-Nebenflüsse Sleza, Kaczawa, Bobr, Nysa Luzycka und Warta.

4.5 Strukturaufklärung und Identifizierung ausgewählter Xenobiotika

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Identifizierung und Synthese ausgewählter Substanzen dargestellt, die aus der großen Bandbreite der Wasserinhaltsstoffe aufgrund ihrer weiten Verbreitung oder der hohen Konzentrationen, mit denen sie in den untersuchten Proben auftraten, ausgewählt wurden. Um Strukturvorschläge, die auf der Basis massenspektrometrischer Daten entwickelt wurden, verifizieren zu können, wurden authentische Referenzsubstanzen benötigt. Die Synthese dieser Verbindungen ist jeweils kurz beschrieben. Zudem wird versucht, den elektronenstoßinduzierten Zerfall der Verbindungen zu interpretieren, auch wenn keine speziellen Untersuchungen wie *linked scan*- oder MS/MS-Experimente über ionen-genetische Zusammenhänge durchgeführt wurden.

4.5.1 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on

Wie die gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analysen des Oderwassers gezeigt haben, ist 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80** im gesamten Flusslauf bis in die Pommersche Bucht präsent. Das Auftreten dieser Verbindung wurde erstmalig in einem Nebenfluss der Elbe beschrieben, wobei die dort beobachteten Konzentrationen relativ gering waren [94]. Auch in der Lippe wurde die Substanz detektiert [95]. Nachfolgend werden Identifizierung und Strukturaufklärung dieser Verbindung dargestellt.

Bei der gaschromatographischen Trennung an einer unpolaren Quarzkapillarsäule treten vier Peaks mit relativ ähnlichen Massenspektren auf, die von einer chiralen Cyclodextrinphase in sieben Peaks getrennt werden. Dabei konnte aufgrund der Flächenverhältnisse der einzelnen Peaks der Schluss gezogen werden, dass es sich um Enantiomerentrennungen handelt, wobei die Enantiomeren der Isomere 2 und 3 bei Verwendung der chiralen Phase coeluierten. Gestützt wird diese Interpretation durch die Registrierung des Fragmentions $m/z = 115$, das in den Spektren von Isomer 1 und 2 nicht auftritt und daher für die Zuordnung der Peaks auf den verschiedenen Phasen dienlich ist. Aufgrund dieses gaschromatographischen Verhaltens konnte vermutet werden, dass die Verbindung mindestens drei Chiralitätszentren besitzt.

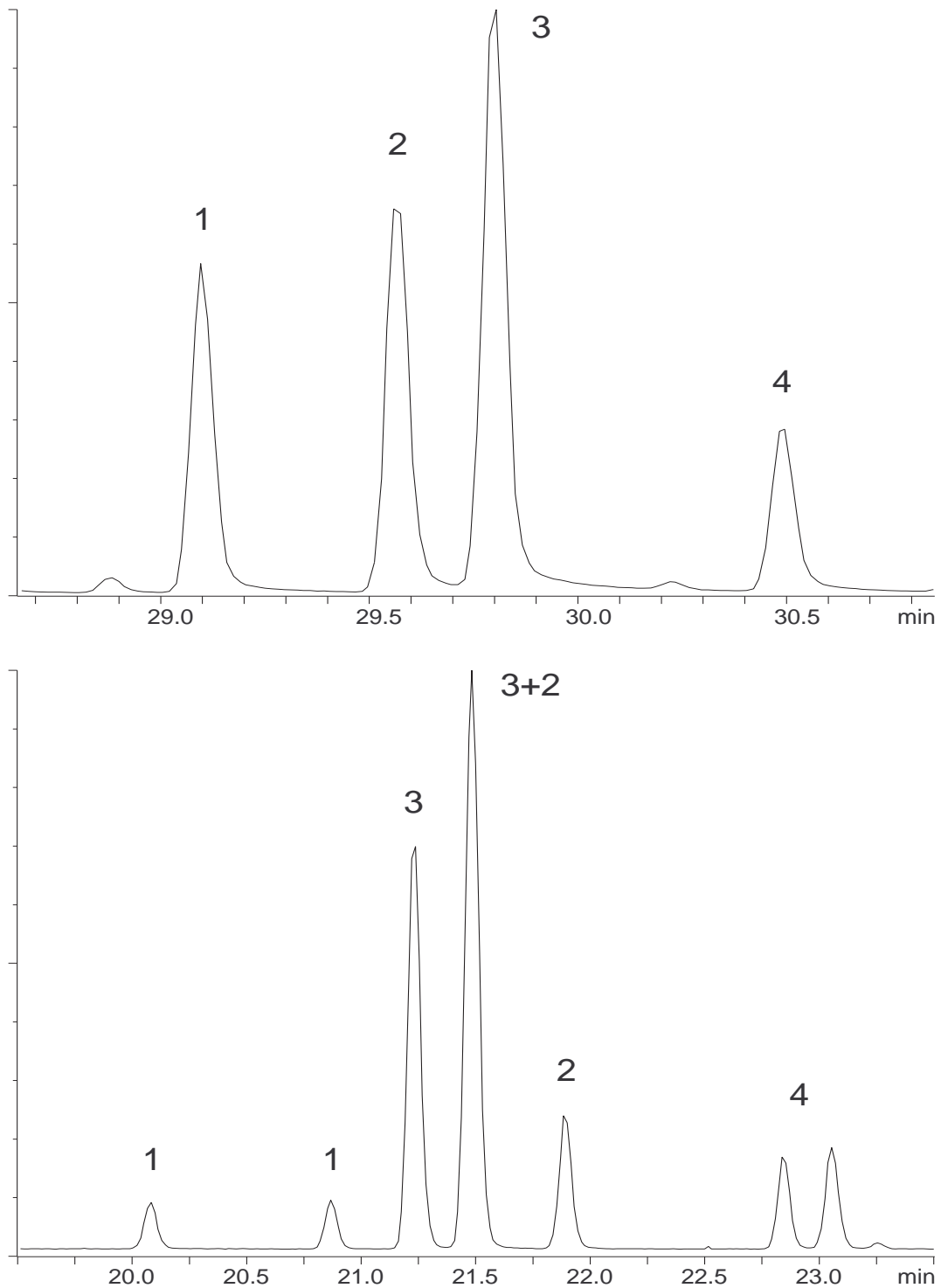


Abb. 4.31 Gaschromatographische Trennung von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80** an achiraler (oben: BPX 5, 30 m; 80 °C, 3 min, 10 °C / min → 300 °C, 10 min) und chiraler (unten: Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin, 25 m; 80 °C, 3 min, 3 °C / min → 170 °C, 20 min) stationärer Phase. (Die unterschiedlichen Anteile der Enantiomerenpaare 1 und 4 in den beiden Chromatogrammen erklären sich durch die zwischenzeitlich erfolgte säulenchromatographische Reinigung der Probe, bei der ein Teil der Diastereomere abgetrennt wurde).

Das Massenspektrum ist in Abb. 4.32 gezeigt. Durch Hochauflösungs-MS wurden die Elementarzusammensetzungen der Fragmentionen ermittelt. Das Molekülion wird unter EI^+ -Bedingungen nicht beobachtet, durch CI^+ -Messungen mit Ammoniak als Reaktandgas konnte die Molekülmasse $M = 198$ ermittelt werden. Der Verlust von 28 amu aus dem Molekülion zum ersten Fragmention $m/z = 170$ ($C_{10}H_{18}O_2$) könnte sowohl von der Extrusion einer C_2H_4 - als auch einer CO-Einheit herrühren, sodass als Molekülsummenformeln $C_{10}H_{18}O_3$ bzw. $C_{12}H_{22}O_2$ postuliert wurden. Die Abspaltung eines Propyl-Restes aus $m/z = 170$ führt zum Basepeak $m/z = 127$ ($C_7H_{11}O_2$). Das Auftreten des Fragmentions $m/z = 155$ mit der Elementarzusammensetzung $C_9H_{15}O_2$ ließ die umgekehrte Reihenfolge dieser Fragmentierungsschritte ebenfalls möglich erscheinen ($M^+ - C_3H_7 \rightarrow m/z = 155$; $m/z = 155 - C_2H_4 \rightarrow m/z = 127$), womit sich $C_{12}H_{22}O_2$ für die Summenformel der Verbindung ergibt.

Die Vermutung, es handle sich um eine Carbonylverbindung, deren erstes Fragmention ein McLafferty-Umlagerungsprodukt nach C_2H_4 -Extrusion ist, konnte mithilfe von IR-Daten erhärtet werden, die durch Untersuchung eines Oderwasserextraktes mit einer GC-FTIR-Kopplung gewonnen wurden. Die im Vergleich zur Massenspektrometrie wesentlich geringere Empfindlichkeit der IR-Spektroskopie gestattete lediglich eine Detektion der beiden Hauptkomponenten im selected wavelength chromatogram im Wellenzahlenbereich von $1755-1770\text{ cm}^{-1}$ (s. Abb. 4.34). Die beiden erhaltenen IR-Spektren zeigen jeweils eine Carbonylbande, deren Frequenz auf ein δ -Lacton hindeutet (s. Abb. 4.35).

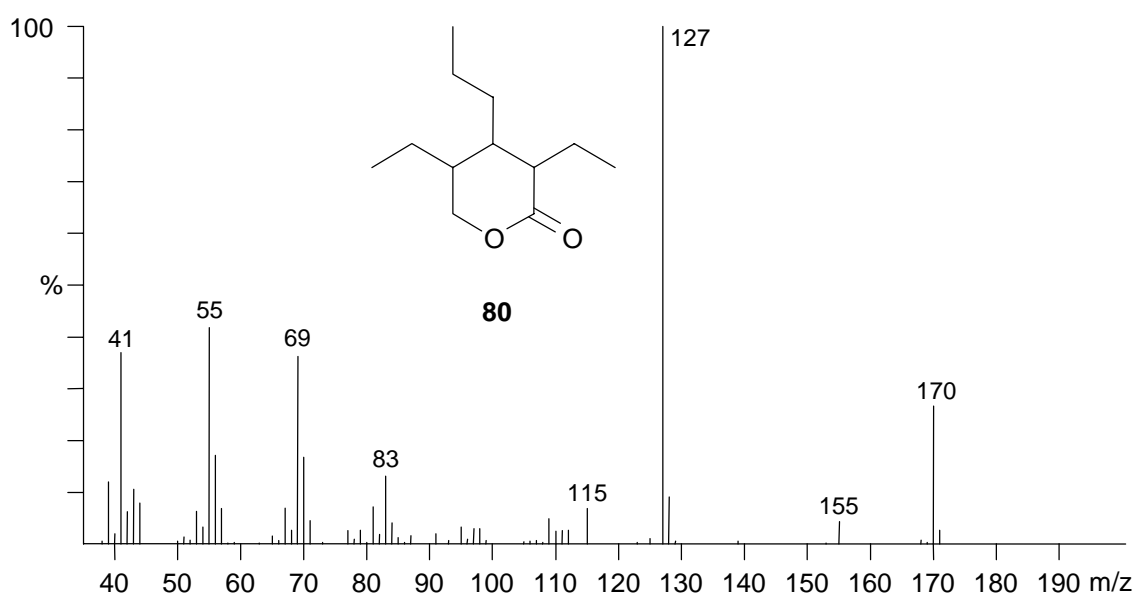


Abb. 4.32 EI^+ -Massenspektrum von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80**.

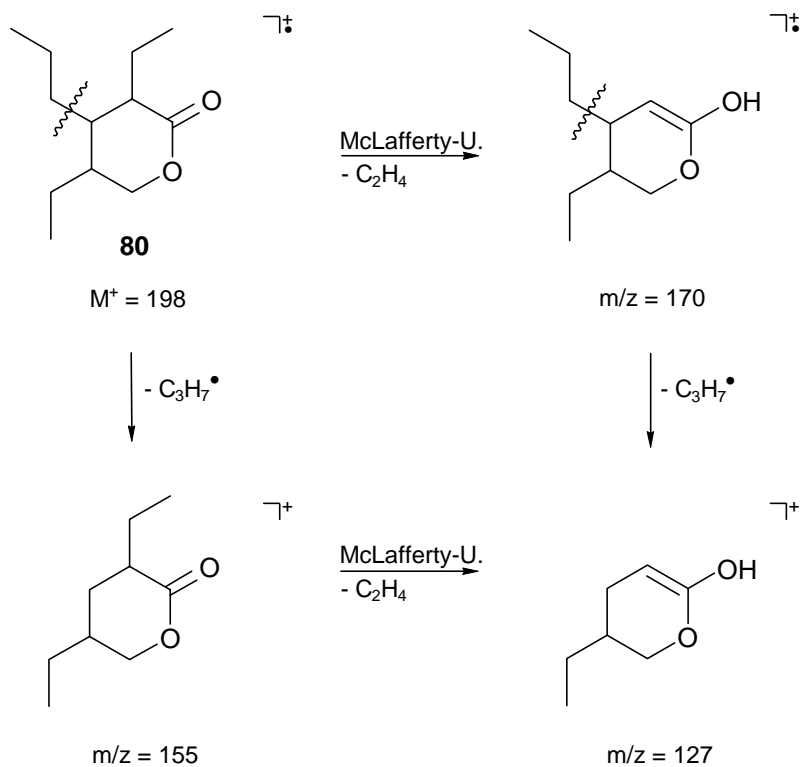


Abb. 4.33 Mögliche massenspektrometrische Fragmentierung von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80**.

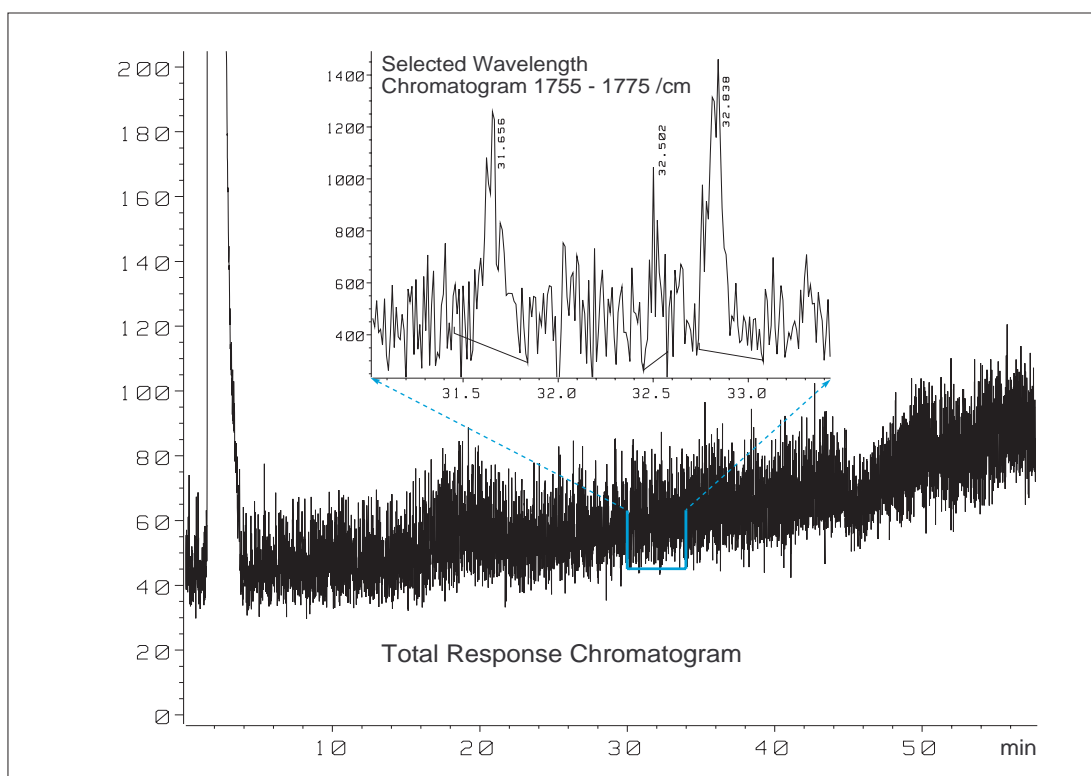


Abb. 4.34 GC/FTIR Gram-Schmidt Response Chromatogram des Pentanextraktes einer Oderwasserprobe (R 15) und selected wavelength Chromatogram im Wellenzahlenbereich 1755-1775 cm^{-1} .

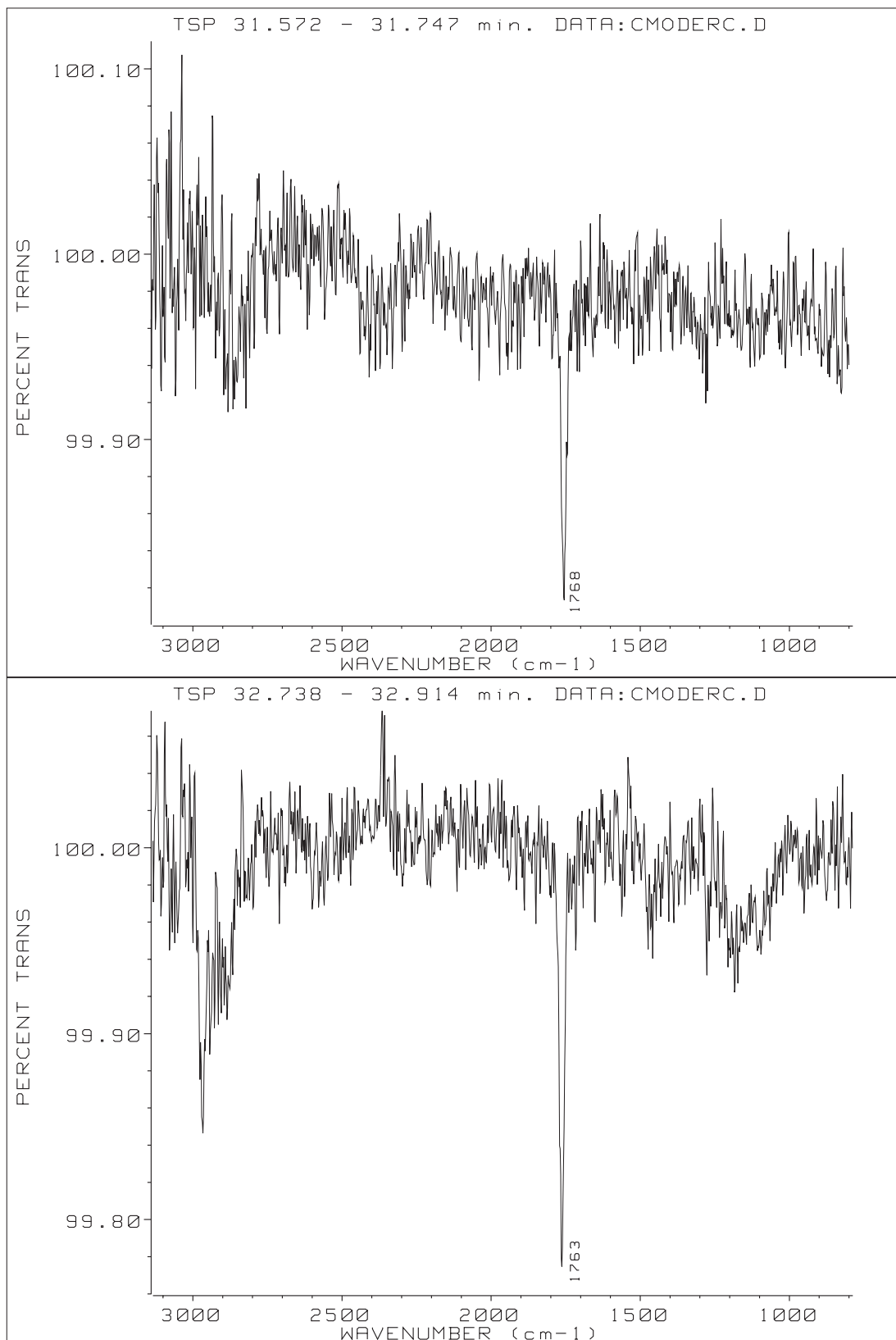


Abb. 4.35 Gasphasen-FTIR-Spektren der beiden Hauptkomponenten von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80** im Pentanextrakt der Oderwasserprobe (R 15).

3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80** wird bei der Selbstkondensation von 2-Ethylhexenal **81** gebildet. Es wurde erstmals als Nebenprodukt in Versuchen beschrieben, 2-Ethylhexenal einer Cannizzaro-Reaktion zu unterwerfen [96]. Unter relativ drastischen Bedingungen (50 %ige Natronlauge, 200° C, 22 h) wird neben verschiedenen C₄-Spaltprodukten dabei je nach Reaktionsdauer und -temperatur das Lacton in Ausbeuten bis zu 40 % erhalten.

In einer Michael-Addition reagiert *n*-Butanal **82** unter basischen Bedingungen mit 2-Ethylhexenal **81** unter Bildung von 2,4-Diethyl-3-*n*-propylglutardialdehyd **83**, der nach intramolekularer Disproportionierung (**84**) das Lacton **80** liefert. Bei Einsatz von 2-Ethylhexenal als einziges Edukt muss der Michael-Addition eine Retro-Aldol-Spaltung zu *n*-Butanal vorausgehen [97]. Ein anderer Bildungsmechanismus wird ebenfalls diskutiert [98]. Danach isomerisiert 2-Ethylhexenal im ersten Schritt zum Dienol **81b**, welches als Dien-Komponente in einer Diels-Alder-Reaktion mit weiterem 2-Ethylhexenal zu **85** cyclisiert und unter hydrolytischer Spaltung der Doppelbindung unter Verlust von *n*-Butanal den Dialdehyd **83** liefert, welcher nach Cannizzaro intramolekular zu 3,5-Diethyl-4-*n*-propyl-tetrahydropyran-2-on **80** reagiert. Die bekannt hohe Tendenz α,β -ungesättigter Aldehyde, Hetero-Diels-Alder-Reaktionen einzugehen [99], lässt diesen Weg allerdings weniger plausibel erscheinen. Statt **85** würde sich aus 2-Ethylhexenal bevorzugt **86** bilden.

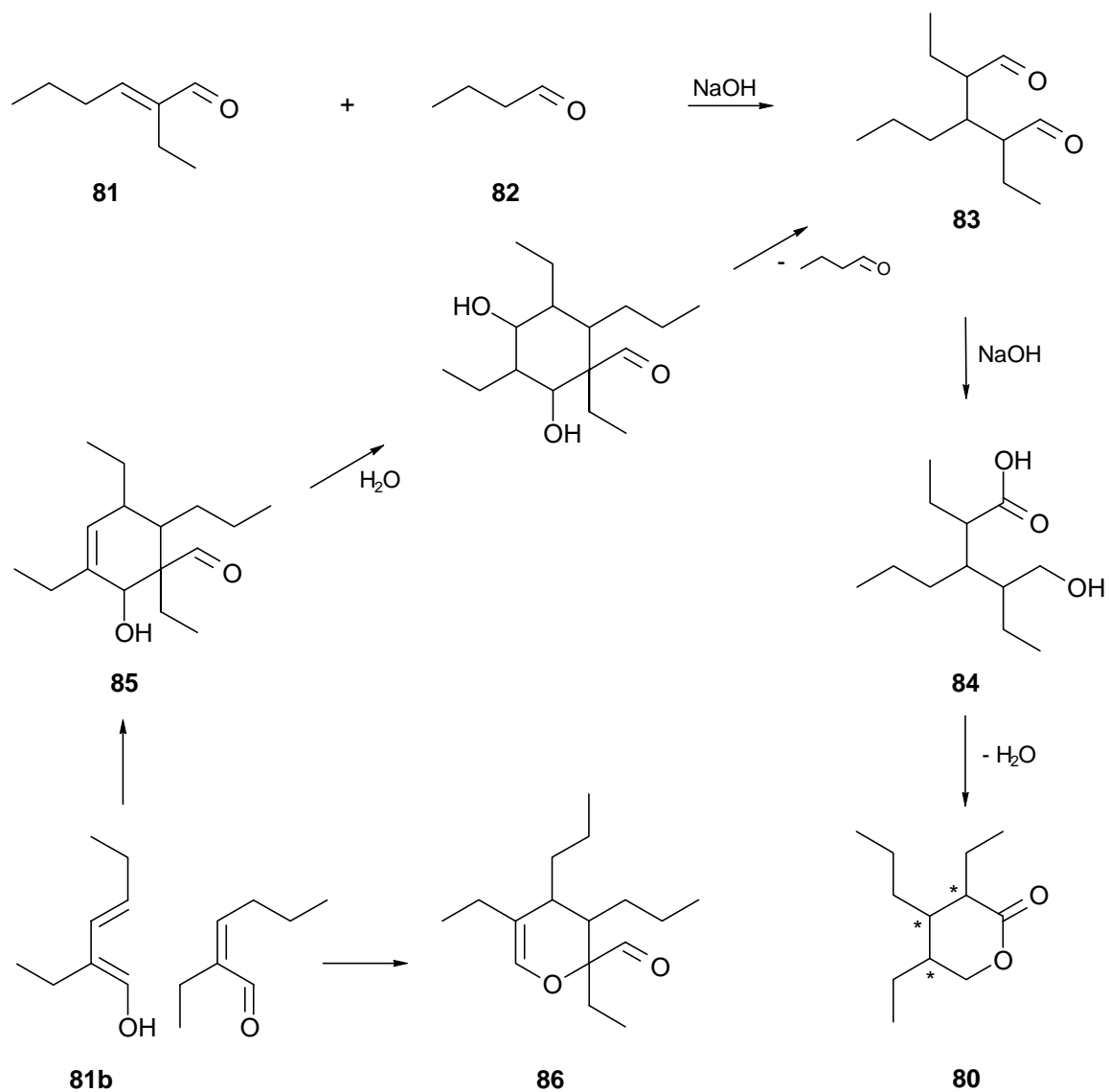


Abb. 4.36 Bildung von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80**.

Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, wird nicht 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80**, sondern das Produkt einer Aldolreaktion, 6-Formyl-5-propyl-2,4,6-triethyl-2-cyclohexen-1-ol **87**, erhalten [100]. Dieses Aldol-Dimer wird mit zunehmender Reaktionszeit durch intramolekulare Disproportionierung zu 3,5-Diethyl-4-propyl-6-(2-(1-hydroxy)butyl)-tetrahydropyran-2-on **90** umgewandelt oder liefert in einer Cannizzaro-Reaktion mit weiterem 2-Ethylhexenal 6-Hydroxymethyl-5-propyl-2,4,6-triethyl-2-cyclohexen-1-ol **88** und 2-Ethyl-2-hexensäure **89**, wobei die Bildung des Lactons **90** bei erhöhter Reaktionstemperatur begünstigt ist [101].

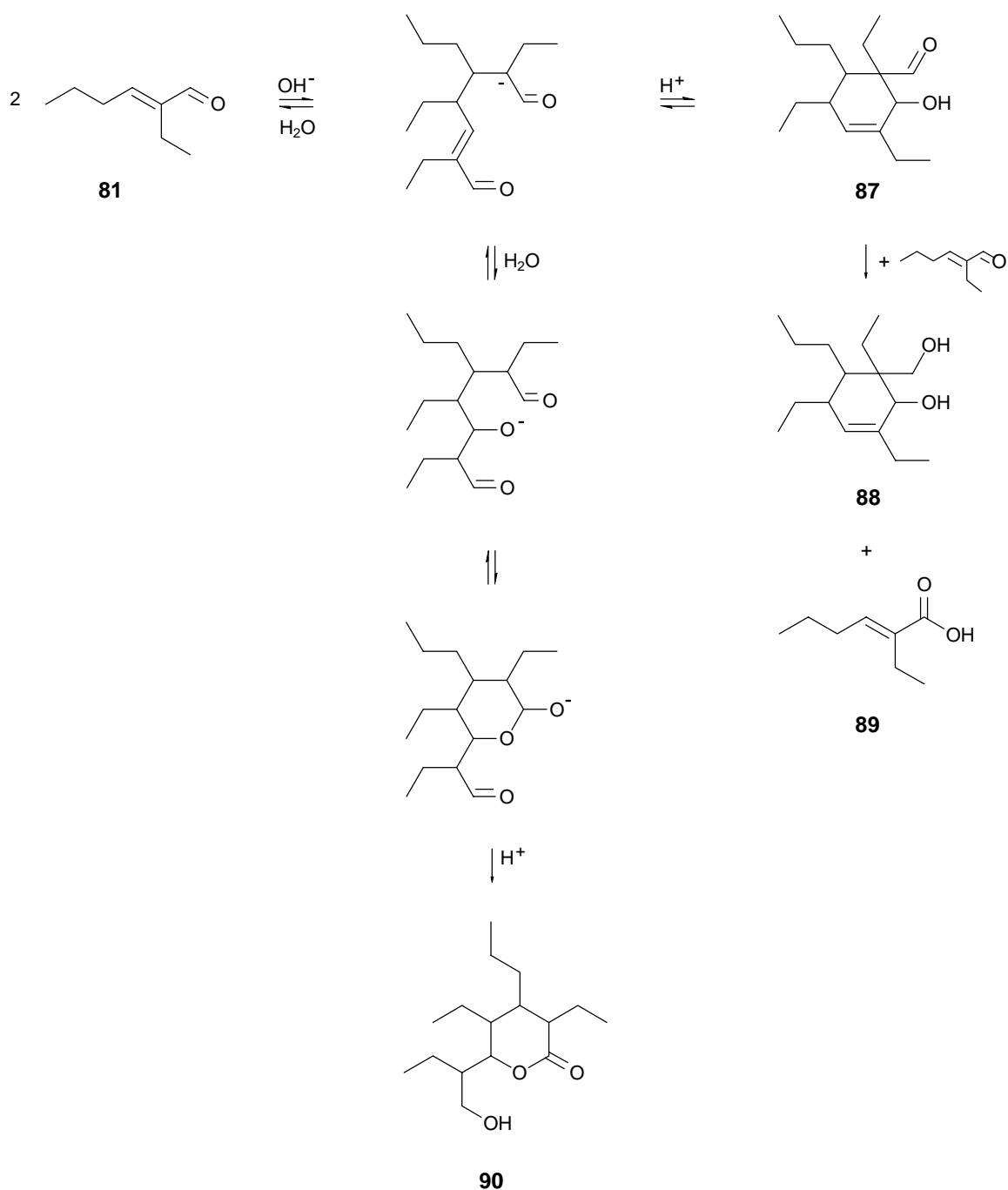


Abb. 4.37 Bildung eines Aldols **87**, Glycols **88** und Lactons **90** bei der basenkatalysierten Selbstkondensation von 2-Ethylhexenal.

Um die Ausbeute des 3,5-Diethyl-4-*n*-propyl-tetrahydropyran-2-ons **80** zu erhöhen, wurden bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthese die Edukte 2-Ethylhexenal und *n*-Butanal in äquimolaren Mengen eingesetzt und entsprechend der obigen Ausführungen relativ drastische Reaktionsbedingungen gewählt. Bei dieser Umsetzung wurde in etwa gleichen Mengen wie das

Zielmolekül eine Gruppe von Verbindungen gebildet, die im Gaschromatogramm in sieben, teilweise unvollständig getrennten Peaks mit ähnlichen Massenspektren ca. 10 min. später eluiert. Möglicherweise handelt es sich dabei um das Lacton **90**, das aufgrund der vorhandenen fünf Chiralitätszentren in sechzehn Diastereomerenpaaren vorliegen kann. Ein repräsentatives Massenspektrum ist in Abbildung 4.38 gezeigt. Es lassen sich Analogien zur Fragmentierung des 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-ons **80** vermuten, sodass das Spektrum folgendermaßen interpretiert werden kann: Aus dem Molekülion $M^+ = 270$ wird nach McLafferty-Umlagerung unter Verlust von 28 amu das Fragmentation $m/z = 242$ gebildet, das unter Abspaltung der Butylalkohol-Einheit (73 amu) $m/z = 169$ liefern könnte. Die umgekehrte Reihenfolge dieser Fragmentierungsschritte führt zum Basepeak $m/z = 197$, aus dem wiederum das Fragmentation $m/z = 169$ hervorgehen könnte. Zudem zeigt ein Fragmentation $m/z = 252$ die Abspaltung von Wasser aus dem Molekülion an; der Verlust einer Hydroxymethylgruppe wird ebenfalls beobachtet ($M^+ - 31 \rightarrow m/z = 239$).

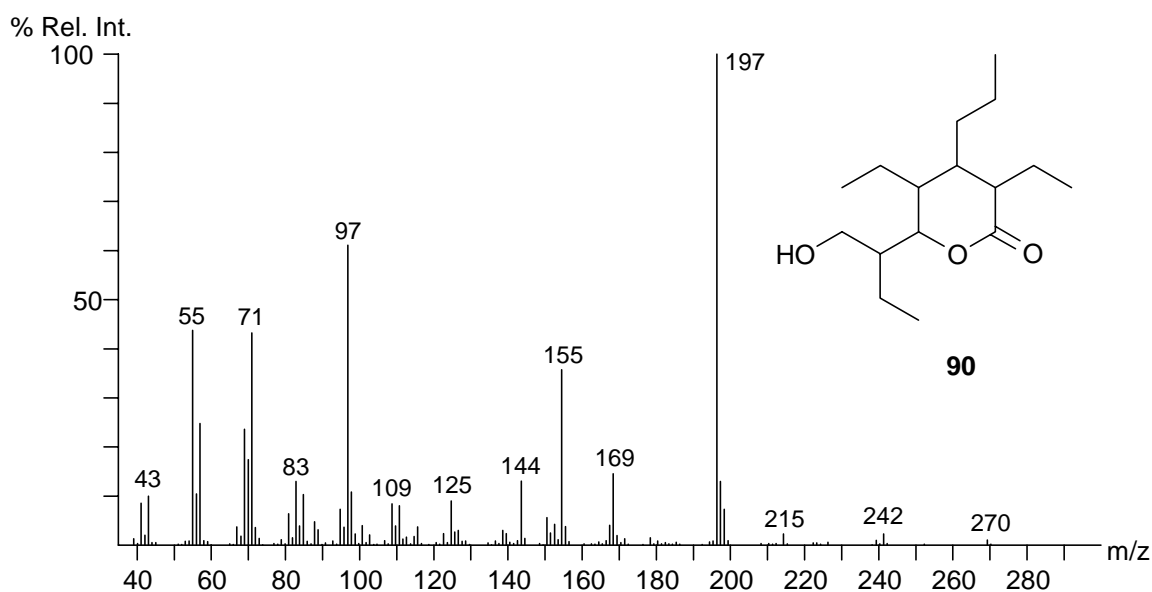


Abb. 4.38 EI^+ -Massenspektrum und postulierte Struktur eines Nebenprodukts der Synthese von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80**.

3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80** wird auch als Nebenprodukt der Markovnikov-Guerbet-Kondensation von 2-Butanol zur Darstellung von 2-Ethylhexanol erhalten [102]. Dabei werden in erster Linie drei Isomere gebildet, die sowohl im Laborversuch als auch im industriellen Maßstab in relativ ähnlichen Mengenverhältnissen von ca. 20-30%, 60-70% und 5-10% auftreten. Dem mithilfe präparativer Gaschromatographie isolierten Hauptprodukt wurde nach Oxidation mit

Kaliumpermanganat zum Racemat der 2,4-Diethyl-3-propylpentan-1,5-dicarbon-säure die Konfiguration 3,5_{trans}-Diethyl-4_{cis}-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **c** bzw. 3,5_{trans}-Diethyl-4_{trans}-*n*-propyltetrahydro-pyran-2-on **d** zugeschrieben [103], während nach Verseifung des bei der Selbstkondensation von 2-Ethylhexenal gebildeten Produkts die *meso*-Form der 2,4-Diethyl-3-propylpentan-1,5-dicarbon-säure erhalten wird. Daraus ergeben sich die Konfigurationen 3,5_{cis}-Diethyl-4_{trans}-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **a** bzw. 3,5_{cis}-Diethyl-4_{cis}-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **b**, wobei **a** aufgrund der dreifachen äquatorialen Lage der Substituenten begünstigt sein sollte [100].

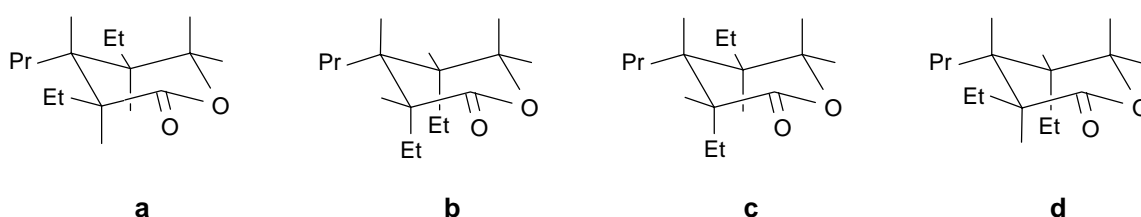


Abb. 4.39 Konformationen von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on **80**.

In den Proben der Oder werden andere Konzentrationsverhältnisse vorgefunden als bei der Synthese im Labor oder den in der Literatur beschriebenen: Isomer 1 hat ca. 38 %, Isomer 2 ca. 11 %, Isomer 3 ca. 49 % und Isomer 4 ca. 2 % Anteil an der Summe (vergl. Abb. 4.28). Es ist denkbar, dass die Konzentrationsverhältnisse durch Epimerisierung verändert werden. Welcher Syntheseprozess dem Auftreten des Lactons in der Oder zugrundeliegt, ist nicht eindeutig zu bestimmen, es dürfte sich aber um die industrielle Herstellung von 2-Ethylhexanol handeln, die am einfachsten auf der Hydroformylierung von Propen zum *n*-Butanal und anschließender Aldolkondensation zum 2-Ethylhexenal beruht, welches zum Alkohol reduziert wird. Die Guerbet-Reaktion hat sich als Industrieprozess nicht etablieren können [104].

