

**NSO-Heterocyclen und verwandte Verbindungen
im Grundwasser von teerbelasteten Altlaststandorten und in angrenzenden
Fließgewässern**

-

Analytik, Vorkommen und Adsorption auf Aktivkohle

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

An der Leuphana Universität Lüneburg

Fakultät Nachhaltigkeit

Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie

vorgelegt von

Jan Sebastian Mänz

geb. am 04.09.1979

26. Juni 2012



Die praktischen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden an der Leuphana Universität Lüneburg im Zeitraum März 2007 bis November 2011 am Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Ruck durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 07.11.2012

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang K. L. Ruck
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ralf Ebinghaus

Abstract

In the present thesis, results of an extensive study on groundwater pollution at tar-contaminated sites and the impact on adjacent rivers are described. Next to typical tar-compounds, such as BTEX, PAH and phenols, this research focused on NSO heterocycles (NSO-HET), which often differ from their parent homocyclic compounds by an increased water solubility. In the context of common remediation technologies, the adsorption behaviour of NSO-HET, BTEX, Phenols and PAH onto activated carbon was assessed in batch and column experiments. Adsorption isotherm parameters were calculated using the Freundlich equation and compared to experimental and modelled breakthrough behaviour from column runs. Furthermore, remediation efficiencies of two permeable reactive barriers were investigated.

Analytical methods using LC-DAD, headspace GC-FID, GC-MS and LC-MSMS for the quantification of 100 compounds, including 40 NSO-HET from aqueous and solid samples were developed and are described in detail. Quantification of river water samples at ng L^{-1} level was realized by solid-phase extraction and pH-fractionation.

High groundwater concentrations of aromatic compounds were found at all 4 sites investigated. This includes, in particular, NSO-HET species, such as 1-benzothiophene and dibenzofuran. With the exception of carbazole, only low concentrations of nitrogen heterocycles (N-HET) were found.

Measurements in two adjacent rivers showed an input of tar compounds from both contaminated sites. Main contaminants found are acenaphthene, naphthalene, 1-methylnaphthalene, 1-benzothiophene and dibenzofuran which also occurred in high concentrations in riverbank groundwater samples. At one site, the input was quantified to 5 kg/annum, which caused an increase of 50% in sum concentrations according to background levels of aromatic compounds in the aqueous phase.

Comparatively high concentrations of N-HET, especially for acridine and 2-methylquinoline, were found in the two river courses investigated. However, concentrations of these compounds were not affected by the adjacent tar-contaminated sites. In this context, first correlations between acridine and the well-known pharmaceutical carbamazepine in the aqueous phase were examined and discussed in exploratory measurements.

Adsorption isotherm parameters are described for a total of 24 compounds. For 2-methylquinoline, measurements were performed at various pH values. Results of the batch tests are in good agreement with data from column runs and thus prove the experimental setups and results. Besides artificial solutions, a column run was also performed with real groundwater from a contaminated site.

On comparison, N-HET and O-HET generally show a lower adsorbability than the related homocyclic compounds. Nevertheless, it was found that the lowest adsorption potential among the typical tar-compounds investigated was for monocyclic compounds, such as phenol and benzene.

For both Funnel & Gate Systems, excellent decontaminating performance of more than 99% could be confirmed.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine umfangreiche chemische Charakterisierung der Grundwasserbelastung an vier teerbelasteten Altlaststandorten und in angrenzenden Fließgewässern durchgeführt. Darüber hinaus wurde in diesem Zusammenhang auch die Reinigungsleistung von zwei Funnel & Gate Systemen mit Aktivkohle überprüft. Neben den typischen Verbindungen wie den BTEX, PAK und Phenolen lag der Fokus dabei auf der Analytik der NSO-Heterocyclen (NSO-HET), die sich durch eine zum Teil erheblich gesteigerte Wasserlöslichkeit von den homocyclischen Verbindungen unterscheiden. Weiterhin wurde die Adsorbierbarkeit der NSO-HET auf Aktivkohle in Form von Batch- und Säulenversuchen untersucht. Erhaltene Adsorptionsisothermen wurden nach Freundlich ausgewertet und zur Validierung mit Ergebnissen der Säulenversuche verglichen.

Insgesamt wurden analytische Verfahren zur Quantifizierung von 100 Verbindungen, darunter 40 NSO-HET, aus wässrigen und festen Proben über Headspace GC-FID, HPLC-DAD/FLD, GC-MS und LC-MSMS entwickelt. Zur Analyse im ng l^{-1} Bereich wurde ein SPE-Extraktionsverfahren angewendet, welches nach einer Fraktionierung des Probenextraktes die Vorteile der GC-MS und LC-MSMS Analytik kombiniert.

An allen vier untersuchten Standorten konnten sehr hohe Konzentrationen aromatischer Verbindungen nachgewiesen werden. Darunter sind im Besonderen auch Vertreter der NSO-HET wie z.B. 1-Benzothiophen und Dibenzofuran. Abgesehen von Carbazol konnten allgemein jedoch nur geringe Konzentrationen der N-HET quantifiziert werden. Nahezu alle Verbindungen des Substanzspektrums wurden im Grundwasser der Standorte gefunden.

In den angrenzenden Fließgewässern wurde ein eindeutiger Eintrag der Verbindungen erkannt, die auch im Uferbereich der Standorte in hohen Konzentrationen vorlagen. Hierzu gehören neben den PAK wie z.B. Acenaphthen, Naphthalin und 1-Methylnaphthalin auch die Heterocyclen 1-Benzothiophen und Dibenzofuran. Die Ergebnisse unterstreichen damit die Bedeutung von heterocyclischen Verbindungen an teerbelasteten Altlaststandorten. Der Eintrag wurde an einem Standort in Form von Frachtberechnungen quantifiziert und beträgt in Summe ca. 5 kg/Jahr. Gegenüber der Hintergrundbelastung wird damit in der wässrigen Phase eine Zunahme der Gesamtfracht an aromatischen Verbindungen in Höhe von ca. 50 % verursacht.

Vergleichsweise hohe Konzentrationen der N-HET und hier im Besonderen für Acridin und 2-Methylchinolin wurden in den zwei untersuchten Fließgewässern bestimmt. Die Altlaststandorte besitzen jedoch keinen Einfluss auf die Konzentrationen dieser Verbindungen und müssen demnach auf andere Quellen zurückzuführen sein. Diesbezüglich wurden Zusammenhänge zwischen Acridin und dem Arzneistoff Carbamazepin in explorativen Messungen untersucht und diskutiert.

Adsorptionsisothermenparameter sind für insgesamt 24 Verbindungen beschrieben und wurden für 2-Methylchinolin auch bei verschiedenen pH-Werten erfasst. Die Ergebnisse der Batchversuche stehen in guter Übereinstimmung mit den Säulenversuchsdaten. Neben artifiziellen Lösungen wurde hier auch ein Säulenlauf mit Realwasser eines Altlaststandortes durchgeführt. Im Allgemeinen zeigen die N-HET und O-HET im Vergleich mit den verwandten Homocyclen eine geringere Adsorbierbarkeit. Das geringste Adsorptionspotential unter den untersuchten Verbindungen wurde jedoch für monocyclische Verbindungen wie Phenol und Benzol gefunden.

Für beide Funnel & Gate Systeme konnte eine hervorragende Reinigungsleistung von über 99% bezüglich des erfassten Grundwassers bestätigt werden. Gegenüber den Zulaufkonzentrationen wurden im Ablauf keine nennenswerten Konzentrationen quantifiziert.

I. Vorwort

An erster Stelle möchte ich all jenen Danken, die mich in irgendeiner Form bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben:

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ruck vom Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie, der mir die Erstellung dieser Arbeit an der Leuphana Universität Lüneburg ermöglichte und mir sein Vertrauen geschenkt hat.

Herrn Prof. Dr. Ralf Ebinghaus vom Helmholtz-Zentrum in Geesthacht danke ich für die Übernahme des Co-Referats.

Besonderer Dank gebührt Dr. Wolf Ulrich Palm für die hervorragende wissenschaftliche Begleitung meiner Promotion, für die vielen konstruktiven Diskussionen und nicht zuletzt für seine grenzenlose Hilfsbereitschaft und herzliche Art.

Ich bedanke mich bei Eric Naumann, Anne-Kathrin Siemers, Lars Tangermann und Jan Gellersen, die im Rahmen ihrer Diplom- und Masterarbeiten einen wertvollen Beitrag zu den praktischen Arbeiten meiner Promotion geleistet haben. Auch den Azubis und Austauschstudenten am Institut für Umweltchemie danke ich für ihre Unterstützung bei den Laborarbeiten.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Umweltchemie danke ich für das sympathische Arbeitsumfeld und auch für viele nette Stunden nach der Arbeit.

Ich danke dem BMBF und besonders Herrn Dr. Dieter Steffen vom NLWKN für die finanzielle Unterstützung und angenehme Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie, meinen Freunden und ganz besonders meiner wundervollen Freundin, die mir in den vergangenen Jahren viel Freude, Rückhalt und Kraft schenkten und damit einen wesentlichen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

II. Inhaltsverzeichnis

I.	Vorwort	9
II.	Inhaltsverzeichnis.....	10
III.	Abbildungsverzeichnis	14
IV.	Tabellenverzeichnis.....	18
V.	Abkürzungsverzeichnis	20
1.	Einleitung	23
2.	Zielstellung.....	24
3.	Bezug der vorliegenden Arbeit zu drittmittelfinanzierten Forschungsprojekten	26
4.	Stand des Wissens	28
4.1.	NSO-Heterocyclen, PAK, BTEX und Phenole.....	28
4.2.	Toxizität der PAK, NSO-HET, BTEX und Phenole.....	30
4.3.	Quellen und Vorkommen der PAK, NSO-Heterocyclen, BTEX und Phenole.....	32
4.4.	Teerbelastete Altlaststandorte	34
4.5.	Sanierungsverfahren teerbelasteter Altlaststandorte – Pump&Treat, Reaktive Wände und Natural Attenuation	37
4.6.	Grenz- und Richtwerte in der wässrigen Phase.....	40
4.7.	Analytik von NSO-Heterocyclen, PAK und Phenolen in Umweltproben	41
4.8.	Adsorption auf Aktivkohle.....	47
4.8.1.	Grundlagen und Begriffsbestimmungen	47
4.8.2.	Aktivkohle – Herstellung und Eigenschaften.....	48
4.8.3.	Adsorptionsprozesse und deren Kinetik.....	50
4.8.4.	Adsorptionsisothermen zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes	52
4.8.5.	Adsorptionsuntersuchungen in durchströmten Systemen	56
4.8.6.	Modelle zur Berechnung von Durchbruchkurven	58
5.	Experimenteller Teil.....	59
5.1.	Substanzspektrum und analytische Messverfahren.....	59
5.2.	Probenahme und Lagerung / Vorort-Parameter	62
5.3.	Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahren.....	64
5.3.1.	Verfahrensvorschrift.....	64
5.3.2.	Wiederfindungen des Verfahrens / Verfahrenspräzision	66
5.4.	SPE-Extraktionsverfahren.....	67
5.4.1.	Verfahrensvorschrift für Sediment- und Schwebstoffproben	68
5.4.2.	Verfahrensvorschrift für wässrige Proben.....	71
5.4.3.	Wiederfindungen des SPE-Verfahrens für wässrige Proben.....	73
5.4.4.	Extraktionsausbeuten des SPE-Verfahrens für Feststoffproben	75

5.4.5.	Extraktion eines Referenzsedimentes.....	78
5.4.6.	Fraktionierung am Beispiel eines Sedimentextraktes	79
5.4.7.	Entschwefelung der Fließgewässersedimente.....	80
5.5.	Instrumentelle Analytik: Headspace-GC FID.....	81
5.5.1.	Gerätesetup.....	81
5.5.2.	Referenzstandards, interne Standards und Kalibrationslösungen	81
5.5.3.	Substanzspektrum und Chromatogramm	82
5.5.4.	Quantitative Analytik / Kalibration.....	83
5.5.5.	Kalibrationsparameter und Bestimmungsgrenzen	83
5.6.	Instrumentelle Analytik: GC-MS.....	84
5.6.1.	Gerätesetup.....	84
5.6.2.	Referenzstandards, interne Standards und Kalibrationslösungen	85
5.6.3.	Substanzspektrum und Chromatogramm	86
5.6.4.	Quantitative Analytik / Kalibration.....	88
5.6.5.	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	88
5.6.6.	Coeluierende Verbindungen.....	89
5.6.7.	Analytik der Azaarene in der GC-MS.....	91
5.6.8.	Injektortemperatur.....	94
5.7.	Instrumentelle Analytik: LC-MSMS.....	95
5.7.1.	Gerätesetup.....	95
5.7.2.	Referenzstandards, interne Standards und Kalibrationslösungen	95
5.7.3.	Substanzspektrum und Chromatogramm	96
5.7.4.	Quantitative Analytik / Kalibration.....	97
5.7.5.	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	98
5.7.6.	Coeluierende Verbindungen und getestete Trennsäulen.....	98
5.7.7.	Einfluss der Nachsäulenderivatisierung.....	99
5.7.8.	LC-MSMS Fragmentspektren.....	100
5.8.	Instrumentelle Analytik: LC-DAD/FLD.....	101
5.8.1.	Gerätesetup.....	101
5.8.2.	Referenzstandards und Kalibrationslösungen	101
5.8.3.	Quantitative Analytik / Kalibration.....	101
5.8.4.	Substanzspektrum und Chromatogramm	101
5.9.	LC-DAD/FLD Schnellverfahren Grundwasseranalytik.....	103
5.9.1.	Geräteparameter	103
5.9.2.	Kalibrationsparameter und Bestimmungsgrenzen	103
5.9.3.	Chromatogramm.....	104
5.10.	Adsorptionsuntersuchungen auf Aktivkohlen.....	105
5.10.1.	Vorgehensweise zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen.....	105
5.10.2.	Durchführung der Säulenversuche	106
5.10.3.	Eingabeparameter der Software LDF 2.4.....	107

6.	Ergebnisse	109
6.1.	Altlaststandort Zeche und Kokerei Victoria I/II in Lünen	109
6.1.1.	Standorthistorie und durchgeführte Untersuchungen.....	109
6.1.2.	Übersicht zur Grundwasserbelastung des Standortes.....	111
6.1.3.	Vergleich der Teerölzusammensetzung und Grundwasserbelastung im Schadensherd.....	114
6.1.4.	Konzentrationsentwicklung der VOC im Schadensherd der Messstelle 12Q im Zeitraum 08/2006 – 12/2007	122
6.1.5.	Grundwasserbelastung im Uferbereich der Lippe.....	124
6.1.6.	Konzentrationsentwicklung der VOC im Uferbereich 2006-2010	125
6.1.7.	Flusswasser- und Schwebstoffuntersuchungen in der Lippe	127
6.1.8.	Sedimentbelastung der Lippe	131
6.1.9.	Zusammenfassung und Diskussion zu den Untersuchungen des Altlaststandortes Zeche Victoria	132
6.2.	Altlaststandort Ilseder Hütte in Groß Ilsede.....	134
6.2.1.	Standorthistorie und durchgeführte Untersuchungen.....	134
6.2.2.	Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen.....	136
6.2.3.	Ergebnisse der Flusswasseruntersuchungen der Fuhse	138
6.2.4.	N-Heterocyclen in der Fuhse – mögliche Zusammenhänge zwischen Acridin und Carbamazepin.....	142
6.2.5.	Frachtberechnungen in der Fuhse	145
6.2.6.	Zusammenfassung zum Standort in Groß Ilsede.....	147
6.3.	Altlaststandort Brunn am Gebirge	150
6.3.1.	Standorthistorie	150
6.3.2.	Ergebnisse der Grundwasseranalytik / F&G System Brunn am Gebirge	151
6.4.	Altlaststandort Karlsruhe	154
6.4.1.	Standorthistorie	154
6.4.2.	Ergebnisse der Grundwasseranalytik / F&G System Karlsruhe	155
6.5.	Standortvergleich	157
6.5.1.	Vergleich der Grundwasserkonzentrationen an den untersuchten Standorten mit GFS-Werten	157
6.5.2.	Tabellarische Zusammenfassung der Maximalkonzentrationen im Grundwasser der vier untersuchten Standorte.....	158
6.6.	Adsorptionsisothermenmessungen von NSO-Heterocyclen und verwandten PAK auf Aktivkohle.....	161
6.6.1.	Batchversuche mit Aktivkohle - Bestimmung von Adsorptionsisothermen nach Freundlich.....	161
6.6.2.	pH Abhängigkeit der Adsorption der Azaarene.....	163
6.6.3.	Adsorptionsisothermen – Tabellarische Zusammenfassung	166

6.6.4.	Vergleich der Adsorbierbarkeit von NSO-HET, PAK, BTEX und Phenol auf Aktivkohle.....	167
6.6.5.	Bestimmung der Freundlichparameter K_f und n_f aus Substanzgemischen zum Vergleich verschiedener Aktivkohlen.....	169
6.7.	Säulenversuche mit artifiziellen Lösungen und Modellierung der Durchbruchkurven über die Software LDF 2.4.....	172
6.7.1.	Charakterisierung der Aktivkohle Epibon Y 12x40	172
6.7.2.	Säulenversuch A: Benzol als Einzelsubstanz.....	174
6.7.3.	Säulenversuch B: 3-Komponentengemisch	176
6.7.4.	Säulenversuch C: 6-Komponentengemisch	179
6.8.	Vergleich der Freundlichparameter aus Säulenversuchen mit Adsorptionsisothermendaten aus Batchversuchen.....	183
6.9.	Säulenversuch D: Grundwasser des Teerölstandortes Lünen – Bestimmung eines Adsorptionsrankings im realen System.....	184
7.	Diskussion.....	188
7.1.	Analytische Verfahren	188
7.2.	Teerbelastete Altlaststandorte und deren Einfluss auf benachbarte Fließgewässer.	190
7.3.	Untersuchungen zur Adsorption auf Aktivkohle	193
8.	Literatur.....	195
VI.	Eidesstattliche Erklärung	212
A.	Anhang.....	213
A1.	Herstellernachweis der verwendeten Referenzsubstanzen.....	213
A2.	Ausgewählte Substanzeigenschaften der Analyte.....	216
A3.	MS/MS Spektren der N-HET	222
A4.	UV Spektren LC-DAD.....	243
A5.	Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahren - Verwendete Chemikalien, Verbrauchsmaterial und Laborgeräte	245
A6.	SPE-Extraktionsverfahren – verwendete Chemikalien, Verbrauchsmaterial und Laborgeräte	246
A7.	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der GC-MS Analytik	247
A8.	Wiederfindungen des SPE-Verfahrens für wässrige Proben	249
A9.	Extraktionsausbeuten des SPE-Verfahrens für aufgestockte Sedimentproben	252
A10.	Messergebnisse vom Standort Lünen.....	253
A11.	Messergebnisse vom Standort Groß Ilsede.....	262
A12.	Messergebnisse vom Standort Brunn am Gebirge.....	280
A13.	Messergebnisse vom Standort Karlsruhe	289
A14.	Veröffentlichungen im Zusammenhang der vorliegenden Dissertation	298

III. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Strukturformeln einiger Verbindungen aus den Gruppen der BTEX, Phenole, PAK und NSO-Heterocyclen.	28
Abbildung 2:	Wasserlöslichkeiten einiger NSO-Heterocyclen und Phenole im Vergleich zu den verwandten PAK, BTEX und Aromaten.	29
Abbildung 3:	Begriffsbestimmungen nach IUPAC.	47
Abbildung 4:	Porenstruktur von Aktivkohlen nach IUPAC-Kategorisierung.	48
Abbildung 5:	Verläufe von Adsorptionsisothermen.	52
Abbildung 6:	Verlauf der Langmuir-Adsorptionsisothermen für variable Langmuir-Koeffizienten K_L bzw. Maximalbelastungen q_{max} (c und d).	54
Abbildung 7:	Verlauf der Freundlich-Adsorptionsisothermen für variable Freundlichkoeffizienten K_f und Freundlichexponenten n_f in der linearen Auftragung und im Log-Log Plot.	56
Abbildung 8:	Schematische Darstellung einer Durchbruchkurve in einem Festbettreaktor für den Fall einer Einzelkomponente.	57
Abbildung 9:	Destillative Reinigung des für die flüssig-flüssig Extraktion verwendeten Methylvalerats.	65
Abbildung 10:	Schematische Darstellung der Probenvorbereitung wässriger und fester Proben über SPE.	67
Abbildung 11:	Mittlere Wiederfindungen der Substanzgruppen über das SPE-Verfahren.	73
Abbildung 12:	Mittlere Wiederfindungen der 16 EPA PAK über das SPE-Verfahren (Fraktion 1, GC-MS). .	74
Abbildung 13:	Vergleich der Extraktionsausbeuten eines aufgestockten Jadesedimentes über das Ultraschallverfahren mit Hexan/Toluol (2:1, v/v) und Methanol/Toluol (3,3:1, v/v) als Extraktionsmittel.	76
Abbildung 14:	Anwendung des Extraktionsverfahrens auf ein Referenzsediment.	78
Abbildung 15:	Fraktionierung eines aufgestockten Sedimentextraktes.	79
Abbildung 16:	Entschwefelung eines Sedimentextraktes.	80
Abbildung 17:	Headspace GC-FID Chromatogramm von 23 Substanzen auf einer BPX 624 Trennsäule.	82
Abbildung 18:	GC-MS Chromatogramm von 89 PAK, NSO-Heterocyclen und Phenolen.	86
Abbildung 19:	Coelution der Substanzen 2,6-Dimethylchinolin und 1,3-Dimethylnaphthalin.	90
Abbildung 20:	Massenspektren der Substanzen 1,3-Dimethylnaphthalin und 2,6-Dimethylchinolin.	91
Abbildung 21:	Trennung der Chinoline in der GC-MS unter Verwendung der Optima 5-MS Trennsäule.	92
Abbildung 22:	Peakasymmetrie des Phenanthridinons bei verschiedenen Konzentrationen in der GC-MS unter Verwendung einer Optima 5-MS Trennsäule.	92
Abbildung 23:	Einfluss der Injektortemperatur der Thermo Finnigan GC-MS auf die Analytik der EPA-PAK.	94
Abbildung 24:	LC-MSMS Chromatogramm von 20 Azaarenen.	96
Abbildung 25:	Zehn-Punkt Kalibration des Chinolins im Konzentrationsbereich von 0,5-5 $\mu\text{g l}^{-1}$	97

Abbildung 26:	Einfluss der Nachsäulenderivatisierung mit Ameisensäure auf die Signalintensität in der ESI LC-MSMS.	100
Abbildung 27:	Beispielhafte Fragmentspektren des 2-Methylchinolins für Kollisionenergien (CE) von 20V bzw. 30V.	100
Abbildung 28:	LC-DAD/FLD Chromatogramm eines 6-Komponentengemisches auf einer XDB-C8 Säule (Agilent).....	102
Abbildung 29:	LC-DAD/FLD Chromatogramme des PAH10 Gemisches auf verschiedenen Absorptionswellenlängen bzw. in der Fluoreszenz.	104
Abbildung 30:	Verwendeten Edelstahlsäulen und schematische Darstellung des Säulenversuchsaufbaus	106
Abbildung 31:	Das Zechen- und Kokereigelände Victoria I/II in Lünen am Ufer der Lippe.	109
Abbildung 32:	Karte des Zechen- und Kokereigeländes Victoria in Lünen mit den beprobten Grundwassermessstellen.	110
Abbildung 33:	Grundwasserbelastung des teerölkontaminierten, ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria in Lünen.	111
Abbildung 34:	Zusammensetzung des Teeröles aus der Messstelle 12Q des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria in Lünen.	114
Abbildung 35:	Chromatogramm einer Headspace-GC FID Analyse des Teeröles aus dem Schadensherd (12Q) der Altlast.	116
Abbildung 36:	Prozentuale Zusammensetzung der Grundwasserbelastung der Messstelle 12Q.	118
Abbildung 37:	Auftragung der im Schadensherd gemessenen Grundwasserkonzentrationen (12Q) gegen die Löslichkeit der jeweiligen Verbindung.	120
Abbildung 38:	Auftragung des Verhältnisses zwischen Grundwasserkonzentration der Messstelle 12Q und der Löslichkeit der jeweiligen Verbindung (c/L) gegen den prozentualen Massenanteil im Teeröl aus der Messstelle 12Q.	121
Abbildung 39:	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der BTEX in der Messstelle 12Q von Oktober 2006 bis Dezember 2007.	123
Abbildung 40:	Zeitlicher Verlauf der Trimethylbenzole, Indan, Inden und Naphthalin sowie der Heterocyclen Benzo(b)furan und 1-Benzothiophen im Grundwasser der Messstelle 12Q von Oktober 2006 bis Dezember 2007.	123
Abbildung 41:	Grundwasserbelastung im Uferbereich des Altlastgeländes.	124
Abbildung 42:	Logarithmische Darstellung der HS-GC Messdaten leichtflüchtiger Verbindungen im Grundwasser der Messstelle 22Q aus den Jahren 2006, 2007 und 2010.	126
Abbildung 43:	Logarithmische Darstellung der HS-GC Messdaten leichtflüchtiger Verbindungen im Grundwasser der Messstelle 23Q aus den Jahren 2006, 2007 und 2010.	126
Abbildung 44:	Probenahmestellen im Flussverlauf der Lippe.	127
Abbildung 45:	Flusswasserbelastung im Fließgewässerverlauf der Lippe an den Messstellen A-E vom November 2010.	128
Abbildung 46:	Konzentrationen einiger ausgewählter Verbindungen im Gewässerverlauf der Lippe.	129

Abbildung 47:	Partikulär gebundener Anteil der Belastung im Fließgewässerverlauf der Lippe an den Messstellen A-E vom November 2010.	130
Abbildung 48:	Schwebstoffmasse und Kohlenstoffgehalt an den Messstellen A-E.	130
Abbildung 49:	Sedimentbelastung in der Lippe an den Messstellen A-E im Sommer 2009.	131
Abbildung 50:	Altlaststandort Ilseder Hütte in Groß Ilsede bei Peine.	134
Abbildung 51:	Übersichtskarte des Fuhseverlaufs zwischen Groß Ilsede und Peine.	135
Abbildung 52:	Summenkonzentrationen der Grundwassermessstellen am Standort Ilseder Hütte bei Peine.	136
Abbildung 53:	Vergleich der Grundwasserbelastung der Messstellen B32 und B12i.	137
Abbildung 54:	Summenkonzentrationen in der Fuhse in den Monaten Mai bis November 2011.	138
Abbildung 55:	Darstellung der Flusswasserkonzentrationen der Verbindungen Naphthalin (NAP), Acenaphthen (ACE), 1-Methylnaphthalin (MNA), 1-Benzothiophen (BZT), Indan (IDA), Inden (IDE) und Dibenzofuran (DBF) in der Fuhse in den Monaten Mai – November 2011.	139
Abbildung 56:	Darstellung der Flusswasserkonzentrationen einiger Stickstoff-Heterocyclen in der Fuhse.	141
Abbildung 57:	Carbamazepin- und Acridinkonzentrationen in der Fuhse und der Lippe.	143
Abbildung 58:	Gesamtfrachten an den Messstellen FW1, FW2 und FW5 im Zeitraum Mai bis November 2011 in g / Tag.	145
Abbildung 59:	Substanzeintrag am Altlaststandort Ilseder Hütte in die Fuhse an Messstelle FW2 (Δ FW2-FW1) für Naphthalin (NAP), Acenaphthen (ACE), 1-Methylnaphthalin (1MN), 1-Benzothiophen (BZT), Indan (IDA), Inden (IDE) und Dibenzofuran (DBF) in g pro Tag über den Zeitraum Mai bis November 2011.	146
Abbildung 60:	Substanzeintrag am Altlaststandort Ilseder Hütte in die Fuhse an Messstelle FW5 (Δ FW5-FW1) für Naphthalin (NAP), Acenaphthen (ACE), 1-Methylnaphthalin (1MN), 1-Benzothiophen (BZT), Indan (IDA), Inden (IDE) und Dibenzofuran (DBF) in g pro Tag über den Zeitraum Mai bis November 2011.	147
Abbildung 61:	Altlastgelände Brunn am Gebirge bei Wien.	150
Abbildung 62:	Messergebnisse des Standortes in Brunn am Gebirge.	151
Abbildung 63:	Übersicht des Altlaststandortes „Gaswerk Ost“ in Karlsruhe.	154
Abbildung 64:	Übersicht der Messergebnisse am Altlaststandort in Karlsruhe.	155
Abbildung 65:	Freundlich-Adsorptionsisothermen der Verbindung Benzofuran bei $T = 20^{\circ}\text{C}$ für zwei Produktionschargen der Aktivkohle Epibon Y12x40 aus dem Jahr 2006 und 2008.	162
Abbildung 66:	Lineare Auftragung der Gleichgewichtsbeladung q_{eq} in mg l^{-1} gegen die Gleichgewichtskonzentration in der freien Lösung c_{eq} in mg l^{-1} aus den Batchversuchen mit Benzo(b)furan.	162
Abbildung 67:	Adsorptionsisothermen der Verbindung 2-Methylchinolin bei verschiedenen pH-Werten auf Epibon Y 12x40 Aktivkohle bei $T=20^{\circ}\text{C}$	163
Abbildung 68:	Beladung q_{eq} des 2-Methylchinolins auf Aktivkohle vom Typ Epibon Y12x40 für eine Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{eq}} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ im pH-Bereich von 2-8.	164
Abbildung 69:	Aus den experimentell bestimmten Adsorptionsisothermenparametern errechnete Beladung q_{eq} auf Aktivkohle für Gleichgewichtskonzentrationen von $0,01 \text{ mg l}^{-1}$, $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ und 1 mg l^{-1}	167

Abbildung 70:	Auftragung der Beladung q_{eq} für eine Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ gegen die Wasserlöslichkeit	168
Abbildung 71:	Adsorptionsisothermen eines Substanzgemisches bestehend aus den sechs Verbindungen Phenol, 2-Methylchinolin, Benzol, Benzofuran, Toluol und 1-Benzothiophen auf der Aktivkohle Chemviron F200 bei $T=20\pm 3^\circ\text{C}$ (Datenpunkte) und nichtlinearer Fit über das IAS-Modell.....	169
Abbildung 72:	Vergleich des Freundlichkoeffizienten K_f für sechs Substanzen auf sechs verschiedenen Aktivkohlen bei $T=20\pm 3^\circ\text{C}$	170
Abbildung 73:	Experimentelle Daten des Säulenversuchs mit Benzol für die Probenahmestutzen 1-4 der verwendeten Edelstahlsäule bei $T = 11^\circ\text{C}$ und modellierte Durchbruchkurven der Software	175
Abbildung 74:	Modellierte Durchbruchkurven der Verbindung Benzol (Software LDF 2.4) für verschiedene Eingabewerte des Freundlichexponenten n_f und experimentelle Daten aus dem Säulenversuch A für Stutzen 3	175
Abbildung 75:	Experimentelle Daten des Säulenversuchs mit Benzol, Toluol und Benzofuran für Probenahmestutzen 2 der verwendeten Edelstahlsäule bei $T = 11^\circ\text{C}$ und modellierte Durchbruchkurven der Software LDF	177
Abbildung 76:	Experimentelle Daten des Säulenversuchs mit Benzol, Toluol, Phenol, Benzofuran, 2-Methylchinolin und 1-Benzothiophen für Probenahmestutzen 2 der verwendeten Edelstahlsäule bei $T = 11^\circ\text{C}$ und modellierte Durchbruchkurven der Software LDF	181
Abbildung 77:	Experimentelle Daten des Säulenversuchs mit Benzol, Toluol, Phenol, Benzofuran, 2-Methylchinolin und 1-Benzothiophen für Probenahmestutzen 3 der verwendeten Edelstahlsäule bei $T = 11^\circ\text{C}$ und modellierte Durchbruchkurven der Software LDF	182
Abbildung 78:	Vergleich der von den Adsorptionsfronten durchströmten Adsorbensmasse pro Zeit M_B der Analyte in der abiotischen und biotischen Säule	185
Abbildungen 79-99:	MSMS Fragmentspektren der 20 untersuchten N-Heterocyclen	222-242
Abbildungen 100, 101:	UV/VIS und Fluoreszenzspektren	243-244