2-Ethylhexanol ist nach den leichteren Alkoholen (Methanol bis Butanol) mit einer weltweiten Produktionsrate von etwa 2×10^6 t/a der wichtigste synthetische Alkohol [105]. Etwa 70 % davon werden zur Herstellung von Bis-(2-ethylhexyl)phthalat und Bis-(2-ethylhexyl)adipat verwendet, die die wichtigsten Weichmacher für Polyvinylchlorid darstellen [106]. Das zweite Anwendungsgebiet ist die Produktion von 2-Ethylhexylacrylat, das zur Herstellung von Oberflächenbehandlungsmitteln, Druckfarben und Imprägniermitteln verwendet wird. Angesichts dieser hohen Produktionsraten von 2-Ethylhexanol dürften auch bei nur geringer Nebenprodukt-

bildung die anfallenden absoluten Mengen von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydro-pyran-2-on beträchtlich sein.

An den Probenahmepunkten Wroclaw (R 13) und Brzeg Dolny (R 15) ist das Lacton **80** im *n*-Pentanextrakt die Hauptkomponente, sodass davon ausgegangen werden kann, dass hier punktuelle Emissionsquellen vorliegen (s. Abb. 4.27 und 4.28).

4.3.2 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8-hexamethylcyclopenta[*g*]-2-benzopyran-1-on (Galaxolidon)

Bei diesem Lacton handelt es sich um ein Oxidationsprodukt des Moschusersatzstoffes Galaxolide **52**. Die Verbindung wurde erstmalig in Elbewasserproben detektiert. Aufgrund der Analogien der EI⁺-Massenspektren wurde damals vermutet, dass es sich um ein Homologes von Galaxolide handeln könnte [92].

Durch hochaufgelöste Massenspektrometrie konnten nun die Elementarzusammensetzungen der beiden intensivsten Ionen des Spektrums bestimmt werden. Das Molekülion $m/z = 272$ hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_2$ und damit ein Sauerstoffatom und nicht, wie zunächst vermutet, eine Methyleneinheit mehr als Galaxolide. Die Abspaltung einer Methylgruppe führt zur Fragmentation $m/z = 257$ der Zusammensetzung $C_{17}H_{21}O_2$.

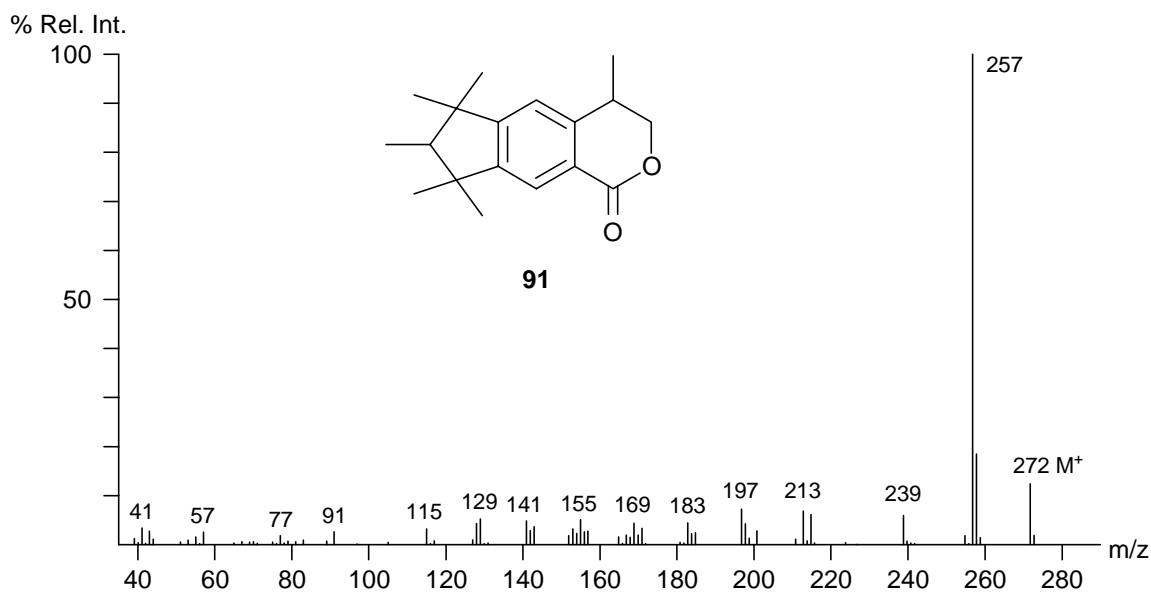


Abb. 4.40 EI⁺-Massenspektrum von Galaxolidon **91**.

Die für eine Oxidation präferierte Position im Galaxolide **52** ist der zum aromatischen Ring und zum Ethersauerstoff benachbarte Benzylkohlenstoff (C-1). Zur Verifizierung des Strukturvorschlags wurde Galaxolide in einer heterogenen Reaktion mit Kaliumpermanganat und Kupfer-(II)-sulfat-Pentahydrat zum Lacton oxidiert. Die Reaktion ist hochselektiv, andere Oxidationsprodukte oder Spaltprodukte werden nicht beobachtet.

Der vermutete Mechanismus läuft über einen η^6 -Komplex des aromatischen Rings mit dem Mangan(VII), welcher unter Wasserstoff-Transfer zu einem Benzylcarbokation reagiert. Dieses wird mit Wasser zum sekundären Alkohol umgesetzt, der sofort zur Carbonylverbindung weiteroxidiert wird [107].

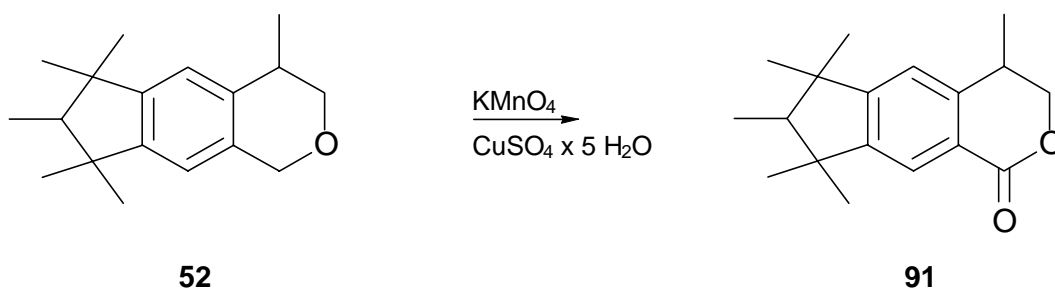


Abb. 4.41 Oxidation von Galaxolide **52** zu Galaxolidon **91**.

Galaxolidon tritt stets vergesellschaftet mit Galaxolide in den Wasserproben auf und erreicht regelmässig etwa 30-40 % der Galaxolide-Konzentrationen. Die Anwendung und Verteilung dieses Moschusersatzstoffes in der Umwelt wird in Kapitel 5.1 ausführlich dargestellt. Dem weitverbreiteten Einsatz entsprechend ist auch das Oxidationsprodukt in Oberflächengewässern omnipräsent. Die Oxidation erfolgt offenbar spontan durch den Luftsauerstoff bzw. den im Wasser gelösten und scheint nicht auf enzymatische Systeme angewiesen zu sein, da auch in Standardlösungen von technischem Galaxolide nach mehreren Monaten der Lagerung erhebliche Konzentrationen des Galaxolidons gefunden wurden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch hier die Gegenwart von aktiven Mikroorganismen für die Bildung verantwortlich war.

4.5.3 Benzothiazol-Derivate

In Kapitel 4.4.2 wurden die im Wasser der Strzegomka nachgewiesenen Benzothiazolderivate bereits vorgestellt. Zur Absicherung von Strukturvorschlägen, die auf der Basis massenspektrometrischer Daten entwickelt wurden, wurden einige Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert und deren Daten mit den gaschromatographischen und massenspektrometrischen Eigenschaften der in den Proben gefundenen Verbindungen verglichen. Es handelt sich dabei um Derivate des 2-Mercaptobenzothiazols. Die Synthesen sind in Kapitel 7 detailliert beschrieben und sollen hier nur kurz skizziert werden (Abb. 4.42). Dargestellt wurden 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol **20**, 2-(Methylsulfonyl)benzothiazol **21**, 2-Benzothiazolyl-*n*-propyldisulfid **23** und *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfinamid **25**.

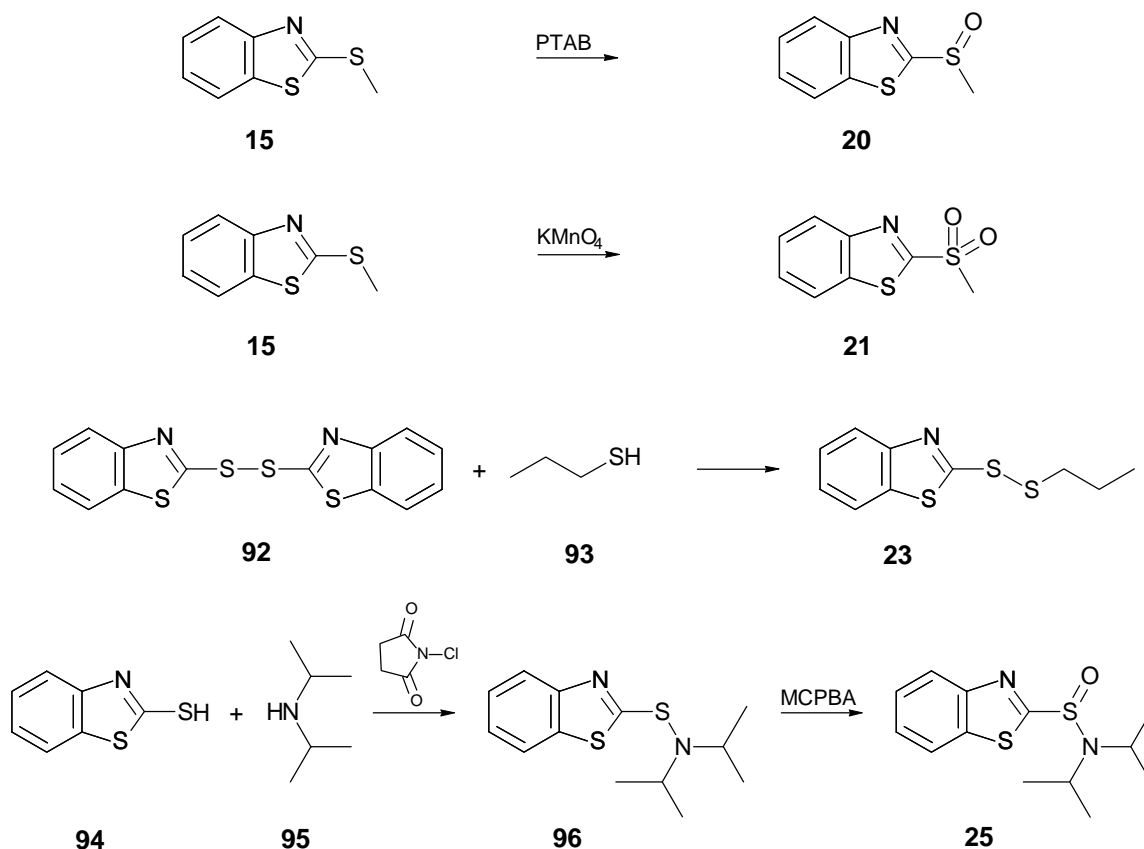


Abb. 4.42 Übersicht über die Darstellung der Benzothiazolderivate.

Die Oxidation von 2-Methylthiobenzothiazol **15** zum korrespondierenden Sulfoxid **20** erfolgte mit Phenyltrimethylammoniumbromid [108]. Zur Darstellung des Sulfons **21** wurde unter den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Methoden die Oxidation mit Kaliumpermanganat gewählt [109,110]. Die Umsetzung von

2,2'-Bis-(benzothiazolyl)disulfid **92** mit Propylmercaptan **93** lieferte 2-Benzothiazolyl-*n*-propyldisulfid **23** [111]. Die Darstellung von *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid **25** erfolgte über die Kupplung von Diisopropylamin **95** und 2-Mercaptobenzothiazol **94** unter Einsatz von *N*-Chlorsuccinimid zu *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfenamid **96**, welches anschließend mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum Sulfonamid **25** oxidiert wurde [112]. In verschiedenen Patenten zur Herstellung von Benzothiazolsulfonamiden wird die Reaktion von 2-Mercaptobenzothiazol und dem Dialkylamin in wässrigem Medium mit Natriumhypochlorit-Lösung oder Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel durchgeführt [113,114].

Massenspektrometrische Eigenschaften

Die EI^+ -Massenspektren von Benzothiazolderivaten, insbesondere die des 2-Mercaptobenzothiazols und den davon abgeleiteten Sulfen-, Sulfin- oder Sulfonamiden, zeichnen sich durch das Auftreten verschiedener typischer Fragmentationen aus. Auch ohne genaue Kenntnis der ionengenetischen Zusammenhänge lassen sich auf Basis der Elementarzusammensetzungen der Schlüssel-Ionen, die durch exakte Massenmessungen ermittelt wurden, Schemata der Zerfallsprozesse entwerfen. Über die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung von 2-Aminobenzothiazolen und 2-Benzothiazolsulfenamiden sind vereinzelte Arbeiten publiziert worden [115,116,117]. Ähnliche Studien über 2-Benzothiazolsulfonamide oder 2-Benzothiazolsulfone werden in der Literatur nicht beschrieben.

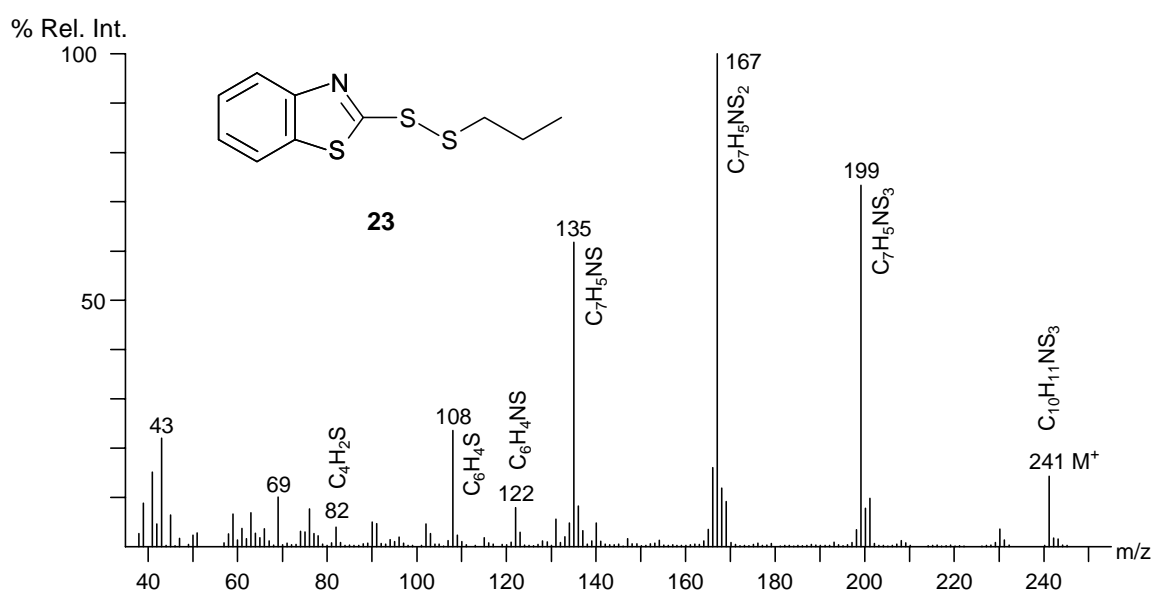


Abb. 4.43 EI^+ -Massenspektrum von 2-Benzothiazolyl-*n*-propyldisulfid **23**.

Das Fragmentierungsverhalten von 2-Benzothiazolyl-*n*-propyldisulfid **23** (s. Abb. 4.43) lässt sich relativ einfach nachvollziehen. Die Abspaltung einer Propeneinheit aus dem Molekülion $M^+ = 241$ führt zum Fragmention $m/z = 199$, die Eliminierung von Thiopropanal zum Basepeakion $m/z = 167$. Der Verlust der beiden Schwefelatome aus der Disulfideinheit des Ions $m/z = 199$ oder die simultane Abspaltung von Propen und S_2 nach Wasserstoff-Wanderung aus der 2-Position des Propylrestes liefert $m/z = 135$ des Benzothiazol-Radikalkations, welches nach Extrusion von HCN das Thiobenzol-Kation $m/z = 108$ bildet. Dieses kann nach Eliminierung von Ethen zu $m/z = 82$ führen. Die Abspaltung eines HCS-Radikals aus dem Fragmention $m/z = 167$ liefert $m/z = 122$ mit der Zusammensetzung C_6H_4NS .

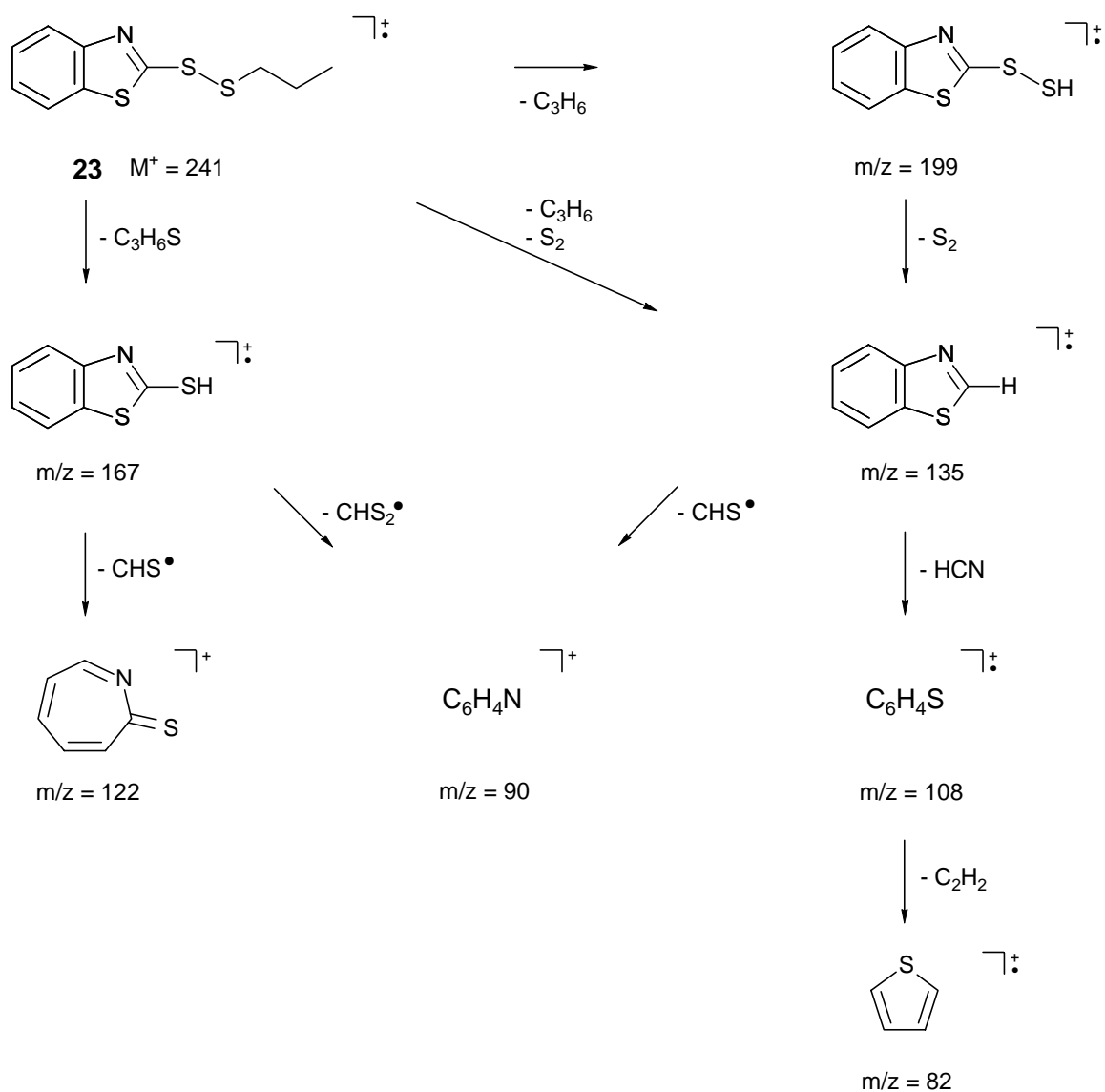


Abb. 4.44 Postulierte elektronenstoßinduzierte Fragmentierung von 2-Benzothiazolyl-*n*-propyldisulfid **23**.

Der mögliche Zerfallsweg und die wichtigsten Fragmentationen von *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid **25** sind in Abbildung 4.46 dargestellt. Das Molekülion $M^+ = 282$ lässt sich nicht registrieren. Bevorzugt sind die Spaltungen der α -Bindungen zum Sauerstoff der Sulfoxid-Gruppe, woraus einerseits unter Verlust eines Benzothiazol-Radikals $m/z = 148$ resultiert, andererseits unter Eliminierung der Dipropylamin-Einheit und nach Übertragung eines Wasserstoffatoms das Fragmentation $m/z = 183$ gebildet wird. Verbleibt die Ladung auf der Amin-gruppierung, wird $m/z = 100$ registriert. Die Abspaltung von Propen aus $m/z = 148$ führt zum Basepeak $m/z = 106$. Daneben treten nach Umlagerung das Mercapto-benzothiazol-Radikalkation $m/z = 167$ und das Benzothiazol-Radikalkation $m/z = 135$ auf sowie die daraus resultierenden Fragmentationen $m/z = 122$, $m/z = 108$, $m/z = 90$ und $m/z = 82$, analog zur Fragmentierung des 2-Benzothiazolyl-*n*-propyldisulfid **23** (vergl. Abb. 4.44), wobei die Intensitäten dieser Ionen insgesamt geringer sind.

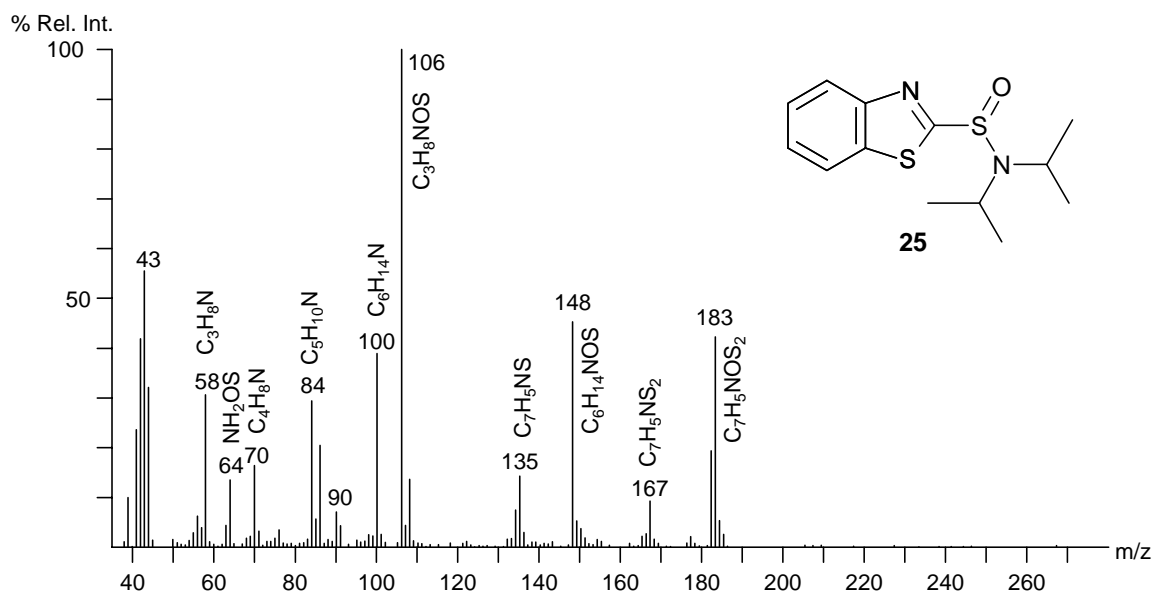


Abb. 4.45 EI^+ -Massenspektrum von *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid **25**.

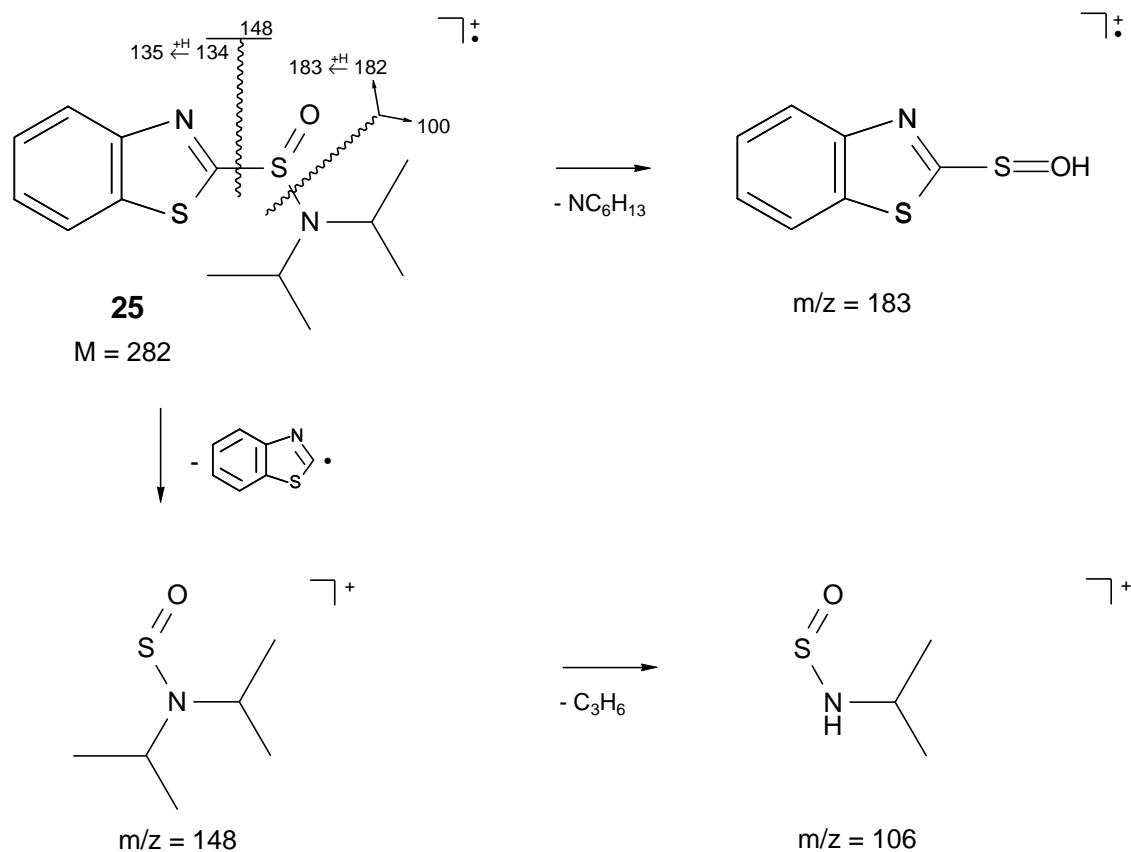


Abb. 4.46 Postulierte elektronenstoßinduzierte Fragmentierung von *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid **25**.

Die Fragmentierung von 2-(Methylsulfonyl)benzothiazol **21** (s. Abb. 4.47) lässt sich als Folge einer vorangegangenen Umlagerung verstehen, bei der ein Sauerstoffatom auf den Benzothiazolrest übertragen wird. Der Verlust von 63 amu aus dem Molekülion $M^+ = 213$ ist auf Abspaltung einer CH_3SO -Einheit zurückzuführen, dementsprechend besitzt der Basepeak $m/z = 150$ die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_4\text{NOS}$. Die weiteren Fragmentationen leiten sich von dem aus Abspaltung der Methylsulfonylgruppe (79 amu) aus dem Molekülion hervorgegangenen Benzothiazol-Kation $m/z = 134$ ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}$) in der bereits beschriebenen Weise ab.

Das EI^+ -Massenspektrum von 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol **20** (s. Abb. 4.48) zeigt das nach α -Spaltung unter Verlust eines CH_3 -Radikals aus dem Molekülion $M^+ = 197$ resultierende Bruchstück $m/z = 182$. Dieses Fragmentation mit der Elementarzusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_4\text{NOS}_2$ liefert - vermutlich nach Integration der SO -Einheit in den Fünfring - unter CO -Verlust (28 amu) das Fragmentation $m/z = 154$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NS}_2$). Analog zum Sulfonderivat **21** werden auch die Abspaltung von CH_3S (47 amu) zu $m/z = 150$ mit der Elementarzusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_4\text{NOS}$ bzw. CH_2S (46 amu) zu $m/z = 151$ ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NOS}$) aus dem Molekülion mit Übertragung des

Sauerstoffatoms auf den Benzothiazolrest beobachtet. Der Verlust der Methylsulfoxid-Einheit führt zum Benzothiazol-Kation mit den typischen Folgeionen $m/z = 122$, $m/z = 108$ und $m/z = 90$.

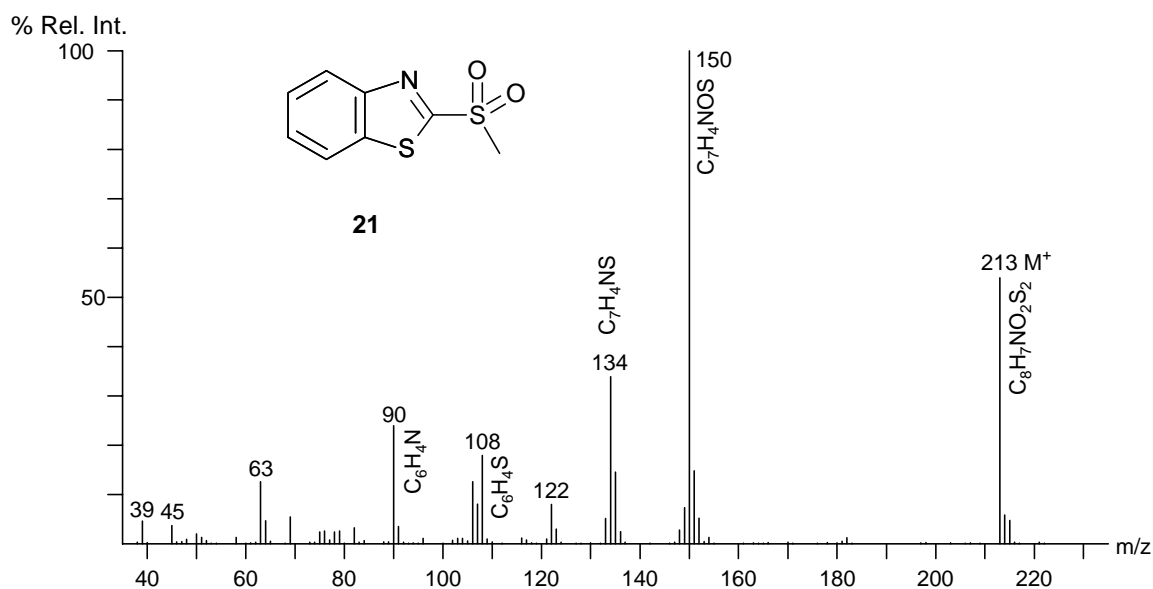


Abb. 4.47 EI⁺-Massenspektrum von 2-(Methylsulfonyl)benzothiazol **21**.

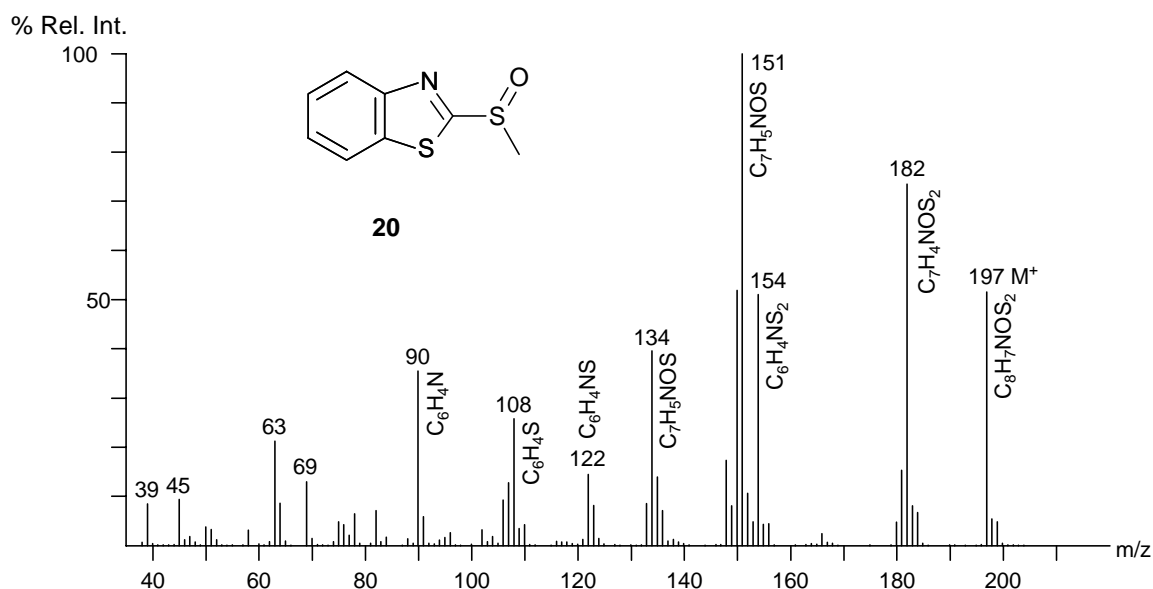


Abb. 4.48 EI⁺-Massenspektrum von 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol **20**.

Die beobachteten Unterschiede der EI⁺-Massenspektren von Benzothiazol-Derivaten hinsichtlich der Intensität der Molekülonen ist bestimmt durch den Substituenten in 2-Position. Vergleicht man die Spektren verschiedener 2-Benzothiazolsulfenamide, sinkt die Intensität des Molekülonen mit der Größe der

Alkylreste. Das Spektrum von *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfenamid zeigt mit 0.7 % noch ein schwaches Molekülion, während im Spektrum des korrespondierenden *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfinamid **25** das Molekülion nicht beobachtet wird und die α -Spaltungsfragmente vorherrschen. Die Instabilität der S–N-Bindung ist für die Anwendung dieser Verbindungen als Vulkanisationsbeschleuniger von großer Bedeutung. Die Öffnung des S₈-Ringes zu einer reaktiveren Form des Schwefels wird im Vulkanisationsprozess durch das Mercapto-benzothiazol-Kation erreicht, welches zum Anion reduziert wird. Untersuchungen zum massenspektrometrischen Zerfall verschiedener 2-Benzothiazolsulfenamide haben gezeigt, dass deren Aktivität im Vulkanisationsprozess mit der Intensität des Fragments $m/z = 167$ - also der thermisch erzeugte und der durch Elektronenbeschuss induzierte Bindungsbruch - korreliert [117].

Diese Instabilität hat bei der Identifizierung des *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfinamids **25** zunächst Schwierigkeiten bereitet, da sich die synthetisierte Referenzsubstanz bei der gaschromatographischen Bestimmung zersetzte. Offensichtlich ist die Sulfinamid-Bindung so reaktiv, dass durch aktive Stellen in der Trennphase eine Spaltung initiiert werden kann. Bei der Analyse des Probenextraktes erfolgte diese Zersetzung nicht, da vermutlich durch die weiteren Extraktkomponenten eine Desaktivierung bewirkt wurde. Das Elutionsverhalten der Substanz wurde unter Einsatz von Trennsäulen verschiedener Hersteller getestet, wobei sich zeigte, dass mithilfe einer HP-5 (30 m, 0.32 ID, 0.22 μ m FD) die Substanz unzersetzt chromatographierbar ist, während mit BPX-5 und MXT-5 Zersetzung eintritt. Zur Erzeugung des in Abbildung 4.45 gezeigten Massenspektrums wurde die Referenzsubstanz direkt in das Spektrometer eingelassen.

5 Enantioselektive Analytik chiraler organischer Umweltkontaminanten

Neben der Verteilung organischer Substanzen anthropogenen Ursprungs in der Umwelt ist auch die Frage nach deren Verbleib, Anreicherungen und Metabolisierungen von Bedeutung. Im Falle chiraler Substanzen können Transformationsprozesse mit enzymatischer Beteiligung an Verschiebungen der Enantiomerenverhältnisse erkannt werden. Die enantioselektive Analytik organischer Spurenkontaminanten in komplexen Matrices wird durch den Einsatz chiraler Cyclodextrine als stationäre gaschromatographische Trennphasen in Kombination mit hochauflösender Massenspektrometrie möglich. Durch Detektion mehrerer charakteristischer Ionen eines Analyten bei einer Auflösung von 10.000 können Überlagerungen mit coeluerenden Substanzen nahezu ausgeschlossen werden. Nachfolgend werden verschiedene chirale Umweltkontaminanten, die aufgrund ihrer starken Verbreitung in aquatischen Ökosystemen oder ihrer (öko-)toxikologischen Bedeutung eine Rolle spielen, hinsichtlich ihres Vorkommens und ihrer Enantiomerenverhältnisse untersucht. Es handelt sich dabei um die polycyclischen Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide, chlorierte Bis(propyl)ether und α -Hexachlorcyclohexan. Neben der Wasserphase von Elbe und Nordsee sind auch Anreicherungen in verschiedenen aquatischen Organismen, Humangewebeproben sowie Muttermilch Gegenstand der Analysen.