IV. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	pks-Werte von N-Heterocyclen	30
Tabelle 2:	Liste der an teerbelasteten Altlaststandorten prioritär zu analysierenden NSO-Heterocyclen ...	31
Tabelle 3:	Zusammensetzung eines typischen Koksofen Teeres nach.....	33
Tabelle 4:	Literaturdaten zu Konzentrationen von NSO-Heterocyclen an Altlaststandorten in $\mu\text{g l}^{-1}$	36
Tabelle 5:	Substanzeinordnung nach EG-Wasserrahmenrichtlinie, Grenzwerte nach Trinkwasser- verordnung (TrinkwV), Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EG-Richtlinie 2008/105/EG und Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) nach Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser.....	40
Tabelle 6:	GFS Werte für NSO-Heterocyclen im Grundwasser von Altlaststandorten nach Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser.....	40
Tabelle 7:	Geeignete Probenvorbereitungs- bzw. -extraktionsverfahren für PAK gemäß EPA SW-846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical / Chemical Methods bzw. DIN EN ISO Norm.....	42
Tabelle 8:	In der Literatur beschriebene Verfahren zur Analytik von Phenolen aus Umweltproben.	44
Tabelle 9:	In der Literatur beschriebene Verfahren zur Bestimmung von NSO-Heterocyclen aus Umweltproben.	46
Tabelle 10:	Substanzspektrum und analytische Messverfahren.....	59
Tabelle 11:	Wiederfindungen des Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahrens mit Methylvalerat.	66
Tabelle 12:	Gegenüberstellung der prozentualen Wiederfindungen verschiedener Extraktionsverfahren für N-Heterocyclen aus Boden- bzw. Sedimentproben.	77
Tabelle 13:	Weitere Literaturdaten zu prozentualen Wiederfindungen für die Extraktion von N-HET aus Sedimenten.	77
Tabelle 14:	Kalibrationsparameter und Bestimmungsgrenzen (BG) der HS-GC Analytik.	83
Tabelle 15:	Parameter der GC-MS Analytik.....	87
Tabelle 16:	Mittlere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Substanzgruppen in der GC-MS Analytik. ...	89
Tabelle 17:	Coeluiierende Substanzen in der GC-MS auf Optima 5MS Trennsäulen.	89
Tabelle 18:	Substanzspektrum und Parameter in der LC-MSMS.....	97
Tabelle 19:	Kalibrationsdaten der 20 Verbindungen in der LC-MSMS.	98
Tabelle 20:	In Vorversuchen getestete LC Trennsäulen.....	99
Tabelle 21:	Kalibrationsparameter der LC-DAD/FLD Methode für das PAH10 Gemisch.....	103
Tabelle 22:	In der Messkampagne aus dem Jahr 2006 im Grundwasser des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria nachgewiesene EPA-PAK und PAK-Derivate.....	113
Tabelle 23:	Zusammensetzung des Teeröles aus dem Schadensherd (12Q) des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria in Lünen.	117
Tabelle 24:	Zusammenfassung der Grundwasserbelastung im Schadensherd (12Q) des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes im März 2008.....	119

Tabelle 25:	Auszug der Messergebnisse der Grundwasserbelastung im Uferbereich und zum Vergleich die Daten der Messstelle 12Q (2008).	125
Tabelle 26:	Gesamtfrachten an den Messstellen FW1, FW2 und FW5 im Zeitraum Mai bis November 2011 und zusätzliche Frachten an Messstelle FW2 und FW5 bezogen auf das Niveau an Messstelle FW1 in g pro Tag.....	146
Tabelle 27:	Konzentrationen ausgewählter Verbindungen in den Grundwassermessstellen B9808, B2006/31, B7 und im Zulauf von Gate 2 am Standort Brunn am Gebirge aus dem Jahr 2008.	152
Tabelle 28:	Vergleich der in [134] vorgeschlagenen GFS-Werte in $\mu\text{g l}^{-1}$ für Aromaten, PAK, PAK-Derivate und Phenol im Grundwasser und gefundene Konzentrationen in den Grundwassermessstellen der untersuchten Standorte.....	157
Tabelle 29:	Vergleich der in [135] vorgeschlagenen GFS-Werte in $\mu\text{g l}^{-1}$ für NSO-Heterocyclen im Grundwasser und gefundene Konzentrationen in den Grundwassermessstellen der untersuchten Standorte.	157
Tabelle 30:	Maximalkonzentrationen in den beprobten Grundwassermessstellen der Standorte Zeche Victoria in Lünen, Ilseder Hütte in Groß Ilsede, Brunn am Gebirge und Karlsruhe in $\mu\text{g l}^{-1}$	158
Tabelle 31:	Freundlich-Parameter der Adsorptionsisothermen von NSO-Heterocyclen und homocyclischen Aromaten auf der Aktivkohle Epibon Y12x40 (Donau Carbon) aus Ansätzen in Reinstwasser oder Pufferlösungen bei $T=20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$	166
Tabelle 32:	Zusammenstellung der Freundlichparameter K_f und n_f aus den Gemischadsorptionsversuchen mit Phenol, Benzol, Toluol, Benzofuran, 2-Methylchinolin und Benzothiophen auf sechs verschiedenen Aktivkohlen.....	171
Tabelle 33:	Vergleich der Freundlichparameter K_f und n_f aus Adsorptionsisothermenmessungen und den Modelldaten der Säulenversuche A-C.	183
Tabelle 34:	Zusammensetzung des im Säulenversuch D verwendeten Grundwassers.	186
Tabelle 35:	Herstellernachweis der verwendeten Referenzstandards bzw. Reinsubstanzen.....	213
Tabelle 36:	Ausgewählte Substanzeigenschaften der Analyte (1).	216
Tabelle 37:	Ausgewählte Substanzeigenschaften der Analyte (2).	219
Tabelle 38:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der GC-MS Analytik.	247
Tabelle 39:	Prozentuale Wiederfindungen der Fraktion 1 (GC-MS) des SPE-Extraktionsverfahrens.	249
Tabelle 40:	Prozentuale Wiederfindungen der Fraktion 2 (LC-MSMS) des SPE-Extraktionsverfahrens.	251
Tabelle 41:	Extraktionsausbeuten eines aufgestockten Fließgewässersedimentes der Jade.	252
Tabellen 42-45:Tabellarische Zusammenstellung der Messergebnisse vom Standort Lünen.....		253-260
Tabellen 46-57:Tabellarische Zusammenstellung der Messergebnisse vom Standort Groß Ilsede.		262-279
Tabellen 58-62:Tabellarische Zusammenstellung der Messergebnisse vom Standort Brunn am Geb.....		280-288
Tabellen 63-67:Tabellarische Zusammenstellung der Messergebnisse vom Standort Karlsruhe		289-297

V. Abkürzungsverzeichnis

2MC	2-Methylchinolin
9MC	9-Methylcarbazol
ACE	Acenaphthen
ACO	9(10H)-Acridinon
ACR	Acridin
ACT	Aceton
BBodschV	Bundesbodenschutzverordnung
BENZ	Benzol
BET	Brunauer, Emmet und Teller Gleichung
BG	Bestimmungsgrenze
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BOG	Binnenoberflächengewässer
BTEX	Stoffgruppe: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole
BZT	1-Benzothiophen
c	Konzentration
c ₀	Ausgangskonzentration bzw. Zulaufkonzentration
CAR	Carbazol
CAS	chemical abstract service
CBZ	Carbamazepin
CE	collision energy
c _{eq}	Konzentration im Gleichgewicht
CHI	Chinolin
CHO	2(1H)-Chinolinon
CI	chemical ionization
DBF	Dibenzofuran
DCM	Methylenchlorid
DIN	Deutsches Institut für Normung
DNAPL	dense non-aqueous phase liquid
ECD	electron capture detector
ED	electrochemical detection
EG	Erfassungsgrenze
EG-WRRL	Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft
Em	Emissionswellenlänge
EN	Europäische Norm
ESI	electrospray ionization
Ex	Anregungswellenlänge
F&G-System	Funnel & Gate System
Frag	Fragmentor
GAC	granular activated carbon
GC-FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
GC-NFID	Gaschromatograph mit Stickstoff- selektivem Flammenionisationsdetektor
GC-NPD	Gaschromatograph mit Stickstoff- Phosphor-selektivem Detektor
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert
GWM	Grundwassermessstelle

HEX	Hexan
HPLC	high pressure liquid chromatograph
HS-GC	Headspace Gaschromatograph
IDE	Inden
IARC	International Agency for Research on Cancer
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theorie
IBC	intermediate bulk container
ID	Innendurchmesser
IDA	Indan
ident	identifizier
IS	interner Standard
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JD-UQN	Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm
K_f	Freundlichkoeffizient
k_{fav}	Konstante der Filmdiffusion
K_L	Langmuirkoeffizient
KORA	Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden (BMBF-Projekt)
K_{OW}	Verteilungsgleichgewicht zwischen Oktanol und Wasser
k_{sav}	Konstante der Korndiffusion
LAWA	Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser
LC-DAD	Flüssigchromatograph mit Diodenarraydetektor
LC-FLD	Flüssigchromatograph mit Fluoreszenzdetektor
LCKW	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LC-MSMS	Flüssigchromatograph mit triple-Massenspektrometer
LDF	linear driving force
LF	Leitfähigkeit
Lit.	Literatur
LLE	liquid-liquid extraction
LW	Wasserlöslichkeit
M	Masse
M_{ads}	Adsorbensmasse im Festbettfilter
MeOH	Methanol
MNA	1-Methylnaphthalin
MTBE	Methyl-tert-butylether
NAP	Naphthalin
n_f	Freundlichexponent
NG	Nachweisgrenze
N-HET	Stickstoff-Heterocyclen
NLWKN	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
NOM	natural organic matter
NRW	Nordrhein Westfalen
NSO-HET	Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoff-Heterocyclen
OG	Oberflächengewässer
O-HET	Sauerstoff-Heterocyclen
PA	Polyacrylat
PAC	powdered activated carbon
PAK (PAH)	polyaromatische Kohlenwasserstoffe (polycyclic aromatic hydrocarbons)
PCB	polychlorierte Biphenyle

p_D	Dampfdruck
PDMS	Polydimethylsiloxan
PENT	Pentan
PF ₅	Pentafluorphenyl
PID	Photoionisationsdetektor
p_K	Säuredissoziationskonstante
PME	Pentansäuremethylester (Methylvalerat)
PRB	permeable reactive barrier
PS-DVB	Polystyrol-divinylbenzol
PSE	pressurized solvent extraction
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Beladung
q_{eq}	Beladung im Gleichgewicht
q_{max}	Maximalbeladung nach Langmuir
quant	quantifier
RSD	relative standard deviation
RT	Retentionszeit
RUBIN	Reaktive Wände und Barrieren im Netzwerkverbund (BMBF-Projekt)
S/N	signal-to-noise ratio
SFE	supercritical fluid extraction
S-HET	Schwefel-Heterocyclen
SIM	selected ion monitoring
SPE	solid phase extraction
SPME	solid phase micro extraction
t	Zeit
t_0	Anfangszeit
TBA	Tetrabutylammoniumsulfat
THF	Tetrahydrofuran
TIC	total ion chromatogramm
TM	Trockenmasse
TMB	Trimethylbenzole
TOL	Toluol
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
US-EPA	Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika
UV/VIS	Absorptionsdetektor im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich
V	Volumen
v_F	Volumenstrom im Festbettfilter
VOC	volatile organic compounds (Leichtflüchtige organische Kohlenwasserstoffe)
ZHK-UQN	zulässige Höchstkonzentration - Umweltqualitätsnorm

1. Einleitung

Vor dem Hintergrund der wachsenden Weltbevölkerung und damit verbunden auch einem größer werdenden Bedarf an Nahrungsmitteln, wird die Verfügbarkeit von Wasser zukünftig in immer mehr Regionen zu einem limitierenden Faktor. Bereits heute besitzen über 1,2 Mrd. Menschen keinen ausreichenden Zugang zu sauberem Trinkwasser [1]. Umso wichtiger ist daher der verantwortungsvolle und nachhaltige Umgang mit den vorhandenen Süßwasserressourcen sowie deren Schutz vor schädlichen Beeinträchtigungen.

Der globale Trinkwasserbedarf wird zu ca. 46% aus Grundwasser und 48% aus Oberflächenwasser gedeckt [2]. In Deutschland liegt der Grundwasseranteil bei ca. 70% [1]. Auf EU-Ebene wird daher in der EU-Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG) auch der Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit durch die Verringerung, Vermeidung und Verhinderung nachteiliger Konzentrationen von Schadstoffen im Grundwasser explizit gefordert [3]. Im Jahr 2000 wurde die EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) erlassen, deren zentrales Ziel zudem das Erreichen eines guten ökologischen und chemischen Zustands aller europäischen Gewässer ist. Darin eingeschlossen sind neben dem Grundwasser auch alle Oberflächen- und Küstengewässer [4]. Im Zusammenhang der Richtlinie wurden Umweltqualitätsnormen für insgesamt 33 prioritäre Stoffe festgesetzt, zu denen unter anderem die als cancerogen bekannten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) zählen.

Sehr hohe Boden- und Grundwasserbelastungen durch PAK und verwandte Verbindungen wie z.B. NSO-Heterocyclen können im Besonderen an ehemaligen Kokerei- und Gaswerksstandorten nachgewiesen werden. Im 19. und 20. Jahrhundert wurden in praktisch jeder größeren Stadt Deutschlands für die Produktion von Steinkohlen-Koks und Stadtgas große Mengen an Kohle als Rohstoff verarbeitet. Der Steinkohlen-Koks wird bis heute für den Betrieb von Hochöfen zur Metallverhüttung eingesetzt. Stadtgas, oder auch Leuchtgas genannt, wurde ursprünglich nur zur Straßenbeleuchtung in Gaslaternen genutzt und später auch zum Heizen und Kochen verwendet. Erst mit der zunehmenden Bedeutung der Petrochemie und der Verbreitung von Erdgas seit Mitte des 20. Jahrhunderts wurden viele der Standorte in den 60er und 70er Jahren stillgelegt.

Als Nebenprodukte des Herstellungsprozesses sind große Mengen an Teeren bzw. Teerölen entstanden, die aus einer Vielzahl aromatischer und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe bestehen [5]. Noch heute sind viele der ehemaligen Kokereistandorte unsaniert und ursächlich für weiträumige Boden- und Grundwasserkontaminationen. Zudem stellen die Standorte vielerorts Punktquellen bzgl. des Eintrags der Verbindungen in angrenzende Fließgewässer dar. Die Zahl ehemaliger Kokereistandorte wird in Deutschland auf mehrere tausend geschätzt [6]. Genaue Zahlen sind jedoch nicht bekannt.

2. Zielstellung

Zielstellung der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Vorkommens und Verhaltens aromatischer und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe im Grundwasser teerbelasteter Altlaststandorte und der Einfluss auf benachbarte Fließgewässer durch einen Substanzeintrag über den Grundwasserleiter. Im Fokus stehen dabei Verbindungen aus der Gruppe der NSO-Heterocyclen, die neben den BTEX, PAK und Phenolen in Grundwasserproben von Altlaststandorten und in Flusswasser-, Sediment- und Schwebstoffproben angrenzender Fließgewässer analysiert wurden. Das analysierte Substanzspektrum, bestehend aus insgesamt über 100 Verbindungen (darunter 40 NSO-Heterocyclen), wurde dabei zum Teil auf Basis von Voruntersuchungen zur Identifizierung aromatischer Verbindungen in hochbelasteten Grundwasserproben eines Altlaststandortes ausgewählt um somit die typischer Weise vorliegende Belastung möglichst vollständig erfassen zu können.

Im Zusammenhang der häufig über Aktivkohlesorptionsreaktoren realisierten Standortsanierung wie z.B. bei Pump & Treat-Verfahren oder in reaktiven Wandsystemen (permeable reactive barriers – PRBs) sollte weiterhin eine Bewertung der Adsorbierbarkeit der NSO-Heterocyclen im Vergleich mit verwandten homocyclischen Verbindungen erfolgen. Vor dem Hintergrund der zum Teil deutlich erhöhten Wasserlöslichkeit der Heterocyclen sollte im Besonderen geklärt werden, in wie weit das Sorptionsgleichgewicht zu Gunsten der Wasserphase verschoben ist und ob die Verbindungen gegebenenfalls nur unzureichend über Adsorptionsreaktoren aus dem Grundwasser entfernt werden können. Hierfür wurden Freundlich-Adsorptionsisothermen von Verbindungen aus den Gruppen der NSO-Heterocyclen, BTEX, PAK und von Phenol auf handelsüblichen Aktivkohlen in Batchversuchen bestimmt. Zur Validierung und zum Vergleich der erhaltenen Adsorptionsparameter wurden Säulenversuche mit Einzelverbindungen und artifiziellen Gemischen durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse über eine kommerziell erhältliche Software zur Berechnung von Durchbruchkurven ausgewertet. Über einen mehrmonatigen Aktivkohle-Säulenversuch mit Grundwasser eines Altlaststandortes und der Untersuchung des Durchbruchverhaltens von über 60 Verbindungen wurde die Adsorbierbarkeit weiterhin auch im annähernd realen System überprüft.

Messkampagnen wurden an insgesamt vier teerölbelasteten Altlaststandorten, darunter zwei mit passiv durchströmten PRB-Systemen, einem Standort mit einer Dichtwandtrasse zur Eindämmung des kontaminierten Bodenkörpers und einem unsanierten Gelände durchgeführt. Im Rahmen der Arbeit sollte die Reinigungsleistung der Aktivkohlewandsysteme bewertet werden und an den beiden letztgenannten Standorten fand zusätzlich zur chemischen Charakterisierung der Grundwasserbelastung auch eine Betrachtung der angrenzenden Fließgewässer statt.

Als Grundlage zur Erreichung der angestrebten Zielsetzung wurden analytische Verfahren zur Quantifizierung eines umfangreichen Substanzspektrums entwickelt. Die besondere Herausforderung lag dabei in der gleichzeitigen Erfassung von sehr gut wasserlöslichen Verbindungen wie den Phenolen oder N-Heterocyclen und den sehr unpolaren PAKs mit bis zu sechs kondensierten Ringen aus Grundwasser-, Flusswasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben. Neben den im Grundwasser zu erwartenden, sehr hohen Konzentrationen von bis zu einigen mg l^{-1} , wurden für die Analytik von Flusswasserproben Bestimmungsgrenzen im Bereich um 1 ng l^{-1} angestrebt. Hierfür wurde ein Festphasenextraktionsverfahren mit einer Fraktionierung des Substanzspektrums und der Analyse über GC-MS und LC-MSMS entwickelt. Für die Analytik einer großen Anzahl von Proben aus den Laborversuchen mit Aktivkohle konnte weiterhin ein Schnellverfahren über eine Flüssig-Flüssig-Extraktion realisiert werden.

Zusammenfassend wurden somit in der vorliegenden Arbeit die folgenden übergeordneten Ziele verfolgt:

- ➔ **Entwicklung einer robusten und empfindlichen Analytik von NSO-Heterocyclen, PAK und Phenolen aus Wasser-, Sediment- und Schwebstoffproben.**
(Kapitel 5 ab S.59)
- ➔ **Charakterisierung der Grundwasserbelastung durch NSO-Heterocyclen, PAK, Phenole und BTEX an vier teerbelasteten Altlaststandorten.**
(Kapitel 6.1-6.5 ab S.109)
- ➔ **Untersuchung des Einflusses zweier Teeröl-Altlaststandorte auf die Gewässerqualität angrenzender Fließgewässer.**
(Kapitel 6.1 und 6.2 ab S.109)
- ➔ **Bewertung des Adsorptionspotentials von NSO-Heterocyclen im Vergleich zu den verwandten homocyclischen Aromaten auf Aktivkohle.**
(Kapitel 6.6 - 6.9 ab S.161)
- ➔ **Untersuchung der Reinigungsleistung von Aktivkohle-PRB-Systemen an zwei teerbelasteten Altlaststandorten.**
(Kapitel 6.3 und 6.4 ab S.150)

3. Bezug der vorliegenden Arbeit zu drittmittelfinanzierten Forschungsprojekten

Die vorliegende Arbeit ist im Zusammenhang der im Folgenden kurz skizzierten Forschungsprojekte entstanden:

a) **RUBIN – Reaktive Wände und Barrieren im Netzwerkverbund.** Teilprojekt 3: Standortübergreifende Untersuchungen zur Langzeit-Retardation von BTEX, PAK, Hetero-PAK und Cyaniden in Aktivkohle-Reinigungswänden an ehemaligen Gaswerksstandorten. Projektlaufzeit 2006-2010; gefördert vom BMBF unter der Fördernr. 02WR0763. Im Projektvorhaben wurden die folgenden Arbeitsschwerpunkte verfolgt:

- Entwicklung und Anwendung einer Analytik zur Quantifizierung von BTEX, PAK, NSO-Heterocyclen und Phenolen in Grundwasser über GC-FID, GC-MS und LC-MSMS. *Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben: Kapitel 5, 6.1, 6.3, 6.4 und 6.5*
- Batchversuche zur Bestimmung der Freundlich-Adsorptionsisothermen ausgewählter NSO-Heterocyclen und verwandter PAK auf Aktivkohlen. *Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben: Kapitel 6.6.1 - 6.6.4*
- Batchversuche zum anaeroben Abbau von NSO-Heterocyclen auf Aktivkohle (Unterauftrag der TU Dresden, Prof. Dr. P. Werner). *Die Ergebnisse sind nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit.*
- Durchführung von Säulenversuchen zur Bestimmung der Adsorbierbarkeit von NSO-Heterocyclen und verwandter PAK auf Aktivkohlen. *Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben: Kapitel 6.7 und 6.8*
- Untersuchung der Reinigungsleistung an zwei bestehenden Reaktiven Wänden (Karlsruhe, Brunn am Gebirge) hinsichtlich des Substanzspektrums bestehend aus BTEX, PAK, NSO-Heterocyclen, Phenolen und Cyaniden. (Die Analytik der Cyanide wurde als Unterauftrag an die Universität Köln, Prof. Dr. T. Mansfeldt vergeben). *Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben: Kapitel 6.3 und 6.4*

b) Konzentrationen von NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Fließgewässern und Sedimenten. Projektlaufzeit 2009-2010; gefördert vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) aus Mitteln der EG Wasserrahmenrichtlinie. Im Projektvorhaben wurden die folgenden Arbeitsschwerpunkte verfolgt:

- Entwicklung und Anwendung einer Analytik zur Quantifizierung von NSO-Heterocyclen, PAK und Phenolen in Flusswasser, Sedimenten und Schwebstoffen über GC-MS. *Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben: Kapitel 5*
- Untersuchung von 40 Sediment- und Schwebstoffproben des Gewässerüberwachungsnetzwerkes Niedersachsens (GÜN) sowie einiger Flusswasserproben auf NSO-HET, PAK und Phenole. *Ergebnisse sind nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Siehe [7, 8].*

c) Bedeutung von Punktquellen auf die Konzentration der NSO-Heterocyclen in Oberflächengewässern – Untersuchungen in der Fuhse am ehemaligen Hüttenwerk in Groß Ilsede. Projektlaufzeit 2011-2012, gefördert vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) aus Mitteln der EG Wasserrahmenrichtlinie. Im Projektvorhaben wurden die folgenden Arbeitsschwerpunkte verfolgt:

- Untersuchung der Grundwasserkonzentrationen der NSO-Heterocyclen, PAK, BTEX und Phenole am Standort des ehemaligen Hüttenwerkes in Groß Ilsede. *Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben: Kapitel 6.2.2*
- Untersuchungen der Flusswasserkonzentrationen der NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole in der Fuhse auf Höhe des ehemaligen Hüttenwerkes in Groß Ilsede. *Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten beschrieben: 6.2.3*
- Untersuchungen der Schwebstoff- und Sedimentkonzentrationen der NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole in der Fuhse. *Ergebnisse sind nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Siehe [9].*

4. Stand des Wissens

4.1. NSO-Heterocyclen, PAK, BTEX und Phenole

Die organischen Verbindungen aus den Substanzgruppen der NSO-Heterocyclen, der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), der BTEX und der Phenole gehören zur übergeordneten Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Grundstruktur der aromatischen Verbindungen ist Benzol, welches aus einem C_6H_6 -Ringsystem mit konjugierten Doppelbindungen und einem delokalisierten π -Elektronensystem besteht. Zur Gruppe der monocyclischen BTEX gehören neben Benzol die alkylierten Benzole Toluol, Ethylbenzol sowie die Xylole. Die ebenfalls monocyclischen Phenole besitzen zusätzlich zumindest eine substituierte Hydroxygruppe. Die PAK, mit Naphthalin als einfachstem Vertreter, bestehen per Definition aus zumindest zwei kondensierten Benzolringen und sind eine der bedeutsamsten Gruppen toxikologisch relevanter Umweltschadstoffe. Bei den NSO-Heterocyclen (NSO-HET) handelt es sich um von den PAK abgeleitete Verbindungen, in deren Ringsystem zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoff- (N-), Schwefel- (S-) oder Sauerstoffatom (O-) substituiert ist. Entsprechend werden die Verbindungen auch als Azaarene, Thiaarene und Oxaarene bezeichnet.

Strukturformeln einiger Verbindungen aus den Gruppen der BTEX, Phenole, PAK und NSO-Heterocyclen sind exemplarisch in Abbildung 1 abgebildet.

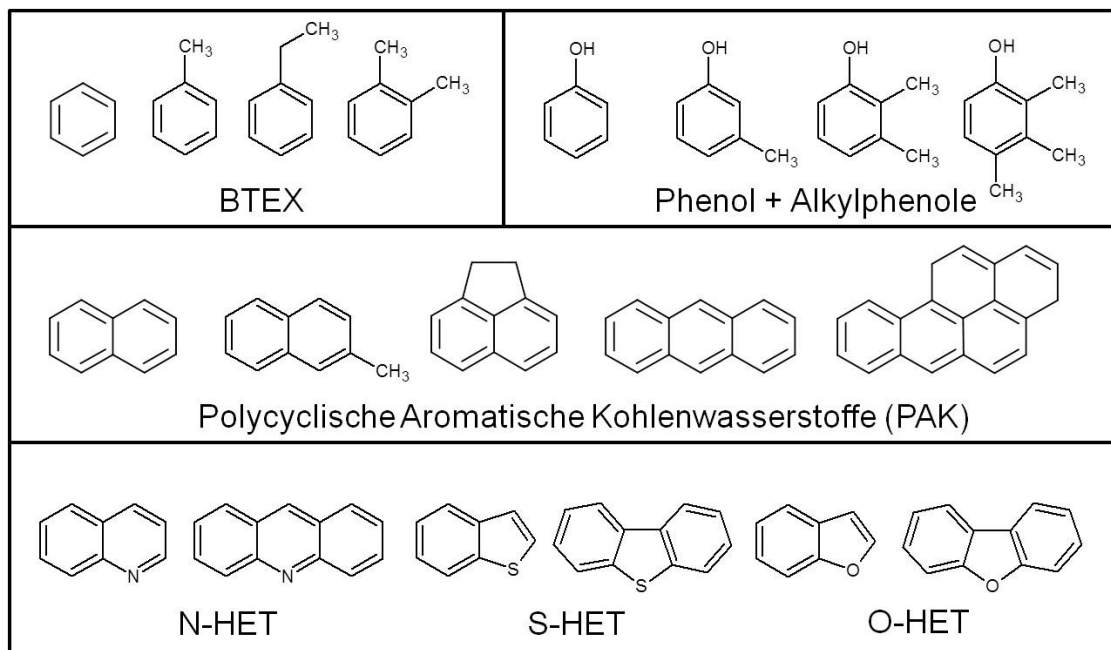


Abbildung 1: Strukturformeln einiger Verbindungen aus den Gruppen der BTEX, Phenole, PAK und NSO-Heterocyclen.

Die physikochemischen Stoffeigenschaften der aromatischen Verbindungen unterscheiden sich, basierend auf der Anzahl der kondensierten Ringe, deren Anordnung und ggfs. vorhandener funktioneller Gruppen, zum Teil erheblich. So liegen die Unterschiede beispielsweise in den Parametern Dampfdruck (p_D) und Wasserlöslichkeit (L_W) der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen im Bereich von $p_D = 10^{-8} - 10^4$ Pa bzw. $L_W = 10^{-4} - 10^4$ mg l⁻¹ (bei T = 25°C). Während die monocyclischen Verbindungen wie Benzol und Phenol vergleichsweise hohe Dampfdrücke und Wasserlöslichkeiten aufweisen, sind große PAK wie Benzo[a]pyren oder Benzo[ghi]perylen schwerflüchtig und kaum löslich in Wasser [10]. Entsprechend werden die BTEX zu den volatile organic compounds (VOC) gezählt. Auch die Substituierung eines Ringkohlenstoffatoms durch ein Heteroatom, wie im Falle der NSO-Heterocyclen, führt in einigen Fällen zu einer erheblichen Änderung der Stoffeigenschaften. Besonders deutlich wird das am Beispiel der Wasserlöslichkeit der N-Heterocyclen. Während z.B. Chinolin eine Wasserlöslichkeit von $L_W = 6110$ mg l⁻¹ besitzt, beträgt die des verwandten PAK Naphthalin nur $L_W = 31$ mg l⁻¹. Verbindungen aus der Gruppe der S- und O-HET hingegen besitzen vergleichbare Wasserlöslichkeiten (siehe Abbildung 2).

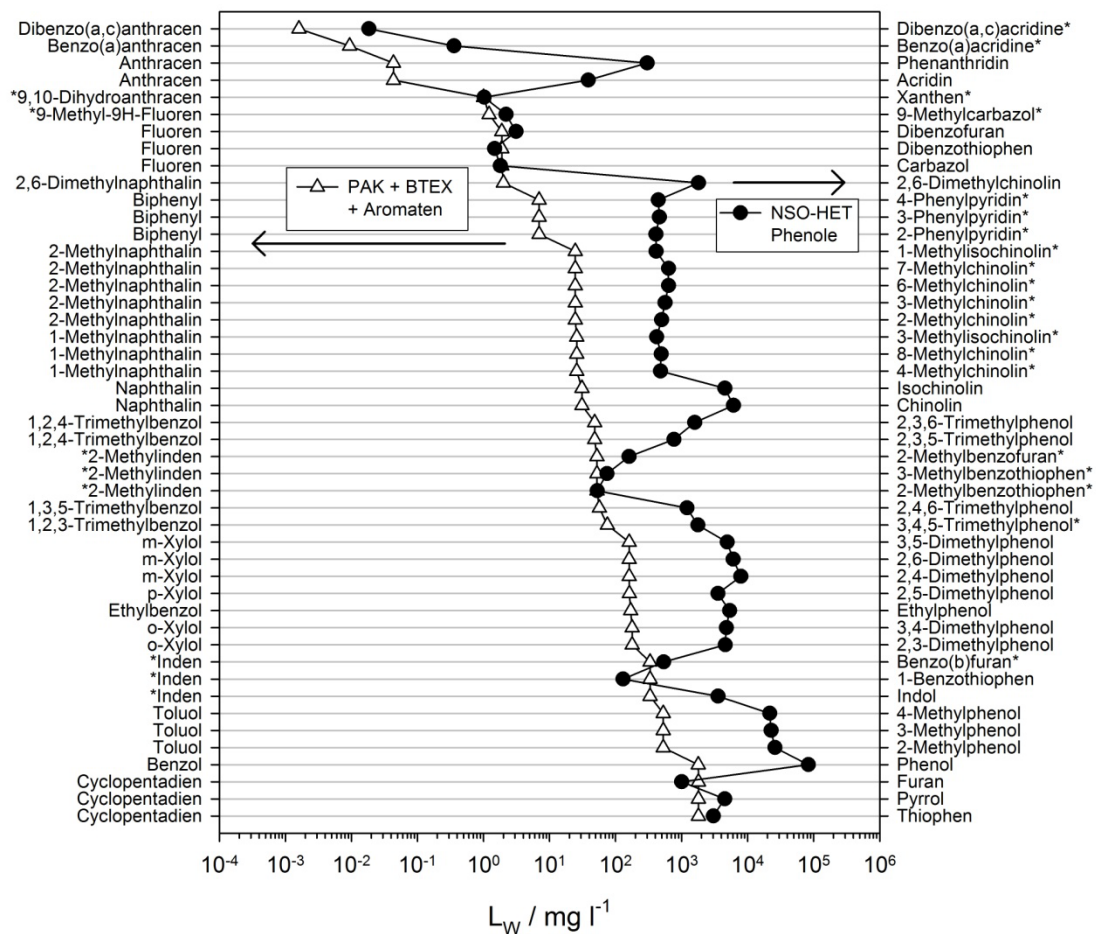


Abbildung 2: Wasserlöslichkeiten einiger NSO-Heterocyclen und Phenole im Vergleich zu den verwandten PAK, BTEX und Aromaten. Daten aus [10]. * = berechnete Werte.