5.1 Synthetische Moschusersatzstoffe

Aufgrund des stetig steigenden Bedarfs an Parfümierungssubstanzen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel und der Knappheit des natürlichen Moschus, einem Drüsensekret des männlichen Moschustieres (*Moschus moschiferus*. L.), werden synthetische Ersatzstoffe großtechnisch hergestellt. Die Weltjahresproduktion belief sich 1988 auf etwa 7000 t, von denen 61 % auf polycyclische Moschusverbindungen vom Indan- bzw. Tetralintyp und 35 % auf aromatische Nitromoschusverbindungen entfielen [118]. Macrocyclische Ketone, Lactone und Bilactone spielen mit 3-4 % aufgrund ihrer relativ aufwendigen und damit unwirtschaftlichen Synthese sowie ihrer eingeschränkten Stabilität unter alkalischen Bedingungen eine untergeordnete Rolle. Sie sind den natürlich vorkommenden Moschusverbindungen chemisch am ähnlichsten, und eine toxische Wirkung konnte ihnen bisher nicht nachgewiesen werden.

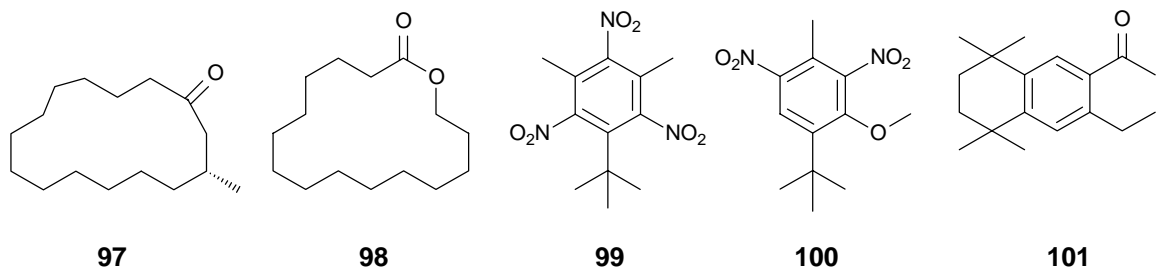


Abb. 5.1 Substanzen mit moschusartigen Geruchseigenschaften. *R*-(-)-Muscon **97** (Moschustier); Exaltolid **98** (Angelicawurzel); Moschus-Xylol **99**; Moschus-Ambrette **100**; Versalide **101**.

Im Gegensatz dazu sind aromatische Nitromoschusverbindungen ökologisch nicht unbedenklich. Sie zeigen Hautpermeabilität bei Ratten [119], und ein Vertreter dieser Verbindungsklasse, Moschus Xylol **99**, wirkt im Tierversuch an Mäusen nach oraler Applikation kanzerogen [120]. Nachdem für Moschus Ambrette **100** eine phototoxische Wirkung nachgewiesen wurde, steht es in der Bundesrepublik Deutschland seit 1995 auf der Verbotsliste der Kosmetikverordnung [121]. Das Auftreten dieser Verbindungsklasse in diversen aquatischen Organismen sowie in Humangewebe und Muttermilch spiegelt die große Persistenz und das damit verbundene hohe Bioakkumulationspotential wider [122].

Die allgemeine Diskussion über das Umweltverhalten und die Toxizität führten in den letzten Jahren zu einem rückläufigen Einsatz der Nitroaromaten. In Riechstoffformulierungen werden sie zunehmend durch die polycyclischen Moschusduftstoffe substituiert. Die beiden wirtschaftlich wichtigsten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit etwa 95 % Marktanteil sind das Isochroman-Derivat Galaxolide[®] und das Tetralin-Derivat Tonalide[®] mit einem Verbrauchsvolumen in Europa und Amerika von 3800 t pro Jahr. Für 1995 wird der Pro-Kopf-Verbrauch dieser Substanzen in Europa mit 15.5 mg/d beziffert [123].

Zur Verbesserung der Geruchseigenschaften von Waschmitteln und Kosmetika eingesetzt - in denen sie je nach Handelsprodukt Konzentrationen von bis zu 550 mg/kg erreichen - gelangen sie über die Abwasserleitungen kommunaler Kläranlagen in die Oberflächengewässer. Untersuchungen von Kläranlagenabläufen zeigten Konzentrationen zwischen 1090 ng/l für Galaxolide und 2400 ng/l für Tonalide [124]. Auch in verschiedenen Fischarten sowie Humangewebe und Muttermilch wurden sie bereits nachgewiesen [125,126]. Die dabei im Vergleich zu den Nitroaromaten deutlich höheren Konzentrationen in Organismen sind sowohl in den größeren Produktions- und Verbrauchsmengen als auch in einem höheren Bioakkumulationspotential begründet. Für Galaxolide und Tonalide werden

Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) von 5,9 bzw. 5,7 angegeben [123]. Den Verbindungen konnte bisher kein genotoxisches Potential nachgewiesen werden [127,128]. Ein anderer polycyclischer Moschusersatzstoff, Versalide **101**, wurde aufgrund seiner neurotoxischen Wirkung 1980 aus dem Handel genommen [129,130].

Es handelt sich bei Galaxolide und Tonalide um chirale Verbindungen, wobei Galaxolide zwei und Tonalide ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist. Eine Abweichung der Enantiomerenverhältnisse von denen des Racemats in Organismen gilt als Hinweis auf eine enzymatische Metabolisierung dieser Verbindungen.

Die Untersuchungen verschiedener Biotaproben im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels enantioselektiver Kapillargaschromatographie in Kopplung mit hochauflösender Massenspektroskopie durchgeführt, wobei die Enantiomerentrennung an Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin als stationärer Phase erfolgte. Die gaschromatographische Trennung von Galaxolide und Tonalide, die zur Vereinfachung nachfolgend mit den Abkürzungen ihrer chemischen Namen als HHCB bzw. AHTN benannt werden, ist in Abb. 5.2 gezeigt. Die genauen experimentellen Bedingungen und Parameter sind Kapitel 7 zu entnehmen.

Das Enantiomerenpaar des AHTN eluiert kurz vor den Diastereomeren von HHCB und werden auf eine Höhe von ca. 20 % über der Basislinie getrennt. Eine Zuordnung der Retentionsreihenfolge zur absoluten Konfiguration erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht.

HHCB wird auf der verwendeten stationären Phase in zwei weit auseinanderliegende Peakpaare getrennt. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration zur Retentionsreihenfolge der HHCB-Stereoisomeren erfolgte mithilfe enantiomerenreinen Referenzmaterials [131]. In Abb. 5.3 sind die Chromatogramme von Koinjektionen des technischen Galaxolides mit reinen Enantiomeren dargestellt.

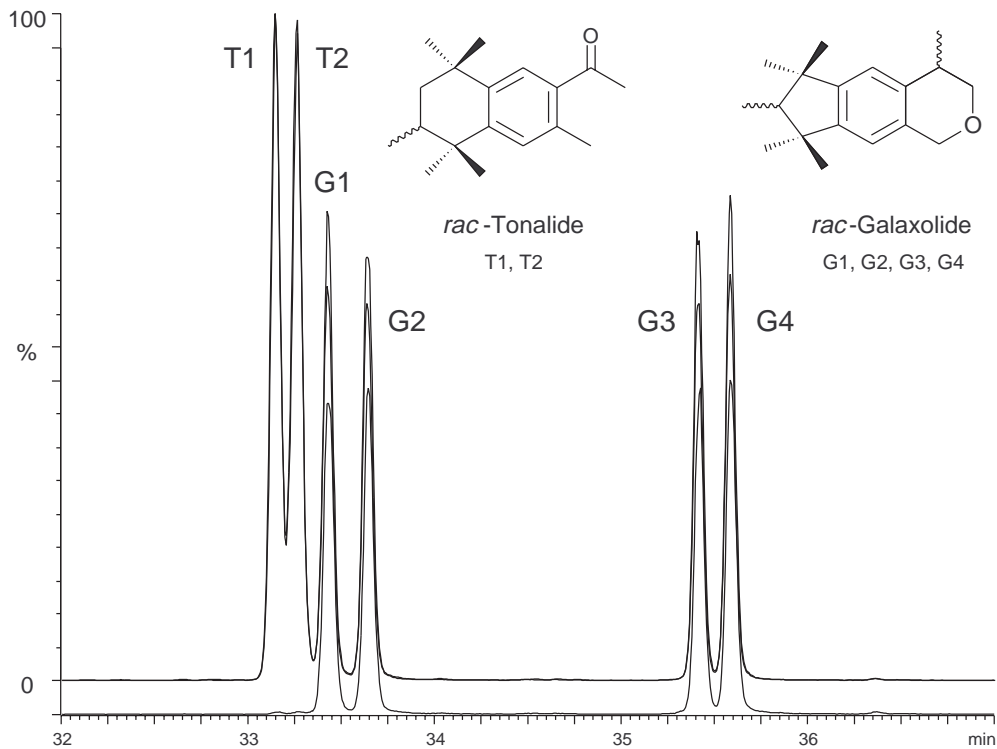


Abb. 5.2 Gaschromatographische Enantiomerentrennung von Galaxolide (HHCB) und Tonalide (AHTN): Ionenchromatogramm des Fragmentions m/z 243.1749 von AHTN (T1,T2) und HHCB (G1-G4) und 213.1643 von HHCB.

Die Peaks G1/G4 bilden das Enantiomerenpaar (4*S*/7*S*)-HHCB und (4*R*/7*R*)-HHCB, die Peaks G2/G3 das Enantiomerenpaar (4*S*/7*R*)-HHCB und (4*R*/7*S*)-HHCB. Die Stereochemie an C-4 im Pyranring hat offensichtlich größeren Einfluß auf das Retentionsverhalten als die an C-7, dessen Methylgruppe durch die vier flankierenden Methylgruppen an C-6 und C-8 stärker abgeschirmt ist und daher mit der stationären Phase weniger stark in Wechselwirkung treten kann.

Diese Paarung zu Enantiomeren bzw. Diastereomeren konnte nach Messungen verschiedener technischer HHCB-Racemate erwartet werden, da die Anteile der Paare G1/G4 und G2/G3 je nach Handelsprodukt unterschiedlich groß sind. Bei der technischen (achiralen) Synthese werden - in Abhängigkeit vom gewählten Syntheseweg und der Prozessführung - die Diastereomeren offenbar in unterschiedlichen Konzentrationen gebildet.

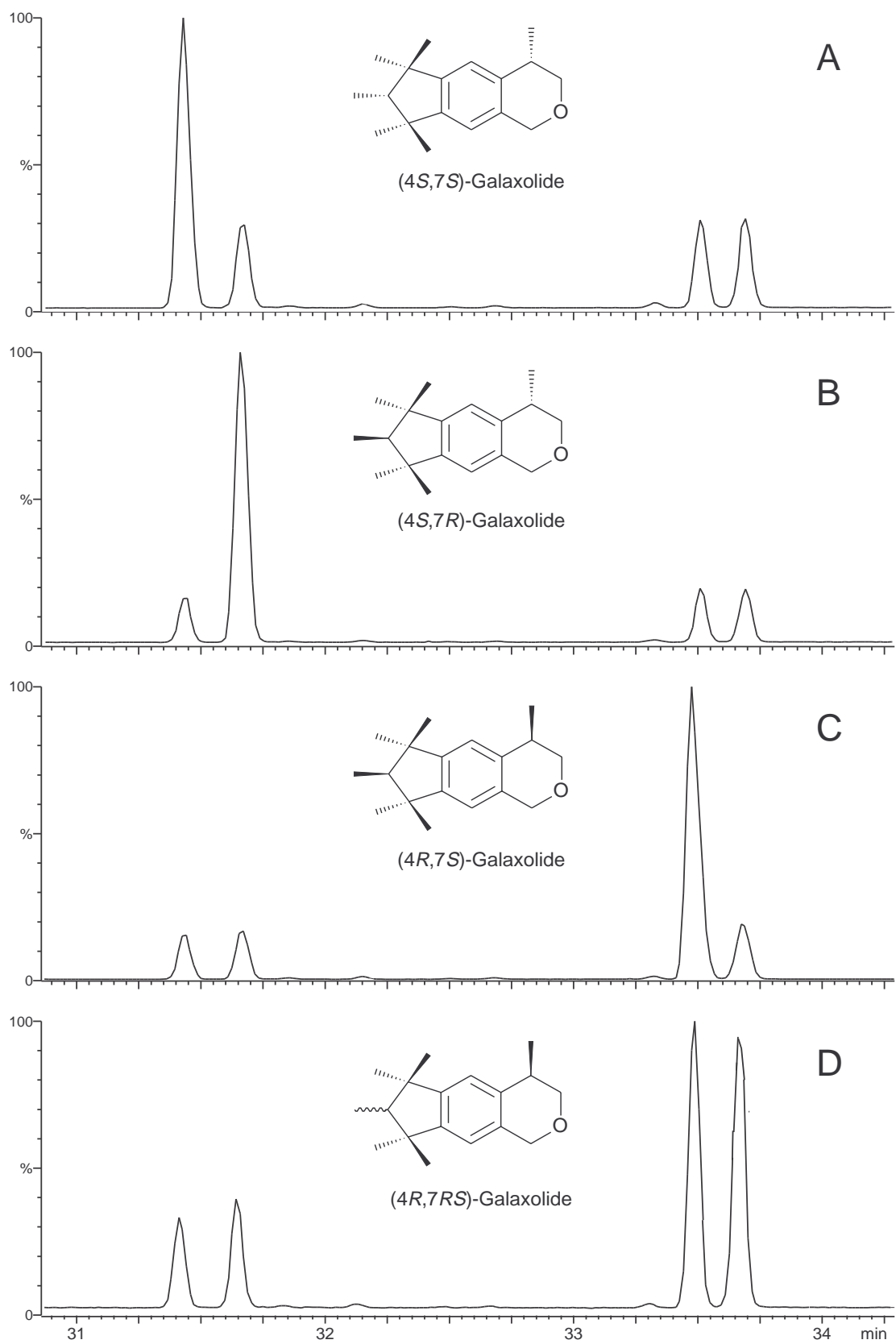


Abb. 5.3 Gaschromatogramme von technischem Galaxolide, jeweils angereichert mit einem Stereoisomer (A-C): **A:**(4*S*/7*S*)-HHCB, **B:** (4*S*/7*R*)-HHCB, **C:** (4*R*/7*S*)-HHCB bzw. einem Diastereomerenpaar **D:** (4*R*/7*RS*)-HHCB.

5.1.1 Polycyclische Moschusersatzstoffe in aquatischen Organismen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vier Fischarten und eine Muschelart in Hinblick auf die Enantiomerenverhältnisse von Galaxolide und Tonalide untersucht. Die Tiere wurden im Juni 1997 einem Teich entnommen, der dem Klärwerk Neumünster als Vorfluter dient, bevor das Abwasser der Stör zugeführt wird. Der Abfluss des Teiches ist durch ein engmaschiges Gitter versperrt, sodass nur sehr kleine Fische den Teich verlassen oder in ihn hinein gelangen können. Somit sind quasi-stationäre Bedingungen für die Exposition der Tiere in einem kontinuierlichen Materialfluss gegeben.

Das Probenmaterial umfasste Muskelgewebe- und Leberextrakte von einer Schleie (*Tinka tinka*) und einer Karausche (*Carassius carassius*) sowie die jeweils vereinten Muskelgewebeextrakte aus sieben Rotfedern (*Scardinius erythrophthalmus*) und sechs Aalen (*Anguilla anguilla*). 50 Exemplare der Muschel-Spezies *Dreissena polymorpha* wurden einem unbelastetem See (Gartow See, Niedersachsen) entnommen und in Polypropylnetzen sieben Wochen lang in dem Klärteich exponiert. Die Aufarbeitung der Biota-Proben erfolgte als Kaltextraktion mit einem Wasser/Aceton/Petrolether-Gemisch [132]. Die Probenvorbereitung und die quantitativen Bestimmungen wurden vom Lebensmittel- und Veterinäruntersuchungsamt des Landes Schleswig-Holstein durchgeführt und die Extrakte anschließend für die hier durchgeführten Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Um die Anreicherung der Moschusverbindungen aus der Wasserphase zu ermitteln, wurden im Rahmen einer von Gatermann durchgeführten Forschungsarbeit mit Triolein gefüllte Polyethylenfolien (Semipermeable Membrane Devices, SPMDs) in der Nähe des Kläranlagenabflusses sieben Wochen lang deponiert [133,134]. Anschließend wurden diese mit einem *n*-Hexan/Dichlormethan-Gemisch dialysiert und der Extrakt mittels Gelpermeations-Chromatographie gereinigt.

In Tabelle 5.1 sind die Konzentrationen von HHCB und AHTN - bezogen auf das Frischgewicht und den Lipidgehalt - in den untersuchten Fisch- und Muschelproben und der SPMD-Probe aufgeführt. Die höchsten Konzentrationen von HHCB und AHTN bezogen auf den Lipidgehalt werden in den Schlei-, Karausche- und Muschelproben gefunden, während die Anreicherung in der Aal- und Rotfeder-Probe relativ niedrig ist. Die Konzentrationen von HHCB übersteigen die des AHTN je nach Spezies um den Faktor 2-5, in der SPMD-Einheit wird ein Verhältnis von 5.6:1 vorgefunden. Die Konzentrationen der Moschusersatzstoffe im Wasser des Klärteichs werden mit 3.6 µg/l für HHCB und 1.5 µg/l für AHTN angegeben [134].

Probe	Lipid- gehalt [%]	Galaxolide (HHCB) Konzentration [mg/kg]		Tonalide (AHTN) Konzentration [mg/kg]	
		F.G.	L.G.	F.G.	L.G.
Rotfeder (<i>Scardinus erythrophth.</i>)	0.8	0.06	7.5	0.1	6.1
Schlei (<i>Tinka tinka</i>)	1.4	2.2	155	0.5	32
Schlei, Leber	4.0	2.9	72	0.6	16
Karassche (<i>Carassius carassius</i>)	4.3	3.6	84	1.5	34
Karassche, Leber	10.4	7.2	69	3.2	31
Aal (<i>Anguilla anguilla</i>)	15.7	0.8	4.8	0.4	2.6
Muschel (<i>Dreissena polymorpha</i>)	1.4	1.7	120	0.6	45
SPMD (100%, Triolein)	100	-	190	-	34

Tab. 5.1 Konzentrationen [mg/kg], bezogen auf das Frischgewicht (FG) und den Lipidgehalt (LG) des essbaren Anteils (Muskeleis), von Galaxolide und Tonalide in sieben Biotaprobenn und einer SPMD-Probenn aus dem Klärteich Neumünster.

In Tabelle 5.2 sind die Enantiomerenverhältnisse von HHCB und AHTN in den sieben Biotaprobenn und der SPMD-Einheit aufgeführt, die durch hochaufgelöstes SIR bestimmt wurden. Es wurden die Molekül- bzw. Fragmentationen m/z 258.1984 und m/z 243.1749 detektiert, die sowohl für HHCB als auch AHTN charakteristisch sind. HHCB weist zudem das Fragmentation m/z 213.1643 auf.

Probe	Galaxolide (HHCB)				Tonalide (AHTN)	
	G1 (4S/7S)	G2 (4S/7R)	G3 (4R/7S)	G4 (4R/7R)	T1	T2
Rotfeder (<i>Scardinus erythrophth.</i>)	0.5	1	0.8	1	1	1.2
Schlei (<i>Tinka tinka</i>)	0.9	0.9	1	1	1	0.6
Schlei, Leber	0.8	0.8	1	1	1	0.4
Karassche (<i>Carassius carassius</i>)	0.1	0.3	0.6	1	1	0.7
Karassche, Leber	0.1	0.3	0.6	1	1	0.7
Aal (<i>Anguilla anguilla</i>)	0.8	0.9	1	1	1	1.2
Muschel (<i>Dreissena polymorpha</i>)	0.7	0.9	0.9	1	1	1.1
SPMD (100% Triolein)	0.9	0.9	0.9	1	1	1.1

Tab. 5.2 Enantiomerenverhältnisse von HHCB und AHTN in sieben Biotaprobenn und einer SPMD-Probenn [135]¹⁰⁾.

¹⁰⁾ Geringfügige Abweichungen einiger Werte gegenüber den in [135] veröffentlichten ergeben sich durch die Anwendung von Korrekturfaktoren, die mithilfe racemischer Standardlösungen der Analyten bestimmt wurden (vergl. Kap. 3.4). Die Aussage der Ergebnisse wird dadurch nicht beeinflusst.

Die Flächen der Stereoisomeren G1-G3 des HHCB sind zum zuletzt eluierenden (4*R*/7*R*)-Enantiomer G4 ins Verhältnis gesetzt worden, da dieses in den untersuchten Proben am wenigsten durch selektiven Abbau verringert ist. Die Enantiomeren des AHTN sind auf die Fläche des ersteluirenden Enantiomers (T1) bezogen. Im folgenden wird für AHTN das Enantiomerenverhältnis ER (*engl.*: enantiomeric ratio) definiert als Peakfläche des ersteluirenden Enantiomers dividiert durch die Peakfläche des zweiteluierenden Enantiomers. Im Falle des HHCB wird das ER definiert als Peakfläche G1 dividiert durch die Peakfläche G4 ($ER_{1/4}$) bzw. Fläche G2 dividiert durch Fläche G3 ($ER_{2/3}$).

Die Enantiomerenverhältnisse des HHCBs in der Aal- und Muschelprobe sowie der Muskelgewebeprobe der Schlei zeigen eine geringe Diskriminierung des ersteluirenden Enantiomers G1. Der $ER_{1/4}$ -Wert in der Leberprobe der Schlei liegt mit 0.9 im Bereich der Schwankungsbreite der Messung. Insbesondere im Vergleich zum in der SPMD-Einheit ermittelten ER-Wert wird deutlich, dass diese Verschiebungen im Enantiomerenverhältnis nicht signifikant sind, da in dieser sowohl eine enzymatische Metabolisierung als auch die infolge einer enantioselektiven Anreicherung auftretende Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses ausgeschlossen werden kann.

In den Muskelgewebeextrakten der Rotfedern weicht der $ER_{1/4}$ -Wert von 0.5 deutlich vom Racemat ab. Das Stereoisomer G3 ist ebenfalls leicht reduziert auf ca. 80 % des G4. Starke Verschiebungen im Enantiomerenverhältnis G1/G4 liegen sowohl in der Muskel- als auch der Leberprobe der Karausche vor (s. Abb. 5.4 A). Auch die Anteile von G3 auf 60 % und G2 auf ca. 30 % der Peakfläche von G4 sind reduziert, woraus ein $ER_{2/3}$ -Wert von 0.5 resultiert. In den anderen untersuchten Proben sind die Stereoisomeren G2 und G3 nur marginal diskriminiert.

Das Verhältnis T1/T2 des AHTN ist in der Rotfeder- und Aalprobe leicht zum zweiteluierenden Enantiomer verschoben. In den Muscheln liegt der ER-Wert mit 0.9 innerhalb der Schwankungsbreite der Messung und kann nicht unbedingt auf eine selektive Biotransformation zurückgeführt werden. Dies wird auch am ER-Wert in der SPMD-Probe deutlich. In den Proben der Schlei, insbesondere der Leberprobe mit einem ER-Wert von 2.5, ist eine deutliche Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses zum ersteluirenden Enantiomer festzustellen (s. Abb. 5.4 B).

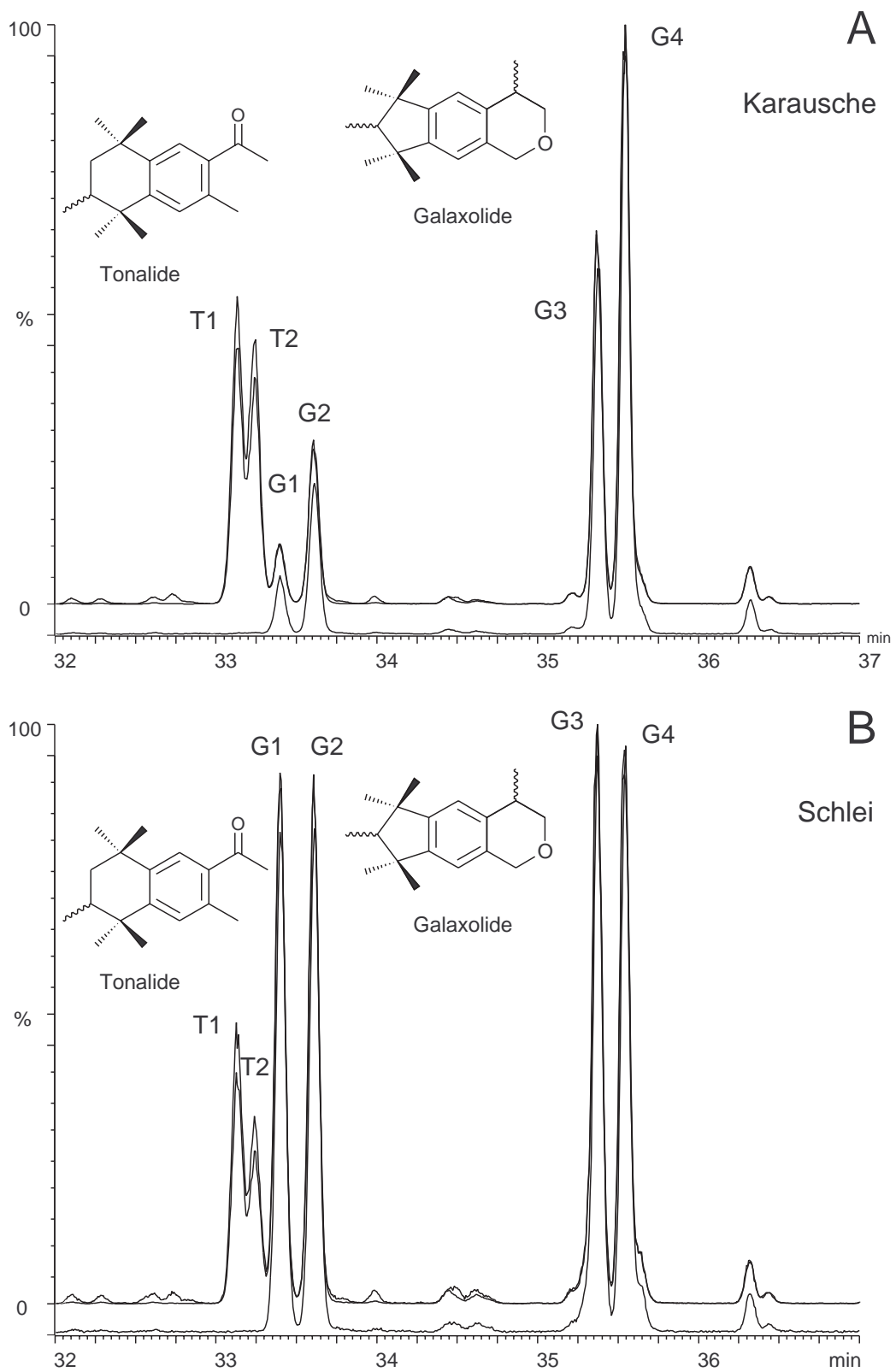


Abb. 5.4 Enantiomerenverhältnisse von HHCB (G1-G4) und AHTN (T1,T2) in Muskelgewebsextrakten **A:** Karusche **B:** Schlei.

Anhand dieser Werte kann davon ausgegangen werden, dass die Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide im Gewebe aquatischer Organismen enzymatischen Metabolisierungsprozessen unterliegen. Am deutlichsten zeigt sich dies in der Diskriminierung des (4*S*/7*S*)-HHCB (G1) im Muskel- und Lebergewebe der Karausche. Auch in den Rotfeder-Proben ist dieses Enantiomer unterrepräsentiert. Das zweite Diastereomerenpaar liegt ebenfalls nicht als Racemat vor: (4*S*/7*R*)-HHCB ist gegenüber seinem Antipoden diskriminiert. Neben einer enantioselektiven Metabolisierung ist auch denkbar, dass die Verschiebungen der Enantiomerenverhältnisse auf eine enantioselektive Anreicherung zurückzuführen ist, indem der Transport durch die äußere Membran oder die Kiemen der untersuchten Spezies für einzelne Stereoisomere unterschiedlich schnell verläuft. Diese Diffusionsvorgänge verlaufen jedoch unspezifisch und ohne aktive enzymatische Beteiligung, sodass diese Interpretation der Befunde weniger plausibel als die der Metabolisierung im Organismus ist. Eine Identifizierung möglicher Metaboliten im Gewebe wäre in dieser Frage hilfreich.

Die Metabolisierung der Moschusduftstoffe könnte eine Erklärung für die im Vergleich zu den hohen K_{ow} -Werten zu niedrigen Bioakkumulationsfaktoren sein. Die Bioakkumulation ist die Summe aller Anreicherungs Vorgänge, wobei die Aufnahme über die Körperoberfläche aus dem umgebenden Kompartiment (Biokonzentration) und über die Nahrung (Biomagnifikation) unterschieden wird. Bei Fischen spielt die Aufnahme über die Kiemen aufgrund der hohen Durchflussrate an Wasser und Blut und der geringen Diffusionsbarriere eine weitaus größere Rolle als die über den Magen-Darm-Trakt [136]. Untersuchungen zur Anreicherung der Moschusersatzstoffe in verschiedenen aquatischen Spezies haben gezeigt, dass die Biokonzentrationsfaktoren in Exemplaren einer Spezies vergleichbar sind und mit dem Fettgehalt korrelieren. Sie können aber für verschiedene Spezies unabhängig vom artspezifischen Lipidgehalt (LG) bis zu einer Zehnerpotenz voneinander abweichen [134].

In den hier beschriebenen Proben finden sich die höchsten Konzentrationen bezogen auf den Fettgehalt in der Schleie (LG 1.4%), während in den ebenfalls mageren Rotfedern (LG 0.8 %) niedrige Konzentrationen gefunden werden, ebenso wie in der Aalprobe mit einem hohen Lipidgehalt von 15.7 %. Eine gemäß dem Octanol-Wasser-Koeffizienten gewichtete Verteilung zwischen Wasser und Fischlipid lässt sich auch hier für die polycyclischen Moschusersatzstoffe zunächst nicht feststellen.

Möglicherweise ist die artspezifische Fähigkeit zur Metabolisierung der Moschusersatzstoffe die Ursache für die differierenden Bioakkumulationsfaktoren verschiedener Spezies. Um dies zu überprüfen wurden in Abb. 5.5 die relativen Anreicherungen von Galaxolide und Tonalide in den untersuchten Organismen gegen die Enantioselektivität der Metabolisierung aufgetragen. Danach besteht offensichtlich kein einfacher Zusammenhang zwischen geringen Konzentrationen und verstärkter Metabolisierung - vorausgesetzt, die Metabolisierung schlägt sich in Verschiebungen der Enantiomerenverhältnisse nieder. In der Aalprobe werden kleine Konzentrationen an Galaxolide und Tonalide bezogen auf den Fettgehalt bei geringen Enantiomerenüberschüssen gefunden. In der Schlei, die Galaxolide stark anreichert, ist der Enantiomerenüberschuss ebenfalls gering. Die Karausche mit Enantiomerenüberschüssen um die 90 % zeigt eine mittlere Anreicherung.

Um festzustellen, ob doch eine Korrelation zwischen Lipidgehalt und der Konzentration im Gewebe - unabhängig von der betrachteten Spezies - besteht, wenn keine Metabolisierung stattfindet, wurden ausgehend von den ermittelten Enantiomerenverhältnissen die prozentualen Anteile der Stereoisomeren an der in der jeweiligen Probe gefundenen Konzentration errechnet. Da aus den ER-Werten hervorgeht, dass das (4*R*/7*R*)-HHCB überproportioniert ist, wird zunächst postuliert, dass es keinem Abbau unterworfen ist. Das Vierfache der dem (4*R*/7*R*)-Enantiomerenanteil entsprechenden Konzentration ist dann gleich der Konzentration des Galaxolides bei Ausbleiben einer enantioselektiven Metabolisierung. Beim Tonalide ist die zweifache Menge des weniger abgebauten Enantiomers Grundlage der Betrachtungen. In Abbildung 5.6 sind diese hochgerechneten Konzentrationen gegen die Lipidgehalte aufgetragen. Es lässt sich ein linearer Zusammenhang feststellen: geringer Lipidgehalt des Gewebes korreliert mit niedrigen Konzentrationen, während lipidreichere Arten höhere Konzentrationen der Moschusersatzstoffe aufweisen. Die Aalprobe weicht mit sehr hohem Lipidgehalt und niedrigen Konzentrationen deutlich ab, was dafür sprechen könnte, dass diese Spezies die Moschusersatzstoffe stark, aber wenig enantioselektiv metabolisiert.

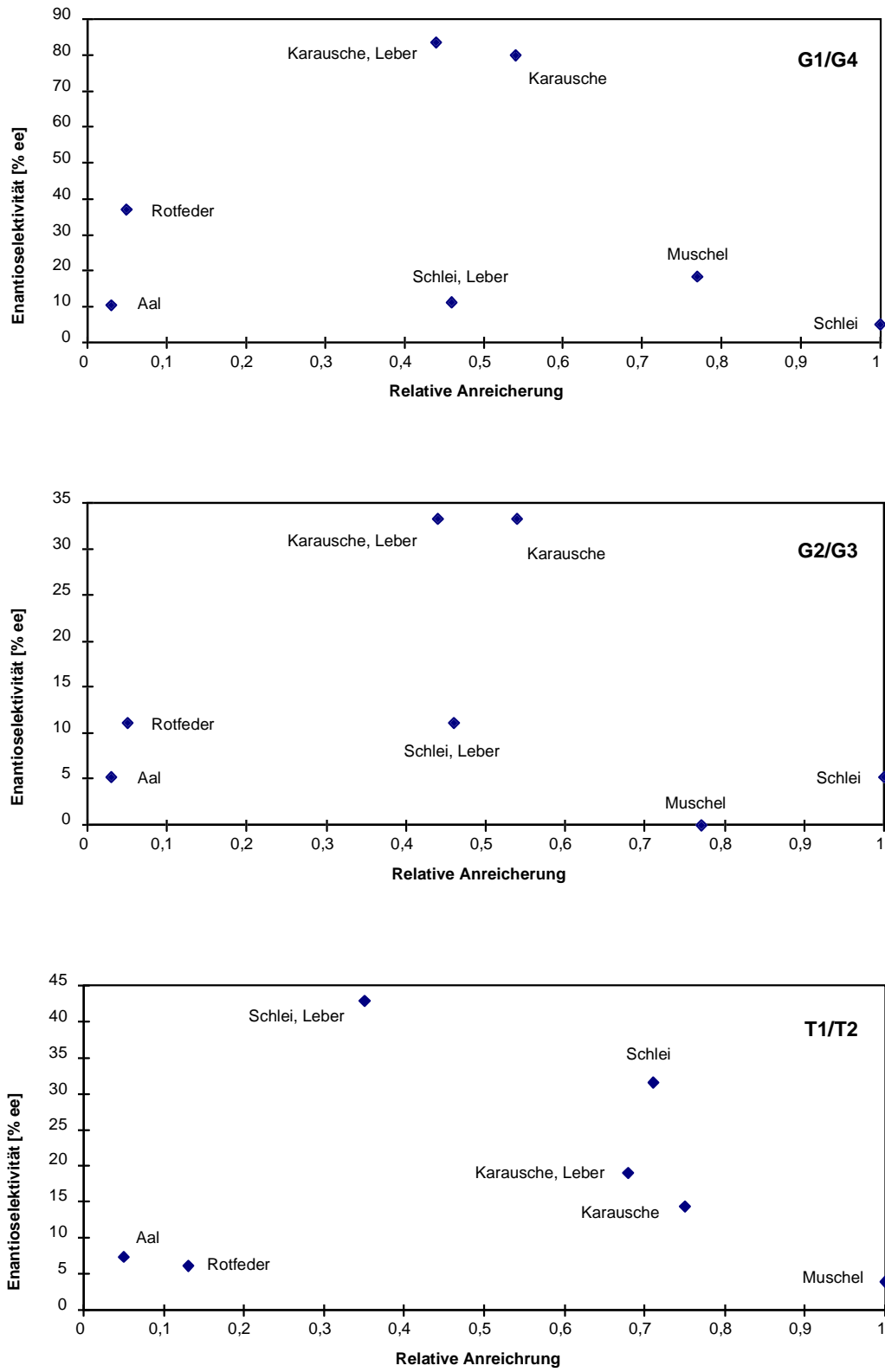


Abb. 5.5 Enantioselectivität der Metabolisierung, angegeben in Enantiomerenüberschüssen [% ee], und relative Anreicherung von Galaxolide (G1-G4) und Tonalide (T1, T2) in verschiedenen Spezies.