N-Heterocyclen sind zudem schwache Basen mit Säurekonstanten im Bereich zwischen $pK_s = 4,3 - 6,3$ (siehe Tabelle 1) und liegen entsprechend in Grundwasser oder Flusswasser mit typischen pH Werten zwischen 6 und 8 vorwiegend unprotoniert vor.

Tabelle 1: pks-Werte von N-Heterocyclen. Literatur: a) Handbook of Chemistry and Physics 2007 [11], b) Bednar et al. 2001 [12], c) Perrin 1965 [13] (zitiert in Bednar et al. 2001), d) Boraei 1994 [14], e) Knight et al. 1955 [15], f) Kubin et al. 1994 [16].

Verbindung	pks	Verbindung	pks
Chinolin	4,9 ^a / 4,79 ^b / 4,76 ^b / 4,8 ^c / 4,94 ^d	2-Methylpyridin	6,0 ^a
Isochinolin	5,4 ^a / 5,32 ^b / 5,33 ^b / 5,36 ^c	3-Methylpyridin	5,7 ^a
2-Methylchinolin	5,83 ^a / 5,63 ^b / 5,65 ^b / 5,42 ^c / 5,43 ^e	4-Methylpyridin	5,99 ^a
3-Methylchinolin	5,01 ^b / 4,98 ^b / 5,14 ^c / 4,3 ^e	Acridin	5,58 ^a
4-Methylchinolin	5,67 ^a / 5,49 ^b / 5,52 ^b / 5,2 ^c	Phenanthridin	5,58 ^a
5-Methylchinolin	5,2 ^a	2-Phenylpyridin	4,5 ^f
6-Methylchinolin	5,01 ^b / 5,03 ^b / 4,92 ^c / 5,18 ^d / 4,9 ^e	3-Phenylpyridin	4,8 ^f
7-Methylchinolin	5,22 ^b / 5,25 ^b / 5,08 ^c / 5,00 ^e	4-Phenylpyridin	5,3 ^f
8-Methylchinolin	4,86 ^b / 4,91 ^b / 4,6 ^c / 4,65 ^e	2,4-Dimethylchinolin	6,30 ^b / 6,26 ^b / 5,12 ^c
3-Methylisochinolin	5,78 ^b / 5,73 ^b / 5,64 ^c	2,6-Dimethylchinolin	5,85 ^b / 5,90 ^b / 6,10 ^c
Pyridin	5,23 ^a	2,7-Dimethylchinolin	6,00 ^b / 6,01 ^b / 5,02 ^c

4.2. Toxizität der PAK, NSO-HET, BTEX und Phenole

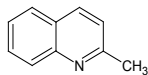
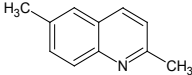
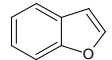

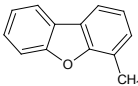
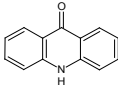
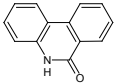

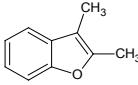
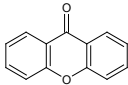
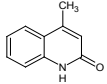
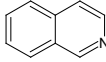
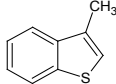
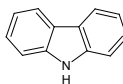
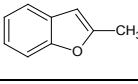

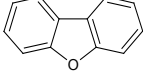

Viele Verbindungen aus der Gruppe der PAK besitzen humantoxische oder ökotoxische Eigenschaften und stehen nicht zuletzt deshalb seit geraumer Zeit im Fokus umweltchemischer Untersuchungen. Von der US Umweltbehörde (US-EPA) wurden insgesamt 16 PAK (häufig als EPA-PAK bezeichnet) als Leitverbindungen ausgewählt und gehören neben Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Phenol, diversen Pestiziden, Dioxinen usw. zur Liste der 126 Priority Pollutants [17]. Einige Vertreter der PAK sind als Cancerogene bekannt. Dazu gehören z.B. Benzo[a]anthracen, Dibenzo[a,h]anthracen, Indeno[1,2,3-cd]pyren und im Besonderen die Verbindung Benzo[a]pyren [18–20]. Auch die monocyclischen Aromaten Benzol [21] und Ethylbenzol gelten als krebserregend. Für Ethylbenzol konnte in Tierversuchen eine cancerogene Wirkung nachgewiesen werden, eine human-cancerogene Wirkung gilt jedoch ebenfalls als wahrscheinlich (IARC Gruppe 2b) [22].

Auch einige Verbindungen aus der Gruppe der NSO-Heterocyclen zeigen cancerogene oder mutagene Eigenschaften, oder stehen unter Verdacht eine cancerogene Wirkung zu induzieren. Darunter sind z.B. Chinolin [23–26], Methylchinoline [24, 25], Hydroxychinoline bzw. Chinolinone [27], Benzo[c]acridin, Dibenzo[a,h]acridin, Dibenzo[a,j]acridin [18, 19], Carbazol [19] oder Benzo[b]furan [28].

In Studien zur Ökotoxizität der NSO-Heterocyclen konnte eine gesteigerte Toxizität mit zunehmendem Alkylierungsgrad bzw. zunehmender Anzahl aromatischer Ringe und dem Molgewicht [29, 30], bzw. dem K_{OW} [31] gezeigt werden. In [31] wurde zudem eine erhöhte Toxizität von Acridin und Benzo[c]acridin durch eine Photosensibilisierung beobachtet. Für Verbindungen aus der Gruppe der S-HET konnte im Vergleich mit den verwandten PAK eine generell höhere Ökotoxizität festgestellt werden. Zudem besitzt z.B. 1-Benzothiophen eine höhere Bioakkumulierbarkeit als Naphthalin, während die des Dibenzothiophens vergleichbar mit der des Phenanthrens ist [32]. Die größte Ökotoxizität unter 14 NSO-Heterocyclen wurde in drei verschiedenen Bio-Assays für die Substanzen Dibenzothiophen und Dibenzofuran gefunden [33]. Auch Acridin zeigt z.B. in Wachstumstests mit Algen eine vergleichsweise hohe Toxizität [34].

Basierend auf Daten zur Toxizität und dem Vorkommen im Grundwasser von Altlaststandorten (siehe folgende Kapitel) wurden im Rahmen des BMBF geförderten Projektes KORA Prioritärverbindungen aus der Gruppe der NSO-Heterocyclen vorgeschlagen (siehe Tabelle 2) [35].

Tabelle 2: Vorgeschlagene Liste der an teerbelasteten Altlaststandorten prioritär zu analysierenden NSO-Heterocyclen [35].

Verbindung	Strukturformel	Verbindung	Strukturformel
Methylchinoline		Dimethylchinoline	
Benzofuran		Benzothiophen	
Methyldibenzofurane		Acridinon	
Phenanthridinon		Methylisochinoline	
Dimethylbenzofurane		Xanthenon	
Methylchinolinone		Isochinolin	
Methylbenzothiophene		Carbazol	
Methylbenzofurane		Chinolin	
Dibenzofuran		Isochinolinone	

4.3. Quellen und Vorkommen der PAK, NSO-Heterocyclen, BTEX und Phenole

PAK werden bei nahezu allen unvollständigen Verbrennungsprozessen von organischem Material gebildet und freigesetzt [36]. PAK können beispielsweise im Abgas von PKW [37, 38] oder Schiffen [39], Industrieanlagen [40] und Kraftwerken [41], bei der landwirtschaftlichen Verbrennung von Biomasse [42] oder bei der häuslichen Nutzung von Energieträgern wie Kohle oder Holz zum Kochen und Heizen [43–45] nachgewiesen werden. Neben den anthropogenen Quellen werden PAK auch natürlich emittiert, beispielsweise bei Wald- oder Buschbränden [46, 47]. PAK sind in fossilen Energieträgern wie Rohöl [48] sowie daraus gewonnenen Produkten der Petro- und Carbochemie wie Benzin, Diesel oder Kerosin enthalten [49–51]. Vornehmlich seit Beginn der Industrialisierung und der stetig zunehmenden Verwendung fossiler Energieträger wurden und werden jährlich große Mengen an PAK in die Umwelt emittiert. Für das Jahr 2004 wird in [52] die globale Emission der 16 EPA-PAK auf 520 Gg / Jahr abgeschätzt. Untersuchungen von Eisbohrkernen ergaben, dass die PAK Konzentration allein bis zum Jahr 1994 gegenüber der vorindustriellen Zeit um den Faktor 50 angestiegen ist [53]. Basierend auf den vielfältigen und bedeutsamen Quellen und den physikochemischen Stoffeigenschaften werden die PAK, beispielsweise an Aerosole gebunden, über den gesamten Globus verteilt und gehören somit zu den ubiquitär vorhandenen Umweltschadstoffen. Modellansätze zur globalen und regionalen Verteilung sind z.B. in [54] beschrieben. Verbindungen aus der Gruppe der PAK können in Umweltkompartimenten wie Meeres- und Fließgewässersedimenten und Schwebstoffen [55, 56], in der Atmosphäre [57], aber auch im Straßenstaub [58] oder z.B. in marinen Lebewesen nachgewiesen werden [59, 60].

Verglichen mit den PAK gibt es für die NSO-Heterocyclen deutlich weniger Untersuchungen zum Vorkommen und Verhalten in fossilen Energieträgern und der Umwelt. In vielen Fällen konnte jedoch eine Vergesellschaftung der PAK und NSO-Heterocyclen gezeigt werden. So können im Besonderen die S-HET ebenfalls in schwefelhaltigen Brennstoffen wie Diesel [61, 62], Schieferöl [63] oder Erdölkondensaten [64] nachgewiesen werden. Auch Verbindungen aus der Gruppe der Azaarene sind beispielsweise in Erdöl [65], Schweröl [66] oder Flugzeug-Kerosin [67] enthalten. Vergleichsweise viele Studien existieren über das Vorkommen der N-HET in Sedimenten [68–73] oder in der Gasphase bzw. auf Aerosolen [74–81]. Messungen von S-HET in Sedimenten und Straßenstaub sind in [58] bzw. [82] beschrieben.

Eine weitere bedeutende Quelle der NSO-Heterocyclen und PAK, aber auch der BTEX und Phenole sind Teere und Teeröle, die als Nebenprodukte bei der großindustriellen Verkokung von Kohle zur Herstellung von Gas und Koks entstanden sind. Die Zusammensetzung von Teeren und Teerölen ist, abhängig vom verwendeten Ausgangsmaterial, als sehr heterogen anzusehen und besteht zumeist überwiegend aus PAK. Mit sehr großen Massenanteilen von teilweise über 10% ist im Besonderen die Verbindung Naphthalin zu nennen. Mit einem

deutlich geringeren Massenanteil sind NSO-Heterocyclen ($\Sigma <10\%$), BTEX ($\Sigma <5\%$) und Phenole ($\Sigma <5\%$) enthalten [5, 83–87]. Eine Auflistung der Bestandteile eines typischen Koksofen Teeres nach [5] ist in Tabelle 3 aufgeführt. Zusammenhänge zur Produktion und Bedeutung von Teer und Teerölen an Altlaststandorten werden in Kapitel 4.4 vertieft.

Tabelle 3: Zusammensetzung eines typischen Koksofen Teeres nach [5].

Verbindung	Massenanteil %	Verbindung	Massenanteil %	Verbindung	Massenanteil %
Naphthalin	10	Dibenzofuran	1,3	Phenol	0,5
Phenanthren	4,5	Carbazol	0,9	3-Methylphenol	0,4
Fluoranthren	3,0	Dibenzothiophen	0,4	1-Methylphenol	0,2
Acenaphthylen	2,5	1-Benzothiophen	0,3	2-Methylphenol	0,2
Pyren	2,0	7,8-Benzochinolin	0,2	3,5-Dimethylphenol	0,1
Fluoren	1,8	Indol	0,2	2,4-Dimethylphenol	0,1
2-Methylnaphthalin	1,5	Acridin	0,1		
Anthracen	1,3	Isochinolin	0,1		
Chrysen	1,0	2-Methylchinolin	0,1		
Indene	1,0	Phenanthridin	0,1		
1-Methylnaphthalin	0,7	Pyridin	0,03		
Benzol	0,4	2-Methylpyridin	0,02		
Acenaphthen	0,2				

4.4. Teerbelastete Altlaststandorte

Bereits seit der Mitte des 19. Jahrhunderts wurde in vielen größeren Städten zu Beleuchtungs- Heiz- und Kochzwecken das sogenannte Stadt- oder Leuchtgas verwendet. Stadt- bzw. Leuchtgas besteht zum überwiegenden Anteil aus Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid und wurde durch Verkokung von vorwiegend Steinkohle bei Temperaturen von ca. 900°C in Kokereien bzw. Gaswerken produziert. Das damals bedeutsamste Produkt bei der Kohlevergasung war jedoch der Koks, der im Gegensatz zu den häufig stark schwefelhaltigen und rußenden Kohlen auch heute noch zur Eisenverhüttung und Stahlherstellung in Hochöfen verwendet wird. Neben dem Stadtgas und dem Koks entstehen bei der Verkokung Teer und Teeröle, die als Rohstoff der chemischen Industrie dienen oder zur Holzimprägnierung von z.B. Bahnschwellen oder Telegraphenmasten genutzt wurden. Bei der Weiterverarbeitung wurde der Rohteer in einem ersten Schritt destillativ in sechs Primärfraktion getrennt (Leichtöl, Carbolöl, Naphthalinöl, Waschöl, Anthracenöl und Pech) aus denen im weiteren Prozess beispielsweise Naphthalin oder Benzol gewonnen werden konnte [5, 88]. Häufig mussten die entstandenen großen Teer- und Teerölmengen jedoch aufgrund einer geringen Nachfrage in Gruben auf den Standorten dauerhaft deponiert oder anderweitig entsorgt werden [89]. Erst in den 40er bis 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde das Stadtgas durch die zunehmend flächendeckende Versorgung mit Erdgas in Europa und den USA verdrängt und in der Folge immer mehr Gaswerke und Kokereien geschlossen.

Aus der teilweise über 150 jährigen Betriebszeit der Gaswerks- und Kokereistandorte und häufig auch im Zusammenhang des Rückbaus sind große Umweltbelastungen des Bodens und Grundwassers durch Teer, Teeröle und viele weitere Prozessprodukte entstanden. Die genaue Zahl ehemaliger Gaswerks- und Kokereistandorte ist in Deutschland nicht bekannt und viele dieser Altlasten sind noch bis heute unsaniert. In Schätzungen geht man deutschlandweit von mehreren Tausend Standorten aus, davon waren im Jahr 1999 einer deutschlandweiten Umfrage zufolge bei den zuständigen Behörden jedoch nur ca. 1300 aktenkundig. Von diesen 1300 Standorten galten damals ca. 300 Standorte als saniert [6, 90].

Teeröle besitzen typischer Weise eine größere Dichte als Wasser und werden im Zusammenhang der Altlastenbearbeitung häufig als „dense non aqueous phase liquids“ - kurz DNAPL bezeichnet. Die vorwiegend organischen Bestandteile der im Boden vorhandenen Teer- und Teerölphasen werden auf natürlichem Wege nur außerordentlich langsam über mikrobielle Abbauprozesse oder über die Lösung der Verbindungen im Grund- und Sickerwasser abgereichert. Letzteres führt jedoch im Besonderen zu einer ungewünschten Mobilisierung und Ausbreitung der Schadstoffe über die wässrige Phase. Aus Verteilungsuntersuchungen zwischen teerölbelastetem Boden und Wasser im Labormaßstab wurden für die vollständige Abreicherung von BTEX und PAK Zeiträume von bis zu 10000 Jahren abgeschätzt [91]. Entsprechend können auch heute – über 50 Jahre nach der

Stilllegung der meisten Gaswerke – sehr hohe Konzentrationen aromatischer Kohlenwasserstoffe im mg l⁻¹ Bereich im Grundwasser nachgewiesen werden.

Im Rahmen der behördlichen Erkundungs- und Sanierungspraxis wurden in der Vergangenheit üblicherweise als Leitparameter nur die Konzentrationen der PAK, BTEX und Phenole zur Bewertung der Belastung und Ausbreitung der Kontamination an Gaswerksstandorten untersucht. Obwohl das Vorkommen von NSO-Heterocyclen in Teerölen bereits lange bekannt ist [86] und auch in der Bundesbodenschutzverordnung (BBodschV) im Zusammenhang des zu erfassenden Prüfwertes Σ PAK explizit auf die „Berücksichtigung weiterer relevanter PAK (z.B. Chinoline)“ [92] hingewiesen wird, werden NSO-HET in den Handlungsempfehlungen und Arbeitsblättern zur Altlastenbearbeitung vieler Bundesländer nicht erwähnt [93, 94]. Auch in der Literatur sind nur wenige Untersuchungen zum Vorkommen von NSO-Heterocyclen im Grundwasser ehemaliger Kokerei- und Gaswerksstandorte beschrieben. Erst in den vergangenen Jahren wurden in Deutschland im Zusammenhang der BMBF geförderten Projekte KORA und RUBIN eingehendere Untersuchungen zum Vorkommen und Verhalten der NSO-Heterocyclen an Altlaststandorten durchgeführt. Eine Auflistung von Konzentrationen einiger NSO-Heterocyclen im Grundwasser von Teeröl-Altlaststandorten ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Literaturdaten zu Konzentrationen von NSO-Heterocyclen an Altlaststandorten in $\mu\text{g l}^{-1}$. <BG = Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze bzw. nicht nachweisbar; + = Verbindung qualitativ nachgewiesen. Literaturstellen: a) Mueller et al. 1993 [95], b) Goerlitz et al. 1985 [96], c) Johansen et al. 1997 [97], d) Schlanges et al. 2008 [98], e) Mundt et al. 2005 [99], f) Zamfirescu et al. 2001 [100].

Standort	Pensacola Imprägnierwerk USA	Pensacola Imprägnierwerk USA	Ringe Asphaltwerk DK	Holte Gaswerk DK	Fredericia Gaswerk DK	Castrop-Rauxel Imprägnierwerk DE	Wülknitz Kokerei DE	Wülknitz Kokerei DE	Stuttgart Gaswerk DE	Stuttgart Gaswerk DE	Lünen Kokerei DE
Literatur:	a)	b)	c)	c)	c)	d)	d)	e)	d)	f)	d)
N-HET:											
Acridin	4110		0,11	+	13	2	5		<1	2,33	3
Phenanthridin						7	3		<BG		<1
6(5H)-Phenanthridinon								+ / <BG			
Carbazol	30420	570	0,33	0,3	150	101	51	180	19		135
Isochinolin	100					62	18		<BG		159
2-Methylchinolin	490		0,41	<BG	50	40	15		<1		16
Chinolin	60		0,07	<BG	45	1634	2	+ / <BG	<1		2
Indol			<BG	<BG	83	90	<BG		<BG		<BG
Alkylchinoline			<BG	6,5	86						
2-Hydroxychinolin			<BG	270	61	3149	1515	900	<BG		7
1-Hydroxyisochinolin			<BG	80	1150			700			
2-Hydroxycarbazol						31	<BG		<1		4
9(10H)-Acridinon						3	10		13	4,77	4
O-HET:											
Benzo[b]furan			9,1	1	16	3904	90	110	4		177
Methylbenzofurane			11	9,8	5,2					54,2	
Dimethylbenzofurane										18,3	
Dibenzofuran	84420	490	1,3	3,7	31	295	382	130	19	5,1	377
Methyldibenzofurane										18,3	
2-Hydroxydibenzofuran						5	29		<BG		104
Xanthen										4,81	
S-HET:											
1-Benzothiophen	1320	1360	19	2,4	99	1420	947	920	1		1572
Dibenzothiophen	55980		0,38	0,17	5,1	4	15		2		4

4.5. Sanierungsverfahren teerbelasteter Altlaststandorte – Pump&Treat, Reaktive Wände und Natural Attenuation

Bei der Sanierung von Altlaststandorten kommen neben dem reinen Auskoffern belasteter Bodenzonen oder der Eindämmung des belasteten Bodenbereiches durch grundwasserundurchlässige Dichtwände, häufig sogenannte Pump & Treat-Verfahren zum Einsatz. Bei den Pump & Treat Verfahren wird kontaminiertes Grundwasser aus einem Förderbrunnen gepumpt und dann Vor-Ort in Reaktoren bzw. Filtersystemen gereinigt. Über einen Injektionsbrunnen wird das gereinigte Wasser dann dem Grundwasserleiter wieder zugeführt. Durch die aktive Förderung des Grundwassers kann die Fließrichtung maßgeblich beeinflusst und eine weitere Ausbreitung der Schadstoffahne verhindert werden. Zur Reinigung organischer Verbindungen eignen sich z.B. Aktivkohlereaktoren, in denen die Schadstoffe adsorptiv aus dem Grundwasser entfernt werden. Im Besonderen für vergleichsweise unpolare Verbindungen wie z.B. die PAK sind jedoch aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit sehr lange Zeiträume erforderlich, um eine nennenswerte Dekontamination des Bodens und des Grundwassers zu erreichen [89, 101]. Um die Löslichkeit zu steigern werden dem Grundwasser daher teilweise auch Lösungsvermittler, wie z.B. Tenside, beigemischt [102, 103].

Ein noch vergleichsweise neuartiges und passives in situ Sanierungsverfahren beruht auf der Installation permeabler Wandsysteme im Boden (PRB – permeable reactive barrier), die mit einem reaktiven Filtermaterial gefüllt sind. Diese auch als „reaktive Wände“ bezeichneten Systeme bestehen entweder vollflächig aus einem geeigneten Filtermaterial oder aus einer Kombination wasserundurchlässiger Dichtwände und permeabler Reaktoren, in denen die Reinigung des Grundwassers erfolgt. Im letzteren Fall spricht man von Funnel & Gate Systemen. Sind zusätzlich Drainagen zur Erfassung des Grundwassers vorhanden, werden die Systeme auch als Drain & Gate Systeme bezeichnet. Die Wandsysteme werden typischer Weise bis in die grundwasserstauende Schicht eingelassen, um ein Unterströmen zu verhindern. Im Falle sehr mächtiger Grundwasserleiter sind jedoch auch hängende Systeme installiert worden. Die Länge der Wandsysteme kann einige hundert Meter betragen. Im Gegensatz zu den Pump & Treat Verfahren werden die Reaktoren bzw. die permeablen Wände im Allgemeinen passiv vom Grundwasser durchströmt [104–110].

In Abhängigkeit von der vorliegenden Grundwasserbelastung werden verschiedene reaktive Materialien eingesetzt:

- Bei LCKW-Schadensfällen werden z.B. häufig eisenbasierte Materialien verwendet und somit eine reduktive Reinigung des Grundwassers erzielt [111–113]. Die ersten Full-Scale PRB-Systeme zur Sanierung von LCKW-Schadensfällen in Deutschland wurden in Rheine (Nordrhein-Westfalen), Edenkoben (Rheinland-Pfalz) und Tübingen (Baden-Württemberg) im Jahr 1998 erbaut.

- Zur passiven Grundwasserreinigung mineralölkontaminierter Standorte wurde auch Torf in Full-Scale Systemen als reaktives Material eingesetzt. Beispiele sind in [114, 115] beschrieben. Die erzielte Reinigungsleistung der Systeme lag zwischen 63-96% für BTEX und im Bereich von 54-80% für die untersuchten n-Alkane.
- Im Falle einer Kontamination durch Teer und Teeröle wird häufig Aktivkohle als reaktives Material genutzt und damit eine adsorptive Reinigung des Grundwassers erreicht. Beispiele sind die Funnel & Gate Systeme in Karlsruhe (Baden-Württemberg) und in Brunn am Gebirge (Österreich) [116], die in den Jahren 2001 bzw. 1999 errichtet wurden und im Rahmen der vorliegenden Arbeit hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit überprüft wurden (siehe Kapitel 6.3 und 6.4). Zwei weitere Full-Scale Systeme mit Aktivkohle als Adsorbens in Deutschland wurden in München und in Lauchhammer (Brandenburg) installiert und sind seit 2004 bzw. 2007 in Betrieb.
- Neben Aktivkohle werden aufgrund ihrer großen Oberfläche weiterhin auch Zeolithe zur adsorptiven Grundwasserreinigung eingesetzt. In [117] sind Untersuchungen zur Reinigungsleistung eines PRB-Systems an einem Raffineriestandort beschrieben. Die vorliegende Grundwasserbelastung durch BTEX, PAK und MTBE (Methyl-tert-Buthylether) konnte über das Verfahren erfolgreich auf Werte unterhalb der angestrebten Zielkonzentrationen reduziert werden.
- In reaktiven Wandsystemen zur Reinigung saurer, schwermetallhaltiger Drainagewässer aus Minen wurden beispielsweise Apatit oder Kompost verwendet [118–121]. Das zugrundeliegende Reinigungsprinzip beruht dabei primär auf der mikrobiellen Umsetzung der Schwermetalle zu unlöslichen Metallsulfiden.

Im BMBF geförderten Verbundprojekt RUBIN – Reaktive Wände und Barrieren im Netzwerkverbund – wurde die Leistungsfähigkeit von Reaktiven Wänden zur Sanierung von Grundwasserkontaminationen in Deutschland und Österreich untersucht. Neben der Betrachtung von LCKW-Altlasten und deren Sanierung in PRB-Systemen über verschiedene Eisensorten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Reinigungsleistung von Aktivkohle-Wandsystemen für teerölkontaminierte Grundwässer und das Adsorptionsverhalten von NSO-Heterocyclen in Laborversuchen untersucht (Teilmaßnahme 3: Standortübergreifende Untersuchungen zur Langzeit-Retardation von BTEX, PAK, Hetero-PAK und Cyaniden in Aktivkohle-Reinigungswänden an ehemaligen Gaswerksstandorten, siehe auch Kapitel 6.3 und 6.4).

Im BMBF geförderten Verbundprojekt KORA – Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden – wurden Natural Attenuation Prozesse unter anderem an teerölkontaminierten Standorten untersucht. Dabei wurde auch das Verhalten und der Abbau einiger NSO-Heterocyclen in Labor-Mikrokosmenversuchen und in der Boden-Grundwasserzone an Altlaststandorten betrachtet

[122]. Auch wenn Natural Attenuation als Zusammenfassung natürlich ablaufender Dekontaminationsprozesse streng genommen kein aktives Sanierungsverfahren darstellt, sind die Übergänge beispielweise im Zusammenhang eines Enhanced Natural Attenuations (z.B. Injektion von Sauerstofflieferanten wie H_2O_2 zur Steigerung eines mikrobiellen Abbaus) als fließend anzusehen.

Generell konnte die besondere Bedeutung der NSO-Heterocyclen durch vergleichsweise hohe Konzentrationen in vom Schadensherd weit entfernt liegenden Messstellen gezeigt werden, was demnach eine entsprechende Persistenz und Mobilität der Verbindungen impliziert [33]. Bzgl. des mikrobiellen Abbaus der NSO-Heterocyclen unter anaeroben Bedingungen konnte im KORA-Projekt [122–124] und in weiteren Untersuchungen [125, 126] im Allgemeinen gezeigt werden, dass Verbindungen aus der Gruppe der N-HET prinzipiell besser bzw. schneller abgebaut werden, als die O-HET und S-HET. Beispielsweise konnte in [127, 128] kein Abbau der O- bzw. S-HET Dibenzofuran und Benzothiophen unter anaeroben Bedingungen beobachtet werden. Ergebnisse aus der in [129] beschriebenen Studie belegen einen Abbau der 2-Ring N-HET zu hydroxylierten Metaboliten wie z.B. den Chinolinonen und Methyl-Chinolinonen, die sich vergleichsweise persistent gegenüber mikrobiellem Abbau erwiesen und aufgrund der gesteigerten Wasserlöslichkeit sehr mobil sind. Während unter Laborbedingungen auch ein Abbau von Carbazol beobachtet wurde, konnte kein Abbau unter realen Bedingungen mit Grundwasser eines Altlaststandortes festgestellt werden. Für die drei-Ring N-Heterocyclen Acridin und 7,8-Benzochinolin konnte weder im Laborversuch, noch im realen Grundwasser ein Abbau beobachtet werden. Weiterführende Literatur zum Abbau der N-HET ist im Review in [130] beschrieben.

Generell ist der mikrobielle Abbau einzelner Verbindungen jedoch abhängig von der komplexen Grundwasserzusammensetzung am jeweiligen Standort und kann durch co-metabolische Prozesse gefördert oder durch die Anwesenheit toxischer Verbindungen gehemmt oder unterbunden werden. Häufig ist daher eine Übertragbarkeit von Laborversuchen mit artifiziellen Lösungen auf reale Grundwasserbedingungen nicht uneingeschränkt möglich. Beispielsweise konnte in [131] unter aeroben Bedingungen gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Toluol den Abbau der NSO-Heterocyclen Thiophen, Benzothiophen und Benzo[b]furan verhindert.

4.6. Grenz- und Richtwerte in der wässrigen Phase

In den folgenden Tabellen sind behördlich festgelegte Grenzwerte, Umweltqualitätsnormen und Geringfügigkeitsschwellenwerte der PAK, NSO-Heterocyclen und von Benzol und Phenol in wässrigen Umweltkompartimenten bzw. Trinkwasser für Deutschland und Europa aufgeführt.

Tabelle 5: Substanzeinordnung nach EG-Wasserrahmenrichtlinie [4], Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung (TrinkwV) [132], Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EGRichtlinie 2008/105/EG [133] und Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) nach Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser [134]. na = nicht anwendbar.

Werte in $\mu\text{g l}^{-1}$	EG-WRRL 2000/60/ EG	EG-WRRL 2000/60/ EG	TrinkwV 2011	2008/105/ EG	2008/105/ EG	2008/105/ EG	2008/105/ EG	LAWA 2004
Verbindung	prioritärer Stoff	prioritär gefährlicher Stoff	Grenz- wert	JD-UQN BOG ¹	JD-UQN s.OG ²	ZHK-UQN BOG ³	ZHK-UQN s.OG ⁴	GFS Grund- wasser
Benzol	x		1	10	8	50	50	1
Naphthalin	x			2,4	1,2	na	na	
Fluoranthen	x*			0,1	0,1	1	1	0,025
Anthracen		x		0,1	0,1	0,4	0,4	0,01
Benzo[a]pyren		x	0,01	0,05	0,05	0,1	0,1	0,01
Benzo[b]fluoranthen		x						0,025
Benzo[k]fluoranthen		x						0,025
Benzo[ghi]perylen		x						0,025
Indeno[1,2,3-cd]pyren		x						0,025
Dibenzo[ah]anthracen								0,01
ΣPAK		x	0,1**	na	na	na	na	0,2***
ΣBenzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen				0,03	0,03	na	na	
ΣBenzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren				0,002	0,002	na	na	
ΣNaphthalin und Methylnaphthaline								1
Phenol								8

1) Jahresdurchschnittswert für Binnenoberflächengewässer, 2) Jahresdurchschnittswert für sonstige Oberflächengewässer, 3) zulässige Höchstkonzentration für Binnenoberflächengewässer, 4) zulässige Höchstkonzentration für sonstige Oberflächengewässer. *) als Indikator für andere gefährliche Stoffe, **) Σ Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[ghi]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren, ***) Σ der 15 PAK nach EPA ohne Naphthalin und Methylnaphthaline.

Tabelle 6: GFS Werte für NSO-Heterocyclen im Grundwasser von Altlaststandorten nach Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser [135].

Verbindung	CAS Nr.	GFS Wert $\mu\text{g l}^{-1}$	Verbindung	CAS Nr.	GFS Wert $\mu\text{g l}^{-1}$
Acridin	260-94-6	0,08	Dibenzofuran	132-64-9	0,4
1-Benzothiophen	95-15-8	0,3	2,3-Dimethylbenzofuran	3782-00-1	0,3
Benzofuran	271-89-6	1,8	Furan	110-00-9	0,35
Carbazol	86-74-8	0,2	Pyridin	110-86-1	0,5
Chinolin	91-22-5	0,01			

4.7. Analytik von NSO-Heterocyclen, PAK und Phenolen in Umweltproben

In der Literatur sind diverse Verfahren zur Bestimmung der NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole in Umweltproben beschrieben. Im Besonderen für die in vielen Matrices umfangreich untersuchten PAK liegen etablierte und auch normierte Verfahren vor. Allgemein werden im Rahmen der Probenvorbereitung und –extraktion fester Proben häufig Soxhlet- oder Ultraschallverfahren mit organischen Lösungsmitteln oder SFE-Verfahren angewendet. Die Extraktion aus wässrigen Proben erfolgt typischer Weise über Flüssig-Flüssig Verfahren mit einem möglichst wasserunmischbaren Lösungsmittel wie Dichlormethan oder aber über SPE / SPME-Verfahren mit geeigneten Adsorbentien wie z.B. C18 modifiziertes Kieselgel. Die erhaltenen Extrakte werden häufig nach weiterer Anreicherung, ggfs. durchzuführenden Cleanup- und Fraktionierungsschritten und einem abschließenden Lösungsmittelwechsel über GC- oder HPLC-Systeme chromatographisch aufgetrennt und dann qualitativ und quantitativ analysiert.

Im Falle der GC-Analytik von PAK, Phenolen und NSO-Heterocyclen sind im Besonderen Flammenionisationsdetektoren (GC-FID) oder Massenspektrometer (GC-MS, GC-MSⁿ) für einen empfindlichen Nachweis geeignet. Weiterhin sind für die Gruppe der N-Heterocyclen Stickstoff/Phosphor-Sensitive Detektoren (GC-NPD bzw. GC-NFID) zu erwähnen. Bei der Analytik über HPLC-Systeme kommen UV/VIS (LC-DAD), Fluoreszenz (HPLC-FLD) oder ebenfalls Kopplungen mit Massenspektrometern (LC-MS, LC-MSⁿ) zum Einsatz. Bzgl. der theoretischen Grundlagen und Prinzipien der instrumentellen Analytik und Chromatographie sei an dieser Stelle auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen [136–140].

Eine umfangreiche Zusammenstellung verschiedener Probenvorbereitungsverfahren und Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis umweltrelevanter Verbindungen und chemischer Elemente ist im Detail von der US Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) im Kompendium SW-846 – “Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods” [141] beschrieben. In Tabelle 7 ist eine Zusammenfassung geeigneter Verfahren für die Extraktion von PAK aus festen und flüssigen Proben gemäß EPA SW-846 aufgeführt, die mit einer Analytik über GC-FID, LC-DAD / LC-FLD oder GC-MS (EPA Method 8100, EPA Method 8310, EPA Method 8272, EPA Method 610 [142–145]) kombinierbar sind.

Weiterhin sind Verfahren zur Analytik der PAK in wässrigen und festen Proben in Form verschiedener Normen nach DIN, ISO und EN beschrieben. Beispiele sind ebenfalls in Tabelle 7 aufgeführt. Eine Studie zum Vergleich verschiedener Extraktionsverfahren der PAK aus Boden- und Sedimentproben ist in [146] beschrieben.

Tabelle 7: Geeignete Probenvorbereitungs- bzw. -extraktionsverfahren für PAK gemäß EPA SW-846 – Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical / Chemical Methods [141] bzw. DIN EN ISO Norm. PS-DVB = Polystyroldivinylbenzol, PDMS = Polydimethylsiloxan, k.A. = keine Angabe.

Probenmatrix	Extraktionsverfahren	Extraktionsmittel / Adsorbens	Vorschrift	Analytik	Revision	Lit.
fest	Soxhlet	ACT/HEX, DCM/ACT, DCM, TOL/MeOH	EPA 3540c	keine	Rev. 3 - 1996	[147]
fest	automated Soxhlet	ACT/HEX	EPA 3541	keine	Rev. 0 - 1994	[148]
fest	Ultraschall	ACT/HEX, div.	EPA 3550c	keine	Rev. 3 - 2007	[149]
fest	SFE	CO ₂ , Modifier: MeOH, H ₂ O, DCM	EPA 3561	keine	Rev. 0 - 1996	[150]
wässrig	SPE	C-18, PS-DVB	EPA 3535a	keine	Rev. 1 - 2007	[151]
wässrig	LLE	DCM	EPA 3510	keine	Rev. 3 - 1996	[152]
wässrig	continuous LLE	DCM, div.	EPA 3520	keine	Rev. 3 - 1996	[153]
wässrig	SPME	PDMS	EPA 8272	GC-MS	Rev. 0 - 2007	[144]
wässrig	LLE	DCM	EPA 610	HPLC, GC-FID	k.A.	[145]
Schlamm / Sediment	Soxhlet	Cyclohexan oder Hexan	DIN 38414-21	HPLC-FLD	1996-02	[154]
Schlamm / Sediment	A:Ausschütteln B:Ultraschall	A: ACT/Petroleumbenzin oder B: THF	DIN 38414-23	HPLC-FLD	2002-02	[155]
Wasser	LLE	nicht genannt	DIN 38407-39 (Vorschlag)	GC-MS	2007	[156]
Wasser	LLE	Cyclohexan	DIN 38407-8	HPLC-FLD	1995-10	[157]
Wasser	LLE	Hexan	DIN EN ISO 17993	HPLC-FLD	2003	[158]
Wasser	LLE	Hexan	ISO 28540	GC-MS	2011	[159]

Eine Extraktion der Phenole bzw. Alkylphenole aus Wasserproben wird aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit der Verbindungen über Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahren (LLE) oftmals nur nach vorheriger Derivatisierung durchgeführt. Für eine Derivatisierung der phenolischen Hydroxylgruppe werden beispielsweise Diazomethan oder Pentafluorbenzylbromid als Derivatisierungsreagenzien verwendet [160–162]. Durch die Maskierung der OH-Gruppe wird die Polarität der Phenole gesenkt was zu besseren Extraktionsausbeuten in LLE-Verfahren führt und zudem eine gaschromatographische Trennung auch über unpolare Säulen ermöglicht. Nach Einführung der Pentafluorbenzylgruppe können die Phenole im Besonderen auch über GC-ECD [162] oder GC-MS mit CI-Quellen empfindlich nachgewiesen werden.

In weiteren Verfahren zur Derivatisierung der Phenole ist beispielsweise eine Acetylierung der OH-Gruppe mittels Acetanhydrid beschrieben [163, 164]. In [165] werden Extraktionsausbeuten der Phenole über LLE- und SPE-Verfahren mit Petrolether bzw. C18- und C8-Phasen nach vorheriger Acetylierung verglichen. LLE Verfahren zur Extraktion der Phenole ohne vorherige Derivatisierung sind beispielsweise in EPA Method 604 [166] und EPA Method 625 [167] beschrieben.

Im Gegensatz zu den PAK werden bei der Festphasenextraktion der underivatisierten Phenole aus Wasserproben über unpolare Materialien wie z.B. C18-, oder Cyclohexyl-Phasen ebenfalls nur vergleichsweise geringe Extraktionsausbeuten von Phenol oder Alkylphenolen erreicht [168–172]. Sehr gut geeignet sind jedoch Adsorbentien auf Basis von Polystyrol, wie z.B. die quervernetzten Polystyroldivinylbenzolphasen (PS-DVB), die zudem eine große pH-Stabilität aufweisen und im Gegensatz zu Kieselgelphasen Extraktionen auch im basischen Millieu erlauben [171–178]. Eine Zusammenfassung kommerziell erhältlicher und chemisch modifizierter PS-DVB Sorbentien ist in [179] beschrieben.

PS-DVB-Sorbentien eignen sich weiterhin auch als Packungsmaterial in HPLC-Trennsäulen. So ist in [180] die erfolgreiche Trennung einiger Phenole über PS-DVB-Trennsäulen beschrieben. Ein umfangreicher Review gängiger Verfahren zur Extraktion der Phenole aus festen und flüssigen Proben und neue Verfahrensansätze ist in [181] dargestellt. Eine Literaturzusammenfassung findet sich in Tabelle 8.

In Tabelle 9 sind Literaturstellen zur Analytik von NSO-Heterocyclen aus festen und wässrigen Umweltproben zusammengestellt. In [170] wurden verschiedene SPE-Phasen hinsichtlich ihrer Extraktionsausbeuten für Phenole (siehe oben), PAK und NSO-Heterocyclen aus aufdotierten Grundwasserproben verglichen. Verwendet wurden dabei SPE-Kartuschen mit C8-, C18-, Cyclohexyl- und Phenyl-Phasen. Für die PAK, S-HET und O-HET konnten auf allen Sorbentien gute Wiederfindungen im Bereich zwischen 70-100 % gefunden werden, während für 2,4-Dimethylpyridin und 2-Methylchinolin maximale Wiederfindungen von nur 2,7 % bzw. 40 % bestimmt wurden. Auch Acridin konnte auf den Cyclohexyl- und Phenylphasen nur mit Extraktionsausbeuten von kleiner 10 % bestimmt werden und auf den C8- und C18-Phasen mit lediglich 45 % bzw. 55 %.

In [183] wurde ein SPME-Verfahren zur Extraktion von NSO-HET aus Grundwasser mit Polyacrylatfasern in Abhängigkeit vom Salzgehalt untersucht. Die Extraktionsausbeuten für Chinolin und 2-Methylchinolin lagen bei unter 10 %, für Acridin bei ca. 50 %. Für Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol konnten maximale Extraktionsausbeuten zwischen 55-75 % erreicht werden. In [184] wurden SPE- und LLE-Verfahren zur Extraktion der NSO-HET aus Wasserproben verglichen. Bei den Flüssig-Flüssig-Verfahren konnten die besten Ergebnisse mit Methylenchlorid als Extraktionsmittel erreicht werden. Beispielsweise wurden für Chinolin Extraktionsausbeuten von 69 %, für 2-Methylchinolin 77 % und für Acridin 85 % gefunden. Die Versuche mit den SPE-Phasen vom Typ C8-, C18-, C2-, Phenyl-, Cyclohexyl- und Cyanopropyl- lieferten im Allgemeinen schlechtere Ergebnisse als das LLE-Verfahren mit DCM. Für Acridin wurden, im Gegensatz zu den Ergebnissen in [170] (siehe oben), auf Cyclohexylphasen Extraktionsausbeuten von 65% bestimmt.

Tabelle 8: In der Literatur beschriebene Verfahren zur Analytik von Phenolen aus Umweltproben. PENT = Pentan, TMSH = Trimethylsulfoniumhydroxid, PGC = porous graphitic carbon.

Literatur	Probenmatrix	Verbindungen	Extraktion	Extraktionsmittel / Adsorbens	Analytik	Besonderheiten
Geißler et al. 1994 [160]	Wasser	Phenol, Alkylphenole, Nitrophenole, Cl-Phenole	LLE, SPE	PENT/Diethylether, C18	GC-MS	Derivatisierung mit Diazomethan und TMSH
Renberg 1981 [161]	Wasser	Phenol, Alkylphenole, Cl-Phenole	LLE	Hexan	GC-ECD, GC-MS	Derivatisierung mit Pentafluorbenzylchlorid
EPA Method 8041A 2007 [162]		Phenol, Alkylphenole, Nitrophenole, Cl-Phenole	nur Derivatisierung und Analytik		GC-FID, GC-ECD	Derivatisierung mit Diazomethan und Pentafluorbenzylbromid
Zhao et al. 2007 [163]	Wasser	Phenol, Alkylphenole, Cl-Phenole	Purge & Trap		GC-MS	Derivatisierung mit Acetanhydrid
Boyd 1994 [164]	Meerwasser	Phenol, Alkylphenole, Catechole, Cl-Phenole	SPE	C18	GC-MS	Derivatisierung mit Acetanhydrid
Bao et al. 1996 [165]	Wasser	Phenol, Alkylphenole, Cl-Phenole, Nitrophenole	SPE-Disk	C18, C8	GC-MS (Ion Trap)	Derivatisierung mit Acetanhydrid
EPA Method 604 [166]	Abwasser	Phenol, Alkylphenole, Nitrophenole, Cl-Phenole	LLE	DCM	GC-FID, GC-ECD	Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid
EPA Method 625 [167]	Abwasser	Phenol, Alkylphenole, Cl-Phenole, Nitrophenole, PAK uvm.	LLE	DCM, versch. pH	GC-MS	
Mußmann et al. 1994 [168]	Wasser	Phenol, Alkylphenole, Cl-Phenole, Nitrophenole	SPE	C18, PS-DVB (XAD4)	GC-FID, GC-ECD	
Bigley et al. 1985 [169]	Abwasser	Phenol, Alkylphenole, Nitrophenole, Cl-Phenole	SPE	Cyclohexyl	HPLC	Nachsäulen-derivatisierung
Rostad et al. 1984 [170]	Grundwasser	Phenol, Alkylphenole, PAK, NSO-HET	SPE	C8, C18, Cyclohexyl, Phenyl	GC-MS	
Galceran et al. 1995 [171]	Wasser, Meerwasser	Phenol, Alkylphenole, Cl-Phenole	SPE	C18, PS-DVB	LC-ED	
Puig et al. 1995 [172]	Grundwasser, Flusswasser	Phenol, Alkylphenole, Nitrophenole, Cl-Phenole	SPE	C18, PS-DVB, C18OH, C8, Phenyl, Cyclohexyl	HPLC-UV, LC-MS	
Puig et al. 1996 [173]	Wasser	Alkylphenole, Nitrophenole, Cl-Phenole	SPE	PS-DVB, PGC	HPLC-UV	
Koch et al. 1995 [175]	Wasser	Phenol, Alkylphenole, Cl-Phenole, Nitrophenole, uvm.	SPE	PS-DVB	GC-ECD, GC-PID	Derivatisierung mit Acetanhydrid nach der Extraktion
Buchholz et al. 1993 [182]	Grundwasser, Abwasser	Phenol, Alkylphenole, Nitrophenole, Cl-Phenole	SPME	Polyacrylat	GC-FID, GC-MS	
EPA Method 528 2000 [176]	Trinkwasser	Phenol, Alkylphenole, Nitrophenole, Cl-Phenole	SPE	PS-DVB	GC-MS	

Das beschriebene LLE-Verfahren mit DCM konnte in [100] erfolgreich zur Analytik von NSO-Heterocyclen im Grundwasser eines Teeröl-Altlaststandortes angewendet werden. Eine Untersuchung des negativen Einflusses von Huminsäuren (NOM) auf die Extraktionsausbeuten in SPE-Verfahren mit C18-Disks ist in [185] beschrieben. Gegenüber huminsäurefreiem Wasser werden im Mittel um 17 % verringerte Extraktionsausbeuten für PAK, O- und N-Heterocyclen gefunden. So liegen die Werte für Dibenzofuran beispielsweise bei 60 % in reinem Wasser bzw. 46 % in Anwesenheit von Huminsäure. Eine Verbesserung der Extraktionsausbeuten konnte durch Zugabe von Isopropylalkohol nachgewiesen werden.

Verfahren zur Analytik der NSO-Heterocyclen aus Boden-, Sediment- und Aerosolproben sind beispielsweise in [186–188] oder [189] beschrieben. Aufgrund der basischen Eigenschaften der N-Heterocyclen wird dabei häufig durch Einstellung des pH-Wertes eine Fraktionierung der aus Soxhlet- oder Ultraschallverfahren erhaltenen Extrakte durchgeführt. In [187] ist ein Vergleich der Extraktionsausbeuten von N-Heterocyclen aus Soxhlet-, PSE- (pressurized solvent extraction) und SFE- (supercritical fluid extraction) Verfahren von aufdotierten Bodenproben aufgeführt. Die besten Ergebnisse konnten über das verwendete SFE-Verfahren erreicht werden.

Tabelle 9: In der Literatur beschriebene Verfahren zur Bestimmung von NSO-Heterocyclen aus Umweltproben.

Literatur	Probenmatrix	Verbindungen	Extraktion	Extraktionsmittel / Adsorbens	Analytik	Besonderheiten
Chen et al. 1998 [74]	Aerosole	N-HET	Soxhlet	DCM	GC-MS	
Rostad et al. 1985 [83]	Grundwasser, Teeröl	Aromaten, PAK, NSO-HET	LLE	DCM	GC-MS	Fraktionierung über pH-Variation
Rostad et al. 1984 [170]	Grundwasser	NSO-HET, Phenole	SPE	Cyclohexylphasen	GC-MS	
Brumley et al. 1991 [190]	Boden, Sedimente	N-HET	Soxhlet, Ultraschall EPA SW-846	HEX-ACT, EPA SW-846	GC-MS	Fraktionierung über pH-Variation, umfangreiches Clean-Up
Delhomme et al. 2008 [78]	Aerosole	N-HET	Soxhlet	HEX-DCM	HPLC-FLD, GC-MS	
Zamfirescu et al. 2001 [100]	Grundwasser	PAK, NSO-HET	LLE	DCM bei pH 8	GC-MS	
Furlong et al. 1982 [191]	Sedimente, Aerosole	N-HET	Soxhlet, Dong et al. 1977	BENZ-MeOH	GC-MS, GC-NFID	Fraktionierung über pH-Variation
Dong et al. 1977 [192]	Aerosole	N-HET	Soxhlet	BENZ-MeOH	GC-MS	Fraktionierung über pH-Variation
Mundt et al. 2005 [99]	Grundwasser	NSO-HET, PAK	SPE	PS-DVB (pH4)	LC-UV, LC-FLD	
Johansen et al. 1996 [184]	Grundwasser	NSO-HET	LLE, SPE	DCM, modifiziertes Kieselgel	GC-MS	Fraktionierung über pH-Variation
Johansen et al. 1996b [183]	Grundwasser, Wasser	NSO-HET	SPME	PDMS, PA, Carbowax (Supelco)	GC-MS, GC-FID	
Koci et al. 2006 [187]	Boden	N-HET	Soxhlet, PSE, SFE	div. Lsg.mittel	HPLC-DAD	
Krone et al. 1986 [69]	Sedimente	N-HET	Ausschütteln	DCM	GC-NPD, GC-FID, GC-MS	Fraktionierung auf Aluminium-/Kieselgelsäulen
Marvin et al. 2000 [189]	Sedimente	S-HET, PAK	Soxhlet, Ultraschall	DCM, MeOH	GC-MS	
Meyer et al. 2000 [186]	Boden, Kompost	NSO-HET	Soxhlet	DCM-HEPT	HPLC-DAD	Fraktionierung auf Chromabond SB (Macherey-Nagel)
Nielsen et al. 1986 [79]	Aerosole	N-HET, PAK	Ultraschall	TOL	GC-NPD	Fraktionierung über pH-Variation
Onuska et al. 1989 [70]	Sedimente	N-HET	Soxhlet	ACT-HEX	GC-MS	Fraktionierung über pH-Variation
Osborne et al. 1997 [72]	Sedimente, Schwebstoff, Aerosole	N-HET	Brumley et al. 1991	DCM	GC-MS	Fraktionierung über pH-Variation
Reineke et al. 2007 [193]	Grundwasser, Boden	N-HET	Grundwasser: SPE Boden: Ultraschall	Grundwasser: PS-DVB Boden: div. Lsg.mittel	LC-MSMS	
Svabensky et al. 2009 [188]	Boden	N-HET	Soxhlet	MeOH-ACN	LC-MSMS	
Vasilieva et al. 2011 [126]	Boden	NSO-HET, PAK	Soxhlet	Ethylacetat	GCxGC-MS	
Wakeham 1979 [71]	Sedimente	N-HET	Soxhlet	DCM	GC-NPD, GC-MS	Fraktionierung über pH-Variation
Meyer 2005 [194]	Grundwasser	NSO-HET, PAK	LLE	PME bei versch. pH	GC-MS	
Jeanneau 2007 [185]	Wasser	NSO-HET, PAK	SPE-Disks	ENVI-18	GC-MS	

4.8. Adsorption auf Aktivkohle

4.8.1. Grundlagen und Begriffsbestimmungen

Die Adsorption bezeichnet die Anlagerung bzw. Anreicherung von Substanzen auf einer Oberfläche. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht in Form von Adsorptions- und Desorptionsprozessen zwischen den über eine Grenzschicht in Kontakt stehenden Phasen ein. In Abbildung 3 sind die gebräuchlichen Begrifflichkeiten der Adsorptions- und Desorptionsprozesse nach IUPAC Konvention erläutert.

Das Medium, auf dessen Oberfläche die Sorptionsprozesse stattfinden, wird allgemein als Adsorbens bezeichnet, welches mit einer gasförmigen oder flüssigen Fluidphase in Kontakt steht. Die in der Fluidphase bzw. freien Lösung vorliegenden Verbindungen werden als Adsorptive bezeichnet, auf dem Adsorbens adsorbierte Verbindungen werden Adsorpt genannt. Der Bereich um die Grenzschicht zwischen Adsorbens und freier Lösung, in dem die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge stattfinden, wird als Grenzfilm bezeichnet. Generell wird zwischen der Physisorption, bei der die Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt vorwiegend durch Van der Waalsche Wechselwirkungen geprägt ist und der Chemisorption, bei der eine chemische Reaktion zur Bindung an der Grenzschicht führt, unterschieden [195–197].

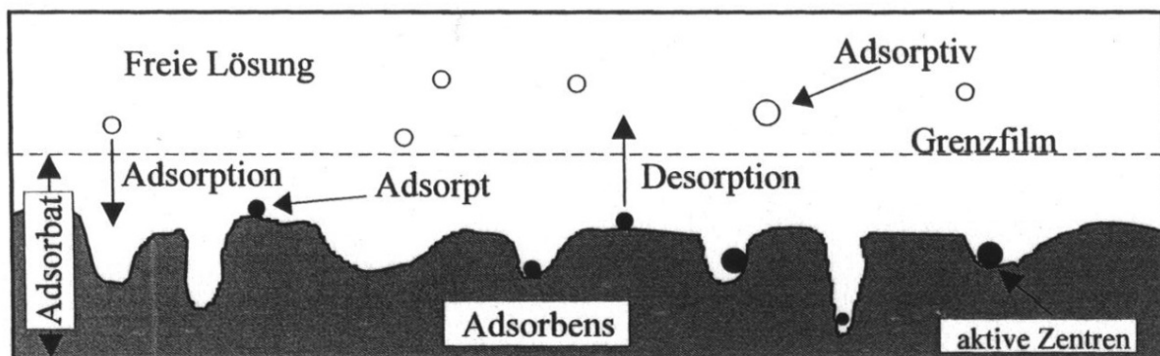


Abbildung 3: Begriffsbestimmungen nach IUPAC aus [198].

4.8.2. Aktivkohle – Herstellung und Eigenschaften

Im technischen Maßstab, beispielsweise bei der Reinigung von Abwasser in sogenannten Festbettadsorbern, werden vornehmlich Adsorbentien verwendet, die aufgrund einer stark ausgeprägten Porosität eine sehr große innere Oberfläche besitzen. Neben natürlichen Materialien wie den Zeolithen werden dabei typischer Weise Aktivkohlen verwendet [198, 199]. Aktivkohle besteht vorwiegend aus graphitartigen Strukturen und amorphem Kohlenstoff. Zur Herstellung von Aktivkohlen werden kohlenstoffhaltige Materialien wie z.B. Holzkohle, Torf, Steinkohle, Steinkohlenkoks oder Kokosnussschalen zunächst pyrolysiert und dann über eine chemische Aktivierung oder eine Gasaktivierung bei Temperaturen von bis zu 1100°C in ein hochporöses Material überführt. Prinzipiell eignen sich dabei alle Materialien mit einem hohen Kohlenstoffgehalt zwischen 40-80%, die den nach DIN EN12915 [200] geforderten Reinheitsgrad erfüllen. Dabei handelt es sich z.B. um Grenzwerte für mit Wasser extrahierbare toxische Verunreinigungen durch Schwermetalle, Cyanide und PAK.

Bei den Aktivierungsprozessen kommt es nach der vorausgehenden Pyrolyse zu einer partiellen Vergasung des Kohlenstoffausgangsmaterials und damit zu einer Ausbildung der mikroporösen Struktur. Während bei der chemischen Aktivierung häufig Säuren wie z.B. Schwefelsäure eingesetzt wird, findet die Gasaktivierung in Anwesenheit von Wasserdampf statt [201]. In Abhängigkeit vom verwendeten Rohmaterial und dem Aktivierungsverfahren können verschiedene Aktivkohlen produziert werden, die sich hinsichtlich ihrer Porenstruktur, aber auch bzgl. vorhandener funktioneller Oberflächengruppen voneinander unterscheiden. Bzgl. der Porenstruktur wird in Abhängigkeit vom Porendurchmesser nach IUPAC zwischen Makro-(>50 nm), Meso- (2-50 nm) und Mikroporen (<2 nm) differenziert (siehe Abbildung 4).

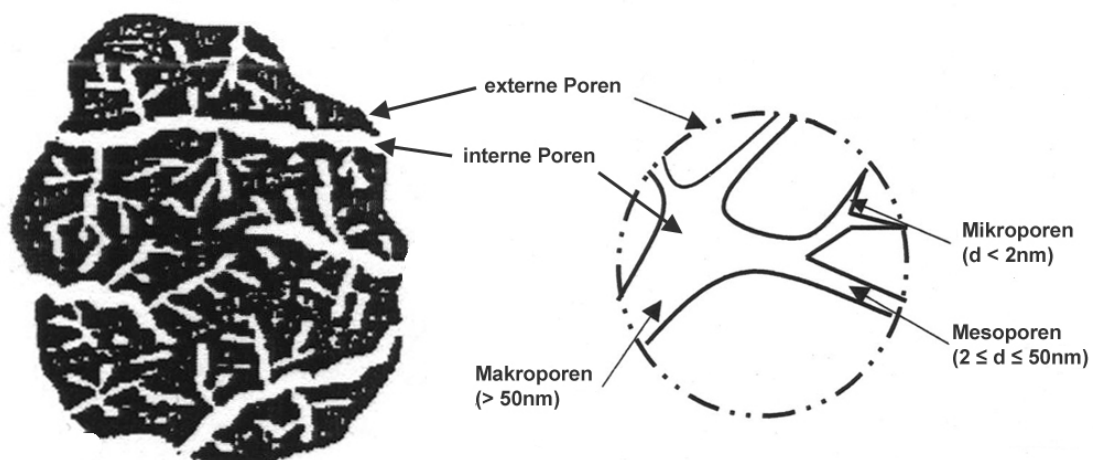


Abbildung 4: Porenstruktur von Aktivkohlen nach IUPAC-Kategorisierung (d = Porendurchmesser) (verändert nach [202]).

Die Oberfläche von Aktivkohle kann über $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ betragen, wobei ca. 95% der Gesamtoberfläche aus den Mikroporen resultiert und nur ca. 5% auf den Makroporen [196]. Die typischen funktionellen Oberflächengruppen auf Aktivkohlen sind z.B. Carboxyl-, Carbonyl- oder Phenylgruppen [203].

Diese können beispielsweise einen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht einer Verbindung besitzen

Aktivkohlen werden vornehmlich als Granulat (GAC – granulated activated carbon), in pulverisierter Form (PAC – powdered activated carbon) oder als Aktivkohlefasern hergestellt.

Zur Charakterisierung von Aktivkohlen werden nach [195] häufig die folgenden Parameter bestimmt (Auswahl):

- **Feststoffdichte:** Auch wahre Dichte genannt. Beschreibt die Dichte des Adsorbensmaterials. Bestimmt über den Quotient aus Adsorbensmasse und Feststoffvolumen.
- **Korndichte:** Dichte des Adsorbenskorns bestimmt aus der Masse des Adsorbenskorns und dessen Volumen.
- **Bettdichte:** Quotient aus der Gesamtmasse und dem Volumen einer Adsorbensschüttung.
- **Kornporosität:** Die Kornporosität ist der Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen des Adsorbenskorns.
- **Äußere Oberfläche:** Beschreibt die äußere Oberfläche des Adsorbenskorns. Für kugelförmige Adsorbenspartikel z.B. abgeschätzt aus dem Kornradius und einer idealen Kugeloberfläche.
- **Innere Oberfläche:** Standardmäßig bestimmt über Gasadsorptionsisothermen und Auswertung über die BET-Gleichung nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode, siehe [195]). Die innere Oberfläche bestimmt maßgeblich die Adsorptionskapazität eines Adsorbens.
- **Porengrößenverteilung:** Beschreibt die Porenstruktur bzgl. der Verteilung von Mikro-, Meso- und Makroporen. Bestimmt über Adsorptionsisothermen und Quecksilberporosimetrie.

Ein sehr umfangreicher Überblick über Aktivkohlen, deren Herstellung, Charakterisierung und Anwendungsbeispiele sind in [201] beschrieben.

4.8.3. Adsorptionsprozesse und deren Kinetik

Bei der Adsorption einer Verbindung kommt es zur Ausbildung von Bindungen zwischen dem Adsorptiv und den sogenannten aktiven Zentren auf der Oberfläche des Adsorbens unter Abgabe von Wärme. Die Adsorption ist demnach ein prinzipiell exothermer Prozess. Die freiwerdende Energiemenge ist bei der Adsorption auf Aktivkohle aufgrund der heterogen Verteilten freien Oberflächenenergien der aktiven Zentren sehr unterschiedlich, was sich in einem charakteristischen Adsorptionsisothermenverlauf äußert (siehe unten). In Abhängigkeit von der Bindungsenergie wird generell zwischen physisorptiven- oder chemisorptiven Prozessen unterschieden. Bei der Physisorption mit Bindungenthalpien von $<50 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegen vorwiegend Van der Waalsche Wechselwirkungen vor, während sich bei der Chemisorption kovalente Bindungen mit Reaktionsenthalpien von bis zu 450 kJ mol^{-1} ausbilden können [195].

Im Falle der Adsorption organischer Spurenstoffe auf Aktivkohlen finden fast ausschließlich reversible, physisorptive Bindungsprozesse statt [202]. Bei der Sorption einer Substanz stellt sich daher ein Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Desorptionsprozessen ein, dessen Lage vornehmlich durch die physikochemischen Eigenschaften des Adsorptivs und der Oberfläche des Adsorbens beeinflusst wird. Im Allgemeinen nimmt die Adsorbierbarkeit einer organischen Verbindung auf Aktivkohle mit abnehmender Polarität zu. Zudem wird die Adsorbierbarkeit einer Verbindung in Mehrstoffsystemen von der Anwesenheit und Konzentration konkurrierender Adsorptive beeinflusst [203]. Bei der adsorptiven Reinigung von belastetem Fluss- oder Grundwasser spielen im Besonderen auch natürliche organische Kohlenstoffverbindungen (NOM – natural organic matter) wie z.B. Huminstoffe eine große Rolle. Diese organischen Makromoleküle können in die Poren von Aktivkohlen eingelagert werden und die Adsorbierbarkeit organischer Spurenverunreinigungen negativ beeinflussen [204]. Aber auch äußere Einflüsse wie die Temperatur oder der pH-Wert besitzen einen Einfluss auf die Lage des Sorptionsgleichgewichtes. Letzteres besitzt eine besondere Bedeutung bei der Adsorption von Säuren, Basen und allgemein ionischen Verbindungen. Entsprechend ist auch eine Abhängigkeit der basischen N-Heterocyclen vom vorliegenden pH-Wert zu erwarten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher exemplarisch die Adsorbierbarkeit des 2-Methylchinolins bei verschiedenen pH-Werten untersucht (siehe Kapitel 6.6.2).

Die Gleichgewichtseinstellung des Adsorptionsvorgangs läuft nicht spontan ab, sondern ist abhängig von geschwindigkeitsbestimmenden Transportprozessen des Adsorptivs. Die Kinetik des Adsorptionsvorgangs wird dabei vorwiegend durch Diffusionsprozesse im Grenzfilm um das Adsorbenskorn und in dessen Porenvolumen bestimmt. Nach [195] werden dabei die folgenden Prozesse unterschieden:

1. Stofftransport aus der freien Lösung an den Rand des Grenzfilms um die Oberfläche des Adsorbenskorns.
2. Filmdiffusion: Stofftransport durch den Grenzfilm an die Oberfläche des Adsorbenskorns.
3. Korndiffusion: Stofftransport im Inneren des Adsorbenskorns. Die Korndiffusion wird weiterhin unterschieden in:
 - a. Porendiffusion: Stofftransport im Porenvolumen des Adsorbenskorns.
 - b. Oberflächendiffusion: Stofftransport im adsorbierten Zustand auf der Oberfläche des Adsorbens.
4. Energetische Wechselwirkung des Adsorptivs mit den aktiven Zentren der Adsorbensoberfläche.

Da der Stofftransport aus der freien Lösung (1.) und der eigentliche Bindungsprozess in Form der physisorptiven oder chemisorptiven Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und aktivem Zentrum (4.) vergleichsweise schnell ablaufen, werden diese Prozesse in vielen Adsorptionsmodellen vernachlässigt. Vertiefende Grundlagen zur Adsorptionskinetik sowie Methoden zur Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeiten sind in [195] beschrieben.