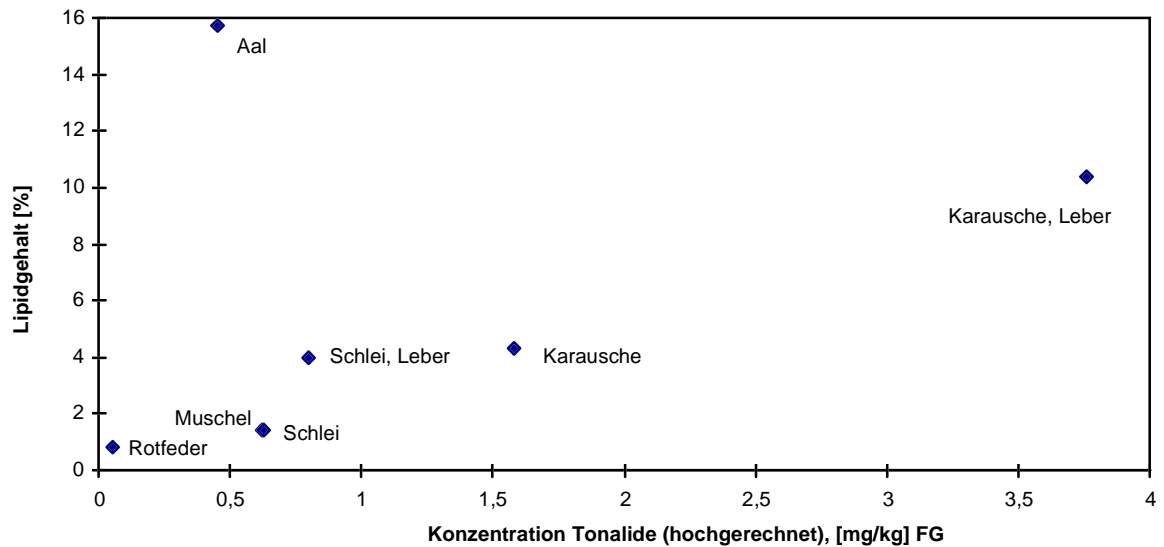
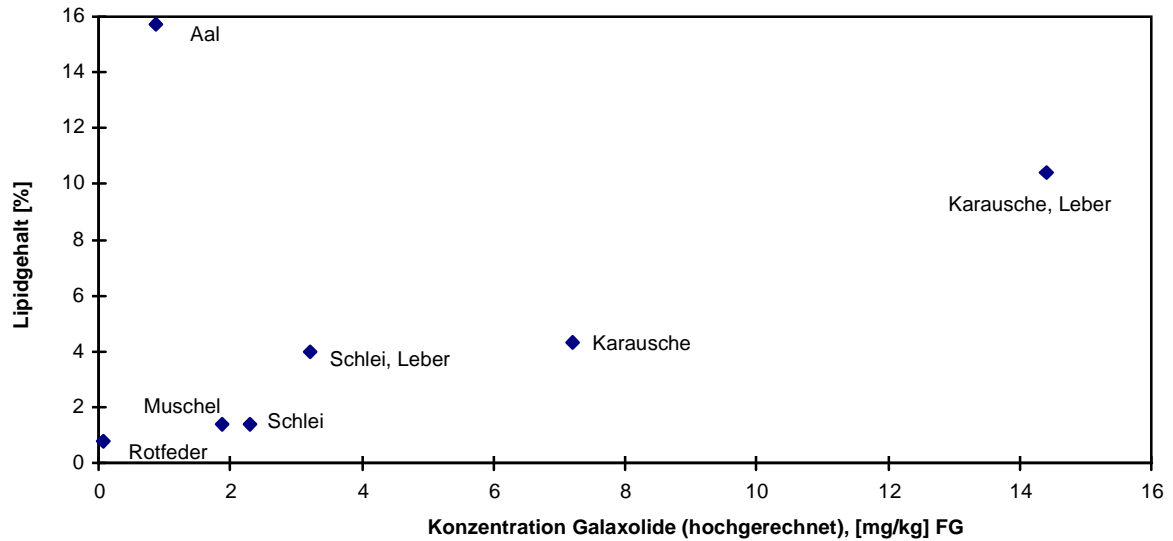


Abb. 5.6 Konzentrationen von Galaxolide und Tonalide [mg/kg Frischgewicht], hochgerechnet auf Basis der weniger diskriminierten Enantiomere im Vergleich zum Lipidgehalt in verschiedenen aquatischen Spezies.

Die Beziehung zwischen Fettgehalt der Spezies, Anreicherung der Substanz in verschiedenen Gewebekompartimenten und der (enantioselektiven) Metabolisierung ist offenbar komplex und von weiteren Faktoren, wie z.B. der Körpergröße der Spezies und der damit verbundenen Aktivität und Respirationsrate, abhängig. Desweiteren ist die parallele Betrachtung von Muskelgewebe und Lebergewebe nicht unproblematisch, da davon ausgegangen werden muss, dass die enzymatische Aktivität in den verschiedenen Gewebearten einer Spezies unterschiedlich hoch ist.

5.1.2 Polycyclische Moschusersatzstoffe in Humangewebe und Muttermilch

Die Belastung von humanem Gewebe und Muttermilch mit persistenten organischen Halogenverbindungen wie polychlorierten Biphenylen, Dibenzodioxinen und -furanen oder Organochlorpestiziden ist in den letzten Jahren verstärkt untersucht worden. Da der Mensch als Endglied nahezu aller terrestrischer und aquatischer Nahrungsketten anzusehen ist, akkumuliert er insbesondere lipophile Schadstoffe. So wurden Funde der Nitromoschusverbindungen in Humanfett und Muttermilch in der Literatur beschrieben [137]. Auch die vom Verwendungszweck her ähnlichen polycyclischen Moschusersatzstoffe sind in humanem Gewebe nachgewiesen worden [126]. Für diese Substanzen wird neben der alimentären Aufnahme die Resorption durch die Haut und die inhalative Aufnahme bei Anwendung der parfümierten Kosmetika und Reinigungssubstanzen diskutiert, da die in Humanproben gefundenen Konzentrationen nicht ausschließlich durch die Aufnahme belasteter Lebensmittel erklärt werden können [138].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sechs Subkutanfettgewebeproben und zwei Muttermilchproben hinsichtlich der Enantiomerenverhältnisse der Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide untersucht. Die Proben wurden nach ihrer Aufarbeitung und Quantifizierung vom Lebensmittel- und Veterinäruntersuchungsamt des Landes Schleswig-Holstein zur Verfügung gestellt [139]. Die Konzentrationen in den Gewebe- und Muttermilchproben sowie weitere Probeninformationen sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Nr.	Material	Biologische Parameter	Galaxolide (HHCB)	Tonalide (AHTN)
			Konz. [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]	Konz. [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett]
934	Gewebe	Alter: 43, weiblich	83	19
935	Gewebe	Alter: 51, weiblich	41	8
938	Gewebe	Alter: 60, weiblich	44	18
939	Gewebe	Alter: 68 ,weiblich	56	10
940	Gewebe	Alter: 41, weiblich	118	30
941	Gewebe	Alter: 60, weiblich	133	31
942	Gewebe	Alter: 70, weiblich	39	22
1299	Muttermilch	Alter: 28, 1. Kind, 1. Woche	108	58
2088	Muttermilch	Alter: 31, 1. Kind, 1. Woche	57	24

Tab. 5.3 Konzentrationen in [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Fett] von HHCB und AHTN in Humangewebe- und Muttermilchproben (übernommen aus [139]).

Die Konzentrationen von HHCB in den untersuchten Proben liegen im Bereich von 39-133 µg/kg Fett und damit zwei- bis vierfach über den Werten des AHTN mit Konzentrationen zwischen 8-58 µg/kg Fett. Eine Korrelation zwischen dem Lebensalter der untersuchten Personen und der Anreicherung der Moschusersatzstoffe ist nicht festzustellen. Wenn eine vorwiegend perkutane Aufnahme dieser Verbindungen angenommen wird, ist die breite Streuung der gefundenen Gehalte möglicherweise auf den individuellen Konsum hinsichtlich Art und Menge der verwendeten Handelsprodukte zurückzuführen.

Die Enantiomerenverhältnisse der polycyclischen Moschusersatzstoffe in Human- gewebe und den beiden Muttermilchproben wurden, wie im Falle der im voran- gegangenen Abschnitt behandelten aquatischen Spezies, mittels enantioselektiver Gaschromatographie in Kopplung mit hochaufgelöster Massenspektrometrie im SIR-Modus bestimmt. In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse aufgeführt, wobei die Flächen der vier Stereoisomeren des HHCB auf die des ersteluirenden (4*S*/7*S*)-Enantiomers G1 bezogen wurden, da dies in den untersuchten Proben am wenigsten einer Diskriminierung unterliegt. Für AHTN wurde die Fläche des ersteluirenden Enantiomers T1 gleich eins gesetzt und das zweiteluirende T2 dazu ins Verhältnis gebracht.

Proben-Nr.	Galaxolide (HHCB)				Tonalide (AHTN)	
	G1	G2	G3	G4	T1	T2
934	1	0.5	0.4	0.5	1	0.6
935	1	0.6	0.6	0.6	1	0.9
938	1	0.6	0.5	0.5	1	0.8
939	1	0.7	0.7	0.6	1	0.7
940	1	0.6	0.5	0.5	1	0.9
941	1	0.5	0.4	0.5	1	0.8
942	1	0.6	0.6	0.7	1	1
1299	1	0.8	0.9	0.5	1	0.9
2088	1	0.9	0.7	0.7	1	0.7

Tab. 5.4 Enantiomerenverhältnisse von HHCB und AHTN in Humangewebe- und Muttermilchproben.

In allen Proben ist das zuletzt eluirende (4*R*/7*R*)-HHCB-Stereoisomer G4 deutlich diskriminiert. In vier Gewebeproben (Nr. 934, 938, 940, 941) und einer Muttermilchprobe (Nr. 1299) ist G4 auf etwa 50 % des Anteils des G1 reduziert. In den

übrigen Proben ist die enantioselektive Diskriminierung von G4 noch sehr ausgeprägt (Nr. 935, 939) bzw. signifikant vom racemischen 1:1-Wert unterschieden (Nr. 942, 2088). Das Enantiomerenpaar G2/G3 ist in allen untersuchten Proben im Vergleich zu G1 deutlich unterrepräsentiert, wobei G3 gegenüber G2 diskriminiert ist und in zwei Proben das am stärksten reduzierte Stereoisomer darstellt (Nr. 934, 941). Insgesamt ist $ER_{2/3}$ mit Werten zwischen 1.2 (Nr. 934, 938, 940, 941) und 1.3 (Nr. 2088) weniger stark verschoben als $ER_{1/4}$. In vier Proben wird bei Berücksichtigung der Schwankungsbreite der Messung ein racemischer Wert (Nr. 935, 939, 942, 1299) von G2 und G3 (Nr. 1299) vorgefunden.

Das Enantiomerenverhältnis von AHTN ist in allen Proben zugunsten des erst-eluierenden T1 verschoben. Die ER-Werte liegen in drei Proben mit 1.4 (Nr. 939, 2088) und 1.7 (Nr. 934) deutlich außerhalb des Racemats. In den übrigen Proben liegen die Enantiomeren des AHTN im racemischen Verhältnis oder mit geringen Diskriminierungen des T2 vor.

Bei Vergleich der in den Gewebeproben vorgefundenen Enantiomerenverhältnisse mit den in den Muttermilchproben vorliegenden, lässt sich weder für HHCB noch für AHTN ein Unterschied in der Selektivität feststellen. Die Milchprobe Nr. 1299 zeigt mit einem $ER_{1/4}$ -Wert von 2 eine vergleichsweise große Verschiebung beim HHCB, während in der Milchprobe Nr. 2088 das AHTN stärker einem enantioselektiven Umwandlungsprozess unterliegt. In Abbildung 5.7 sind die Enantiomerenverhältnisse von HHCB und AHTN in der Gewebeprobe Nr. 934 anhand des Ionenstromchromatogramms des Fragmentions m/z 243.1749 dargestellt.

Wie bereits erwähnt, lässt sich eine Korrelation zwischen Anreicherung der beiden untersuchten Moschusersatzstoffe und biologischen Parametern (Alter, Gewebeart) nicht feststellen. Geprüft wurde weiterhin, ob Korrelationen zwischen der Anreicherung und der Enantioselektivität oder der Enantioselektivität und den biologischen Parametern vorliegen. Auch hier lassen sich keine Zusammenhänge erkennen. Die geringe Probenanzahl und die unübersichtliche individuelle Exposition der Personen lassen eine weitergehende Interpretation der Ergebnisse nicht zu.

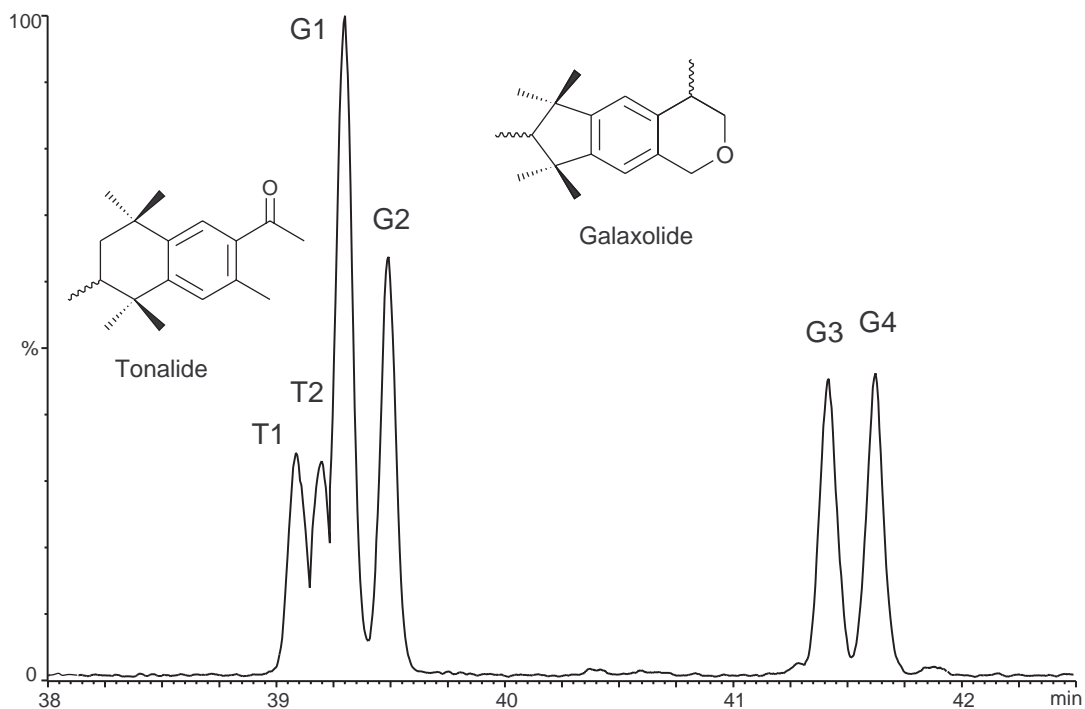


Abb. 5.7 Enantiomerenverhältnisse von HHCB (G1-G4) und AHTN (T1,T2) in humanem Gewebeextrakt Nr. 934.

Die Verschiebungen der Enantiomerenverhältnisse bei beiden untersuchten Substanzen belegen, dass sie in humanem Gewebe enzymatischen Transformationen unterliegen. Da eine Metabolisierung grundsätzlich nicht zwangsläufig einer Entgiftung gleichkommt, sondern die Abbauprodukte auch eine höhere Toxizität aufweisen können als die Ursprungssubstanz, kann das Auftreten dieser Substanzen im menschlichen Organismus nicht als unbedenklich eingestuft werden.

Interessanterweise spielen sich im Fisch- und Humangewebe offensichtlich unterschiedliche Prozesse ab. Während in den Biota-Proben (*4S/7S*)-HHCB das am stärksten diskriminierte Stereoisomer ist, liegen in den Humanproben mit reduziertem (*4R/7R*)-HHCB-Gehalt genau gegensätzliche Verhältnisse vor. Auch das Enantiomerenpaar (*4S/7R*)-HHCB und (*4R/7S*)-HHCB unterliegt in den Fisch-Proben augenscheinlich anderen Mechanismen als in den Humanproben. Tonalide zeigt sowohl in den Biotaprobe als auch den Humanproben eine Diskriminierung des zweiteluierenden Enantiomers.

5.1.3 Galaxolidon

Das bereits in Kapitel 4.3.2 behandelte Oxidationsprodukt des Galaxolides, Galaxolidon **91**, ist ebenfalls eine chirale Verbindung. Die beiden Chiralitätszentren an C-4 und C-7 bleiben durch die Einführung der Ketogruppe unberührt. Galaxolidon konnte auf der für die Enantiomerentrennung von Galaxolide und Tonalide geeigneten Phase Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin in die vier Enantiomeren getrennt werden. In Abbildung 5.8 ist das Gaschromatogramm der synthetisierten Substanz dargestellt. Durch Oxidation der reinen Enantiomere des Galaxolides wurde die Zuordnung der Retentionsreihenfolge zur absoluten Konfiguration getroffen.

Die im Falle des Galaxolides unter den gewählten chromatographischen Bedingungen mit ca. zwei Minuten weit auseinanderliegenden Peakpaare der Diastereomeren (4*S*/7*RS*)- und (4*R*/7*RS*)-HHCB rücken beim Oxidationsprodukt dicht zusammen, sodass sie nur auf etwa 15 % über der Basislinie getrennt werden.

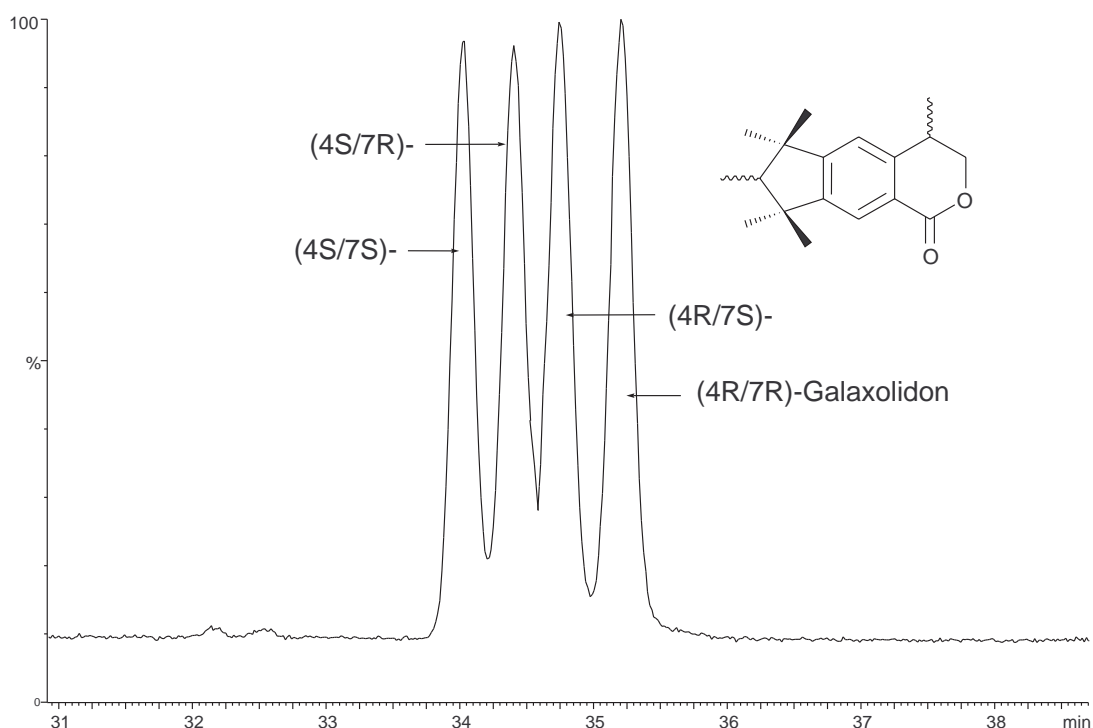


Abb. 5.8 Enantiomerentrennung von Galaxolidon an Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin.

Die infolge der Einführung der Ketogruppe gesteigerte Ringspannung des Pyranrings durch die Aufweitung des Bindungswinkels vom Tetraeder der sp^3 - auf eine sp^2 -Hybridisierung an C-1 scheint eine weniger große Wechselwirkung der an C-4 befindlichen Methylgruppe mit der chiralen stationären Phase zur Folge zu haben. Dies ist möglicherweise auf eine größere Planarität des Rings zurückzuführen, der durch die Oxidation an C-1 aus der idealen Sesselkonformation gezwungen wird.

Die sich an die Ergebnisse der enantioselektiven Bestimmungen von Galaxolide in Biota- und Humanproben anschließende Frage lautet, ob das Galaxolidon ebenfalls im Organismus auftritt und ob es der primäre Metabolit des Galaxolides in der enzymatischen Transformation ist. Dies ließe sich durch Zunahme des beim Galaxolide entsprechend verringerten Enantiomers belegen. Denkbar ist auch, dass Galaxolidon aus der Umwelt aufgenommen wird und sich entweder anreichert oder durch die gleichen enzymatischen Systeme metabolisiert wird wie Galaxolide und somit möglicherweise ähnliche Enantiomerenverschiebungen wie dieses aufweist. Da die Identifizierung des Galaxolidons im Rahmen der vorliegenden Arbeit erst nach Abschluss der enantioselektiven Bestimmungen gelungen ist, wurde diese Fragestellung hier nicht mehr behandelt. Es ist jedoch bekannt, dass die Aufnahme von Xenobiotika zur Induktion von mischfunktionellen Oxygenasen (MFO) führt, wenn diese strukturelle Ähnlichkeit oder entsprechende funktionelle Gruppen wie die natürlichen Substrate aufweisen [140]. Diese unspezifisch arbeitenden Enzyme, deren wichtigster Vertreter das Cytochrom-P-450 ist, oxidieren die Edukte zu stärker polaren Metaboliten [141]. Es ist somit durchaus denkbar, dass ein Auftreten von Galaxolidon im Organismus auf die Oxidation des im Gewebe vorliegenden Galaxolides durch eine Monooxygenase zurückzuführen ist.

5.2 Chlorierte Bis(propyl)ether

Chlorierte Bis(propyl)ether treten als Nebenprodukte in zweistufigen Chlorhydrinprozessen zur Epoxidierung niederer Olefine auf und gelangen über die Abwässer der Produktionsanlagen in die Umwelt, wobei sie erhebliche Konzentrationen erreichen können [145].

Da es bisher nicht gelungen ist, Propylenoxid analog zum Ethylenoxid durch direkte Gasphasenoxidation in technisch oder wirtschaftlich zufriedenstellender Weise herzustellen, werden heute noch etwa 55% des weltweit produzierten Propylenoxids und praktisch das gesamte Epichlorhydrin nach konventionellen Chlorhydrin-Verfahren erzeugt, wobei erhebliche Mengen an Abfall- und Nebenprodukten gebildet werden [142].

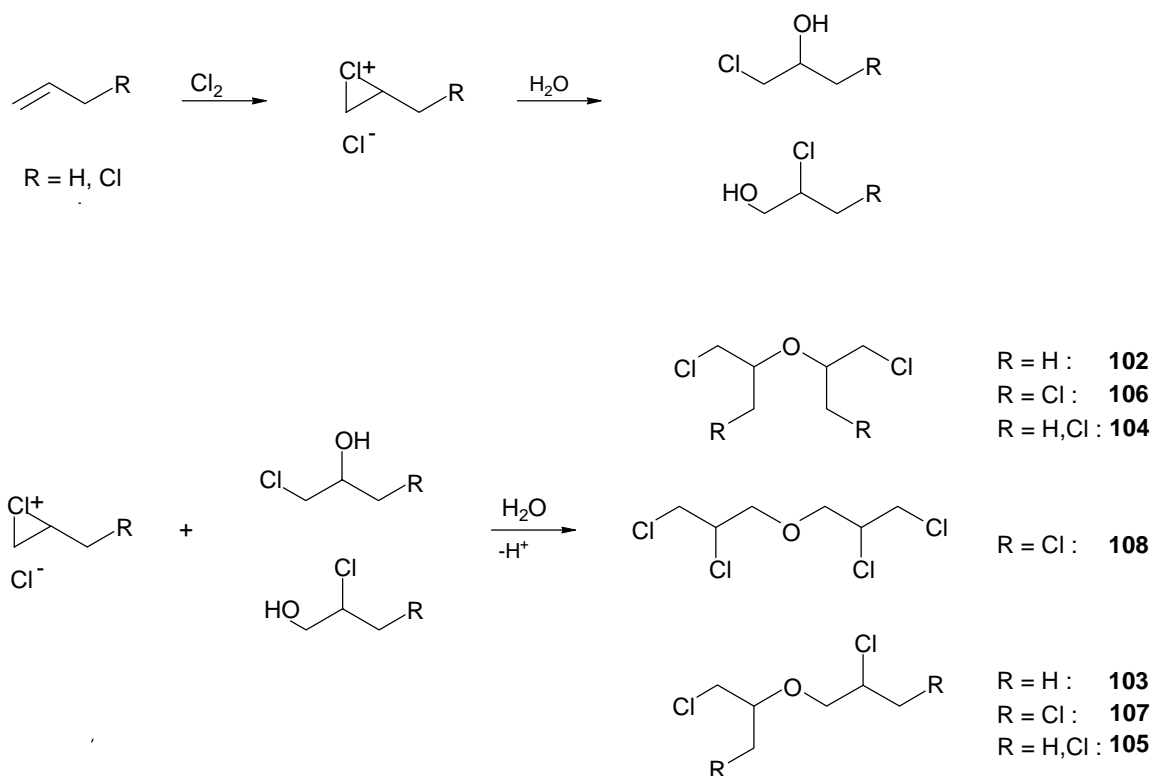


Abb. 5.9 Bildung chlorierter Bis(propyl)ether bei Chlorhydrinprozessen.

Im ersten Reaktionsschritt wird in wässriger Lösung Propen bzw. Allylchlorid mit Chlor zum entsprechenden Chlorhydrin umgesetzt, das anschließend ohne vorherige Isolierung unter Einwirkung von Calciumhydroxid oder Natronlauge zum Epoxid dehydrochloriert wird. Als Nebenprodukte fallen dabei 1,2-Dichlorpropan bzw. 1,2,3-Trichlorpropan und chlorierte Bis(propyl)ether (**102-108**) an [91].

Diese bilden sich aus den nach der Hypochlorit-Einwirkung auf das Alken intermediär auftretenden Chloroniumionen, welche sich mit in der Lösung vorliegendem Chlorhydrin umsetzen [143]. Die Hypochlorierung des Propens erfolgt bevorzugt als Markovnikov-Addition, die des Allylchlorids als anti-Markovnikov-Addition. Diese Orientierungen spiegeln sich in den Isomerenverteilungen der gebildeten di- bzw. tetrachlorierten Bis(propyl)ether wider. In Abb. 5.10 sind die Strukturen der isomeren chlorierten Bis(propyl)ether gezeigt (nachfolgend werden zur Vereinfachung die Abkürzungen der systematischen Namen verwendet).

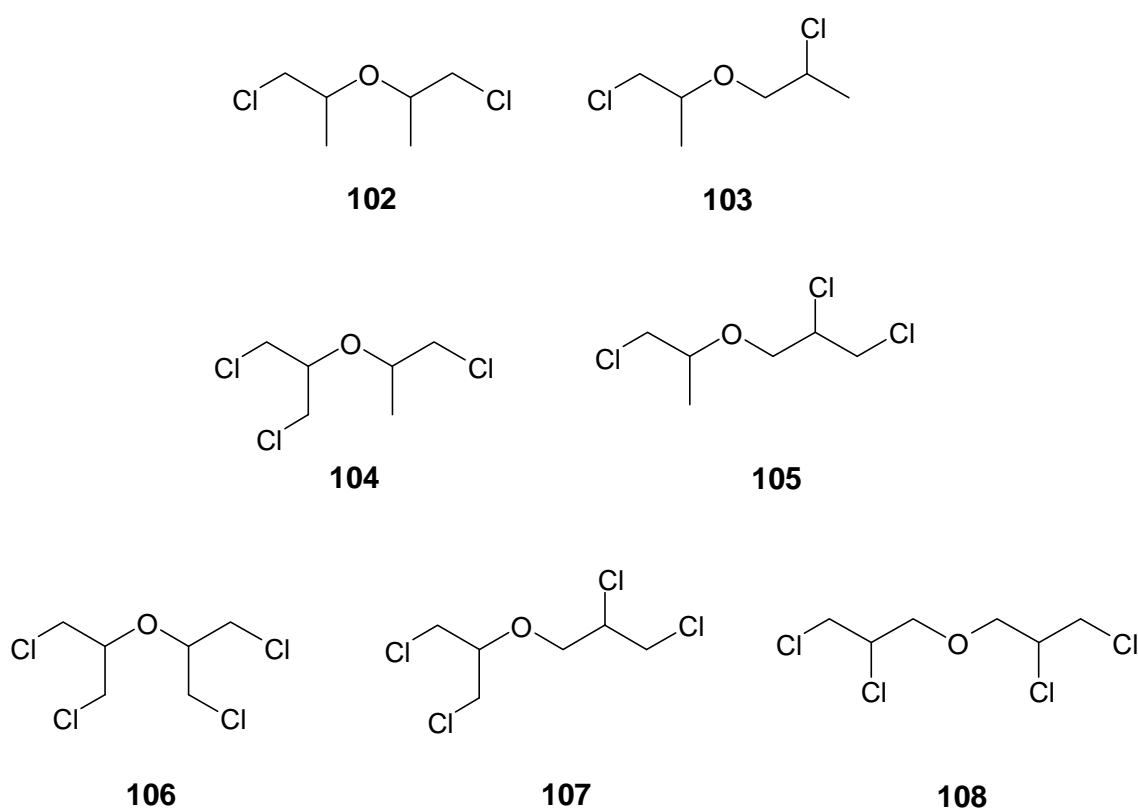


Abb. 5.10 Strukturen chlorierter Bis(propyl)ether (BPE). Bis-(1-chlor-2-propyl)ether (1,1'-BPE) **102**, 1-Chlor-2-propyl-2-chlor-1-propylether (1,2'-BPE) **103**, 1,3-Dichlor-2-propyl-1-chlor-2-propylether (1,3,1'-BPE) **104**, 2,3-Dichlor-1-propyl-1-chlor-2-propyl-ether (2,3,1'-BPE) **105**, Bis-(1,3-dichlor-2-propyl)ether (1,3,1',3'-BPE) **106**, 1,3-Dichlor-2-propyl-2,3-dichlor-1-propylether (1,3,2',3'-BPE) **107**, Bis-(2,3-dichlor-1-propyl)ether (2,3,2',3'-BPE) **108**.

5.3.1 Chlorierte Bis(propyl)ether in der Elbe

Tetrachlorierte Bis(propyl)ether treten in hohen Konzentrationen in der Elbe auf [144]. Quelle ist eine Epichlorhydrinanlage kurz hinter der tschechischen Grenze. Bei Stade kommt ein weiterer Emittent hinzu, der in deutlich geringerem Maße zur Belastung beiträgt. Die im Elbwasser gefundenen Konzentrationen beliefen sich bei Messungen in den Jahren 1992-1994 auf bis zu 57 µg/l im Bereich der tschechischen Grenze, die dann u.a. aufgrund der Verdünnung durch mit dieser Verbindungsklasse unbelastete Nebenflüsse auf 2-4 µg/l im Mittelauf sinken. In der Tideelbe macht sich ein weiterer Verdünnungseffekt durch das in das Elbästuar eindringende Nordseewasser bemerkbar [92, 145]. Im Jahre 1995 durchgeführte Messungen zeigten insgesamt deutlich geringere Konzentrationen mit Werten von etwa 50 ng/l für die Summe der drei Isomeren, die im Längsprofil keinen größeren Schwankungen unterlagen [94]. Ursache für den Konzentrationsrückgang war eine von Februar 1995 bis etwa Juli 1996 andauernde Stilllegung der tschechischen Epichlorhydrinanlage. In Tabelle 5.5 sind die Konzentrationen der drei isomeren tetrachlorierten Bis(propyl)ether an dem kurz hinter der tschechischen Grenze gelegenen Probenahmeort Schmilka zusammengestellt.

Jahr	Monat	1,3,1',3'-BPE	2,3,2',3'-BPE	1,3,2',3'-BPE	Σ Cl ₄ BPE
1992	08	2200	8600	9950	20750
1993	05	2700	12500	14200	29400
1994	02	700	2800	3700	7200
1994	09	6000	21000	30000	57000
1995	02	10	20	30	60
1995	09	10	15	20	45
1996	05	10	21	25	56
1996	07	12	34	38	84
1996	09	200	98	560	858
1996	11	2400	9200	9300	20900
1996	12	2800	9500	11500	23800
1997	01	1300	3100	5100	9500

Tab. 5.5 Konzentrationen tetrachlorierter Bis(propyl)ether [ng/l] in Elbwasser vom Probenahmepunkt Schmilka (Strom-km 4.1) in den Jahren 1994-1997 [146].

Neben den tetrachlorierten Bis(propyl)ethern finden sich in geringeren Mengen auch di- und trichlorierte Isomere im Elbewasser. Sie wurden als typische Inhaltsstoffe des Elbenebenflusses Saale identifiziert und haben ihren Ursprung in Chlorhydrin-

prozessen des Chemischen Kombinats Buna [92]. Im Mittellauf der Elbe wurden im Jahr 1993 Konzentrationen der dichlorierten Bis(propyl)ether von etwa 380 ng/l gemessen, die stromabwärts auf 30 ng/l zurückgingen. Ähnliche Werte wurden auch 1994 gefunden. Die Konzentrationen der trichlorierten Homologen lagen 1993 zwischen 15-85 ng/l, im Jahr 1994 fielen sie meist unter die Nachweisgrenze. In einer Beprobungsserie aus dem Jahr 1995 konnte das 1,1'-Isomer **102** in nur einer Probe nachgewiesen werden. Auch die trichlorierten BPE spielten keine große Rolle für die Belastung des Elbwassers [94]. Weiterhin treten penta- und hexachlorierte Propylhexylether in Zusammenhang mit Chlorhydrinverfahren auf. Sie wurden in hochbelastetem Rheinsediment in der Nähe einer Epichlorhydrinanlage gefunden [147], und auch in der Elbe sind sie - in geringen Konzentrationen - nachweisbar.

Das Isomerenverhältnis der drei tetrachlorierten Bis(propyl)ether erfährt im Längsprofil der Elbe eine Veränderung, sodass das im Unterlauf auftretende Pattern mit dem vom tschechischen Werk emittierten nicht identisch ist. Während im Oberlauf die Anteile des 1,3,1',3'-Isomers **106** 10-15 %, des 2,3,2',3'-BPE **108** 28-35 % und des 1,3,2',3'-BPE **107** 55-57 % ausmachen, verliert in den Mittel- und Unterelbeproben der Bis(n-propyl)ether **108** zugunsten der beiden anderen Isomere an Gewicht. Dies ist nur zum Teil durch die Einleitung des anderen Isomerengemisches der Emissionsquelle bei Stade zu erklären.

Es handelt sich bei 1,3,2',3'-BPE **107** und 2,3,2',3'-BPE **108** um chirale Verbindungen. In 1995 durchgeführten Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass in erster Linie enantioselektive Metabolisierungsmechanismen dazu führen, dass die Konzentration von **108** gegenüber den anderen beiden Isomeren **106** und **107** erniedrigt wird. Betroffen davon ist das (*R,R'*)-Enantiomer, das deutlich gegenüber dem (*S,S'*)-Enantiomer unterrepräsentiert war (ER-Werte bis 0.3). Auch der gemischte Ether 1,3,2',3'-BPE zeigte z.T. Abweichungen vom racemischen Verhältnis mit ER-Werten bis zu 0.7 [148].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Enantiomerenverhältnisse der chiralen tetrachlorierten Bis(propyl)ether im Längsprofil der Elbe an einem größeren Probensatz untersucht. Die in Tabelle 5.5 aufgeführten vier Beprobungsserien Mai 1996 - November 1996 wurden gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert, wobei die Trennung an einer chiralen Cyclodextrinphase erfolgte und die Detektion im hochaufgelösten SIR-Modus vorgenommen wurde, um Störungen durch coeluiierende Substanzen möglichst gering zu halten. Die detektierten Ionen und apparativen Parameter sind dem Experimentellen Teil zu

entnehmen (Kapitel 7). Die gaschromatographische Enantiomerentrennung erfolgte an 6-TBDMS-2,3-Methyl- β -Cyclodextrin. Diese Phase wurde bei den Untersuchungen der in Kapitel 5.2.2 behandelten Nordsee-Proben durch eine 6-TBDMS-2,3-Acetyl-Phase ersetzt, die eine verbesserte Auflösung der Isomeren **107** und **108** erreicht und daher die Auswertung der Peakverhältnisse erheblich vereinfacht (s. Abb 5.15). In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der enantioselektiven Untersuchungen aufgeführt. Neben den ER-Werten wurde auch das Diastereomerenverhältnis der *meso*-Form von 2,3,2',3'-BPE zum (*S,S'*)-Enantiomer angegeben.