4.8.4. Adsorptionsisothermen zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes

Zur Untersuchung der Adsorbierbarkeit einer Verbindung werden typischer Weise Adsorptionsisothermen in Labor-Batchversuchen bestimmt. Eine Adsorptionsisotherme ist die Funktion der Beladung des Adsorptivs auf dem Adsorbens q_{eq} und der Konzentration in der freien Lösung c_{eq} im Gleichgewichtszustand bei konstanter Temperatur. Zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen werden im Laborversuch mehrere Batchansätze mit identischen Volumina V einer Adsorptivlösung bestimmter Konzentration c_0 mit variierenden Adsorbensmassen M versetzt und dann bis zur Gleichgewichtseinstellung über mehrere Tage geschüttelt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wird die Konzentration des Adsorptivs in der freien Lösung c_{eq} ermittelt und die Beladung q_{eq} gemäß der folgenden Gleichung bestimmt.

$$q_{\text{eq}} = \frac{V}{M} \cdot (c_0 - c_{\text{eq}}) \quad (1)$$

Adsorptionsisothermen können in Abhängigkeit von den Systembedingungen unterschiedliche Verläufe annehmen. Eine Klassifizierung typischer Adsorptionsisothermenverläufe ist in Abbildung 5 dargestellt.

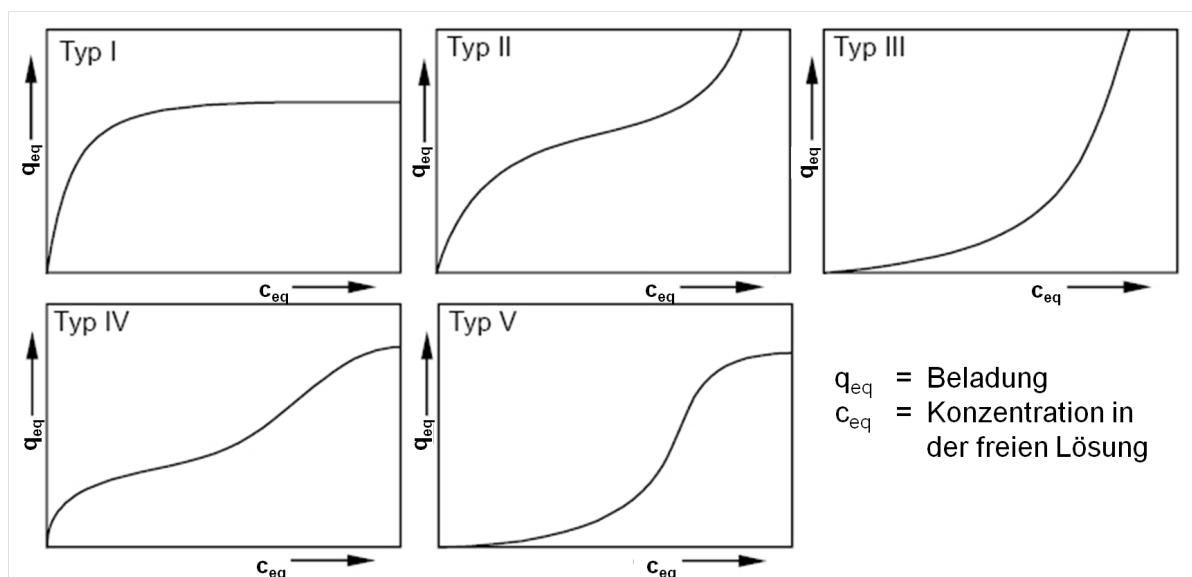


Abbildung 5: Verläufe von Adsorptionsisothermen (verändert nach [196]). Aufgetragen ist die Beladung des Adsorptivs auf dem Adsorbens q_{eq} gegen die Konzentration des Adsorptivs in der freien Lösung c_{eq} im Gleichgewichtszustand.

Bei der Adsorptionsisotherme vom Typ I bildet sich, im Gegensatz zu den Typ II und Typ IV Isothermen, eine einlagige Adsorptionschicht auf der Oberfläche des Adsorbens aus. Basierend auf der heterogenen Energieverteilung der aktiven Zentren wird bei geringer Gleichgewichtskonzentration eine vergleichsweise hohe Beladung gefunden. Mit zunehmender Beladung des Adsorbens sind nur noch energetisch ungünstigere Adsorptionsplätze vorhanden, bis schließlich keine weitere Beladung des Adsorbens mehr möglich ist. Bei den Adsorptionsisothermen vom Typ III oder Typ V begünstigen bereits adsorbierte Moleküle die weitere Beladung der Oberfläche [196, 202].

Zur quantitativen Auswertung von Adsorptionsisothermen sind viele verschiedene empirische und theoretisch begründete Modelle vorhanden. Die zwei in der wässrigen Phase in der Praxis häufig angewendeten Modelle sind das theoretische Modell nach Langmuir und das empirische Modell nach Freundlich, die im Folgenden beschrieben werden:

Das Langmuir-Modell

Das Langmuir-Modell ist die erste theoretische Beschreibung des Verlaufs von Adsorptionsisothermen und wurde für Gas/Feststoff-Systeme 1918 entwickelt. Viele später entwickelte Gleichungen basieren auf dem Modell oder dessen Konzept. Dem Modell liegen folgende Annahmen zu Grunde [196, 205]:

1. Die Oberfläche des Adsorbens ist homogen. Alle Adsorptionsplätze besitzen die gleiche freie Oberflächenenergie.
2. Bei der Adsorption wird nur eine Adsorptionschicht auf dem Adsorbens ausgebildet.
3. Bereits adsorbierte Moleküle beeinflussen den weiteren Adsorptionsvorgang nicht.
4. Zwischen den adsorbierten Molekülen treten keine Wechselwirkungen auf.

$$\theta = \frac{K_L \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (2)$$

$$\frac{q_{eq}}{q_{max}} = \frac{K_L \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (3)$$

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (4)$$

$$\theta: \left(\frac{\text{besetzte Adsorptionsplätze } q_{eq}}{\text{insg.vorhandene Adsorptionsplätze } q_{max}} \right)$$

$$K_L : \text{ Langmuir Koeffizient } \left(K_L = \frac{k_{\text{Ads}}}{k_{\text{Des}}} \right)$$

Die Gleichung (4) kann folgendermaßen linearisiert werden:

$$\frac{c_{\text{eq}}}{q_{\text{eq}}} = \frac{1}{q_{\text{max}} \cdot K_L} + \frac{c_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}} \quad (5)$$

Aus der graphischen Auftragung von $c_{\text{eq}}/q_{\text{eq}}$ gegen c_{eq} kann der Langmuir Koeffizient K_L aus dem Achsenabschnitt und die maximale Beladung q_{max} aus der Steigung der Geraden bestimmt werden. Der Parameter q_{max} eignet sich zur Beschreibung der Oberfläche eines Adsorbens. Zur Veranschaulichung der Bedeutung der Langmuir Parameter sind in Abbildung 6 Adsorptionsisothermenverläufe mit variablen Werten für K_L und q_{max} dargestellt.

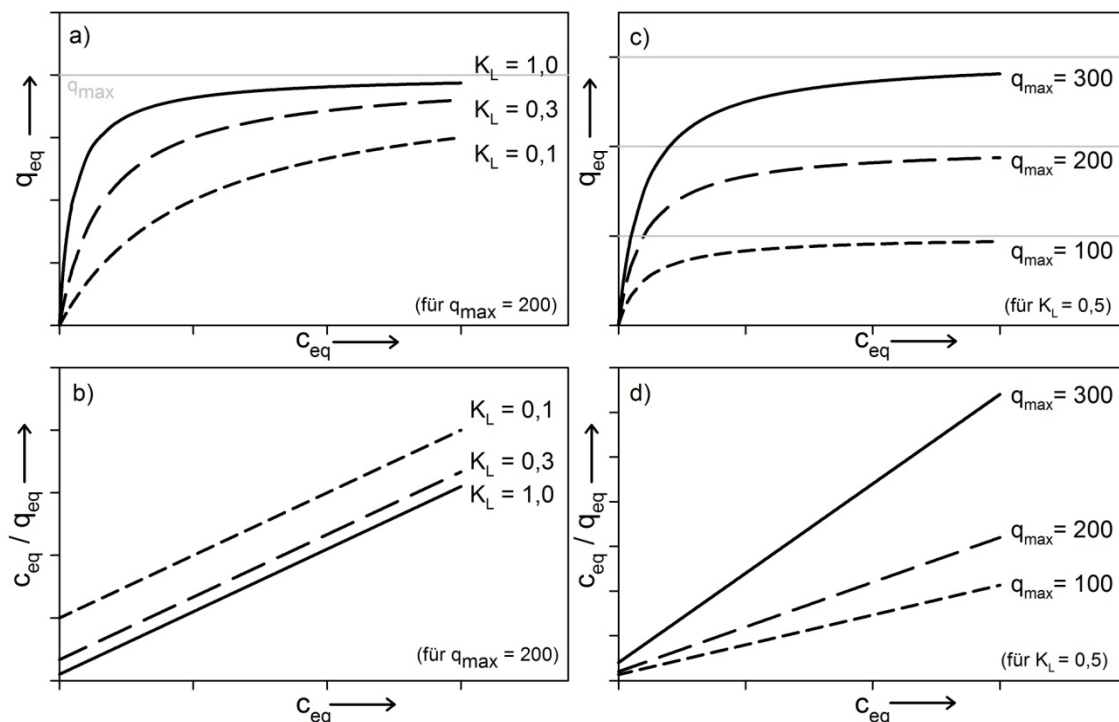


Abbildung 6: Verlauf der Langmuir-Adsorptionsisothermen für variable Langmuir-Koeffizienten K_L (a und b) bzw. Maximalbeladungen q_{max} (c und d). Die jeweilige linearisierte Form der Langmuir-Adsorptionsisothermen gemäß Gleichung (5) ist in b) und d) abgebildet.

Das Freundlich-Modell

Das Freundlich-Modell aus dem Jahr 1906 ist ein empirisches Modell, das den Adsorptionsisothermenverlauf von organischen Spurenstoffen aus wässrigen Lösungen auf Aktivkohle häufig deutlich besser beschreibt als das Langmuir-Modell, da es insbesondere auch die Heterogenität von Adsorbensoberflächen berücksichtigt [206].

$$q_{\text{eq}} = K_f \cdot c_{\text{eq}}^{n_f} \quad (6)$$

K_f : Freundlichkoeffizient [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} / (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})^n$]

n_f : Freundlichexponent

c_{eq} : Konzentration in der Lösung im Gleichgewichtszustand

q_{eq} : Beladung des Adsorbens im Gleichgewichtszustand

Durch die Logarithmierung der Exponentialfunktion (6) wird die Gleichung linearisiert:

$$\log q_{\text{eq}} = \log K_f + n_f \cdot \log c_{\text{eq}} \quad (7)$$

Aus der graphischen Auftragung von $\log q_{\text{eq}}$ gegen $\log c_{\text{eq}}$ kann aus dem Achsenabschnitt der Freundlichkoeffizient K_f und aus der Steigung der Geraden der Freundlichexponent n_f ermittelt werden. Die Beladung q_{eq} des Adsorbens wird nach Gleichung (1) bestimmt.

Die geeignete Beschreibung von Adsorptionsisothermen nach dem empirischen Modell von Freundlich konnte in vielen Studien gezeigt werden. Freundlich-Adsorptionsisothermendaten von PAK und BTEX auf Aktivkohlen sind beispielsweise in [203, 207, 208] angegeben.

Auch in der vorliegenden Arbeit wurden alle Adsorptionsisothermen nach dem Freundlichmodell ausgewertet (siehe Kapitel 6.6). Dennoch ist das Modell nur zur Beschreibung eines eingeschränkten Gleichgewichtsbereiches von Adsorptionsisothermen geeignet, da diese typischer Weise einer maximalen Beladung (wie z.B. nach Langmuir) zustreben, bei der die Adsorptionskapazität des Adsorbens vollständig erschöpft ist. Entsprechend sollte daher als zusätzlicher Parameter auch der im Experiment erfasste Gleichgewichtskonzentrationsbereich angegeben werden.

Zur Veranschaulichung der Bedeutung der Freundlich Parameter sind in Abbildung 7 Adsorptionsisothermenverläufe mit variablen K_f - und n_f -Werten dargestellt.

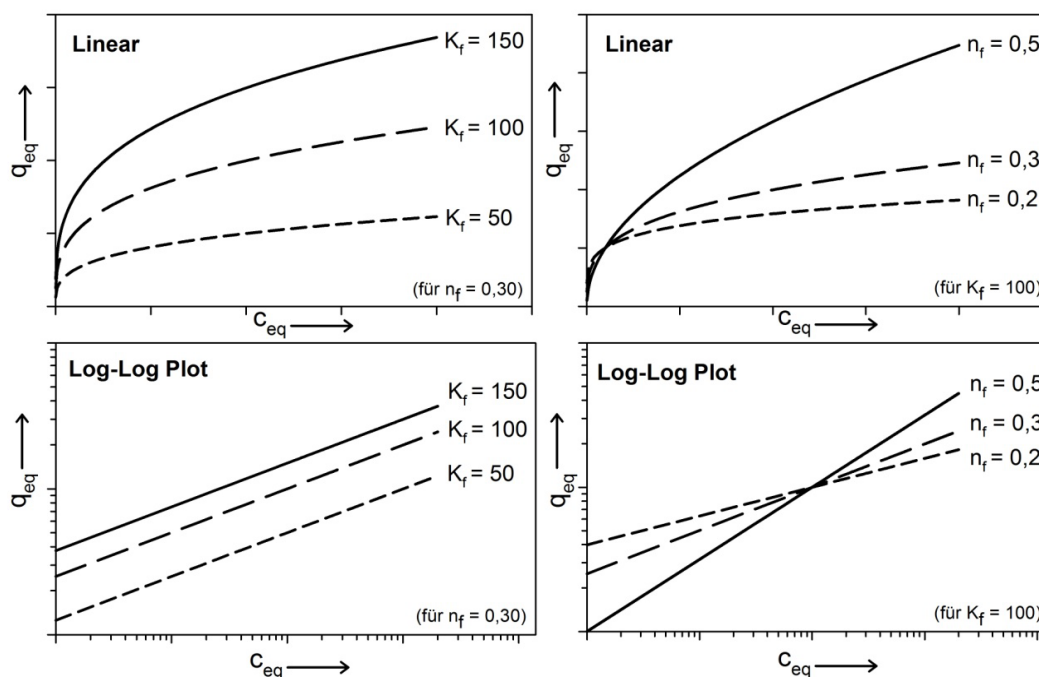


Abbildung 7: Verlauf der Freundlich-Adsorptionsisothermen für variable Freundlichkoeffizienten K_f (linke Seite) und Freundlichexponenten n_f (rechte Seite) in der linearen Auftragung (oben) und im Log-Log Plot (unten). K_f in der Einheit $\text{mg g}^{-1} / (\text{mg l}^{-1})^n$.

4.8.5. Adsorptionsuntersuchungen in durchströmten Systemen

Neben der Betrachtung des Gleichgewichtszustandes von Sorptionsprozessen über Adsorptionsisothermen werden häufig auch Säulenversuche durchgeführt um z.B. die Adsorptionskapazität bestimmter Adsorbentien zu untersuchen. Dabei werden mit einem Adsorbens befüllte Säulen bzw. Festbettreaktoren kontinuierlich von einem Gas oder einer wässrigen Lösung durchströmt und die Durchbruchkurven der enthaltenen Verbindungen bestimmt.

Zur Bestimmung der Durchbruchkurven werden in zeitlichen Abständen Proben des Ablaufwassers einer Säule bzw. eines Festbettreaktors genommen und analysiert. Sobald die Substanz mit der geringsten Adsorbierbarkeit nachweisbar wird, hat der Durchbruch stattgefunden. Nachfolgend treten Substanzen in der Reihenfolge ihres Adsorptionspotentials im Ablauf auf. Die Durchbruchkurven beschreiben dabei einen charakteristischen, sigmoidalen Verlauf, der von der Adsorptionskinetik und den Strömungsbedingungen im Festbettreaktor bestimmt wird. Im Falle der Betrachtung eines Mehrkomponentensystems steigen die Konzentrationen der Verbindungen auf größere Werte als im Zulauf c_0 an, da unter den Konkurrenzbedingungen auch eine Verdrängung bereits adsorbierter Moleküle durch besser adsorbierende Substanzen erfolgt. [197, 202, 203]. In Abbildung 8 ist der Verlauf einer Durchbruchkurve für die Adsorption einer Einzelkomponente dargestellt.

Die Beladung des verwendeten Adsorbens bis zum Durchbruch der Verbindung (q_d) kann unter Annahme einer konstanten Zulaufkonzentration ($c_0 = \text{konst.}$) und einem konstanten Volumenstrom ($v_F = \text{konst.}$) dabei aus der Adsorbensmenge im Festbettreaktor (M_{Ads}), und der vergangenen Zeit bis zum Durchbruch ($t-t_0$) bestimmt werden:

$$q_d = \frac{c_0 \cdot v_F \cdot (t - t_0)}{M_{\text{Ads}}} \quad (8)$$

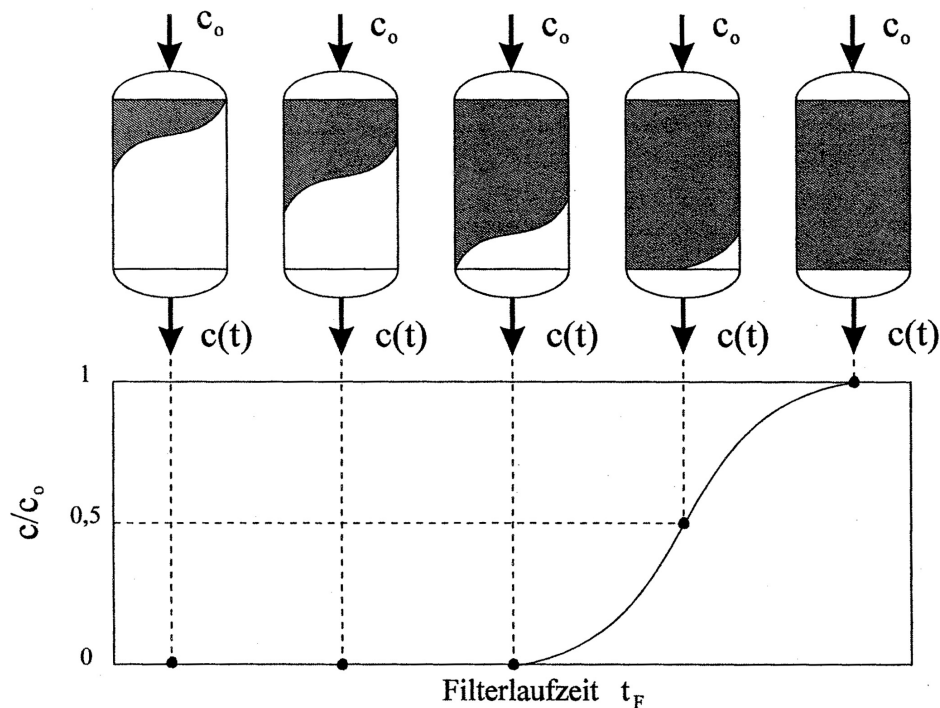


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Durchbruchkurve in einem Festbettreaktor für den Fall einer Einzelkomponente (verändert nach [198]).

4.8.6. Modelle zur Berechnung von Durchbruchkurven

Für die Vorausberechnung von Durchbruchkurven in Festbettreaktoren sind verschiedene Modelle verfügbar. Eine kommerziell erhältliche Software ist das Programm LDF von Prof. Dr. Worch (TU-Dresden), welches auch in dieser Arbeit angewendet wurde und daher in Kürze vorgestellt werden soll.

Die verwendete Software LDF in der Version 2.4 von Prof Dr. Eckhard Worch (TU Dresden) zur Modellierung von Durchbruchkurven basiert auf Stofftransportgleichungen mit linearer Triebkraft (linear driving force – LDF) und ermöglicht die Berechnung für Mehrkomponentensysteme mit maximal sechs Verbindungen [209]. Zur erforderlichen Berechnung der sich einstellenden Gleichgewichte eines Mehrkomponentensystems zwischen Beladung auf der Aktivkohle q_{eq} und Konzentration in der freien Lösung c_{eq} wird die ursprünglich von Myers und Prausnitz entwickelte IAS-Theorie (ideal adsorbed solution Theorie, zur Vertiefung siehe [195]) angewendet. Hierfür sind als Eingabewerte die Einzeladsorptionsparameter der im Gemisch vorliegenden Verbindungen (Freundlichkoeffizient k_f , Freundlichexponent n_f) und die Zulaufkonzentration c_0 erforderlich. Zur Modellierung der Durchbruchkurven sind neben den ebenfalls stoffspezifischen, kinetischen Parametern der Filmdiffusion (k_{faV}) und der Korndiffusion (k_{saV}) weiterhin systemspezifische Angaben wie die Adsorbensmasse, Bettichte und der Volumenstrom notwendig. Eine Unterscheidung der Korndiffusion in Oberflächen- und Porendiffusion ist im LDF-Modell nicht erforderlich. Die kinetischen Parameter k_{faV} und k_{saV} können in der Software über empirische Gleichungen abgeschätzt werden.

5. Experimenteller Teil

5.1. Substanzspektrum und analytische Messverfahren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Verfahren für die quantitative Analytik von insgesamt 101 aromatischen Verbindungen entwickelt (siehe Tabelle 10). Das Substanzspektrum besteht dabei in erster Linie aus Verbindungen, die typischer Weise an teerölkontaminierten Altlaststandorten nachweisbar sind. Dazu gehören die leichtflüchtigen BTEX und weitere einkernige Substanzen wie die Trimethylbenzole (TMB), die polyzyklischen 16 EPA-PAK und alkylierte PAK, sowie Alkylphenole und im Besonderen eine große Anzahl heterocyclischer PAK. Die Auswahl der Substanzen beruht zum Teil auf der Identifizierung der Verbindungen in teerölkontaminierten Grundwasserproben mit Hilfe von GC-MS Messungen und der Recherche in massenspektrometrischen Bibliotheken. Neben Grund- und Flusswasserproben wurden Sedimentproben, Schwebstoffproben und Teeröle, sowie artifizielle Gemische von Referenzstandards in organischen Lösungsmitteln und Reinstwasser analysiert. Die qualitative und quantitative Analytik der Substanzen wurde über GC-MS, Headspace GC-FID, LC-DAD/FLD und LC-MSMS realisiert. Zur Absicherung der Analytik und Korrektur verfahrensbedingter Ungenauigkeiten wurden insgesamt 11 interne Standards verwendet.

Tabelle 10: Substanzspektrum und analytische Messverfahren.

	Substanzname	CAS-Nr.	HS-GC	GC-MS	LC-MSMS	LC-DAD/FLD
BTEX + Trimethylbenzole	Benzol	71-43-2	x			x
	Toluol	108-88-3	x			x
	Ethylbenzol	100-41-4	x			
	m-Xylol	108-38-3	x			
	p-Xylol	106-42-3	x			
	o-Xylol	95-47-6	x			
	1,2,3-Trimethylbenzol	526-73-8	x			
	1,2,4-Trimethylbenzol	95-63-6	x			
	1,3,5-Trimethylbenzol	108-67-8	x			
Alkylphenole	Phenol	108-95-2		x		x
	2-Methylphenol	95-48-7		x		
	3-Methylphenol	108-39-4		x		
	4-Methylphenol	106-44-5		x		
	2,3-Dimethylphenol	526-75-0		x		
	2,4-Dimethylphenol	105-67-9		x		
	2,5-Dimethylphenol	95-87-4		x		
	2,6-Dimethylphenol	576-26-1		x		
	3,4-Dimethylphenol	95-65-8		x		
	3,5-Dimethylphenol	108-68-9		x		
	2,3,5-Trimethylphenol	697-82-5		x		
	2,3,6-Trimethylphenol	2416-94-6		x		
	2,4,6-Trimethylphenol	527-60-6		x		
	3,4,5-Trimethylphenol	527-54-8		x		

Tabelle 10: (Fortsetzung)

	Substanzname	CAS-Nr.	HS-GC	GC-MS	LC-MSMS	LC-DAD/FLD
EPA-PAK	Acenaphthen	83-32-9		x		
	Acenaphthylen	208-96-8		x		
	Anthracen	120-12-7		x		
	Benzo[a]anthracen	56-55-3		x		
	Benzo[a]pyren	50-32-8		x		
	Benzo[b]fluoranthen	205-99-2		x		
	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2		x		
	Benzo[k]fluoranthen	207-08-9		x		
	Chrysen	218-01-9		x		
	Dibenzo[a,h]anthracen	53-70-3		x		
	Fluoranthen	206-44-0		x		
	Fuoren	86-73-7		x		
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5		x		
	Naphthalin	91-20-3	x	x		x
	Phenanthren	85-01-8		x		
Pyren	129-00-0		x			
Aromaten und AlkylNaphthaline	Indan	496-11-7	x	x		
	Inden	95-13-6	x	x		
	2-Methylinden	2177-47-1	x	x		
	Biphenyl	92-52-4		x		
	1-Methylnaphthalin	90-12-0		x		
	2-Methylnaphthalin	91-57-6		x		
	1-Ethylnaphthalin	1127-76-0		x		
	2-Ethylnaphthalin	939-27-5		x		
	1,2-Dimethylnaphthalin	573-98-8		x		
	1,3-Dimethylnaphthalin	575-41-7		x		
	1,4-Dimethylnaphthalin	571-58-4		x		
	1,5-Dimethylnaphthalin	571-61-9		x		
	1,6-Dimethylnaphthalin	575-43-9		x		
	1,8-Dimethylnaphthalin	569-41-5		x		
	2,3-Dimethylnaphthalin	581-40-8		x		
2,6-Dimethylnaphthalin	581-42-0		x			
2,7-Dimethylnaphthalin	582-16-1		x			
S-Heterocyclen	Thiophen	110-02-1	x			
	2-Methylthiophen	554-14-3	x			
	3-Methylthiophen	616-44-4	x			
	Tetrahydrothiophen	110-01-0	x			
	1-Benzothiophen	95-15-8	x	x		x
	2-Methylbenzothiophen	1195-14-8		x		
	3-Methylbenzothiophen	1455-18-1		x		
	Dibenzothiophen	132-65-0		x		
4,6-Dimethyldibenzothiophen	1207-12-1		x			

Tabelle 10: (Fortsetzung)

	Substanzname	CAS-Nr.	HS-GC	GC-MS	LC-MSMS	LC-DAD/FLD
O-Heterocyclus	Benzo[b]furan	271-89-6	x	x		x
	2-Methylbenzofuran	4265-25-2	x	x		
	2,3-Dimethylbenzofuran	3782-00-1		x		
	Dibenzofuran	132-64-9		x		
	Xanthen	92-83-1		x		
	2-Hydroxydibenzofuran	86-77-1		x		
	Xanthon	90-47-1		x		
N-Heterocyclus	Chinolin	91-22-5		x	x	
	Isochinolin	119-65-3		x	x	
	2(1H)-Chinolinon	59-31-4			x	
	Indol	120-72-9		x		
	2-Methylchinolin	91-63-4		x	x	x
	3-Methylchinolin	612-58-8		x	x	
	4-Methylchinolin	491-35-0		x	x	
	6-Methylchinolin	91-62-3		x	x	
	7-Methylchinolin	612-60-2		x	x	
	8-Methylchinolin	611-32-5		x	x	
	1-Methylisochinolin	1721-93-3		x	x	
	3-Methylisochinolin	1125-80-0		x	x	
	2,6-Dimethylchinolin	877-43-0		x	x	
	2-Phenylpyridin	1008-89-5		x	x	
	3-Phenylpyridin	1008-88-4		x	x	
	4-Phenylpyridin	939-23-1		x	x	
	Acridin	260-94-6		x	x	
	9-Methylacridin	611-64-3		x	x	
	9(10H)-Acridinon	578-95-0			x	
	Phenanthridin	229-87-8		x	x	
6(5H)-Phenanthridinon	1015-89-0		x	x		
Carbazol	86-74-8		x			
9-Methylcarbazol	1484-12-4		x			
2-Hydroxycarbazol	86-79-3		x			
Sonstige	1-Indanon	83-33-0		x		
	1-Cyanonaphthalin	86-53-3		x		
	1-Naphthol	90-15-3		x		
	2-Naphthol	135-19-3		x		
	1-Aminonaphthalin	134-32-7		x		

Tabelle 10: (Fortsetzung)

	Substanzname	CAS-Nr.	HS-GC	GC-MS	LC-MSMS	LC-DAD/FLD
interne Standards	Benzotrifluorid	89-08-8	x			
	Chlorbenzol	108-90-7	x			
	1-Brom-4-Fluorbenzol	460-00-4	x			
	Naphthalin D8	1146-65-2		x		
	Acenaphthen D10	15067-26-2		x		
	Anthracen D10	1719-06-8		x		
	Perylen D12	1520-96-3		x		
	Dibenzo[a,h]anthracen D14	13250-98-1		x		
	Phenol D6	13127-88-3		x		
	Chinolin D7	34071-94-8			x	
	Acridin D9	34749-75-2		x	x	

5.2. Probenahme und Lagerung / Vorort-Parameter

Bei der Beprobung von **Grundwassermessstellen** wurde unter Berücksichtigung der DIN- und ISO-Vorschriften zur Probenahme aus Grundwasserleitern [210] bzw. [211] vorgegangen. Soweit vorhanden, wurden vorab die Ausbaupläne gesichtet um den verfilterten Bereich der Messstellen zu erfassen. Zur exakten Bestimmung der Endteufe und des Pegelstandes wurde vor Ort ein Lichtlot verwendet. Vor der Probenahme wurde mindestens das Dreifache Standwasservolumen mit einer Edelstahltauchpumpe (Grundfos MP-1) abgepumpt und zeitgleich die Vor-Ort-Parameter Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Redoxpotential erfasst.

Die verwendeten Vor-Ort-Messgeräte der Firma WTW wurden zuvor kalibriert bzw. mit Referenzlösungen überprüft. Die Probenahme wurde erst nach einer konstanten Einstellung der Vor-Ort-Parameter durchgeführt und dabei die Pumprate weitgehend minimiert (1-2 L min⁻¹) um einen Luftsauerstoffeintrag zu unterbinden. Die verwendeten Probengefäße (Braunglasflaschen) wurden mit dem Probewasser sorgfältig vorgespült und nach der Befüllung direkt fixiert. Dazu wurde den Proben entweder eine konzentrierte Natriumazidlösung zugegeben (Probenkonzentration 100-150 mg l⁻¹) oder mit HCl konz. auf pH 1-2 angesäuert. Die fixierten Proben wurden ohne Lufteinschlüsse mit Schliffstopfen oder PTFE- Bördeldeckeln luftdicht verschlossen und sofort in eisgekühlten Kühlboxen gelagert.

Im Labor eingetroffen wurden die Proben bis zur Verarbeitung im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Die Verarbeitung der Proben erfolgte spätestens innerhalb einer Arbeitswoche. Zur Berücksichtigung von verfahrensbedingten Verunreinigungen wurden parallel zu allen Probenahmekampagnen Blindwerte angesetzt. Dazu wurden identische Probengefäße mit Reinstwasser befüllt und diese analog wie die Proben behandelt. Weiterhin wurden vorab im Labor Blindwerte der Pumpe und des Schlauchmaterials angesetzt. Alle Proben, die für eine Analyse auf leichtflüchtige Verbindungen mittels Headspace GC-FID bestimmt waren, wurden direkt vor Ort in mit ca. 20 mg Natriumazid versetzte Headspacevials gefüllt

(Probenvolumen 10 ml), dann 25 µl der Lösung mit den internen Standards (IS-HSGC, Abschnitt 5.5.2) zugegeben und luftdicht mit PTFE-Bördeldeckeln vercrimpt.

Flusswasserproben wurden grundsätzlich vom Ufer aus mit Hilfe einer Teleskopstange durchgeführt. Dabei wurden 1L Braunglasflaschen mehrmals mit dem Flusswasser vorgespült und diese dann ca. 10-20 cm unterhalb der Wasseroberfläche aus dem strömenden Wasserkörper befüllt. Die Flaschen wurden direkt durch Zugabe einer konzentrierten Natriumazidlösung (Probenkonzentration $> 100 \text{ mg l}^{-1}$) oder durch Ansäuern auf pH 1 mit HCl konz. gegenüber mikrobiellen Abbauprozessen fixiert. Die fixierten Proben wurden ohne Lufteinschlüsse mit Schliffstopfen luftdicht verschlossen und sofort in eisgekühlten Kühlboxen gelagert. Im Labor eingetroffen wurden die Proben bis zur Verarbeitung im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Die Verarbeitung der Proben erfolgte spätestens innerhalb einer Arbeitswoche. Auch bei der Beprobung von Fließgewässern wurden zur Absicherung der Messergebnisse in jedem Fall Blindwertproben angesetzt.

Sedimentproben wurden im Uferbereich mit Hilfe von Sedimentgreifern (nach Ekman-Birge bzw. van Veen) genommen. Die Proben wurden dann direkt in verschließbare Aluminiumschalen abgefüllt und in eisgekühlten Kühlboxen gelagert. Im Labor eingetroffen wurden die Proben im Gefrierschrank bei -18 °C bis zur Verarbeitung gelagert.

Schwebstoffproben. Aus Flusswasserproben im Labor abfiltrierte Schwebstoffe wurden in die verwendeten Glasfaserfilter eingefaltet, in Headspacevials überführt und dann luftdicht verschlossen bei -18 °C bis zur Extraktion gelagert.

Proben aus Labor- und Säulenversuchen wurden in den meisten Fällen direkt weiterverarbeitet und analysiert. Bei kurzen Lagerperioden im Bereich weniger Stunden wurden die Proben gekühlt und/oder Dunkel gestellt um Abbauprozesse zu unterbinden.

Für die **Vor-Ort Messungen** wurden folgende Geräte eingesetzt:

- Sauerstoffmessungen über WTW Oxi 197 mit Elektrode CelloX 325 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim). Weiterhin Ausgabe der Temperatur über diese Messung.
- pH-Messungen über WTW pH 197 mit Elektrode Sentix 41 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim)
- Redoxpotential über WTW pH 197 mit Redox-Elektrode (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim)
- Leitfähigkeiten über WTW LF 197 mit Elektrode TetraCon 325 (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim)

5.3. Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahren

Das im Folgenden beschriebene Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit primär für die schnelle Bearbeitung einer großen Probenanzahl verwendet und ist angelehnt an ein in [194] beschriebenes Verfahren. Es beruht auf der flüssig-flüssig Extraktion eines geringen Probevolumens von 20 ml mit Methylvalerat und ist mit einem Anreicherungsfaktor von 23,2 vorwiegend für höher belastete Proben geeignet. In Kombination mit der GC-MS Analytik (siehe Kapitel 5.6) werden für die meisten Verbindungen Bestimmungsgrenzen in der Größenordnung von $0,1-0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ erreicht. Neben den Proben aus der in Kapitel 6.9 beschriebenen Säulenversuchsreihe mit Realwasser wurde das Verfahren auch zur Vorbereitung belasteter Grundwasserproben der Altlaststandorte in Brunn am Gebirge und Lünen verwendet (siehe Kapitel 6.3 bzw 6.1).

5.3.1. Verfahrensvorschrift

Vorbereitungen:

Das verwendete Methylvalerat (Merck, zur Synthese) erwies sich im gelieferten Zustand aufgrund der Vielzahl der enthaltenen Verunreinigungen für eine empfindliche GC-MS Analytik als ungeeignet. Das Methylvalerat wurde daher vor der Verwendung mindestens dreimal in einer Destillationsapparatur destilliert und die Reinheit anschließend über GC-MS Messungen im Scanmodus überprüft (siehe Abbildung 9).

Das für die Trocknung eingesetzte Natriumsulfat wird im Muffelofen bei $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 120 min ausgeglüht und im Exsiccator gelagert. Ebenso werden alle verwendeten Vials vorab im Muffelofen bei $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 120 min ausgeglüht.

Zur späteren Quantifizierung wurde eine Lösung mit internen Standards in dreifach destilliertem Methylvalerat angesetzt. Die Konzentrationen betragen jeweils 1 mg l^{-1} .

Interne Standards

- IS-PME (Naphthalin D8, Anthracen D10, Dibenzo[a,h]anthracen D14, $c = 1 \text{ mg l}^{-1}$, in Methylvalerat)

Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Methylvalerat:

1. 20 ml der zu extrahierenden Wasserprobe werden in ein 22,4 ml Headspace-Vial mit Bördelrand überführt
2. Zugabe von 50 μl der internen Standard Lösung IS-PME
3. Schütteln der Probe bis zur vollständigen Lösung des IS-PME in der wässrigen Probe
4. Zugabe von 950 μl destilliertem Methylvalerat
5. Luftdichtes vercrimpen des Vials und 60 min Extraktion im Überkopfschüttler

6. Probe ca. 15 min ruhen lassen bis eine vollständige Phasentrennung erfolgt ist (im Falle einer Emulsionsbildung wird die Probelösung 5 min bei 3500 UpM zentrifugiert)
7. Abnehmen des Methylvalerats mit einer Pasteurpipette (ca. 600 μ l)
8. Trocknung des Extraktes über Natriumsulfat in einem 1,5 ml Braunglasvial
9. Für die GC-MS Messung wird ein Aliquot (ca. 100 μ l) des Extraktes in ein Vial mit Mikroinsert überführt; der verbleibende Extrakt wird als Rückstellprobe tiefgekühlt.
10. Die Analyse über GC-MS erfolgt nach der in Kapitel 5.6 beschriebenen Methode

Die im Rahmen des Verfahrens verwendeten Chemikalien, Verbrauchsmaterialien und Laborgeräte sind im Anhang im Abschnitt A5 auf S.245 aufgelistet.

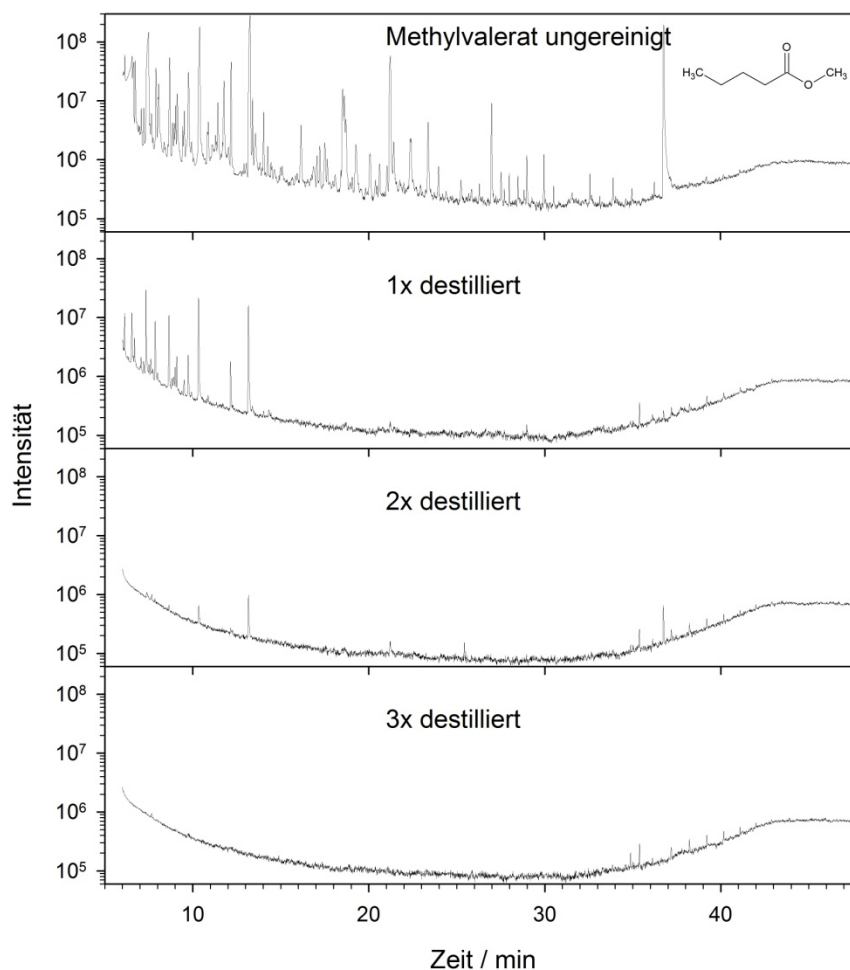


Abbildung 9: Destillative Reinigung des für die flüssig-flüssig Extraktion verwendeten Methylvalerats. Dargestellt sind GC-MS Chromatogramme im Massenbereich $m/z = 50-350$ des unbehandelten und destillierten Methylvalerats.

5.3.2. Wiederfindungen des Verfahrens / Verfahrenspräzision

Zur Bestimmung der Extraktionsausbeuten des Verfahrens wurde aus der GC-MS Stammlösung (siehe Abschnitt 5.6.2) eine Probelösung mit einer Konzentration von $3,33 \mu\text{g l}^{-1}$ je Analyt in Reinstwasser angesetzt. Von dieser Lösung wurden sechs Aliquote a 20 ml entsprechend der Verfahrensvorschrift extrahiert und über GC-MS analysiert. In Tabelle 11 sind die Wiederfindungen des Verfahrens für die Analyte und die Verfahrenspräzision in Form der relativen Standardabweichung σ (RSD) aus den sechs Ansätzen dargestellt. Die Ergebnisse veranschaulichen für alle erfassten Verbindungen eine Wiederfindung von im Mittel 95% und eine Verfahrenspräzision von $<5\%$ RSD.

Tabelle 11: Wiederfindungen des Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahrens mit Methylvalerat. Angegeben ist die mittlere Wiederfindung in % und die Standardabweichung σ aus sechs Ansätzen. Die Ausgangskonzentration der Verbindungen in den extrahierten Wasserproben betrug je $3,33 \mu\text{g l}^{-1}$. Der Anreicherungsfaktor der Extraktion beträgt 23,2.

	Verbindung	%	$\pm\sigma$		Verbindung	%	$\pm\sigma$		Verbindung	%	$\pm\sigma$	
Phenole	Phenol	67	2,1	Alkyl-PAK und PAK	Indan	105	1,0	N-HET	Chinolin	86	3,4	
	2-Methylphenol	69	1,9		Inden	104	1,9		Indol	89	2,9	
	3-/4-Methylphenol	80	1,5		2-Methylinden	102	2,9		2-Methylchinolin	80	2,2	
	2,6-Dimethylphenol	100	3,4		2-Methylnaphthalin	101	2,6		8-Methylchinolin	98	4,0	
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	92	1,9		1-Methylnaphthalin	100	3,5		3-Methylisochinolin	97	0,8	
	3,5-Dimethylphenol	88	1,8		Biphenyl	99	2,9		1-Methylisochinolin	84	2,4	
	2,3-Dimethylphenol	90	2,6		2-Ethyl-naphthalin	95	1,5		6-/7-Methylchinolin	95	1,1	
	3,4-Dimethylphenol	99	2,5		1-Ethyl-naphthalin	100	2,6		3-Methylchinolin	85	4,4	
	2,4,6-Trimethylphenol	93	2,7		2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	75	2,1		4-Methylchinolin	85	3,0	
	2,3,6-Trimethylphenol	85	4,3		1,3-Dimethylnaphthalin	73	2,5		2,6-Dimethylchinolin	99	2,7	
	2,3,5-Trimethylphenol	nb	nb		1,6-Dimethylnaphthalin	91	4,9		2-Phenylpyridin	83	3,8	
	3,4,5-Trimethylphenol	100	2,2		1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	89	2,6		Acridin	98	3,8	
	Mittel Phenole	88	11		1,5-Dimethylnaphthalin	86	3,5		9-Methylcarbazol	94	2,3	
	EPA-PAK	Naphthalin	100		1,8	1,2-Dimethylnaphthalin	76		2,8	Phenanthridin	103	5,0
		Acenaphthylen	nb		nb	1,8-Dimethylnaphthalin	94		4,2	Carbazol	95	2,7
Acenaphthen		97	3,1	Mittel Alkyl-PAK	92	11	9-Methylacridin	105	1,1			
Fluoren		105	1,6	1-Benzothiophen	101	1,6	Phenanthridinon	93	7,1			
Phenanthren		99	2,1	2-Methylbenzothiophen	100	1,3	Mittel N-HET	92	7			
Anthracen		96	3,4	3-Methylbenzothiophen	101	1,4	1-Cyanonaphthalin	92	1,6			
Fluoranthen		97	2,0	Dibenzothiophen	100	1,5	1-Naphthol	94	5,3			
Pyren		97	2,1	4,6-Dimethyldibenzothiophen	101	3,8	2-Naphthol	99	4,9			
Benzo[a]anthracen		100	4,9	Mittel S-HET	101	1	1-Aminonaphthalin	101	4,5			
Chrysen		109	2,7	Benzo[b]furan	107	2,9	1-Indanon	77	2,8			
Benzo[b]fluoranthen		103	2,9	2-Methylbenzofuran	107	2,4	Mittel Sonstige	93	10			
Benzo[k]fluoranthen		100	3,0	2,3-Dimethylbenzofuran	102	2,2						
Benzo[a]pyren		103	3,8	Dibenzofuran	102	2,1						
Indeno[1,2,3-cd]pyren		103	5,1	Xanthen	101	4,4						
Dibenzo[a,h]anthracen		103	3,4	Xanthon	95	1,8						
Benzo[g,h,i]perylen	101	4,0	Mittel O-HET	102	4							
Mittel EPA-PAK	101	4										

5.4. SPE-Extraktionsverfahren

Das nachfolgend beschriebene Verfahren zur Analyse von 86 Verbindungen aus Sediment- bzw. Schwebstoffproben sowie Grund- bzw. Flusswasserproben basiert auf einer Fraktionierung der Analyte in zwei separate Gruppen auf Lichrolut® EN SPE-Kartuschen (Merck). In Fraktion 1 werden PAK, Phenole und die SO-HET erfasst, in Fraktion 2 die N-HET mit Ausnahme der Carbazole und Indol (Substanzspektrum siehe Tabelle 10). Die Fraktionierung ermöglicht die sehr empfindliche Analyse sowohl der N-HET über LC-MSMS, als auch der übrigen Substanzen über GC-MS und ist mit einem Anreicherungsfaktor von 2000 bzw. 5000 im Besonderen auch für sehr gering belastete Wasserproben geeignet. Die Fraktion 2 kann wahlweise auch über GC-MS analysiert werden, was jedoch aufgrund der deutlich schlechteren Nachweisgrenzen für die sehr polaren N-HET (im Besonderen hydroxilierte N-HET) nicht empfohlen wird. Abgesehen vom Extraktionsverfahren und der notwendigen Entschwefelung der Sediment- und Schwebstoffproben über gefälltes Kupfer werden die Wasserproben analog wie die Feststoffproben bearbeitet. In Abbildung 10 ist das Verfahren schematisch dargestellt.

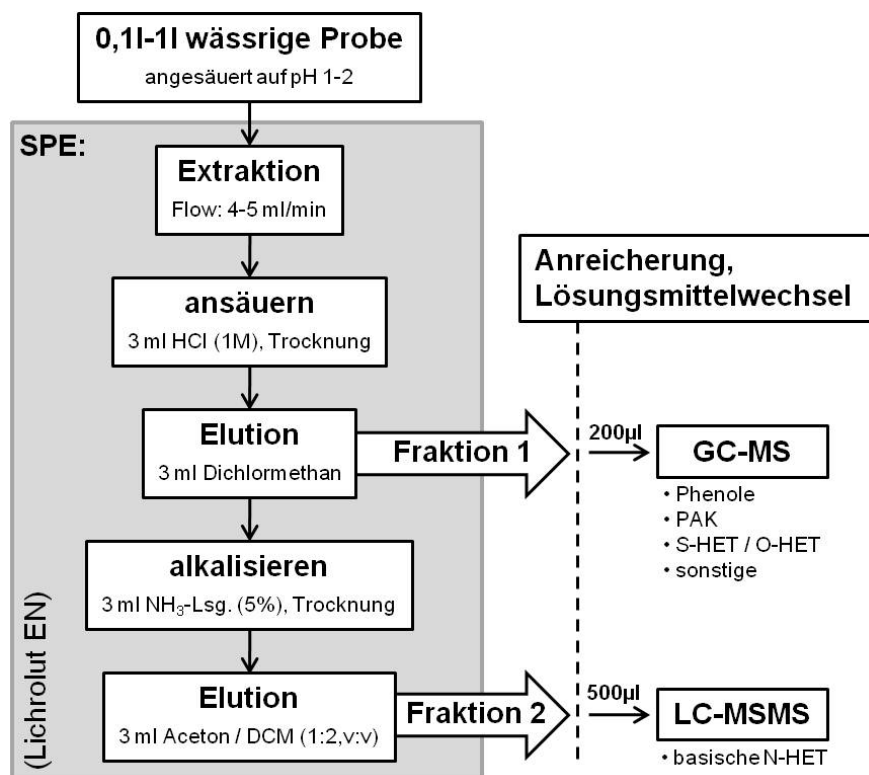


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung wässriger und fester Proben über SPE. Das entwickelte Verfahren beruht auf der Anreicherung und Fraktionierung von Wasserproben oder Feststoffproben auf Lichrolut EN Kartuschen (Merck). Durch Einstellung verschiedener pH-Werte werden die protonierbaren Substanzen (N-HET, Fraktion 2) von den ungeladen vorliegenden Substanzen getrennt und über GC-MS bzw. LC-MSMS analysiert. Fraktion 2 kann wahlweise über GC-MS oder LC-MSMS analysiert werden. Im Falle der Anwendung des Verfahrens auf Sedimentproben ist für Fraktion 1 vor der GC-MS Analyse zusätzlich eine Entschwefelung durchgeführt worden.

5.4.1. Verfahrensvorschrift für Sediment- und Schwebstoffproben

Vorbereitungen:

Für die Entschwefelung der Proben wurde frisch gefälltes Kupfer verwendet.

Zur Fällung des Kupfers werden 20 g Zinkpulver mit einer Spatelspitze Natriumdodecylsulfat (ca. 10-20 mg) versetzt und mit 30 ml Reinstwasser aufgeschlämmt. Separat werden 90 g Kupfer(II)sulfat Pentahydrat in 1L Reinstwasser und 50 ml HCl (2M) gelöst und dann unter Rühren der Zinkdispersion zugegeben. Nach ca. 5 min. Rühren wird der Ansatz solange ruhig gestellt, bis das ausgefällte Kupfer vollständig sedimentiert ist, dann abdekantiert und das Kupfer mehrfach mit HCl (2M) und Reinstwasser gewaschen. Abschließend wird dreifach mit Aceton gewaschen um das Wasser und organische Verunreinigungen zu entfernen und dann im N₂-Strom vollständig getrocknet. Zur Lagerung wird das reaktive Kupfer mit Toluol überschichtet und luftdicht verschlossen.

Das zur Trocknung der Extrakte verwendete Natriumsulfat wird vor der Verwendung im Muffelofen bei 400 °C 2h ausgeglüht und anschließend im Exsiccator gelagert.

Die verwendeten Glasgeräte werden vor der Verwendung in der Laborspülmaschine gespült und im Muffelofen bei 400 °C 2h ausgeglüht.

Die bei -18°C gelagerten Proben werden bei Raumtemperatur aufgetaut und anschließend bis zur Massenkonstanz gefriergetrocknet und abschließend gesiebt (2mm Edelstahlsieb).

Die Lichrolut EN SPE-Kartuschen (500 mg) werden nacheinander mit 5 ml Reinstwasser, Methanol und Dichlormethan vorgespült und im N₂-Strom getrocknet.

Lösungen der internen Standards werden wie folgt angesetzt:

- IS-1 (Naphthalin D8, Anthracen D10, Perylen D12, c = 1 mg l⁻¹, in Toluol)
- IS-EX (Phenol D6, Acenaphtene D10, Dibenzo[a,h]anthracene D14, Acridin D9, c = 1 mg l⁻¹, in Acetonitril)
- IS-LC-MSMS (Chinolin D7, c = 1 mg l⁻¹, in Acetonitril)

Probenextraktion im Ultraschallbad:

1. Je 5 g der getrockneten Sediment- bzw. Schwebstoffproben werden in 20 ml Rollrandvials eingewogen und 25 µl der Lösung IS-EX hinzugegeben.
2. 10 ml Extraktionsmittel (Methanol / Toluol, 3,3:1 v/v) werden auf die Proben gegeben und die Vials luftdicht mit PTFE-Bördeldeckeln verschlossen.
3. Die Proben werden aufgeschüttelt und 30 min bei 40 °C im Ultraschallbad (HF-Frequenz 35 kHz, HF-Leistung 320 W) extrahiert. Dieser Schritt sowie weitere Lagerungsschritte finden im Dunklen statt, um einen Substanzverlust durch photolytischen Abbau zu verhindern.

4. Zentrifugation der Vials bei 4300 UpM (entspricht 3500 x g) und Abnahme von ca. 6 ml Extrakt. Die Extrakte werden in 25 ml Spitzkolben überführt.
 5. Erneutes Auffüllen der Extraktionsvials auf 10 ml mit dem Extraktionsmittel.
 6. Die Schritte 3. – 4. werden zweimal wiederholt. Die jeweils abgenommenen Extrakte werden im Spitzkolben vereint.
 7. Die mit Extraktionsmittel versetzten Proben werden abschließend abermals zentrifugiert. Aus dem Überstand werden 6 ml abgenommen und in die Spitzkolben überführt.
- ➔ Die Spitzkolben enthalten nun die Lösungen aus den drei Extraktionsschritten und dem letzten Auffüllschritt. Das Gesamtvolumen des Extraktes beträgt abschließend jeweils ca. 24 ml.

Fraktionierung über SPE-Kartuschen:

1. Der Extrakt wird im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 250 mbar auf ca. 150-200 µl eingeengt.
2. Die eingeengten Extrakte werden auf die konditionierten und vorgespülten LiChrolut EN (500 mg) Kartuschen gegeben und im N₂-Strom eingetrocknet.
3. Die beladenen Kartuschen werden mit 5 ml HCl 1M gespült und dann erneut im N₂-Strom getrocknet.
4. **Elution der Fraktion 1 (GC-MS):** Elution mit 5 ml Dichlormethan. Auffangen des Eluates in 10 ml Spitzbodenvials.
5. Kurze Trocknung der Kartuschen über das Vakuum der Extraktionseinheit und Spülen mit 5 ml NH₃-Lösung (5%).
6. Trocknung der Kartuschen im N₂-Strom.
7. **Elution der Fraktion 2 (GC-MS oder LC-MSMS):** Elution mit 5 ml Dichlormethan / Aceton (2:1, v:v). Auffangen des Eluates in 10 ml Spitzbodenvials.

Cleanup, Lösungsmittelwechsel und Analyse der fraktionierten Extrakte:

Fraktion 1 (GC-MS):

1. Die Fraktion 1 wird über eine mit einem 1,6 µm-Glasfaserfilter versehene sowie mit 500 mg Natriumsulfat und 1 g frisch gefälltem Kupfer befüllte Glassäule gegeben und somit entschwefelt und getrocknet. Die Glassäule wird mit 3 ml Dichlormethan nachgespült.
 2. Der entschwefelte und getrocknete Extrakt wird mit 150 µl Toluol als Keeper versetzt und abschließend im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 400 mbar auf ca. 150 µl eingengt, dann ausgelitert und mit Toluol auf genau 200 µl aufgefüllt.
 3. Für die GC-MS Messung werden 100 µl des getrockneten und entschwefelten Extraktes mit 5 µl der internen Standardlösung *IS-I* versetzt. Der verbleibende Extrakt wird als Rückstellprobe bei 4 °C gelagert.
- ➔ Analyse über GC-MS nach der in Kapitel 5.6 ab S.84 beschriebenen Methode.

Fraktion 2 (Variante 1 für GC-MS):

1. Die Fraktion 2 wird über eine mit einem 1,6 µm-Glasfaserfilter versehene sowie mit 500 mg Natriumsulfat befüllte Glaskartusche gegeben und dadurch getrocknet. Die Glaskartusche wird mit 2 ml Dichlormethan nachgespült.
 2. Der getrocknete Extrakt wird mit 150 µl Toluol als Keeper versetzt und im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 200 mbar auf ca. 150 µl eingengt, dann ausgelitert und mit Toluol auf genau 200 µl aufgefüllt.
 3. Für die GC-MS Messung werden 100 µl des getrockneten Extraktes mit 5 µl der internen Standardlösung *IS-I* versetzt. Der verbleibende Extrakt wird als Rückstellprobe bei 4 °C gelagert.
- ➔ Analyse über GC-MS nach der in Kapitel 5.6 ab S.84 beschriebenen Methode.

Fraktion 2 (Variante 2 für LC-MSMS):

1. Die Fraktion 2 wird im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 200 mbar auf ca. 500 µl eingengt und dann mit 5 ml Acetonitril versetzt.
 2. Der aufgefüllte Extrakt wird im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 100 mbar auf ca. 150 µl eingengt, dann ausgelitert und mit Acetonitril auf genau 200 µl aufgefüllt.
 3. Für die LC-MSMS Messung werden 100 µl des Extraktes mit 5 µl *IS-LCMSMS*. Der verbleibende Extrakt wird als Rückstellprobe bei 4 °C gelagert.
- ➔ Analyse über LC-MSMS nach der in Kapitel 5.7 ab S.95 beschriebenen Methode.

5.4.2. Verfahrensvorschrift für wässrige Proben

Vorbereitungen:

Wässrige Proben werden zur Fixierung gegenüber mikrobiellen Abbauprozessen direkt nach der Probenahme mit Salzsäure auf pH 1 angesäuert oder mit Natriumazid versetzt ($c = 100 \text{ mg l}^{-1}$). Die mit Natriumazid stabilisierten Proben werden nachträglich im Labor mit Salzsäure auf pH 1 angesäuert.

Schwebstoffhaltige Proben, im Besonderen Flusswasserproben, werden vor der nachfolgend beschriebenen Extraktion mittels SPE-Kartuschen über Glasfaserfilter ($1,6 \mu\text{m}$, Whatman) filtriert um ein Verstopfen der Kartuschen zu vermeiden. Die mit Schwebstoff beladenen Filterscheiben werden umgehend bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren und für eine eventuell spätere Bestimmung der partikulär gebundenen Analytkonzentrationen aufbewahrt.

Die Lichrolut EN SPE-Kartuschen (200 mg) werden nacheinander mit 3 ml Dichlormethan, Methanol und Reinstwasser vorgespült.

Lösungen der internen Standards werden wie folgt angesetzt:

- IS-1 (Naphthalin D8, Anthracen D10, Perylen D12, $c = 1 \text{ mg l}^{-1}$, in Toluol)
- IS-EX (Phenol D6, Acenaphtene D10, Dibenzo[a,h]anthracene D14, Acridin D9, $c = 1 \text{ mg l}^{-1}$, in Acetonitril)
- IS-LC-MSMS (Chinolin D7, $c = 1 \text{ mg l}^{-1}$, in Acetonitril)

Extraktion über SPE-Kartuschen:

1. Jeweils 1 L filtrierte Flusswasserprobe bzw. 100 ml Grundwasserprobe wird mit $10 \mu\text{l}$ *IS-EX* versetzt und gut geschüttelt.
2. Mittels einer Vakuumextraktionseinheit werden die Wasserproben bei einem Fluss von ca. $3\text{-}4 \text{ ml min}^{-1}$ über die konditionierten und vorgespülten Lichrolut EN (200 mg) Kartuschen extrahiert. Dabei werden Braunglasflaschen verwendet um einen eventuell photolytischen Abbau zu vermeiden.
3. Die beladenen SPE-Kartuschen werden mit 3 ml HCl 1M gespült und im N_2 -Strom getrocknet.

Fraktionierung:

1. **Elution der Fraktion 1 (GC-MS):** Elution mit 3 ml Dichlormethan. Auffangen des Eluates in 10 ml Spitzbodenvials.
2. Kurze Trocknung der Kartuschen über das Vakuum der Extraktionseinheit und Spülen mit 3 ml NH_3 -Lösung (5%).
3. Trocknung der Kartuschen im N_2 -Strom.

4. **Elution der Fraktion 2 (GC-MS oder LC-MSMS):** Elution mit 3 ml Dichlormethan / Aceton (2:1, v:v). Auffangen des Eluates in 10 ml Spitzbodenvials.

Lösungsmittelwechsel und Analyse der fraktionierten Extrakte:

Fraktion 1 (GC-MS):

1. Die Fraktion 1 wird mit 150 μ l Toluol als Keeper versetzt und im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 400 mbar auf ca. 150 μ l eingengt, dann ausgelitert und mit Toluol auf genau 200 μ l aufgefüllt.
 2. Für die GC-MS Messung werden 100 μ l des Extraktes mit 5 μ l der internen Standardlösung *IS-I* versetzt und in der GC-MS analysiert. Der verbleibende Extrakt wird als Rückstellprobe bei 4 °C gelagert.
- ➔ Analyse über GC-MS nach der in Kapitel 5.6 ab S.84 beschriebenen Methode.

Fraktion 2 (Variante 1 für GC-MS):

1. Die Fraktion 2 wird mit 150 μ l Toluol als Keeper versetzt und im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 200 mbar auf ca. 150 μ l eingengt, dann ausgelitert und mit Toluol auf genau 200 μ l aufgefüllt.
 2. Für die GC-MS Messung werden 100 μ l des Extraktes mit 5 μ l der internen Standardlösung *IS-I* versetzt und in der GC-MS analysiert. Der verbleibende Extrakt wird als Rückstellprobe bei 4 °C gelagert.
- ➔ Analyse über GC-MS nach der in Kapitel 5.6 ab S.84 beschriebenen Methode.

Fraktion 2 (Variante 2 für LC-MSMS):

1. Die Fraktion 2 wird im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 200 mbar auf ca. 500 μ l eingengt und dann mit 5 ml Acetonitril versetzt.
 2. Der aufgefüllte Extrakt wird im Rotationsverdampfer bei 40 °C und 100 mbar auf ca. 150 μ l eingengt, dann ausgelitert und mit Acetonitril auf genau 200 μ l aufgefüllt.
 3. Für die LC-MSMS Messung werden 100 μ l des Extraktes mit 5 μ l *IS-LCMSMS* versetzt und in der LC-MSMS analysiert. Der verbleibende Extrakt wird als Rückstellprobe bei 4 °C gelagert.
- ➔ Analyse über LC-MSMS nach der in Kapitel 5.7 ab S.95 beschriebenen Methode.

Die im Rahmen des Verfahrens verwendeten Chemikalien, Verbrauchsmaterialien und Laborgeräte sind im Anhang im Abschnitt A6 auf S.246 aufgelistet.

5.4.3. Wiederfindungen des SPE-Verfahrens für wässrige Proben

In Abbildung 11 sind die Wiederfindungen des SPE-Verfahrens für wässrige Proben zusammengefasst. Zum Vergleich wurden dabei einerseits aufgestockte Reinstwasseransätze extrahiert (n=3, je 100 ml) und zusätzlich SPE-Kartuschen direkt mit dem Substanzgemisch beladen (n=3) um Verluste durch die bei der Extraktion verwendeten PTFE-Schläuche zu erfassen. In Fraktion 1 eluieren Phenole, EPA-PAK, Alkyl-PAK und PAK, S-HET, O-HET, Sonstige sowie die N-Heterocyclen Indol und die Carbazole. In Fraktion 2 eluieren die basischen N-Heterocyclen. Für die Elution der Fraktion 2 wurden die folgenden Lösungsmittelgemische verglichen: Aceton/DCM (1:2, v/v), Methanol/DCM (1:2, v/v), Aceton/Methanol/DCM (1:1:2, v/v/v). Die größten Wiederfindungen wurden bei Verwendung des Aceton/DCM Gemisches erhalten. Die detaillierten Werte der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 39 auf S.249 und Tabelle 40 auf S.251 im Anhang dargestellt.