Probenahmeort	Strom-km	1,3,2',3'-BPE (-)/(+)	2,3,2',3'-BPE (R,R')/(S,S')	2,3,2',3'-BPE (R,S)/(S,S')
Probenserie 05.1996				
Schmilka	4.1	1.2	0.9	1.7
Magdeburg	318.1	1.0	1.0	2.0
Schnackenburg	474.5	1.0	1.0	2.0
Seemannshöft	628.8	0.9	1.0	2.0
Grauerort	660.5	1.0	1.1	2.1
Probenserie 07.1996				
Schmilka	4.1	1.0	1.0	2.1
Magdeburg	318.1	0.9	1.0	2.1
Schnackenburg	474.5	0.8	0.9	2.1
Seemannshöft	628.8	0.9	1.1	2.1
Grauerort	660.5	1.1	0.8	1.7
Probenserie 09.1996				
Schmilka	4.1	0.9	0.8	1.8
Magdeburg	318.1	0.9	0.5	1.3
Schnackenburg	474.5	0.9	0.5	1.4
Seemannshöft	628.8	0.8	0.4	1.1
Grauerort	660.5	0.7	0.5	1.6
Probenserie 11.1996				
Schmilka	4.1	1.0	0.9	1.9
Magdeburg	318.1	1.0	0.9	2.0
Schnackenburg	474.5	1.0	0.8	1.9
Seemannshöft	628.8	0.9	0.9	1.8
Grauerort	660.5	1.0	0.8	1.8

Tab. 5.6 Enantiomerenverhältnisse tetrachlorierter Bis(propyl)ether in Elbwasserproben.

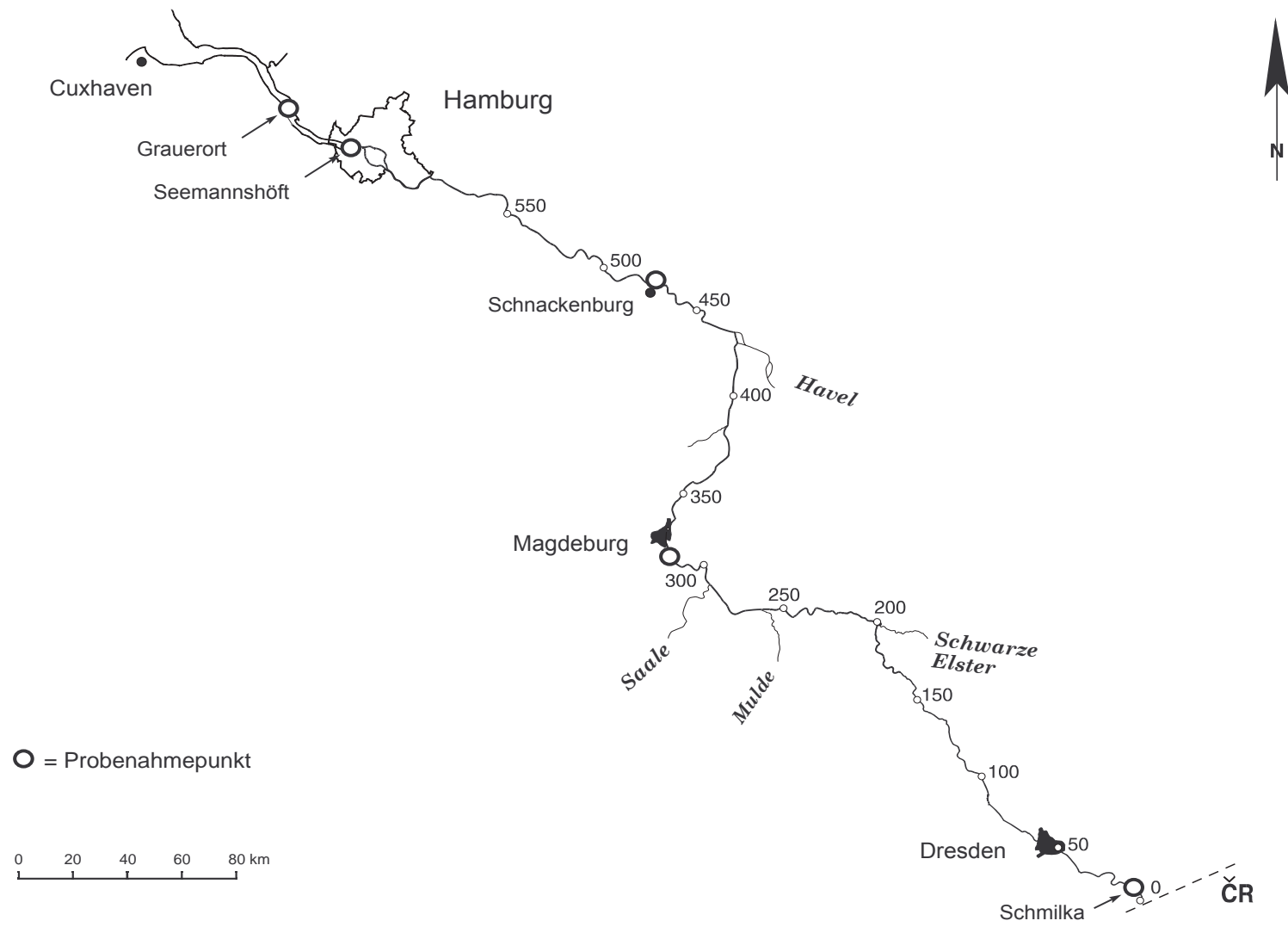


Abb. 5.11 Übersicht über die Probenahmestellen an der Elbe.

Die Abweichungen der Enantiomerenverhältnisse vom Racemat sind im Falle des 1,3,2',3'-BPE in nahezu allen untersuchten Proben gering. Die deutlichste Diskriminierung des (-)-Enantiomers findet sich in der Probe Grauerort (09.96) mit einem ER-Wert von 0.7. Auch die Stereoisomeren des 2,3,2',3'-BPE zeigen in der Mehrzahl der Proben nur leichte Unterschiede im Verhältnis. In den im September 1996 genommenen Proben sind die Abweichungen im Mittellauf jedoch relativ deutlich mit ER-Werten um 0.5. Auffällig ist die Tatsache, dass die Enantiomerenverhältnisse sowohl in der zwei Monate früher genommenen als auch in der im November genommenen Probenserie wieder ausgeglichen sind. Diese Beobachtung deckt sich mit früheren Untersuchungen [148]. Auch im September 1995 war (*R,R'*)-2,3,2',3'-BPE in den Proben "Schmilka", "Magdeburg", "Tangermünde" und "Schnackenburg" gegenüber seiner Antipode deutlich diskriminiert. Es ist denkbar, dass die biologische Aktivität der für den enantioselektiven Metabolismus verantwortlichen Mikroorganismen zu dieser Jahreszeit einen Höhepunkt hat. Die *meso*-Form des 2,3,2',3'-BPE, die ein Diastereomer darstellt, ist ebenfalls unterrepräsentiert. Wenn man postuliert, dass das (*S,S'*)-Enantiomer keinem oder einem langsamer verlaufenden Abbau unterliegt, müsste die *meso*-Form, sofern sie nicht selbst Abbauprozessen unterworfen ist, zum (*S,S'*)-Enantiomer etwa im Verhältnis 2:1 stehen. In der Mehrzahl der untersuchten Proben ist dies der Fall. Im September zeigt sich jedoch auch für die *meso*-Form eine signifikante Abnahme in den Proben "Magdeburg", "Schnackenburg" und "Seemannshöft".

5.2.2 Chlorierte Bis(propyl)ether in der Nordsee

Mit dem Elbwasser werden chlorierte Bis(propyl)ether in die Nordsee eingetragen. In einer Untersuchung von Nordseewasser aus der Deutschen Bucht konnte gezeigt werden, dass die tetrachlorierten Bis(propyl)ether überwiegend durch die Elbe in die Nordsee gelangen - und sich demzufolge als "Tracer" für Elbwasser eignen -, während die di- und trichlorierten Kongenere auch durch den Rhein zugeführt werden [149]. Eine weitere Beobachtung war, dass 2,3,2',3'-BPE **108** in der Nordsee nicht nachzuweisen ist, obwohl der Anteil dieses Isomers in der Elbe um die 30 % liegt. Auch der gemischte Ether **107** verliert gegenüber dem 1,3,1',3'-Isomer **106** an Gewicht, je weiter der Probenahmepunkt in westlicher bzw. nordwestlicher Richtung von der Elbmündung und -fahne entfernt ist. Es liegt die Vermutung nahe, dass ähnlich wie in der Elbe Metabolisierungen zu diesen deutlichen Isomerenverschiebungen führen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die großräumige Verteilung der chlorierten Ether in den nördlichen Seegebieten bestimmt. Neben einer Quantifizierung der di-, tri-, und tetrachlorierten Bis(propyl)ether wurden die Enantiomerenverhältnisse der chiralen Isomere ermittelt.

Das Untersuchungsgebiet umfasste die östliche Nordsee, Skagerrak, Europäisches Nordmeer und Nordatlantik. Die Probenahme erfolgte im Juli 1995. Das Probenvolumen umfasste 100 l, welche aus einer Tiefe von 5 m mit Glaskugelschöpfern entnommen und direkt an Bord des Schiffes nach Zugabe einer Lösung interner Standards mit 1 l n-Pentan extrahiert wurden [150]. Die Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, auf ein Volumen von 100 µl eingeeengt und an Mini-Kieselgel-Säulen fraktioniert.

Die Probenahmestationen liegen in verschiedenen ozeanographischen Zonen, der Hauptteil befindet sich in der östlichen Nordsee und dem Elbästuar. Demzufolge ist die Wasserqualität stark von der Fracht der Elbe bestimmt. Im Bereich des Skagerraks und der Norwegischen Rinne kommt es zur Durchmischung mit Ostseewasser. Das Europäische Nordmeer und der Nordatlantik sind von anthropogenen Einflüssen - sieht man von Verklappungen auf See ab - im Gegensatz zu den holländischen, deutschen und dänischen Küstenregionen, welche durch die großen Kontinentalflüsse Rhein, Weser und Elbe belastet sind, nur indirekt betroffen [151].

In Tabelle 5.7 sind die Konzentrationen der chlorierten Bis(propyl)ether aufgeführt. In allen untersuchten Proben ließen sich tetrachlorierte Bis(propyl)ether nachweisen (s. Abb. 5.14). Die höchsten Konzentrationen finden sich in der Elbe bzw. im Ästuar an den Probenahmepunkten "Stade" und "Cuxhaven" mit 9 bzw. 14 ng/l für die Summe der drei Isomeren **106-108**, welche in der östlichen Deutschen Bucht auf 2-5 ng/l fallen. In nördlicher Richtung entlang der dänischen Küstenlinie sinken die Werte kontinuierlich auf ca. 1 ng/l und vor der norwegischen Küste liegen sie zwischen 90 und 330 pg/l. Die in westlicher Richtung genommenen Proben zeigen insgesamt deutlich geringere Konzentrationen. So sind am Probenahmepunkt "T36" im Bereich der Ostfriesischen Inseln nur etwa 90 pg/l nachweisbar, in der zentralen Nordsee liegen die Werte um 20 pg/l. Auch im Nordatlantik erreichen die Cl₄-BPE noch Konzentrationen von ca. 20 pg/l.

Die räumliche Verteilung der Cl₄-BPE bestätigt, dass die Elbe die einzige wesentliche Quelle für diese Substanzen ist, und sie sich mit dem Hauptstrom der Nordsee entlang der deutschen und dänischen Küste in Richtung Norden, zur norwegischen Küste und bis in den Nordatlantik verbreiten. Die hier nachgewiesenen Werte für

Cl₄-BPE liegen etwa um den Faktor 10 unter denen des Jahres 1991, wobei die räumliche Verteilung sehr ähnlich ist [149]. Diese Tatsache lässt sich vermutlich auf die bereits erwähnten stark reduzierten Emissionsmengen des Haupteinleiters, eine tschechische Epichlorhydrin-Anlage, in der Zeit von Februar 1995 bis Juli/September 1996 zurückführen, die sich in ungewöhnlich niedrigen Konzentrationen der Cl₄-BPE im Elbwasser niederschlugen (vgl. Kap. 5.3.1). Da der Wasseraustausch zwischen verschiedenen Zonen der Nordsee eine relativ lange Zeit beansprucht (bis zu 330 Tage), resultieren die im Nordatlantik bzw. der Norwegischen See gemessenen Werte aus vor dem Jahr 1995 erfolgten Einleitungen in die Elbe.

Die Verteilungen der di- und trichlorierten Bis(propyl)ether sind in den Abbildungen 5.12 und 5.13 dargestellt. Die Konzentrationen liegen deutlich unter den Werten der Cl₄-BPE und erreichen nur im Elbästuar den ng/l-Bereich. An den nördlichsten Probenahmestationen liegen sie teilweise unter der Nachweisgrenze. Die räumliche Ausbreitung ist, wie für die Cl₄-BPE, auf den Eintrag durch die Elbe zurückzuführen, woraus die sehr geringen Konzentrationen im unteren pg/l-Bereich in der westlichen Nordsee resultieren. Es ist nicht zu erkennen, dass der Rhein eine zusätzliche Quelle für di- und trichlorierte BPE darstellt, wie es in den 1991 genommen Proben der Fall war.

Station	Koordinaten		Cl ₂ -BPE			Cl ₃ -BPE			Cl ₄ -BPE				Σ Cl _x -BPE
	Lat.	Long.	1,1'-	1,2'-	Σ Cl ₂ -	1,3,1'-	2,3,1'-	Σ Cl ₃ -	1,3,1',3'-	2,3,2',3'-	1,3,2',3'-	Σ Cl ₄ -	
Stade	53°37'	09°33'	6490	640	7130	235	225	460	1690	2650	4640	8980	16570
Cuxhaven	53°53'	08°45'	140	10	150	590	440	1030	7160	1090	6110	14360	15540
T36	53°41'	06°25'	3	< 1	3	1	1	2	39	7	45	91	96
T30	54°13'	08°23'	250	10	260	130	70	200	2340	110	2000	4450	4910
T27	54°15'	07°30'	120	10	130	18	14	32	90	120	600	810	972
T9	55°00'	08°15'	81	< 1	81	63	30	93	540	80	1510	2130	2304
T4	55°00'	06°15'	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	45	130	175	175
91	55°30'	04°10'	6	< 1	6	1	1	2	5	5	9	19	27
4	56°00'	07°45'	60	4	64	38	22	60	430	340	1080	1850	1974
6	57°00'	08°00'	28	2	30	10	7	17	140	140	430	710	757
7	57°20'	09°00'	22	2	24	12	7	19	230	110	910	1250	1293
12	57°45'	08°00'	7	1	8	5	3	8	330	45	400	775	791
10	58°00'	10°58'	80	< 1	80	17	17	34	73	27	135	235	349
16	58°30'	04°30'	17	< 1	17	5	3	8	75	30	140	245	270
18	60°30'	01°00'	2	< 1	2	0,5	0,5	1	6	3	14	23	26
21	62°30'	04°30'	3	< 1	3	2	1	3	130	20	175	325	331
25	64°30'	08°00'	2	< 1	2	1	1	2	29	10	55	94	98
27	66°30'	05°00'	2	< 1	2	1	< 1	1	22	3	45	70	73
29	70°00'	01°00'	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	8	< 1	12	20	20

Tab. 5.7 Konzentrationen chlorierter Bis(propyl)ether [pg/l] in Nordseewasser (n.n. = nicht nachgewiesen).

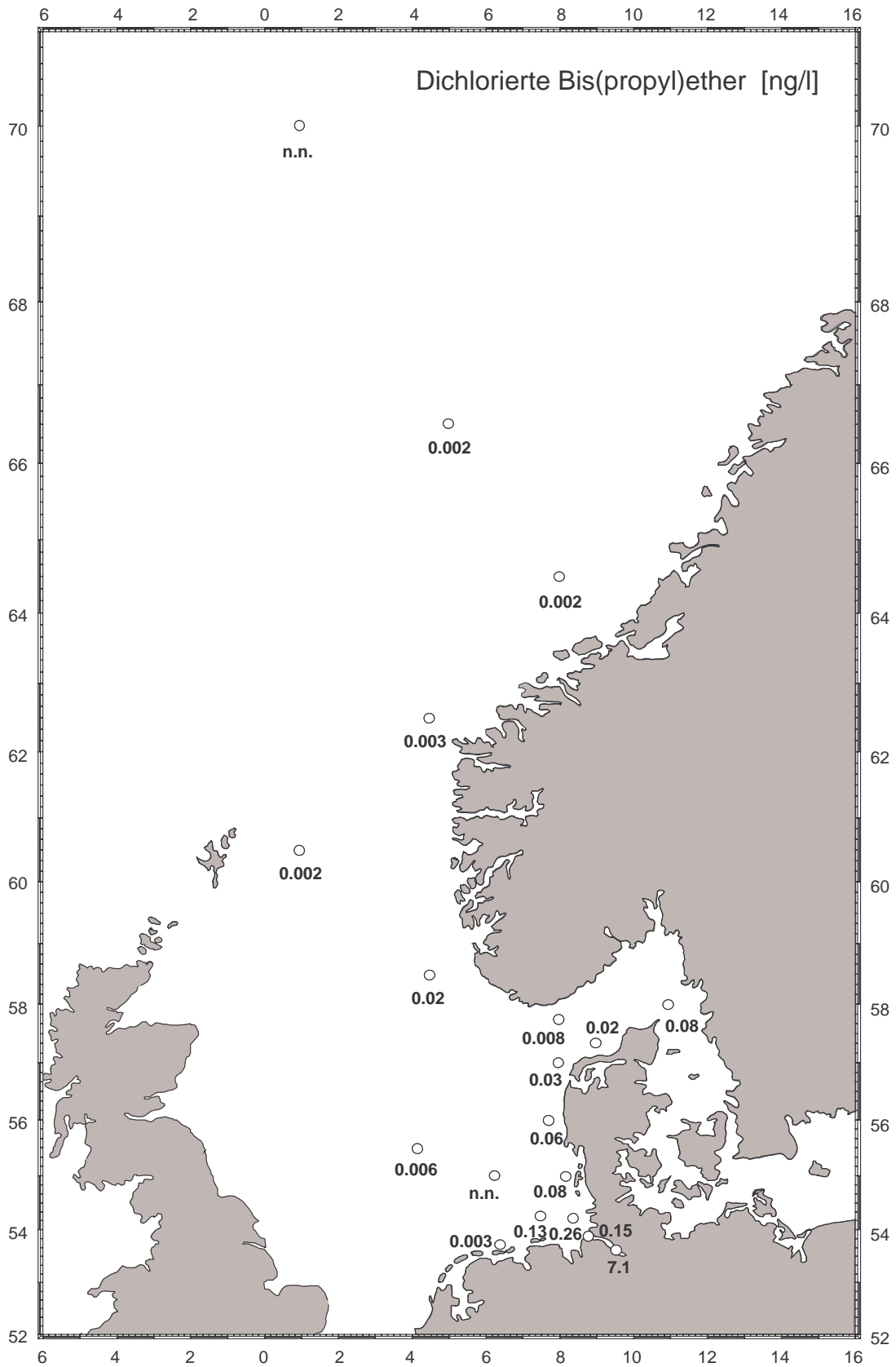


Abb. 5.12 Konzentrationen dichlorierter Bis(propyl)ether [ng/l] in der Nordsee, im Skagerrak und der Norwegischen See (s. Tab. 5.7).

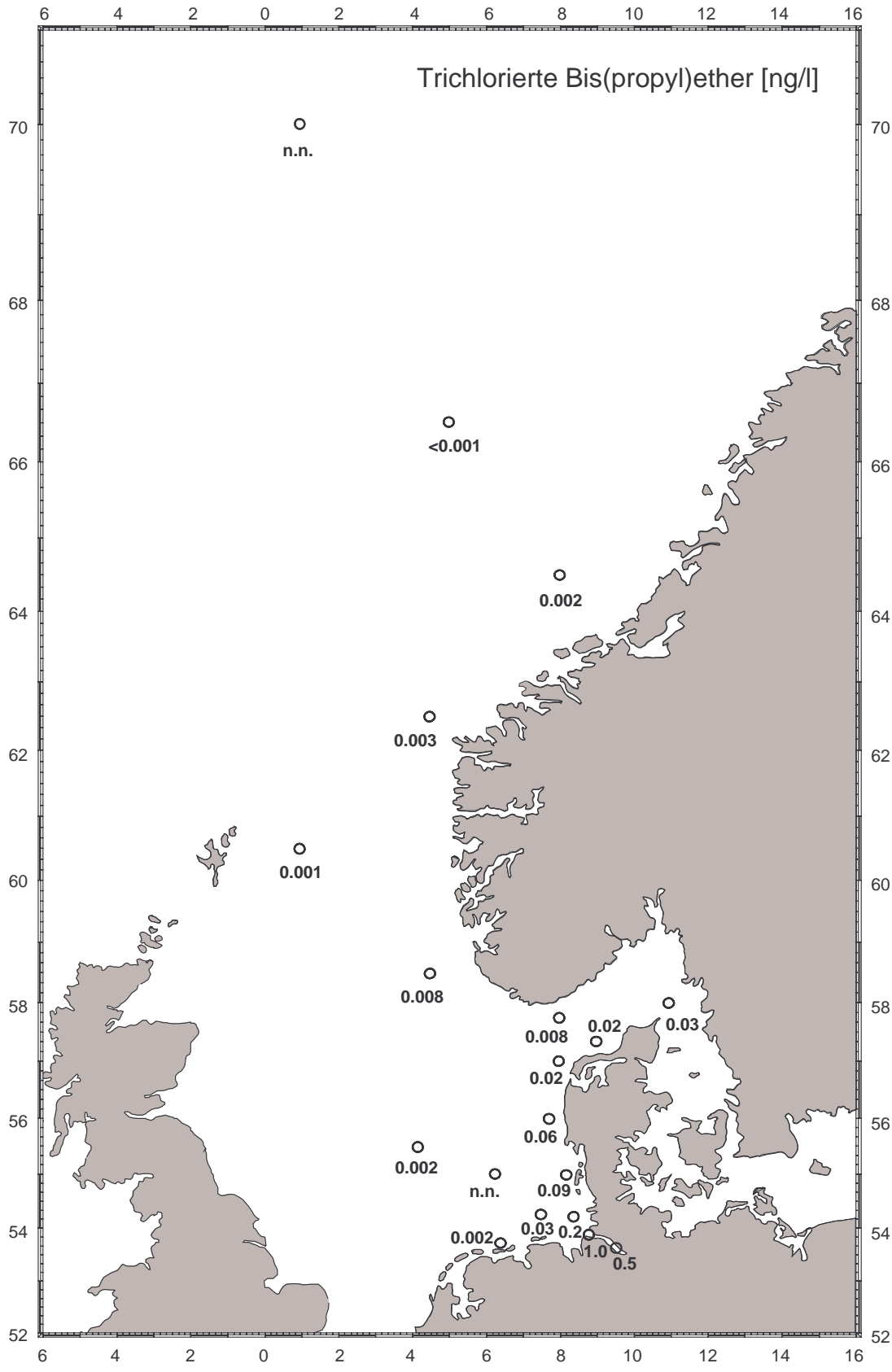


Abb. 5.13 Konzentrationen trichlorierter Bis(propyl)ether [ng/l] in der Nordsee, im Skagerrak und der Norwegischen See (s. Tab. 5.7).

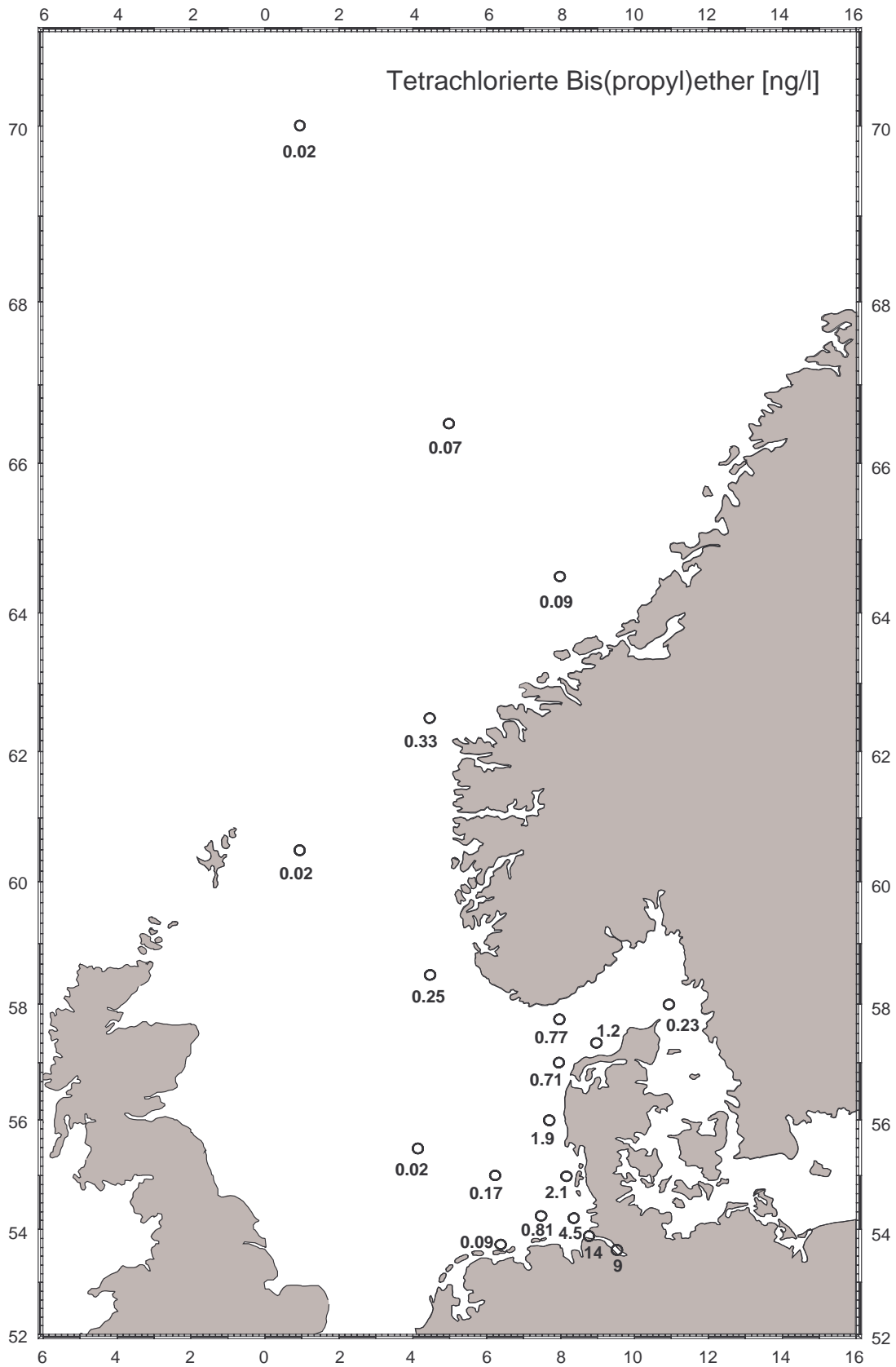


Abb. 5.14 Konzentrationen tetrachlorierter Bis(propyl)ether [ng/l] in der Nordsee, im Skagerrak und der Norwegischen See (s. Tab. 5.7).

5.2.2.1 Isomerenverteilung chlorierter Bis(propyl)ether

Der gemischte Ether **107** war in der überwiegenden Zahl der Proben das am höchsten konzentrierte Isomer mit Anteilen zwischen 42 und 74 % an der Gesamtsumme der Cl₄-BPE. Das *n*-Propyl-Isomer **108** hat in der Elbe bei Stade einen Anteil von ca. 30 %, der bereits im Ästuar bei Cuxhaven und bei den Ostfriesischen Inseln (T36) auf 8 % zurückgeht. An der Station "T30" sinkt der Wert weiter auf 2 % ab. In den übrigen Seewasserproben ist es mit Anteilen von 2-20 %, mit Ausnahme der Station "29", nachweisbar. In nur zwei Proben (T27, T4) ist die Konzentration des 2,3,2',3'-BPE **108** entsprechend dem emittierten Pattern der tschechischen Epichlorhydrinanlage größer als die des 1,3,1',3'-BPE **106** (vergl. Kap. 5.3.1). Es lässt sich jedoch kein Zusammenhang zwischen räumlicher Lage der Probenahmestation und dem Ausmaß der Diskriminierung des *n*-Propylisomers feststellen. In der erwähnten Probenserie des Jahres 1991 war diese Substanz im gesamten Untersuchungsgebiet nicht nachweisbar.

Die beiden dichlorierten Isomeren **102** und **103** treten in der Elbe in einem Konzentrationsverhältnis von ca. 10:1 auf. Der Anteil des 1,2'-BPE nimmt mit zunehmender Entfernung von der Elbfähne weiter ab und ist in etwa der Hälfte der Proben nicht mehr nachweisbar. Die trichlorierten Bis(propyl)ether **104** und **105** haben in der Elbe bei Stade ein nahezu ausgewogenes Verhältnis. In der Nordsee verliert Isomer **105** an Gewicht, das resultierende Verhältnis liegt bei etwa 2:1.

Offensichtlich sinken die Konzentrationen der Isomeren mit einer *n*-Propyl-Kette (**103**, **105** und **108**) stärker als die der Isomeren mit zwei iso-Propyl-Einheiten.

5.2.2.2 Enantiomerenverhältnisse tetrachlorierter Bis(propyl)ether

Um zu überprüfen, ob die Verschiebungen der Isomerenanteile der di-, tri-, und tetrachlorierten Bis(propyl)ether in den Nordseeproben auf die Diskriminierung einzelner Stereoisomere zurückgeführt werden kann, wurden neben der Quantifizierung auch die Enantiomerenverhältnisse der chiralen Isomere ermittelt. Die Analysen wurden mittels enantioselektiver Gaschromatographie in Kombination mit hochauflösender Massenspektrometrie durchgeführt. Als stationäre Phase diente Heptakis-(2,3-di-*O*-acetyl-6-*tert.*-butyldimethylsilyl)- β -Cyclodextrin, die - außer 2,3,1'-BPE **105**, welcher nur in zwei Peaks aufgetrennt wird - alle chiralen di-, tri- und tetrachlorierten BPE in ihre Stereoisomere trennt. In Abbildung 5.15 sind die Chromatogramme der Enantiomerentrennungen dargestellt.

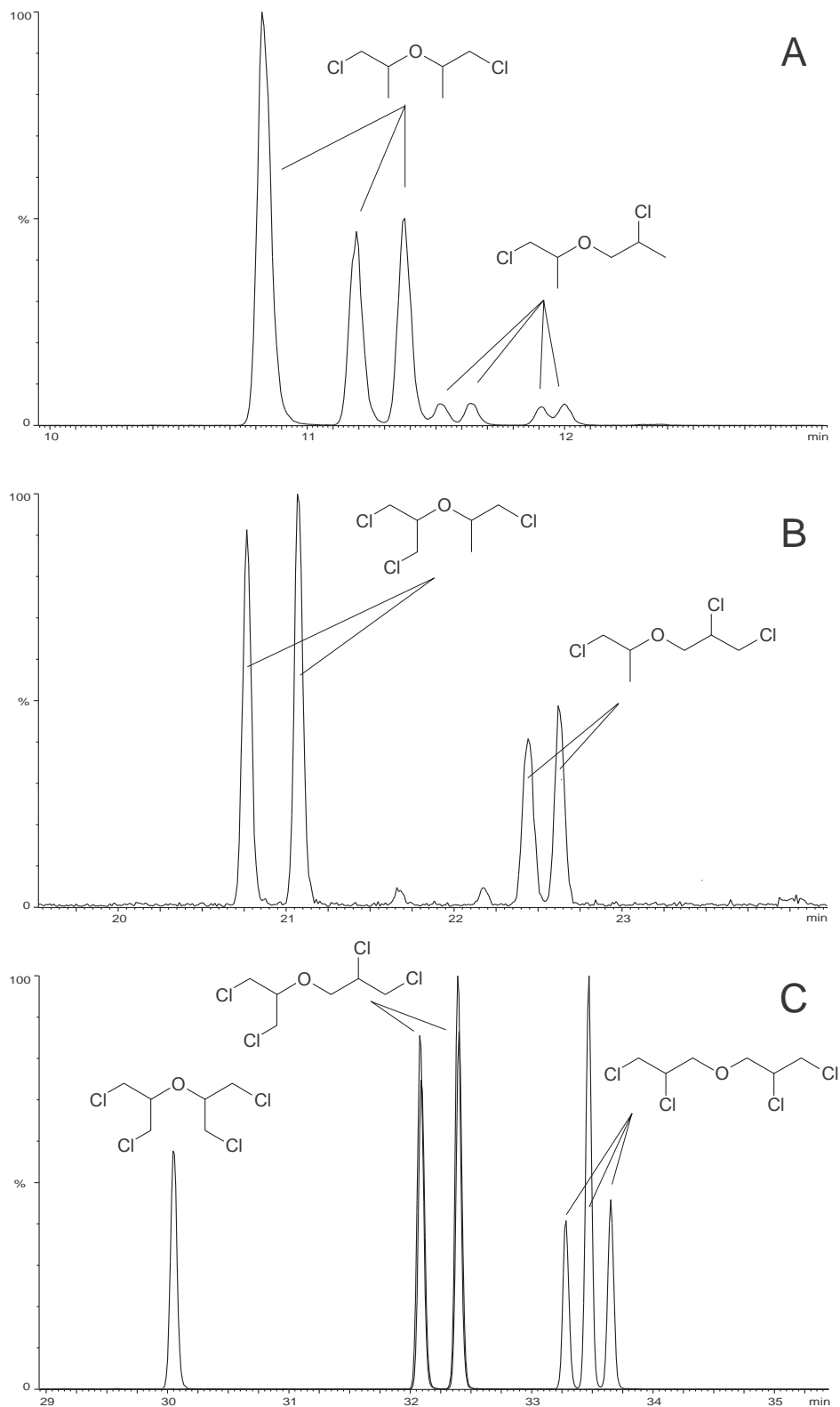


Abb. 5.15 Enantiomerentrennungen an Heptakis-(2,3-di-*O*-acetyl-6-*tert*-butyldimethylsilyl)- β -Cyclodextrinphase der chlorierten Bis(propyl)ethern in Nordseewasser von den Probenahmestationen "Stade" (A,C) und "6" (B). Ionenchromatogramme m/z 121.0420 der Cl₂-BPE (A), m/z 155.0031 der Cl₃-BPE (B) und m/z 140.9845, 188.9641 der Cl₄-BPE (C).

Bei der gaschromatographischen Analyse racemischer Standardlösungen der chlorierten Ether zeigte sich, dass bei der im Labor durchgeführten Synthese zur isomerenreinen Darstellung des 1,1'-BPE [92] nahezu ausschließlich ein Diastereomer gebildet wird. Ausgehend vom sekundären Alkohol **109** wird die Etherbindung mit Bromessigsäureethylester geknüpft und die Methylverzweigung nachfolgend durch Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid und Umsetzung mit Methyljodid eingeführt. Nach Reduktion der Esterfunktion mit Lithiumalanat zum primären Alkohol **110** und Hydrogenolyse des Benzylethers erfolgt die Substitution der Hydroxygruppen durch Chlorierung mit dem Zweikomponentensystem Triphenylphosphan/Tetrachlorkohlenstoff. Offensichtlich ist die Einführung der Methylgruppe auf der Seite bevorzugt, die der jenseits der Etherbindung befindlichen Methylgruppe gegenüber liegt. **102** hat zwei Stereozentren, wobei die (*R,S*)-Konfiguration eine *meso*-Form darstellt. In Abbildung 5.17 ist das Chromatogramm des synthetischen Standards gezeigt. Die nach der *meso*-Form (*R,S* \equiv *S,R*) eluierenden Enantiomeren (*R,R*) bzw. (*S,S*) sind nicht vorhanden (vgl. Abb. 5.15 A).

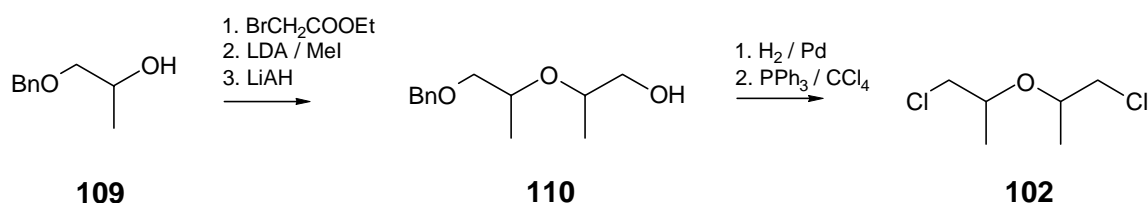


Abb. 5.16 Darstellung von Bis-(1-chlor-2-propyl)ether **102**.

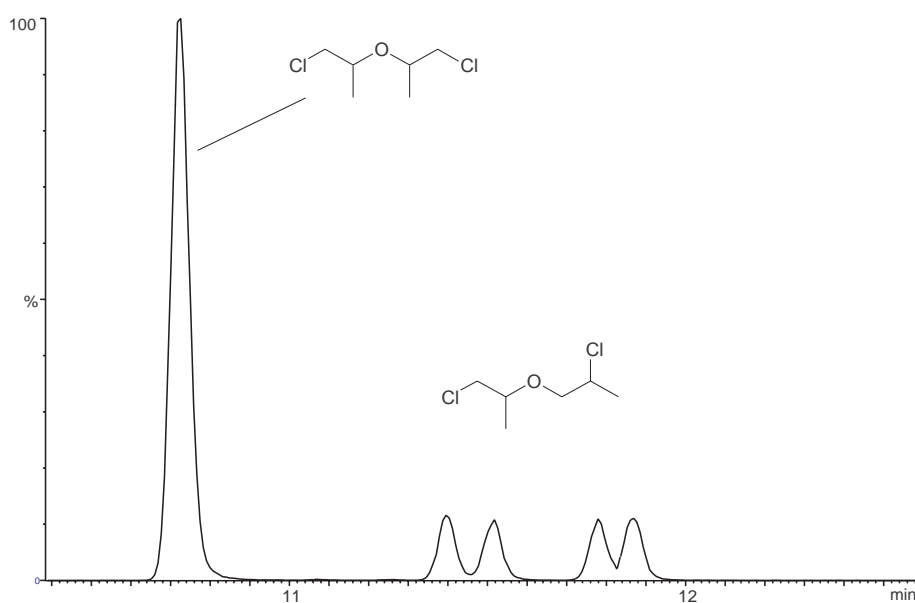


Abb. 5.17 Gaschromatographische Trennung einer Standardlösung von Bis-(1-chlor-2-propyl)ether **102** und 1-Chlor-2-propyl-2-chlor-1-propylether **103** an chiraler Phase.