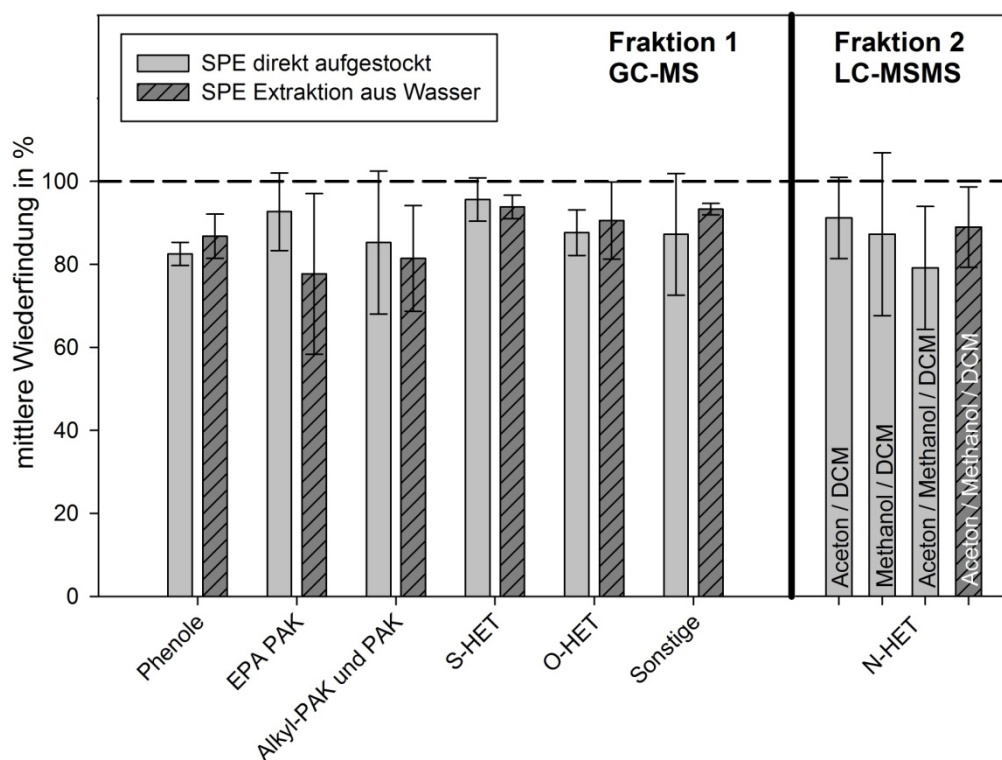


Abbildung 11: Mittlere Wiederfindungen der Substanzgruppen über das SPE-Verfahren. In Fraktion 1 eluieren Phenole, EPA-PAK, Alkyl-PAK und PAK, S-HET, O-HET, Sonstige sowie die N-HET Indol und die Carbazole (nicht dargestellt). In Fraktion 2 eluieren alle basischen N-HET. Die SPE-Kartuschen wurden direkt aufgestockt bzw. über eine Extraktion von 100ml aufgestocktem Wasser beladen. Für die Fraktion 2 sind zum Vergleich drei verschiedene Lösungsmittel bei der Elution der beladenen SPE-Kartuschen verwendet worden. Nicht dargestellt sind Phenol, 3-/4-Methylphenol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Überbefunden durch Verunreinigungen, sowie Indol (<10%), Carbazol (23% / 53%) und 1-Naphthol (24% / 45%) die über das Verfahren nur mit sehr geringen Wiederfindungen bestimmt werden können.

Die Ergebnisse des Vergleichs zwischen den direkt aufgestockten SPE-Kartuschen und der Extraktion aufgestockter Wasserproben belegen für den Großteil der Verbindungen keine nennenswerten Verluste, die beispielweise durch Adsorptionsprozesse an den PTFE-Schläuchen auftreten könnten. Lediglich für die sehr unpolaren Verbindungen aus der Gruppe der EPA-PAK sind deutliche Verluste nachweisbar (siehe Abbildung 12). In weiterführenden Untersuchungen wurden die PTFE-Schläuche daher gegen Edelstahlschläuche ausgetauscht was zu einer Steigerung der Wiederfindungen der höherkernigen EPA-PAKs in Größenordnungen zwischen 10% und 20% führte.

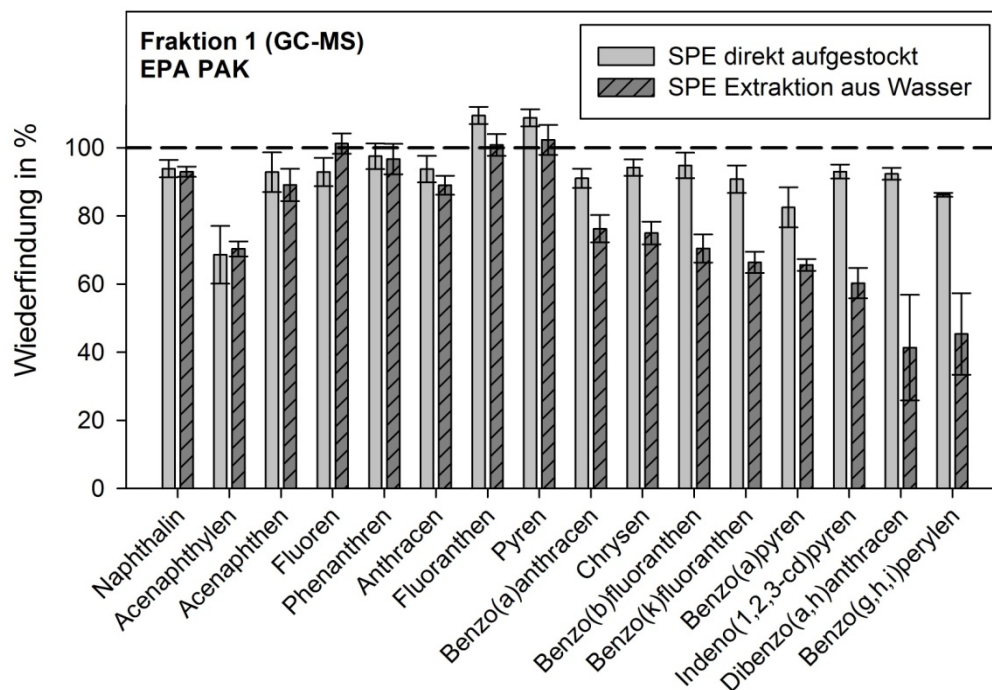


Abbildung 12: Mittlere Wiederfindungen der 16 EPA PAK über das SPE-Verfahren (Fraktion 1, GC-MS). Die SPE-Kartuschen wurden direkt aufgestockt bzw. über eine Extraktion von 100ml aufgestocktem Wasser beladen. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung σ aus der Dreifachbestimmung.

Insgesamt betrachtet werden mit dem Verfahren für den Großteil der Verbindungen sehr gute Wiederfindungen aus den Reinstwasseransätzen im Bereich von 80 % erhalten. Geringe Wiederfindungen wurden lediglich für die Verbindungen Carbazol (53%) und 1-Naphthol (45%), sowie im Besonderen für Indol (<10%) erreicht.

Überbefunde wurden für die Verbindungen Phenol, 3-Methylphenol und 4-Methylphenol in Fraktion 1 bestimmt und in Fraktion 2 für die Verbindung 2-Phenylpyridin. Während die Überbefunde der Phenole auch in Blindproben gefunden wurden und vermutlich auf Verunreinigungen in den verwendeten Lösungsmitteln und auf Kontaminationen aus der Laborumgebung zurückzuführen sind, konnte 2-Phenylpyridin nicht in Blindproben

quantifiziert werden. Zur Klärung der Überbefunde des 2-Phenylpyridins im Rahmen des SPE-Verfahrens sind weitere Versuche erforderlich.

Die über das SPE-Verfahren quantifizierten Konzentrationen des 2-Phenylpyridins und des Indols sind unter Vorbehalt zu betrachten und in den Ergebnistabellen im Anhang entsprechend gekennzeichnet. Für Phenol und die Cresole wurden Bestimmungsgrenzen festgelegt, die dem dreifachen Blindwert entsprechen. In einigen Fällen wurden die Verbindungen als „nicht bestimmt“ (nb) gekennzeichnet.

Zur weiterführenden Validierung der Methode für wässrige Proben wurde das Verfahren im Rahmen des Trinkwasser-Ringversuches „O3 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe“ (April 2011) erfolgreich auf alle fünf geforderten Parameter (Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren) angewendet [212].

5.4.4. Extraktionsausbeuten des SPE-Verfahrens für Feststoffproben

Vor dem Hintergrund der in der Literatur vielfach diskutierten Unsicherheit in der Übertragbarkeit von im Labormaßstab bestimmter Extraktionsausbeuten von Verbindungen, die an Sedimenten, Schwebstoffen oder Böden adsorbiert vorliegen [213–215], sowie der großen Heterogenität in der Korngrößenverteilung und dem Kohlenstoffgehalt natürlicher Sedimente, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Extraktionsausbeuten bei der Quantifizierung von Realproben verrechnet. Es wurden lediglich die im Probenvorbereitungsverfahren erfassbaren, methodisch bedingten Analytverluste berücksichtigt (siehe auch [8]).

Für die Auswahl eines geeigneten Extraktionsmittels zur möglichst vollständigen Erfassung des sehr heterogenen Substanzspektrums wurden auf Basis von Literaturdaten verschiedene Lösungsmittelkombinationen untersucht. Aufgrund des großen Zeitaufwands und Lösungsmittelbedarfes wurden Soxhletverfahren von vornherein ausgeschlossen und eine Ultraschallextraktion verfolgt.

In [216] wurden im Detail verschiedene Lösungsmittelgemische für die Soxhlet-Extraktion von 13 PAK aus Fließgewässersedimenten sowie verschiedenen Ruß- und Kohleproben untersucht. Neben Dichlormethan bzw. Toluol als alleiniges Extraktionsmittel wurden auch Gemische in Kombination mit polaren Lösungsmitteln wie Ethanol, Methanol, Propanol und Aceton verwendet. Während für Dichlormethan die geringsten Extraktionsausbeuten gefunden wurden, erwies sich die Kombination aus Toluol / Methanol als am besten geeignet. In [217, 218] wurden Extraktionsausbeuten (Ultraschallverfahren) von PAK, PCB und Organochlorverbindungen aus aufgestockten Fließgewässersedimenten mit Hexan und dem Gemisch aus Hexan/Toluol (2:1, v/v) verglichen. Die Untersuchungen zeigten für das erfasste Substanzspektrum größere Extraktionsausbeuten für die Kombination aus Hexan / Toluol.

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurden die Lösungsmittelkombinationen aus Hexan/Toluol (2:1, v/v) und Methanol/Toluol (3,3:1, v/v) in Ultraschall-Extraktionsversuchen mit Fließgewässersedimentproben aus der Jade untersucht. Hierfür wurden die Proben der Jade gefriergetrocknet, mit dem Extraktionsmittel versetzt (Hexan/Toluol bzw. Methanol/Toluol) und dann mit dem Substanzspektrum aufgestockt. Zur Erfassung der vorhandenen Analytkonzentrationen wurden zudem nicht aufgestockte Proben bearbeitet. Nach einer Schütteldauer von 24h im Überkopfschüttler wurden die Ansätze 30 min im Ultraschallbad extrahiert, zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Der Extraktionsprozess wurde dreifach wiederholt und die vereinigten Extrakte über GC-MS quantifiziert (siehe auch [8]).

Auf Basis des beschriebenen Versuchsdesigns wurde demnach das Verteilungsgleichgewicht nach 24h zwischen Sediment und Extraktionsmittel als Auswahlkriterium eines geeigneten Lösungsmittelgemisches bestimmt. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Gemisch aus Methanol/Toluol im Verhältnis 3,3:1 erreicht (siehe Abbildung 13). Durch das gewählte Verhältnis wird zudem ein azeotropes Einengen des Extraktes im Rotationsverdampfer begünstigt.

Für die Extraktion der polaren Verbindungen wie der Phenole und im Besonderen der N-Heterocyclen erwies sich das Gemisch der unpolaren Lösungsmittel Hexan und Toluol (2:1, v/v) als ungeeignet. Die detaillierten Ergebnisse der Einzelverbindungen sind in Tabelle 41 auf S.252 zusammengefasst.

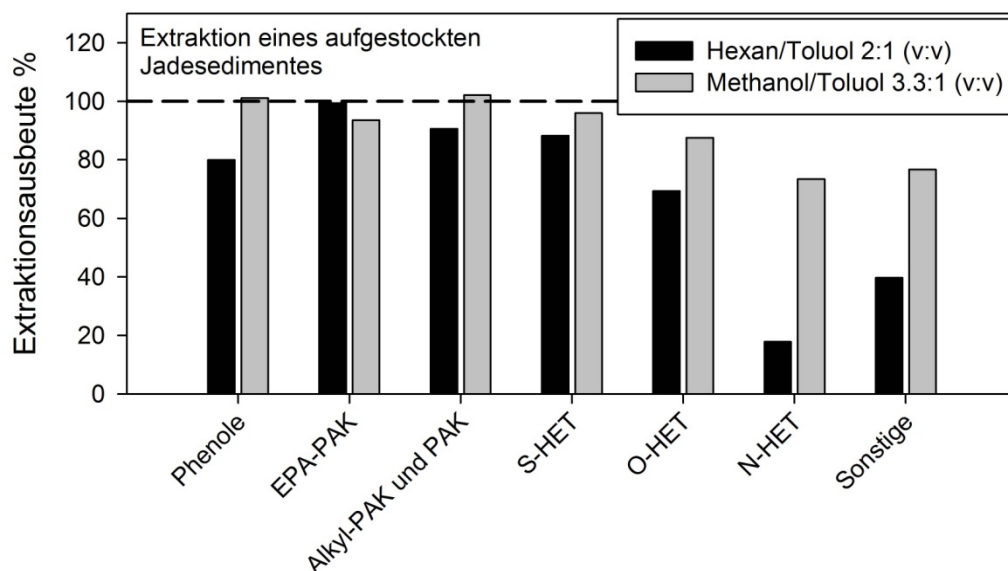


Abbildung 13: Vergleich der Extraktionsausbeuten eines aufgestockten Jadesedimentes über das Ultraschallverfahren mit Hexan/Toluol (2:1, v/v) und Methanol/Toluol (3,3:1, v/v) als Extraktionsmittel (siehe auch [8]).

Eine Untersuchung zur Extraktion von N-Heterocyclen mit verschiedenen Lösungsmitteln und Extraktionsverfahren aus Bodenproben wurde in [187] beschrieben. Die Bodenproben wurden dabei, vergleichbar mit dem oben beschriebenen Verfahren, aufgestockt und dann direkt bzw. nach 48h über Soxhlet und PSE (pressurized solvent extraction) extrahiert. Ein Auszug der Ergebnisse ist in Tabelle 12 dargestellt und den Ergebnissen der in dieser Arbeit angewendeten Ultraschallextraktion mittels Hexan/Toluol bzw. Methanol/Toluol gegenübergestellt. Die Extraktionsausbeuten weiterer, in der Literatur beschriebener Soxhlet-Extraktionsverfahren sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 12: Gegenüberstellung der prozentualen Wiederfindungen verschiedener Extraktionsverfahren für N-Heterocyclen aus Boden- bzw. Sedimentproben. ¹Daten aus [187], Bodenproben. ²eigene Messungen, Jadesediment.

Verbindung	Soxhlet ¹ Aceton/Hex 1:1 v/v	PSE ¹ Aceton/Hex 1:1 v/v	Soxhlet ¹ MeOH/ACN 80:20 v/v	PSE ¹ MeOH/ACN 80:20 v/v	Ultraschall ² Hexan/Tol 2:1 v/v	Ultraschall ² MeOH/Tol 3,3:1 v/v
Chinolin	69	68	69	78	17	91
2-Methylchinolin	73	64	76	88	2	57
6-Methylchinolin	62	79	87	87	5	83
8-Methylchinolin	87	90	79	93	20	100
Acridin	64	56	75	78	1	46
Phenanthridin	72	86	99	88	18	83
Indol	-	-	81	81	1	87
Carbazol	75	88	93	90	64	77
Isochinolin	-	-	-	-	< BG	74
3-Methylisochinolin	-	-	-	-	2	69
1-Methylisochinolin	-	-	-	-	< BG	42
3-Methylchinolin	-	-	-	-	6	82
4-Methylchinolin	-	-	-	-	3	73
2,6-Dimethylchinolin	-	-	-	-	10	26
2-Phenylpyridin	-	-	-	-	39	98
3-Phenylpyridin	-	-	-	-	11	95
4-Phenylpyridin	-	-	-	-	< BG	75
9-Methylcarbazol	-	-	-	-	70	78
2-Hydroxycarbazol	-	-	-	-	< BG	77
Phenanthridinon	-	-	-	-	< BG	58

Tabelle 13: Weitere Literaturdaten zu prozentualen Wiederfindungen für die Extraktion von N-HET aus Sedimenten. a) basische Fraktion, b) neutrale Fraktion.

Verbindung	Soxhlet /72h Benzol / MeOH Furlong et al. 1982 [191]	Soxhlet /18h Aceton/Hex Onuska et al. 1989 [70]	Soxhlet DCM Wakeham et al. 1979 [71]
Chinolin	11	69 ^{a)}	-
Isochinolin	23	-	-
2-Methylchinolin	15	-	-
2,6-Dimethylchinolin	62	-	-
Acridin	85	94 ^{a)}	43
Benzo[h]chinolin	-	41 ^{a)} / 55 ^{b)}	-
Phenanthridin	-	-	72

5.4.5. Extraktion eines Referenzsedimentes

Zur weiterführenden Validierung des Ultraschall-Extraktionsverfahrens wurde ein PAK Referenzsediment aus der Elbe (River Sediment-PAH, LGC6188, Promochem) unter Verwendung des Methanol/Toluol Gemisches als Extraktionsmittel gemäß der in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Vorschrift in Dreifachbestimmung extrahiert und über GC-MS quantifiziert. In Abbildung 14 sind die für das Sediment vorliegenden Konzentrationen der 16 EPA-PAK und die Unsicherheitsbereiche als Fehlerbalken dargestellt. Die Referenzwerte beruhen auf einer laborübergreifenden Untersuchung von 10-18 Laboren pro Parameter [219]. Die Ergebnisse zeigen für 14 der 16 erfassten PAK ein Konzentrationsniveau das innerhalb der Unsicherheitsgrenzen der Referenzwerte liegt und belegen damit die Eignung des angewendeten Extraktionsverfahrens. Für zwei Verbindungen (Chrysen, Benzo[a]anthracen) wurden geringere Konzentrationen quantifiziert. Die in hellgrau dargestellten Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung aus der Dreifachbestimmung und veranschaulichen die hohe Verfahrenspräzision. Geeignetes Referenzmaterial zur Verfahrensvalidierung der heterocyclischen Verbindungen oder der Phenole war zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit nicht verfügbar.

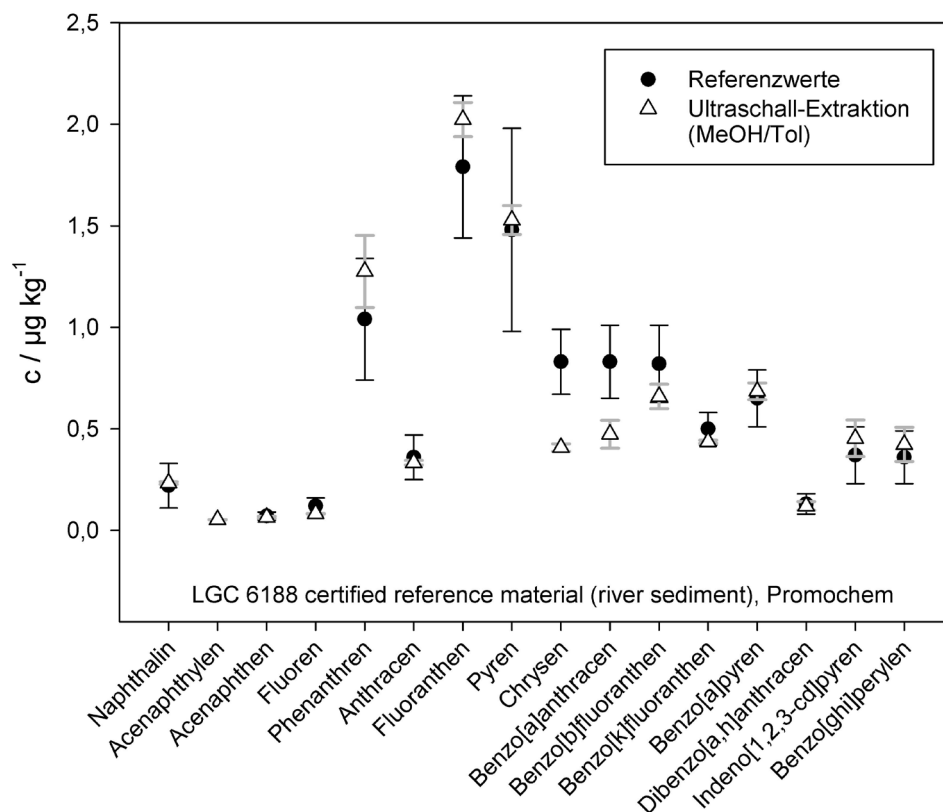


Abbildung 14: Anwendung des Extraktionsverfahrens auf ein Referenzsediment. Dargestellt sind die Referenzwerte (schwarze Punkte) für 16 EPA-PAK aus einer laborübergreifenden Quantifizierung von 10-18 Laboren und die Unsicherheitsbereiche (Fehlerbalken, schwarz), und zum Vergleich die Mittelwerte einer Dreifachbestimmung des in dieser Arbeit angewendeten Ultraschallverfahrens (Dreiecke) und die Standardabweichung (Fehlerbalken, grau). (siehe auch [8])

5.4.6. Fraktionierung am Beispiel eines Sedimentextraktes

Zur Veranschaulichung der im SPE-Verfahren für wässrige und feste Proben durchgeführten Fraktionierung wurde ein Fließgewässersediment der Rhume mit dem Ultraschall-Extraktionsverfahren extrahiert und der erhaltene Extrakt um das über GC-MS erfassbare Substanzspektrum aus 86 Verbindungen aufgestockt. Der aufgestockte Extrakt wurde im Rotationsverdampfer eingengt und dann 200 µl auf eine Lichrolut EN Kartusche gegeben. Die Fraktionierung wurde gemäß der in Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Vorschrift durchgeführt.

In Abbildung 15 sind die GC-MS Chromatogramme des aufgestockten, unfraktionierten Extraktes (oben) sowie der über das SPE-Verfahren erhaltenen Fraktionen 1 (Mitte) und 2 (unten) im SIM-Modus (Messbedingungen siehe Tabelle 15) dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht die sehr vollständige Separierung der basischen N-Heterocyclen in Fraktion 2 (unten), die eine verlässlichere Analytik der Verbindungen in der GC-MS erlaubt und im Besonderen die parallele Analytik der N-Heterocyclen über LC-MSMS ermöglicht.

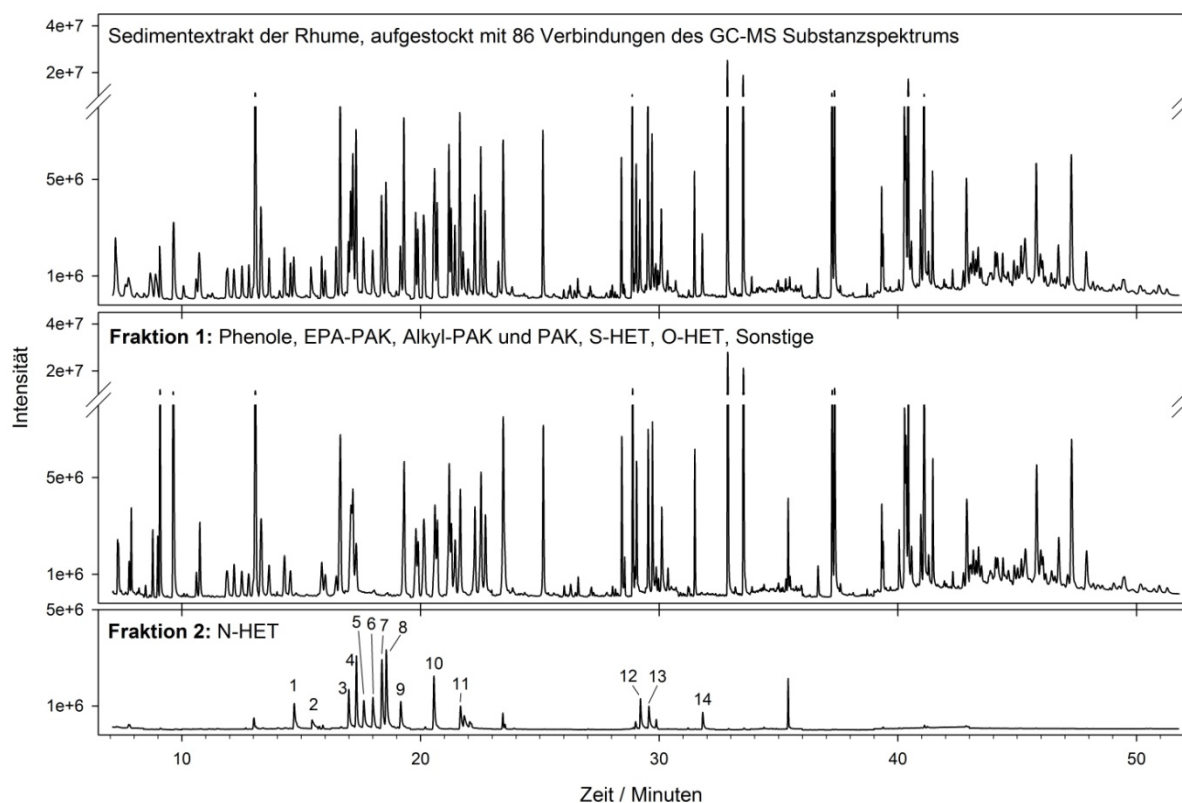


Abbildung 15: Fraktionierung eines aufgestockten Sedimentextraktes. Dargestellt sind die GC-MS Chromatogramme im SIM-Modus des unfraktionierten Extraktes (oben), der Fraktion 1 (Mitte) und der Fraktion 2 (unten). Die Achsen sind identisch skaliert. 1: Chinolin, 2: Isochinolin, 3: 2-Methylchinolin, 4: 8-Methylchinolin, 5: 3-Methylchinolin, 6: 1-Methylchinolin, 7: 6-/7-Methylchinolin, 8: 3-Methylchinolin, 9: 4-Methylchinolin, 10: 2,6-Dimethylchinolin, 11: 2-Phenylpyridin, 12: Acridin, 13: Phenanthridin, 14: 9-Methylacridin. (siehe auch [8])

5.4.7. Entschwefelung der Fließgewässersedimente

In Sedimenten sind häufig hohe Gehalte an elementarem Schwefel enthalten, der während des Extraktionsprozesses aufgrund der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mitextrahiert wird. In der GC-MS Analyse führt der elementare Schwefel häufig auch in spezifischen SIM-Messungen zu Überlagerungen im Chromatogramm und stört oder verhindert die Erfassung einzelner Analyte. In der Literatur sind im Zusammenhang der Analyse organischer Verbindungen aus Sedimenten verschiedene Entschwefelungsverfahren angewendet worden [220-224]. Standardmethoden zur Schwefeleximination nach EPA sind in Vorschrift 3660B Sulfur Cleanup [225] mittels Kupferpulver und TBA (Tetrabutylammoniumsulfid) beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurde die Entschwefelung über frisch gefälltes Kupferpulver realisiert. Dafür wurden 5 ml Glassäulen mit einem Glasfaserfilter versehen und nacheinander mit 500 mg Natriumsulfat und 1 g Kupferpulver gepackt (siehe Abschnitt 5.4.1). Die Extrakte (ca. 5 ml Fraktion 1) wurden über die vorgespülten Säulen entschwefelt und anschließend mit 3 ml Dichlormethan nachgespült. Ein Cleanup der Fraktion 2 war nicht erforderlich da der Schwefel vollständig in Fraktion 1 eluiert. In Abbildung 16 sind am Beispiel eines Sedimentes des Fließgewässers Lippe GC-MS Chromatogramme der Fraktion 1 vor und nach dem Cleanup abgebildet. Deutlich erkennbar sind die Überlagerungen des elementaren Schwefels im Retentionsbereich zwischen Minute 21-22 und 29-32 (oben), die nach dem Cleanup vollständig eliminiert sind (unten).

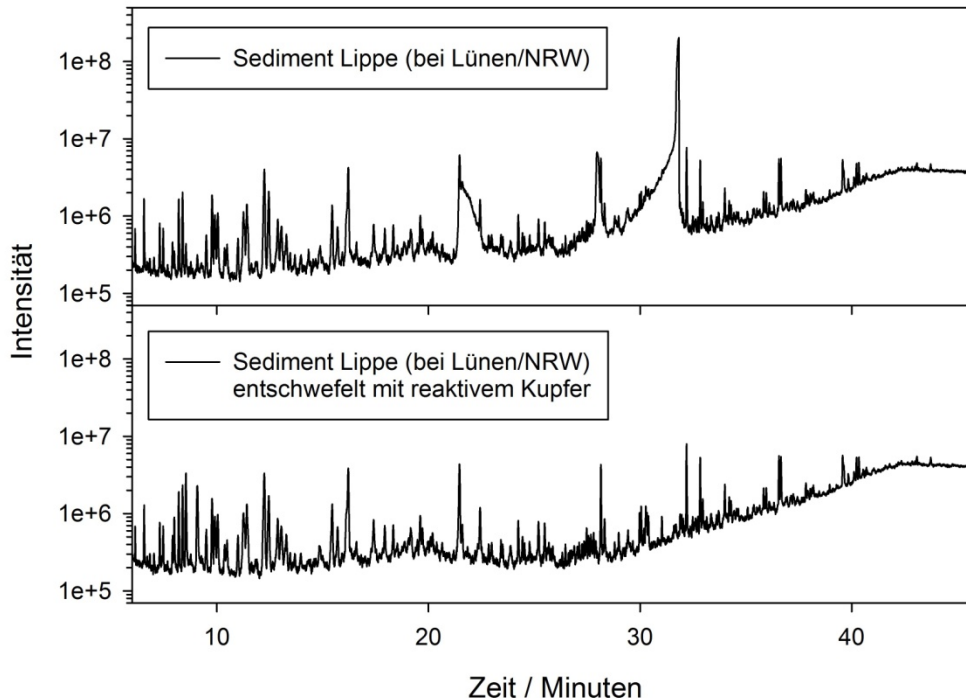


Abbildung 16: Entschwefelung eines Sedimentextraktes. Dargestellt sind GC-MS Chromatogramme im Scan (mz: 80-300) eines Sedimentextraktes des Fließgewässers Lippe vor und nach der Entschwefelung mit Kupfer.

5.5. Instrumentelle Analytik: Headspace-GC FID

5.5.1. Gerätesetup

Headspace Sampler:	Perkin Elmer HS-40
Gaschromatograph:	Perkin Elmer Autosystem
Detektor:	FID / ECD
Trennsäule:	SGE BPX 624 30 m, ID 0,32 mm, Film 1,8 μm

Headspace Sampler:

Probentemp.:	80 °C
Nadeltemp.:	90 °C
Thermostatisierzeit:	8 min
Druckaufbauzeit:	3 min
Injektionsdauer:	0,1 min
Verweilzeit:	0,2 min
Phasenverhältnis:	12,4 ml Headspace / 10 ml wässrige Probe

Gaschromatograph:

Carriergas:	Stickstoff 5.0
Carrierfluss:	1,7 ml min ⁻¹
Linertemp.:	150 °C
FID-Temp.:	280 °C
Brenngase:	H ₂ 40 ml min ⁻¹ , Druckluft 410 ml min ⁻¹
Splitbetrieb:	30 ml min ⁻¹
Ofenprogramm:	50 °C 5 min, 5 °C min ⁻¹ auf 200 °C, 5 min bei 200 °C
Transferlinetemp.:	100 °C

5.5.2. Referenzstandards, interne Standards und Kalibrationslösungen

IS-HSGC:	Mischung aus den Substanzen Benzotrifluorid, Chlorbenzol und 1-Brom-4-Fluor-Benzol in Methanol (c = 250 mg l ⁻¹)
PVOC-Mixture 3 (Wisconsin):	Referenzstandardmischung der Firma Dr. Ehrenstorfer mit den Substanzen Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-Xylol, p-Xylol, o-Xylol, Naphthalin, 1,3,5-Trimethylbenzol und 1,2,4-Trimethylbenzol in Methanol (c = 1 g l ⁻¹)

MIX-HSGC:

Von den Substanzen 2-Methylbenzothiophen, 2-Methylinden, Tetrahydrothiophen, 2-Methylthiophen, 3-Methylthiophen, 2-Methylbenzofuran, Benzofuran, Indan, Inden, 1-Benzothiophen und 1,2,3-Trimethylbenzol wurden Stammlösungen in Methanol angesetzt ($c = 0,8-1,7 \text{ g l}^{-1}$). Je $100 \mu\text{l}$ der Stammlösungen sowie $100 \mu\text{l}$ PVOC-Mixture 3 (Wisconsin) wurden vermischt und als MIX-HSGC bezeichnet ($c = 70-140 \text{ mg l}^{-1}$).