In Tabelle 5.8 sind die Enantiomerenverhältnisse der chiralen di-, tri- und tetrachlorierten BPE aufgeführt mit Ausnahme von 2,3,1'-BPE **105**, für den unter den chromatographischen Bedingungen keine vollständige Trennung erzielt werden konnte. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration zur Retentionsreihenfolge erfolgte für Verbindung **108** mithilfe von enantiomerenreinem Referenzmaterial [152]. Für 1,3,2',3'-BPE **107** wurde die Zuordnung zum Drehsinn getroffen.

In der Mehrzahl der untersuchten Proben ist das (+)-Enantiomer des 1,3,2',3'-BPE gegenüber seinem Enantiomer unterrepräsentiert, wobei die ER-Werte mit max. 1.7 (Station T30) insgesamt relativ niedrig liegen. Eine deutlichere Abweichung vom racemischen Verhältnis zeigt sich bei Isomer **108**. Das (-)-(S,S')-Enantiomer ist mit Ausnahme der Probenahmepunkte "Stade" und "T4", wo das Racemat vorliegt, stark reduziert. Es werden ER-Werte bis zu 5.3 erreicht, d.h. (-)-(S,S')-2,3,2',3'-BPE ist auf etwa 20 % der Konzentration des (+)-(R,R')-Enantiomers zurückgegangen. Zudem sind die Konzentrationen der *meso*-Form des 2,3,2',3'-BPE ebenfalls herabgesetzt. In Tabelle 5.8 wird dies durch den Quotienten $2 (+)-(R,R') / (+/-)-(R,S)$ dargestellt. Wird postuliert, dass (+)-(R,R')-2,3,2',3'-BPE in den Proben nicht oder langsamer metabolisiert wird als sein Antipode, müsste mindestens das Zweifache seiner Konzentration der *meso*-Form entsprechen, wenn diese nicht diskriminiert wird - vorausgesetzt, die Diastereomeren wurden zu gleichen Teilen gebildet. In der Mehrzahl der Proben bleibt die *meso*-Form jedoch deutlich hinter diesem Wert zurück. In Abbildung 5.18 sind exemplarisch die Chromatogramme von drei Nordseeeproben (Probenahmestationen 25, 6 und Cuxhaven) dargestellt, die deutliche Verschiebungen im Enantiomernverhältnis der beiden chiralen tetrachlorierten Bis(propyl)ether aufweisen.

Die Enantiomeren des trichlorierten 1,3,1'-BPE **104** zeigen in allen untersuchten Proben, teilweise mit geringen Abweichungen, ein racemisches Verhältnis. Das dichlorierte Kongenere **102**, welches aufgrund einer Symmetrieebene in zwei Enantiomeren und einer *meso*-Form vorliegt, ist ebenfalls in nur geringem Maße von enantioselektiven Metabolisierungen betroffen. Das Verhältnis der nach der *meso*-Form eluierenden Enantiomeren E₁ und E₂ zeigt nur vor der dänischen Küste geringfügige Verschiebungen zugunsten des zweiteluierenden E₂. In zwei der untersuchten Proben (T36 und 25) sind die Verhältnisse umgekehrt. Der unsymmetrische Ether **103** weist zwei Stereozentren auf und existiert in zwei Enantiomerenpaaren. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Zuordnung zur absoluten Konfiguration getroffen wurde und somit keine Paarung der Peaks zu Enantiomeren vorgenommen werden kann, sind in Tabelle 5.8 keine Quotienten, sondern die relativen Flächen

der Diastereomere D_1 - D_4 bezogen auf das erstelnde D_1 , angegeben. Es zeigt sich, dass D_2 in nahezu allen Proben leicht überrepräsentiert ist, während D_3 etwas schwächer vertreten ist. Insgesamt sind die Verschiebungen der Verhältnisse jedoch gering und in Anbetracht der niedrigen Konzentrationen, mit denen diese Verbindung in den Proben vorlag und den damit verbundenen schwachen Signalen, sind der Präzision bei der Ermittlung der Peakflächen Grenzen gesetzt. Eine starke Abweichung von racemischen Verhältnissen kann jedoch anhand dieser Werte ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Isomeren mit zwei Isopropyleinheiten offensichtlich weniger stark von enantioselektiven Metabolisierungen betroffen sind als jene mit ein oder zwei *n*-Propylketten. Für die Isopropylverbindungen 1,1'-BPE **102** und 1,3,1'-BPE **104** ist eine enantioselektive Diskriminierung in den hier untersuchten Proben nicht nachzuweisen. In Ermangelung eines Symmetriezentrums kann eine Diskriminierung des homologen 1,3,1',3'-BPE **106** nicht über Verschiebungen im Enantiomerenverhältnis nachgewiesen werden. Es liegt jedoch nahe, dass diese Verbindung ebenfalls keinen oder nur geringen Metabolisierungen unterliegt. Der im Vergleich zum emittierten Cl_4 -BPE-Pattern hohe Anteil dieses Isomers in den untersuchten Proben unterstreicht diese Annahme. Die Diskriminierung des symmetrischen *n*-Propylisomers 2,3,2',3'-BPE **108** in der Nordsee ist zumindest teilweise das Resultat einer enantioselektiven Metabolisierung, die verstärkt das (-)-(*S,S'*)-Enantiomer betrifft. In nur drei Proben, "Stade", "T27" und "T4", ist es entsprechend dem emittierten Pattern zweitstärkstes Isomer und weist ein racemisches Enantiomerenverhältnis sowie eine *meso*-Form in etwa zweifacher Menge der Enantiomeren auf.

Für die Diskriminierung des 2,3,2',3'-BPE in der Elbe (s. Tab. 5.6) und in der Nordsee scheinen verschiedene Arten von Mikroorganismen verantwortlich zu sein. Während in der Elbe das (+)-(*R,R'*)-Enantiomer verstärkt abgebaut wird, ist im Salzwasser der Nordsee das (-)-(*S,S'*)-Enantiomer diskriminiert.

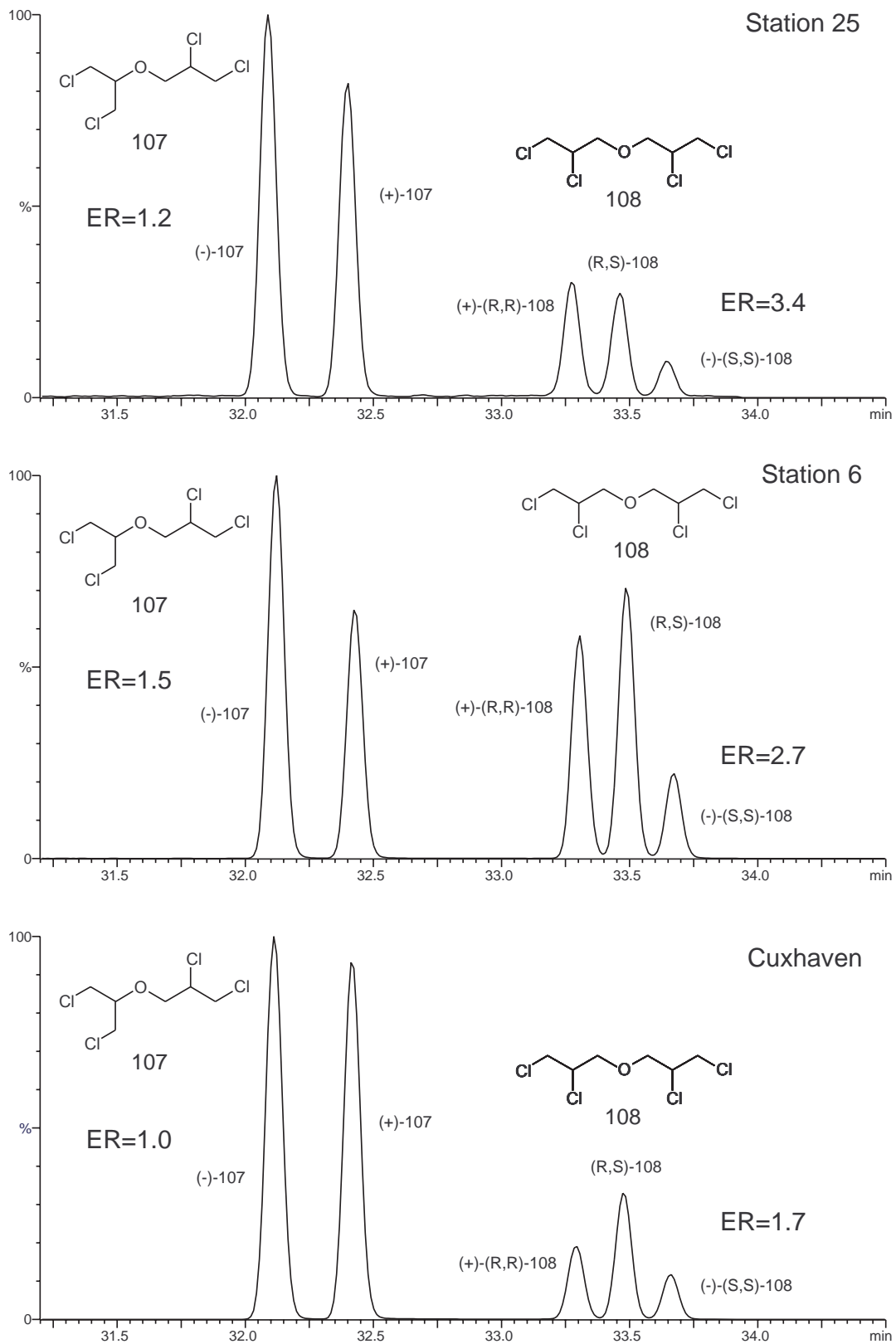


Abb. 5.18 Gaschromatographische Enantiomerentrennung von 1,3-Dichlor-2-propyl-2,3-dichlor-1-propylether **107** und Bis-(2,3-dichlor-1-propyl)ether **108** in Nordseewasserproben der Stationen "25", "6" und "Cuxhaven".

Station	Koordinaten		1,1'-BPE E ₁ / E ₂	1,2'-BPE D ₁ :D ₂ :D ₃ :D ₄	1,3,1'-BPE E ₁ / E ₂	1,3,2',3'-BPE (-) / (+)	2,3,2',3'-BPE [(+)-R,R] / [(-)-S,S]	2,3,2',3'-BPE 2[(+)-R,R] / [(+/-)-R,S]
	Lat.	Long.						
Stade	53°37'	09°33'	0.9	1.0 : 1.0 : 0.8 : 0.9	0.9	0.9	1.0	0.9
Cuxhaven	53°53'	08°45'	1.1	1.0 : 1.2 : 0.9 : 0.8	0.9	1.0	1.7	1.2
T36	53°41'	06°25'	1.5	1.0 : 1.4 : 1.2 : 1.0	1.0	0.9	2.0	1.4
T30	54°13'	08°23'	1.0	1.0 : 1.2 : 0.6 : 0.9	0.9	1.7	1.3	0.9
T27	54°15'	07°30'	1.0	1.0 : 1.0 : 0.8 : 0.9	1.0	0.8	1.1	1.0
T9	55°00'	08°15'	1.0	1.0 : 1.0 : 0.6 : 0.9	0.9	0.8	5.3	2.8
T4	55°00'	06°15'	n.n.	n.n.	n.n.	0.9	1.0	1.0
91	55°30'	04°10'	1.0	1.0 : 1.1 : 0.9 : 0.9	1.0	1.2	1.4	1.0
4	56°00'	07°45'	0.9	1.0 : 1.1 : 1.0 : 0.9	1.0	1.2	2.4	1.8
6	57°00'	08°00'	0.9	1.0 : 1.2 : 0.9 : 0.9	1.0	1.5	2.7	1.7
7	57°20'	09°00'	0.8	1.0 : 1.4 : 1.0 : 1.0	1.0	1.2	2.1	1.5
12	57°45'	08°00'	0.8	1.0 : 1.3 : 0.9 : 0.9	1.0	1.0	1.6	1.2
10	58°00'	10°58'	1.0	n.b.	n.b.	1.1	1.6	1.3
16	58°30'	04°30'	1.0	1.0 : 0.9 : 0.8 : 1.0	1.0	1.1	2.2	1.5
18	60°30'	01°00'	1.0	n.b.	n.b.	1.0	2.5	1.9
21	62°30'	04°30'	1.0	1.0 : 1.1 : 0.9 : 0.9	0.9	1.3	2.3	1.0
25	64°30'	08°00'	1.4	n.b.	1.0	1.2	3.4	2.8
27	66°30'	05°00'	0.9	1.0 : 1.5 : 0.9 : 1.0	1.0	1.4	2.3	1.2

Tab. 5.8 Enantiomerenverhältnisse von di-, tri- und tetrachlorierten Bis(propyl)ethern in Nordseewasser (n.b.: nicht bestimmbar; n.n.: nicht nachgewiesen)

5.2.3 Toxikologie tetrachlorierter Bis(propyl)ether

Zur Erhebung toxikologischer Daten wurden die tetrachlorierten Bis(propyl)ether auf erbgutschädigende bzw. -verändernde Aktivität untersucht [153,154]. Im Ames-Test erwiesen sich die Substanzen in den *Salmonella typhimurium*-Stämmen TA 1535 und TA 100 als potente Mutagene. 1,3,1',3'-BPE **106** weist bereits ohne enzymatische Aktivierung Mutagenität auf. 1,3,2',3'-BPE **107** und 2,3,2',3'-BPE **108** zeigen erst nach der Aktivierung mit der aus Rattenleber gewonnenen Homogenatfraktion S9, die den Metabolismus von Säugern imitiert, eine mutagene Aktivität, welche dann höher ist als die des Bis(isopropyl)isomers **106**. Das genotoxische Potential äußert sich in Leseraster- und Punktmutationen [155]. Aufgrund dieser Eigenschaften kann eine krebserzeugende Wirkung der Bis(propyl)ether nicht ausgeschlossen werden. Das massive Auftreten dieser Substanzen im Oberflächenwasser ist für die Trinkwassergewinnung problematisch. Untersuchungen von 1994 und 1995 genommenen Proben verschiedener Uferfiltratbrunnen eines Wasserwerkes bei Dresden haben gezeigt, dass die tetrachlorierten Bis(propyl)ether in Konzentrationen zwischen 0.5 und 3 µg/l auftreten [156]. Zwei Trinkwasserproben, die in einem Privathaushalt in Dresden entnommen wurden, enthielten 9 ng/l. Angesichts des mutagenen Potentials dieser Substanzen kann das Auftreten im Trinkwasser nicht als unbedenklich gewertet werden.

5.3 Hexachlorcyclohexane in der Nordsee

Hexachlorcyclohexan (HCH) wurde in die durchgeführten Analysen der Nordseeproben einbezogen. Technisches HCH wird durch Photochlorierung von Benzol dargestellt, wobei im wesentlichen ein Gemisch aus fünf Isomeren ($\alpha : \gamma : \beta : \delta : \epsilon = 60 : 15 : 10 : 8 : 4$) entsteht. Dabei weist nur das γ -HCH (Handelsname Lindan[®]) insektizide Eigenschaften auf bei geringer Toxizität für höhere Wirbeltiere. Das α - und β -Isomer haben im Gegensatz dazu ein hohes toxisches Potential, weshalb die Anwendung von technischem HCH in Westeuropa seit 1980 verboten ist [157]. Für γ -HCH existiert in Deutschland ein eingeschränktes Anwendungsverbot im Pflanzenschutz [158]. Da das technische Gemisch in anderen Teilen der Erde weiterhin eingesetzt wird, ist α -HCH als Umweltkontaminante noch von Bedeutung und Gegenstand zahlreicher analytischer Arbeiten. α -HCH hat als einziges der acht Isomeren ein Chiralitätszentrum. Im marinen Ökosystem konnte ein photochemischer Abbau des HCH nachgewiesen [159]. Zusätzlich zu diesem nicht-enantioselektiven Prozess wurden auch Verschiebungen im Enantiomerenverhältnis von

α -HCH sowohl im Nordseewasser als auch in Organen mariner und terrestrischer Lebewesen verschiedener trophischer Stufen beobachtet [160,161]. Im Nordseewasser waren die in der Literatur berichteten Verschiebungen insgesamt mit ER-Werten (+)/(-) zwischen 0.85 in der östlichen und ca. 1.15 in der westlichen Nordsee relativ gering.

Die enantioselektive Analytik des α -HCHs erfolgte unter den gleichen chromatographischen Bedingungen wie die der chlorierten Ether, wobei sich die Retentionszeiten der Enantiomere um ca. eine Minute unterscheiden. In den oben beschriebenen Nordseeproben wurde unter Einbeziehung der weiteren HCH-Isomere (β, γ, δ) eine Quantifizierung vorgenommen. Die Darstellung der Konzentrationen und die Enantiomerenverhältnisse des α -HCH finden sich in Tabelle 5.9.

Station	Lat.	Long.	α -HCH	ER	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
Stade	53°37'	09°33'	5510	1.1	7180	5530	1620
Cuxhaven	53°53'	08°45'	1070	1.0	1110	2450	270
T36	53°41'	06°25'	210	0.9	90	1560	10
T30	54°13'	08°23'	370	1.4	330	1800	90
T27	54°15'	07°30'	560	1.0	580	1280	140
T9	55°00'	08°15'	700	n.b.	270	2780	150
T4	55°00'	06°15'	270	n.b.	50	950	< 5
91	55°30'	04°10'	1480	0.9	< 5	2700	< 5
4	56°00'	07°45'	410	0.9	150	1420	55
6	57°00'	08°00'	400	0.9	120	1560	20
7	57°20'	09°00'	520	1.0	200	3870	< 5
12	57°45'	08°00'	660	0.6	120	1450	< 5
10	58°00'	10°58'	690	0.9	170	1640	< 5
16	58°30'	04°30'	570	0.9	120	1330	< 5
18	60°30'	01°00'	530	0.9	30	360	< 5
21	62°30'	04°30'	600	0.9	80	1450	10
25	64°30'	08°00'	440	0.9	30	510	< 5
27	66°30'	05°00'	520	1.0	30	490	< 5
29	70°00'	01°00'	510	0.9	20	180	< 5

Tabelle 5.9 Konzentrationen von vier Hexachlorcyclohexan-Isomeren (HCH) in Nordseewasser [pg/l] und Enantiomerenverhältnisse von α -HCH (n.b.: nicht bestimmbar).

Das α -HCH ist in allen untersuchten Proben nachzuweisen, wobei die Konzentrationen in der Elbe bei Stade mit 5.5 ng/l am höchsten sind. Im Elbästuar sinken die Werte auf 1.1 ng/l und zeigen im östlichen Teil der Deutschen Bucht und vor der dänischen Küste einen Rückgang auf etwa 400 pg/l. Ein leichter Anstieg auf knapp 700 pg/l durch die Beimischung des mit HCH stärker belasteten Ostseewassers ist bei der im Skagerrak gelegenen Station "10" zu verzeichnen. Auffällig ist die relativ hohe Konzentration von 1.5 ng/l in der mittleren Nordsee bei Station "91", die auf eine von der Ostküste Großbritanniens ausgehende Kontamination zurückzuführen ist. Im Europäischen Nordmeer wird ein relativ konstantes Konzentrationsniveau von etwa 500 pg /l vorgefunden.

Die Konzentrationen des γ -HCH (Lindan) übertreffen die des α -Isomers in der überwiegenden Anzahl der Proben. Während in der Elbe die Konzentrationen mit 5.5 ng/l noch ausgeglichen sind, liegen die des γ -HCH in der Deutschen Bucht bis zur Norwegischen Rinne mit Werten von 0.9 bis 3.8 ng/l zwei- bis achtmal höher als die des α -HCH. Im Nordmeer sinken die Werte mit zunehmender Entfernung von den südlich gelegenen Eintragsquellen deutlich ab. Bei Station "29", der nördlichsten des Untersuchungsgebiets, liegen sie bei 180 pg/l. In der zentralen Nordsee werden 2.7 ng/l gefunden, was durch den Einfluß der englischen Küste und das Einströmen des mit γ -HCH relativ stark belasteten Kanalwassers erklärbar ist.

Das β -HCH ist das in der Elbe am höchsten konzentrierte Isomer mit 7.1 ng/l am Probenahmepunkt "Stade". In der westlichen Nordsee fallen die Werte schnell ab, und an Station "91" sinkt die Konzentration des β -HCH unter die Bestimmungsgrenze von 5 pg/l. Mit der Elbfahne entlang der dänischen Küste nehmen die Konzentrationen kontinuierlich von 1.1 ng/l bei Cuxhaven auf 120 pg/l im Bereich der Norwegischen Rinne ab. Im Europäischen Nordmeer sinken die Werte auf 20-30 pg/l.

Das δ -Isomer wird im Bereich der Elbfahne nachgewiesen, wobei die Konzentrationen im Bereich der dänischen Küste teilweise schon unter die Bestimmungsgrenze fallen. In der mittleren Nordsee und im Nordmeer ist es nicht mehr nachweisbar.

Die im Gegensatz zu den anderen drei Isomeren auffällig hohen Konzentrationen des α -HCHs im Europäischen Nordmeer und das insgesamt recht konstante Niveau ist angesichts des Verbots des technischen Gemisches seit 1980 nur durch Altlasten erklärbar. Die hohe Stabilität des α -Isomers und die in diesem Gebiet vorherrschenden geringen Austausch- und Transportvorgänge sowie die niedrigen Temperaturen

sind mögliche Ursache für diese Beobachtung. Hauptquelle für den Eintrag ist zudem der Ostsee-Ausfluss, dessen Fahne sich entlang der norwegischen Küste bis in das Nordmeer erstreckt und nicht wie im Falle des γ -HCH die von Süden einströmenden Kontinentalflüsse und der Englische Kanal. Ein weiterer Mechanismus, der einer Reduktion des α -Isomers entgegenwirken könnte, ist die - allerdings nur in geringem Umfang ablaufende - Isomerisierung von γ -HCH zu α -HCH durch Mikroorganismen, die in Laborexperimenten nachgewiesen wurde [162]. Die Transformation in das thermodynamisch stabilere γ -Isomer verläuft vermutlich über einen E_{1cb} -Mechanismus [163]. Bemerkenswert sind die im Vergleich zum Isomergemischanteil von nur ca. 15 % hohen Konzentrationen des β -HCH in der Elbe. Es handelt sich hier vermutlich um Einträge früherer Produktionsrückstände und Anwendungen oder um Remobilisierungen aus Altlasten.

Die Enantiomerenverhältnisse des α -HCH zeigen nur geringe Abweichungen vom Racemat. In der überwiegenden Zahl der Proben ist das ersteluirende Enantiomer leicht unterrepräsentiert, wobei sich innerhalb des Untersuchungsgebietes keine Trends feststellen lassen. Früher gemachte Beobachtungen von unterschiedlichen Verschiebungen der Enantiomerenverhältnisse in östlicher ($ER (+)/(-) = 0.85$) und westlicher ($ER (+)/(-) = 1.15$) Nordsee können durch die hier ermittelten Werte nicht bestätigt werden [164]. Aufgrund der nur marginalen Abweichungen der ER-Werte von 1 wurde auf eine Zuordnung der Enantiomere zur Retentionsreihenfolge verzichtet.

5.4 Weitere Xenobiotika in der Nordsee

Im Rahmen der Untersuchung der oben beschriebenen Nordseeproben wurden noch weitere Xenobiotika - Tetrabutylzinn sowie die Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide - quantitativ bestimmt.

Die Weltjahresproduktion von Organozinnverbindungen wird auf etwa 50 000 t geschätzt. Etwa 70 % davon werden als Stabilisatoren für PVC eingesetzt. Über 20% der Organozinnjahresproduktion finden Anwendung als Agrochemikalien und Biozide. Tetrabutylzinn (TeBT) dient zur Herstellung der entsprechenden Mono-, Di-, und Tributylzinnverbindungen (TBT), letztere werden aufgrund ihrer algiziden und molluskiziden Eigenschaften in Anstrichfarben für Schiffsrümpfe (Antifoulingfarben) verwendet. Sie sind eine häufige Kontaminante in stark befahrenen Gewässern. Das androgene Potential des Tributylzinns hat durch Verwitterung weiblicher Exemplare verschiedener Meeresschnecken zu starken

Dezimierungen bzw. zum Absterben ganzer Populationen geführt [165], weshalb in der EU seit 1989 TBT-haltige Anstriche für Schiffe unter 25 m Länge verboten wurden [166]. Der Schwellenwert für einen negativen Effekt auf die Reproduktion wird mit 1.5 ng/l angegeben [167]. Obwohl für Tetrabutylzinn selbst keine kommerziellen Anwendungen bekannt sind, spielt es für die Belastung der Elbe eine große Rolle, wobei sich die Toxizität für aquatische Organismen mittelbar über den Abbau zu TBT ergibt. In Schwebstoffproben aus der Elbe bei Bunthaus (Strom-km 609.8) wurden 1995 Werte von bis zu 2200 µg/kg TS gemessen [168]. TeBT wird mit dem Prozessabwasser eines Chemiebetriebes zur Herstellung von Organozinnverbindungen in Bitterfeld über die Mulde der Elbe zugeführt [169]. Inwieweit das TeBT für die Belastung der Nordsee eine Rolle spielt, ist bisher nicht untersucht worden.

Die polycyclischen Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide wurden bereits in Abschnitt 5.1 ausführlich diskutiert. Die großräumige Verteilung der Moschusersatzstoffe in der Nordsee bis in den Nordatlantik ist bisher nicht untersucht, es gibt nur wenige quantitative Daten, die sich auf die Deutsche Bucht beschränken [170]. Da diese Substanzen in großen Mengen durch kommunale Kläranlagen in die Flüsse eingetragen werden und mit deren Fracht in die Nordsee gelangen, ist denkbar, dass sie sich auch bis in weit entlegene Regionen ausbreiten, die von direkten anthropogenen Einflüssen unbeeinflusst sind. Die Konzentrationen dieser Substanzen in der Elbe variierten 1995 im Längsprofil zwischen 80 und 490 ng/l für Galaxolide, wobei in der Mittel- und Unterelbe ein insgesamt höheres Belastungsniveau vorlag. Die Konzentrationen des Tonalides lagen in sämtlichen Proben mit Werten zwischen 60 und 350 ng/l leicht darunter [94]. Auch der Rhein als weiterer wichtiger der Nordsee zuströmender Kontinentalfluß ist mit diesen Substanzen belastet. Für seinen Nebenfluss Ruhr wurden 1994 Werte von bis zu 500 ng/l (Galaxolide) bzw. 300 ng/l (Tonalide) nachgewiesen [124]. Die mit geringerer Wasserfracht einströmende Weser ist ebenfalls auf polycyclische Moschusduftstoffe untersucht worden. In Sedimentproben aus dem Jahr 1996 wurden bis zu 10 µg/kg TM Galaxolide gefunden [171]. Es ist anzunehmen, dass das Wasser der Weser ebenfalls kontaminiert ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde neben der räumlichen Ausbreitung dieser Substanzen in der Nordsee auch die Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse angestrebt. Dazu wurden die Proben gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert, wobei Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl)-2,3-di-*O*-methyl)-β-Cyclodextrin als chirale stationäre Phase diente, die eine gute Trennung der Stereoisomeren dieser Analyten erzielt (s. Kap. 5.2). Trotz massenspektrometrischer

Detektion bei einer Auflösung von 10.000 wurden jedoch keine störungsfreien Signale der Schlüssel-Ionen $m/z = 213.1643$, $m/z = 243.1749$ und $m/z = 258.1984$ erhalten, sodass die ER-Werte nicht ermittelt werden konnten. Die Konzentrationen (in [pg/l]) sind in der nachfolgenden Tabelle 5.10 aufgeführt.

Station	Lat.	Long.	Galaxolide	Tonalide	TeBT
Stade	53°37'	09°33'	39800	33800	19400
Cuxhaven	53°53'	08°45'	3900	3500	1070
T36	53°41'	06°25'	430	470	< 10
T30	54°13'	08°23'	780	880	< 10
T27	54°15'	07°30'	2100	1840	360
T9	55°00'	08°15'	620	580	< 10
T4	55°00'	06°15'	780	270	< 10
91	55°30'	04°10'	1010	300	< 10
4	56°00'	07°45'	580	260	< 10
6	57°00'	08°00'	620	300	< 10
7	57°20'	09°00'	2250	960	< 10
12	57°45'	08°00'	550	210	< 10
10	58°00'	10°58'	330	150	< 10
16	58°30'	04°30'	170	40	< 10
18	60°30'	01°00'	430	190	< 10
21	62°30'	04°30'	540	240	< 10
25	64°30'	08°00'	10	30	< 10
27	66°30'	05°00'	250	260	< 10
29	70°00'	01°00'	60	40	< 10

Tab. 5.10 Konzentrationen der Moschusersatzstoffe Galaxolide (HHCB) und Tonalide (AHTN) und von Tetrabutylzinn (TeBT) in Nordseewasser [pg/l]

Die Moschusersatzstoffe wurden in sämtlichen Proben des Untersuchungsgebietes nachgewiesen. Sie sind in der Elbe bei Stade mit etwa 33 ng/l erwartungsgemäß am höchsten konzentriert. Im Elbästuar bei Cuxhaven sind die Werte um den Faktor 10 niedriger und bleiben damit deutlich hinter denen früherer Untersuchungen zurück (s.o.). Mit der Elbfahne lassen sich Galaxolide und Tonalide entlang der dänischen Küste mit abnehmenden Konzentrationen zwischen ca. 600-800 pg/l detektieren. Ein deutlich erhöhter Wert mit 2.2 ng/l kann in der Jammerbucht an Probenahmepunkt "7" nachgewiesen werden. In der mittleren Nordsee werden etwa 1 ng/l gefunden (Station "91"), und in nördlicher Richtung nehmen die Werte weiter ab, wobei dies nicht kontinuierlich erfolgt. Bei den Shetland-Inseln und vor der

norwegischen Küste an Station "21" liegen die Werte mit rund 500 pg/l erstaunlich hoch. Im Nordmeer werden noch 60 pg/l Galaxolide detektiert. Die Konzentrationen des Tonalides bleiben in den meisten Proben um den Faktor 2-3 hinter denen des Galaxolides zurück, zeigen aber eine ähnliche Verteilung.

Die großräumige Verteilung der Moschusersatzstoffe im Untersuchungsgebiet deutet auf den Einfluß mehrerer Kontaminationsquellen hin, da sich nicht nur die "Schmutzfahne" der südlichen Nordsee und der Ostsee erkennen lässt. Zum einen trägt die Fracht der großen Kontinentalflüsse wesentlich zur Belastung der Nordsee bei, zum anderen scheint auch von der englischen Küste ein Einfluss auszugehen, was sich in den hohen Konzentrationen in der mittleren Nordsee widerspiegelt. Die ebenfalls relativ hohen Werte bei den Shetland-Inseln, vor der norwegischen Küste ("21") und im Nordmeer an Station "27" sind möglicherweise auf den Einfluss der atlantischen Strömung zurückzuführen, über deren Belastung mit diesen Substanzen bisher nichts bekannt ist.

Tetrabutylzinn wurde in drei Stationen des Probenahmegebietes nachgewiesen. In der Elbe bei Stade wurden 19.4 ng/l gefunden, im Ästuar ist noch etwa 1 ng/l nachweisbar. Mit zunehmender Entfernung von der Elbmündung wurde TeBT nur an Station "27" bei Helgoland detektiert. Der rasche Konzentrationsabfall auf See ist auf die große Verdünnung und das Fehlen weiterer Kontaminationsquellen zurückzuführen. Im Gegensatz zu den diffusen Eintragswegen der Moschusersatzstoffe kann beim Tetrabutylzinn eine punktuelle Kontaminationsquelle für das Auftreten in der Elbe verantwortlich gemacht werden, sodass mit zunehmender Distanz und Verdünnung die Werte unter die Nachweisgrenze sinken. Zudem spiegelt sich der allgemeine Belastungsrückgang, der in schwebstoffbürtigen Sedimenten der Elbe seit 1995 verzeichnet werden konnte [169], vermutlich auch in diesen Proben wider. Nach Angaben des Produktionsbetriebes wurde von Oktober 1994 bis Mitte 1997 kein TeBT hergestellt und die Anlage ist seit April 1994 an ein Klärwerk angeschlossen.

6. Zusammenfassung

Die organische Fracht eines Oberflächengewässers ist ein komplexes Gemisch verschiedener Substanzen geogenen, biogenen und anthropogenen Ursprungs. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine detaillierte Übersicht über das Auftreten lipophiler organischer Fremdstoffe im Wasser der Oder und ihren Nebenflüssen zu erhalten. Einen weiteren Schwerpunkt stellte die enantioselektive Analytik chiraler Xenobiotika in verschiedenen Umweltkompartimenten dar.

Es wurden etwa 40 Proben aus der Oder, ihren Nebenflüssen, dem Stettiner Haff und der Pommerschen Bucht entnommen und gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert, wobei zur Strukturaufklärung auch spezielle Techniken wie Hochauflösungs-MS und Chemische Ionisation zum Einsatz kamen. Auf Grundlage der im Rahmen dieses Nontarget Screenings gewonnenen Ergebnisse ließen sich gebietstypische Kontaminationen erkennen und von ubiquitären Schadstoffen abgrenzen, die häufig in Oberflächengewässern auftreten. Besonderes Augenmerk wurde auf die Identifizierung neuer oder bisher nicht als Umweltkontaminanten in Erscheinung getretener Verbindungen gelegt. Zur Verifizierung von Strukturvorschlägen wurden Referenzverbindungen synthetisiert.

Um das für diese Zielsetzung erforderliche breite Spektrum organischer Substanzen erfassen zu können, wurden die Wasserproben mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion unter sequentiellm Einsatz von *n*-Pentan und Dichlormethan aufgearbeitet. In vergleichenden Vorversuchen an verschiedenen Elbewasserproben hat sich diese Methode gegenüber der Festphasen-Extraktion an RP₁₈-Adsorbermaterial als überlegen erwiesen.

Als omnipräsente Fremdstoffe wurden im gesamten Odersystem Alkylphthalate und Alkylphosphate nachgewiesen, die als Weichmacher in einer Vielzahl industrieller Produkte eingesetzt werden. Neben den ubiquitär auftretenden Phthalsäureestern des *n*-Butanols, iso-Butanols und 2-Ethylhexanols wurden Di-(methylglycol)phthalat und Benzylbutylphthalat sowie Zitronensäuretriethylester und Bis-(2-ethylhexyl)adipat vereinzelt identifiziert. Weiterhin waren 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat und das Dispergier-Additiv 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol regelmässig im gesamten Odersystem nachweisbar.

Auch das Auftreten verschiedener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) ist auf den Eintrag diffuser Quellen zurückzuführen. Fluoranthen, Pyren, Benzofluoranthene und -pyrene konnten in nahezu allen Proben der Oder nachgewiesen werden, wobei der Nebenfluss Nysa Klodzka eine deutlich höhere Belastung

mit dieser Substanzklasse aufwies. Eine auf den direkten Eintrag von Mineralölen zurückzuführende Kontamination mit PAHs scheint aufgrund des geringen Anteils von Alkyl-Isomeren und des Fehlens der typischen, nicht alternierenden Alkanserie von Ölen nicht vorzuliegen. PAHs sind ubiquitär vorkommende Substanzen, deren Quelle in erster Linie unvollständige Verbrennungsprozesse von Mineralölprodukten sind.

Polycyclische Moschusersatzstoffe können als Indikatoren kommunaler Abwässer gewertet werden. In sämtlichen Proben waren Galaxolide und Tonalide präsent. Zudem konnte erstmals ein Oxidationsprodukt des Galaxolides, das Galaxolidon, identifiziert werden, das regelmässig etwa 30-40 % der Galaxolide-Konzentrationen erreicht. Phantolide und Chrysolide traten lediglich im Oberlauf der Oder auf. Weitere zur Parfümierung eingesetzte Substanzen sind Ambrettolide, Dihydroambrettolide und 4-Oxoisophoron, letzteres wurde im gesamten Flusssystem angetroffen.

Ebenfalls auf Belastungen durch kommunale Abwässer deutet das Auftreten isomerer Nonylphenole hin. Dieser in besonderem Maße unterhalb von Wrocław auftretende Verbindungstyp ist auf den Einsatz entsprechender Nonylphenolpolyglykolether zurückzuführen, die als nichtionische Tenside eingesetzt werden. Phenylalkane, deren Auftreten in Oberflächengewässern besiedelter Gebiete ebenfalls keine Besonderheit darstellt, sind im Ober- und Mittellauf der Oder regelmäßig nachzuweisen, während im Unterlauf und im Stettiner Haff die Konzentrationen meist unterhalb der Erfassungsgrenze liegen.

Aus der Gruppe der Steroide wurden Koprostanol (5 β -Cholestan-3 β -ol) und Koprostanon als Indikatoren für die Einleitung unzureichend geklärter kommunaler Abwässer nachgewiesen. Die typischen Pflanzensteroid Sitosterin und Stigmasterol traten in vergleichbaren Konzentrationen auf. Squalen, ein Steroid-Precursor, ist in nahezu allen Proben nachzuweisen und deutet eine gewisse biologische Aktivität im Wasser an. Insgesamt sind die Anteile biogener Substanzen in allen untersuchten Proben relativ gering.

Die Dichlormethanextrakte der Proben aus Nysa Klodzka und Biala Ladecka zeichnen sich durch hohe Konzentrationen von 1-(2-Butoxyethoxy)ethanol aus. Weiterhin konnten Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaethylenglykoldimethylether identifiziert werden, welche als technische Lösungsmittel und Dispergatoren in der Cellulosefolien-, Papier- und Leimindustrie verwendet werden.

Die Strzegomka, ein Nebenfluss der Bystrzyca, ist durch verschiedene Benzothiazol-Derivate hochbelastet. Es konnten insgesamt 17 Verbindungen dieser Klasse in zum Teil erheblichen Konzentrationen identifiziert werden. 2-Methylthio-benzothiazol (2-MTB), 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol, 2-(Methylsulfonyl)-benzothiazol sowie *N*-Cyclohexyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid gehören zu den prominentesten Inhaltsstoffen. In der Oder selbst ist lediglich 2-MTB durchgängig vertreten. Als Quelle für Benzothiazole ist die Verarbeitung von Kautschuk anzusehen, bei der diese Substanzen in großem Umfang als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt werden. Weiterhin sind die Proben von Estern der Thiocarbamidsäure und Dithiocarbamidsäure dominiert, wobei die Phenylester in besonders hohen Konzentrationen auftraten. *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäuremethylester und *N,N*-Dimethyldithiocarbamidsäuremethylester ließen sich auch in der Oder nach der Einmündung der Strzegomka bis in den Unterlauf verfolgen. Die Strzegomka ist mit weiteren schwefelhaltigen Verbindungen wie Methylphenylsulfoxid, Methylphenylsulfon, Diphenylsulfon sowie *N*-Butylbenzolsulfonamid und *N*-Cyclohexylmethansulfonamid kontaminiert. Aus der Gruppe der Pharmaka ließen sich verschiedene Substanzen identifizieren. Als Quelle kommen sowohl kommunale Abwässer als auch Emissionen aus der Arzneimittelfabrikation in Frage. Carbamazepin, Temazepam, Pentoxifyllin, Propyphenazon sowie Dioxopyramidon, ein Oxidationsprodukt des im Handel nicht mehr erhältlichen Aminophenazons, konnten in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. In der Oder ist Carbamazepin regelmäßig nachweisbar; Pentoxifyllin trat ausschließlich im Oberlauf auf.

Alkylierte Chinoline werden über den Nebenfluss Strzegomka in die Oder eingetragen, während Chinoxaline bei Wroclaw erstmalig in Erscheinung treten. Dimethylchinoxalin ist im gesamten Mittellauf nachweisbar.

Die Oder ist vom Probenahmepunkt Wroclaw an stark mit 3,5-Diethyl-4-*n*-propyl-tetrahydropyran-2-on kontaminiert. Diese hier erstmals als Umweltkontaminante beschriebene Verbindung tritt als Gemisch der Stereoisomere bereits im Oberlauf in geringen Konzentrationen auf, gehört ab Wroclaw stets zu den Hauptkomponenten und ist bis in die Pommersche Bucht nachweisbar. Quelle ist vermutlich ein technisches Verfahren zur Darstellung von 2-Ethylhexanol, einem der wichtigsten Alkohole für die Veresterung von Phthal- und Adipinsäure zur Herstellung von Weichmachern, bei dem das Lacton als Nebenprodukt anfällt. Die hohen Konzentrationen, in denen das Lacton bei Wroclaw und Brzeg Dolny auftritt, lassen punktuelle Emissionsquellen vermuten.

Weitere für Einleitungen der in dieser Region ansässigen chemischen Industrie indikative Verbindungen sind Dichloranisole, Dichlorbenzole, chlorierte Butadiene sowie verschiedene chlorierte Ether, die als Nebenprodukte bei Chlorhydrinverfahren anfallen. Chlorierte Alkylphosphate, die als Flammwidrig-Additive in Kunststoffen eingesetzt werden, treten in zum Teil sehr hohen Konzentrationen auf, wobei Tris-(1-chlor-2-propyl)phosphat die Hauptkomponente darstellt. Weiterhin konnten Tris-(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat sowie die Alkyl-Aryl-Derivate Bis-(2-chlorethyl)phenylphosphat und Bisphenyl-(2-chlorethyl)phosphat identifiziert werden. Die bei Wroclaw bzw. Brzeg Dolny in die Oder emittierten Substanzen sind in deren Mittellauf zum Teil bis zum Probenahmepunkt Frankfurt/Oder zu beobachten. Nach Einmündung von Nysa Luzycka und Warta ändert sich das Substanzspektrum in der Oder nur geringfügig, da diese beiden Nebenflüsse mit organischen Verbindungen relativ unbelastet sind. Im Unterlauf, im Stettiner Haff und der Pommerschen Bucht setzt sich der Konzentrationsrückgang aufgrund der zunehmenden Verdünnung fort. Punktuelle Emissionsquellen sind hier nicht festzustellen.

Aus der Gruppe der Pestizide sind die Herbizide Atrazin und Alachlor regelmäßig in der Oder nachweisbar. Die Herbizide Metolachlor, Terbutylazin und Ethofumesat sowie das Insektizid Diazinon sind in vereinzelt Proben präsent.

Die Strukturaufklärung der hier erstmalig identifizierten Verbindungen ist in einem gesonderten Abschnitt dargestellt. Es handelt sich um verschiedene Benzothiazol-derivate, den Galaxolide-Metaboliten Galaxolidon und 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on. Es wurden die massenspektrometrischen Eigenschaften diskutiert, der synthetische Zugang beschrieben sowie mögliche Quellen für das Auftreten dieser Substanzen in der Oder und gegebenenfalls in weiteren Oberflächengewässern aufgezeigt. Aufgrund seiner Bildung dürfte Galaxolidon in Flüssen besiedelter Einzugsgebiete ein omnipräsenter Wasserinhaltsstoff sein. 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on wurde auch in Proben aus Elbe und Lippe nachgewiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene chirale Umweltkontaminanten, die aufgrund ihrer starken Verbreitung in aquatischen Ökosystemen oder ihrer (öko-)toxikologischen Bedeutung eine Rolle spielen, hinsichtlich ihres Vorkommens und ihrer Enantiomerenverhältnisse untersucht. Es handelt sich dabei um die polycyclischen Moschusersatzstoffe Galaxolide (HHCB) und Tonalide (AHTN), chlorierte Bis(propyl)ether und α -Hexachlorcyclohexan. Neben der Wasserphase von Elbe und Nordsee waren auch Anreicherungen in verschiedenen aquatischen

Organismen, Humangewebeproben und Muttermilch Gegenstand der Untersuchungen. Die Analysen dieser Proben wurden mittels Kapillargaschromatographie in Kombination mit hochauflösender Massenspektrometrie durchgeführt, wobei die Enantiomerentrennung an modifizierten Cyclodextrinphasen erfolgte.

Es konnte gezeigt werden, dass die Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide im Gewebe aquatischer Organismen enzymatischen Metabolisierungsprozessen unterliegen. Am deutlichsten zeigt sich dies in der Diskriminierung des (4*S*/7*S*)-HHCB in einer Karausche-Probe (*Carassius carassius*) auf ER-Werte von 0.1. Das zweite Enantiomerenpaar liegt ebenfalls nicht als Racemat vor; (4*S*/7*R*)-HHCB ist gegenüber (4*R*/7*S*)-HHCB um die Hälfte zurückgegangen. Auch Tonalide zeigt deutliche Verschiebungen im Enantiomerenverhältnis. Die metabolische Aktivität der verschiedenen Spezies ist unterschiedlich groß. Es lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Lipidgehalt des Gewebes und den Konzentrationen der polycyclischen Moschusersatzstoffe feststellen.

Auch in humanem Gewebe werden die Moschusersatzstoffe angereichert und metabolisiert. In den untersuchten Proben waren das (4*R*/7*R*)-HHCB-Stereoisomer und das Enantiomerenpaar (4*S*/7*R*)/(4*R*/7*S*)-HHCB im Vergleich zu (4*S*/7*S*)-HHCB deutlich unterrepräsentiert, wobei (4*R*/7*S*)-HHCB zum Teil das am stärksten verringerte Stereoisomer darstellt. Das Enantiomerenverhältnis des Tonalides weicht in allen untersuchten Proben signifikant vom racemischen Wert ab.

Im Fisch- und Humangewebe spielen sich offensichtlich unterschiedliche Prozesse ab. Während in den Fisch-Proben (4*S*/7*S*)-HHCB das am stärksten diskriminierte Stereoisomer ist, liegen in den Humanproben mit reduziertem (4*R*/7*R*)-HHCB-Gehalt genau gegensätzliche Verhältnisse vor. Auch das Enantiomerenpaar (4*S*/7*R*)-HHCB und (4*R*/7*S*)-HHCB wird in den Fisch-Proben augenscheinlich anders verstoffwechselt als in den Humanproben. Tonalide zeigt sowohl in den Biotapproben als auch den Humanproben eine Diskriminierung des zweiteluierenden Enantiomers.

Weiterhin wurden die Konzentrationsverläufe und Enantiomerenverhältnisse chlorierter Bis(propyl)ether, welche mit dem Abwasser einer tschechischen Epichlorhydrinanlage in die Elbe eingeleitet werden, im Längsprofil der Elbe, in der Nordsee und im Nordatlantik untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationen der Isomeren mit ein oder zwei *n*-Propylgruppen mit größerer Distanz zur Elbmündung stärker absinken als die der Isomeren mit zwei iso-Propyl-Einheiten, wodurch sich Verschiebungen der Isomerenverhältnisse ergeben. Dieser

Konzentrationsrückgang ist auf enantioselektive Metabolisierungen einzelner Stereoisomere zurückzuführen. In der Mehrzahl der untersuchten Proben ist die Konzentration von (+)-1,3,2',3'-BPE auf bis zu 60 % der des (-)-Enantiomers gesunken. Deutlichere Abweichungen vom racemischen Verhältnis zeigen sich für 2,3,2',3'-BPE. Das (-)-(*S,S'*)-Enantiomer ist stark reduziert. Es werden ER-Werte bis zu 5.3 erreicht, d.h. (-)-(*S,S'*)-2,3,2',3'-BPE ist auf etwa 20 % der Konzentration des (+)-(*R,R'*)-Enantiomers zurückgegangen. Für die verzweigten Isomere 1,1'-BPE und 1,3,1'-BPE war eine enantioselektive Diskriminierung nicht nachzuweisen, 1,2'-BPE zeigt leichte Verschiebungen gegenüber dem racemischen Verhältnis.

Hexachlorcyclohexan (HCH) wurde in Nordseewasser enantioselektiv analysiert. Signifikante Abweichungen der Enantiomerenverhältnisse des α -HCH vom Racemat konnten nicht festgestellt werden.

Darüber hinaus wurden im Rahmen der Untersuchung der Nordseeproben Tetrabutylzinn sowie die Moschusersatzstoffe Galaxolide und Tonalide quantitativ bestimmt. Tetrabutylzinn wurde an drei Stationen im Bereich der Elbmündung nachgewiesen. Die Moschusersatzstoffe traten in sämtlichen Proben des Untersuchungsgebietes auf, wobei sie in der Elbe bei Stade erwartungsgemäß am höchsten konzentriert waren. Entlang der dänischen Küste sanken die Werte, aber noch im Nordmeer wurden 60 pg/l Galaxolide detektiert. Die Konzentrationen des Tonalides bleiben in den meisten Proben um den Faktor 2-3 hinter denen des Galaxolides zurück, zeigen aber eine ähnliche Verteilung.

7 Experimenteller Teil

7.1 Reinigung der Glasgeräte und Lösungsmittel

Die für analytische Arbeiten eingesetzten Lösungsmittel *n*-Pentan, *n*-Hexan und Aceton wurde über 80 cm Füllkörperkolonnen mit einem Rücklaufverhältnis von ca. 5:1 destilliert. Dichlormethan und Methanol wurde in den Reinheitsspezifikationen "zur Rückstandsanalytik" und "zur Chromatographie" (Fa. Merck) eingesetzt. Die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel wurde chargenweise überprüft, indem 50 ml des Lösungsmittels auf ein Volumen von 50 µl eingeengt und davon 1 µl gaschromatographisch mit FID- und ECD-Detektion analysiert wurde.

Sämtliche Probengefäße und Geräte, die mit dem Probenmaterial in Kontakt kamen, wurden nach ihrer Reinigung im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser gespült, bei 100 °C getrocknet und verschlossen aufbewahrt. Unmittelbar vor ihrer Benutzung wurden sie mit destilliertem Aceton und *n*-Hexan gespült.

7.2 Instrumentelle Analytik

7.2.1 Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen wurden im wesentlichen an fused silica-Kapillarsäulen mit unpolaren Silicontrennphasen durchgeführt. Zudem kam für qualitative Untersuchungen eine Stahlkapillarsäule zum Einsatz. Für die enantio-selektiven gaschromatographischen Analysen wurden modifizierte Cyclodextrine als stationäre Phasen verwendet. Zur Detektion wurde eine FID-ECD-Kombination mit vorgeschaltetem Eluatteiler, ein Quadrupol- und ein Sektorfeld-Massenspektrometer sowie ein GC-FTIR-Spektrometer eingesetzt. Die jeweiligen Gerätekombinationen und die apparativen Parameter sind nachfolgend in tabellarischer Form aufgeführt.

Gaschromatographie mit FID-ECD-Detektion:

Gaschromatograph:	Mega Series HRGC 5300 (Carlo Erba Instruments)
Injektor:	Split-Splitless-Injektion, Injektortemperatur 280 °C, Splitless-Zeit 45 sec, Splitverhältnis ca. 1:45
Trägergas:	Wasserstoff
Eluatteilung:	Eluatstromteiler (Gerstel), Teilungsverhältnis FID:ECD 1.2 : 1

Detektoren: FID-40 (Elektrometer EL 480)
ECD-40 (ECD 400 Control modul), ⁶³Ni-ECD im constant current mode mit 1.0 nA bei 300 °C

Integrator: D-2500 Chromato-Integrator (Merck-Hitachi)

Trennsäule: BPX-5 fused silica, 30 m 0.22 mm I.D.,
0.25 µm Filmdicke

Temperaturprogramm: 60 °C (3 min isotherm) bis 300 °C mit 3 °C/min

Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (Hewlett-Packard MSD, HP 5970):

Gaschromatograph: HP 5980 (Hewlett Packard)

Injektor: *on column*-Injektion

Trägergas: Helium

Trennsäule: MXT-5 Stahlkapillare, 30 m, 0.28 mm I.D.,
0.25 µm Filmdicke

Temperaturprogramm 80 °C (3 min isotherm) bis 300 °C mit 10°C/min

Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (Vacuum Generators VG 70-250 SE):

Gaschromatograph: HP 5980 (Hewlett Packard)

Injektor: Split-Splitless-Injektion, Injektortemperatur 280 °C,
Splitless-Zeit 60 sec, Splitverhältnis ca. 1:50 und
on column-Injektion

Trägergas: Helium

Trennsäule: BPX-5 fused silica, 30 m 0.22 mm I.D.,
0.25 µm Filmdicke

Temperaturprogramm: 60 °C (3 min isotherm) bis 300 °C mit 3 °C/min

Enantioselektive Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (Vacuum Generators VG 70-250 SE):

Gaschromatograph:	HP 5980 (Hewlett Packard)
Injektor:	on column-Injektion
Trägergas:	Helium
Trennsäulen:	<i>fused silica</i> -Kapillarsäule belegt mit Heptakis-(6- <i>O tert.</i> -butyldimethylsilyl-2,3- <i>O</i> -dimethyl)- β -Cyclodextrin (50 Gew.-% in OV 1701), 25m, 0.3 mm I.D., 0.25 μ m Filmdicke mit 1 m Vorsäule (0.53 mm I.D.) <i>fused silica</i> -Kapillarsäule belegt mit Heptakis-(6- <i>O tert.</i> -butyldimethylsilyl-2,3- <i>O</i> -acetyl)- β -Cyclodextrin (50 Gew.-% in OV 1701), 25 m, 0.3 mm I.D., 0.25 μ m Filmdicke mit 1 m Vorsäule (0.53 mm I.D.)

Gaschromatographie mit FT/IR-Detektion (HP 5965A):

Gaschromatograph:	HP 5980 Series II (Hewlett Packard)
Injektor:	Split-Splitless-Injektion, Injektortemperatur 280 °C, Splitless-Zeit 60 sec
Trägergas:	Wasserstoff
Trennsäule:	DB5MS fused silica, 30 m, 0.25 mm I.D., 0.25 μ m Filmdicke
Temperaturprogramm:	80 °C (3 min isotherm) bis 300 °C mit 10 °C/min

7.2.2 Massenspektrometrie

Alle massenspektrometrischen Untersuchungen wurden als GC/MS-Analysen durchgeführt. Niederaufgelöste EI⁺-Massenspektren der Extraktinhaltsstoffe wurden mit einem VG 70-250 SE Massenspektrometer (Fa. Vacuum Generators) bei einer Auflösung von 1.000 aufgenommen (500 bis 35 amu, Elektronenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200 °C, Trap-Strom 500 μ A). Hochaufgelöste EI⁺-Massenspektren wurden bei einer Auflösung von 10.000 mit Perfluorkerosin (PFK) als Referenzsubstanz unter sonst identischen Bedingungen aufgenommen. Für Messun-

gen im hochaufgelösten Selected-Ion-Recording-Modus (SIR) mit einer Auflösung von 10.000 wurden zwei bzw. drei Ionengruppen eingeteilt (siehe Tabelle) Signalakkumulationszeit 40 ms, Delay 20 ms.

Für Cl^+ -Messungen wurde Ammoniak als Reaktandgas mit einem Druck im Quellenraum von etwa 3×10^{-5} mbar verwendet und die Massenspektren bei einer Auflösung von 1000 bei einer Elektronenenergie von 180 eV und einer Kathodenemission von 2 mA (Quellentemperatur 200 °C) aufgenommen.

Qualitative Analysen von Syntheseprodukten wurden mit einer Quadrupol GC/MS-Kopplung HP 5970 mass selective detector MSD (Hewlett Packard) durchgeführt.

Quantitative und enantioselektive Bestimmungen von Extraktinhaltsstoffen wurden mit einem Sektorfeld-Massenspektrometer VG 70-250 SE durch Hochauflösung-SIR mit einer Auflösung von 10.000 durchgeführt (Quellentemperatur 200 °C, Elektronenenergie 70 eV). Die Kalibrierung erfolgte mit externen Standardlösungen als Dreipunkt-Eichung. Als Referenzverbindungen dienten käuflich erworbene und synthetisierte Reinsubstanzen. Analyten, für die keine Referenzsubstanz zur Verfügung stand, wurden mit strukturverwandten Verbindungen unter Berücksichtigung der Intensitätsanteile der detektierten Ionen am Gesamtionenstrom kalibriert. Die registrierten Ionen und die als Referenzsignal dienenden PFK-Massen sind nachfolgend aufgeführt.

Substanz	registrierte Massen	PFK-Masse
Cl_2 -BPE	121.0420, 123.0392	130.9920
Cl_3 -BPE	155.0031; 157.0001	168.9888
Cl_4 -BPE	140.9874; 142.9845; 188.9641; 190.9612	168.9888
Tetrabutylzinn	176.9878, 178.9883	168.9888
Galaxolide (HHCB)	213.1643; 243.1749; 258.1984	230.9856
Tonalide (AHTN)	243.1749; 258.1984	230.9856
HCH-Isomere	216.9145; 218.9116	230.9856

7.3 Synthesen und Charakterisierung von Referenzverbindungen

Alle eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen Merck, Fluka, Aldrich, Lancaster, Janssen und Avocado in der Qualität „zur Synthese“ bezogen und, soweit nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden, falls erforderlich, nach gängigen Methoden absolutiert.

Flüssigchromatographische Trennungen erfolgten als Flash-Chromatographie an Kieselgel 60 (240-400 mesh, Fa. Merck) mit Petrolether 50/70 oder Petrolether 50/70-Essigsäureethylester-Gemischen als Laufmittel. Dabei wurde die Polarität so eingestellt, dass die zu isolierenden Substanzen einen R_F -Wert von 0.1-0.2 hatten.

Für dünnenschichtchromatographische Untersuchungen wurde Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminium (Fa. Merck) verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht, Jod oder Sprühreagenzien (Anisaldehyd/Eisessig/Schwefelsäure oder Molybdätdiphosphorsäure/Ethanol).

Da alle Synthesen ohne besondere Reaktionsoptimierung durchgeführt wurden, sind Ausbeuten nicht angegeben.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AMX 400 (400 MHz für ^1H und 100.62 MHz für ^{13}C) aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in ppm und ist auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan und $\delta = 7.26$ für Chloroform bezogen. Für die Signalformen werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett) bs (breites Singulett). Die Zuordnung der ^{13}C -Signale erfolgte durch DEPT-Spektroskopie: CH_3 (q), CH_2 (t), CH (d) und $\text{C}_{\text{quartär}}$ (s). Zudem wurden ^1H ^1H -COSY- und ^1H ^{13}C -COSY-Experimente zur Strukturaufklärung durchgeführt.

Die Massenspektren der synthetisierten Referenzsubstanzen wurden in der Regel mithilfe des unter 7.2.2 beschriebenen Quadrupol-Massenspektrometers erzeugt und in tabellarischer Form angegeben, wobei Ionen mit relativen Intensitäten unter 2 % nur in Einzelfällen aufgeführt sind. Die in den vorhergehenden Kapiteln abgebildeten Massenspektren wurden mit Sektorfeld-Massenspektrometer erzeugt, weshalb geringe Unterschiede zu den tabellarischen Ionenintensitäten auftreten können.

7.3.1 Synthese von 2-Ethyl-2-hexenal (81)

22.18 g (0.308 mol) frisch destilliertes *n*-Butanal wurden langsam zu 6.5 ml 1N Natronlauge getropft, die auf 80 °C erwärmt worden war. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert, die organische Phase zweimal mit je 30 ml Ammoniumchlorid-Lösung und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Diethylethers am Rotationsverdampfer wurden 21.7 g (0.172 mol) Rohprodukt erhalten. Die weitere Reinigung erfolgte destillativ (55 °C, 10 Torr).

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃), Isomerengemisch:

δ = 0.98 (m, 6H, CH₃), 1.55 (m, 2H, 5-CH₂), 2.26 (q, 2H, CH₂), 2.35 (dd, 2H, CH₂), 6.43 (t, 1H, CH), 9.35 (s, 1H, CHO) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz; CDCl₃):

δ = 13.36 (q, CH₃CH₂CH₂), 13.89 (q, CH₃CH₂C=), 17.32 (t, CH₃CH₂CH₂), 22.03 (t), 30.74 (t), 145.43 (s, C=CH), 154.69 (d, C=CH), 195.12 (s, CHO) ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 127 (5), 126 (53), 125 (3), 112 (2), 111 (30), 98 (7), 97 (63), 95 (5), 93 (20), 91 (6), 85 (10), 84 (7), 83 (16), 81 (6), 79 (12), 77 (7), 71 (5), 70 (4), 69 (19), 68 (4), 67 (23), 65 (3), 57 (11), 56 (12), 55 (100), 54 (3), 53 (10), 43 (24), 42 (8), 41 (50), 40 (2), 39 (11).

7.3.2 Synthese von 3,5-Diethyl-4-*n*-propyltetrahydropyran-2-on (80)

In einem Autoklaven wurden 3.5 g (0.028 mol) 2-Ethyl-2-hexenal (81), 1.8 g *n*-Butanal (0.025 mol) und 4.2 g 25 %ige Natronlauge (0.026 mol) auf 150 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die Temperatur auf 170 °C, nach weiteren 3 Stunden auf 180 °C gesteigert. Nach 22 h Reaktionsdauer wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und zweimal mit jeweils 10 ml Diethylether extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase mit verd. Schwefelsäure angesäuert und zweimal mit jeweils 10 ml Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte der angesäuerten Lösung wurden über Natriumsulfat getrocknet

und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3), Diastereomerengemisch:

$\delta = 0.88\text{-}1.03$ (m, 9H, CH_3), $1.17\text{-}1.48$ (m, 6H, CH_2), $1.77\text{-}1.83$ (m, 2H, CH_2), $1.83\text{-}2.15$ (m, 2H, CH), $2.23\text{-}2.44$ (m, 1H, 3- CH_3), $3.82\text{-}4.35$ (m, 2H, CH_2O) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz; CDCl_3), Diastereomerengemisch:

(angegeben sind die Daten des anteilmäßig größten Diastereomers)

$\delta = 174.07$ (s, C=O), 70.64 (t, $\text{CH}_2\text{-O}$), 46.29 (d, 3-CH), 37.69 (d, 5-CH), 34.97 (d, 4-CH), 31.05 (t, 3-CH- $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$), 24.78 (t, 5-CH- $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$), 20.22 (t, 4 CH $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3}$), 18.44 (t, 4-CH- $\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3}$), 14.14 (q, 3- CH_3), 11.73 (q, 5- CH_3), 11.39 (q, 4- CH_3) ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 171 (3), 170 (26), 155 (4), 152 (4), 128 (7), 127 (100), 115 (7), 114 (2), 112 (2), 111 (6), 110 (4), 109 (6), 108 (3), 98 (4), 97 (4), 84 (4), 83 (15), 81 (4), 71 (4), 70 (15), 69 (46), 67 (3), 57 (5), 56 (16), 55 (35), 43 (6), 42 (3), 41 (13).

7.3.3 Synthese von 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta[g]-2-benzopyran-1-on (Galaxolidon (91))

Galaxolide (0.3 g, 0.12 mmol), gelöst in 20 ml Dichlormethan, und eine Mischung aus pulverisiertem Kupfersulfat-Pentahydrat (1.5 g, 6 mmol) und Kaliumpermanganat (1.5 g, 9.5 mmol) in 20 ml Dichlormethan wurden 72 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen über Celite filtriert und der Rückstand dreimal mit jeweils 20 ml Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3):

$\delta = 1.01$ (d, $J = 7.6$ Hz, 3H, 7- CH_3), 1.09 (m, 6H, 6,8- CH_3), 1.30 (m, 6H, 6,8- CH_3), 1.37 (m, 3H, 4- CH_3), 1.88 (m, 1H, 7-H), 3.13 (m, 1H, 4-H), 4.22 (m, 1H, 3a- CH_2), 4.49 (m, 1H, 3b- CH_2), 7.04 (s, 1H, 5- H_{ar}), 7.90 (s, 1H, 9- H_{ar}).ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz; CDCl_3):

δ = 8.44 (q, 7- CH_3), 16.94 (q, 6,8- CH_3), 16.99 (q, 6,8- CH_3), 25.68 (q, 6,8- CH_3), 25.77 (q, 6,8- CH_3), 28.88 (q, 4- CH_3), 32.04 (d, C-7), 44.61 (s, C-6,8), 45.23 (s, C-6,8), 54.16 (d, C-4), 72.48 (t, 3- CH_2), 119.80 (d, 5,9- C_{ar}), 122.99 (s, C_{ar}), 125.07 (d, 5,9- C_{ar}), 143.41 (s, C_{ar}), 151.17 (s, C_{ar}), 158.35 (s, C_{ar}), 165.79 (s, C=O) ppm.

HR-MS (70 eV): $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (M^+), m/z 272.1776 (berechnet), m/z 272,1786 (gemessen)

MS (70 eV):

m/z (%) = 273 (2), 272 (11), 259 (2), 258 (20), 257 (100), 241 (2), 240 (4), 239 (13), 224 (4), 216 (2), 215 (12), 214 (3), 213 (12), 211 (5), 201 (8), 199 (5), 198 (13), 197 (23), 185 (10), 184 (10), 183 (17), 182 (3), 181 (4), 172 (3), 171 (12), 170 (9), 169 (18), 168 (8), 167 (9), 166 (5), 165 (12), 164 (2), 157 (12), 156 (12), 155 (24), 154 (13), 153 (22), 152 (14), 151 (4), 145 (2), 144 (3), 143 (16), 142 (15), 141 (28), 139 (5), 129 (20), 128 (27), 127 (10), 126 (2), 117 (4), 116 (5), 115 (20), 113 (2), 105 (3), 103 (3), 102 (2), 97 (2), 95 (3), 91 (10), 89 (5), 84 (3), 83 (5), 82 (4), 81 (3), 79 (3), 78 (3), 77 (9), 76 (5), 75 (2), 71 (3), 70 (2), 69 (5), 67 (3), 65 (5), 64 (3), 63 (5), 57 (11), 55 (7), 53 (6), 51 (6), 43 (30), 42 (3), 41 (31), 40 (2), 39 (13).

7.3.4 Synthese von 2-(Methylsulfinyl)benzothiazol (20)

Zu 2-Methylthiobenzothiazol (1 g, 5.52 mmol) in 10 ml aq. Pyridin (1:1) wurden unter Rühren und Eiskühlung 2.15 g (5.74 mmol) Phenyltrimethylammoniumtribromid (PTAB) portionsweise zugegeben, wobei die Temperatur zwischen 0-10°C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde überschüssiges PTAB durch Zugabe von 3 ml NaHSO_3 -Lösung (40 %) zersetzt, 5 ml Eiswasser zugegeben und mit 2N Schwefelsäure (1.5 ml) angesäuert. Das Reaktionsgemisch wurde fünfmal mit jeweils 10 ml Chloroform extrahiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wurde in wenig *n*-Hexan aufgenommen, worauf das Rohprodukt kristallin ausfiel. Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Umkristallisation aus *n*-Hexan (Schmelzpunkt: 65.6-66 °C)

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃):

δ = 3.10 (s, 3H, CH₃), 7.54 (m, 2H, H_{ar}), 8.01 (d, *J* = 8.14 Hz, 1H, H_{ar}), 8.08 (d, *J* = 7.63 Hz, 1H, H_{ar}) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz; CDCl₃):

δ = 43.21 (q, CH₃), 122.35 (d, C_{ar}), 124.00 (d, C_{ar}), 126.29 (d, C_{ar}), 127.01 (d, C_{ar}), 136.03 (s, C_{ar}-S), 153.80 (s, C_{ar}-N), 178.46 (s) ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 199 (5), 198 (6), 197 (49), 184 (6), 183 (7), 182 (72), 180 (3), 156 (5), 155 (5), 154 (56), 153 (6), 152 (12), 151 (100), 150 (61), 149 (9), 148 (10), 136 (5), 135 (10), 134 (39), 133 (10), 123 (9), 122 (15), 121 (2), 110 (5), 109 (4), 108 (23), 107 (16), 106 (14), 102 (3), 96 (3), 95 (4), 94 (4), 93 (3), 91 (6), 90 (39), 88 (2), 84 (3), 83 (3), 82 (13), 81 (7), 78 (7), 77 (2), 76 (7), 75 (10), 74 (6), 71 (3), 70 (6), 69 (30), 65 (2), 64 (17), 63 (46), 62 (7), 61 (4), 58 (6), 57 (6), 52 (3), 51 (9), 50 (16), 48 (5), 47 (4), 46 (4), 45 (26), 44 (3), 39 (24), 38 (10), 37 (6).

7.3.5 Synthese von 2-(Methylsulfonyl)benzothiazol (21)

Zu einer Lösung von 1 g (5.52 mmol) 2-Methylmercaptobenzothiazol in 90 ml Eisessig wurde eine Lösung von 1.06 g Kaliumpermanganat (6.60 mmol) in 100 ml Wasser getropft. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur vollständigen Entfärbung mit wässriger Natriumsulfitlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer fiel das Rohprodukt in Form weißer Kristalle aus. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol. Schmelzpunkt: 90 °C.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃):

δ = 3.41 (s, 3H, CH₃), 7.58-7.68 (m, 2H, H_{ar}), 8.03 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H, H_{ar}), 8.22 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H_{ar}) ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz; CDCl_3):

$\delta = 42.38$ (q, CH_3), 122.39 (d, C_{ar}), 125.42 (d, C_{ar}), 127.72 (d, C_{ar}), 128.11 (d, C_{ar}), 136.62 (s, $\text{C}_{\text{ar-S}}$), 152.466 (s, $\text{C}_{\text{ar-N}}$), 166.43 (s) ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 214 (3), 213 (21), 152 (5), 151 (14), 150 (100), 149 (21), 148 (6), 136 (4), 135 (15), 134 (43), 133 (9), 123 (5), 122 (16), 121 (3), 116 (2), 109 (3), 108 (21), 107 (18), 106 (17), 104 (2), 96 (3), 95 (3), 93 (4), 91 (5), 90 (38), 84 (5), 83 (4), 82 (14), 81 (7), 79 (14), 78 (4), 77 (2), 76 (7), 75 (9), 74 (5), 73 (2), 71 (2), 70 (4), 69 (25), 65 (3), 64 (16), 63 (37), 62 (6), 61 (3), 59 (2), 58 (6), 57 (4), 52 (3), 51 (9), 50 (13), 48 (9), 47 (2), 46 (4), 45 (20), 44 (2), 39 (21), 38 (9), 37 (5).

7.3.6 Synthese von 2-Benzothiazolyl-*n*-propyldisulfid (23)

Eine Lösung von 0.76 g (0.01 mol) Propylmercaptan in 25 ml Chloroform wurde innerhalb von 30 min tropfenweise zu einer gut gerührten Suspension von 3.32 g (0.01 mol) 2,2'-Bis-(benzothiazolyl)-disulfid in 150 ml Chloroform gegeben, wobei das Reaktionsgemisch homogen wurde. Nach beendeter Zugabe wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend zur Entfernung des 2-Mercaptobenzothiazols zweimal mit jeweils 25 ml 1N Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Chloroforms am Rotationsverdampfer wurde ein gelbes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde.

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3):

$\delta = 1.02$ (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, CH_3), 1.78 (m, 2H, CH_2), 2.92 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2), 7.25-7.45 (m, 2H, H_{ar}), 7.77 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{ar}), 7.86 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H_{ar}) ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz; CDCl_3):

$\delta = 13.03$ (q, CH_3), 22.64 (t, CH_2), 41.47 (t, CH_2), 121.09 (d, C_{ar}), 122.05 (d, C_{ar}), 124.50 (d, C_{ar}), 126.20 (d, C_{ar}), 135.80 (s, $\text{C}_{\text{ar-S}}$), 155.08 (s, $\text{C}_{\text{ar-N}}$), 172.26 (s) ppm.

MS (70eV):

m/z (%) = 242 (2), 241 (14), 230 (4), 211 (6), 201 (9), 200 (8), 199 (73), 198 (3), 169 (9), 168 (12), 167 (100), 166 (16), 165 (4), 140 (5), 137 (3), 136 (9), 135 (63), 134 (5), 133 (2), 131 (6), 123 (3), 122 (8), 109 (2), 108 (25), 103 (3), 102 (5), 96 (2), 94 (2), 91 (5), 90 (5), 82 (4), 77 (3), 76 (8), 75 (3), 74 (3), 70 (2), 69 (8), 66 (4), 64 (3), 63 (7), 61 (4), 59 (7), 58 (3), 51 (3), 50 (2), 47 (2), 45 (7), 43 (31), 41 (23), 39 (15), 38 (3).

7.3.7 Synthese von *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfenamid (96)

3.03 g (30 mmol) Diisopropylamin und 1.33 g (10 mmol) *N*-Chlorsuccinimid wurden in 40 ml Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden tropfenweise 1.67 g (10 mmol) 2-Mercaptobenzothiazol zugegeben. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in 50 ml Petrolether (50/70) aufgenommen. Das Succinimid wurde abfiltriert und das Filtrat gekühlt, wobei das Produkt auskristallisierte.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃):

δ = 1.26 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH₃), 3.49 (m, J = 6.6 Hz, 2H, CH), 7.25 (m, 1H, H_{ar}), 7.37 (m, 1H, H_{ar}), 7.75 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{ar}), 7.79 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{ar}) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz; CDCl₃):

δ = 21.68 (q, CH₃), 22.49 (q, CH₃), 55.71 (d, (d, CH(CH₃)₂), 120.84 (d, C_{ar}), 121.37 (d, C_{ar}), 123.38 (d, C_{ar}), 125.75 (d, C_{ar}), 134.76 (s, C_{ar}-S), 155.10 (s, C_{ar}-N), 182.27 (s) ppm.

MS (70eV):

m/z (%) = 266 (0.7), 251, (2), 218 (1), 211 (0.7), 210 (1), 209 (8), 184 (0.7), 183 (1), 182 (8), 176 (2), 169 (6), 168 (11), 167 (74), 166 (13), 150 (2), 149 (3), 148 (14), 136 (2), 135 (3), 123 (1), 122 (3), 109 (2), 108 (8), 101 (8), 100 (100), 99 (4), 90 (3), 86 (14), 85 (4), 84 (31), 70 (8), 69 (3), 58 (28), 56 (5), 45 (2), 44 (29), 43 (16), 42 (30), 41 (15), 39 (6).

7.3.8 Synthese von *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid (25)

0.60 g (2.2 mmol) *N,N*-Diisopropyl-(2-benzothiazolyl)-sulfonamid (**96**) in 20 ml Dichlormethan wurden im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 0.44 g (max. 2.2 mmol) 3-Chlorperoxybenzoesäure (Gehalt 86 %) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h gerührt, wobei das Eisbad nach 2 h entfernt wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in Petrolether (50/70) aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingedampft. Nach Chromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittel Petrolether/Essigsäureethylester 5:1 (v/v) wurde das Produkt als weißer Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz;CDCl₃):

δ = 1.23 (d, *J* = 7.12 Hz, 6H, CH₃), 1.43 (d, *J* = 6.62 Hz, 6H, CH₃), 3.79 (m, *J* = 6.61 Hz, 2H, CH), 7.46 (m, 1H, H_{ar}), 7.54 (m, 1H, H_{ar}), 7.96 (d, *J* = 7.62 Hz, 1H, H_{ar}), 8.12 (d, *J* = 7.62 Hz, 1H, H_{ar}) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz;CDCl₃):

δ = 23.63 (q, CH₃), 23.85 (q, CH₃), 47.58 (d, CH(CH₃)₂), 122.10 (d, C_{ar}), 124.37 (d, C_{ar}), 126.04 (d, C_{ar}), 126.55 (d, C_{ar}), 137.49 (s, C_{ar}-S), 154.09 (s, C_{ar}-N), 177.39 (s) ppm.

MS (70 eV):

m/z (%) = 267 (1), 234 (2), 197 (1), 191 (1), 185 (5), 184 (8), 183 (49), 182 (24), 177 (2), 176 (1), 168 (1), 167 (3), 166 (2), 162 (1), 154 (2), 151 (1), 150 (3), 149 (5), 148 (53), 136 (3), 135 (11), 134 (8), 133 (1), 122 (1), 109 (2), 108 (13), 107 (7), 106 (100), 105 (2), 101 (3), 100 (38), 91 (4), 90 (7), 86 (1), 85 (2), 84 (17), 82 (2), 70 (9), 69 (3), 64 (15), 63 (3), 58 (25), 56 (3), 44 (4), 43 (42), 42 (22), 41 (13), 39 (4).

8. Literaturverzeichnis

- [1] D. Borchardt in: *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie* Bd. 3B, R. Guderian, G. Gunkel (Hrsg.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **2000**.
- [2] W. Stumm, R. Schwarzenbach, L. Sigg, *Angew. Chem.* **1983**, 5, 339-430.
- [3] B. Pfaffenberger, H. Hühnerfuss, R. Kallenborn, A. Köhler-Günther, W. A. König, G. Krüner, *Chemosphere* **1992**, 25, 719-725.
- [4] R. Kallenborn, H. Hühnerfuss, W. A. König, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 328-329.
- [5] B. Pfaffenberger, I. H. Hardt, H. Hühnerfuss, W. A. König, G. Rimkus, A. Glausch, V. Schurig, J. Hahn, *Chemosphere* **1994**, 29, 1543-1554.
- [6] W. A. König, *Nachr. Chem. Tech.* **1989**, 37, 471-476.
- [7] W. A. König, *Kontakte (Darmstadt)* **1990**, 2, 3-13.
- [8] V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chemie* **1990**, 102, 969-986.
- [9] G. Font, J. Manes, J. C. Molto, Y. Pico, *J. Chromatogr.* **1993**, 692, 135-161.
- [10] M.-C. Hennion, V. Pichon, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 576-884.
- [11] N. C. Fladung, *J. Chromatogr.* **1995**, 692, 21-26.
- [12] W. Weber, J. Hahn, V. Lang, *Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.* **1987**, 41, 15-19.
- [13] W. Weber, M. Schramm, *Simultane Anreicherung chemisch unterschiedlicher Pflanzenbehandlungsmittel und ähnlicher Stoffe aus Trink- und Grundwässern mittels Festphasenextraktion* in: Applikations-Bibliographie, Lit. 143, J. T. Baker Chemicals B. V., D-64347 Griesheim.
- [14] S. Franke, S. Hildebrandt, J. Schwarzbauer, M. Link, W. Francke, *Fres. J. Anal. Chem.* **1995**, 353, 39-49.
- [15] O. Heemken, Dissertation, Universität Siegen **1997**.
- [16] U. Oehmichen, F. Karrenborn, K. Harberer, *Erfahrungen zur Analytik von Pflanzenschutzmitteln aus stark belasteten Oberflächengewässern, 12. Aachener-Werkstattgespräche 15.09.-16.09.1988* in: Applikations-Bibliographie, Lit. 294, J. T. Baker Chemicals B. V., D-64347 Griesheim.
- [17] I. Liska, A. Kuthan, J. Krupcik, *J. Chromatogr.* **1990**, 509, 123-134.
- [18] M.-C. Hennion, V. Coquart, *J. Chromatogr.* **1993**, 642, 211-224.

- [19] F. W. Mc Lafferty, D. B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley & Sons, New York **1989**.
- [20] K. Pflieger, H. H. Maurer, A. Weber, *Mass Spectral Data and GC Data of Drugs, Poisons, Pesticides, Pollutants and their Metabolites*, 2nd. ed., VCH Weinheim **1992**.
- [21] M. L. Lee, D. L. Vassilaros, C. M. White, M. Novotny, *Anal. Chem.* **1979**, 51, 768-773.
- [22] H. Van den Dool, P. D. Kratz, *J. Chromatogr.* **1963**, 11, 463-471.
- [23] W. A. König, *Gas Chromatographic Enantiomer Separation with Modified Cyclodextrins*, Hüthig Verlag, Heidelberg **1992**.
- [24] V. Schurig, *Kontakte* (Darmstadt) **1986**, 1, 3-22.
- [25] Sofortprogramm der Internationalen Kommission zum Schutz der Oder gegen Verunreinigungen 1997-2002, Arbeitsgruppe 1, Wroclaw **1998**.
- [26] R. Taylor, T. Bogacka, E. Niemirycz, A. Zelechowa, M. Balcereska, E. Korzec, Z. Makowski, R. Geglarski, J. Rybinski, I. Zebrowska, *Chlororganische Pestizide und PCB in Oberflächenwasser und Schwebstoffen von Flüssen in Polen* in: Schadstoffatlas Osteuropa, E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein (Hrsg.), ecomed Verlag, Landsberg / Lech **1994**, 187-195.
- [27] J. Dabrowski, A. Silowiecki, E. Heinisch, S. Wenzel-Klein, *Anwendung chlororganischer Pestizide in Polen und hieraus entstehende ökologisch-chemische und ökotoxikologische Folgen* in: Schadstoffatlas Osteuropa, E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein (Hrsg.), ecomed Verlag, Landsberg / Lech **1994**, 19-24.
- [28] Fachbeiträge des Landesumweltamtes Brandenburg, Ökologische und laboranalytische Grundlagen, "Eine Zusammenfassung, Auswertung und Bewertung des vorhandenen Informationsmaterials über die Oder und ihre deutschen Nebenflüsse", **1996**.
- [29] J. Dabrowski, A. Krause, Z. Filary, J. Majchrzak, *Untersuchung von Pestizidrückständen in Oberflächen- und Grundwasser* in: Schadstoffatlas Osteuropa, E. Heinisch, A. Kettrup, S. Wenzel-Klein (Hrsg.), ecomed Verlag, Landsberg / Lech **1994**, 213-216.
- [30] A. Müller, M. Wessels in: The International Odra Project, 2. Interim Report, Annual Report **1998**.
- [31] R. E. Laflamme, R. A. Hites, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1978**, 42, 289-294.
- [32] M. L. Lee, M. V. Novotny, K. D. Bartle, *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*, Academic Press, New York **1981**.

- [33] W. Enke in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 20, VCH Weinheim **1995**.
- [34] E. Atlas, C. S. Giam in: *Mass Spectrometry in Environmental Sciences*, F. W. Karasek, O. Hutzinger, S. Safe (Hrsg.), Plenum Press, New York **1985**.
- [35] S. D. Gangolli, *Environ. Health Perspect.* **1982**, 45, 77-84.
- [36] J. C. Lamb, R. E. Chapin, J. Teague, A. D. Lawton, J. R. Reel, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1987**, 88, 255-269.
- [37] E. Mylchreest, R. C. Cattley, P. M. D. Foster, *Toxicol. Sci.* **1998**, 43, 47-60.
- [38] E. Bruns-Weller, J. Pfordt, *Z. Umweltchem. Ökotox.* **2000**, 12 (3), 125-130.
- [39] D. F. Cadogan, C. J. Howick in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 23, VCH Weinheim **1995**, 439-458.
- [40] W. Scholz, W. Kortmann in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 18, VCH Weinheim **1995**, 465-472.
- [41] R. B. Spies, B. D. Andresen, D. W. Rice Jr, *Nature* **1987**, 327, 697-699.
- [42] H.-W. Engels in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 23, VCH Weinheim **1995**, 367-376.
- [43] H. Oda, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **1983**, 56 (2), 84-90.
- [44] Eastman Kodak & Co.; US 2 789 066; **1956**.
- [45] D. Janssen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 20-24.
- [46] K. Bester, H. Hühnerfuss, W. Lange, N. Theobald, *Sci. Total Environ.* **1997**, 207, 111-118.
- [47] G. A. Jungclaus, L. M. Games, R. A. Hites, *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1894-1896.
- [48] A. Puig, P. Ormad, P. Roche, J. Sarasa, E. Gimeno, J. L. Ovelleiro, *J. Chromatogr.* **1996**, A 733, 511-522.
- [49] A. A. Ponaras, Ö. Zaim in: *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; J. Wiley & Sons, New York **1995**, 2174-2177.
- [50] F. I. Onuska, W. R. Boos, *Anal. Chem.* **1973**, 45, 967-971.
- [51] P. Brown, C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2469-2473.
- [52] J. B. Thomson, P. Brown, C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**, 66, 4049-4055.

- [53] T. Nishimura (Kumiai Chemical Industry Co. Ltd.) Japan. Kokai 77 34,924 (Cl A01N9/12), Appl. 75/109,797, **1975** [Chemical Abstracts, **1977**, 87, 97414v]
- [54] Wingfoot Corp., GB-Pat. 675 450, **1950**; US-Pat. 2 597 988, **1950**.
- [55] R. Schubart in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 9, VCH Weinheim **1995**, 1-27.
- [56] A. M. Clifford, J. G. Lichty, *J. Amer. Chem. Soc.* **1932**, 54, 1163-1166.
- [57] A. Rieche, *Arch. Pharm.* **1963**, 296 (5), 310-324.
- [58] V. Konecný, J. Halgaš, *Acta. F. R. N. Univ. Comen.-Chimia XXV* **1977**, 37-66.
- [59] W. Jeblick, W. Bunge in: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 22, VCH Weinheim **1982**, 323-337.
- [60] O. Lindner in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 3, VCH Weinheim **1995**, 507-537.
- [61] W. Geisel (Badische Anilin-& Soda-Fabrik Akt. Ges.) Ger. 1,076,680, **1960** [Chem. Abstr. **1961**, 55,17546]
- [62] M. L. Richardson, J. M. Bowron, *J. Pharm. Pharmacol.* **1985**, 37, 1-12.
- [63] T. S. Emudianughe, J. Caldwell, K. A. Sinclair, R. L. Smith, *Drug-Metab. Dispos.* **1983**, 11, 97-102.
- [64] M. Stumpf, T. A. Ternes, K. Haberer, P. Seel, W. Baumann, *Vom Wasser* **1996**, 86, 291-303.
- [65] T. Steger-Hartmann, Dissertation, Universität Freiburg **1995**.
- [66] S. Franke, pers. Mitteilung, **1999**.
- [67] A. J. Papa, P. D. Sherman in: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., **1981**, Bd. 13, 894-941.
- [68] R. Renner, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 316A-320A.
- [69] W. Giger, P. H. Brunner, C. Schaffner, *Science N. Y.* **1984**, 225, 623-625.
- [70] M. A. Blackburn, M. J. Waldock, *Wat. Res.* **1995**, 29, 1623-1629.
- [71] D. T. Bennie, *Water Qual. Res. J. Canada* **1999**, 34, 79-122.
- [72] M. H. Comber, T. D. Williams, K. M. Stewart, *Wat. Res.* **1993**, 27, 273-276.

- [73] A. Granmo, R. Ekelund, K. Magnusson, M. Berggren, *Environ. Pollut.* **1989**, 64, 107-120.
- [74] M. Ahel, W. Giger, *Chemosphere* **1993**, 26, 1470-1478.
- [75] S. Jobling, J. P. Sumpter, *Aquat. Toxicol.* **1993**, 27, 361-372.
- [76] C. G. Naylor, *Soap, Cosmetics, Chemical Specialities for August* **1992**, 27-72.
- [77] R. P. Eganhouse, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1986**, 26, 241-263.
- [78] R. P. Eganhouse, E. C. Ruth, I. R. Kaplan, *Anal. Chem.* **1983**, 55, 2120-2126.
- [79] H.-D. Wulf, T. Böhm-Göbl, L. Rohrschneider, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **1967**, 69, 32-42.
- [80] M. T. R. Subbiah, M. C. Naylor, J. Schumacher, B. A. Kottke, *Experientia* **1974**, 30, 249-250.
- [81] J. P. Dawson, G. A. Best, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* **1975**, 311-315.
- [82] G. Ourisson, P. Albrecht, M. Rohmer, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 709-729.
- [83] M. Rohmer, G. Ourisson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3633-3636.
- [84] M. Rohmer, M. Dastillung, G. Ourisson, *Naturwissenschaften* **1980**, 67, 456-458.
- [85] P. Haake, P. S. Ossip, *Tetrahedron* **1968**, 24, 565-573.
- [86] J. M. Desmarchelier, D. A. Wustner, T. R. Fukuto, *Residue Reviews* **1976**, 63, 77-185.
- [87] A. Quayle in: *Advances in Mass Spectrometry*, J. D. Waldon (ed.), Pergamon, New York **1959**.
- [88] A. Quayle in: *Recent Topics in Mass Spectroscopy*, I. R. Rowland (ed.), Gordon and Breach, New York **1971**.
- [89] J. Jörg, R. Houriet, G. Spiteller, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 1064-1087.
- [90] U. Beck in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 6, VCH Weinheim **1995**, 339-340.
- [91] A. C. Fyvie, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 384-388.
- [92] S. Hildebrandt, Dissertation, Universität Hamburg **1995**.
- [93] J. Schwarzbauer, Dissertation, Universität Hamburg **1997**.

- [94] C. Meyer, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1996**.
- [95] J. Schwarzbauer, persönliche Mitteilung, **1999**.
- [96] M. Häusermann, *Helv. Chim. Acta* **1951**, 34, 1482-1491.
- [97] Y. Sprinzak, *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2116-2117.
- [98] P. Y. Blanc, A. Perret, F. Teppa, *Helv. Chim. Acta.* **1964**, 47, 725-740.
- [99] G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 651-692.
- [100] A. T. Nielsen, *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2518-2524.
- [101] A. T. Nielsen, *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2524-2530.
- [102] H. Machemer, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 213-220.
- [103] V. I. Lyobomilov, L. G. Alekseeva, A. M. Kabashneva, Ya. G. Urman, Z. I. Zel'manova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1975**, 11, 1020-1022.
- [104] J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 1, VCH Weinheim **1995**, 279-303.
- [105] B. Cornils, A. Mullen, *Hydrocarbon Process* **1980**, 59, 93-101.
- [106] H. Bahrmann, H.-D. Hahn in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, W. Gerhartz, B. Elvers (Hrsg.), 5th Ed., A 10, VCH Weinheim **1995**, 137-141.
- [107] N. A. Noureldin, D. Zhao, D. G. Lee, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8767-8772.
- [108] J. Rábai, I. Kapovits, B. Tanács, J. Tamás, *Synthesis* **1990**, 847-849.
- [109] E. Hoggarth, *J. Chem. Soc.* **1949**, 3311-3313.
- [110] Y. Ueno, A. Kojima, M. Okawara, *Chemistry Letters* **1984**, 2125-2128.
- [111] E. Brzezinska, A. L. Ternay, jr., *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8239-8244.
- [112] P. Brownbridge, I. C. Jowett, *Phosphorus and Sulfur* **1988**, 35, 311-318.
- [113] Patent; Uguine Kuhlmann; DE 1949615; **1968**; Chem. Abstr., 72; 121518v.
- [114] Patent; Francolor, S.A.; US 2585155, **1949**.
- [115] S. Claude, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 682-692.
- [116] H. Ogura, S. Sugimoto, T. Itoh, *Org. Mass Spec.* **1970**, 3, 1341-1348.

- [117] K. T. Potts, E. G. Brugel, J. J. D'Amico, E. Morita, *Rubber Chem. Technol.* **1971**, 45, 160-172.
- [118] L. Barbetta, T. Trobridge, I. A. Eldib, *Perfumer & Flavorist* **1988**, 13, 60-61.
- [119] R. A. Ford, A. M. Api, *Fd. Chem. Tox.* **1990**, 28, 55-61.
- [120] A. Maekawa, Y. Matsuchima, H. Onodera, M. Shibutani, H. Ogasawara, Y. Kodama, Y. Kurokawa, Y. Hayashi, *Fd. Chem. Tox.* **1990**, 28, 581-586.
- [121] 24. Verordnung zur Änderung der Kosmetikverordnung vom 21.12.1995, BGBl. I, 2098-2099 (1995).
- [122] H.J. Geyer, G. Rimkus, M. Wolf, A. Attar, C. Steinberg, A. Kettrup, *Z. Umweltchem. Ökotox.* **1994**, 6, 9-17.
- [123] E. J. van de Plassche, F. Balk, RIVM Report No. 601 503 008, RIVM, Bilthoven, Niederlande **1997**.
- [124] H. D. Eschke, H.-J. Dibowski, J. Traud, *Umweltchem. Ökotox.* **1994**, 6, 183-189.
- [125] H. D. Eschke, H.-J. Dibowski, J. Traud, *Umweltchem. Ökotox.* **1995**, 7, 131-135.
- [126] H. D. Eschke, H.-J. Dibowski, J. Traud, *Umweltchem. Ökotox.* **1995**, 91, 375-379.
- [127] A. M. Api, E. A. Pfitzer, R.C.H. San, *Fund. Appl. Toxicol.* **1996**, 30, 232.
- [128] E. A. Pfitzer, A. M. Api, R.C.H. San, *Fund. Appl. Toxicol.* **1996**, 30, 233.
- [129] S. Müller, P. Schmid, C. Schlatter, *Chemosphere*, **1996**, 33, 17-28.
- [130] G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchssinn. Die molekulare Welt der Düfte*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **1990**.
- [131] F. Frater, U. Müller, P. Kraft, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1656-1665.
- [132] R. Kruse, K. Boek, M. Wolf, *Arch. Lebensmittelhyg.* **1983**, 34, 81-86.
- [133] J. N. Huckins, J. D. Petty, J. A. Lebo, C. Orazio, H. F. Prest, D. Tillit, G. S. Ellis, B. T. Johnson, G. K. Manuweera, *Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for the concentration and assessment of bioavailable organic contaminants in aquatic environments* in: *Techniques in Aquatic Environment* G.K. Ostrander (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton **1996**, 625-655.
- [134] R. Gatermann, Dissertation, Universität Hamburg **1998**.
- [135] S. Franke, C. Meyer, N. Heinzl, R. Gatermann, H. Hühnerfuss, G. Rimkus, W. A. König, W. Francke, *Chirality* **1999**, 11, 795-801.

- [136] D. J. Randall, D. W. Connell, R. Yang, S. S. Wu, *Chemosphere* **1998**, 37, 1263-1270.
- [137] G. Rimkus, M. Wolf, *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.* **1993**, 89, 4, 103-107.
- [138] K. Kokot-Helbing, P. Schmid, C. Schlatter, *Lebensm. Hyg.* **1995**, 86, 1-13.
- [139] G. Rimkus, M. Wolf, *Chemosphere* **1996**, 33, 2033-2043.
- [140] H. Parlar, D. Angerhöfer, *Chemische Ökotoxikologie*, Springer Verlag, Berlin **1991**.
- [141] G. Schürmann, B. Markert, *Ecotoxicology*, Spektrum Verlag, Heidelberg Berlin **1998**.
- [142] S. Rebsdatt, D. Mayer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., A 10, **1987**, 117-135.
- [143] J. Beger, H. Schiefer, D. Scheller, *J. f. prakt. Chemie* **1983**, 325, 719-728.
- [144] S. Franke, Dissertation, Universität Hamburg **1990**.
- [145] S. Franke, S. Hildebrandt, W. Francke, H. Reincke, *Naturwiss.* **1995**, 82, 80-83.
- [146] S. Franke, W. Francke, N. Heinzl, S. Hildebrandt, W. A. König, C. Meyer, M. Specht, N. Theobald, *Deutsche Hydrographische Zeitschrift*, Suppl. 8, 39-48.
- [147] W. B. De Leer, *Water Res.* **1985**, 19, 1411-1419.
- [148] S. Franke, C. Meyer, M. Specht, W. A. König, W. Francke, *J. High Resol. Chromatogr.* **1998**, 21, 113-120.
- [149] S. Franke, S. Hildebrandt, W. Francke, K. Bester, H. Hühnerfuss, R. Gatermann, *Mar. Pollut. Bull.* **1998**, 36, 546-551.
- [150] N. Theobald, W. Lange, A. Rave, U. Pohle, P. Koennecke, *Dt. Hydrogr. Z.*, **1990**, 43, 311-322.
- [151] R. B. Clark, *Kranke Meere?*, Spektrum Akadem. Verlag, Heidelberg Berlin New York **1992**.
- [152] N. Heinzl, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1997**.
- [153] G. Neurath, S. Franke, W. Francke, H. Marquardt, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1996**, R19, 354-361.
- [154] G. Neurath, B. Gutendorf, J. Westendorf, S. Franke, W. Francke, H. Marquardt, *Mutat. Res.* **1997**, 397, 102-108.

- [155] G. Neurath, F. L. Martin, A. Piasecki, A. Ruge, K. J. Cole, S. Franke, W. Francke, H. Marquardt, *Environ. Mol. Mutagen.* **2000**, 35, 312-318.
- [156] S. Franke, G. Neurath, C. Meyer in: *Gewässerschutz im Einzugsgebiet der Elbe*, 8. Magdeburger Gewässerschutzseminar, W. Geller (Hrsg.), Teubner Stuttgart Leipzig **1998**.
- [157] G. H. Schmidt, *Pestizide und Umweltschutz*, Vieweg Verlag, Braunschweig Wiesbaden **1986**.
- [158] Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung vom 10. November 1992, BGBl.I S.1887 in: *Das deutsche Bundesrecht*, 743. Lieferung **1995**.
- [159] H. Hühnerfuss, J. Faller, W. A. König, P. Ludwig, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 2127-2133.
- [160] B. Pfaffenberger, H. Hühnerfuss, R. Kallenborn, A. Köhler-Günther, W. A. König, G. Krüner, *Chemosphere* **1992**, 25, 719-725.
- [161] B. Pfaffenberger, I. Hardt, H. Hühnerfuss, W. A. König, G. Rimkus, A. Gausch, V. Schurig, J. Hahn, *Chemosphere* **1994**, 29, 1543-1554.
- [162] J. H. Benezet, F. Matsumara, *Nature* **1973**, 243, 480-481.
- [163] P. Ludwig, Dissertation, Universität Hamburg **1991**.
- [164] J. Faller, H. Hühnerfuss, , W. A. König, R. Krebber, P. Ludwig, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 676-678.
- [165] P. Fioroni, J. Oehlmann, E. Stroben, *Zool. Anz.* **1991**, Bd. 226, 1-26.
- [166] Richtlinie des Rates vom 21. Dezember 1989 zur achten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen [AB1. Nr. L 398/19 vom 30.12.89]
- [167] K. Fent, *Critical Reviews in Toxicology* **1996**, 26, 1-117.
- [168] Umweltbehörde Hamburg, Wassergütemeßnetz Hamburg, Jahresbericht **1997**.
- [169] Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, *Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in den Elbenebenflüssen* **1999**.
- [170] K. Bester, H. Hühnerfuss, W. Lange, G. Rimkus, N. Theobald, *Wat. Res.* **1998**, 32, 1857-1963.
- [171] G. Lach, D. Steffen, *Orientierende Untersuchungen von Gewässersedimenten auf Nitro-/Polymoschusverbindungen und die Flammschutzmittel TCEP und TCPP*, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie **1997**.

9. Summary

Surface water normally contains a complex mixture of biogenic, geogenic and anthropogenic compounds. The aim of this thesis was to gain an insight into the load with organic compounds of the Odra river system. Another focal point was the investigation of the distribution and enantiomeric composition of chiral xenobiotics in the environment, aquatic organisms and human tissue.

GC/MS nontarget screening has been carried out on water samples taken during 1997-1998 from the Odra river, its tributaries, the Szczecin Lagoon and the Pommeranian Bay. Based on full scan electron impact mass spectra, and supplemented by use of chemical ionisation and high resolution data, the compounds have been identified in *n*-pentane and dichloromethane extracts of the water samples. To verify structure assignments, reference compounds have been synthesised.

Common contaminants of surface water also present in the Odra river, were various alkyl phthalates and alkyl phosphates isomers used as plasticizers. In addition, 2,2,4-trimethylpentane-1,3-dioldiisobutyrate and 2,4,7,9-tetramethyl-5-decine-4,7-diol were found to be generally present. PAH as ubiquitous compounds originating from the combustion of fossil fuels were identified in almost all samples. Fluorene, phenanthrene, pyrene, benzopyrenes and- fluoranthenes were regularly detected.

Another class of common compounds in surface water are phenylalkanes and isomers of nonylphenol. The occurrence is related to the use of detergents hence the concentration of these substances is higher in the surroundings of urban regions of the Odra catchment area. The polycyclic musk fragrances galaxolide, tonalide, phantolide and chrysolide as well as 4-oxoisophorone and ambrettolide could also be considered as contaminants from domestic sewage. In addition, identification of an oxidation product of galaxolide, galaxolidon, could be achieved for the first time. This lactone occurs constantly associated with galaxolide in all water samples investigated.

The tributary Strzegomka is strongly contaminated with several benzothiazole derivatives. 17 different substances, mostly new as environmental contaminants, could be identified. 2-methylthiobenzothiazole, 2-methylsulfinylbenzothiazole 2-methylsulfonylbenzothiazole and N-cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfonamide occurred in very high concentrations. These compounds originate from the production of rubber-elastic materials and are used as vulcanization accelerators. In addition, methyl- and phenylesters of thiocarbamic acid and dithiocarbamic acid were identified in

high amounts. Further chemicals found in the Strzegomka were several sulfones, sulfonamides, pesticides and different drugs such as carbamazepin and temazepam. Most of the substances occurring in the Strzegomka could not be traced in the Odra river.

One of the most prominent contaminants of the Odra river from the middle course to the Pommeranian Bay was a mixture of stereoisomers of 3,5-diethyl-4-*n*-propyl-tetrahydropyran-2-one, identified for the first time as a contaminant in surface water. The source of this lactone is presumably an industrial process for the production of 2-ethylhexanol, one of the most important alcohol-components for the synthesis of phthalate-plastizizers.

Other substances of industrial origin in the Odra river at sampling site Brzeg Dolny are chlorinated anisoles, benzenes, butadienes and ethers, which are side products in chlorohydrin processes. Several chlorinated alkyl- and alkyl-arylphosphates used as flame retardants in plastics occurred in very high amounts.

The investigations of enantiomeric compositions of chiral xenobiotics in different samples of the environment were accomplished by gas chromatography using modified cyclodextrins as chiral stationary phases coupled to high resolution mass spectrometry. It was shown that the synthetic musk fragrances galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN) are subject to biotransformation processes. In different aquatic species the (4*S*/7*S*)-HHCB is the most affected enantiomer. The enantioselective metabolic activity depended on the species involved. In human tissue and mother's milk the amount of (4*R*/7*R*)-HHCB was reduced.

The investigation of chlorinated bis(propyl)ethers in the Elbe river, the North Sea and the North Atlantic Ocean showed that isomeric distribution in sea water was different from those present at the source of emission. The reason for this effect is the increased enantioselective degradation of isomers with unbranched propyl chains in contrast to the isomers with branched propyl chains. The most pronounced effect is recognized for 2,3,2',3'-BPE, the (–)-*S,S*-enantiomer is strongly reduced as compared to the (+)-*R,R*-enantiomer and also diminished with respect to the *meso*-form.

10. Sicherheitshinweise

Die folgende Liste beinhaltet die Verbindungen und Lösungsmittel, die in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden. Soweit vorhanden, sind die Gefahrstoffe mit den jeweiligen Gefahrgutkennzeichnungen sowie R- und S-Sätzen versehen worden. Eine Erklärung der Gefahrgutkennzeichnungen und der R- und S-Sätze findet sich im Anschluss an die Tabelle.

Neue, hier synthetisierte Verbindungen, für die keine Sicherheitshinweise existieren, sind als gefährlich einzustufen. Kontaminationen der Umwelt mit diesen Stoffen sind zu vermeiden. Diese Verbindungen sind in der Tabelle nicht mitaufgeführt.

Substanzname	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
<u>Lösungsmittel</u>			
Aceton	F	11	9-16-23-33
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Dichlormethan	Xn	40	23-24/25-36/37
Diethylether	F+	12-19	9-16-29-33
Essigsäureethylester	F	11	16-23-29-33
<i>n</i> -Hexan	F, Xn	11-48/20	9-16-24/25-29-51
Methanol	F, T	11-23/25	7-16-24-45
<i>n</i> -Pentan	F	11	9-16-29-33
Petrolether		12-23/25-36/37/38	16-3/7-26-36
Pyridin	F, Xn	11-20/21/22	26-28
<u>Reagenzien</u>			
Ammoniumchlorid		22-36	22
2,2'-Bis-(benzothiazolyl)-disulfid		20/21/22-36/37/38	26-27-36/37/39
<i>n</i> -Butanal		11	9-29-33
<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure		8-36/37/38-5	17-26-36/37/39-3/7
<i>N</i> -Chlorsuccinimid		8-34-20/21/22	17-26-36/37/39-22
Diisopropylamin		11-36/37/38	9-16
Kaliumpermanganat		8-22	-
Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat		22-36/38	22
2-Mercaptobenzothiazol		23/24/25-42/43-40	36-22

Substanzname	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
2-(Methylmercapto)-benzothiazol		36/37/38	26-37/39
Natriumhydrogensulfat		34-37	26-36/37/39-45
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45
Natriumsulfat		36/37/38	26-36
Natriumsulfit		22-36/38-40	22-26-36
Propylmercaptan		11-20/21/22-36/37/38	16-26-23-38-36/37/39
Schwefelsäure	C	35	26-30-45
Phenyl-trimethylammoniumtribromid		36/37/38	26-37/39

Gefahrensymbole

- E:** Explosionsgefährlich.
O: Brandfördernd.
F: Leichtentzündlich.
F+: Hochentzündlich.
T: Giftig.
T+: Sehr giftig.
C: Ätzend.
Xn: Gesundheitsschädlich.
Xi: Reizend.
N: Umweltgefährlich.

R - Sätze

Hinweis auf besondere Gefahren

- R 1 Im trockenen Zustand explosionsgefährlich.
R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquelle besonders explosionsgefährlich.
R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R 7 Kann Brand verursachen.
R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R 10 Entzündlich.
R 11 Leichtentzündlich.
R 12 Hochentzündlich.
R 14 Reagiert heftig mit Wasser.

R 15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R 17	Selbstentzündlich an der Luft.
R 18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger / leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
R 19	Kann explosionsgefährliche Peroxide bilden.
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R 21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R 23	Giftig Beim Einatmen.
R 24	Giftig bei Berührung mit der Haut.
R 25	Giftig beim Verschlucken.
R 26	Sehr Giftig beim Einatmen.
R 27	Sehr Giftig bei Berührung mit der Haut.
R 28	Sehr Giftig beim Verschlucken.
R 29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R 30	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R 31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R 32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R 33	Gefahr kumulativer Wirkungen.
R 34	Verursacht Verätzungen.
R 35	Verursacht schwere Verätzungen.
R 36	Reizt die Augen.
R 37	Reizt die Atmungsorgane.
R 38	Reizt die Haut.
R 39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R 40	Irreversibler Schaden möglich.
R 41	Gefahr ernster Augenschäden.
R 42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R 43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R 44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.
R 45	Kann Krebs erzeugen.
R 46	Kann vererbare Schäden verursachen.
R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei länger Exposition.
R 49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R 51	Giftig für Wasserorganismen.
R 52	Schädlich für Wasserorganismen.
R 53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 54	Giftig für Pflanzen.
R 55	Giftig für Tiere.
R 56	Giftig für Bodenorganismen.
R 57	Giftig für Bienen.
R 58	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R 59	Gefährlich für die Ozonschicht.
R 60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
R 64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R 65	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

Kombinationen der R-Sätze

R 14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 15/29	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
R 20/21	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 20/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 21/22	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 23/24	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 26/27	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 26/28	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R 26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R 27/28	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut.
R 36/37/38	Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R 37/38	Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R 39/23	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 39/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 39/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens beim Verschlucken.
R 39/23/24	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 39/23/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 39/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/23/24/25	Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/26	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 39/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 39/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R 39/26/27	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 39/26/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 39/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 39/26/27/28	Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 40/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 40/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 40/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R 40/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 40/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 40/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 40/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
R 48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.

- R 48/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R 48/20/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R 48/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
- R 48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 48/23/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S - Sätze

Sicherheitsratschläge

- S 1 Unter Verschuß aufbewahren.
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S 3 Kühl aufbewahren.
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten.
- S 5 Unter... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
- S 5.1 Unter Wasser aufbewahren.
- S 5.2 Unter Petroleum aufbewahren.
- S 5.3 Unter Paraffinöl aufbewahren.
- S 6 Unter... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
- S 6.1 Unter Stickstoff aufbewahren.
- S 6.2 Unter Argon aufbewahren.
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten.
- S 8 Behälter trocken halten.
- S 9 Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- S 14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 14.1 Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten.
- S 14.2 Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
- S 14.3 Von Eisen fernhalten.

- S 14.4 Von Wasser und Laugen fernhalten.
- S 14.5 Von Säuren fernhalten.
- S 14.6 Von Laugen fernhalten.
- S 14.7 Von Metallen fernhalten.
- S 14.8 Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten.
- S 14.9 Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
- S 14.10 Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.
- S 14.11 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S 15 Vor Hitze schützen.
- S 16 Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S 22 Staub nicht einatmen.
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S 23.1 Gas nicht einatmen.
- S 23.2 Dampf nicht einatmen.
- S 23.3 Aerosol nicht einatmen.
- S 23.4 Rauch nicht einatmen.
- S 23.5 Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (Vom Hersteller anzugeben).
- S 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- S 28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S 8.3 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.
- S 8.4 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S 8.5 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
- S 8.6 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S 8.7 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen.
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S 35.1 Abfälle und Behälter müssen durch Behandeln mit 2%-iger Natronlauge beseitigt werden.
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen.
- S 40.1 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S 42 Bei Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen und ... (geeignete Bezeichnungen vom Hersteller anzugeben).
- S 43 Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: "Kein Wasser verwenden").
- S 43.1 Zum Löschen Wasser verwenden.

- S 43.2 Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S 43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S 43.4 Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
- S 43.6 Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S 43.7 Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S 43.8 Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S 48 Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben).
- S 49 Nur in Originalbehälter aufbewahren.
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S 50.1 Nicht mischen mit Säuren.
- S 50.2 Nicht mischen mit Laugen.
- S 50.3 Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen.
- S 51 Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- S 56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S 59 Information zur Wiederverwendung/ Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder das Etikett vorzeigen.

Kombinationen der S-Sätze

- S 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S 3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S 3/9 Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 3/9/14 An einem kühlen, gut belüfteten Ort entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/9/14.1 An einem kühlen, gut belüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S 3/9/14.2 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen aufbewahren.
- S 3/9/14.3 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S 3/9/14.4 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.5 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S 3/9/14.6 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.7 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S 3/9/14.8 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind von Hersteller anzugeben).
- S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 3/14 An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

- S 7/47 Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.
- S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S 29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 36/39 Bei er Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

Danksagung

Allen Kolleginnen und Kollegen in der Arbeitsgruppe Francke, insbesondere Herrn Dr. Ernst Plass für seine Unterstützung bei präparativen Fragestellungen und Herrn Michael Specht für seine große Hilfsbereitschaft in sämtlichen Computerbelangen, danke ich herzlich für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stephan Franke, der mich mit viel Engagement und großer Sachkenntnis in das Gebiet der organischen Spurenanalytik eingeführt und mich während meiner gesamten Arbeit sehr unterstützt hat.

Den Kollegen im Umweltlabor, Herrn Dr. Jan Schwarzbauer und Herrn Nikolas Heinzl, danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Sehr herzlich bedanken möchte ich mich bei Frau Gaby Graack, die mir nicht nur bei der Durchführung der praktischen Arbeiten eine große Hilfe gewesen ist.

Schließlich möchte ich mich besonders herzlich bei den Menschen bedanken, die diese Arbeit durch ihre rege Anteilnahme und moralische Unterstützung gefördert haben: bei meiner Mutter (auch für die Durchsicht des Manuskripts), meinem Vater und Ingrid, Bette (für die Zubereitung und das gemeinsame Einnehmen von ca. 23 hl Pfefferminztee), Frank (für seine kritischen Nachfragen), Sabrina, Nessi, Rolf, Sabine, Lars (für seine Fremdsprachenkenntnisse), Omid, Steffi, Martin (my fellow chemistry-boy), Meike und bei allen anderen, die hier nicht namentlich erwähnt werden, aber die für mein seelisches Wohlbefinden von großer Wichtigkeit waren und sind.

Der größte Dank gilt meiner Freundin und Kollegin Frau Dr. Mirjam Steffensky, mit der ich glücklicherweise die vielen Höhen und Tiefen - insbesondere nicht-chemischer Natur - während der gesamten Promotionszeit habe teilen können.