5.5.3. Substanzspektrum und Chromatogramm

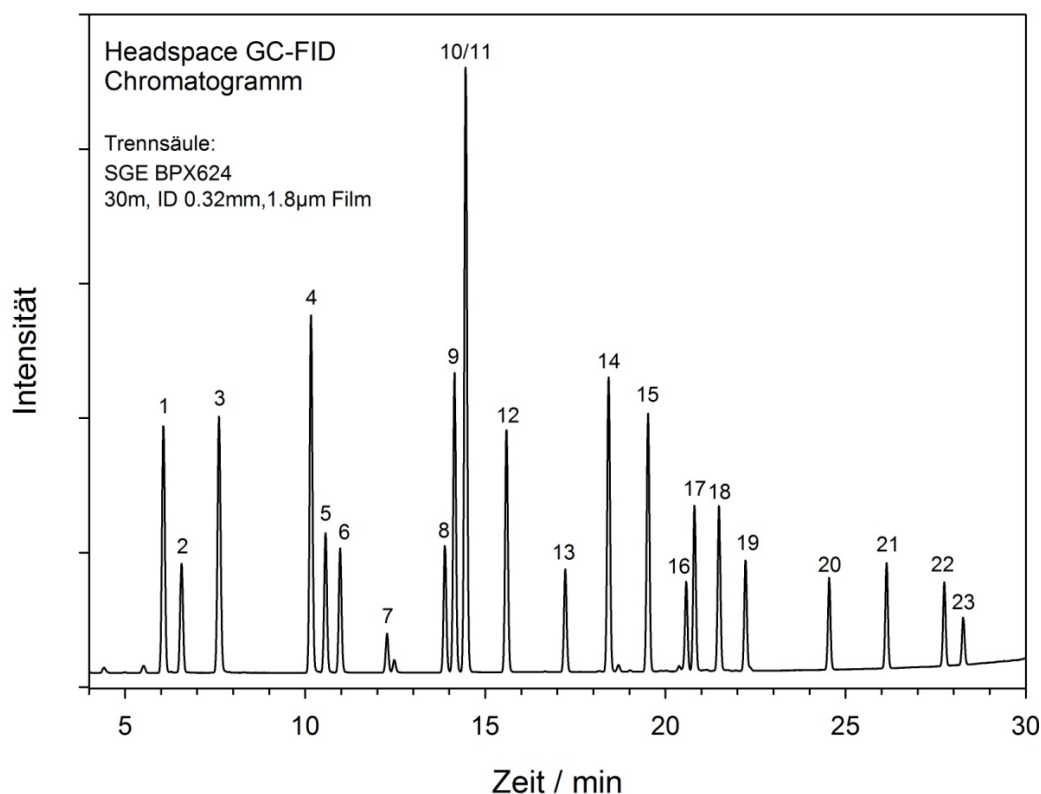


Abbildung 17: Headspace GC-FID Chromatogramm von 23 Substanzen auf einer BPX 624 Trennsäule (SGE). (1: Benzol, 2: Thiophen, 3: Benzotrifluorid, 4: Toluol, 5: 2-Methylthiophen, 6: 3-Methylthiophen, 7: Tetrahydrothiophen, 8: Chlorbenzol, 9: Ethylbenzol, 10: m-Xylol, 11: p-Xylol, 12: o-Xylol, 13: 1-Brom-4-Fluorbenzol, 14: 1,3,5-Trimethylbenzol, 15: 1,2,4-Trimethylbenzol, 16: Benzo[b]furan, 17: 1,2,3-Trimethylbenzol, 18: Indan, 19: Inden, 20: 2-Methylbenzofuran, 21: 2-Methylinden, 22: Naphthalin, 23: 1-Benzothiophen)

5.5.4. Quantitative Analytik / Kalibration

Für die quantitative Analytik wurden externe Kalibrationsreihen der Analyte hergestellt. Dazu wurden aus der Kalibrationsstammlösung MIX-HSGC (siehe S. 81) Verdünnungsreihen in Reinstwasser angesetzt und analysiert. Typischer Weise wurden dabei 8 Verdünnungen im Konzentrationsbereich zwischen $1 \mu\text{g l}^{-1}$ und 2mg l^{-1} verwendet. Prinzipiell wurden alle Messungen in Headspacevials mit einem Gesamtvolumen von 22,4 ml durchgeführt. Das Probevolumen betrug jeweils 10 ml wodurch sich ein Phasenverhältnis von 1,24 ergab. Allen Proben und Kalibrationslösungen wurden vor der Messung $25 \mu\text{l}$ der Lösung mit den internen Standards IS-HSGC (siehe S. 81) zugegeben.

Zur Quantifizierung der Analyte wurde die Kalibrationsfunktion aus den Peakflächen der 8 Kalibrationslösungen in der Software der HC-GC gebildet. Die internen Standards wurden bei jedem Messlauf zur Korrektur gerätetechnischer Schwankungen verwendet. Dazu wurden die mittleren Flächen der internen Standards aus der gesamten Messreihe eines Tages gebildet und die einzelnen Messwerte auf diesen Mittelwert normiert. Bei jeder Messreihe wurden mindestens vier Blindproben bestehend aus Reinstwasser und IS-HSGC gemessen um verfahrensbedingte Verunreinigungen zu erkennen und falsch-positive Ergebnisse zu verhindern.

5.5.5. Kalibrationsparameter und Bestimmungsgrenzen

In Tabelle 14 sind die Parameter einer typischen Kalibration und die abgeleiteten Bestimmungsgrenzen dargestellt. Die Bestimmungsgrenzen wurden als Signal/Rausch-Verhältnis = 10 definiert und bei jeder Kalibration der Headspace-GC überprüft.

Tabelle 14: Kalibrationsparameter und Bestimmungsgrenzen (BG) der HS-GC Analytik. Dargestellt ist der Konzentrationsbereich der Kalibration (Bereich) sowie das Bestimmtheitsmaß (R^2) der Regressionsfunktion und die Anzahl (n) der analysierten Konzentrationslevel.

Verbindung	Kalibrationsfunktion	n	Bereich [$\mu\text{g l}^{-1}$]	R^2	BG
Benzol	$y=601,9x - 1487,2$	8	4-800	0,9999	2
Thiophen	$y=152,0x - 392,4$	8	7-1400	0,9999	10
Toluol	$y=808,9x - 5678,7$	8	4-800	0,9997	2
2-Methylthiophen	$y=244,9x - 487,5$	8	6-1100	0,9999	10
3-Methylthiophen	$y=318,3x - 464,2$	8	4-700	0,9999	10
Tetrahydrothiophen	$y=108,4x + 43,7$	8	3-700	0,9999	10
Ethylbenzol	$y=668,6x - 998,3$	8	4-800	0,9999	2
m,p-Xylol	$y=674,3x - 3383,3$	8	8-1600	0,9999	2
o-Xylol	$y=553,3x - 812,7$	8	4-800	0,9999	2
1,3,5-Trimethylbenzol	$y=674,7x - 1188,3$	8	4-800	0,9999	2
1,2,4-Trimethylbenzol	$y=582,3x - 1111,4$	8	4-800	0,9999	2
Benzo[b]furan	$y=200,3x - 555,8$	8	4-800	0,9999	5
1,2,3-Trimethylbenzol	$y=382,3x - 891,4$	8	4-800	0,9999	2
Indan	$y=368,0x - 682,1$	8	4-800	0,9999	2
Inden	$y=334,9x - 1500,2$	8	11-1000	0,9995	2
2-Methylbenzofuran	$y=149,1x - 234,8$	8	5-1100	0,9999	10
2-Methylinden	$y=140,5x + 23,8$	8	7-1300	0,9998	10
Naphthalin	$y=176,4x - 198,5$	5	40-800	0,9999	50
1-Benzothiophen	$y=104,7x + 91,0$	5	40-800	0,9999	100

5.6. Instrumentelle Analytik: GC-MS

5.6.1. Gerätesetup

Gaschromatograph:	Thermo Finnigan Trace GC
Massenspektrometer:	Thermo Finnigan Trace DSQ II
Trennsäule:	Macherey Nagel Optima 5-MS 30 m x 0,25mm ID, 0,25 μm Film
Injektortemperatur:	280 °C
Liner:	SGE Focusliner, (mit Quarzwolle, deaktiviert)
Injektion:	0,5 μl splitless (Probe in Toluol gelöst)
Transferline:	250 °C
Trärgas:	Helium 5.0 (1 ml min ⁻¹), gefiltert über SGT SuperClean Inline-Gasfilter des Typs 28862-U und 28865-U
Ofenprogramm:	50 °C (3 min) \rightarrow 20 °C min ⁻¹ \rightarrow 90 °C (3 min) \rightarrow 4 °C min ⁻¹ \rightarrow 150 °C (0 min) \rightarrow 8 °C min ⁻¹ \rightarrow 300 °C (10 min)
Detektor:	positiv EI (70 eV), SIM Modus mit 27 Fenstern (siehe Tabelle 15)

Im Injektor der GC wurden ausschließlich Liner vom Typ SGE Focusliner (deaktiviert mit Quarzwolle) verwendet. Grundsätzlich wurden die Liner nach spätestens 50-200 Injektionen gegen fabrikneue oder regenerierte Liner ausgetauscht. Benutzte Liner wurden mit org. Lösungsmitteln gespült, im Ultraschallbad gereinigt und mit neuer Quarzwolle gepackt. Anschließend wurden die Liner in einer 5% Dimethyldichlorsilan-Lösung (in Toluol) bei 40°C für 30 min im Ultraschallbad deaktiviert, dann mit Toluol gespült und im Muffelofen bei 400°C ausgeheizt bzw. konditioniert.

Die Injektorcap-Septen vom Typ BTO-17 (Firma Trott) wurden spätestens nach 50 Injektionen gegen neue Hochtemperatursepten ausgetauscht.

Die verwendeten Trennsäulen vom Typ Optima 5-MS (Macherey Nagel) wurden ca. alle 50-100 Injektionen bei 320 °C für mehrere Stunden ausgeheizt. Ein mit zunehmender Injektionszahl auftretendes Tailing polarer Verbindungen wurde durch Kürzen der Säule auf der Injektorseite (1 m) oder Austausch gegen eine neue Trennsäule behoben.

5.6.2. Referenzstandards, interne Standards und Kalibrationslösungen

Alle nachfolgend beschriebenen Lösungen wurden bei -18 °C in Braunglasflaschen gelagert.

- MIX56: Von 56 als Reinsubstanzen vorhandenen Verbindungen (Reinheit >95%) wurden Stammlösungen mit der Konzentration $c = 1 \text{ g l}^{-1}$ in Acetonitril angesetzt. Dazu wurden 5-10 mg der Reinsubstanzen in Braunglasvials eingewogen (anzunehmender Wägefehler ca. 2%, verwendete Waage: Mettler Toledo 261 Delta Range) und mit Acetonitril soweit aufgefüllt, dass sich eine Konzentration von 1 g l^{-1} ergab. Das Acetonitril wurde dabei auf 20 °C temperiert und das zugegebene Volumen ausgewogen. Aus den 56 Stammlösungen mit $c = 1 \text{ g l}^{-1}$ wurde eine Mischung mit $c = 10 \text{ mg l}^{-1}$ in Acetonitril hergestellt und diese als MIX56 bezeichnet (Substanzen siehe Tabelle 10).
- PAH-Mix 9: Referenzstandardmischung der Firma Dr. Ehrenstorfer: 16 EPA-PAK in Acetonitril, $c = 10 \text{ mg l}^{-1}$
- Phenol-Mix 1: Referenzstandardmischung der Firma Dr. Ehrenstorfer: 14 Alkylphenole in Methanol, $c = 50 \text{ mg l}^{-1}$
- IS 1: Mischung aus Naphthalin D8, Anthracen D10, Perylen D12 gelöst in Toluol, $c = 1 \text{ mg l}^{-1}$
- MIX3: Kalibrationsstammlösung mit allen 86 Analyten, $c = 3,33 \text{ mg l}^{-1}$. Hergestellt durch folgende Mischung: 3 ml PAH-Mix 9, 3 ml MIX56, 0,6 ml Phenol-Mix 1 und 2,4 ml Acetonitril.

5.6.3. Substanzspektrum und Chromatogramm

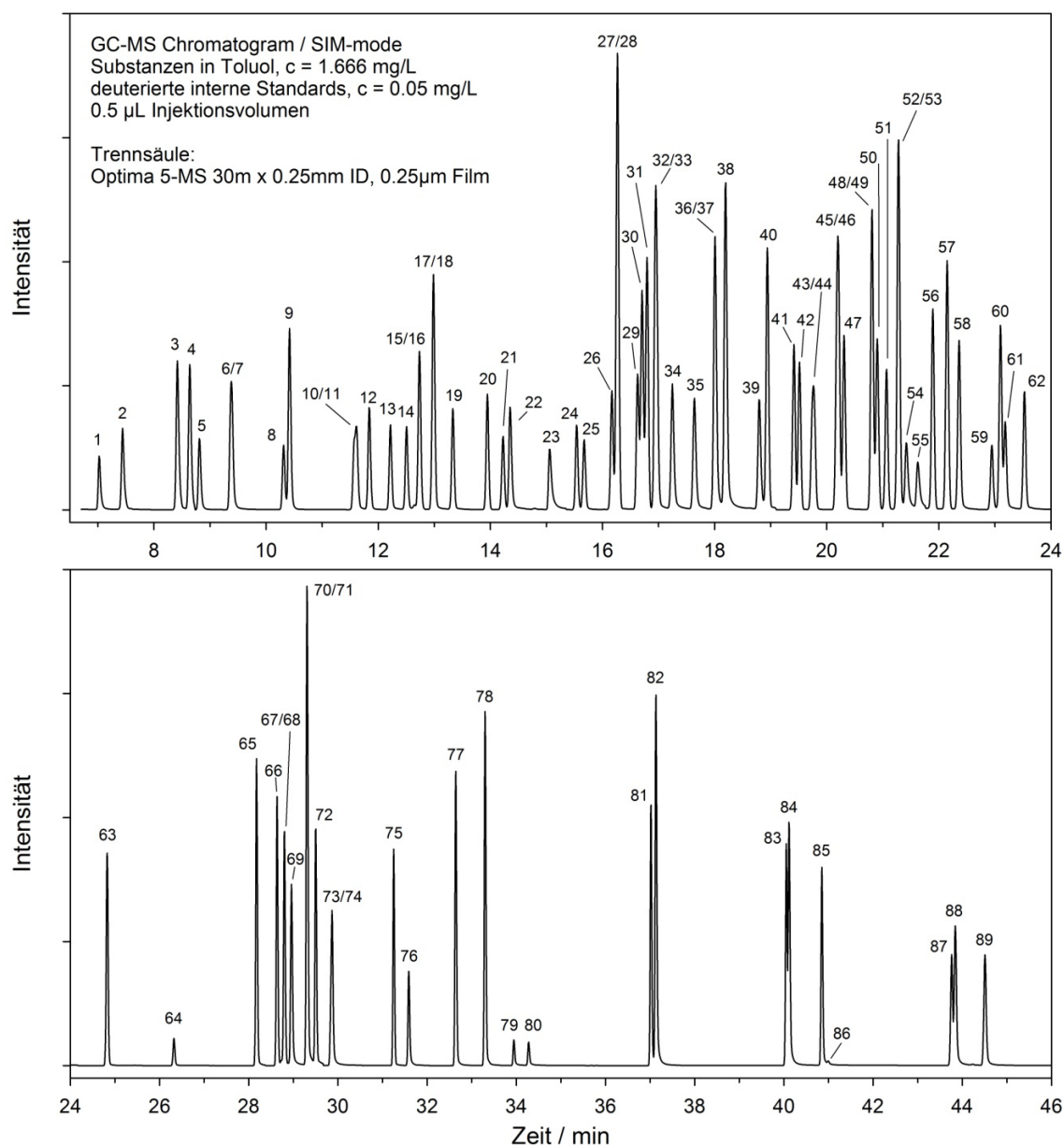


Abbildung 18: GC-MS Chromatogramm von 89 PAK, NSO-Heterocyclen und Phenolen (1: Phenol, 2: Benzo[b]furan, 3: Indan, 4: Inden, 5: 2-Methylphenol, 6: 3-Methylphenol, 7: 4-Methylphenol, 8: 2,6-Dimethylphenol, 9: 2-Methylbenzofuran, 10: 2,4-Dimethylphenol, 11: 2,5-Dimethylphenol, 12: 2-Methylinden, 13: 3,5-Dimethylphenol, 14: 2,3-Dimethylphenol, 15: Naphthalin-D8, 16: Naphthalin, 17: 3,4-Dimethylphenol, 18: 1-Benzothiophen, 19: 2,4,6-Trimethylphenol, 20: 2,3-Dimethylbenzofuran, 21: 2,3,6-Trimethylphenol, 22: Chinolin, 23: Isochinolin, 24: 2,3,5-Trimethylphenol, 25: 1-Indanon, 26: Indol, 27: 2-Methylnaphthalin, 28: 2-Methylbenzothiophen, 29: 2-Methylchinolin, 30: 3-Methylbenzothiophen, 31: 1-Methylnaphthalin, 32: 3,4,5-Trimethylphenol, 33: 8-Methylchinolin, 34: 3-Methylisochinolin, 35: 1-Methylisochinolin, 36: 6-Methylchinolin, 37: 7-Methylchinolin, 38: 3-Methylchinolin, 39: 4-Methylchinolin, 40: Biphenyl, 41: 2-Ethyl-naphthalin, 42: 1-Ethyl-naphthalin, 43: 2,6-Dimethylnaphthalin; 44: 2,7-Dimethylnaphthalin; 45: 2,6-Dimethylchinolin; 46: 1,3-Dimethylnaphthalin; 47: 1,6-Dimethylnaphthalin, 48: 1,4-Dimethylnaphthalin, 49: 2,3-Dimethylnaphthalin, 50: 1,5-Dimethylnaphthalin, 51: Acenaphthylen, 52: 2-Phenylpyridin, 53: 1,2-Dimethylnaphthalin, 54: 3-Phenylpyridin, 55: 4-Phenylpyridin, 56: 1,8-Dimethylnaphthalin, 57: Acenaphthen, 58: 1-Cyanonaphthalin, 59: 1-Naphthol, 60: Dibenzofuran, 61: 2-Naphthol, 62: 1-Aminonaphthalin, 63: Fluoren, 64: Xanthen, 65: Dibenzothiophen, 66: Phenanthren, 67: Anthracen-D10, 68: Anthracen, 69: Acridin, 70: 9-Methylcarbazol, 71: Phenanthridin, 72: Carbazol, 73: 2-Hydroxydibenzofuran, 74: Xanthon, 75: 4,6-Dimethyldibenzothiophen, 76: 9-Methylacridin, 77: Fluoranthen, 78: Pyren, 79: 2-Hydroxycarbazol, 80: 6(5H)-Phenanthridinon, 81: Benz[a]anthracen, 82: Chrysen, 83: Benzo[b]fluoranthen, 84: Benzo[k]fluoranthen, 85: Benzo[a]pyren, 86: Perylen-D12, 87: Indeno[1,2,3-cd]pyren, 88: Dibenzo[a,h]anthracen, 89: Benzo[ghi]perylen).

Tabelle 15 Parameter der GC-MS Analytik. Dargestellt sind die Molekül- bzw. Fragmentenmassen der Analyte die zur Quantifizierung (Quant) und zusätzlich zur Identifizierung (Ident) im SIM-Modus des Massenspektrometers gefiltert wurden sowie die Retentionszeiten (RT). Die Schattierung veranschaulicht die zu einzelnen SIM-Fenstern zusammengefassten Verbindungen.

Nr.	Substanzname	Quant m/z	Ident m/z	RT min	Nr.	Substanzname	Quant m/z	Ident m/z	RT min
1	Phenol	94	66	6,86	48 / 49	1,4- / 2,3-Dimethylnaphthalin	156	141	20,47
2	Benzo[b]furan	118		7,22	50	1,5-Dimethylnaphthalin	156	141	20,57
3	Indan	117	118	8,17	51	Acenaphthylen	152	151	20,73
4	Inden	115	116	8,38	52	2-Phenylpyridin	155	154	20,95
5	2-Methylphenol	108	107	8,56	53	1,2-Dimethylnaphthalin	141	156	20,94
6 / 7	3- / 4-Methylphenol	108	107	9,13	54	3-Phenylpyridin	155	154	21,10
8	2,6-Dimethylphenol	107	122	10,04	55	4-Phenylpyridin	155	154	21,29
9	2-Methylbenzofuran	131	132	10,15	56	1,8-Dimethylnaphthalin	156	141	21,56
10 / 11	2,4- / 2,5-Dimethylphenol	107	122	11,31	57	Acenaphthen	153	154	21,80
12	2-Methylinden	130	115	11,56	58	1-Cyanonaphthalin	153	126	22,02
13	3,5-Dimethylphenol	107	122	11,94	59	1-Naphthol	144	115	22,62
14	2,3-Dimethylphenol	107	122	12,22	60	Dibenzofuran	168	139	22,76
15	Naphthalin D8	136		12,36	61	2-Naphthol	144	115	22,86
16	Naphthalin	128		12,44	62	1-Aminonaphthalin	143	115	23,21
17	3,4-Dimethylphenol	107	122	12,71	63	Fluoren	166	165	24,53
18	1-Benzothiophen	134		12,68	64	Xanthen	181	182	26,06
19	2,4,6-Trimethylphenol	121	136	13,03	65	Dibenzothiophen	184	139	27,92
20	2,3-Dimethylbenzofuran	146	145	13,65	66	Phenanthren	178	176	28,38
21	2,3,6-Trimethylphenol	136	121	13,93	67	Anthracen D10	188		28,48
22	Chinolin	129	102	14,05	68	Anthracen	178	176	28,55
23	Isochinolin	129	102	14,75	69	Acridin	179	178	28,71
24	2,3,5-Trimethylphenol	121	136	15,25	70	9-Methylcarbazol	181	180	29,05
25	1-Indanon	132	104	15,36	71	Phenanthridin	179	178	29,06
26	Indol	117	90	15,86	72	Carbazol	167	166	29,26
27	2-Methylnaphthalin	142	141	15,94	73	2-Hydroxydibenzofuran	184	128	29,60
28	2-Methylbenzothiophen	147	148	15,95	74	Xanthon	196	168	29,62
29	2-Methylchinolin	143		16,31	75	4,6-Dimethyldibenzothiophen	212	211	31,01
30	3-Methylbenzothiophen	147	148	16,38	76	9-Methylacridin	193		31,34
31	1-Methylnaphthalin	142	141	16,47	77	Fluoranthren	202	200	32,39
32	3,4,5-Trimethylphenol	121	136	16,67	78	Pyren	202	200	33,05
33	8-Methylchinolin	143	142	16,62	79	2-Hydroxycarbazol	183	154	33,71
34	3-Methylisochinolin	143	115	16,92	80	6(5H)-Phenanthridinon	195	167	34,03
35	1-Methylisochinolin	143	115	17,32	81	Benzo[a]anthracen	228	226	36,76
36 / 37	6- / 7-Methylchinolin	143	142	17,68	82	Chrysen	228	226	36,87
38	3-Methylchinolin	143	142	17,87	83	Benzo[b]fluoranthren	252	250	39,80
39	4-Methylchinolin	143	115	18,46	84	Benzo[k]fluoranthren	252	250	39,85
40	Biphenyl	154	153	18,62	85	Benzo[a]pyren	252	126	40,58
41	2-Ethyl-naphthalin	141	156	19,08	86	Perylen D12	264		40,75
42	1-Ethyl-naphthalin	141	156	19,19	87	Indeno[1,2,3-cd]pyren	276	138	43,40
43 / 44	2,7- / 2,6-Dimethylnaphthalin	156	141	19,45	88	Dibenzo[a,h]anthracen	278	139	43,50
45	2,6-Dimethylchinolin	157	156	19,85	89	Benzo[ghi]perylen	276	138	44,13
46	1,3-Dimethylnaphthalin	156	141	19,87					
47	1,6-Dimethylnaphthalin	156	141	19,97					

5.6.4. Quantitative Analytik / Kalibration

Für die quantitative Analytik wurden externe Kalibrationsreihen der Analyte hergestellt. Dazu wurden aus der Kalibrationsstammlösung MIX3 Verdünnungsreihen in Toluol angesetzt und diese bei jeder quantitativen Messreihe analysiert. Typischer Weise wurden dabei 9 Verdünnungen im Konzentrationsbereich zwischen $6,5 \mu\text{g l}^{-1}$ und $1,666 \text{ mg l}^{-1}$ verwendet (zur Bestimmung von Nachweisgrenzen in der GC-MS und zur Überprüfung der Linearität des Detektors wurden vereinzelt auch Verdünnungsreihen bis $0,4 \mu\text{g l}^{-1}$ gemessen). Allen Proben und Kalibrationslösungen wurde vor der Messung die Lösung mit den internen Standards IS1 zugegeben ($5 \mu\text{l IS1}$ auf $100 \mu\text{l Probe}$, $c = 47,6 \mu\text{g l}^{-1}$). Zur Quantifizierung der Analyte wurde die Kalibrationsfunktion aus den relativen Peakflächen (Fläche Analyt / Fläche interner Standard) der 9 Kalibrationslösungen in der Software der GC-MS gebildet. Die Substanzen Nr. 1-58 wurden auf Naphthalin D8 bezogen, die Substanzen Nr. 59-80 auf Anthracen D10 und die Substanzen Nr. 81-89 auf Perylen D12 (Nummerierung siehe Tabelle 15). Das Bestimmtheitsmaß R^2 der erhaltenen Kalibrationsfunktionen lag dabei immer $>0,995$. Bei jeder Messreihe wurden mehrere Geräte-Blindproben bestehend aus $100 \mu\text{l Toluol}$ und $5 \mu\text{l IS1}$ und mindestens zwei vollständige Verfahrensblindproben gemessen um verfahrensbedingte Verunreinigungen zu berücksichtigen und damit falsch-positive Ergebnisse zu vermeiden. Die Verfahrensblindproben wurden identisch wie die zu quantifizierenden Proben behandelt.

5.6.5. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die direkten Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der GC-MS Analytik wurden aus Kalibrationsreihen der GC-MS Stammlösung in Toluol bestimmt. Dazu wurden die Kalibrationsdaten unter Verwendung der Software Dintest 2003 [226] in Anlehnung an DIN32645 [227] ausgewertet. Die erhaltenen, mittleren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Substanzgruppen aus einer GC-MS Kalibration sind exemplarisch in Tabelle 16 zusammengefasst. Die detaillierten Daten der Einzelsubstanzen finden sich in Tabelle 38 auf S.247 im Anhang. Mit der in Kapitel 5.6 beschriebenen SIM-Methode konnten in der direkten Messung Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g l}^{-1}$ Bereich (typischer Weise $1-10 \mu\text{g l}^{-1}$) erreicht werden.

Entsprechend des jeweiligen Anreicherungs-faktors ergaben sich daraus für die verschiedenen Probenvorbereitungsverfahren unterschiedliche Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, die ebenfalls in Tabelle 16 dargestellt sind. Hierbei handelt es sich um rechnerisch ermittelte Werte, beruhend auf der Direktmessung der Kalibrationslösungen (s.o.). Bei der Anwendung auf Realproben wurden jedoch aufgrund der vorhandenen Matrix und eventueller Verunreinigungen aus dem Probenvorbereitungsverfahren häufig höhere Bestimmungsgrenzen ermittelt. Dazu wurden die Blindwertmessungen jeder Messreihe herangezogen und zudem das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) in Realproben

berücksichtigt (NG = S/N: 3, BG = S/N: 10). Die jeweils anzunehmenden, spezifischen Werte einer Messreihe sind daher in den Ergebnistabellen stets mit angegeben.

Tabelle 16: Mittlere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Substanzgruppen in der GC-MS Analytik. Die Werte wurden über eine Kalibration in Anlehnung an Vorschrift DIN 32645 unter Verwendung der Software DINTest [226] ermittelt. Man beachte die verschiedenen Einheiten. n=Anzahl Verbindungen. *ohne Isochinolin (BG direkt = 105 $\mu\text{g l}^{-1}$), 4-Phenylpyridin (BG direkt = 241 $\mu\text{g l}^{-1}$), 2-Hydroxycarbazol (BG direkt = 168 $\mu\text{g l}^{-1}$) und Phenanthridinon (BG direkt = 790 $\mu\text{g l}^{-1}$). 1) = s. Kap. 5.3, 2) = s. Kap. 5.4.

Substanzgruppe	n	NG GC-MS	BG GC-MS	BG 20ml Wasser	BG 1l Wasser	BG 5g Sediment
		direkt	direkt	LLE ¹⁾	SPE ²⁾	SPE ²⁾
		$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	ng l^{-1}	$\mu\text{g kg}^{-1}$
Phenole	12	2,7 ± 1,2	9,4 ± 3,3	0,4 ± 0,1	1,9 ± 0,7	1,2 ± 0,3
EPA-PAK	16	0,9 ± 0,4	3,4 ± 1,7	0,1 ± 0,1	0,7 ± 0,3	0,3 ± 0,2
Alkyl-PAK & PAK	15	1,9 ± 1,3	6,5 ± 4,1	0,3 ± 0,2	1,3 ± 0,8	0,7 ± 0,4
S-HET	5	0,9 ± 0,2	2,6 ± 1,3	0,1 ± 0,1	0,5 ± 0,3	0,3 ± 0,1
O-HET	7	3,7 ± 4,6	13,0 ± 16,3	0,6 ± 0,7	2,6 ± 3,3	1,3 ± 1,6
N-HET*	17	2,2 ± 1,4	8,3 ± 5,1	0,4 ± 0,2	1,7 ± 1,0	0,8 ± 0,5
Sonstige	5	7,0 ± 7,8	24,4 ± 28,6	1,1 ± 1,2	4,9 ± 5,7	2,4 ± 2,9

5.6.6. Coeluiierende Verbindungen

In der GC-MS Analytik wurden Trennsäulen vom Typ Macherey Nagel Optima 5-MS verwendet, auf denen für den Großteil des Substanzspektrums eine Basislinientrennung erreicht wurde (vgl. auch Abbildung 18). Lediglich die in Tabelle 17 aufgeführten Verbindungen konnten nicht chromatographisch getrennt werden. Darunter sind Konstitutionsisomere, die nicht über ihr Massenspektrum diskriminiert werden konnten. In diesem Fall wurden die Substanzen als Gruppe zusammengefasst quantifiziert.

Tabelle 17: Coeluiierende Substanzen in der GC-MS auf Optima 5MS Trennsäulen. *nur auf vergleichsweise unempfindlichen Fragmentmassen quantifizierbar.

Verbindung 1	Verbindung 2	Chromatographische Trennung	Massentrennung
3-Methylphenol	4-Methylphenol	nein	nein
2,4-Dimethylphenol	2,5-Dimethylphenol	nein	nein
6-Methylchinolin	7-Methylchinolin	nein	nein
2,6-Dimethylnaphthalin	2,7-Dimethylnaphthalin	nein	nein
1,4-Dimethylnaphthalin	2,3-Dimethylnaphthalin	nein	nein
1-Benzothiophen	3,4-Dimethylphenol	nein	ja
2-Methylnaphthalin	2-Methylbenzothiophen	nein	ja
2-Methylchinolin	3-Methylbenzothiophen	nein	ja
2,6-Dimethylchinolin	1,3-Dimethylnaphthalin	nein	ja*
2-Phenylpyridin	1,2-Dimethylnaphthalin	nein	ja
9-Methylcarbazol	Phenanthridin	nein	ja
2-Hydroxydibenzofuran	Xanthon	nein	ja

Als problematisch stellte sich die Quantifizierung der coeluiierenden Substanzen 2,6-Dimethylchinolin (Molmasse 157) und 1,3-Dimethylnaphthalin (Molmasse 156) aufgrund der ähnlichen Massenspektren heraus. So führte eine Quantifizierung auf den Massen 157 und 156 aufgrund der nicht basisliniengetrennten Peaks zu falsch-positiven Ergebnissen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 19 die Massenspuren im Chromatogramm und in Abbildung 20 die Massenspektren der Substanzen dargestellt.

Zur Vermeidung von falsch-positiven Ergebnissen bietet sich für 1,3-Dimethylnaphthalin die Quantifizierung auf der Masse 141 oder besser auf Masse 76 an und für 2,6-Dimethylchinolin die Quantifizierung auf der Masse 43. Daraus resultiert jedoch eine deutliche Verringerung in der Empfindlichkeit der Analyse beider Verbindungen. Die ebenfalls im gleichen Zeitfenster eluierende Substanz 1,6-Dimethylnaphthalin konnte aufgrund der chromatographischen Trennung problemlos auf Masse 156 quantifiziert werden.

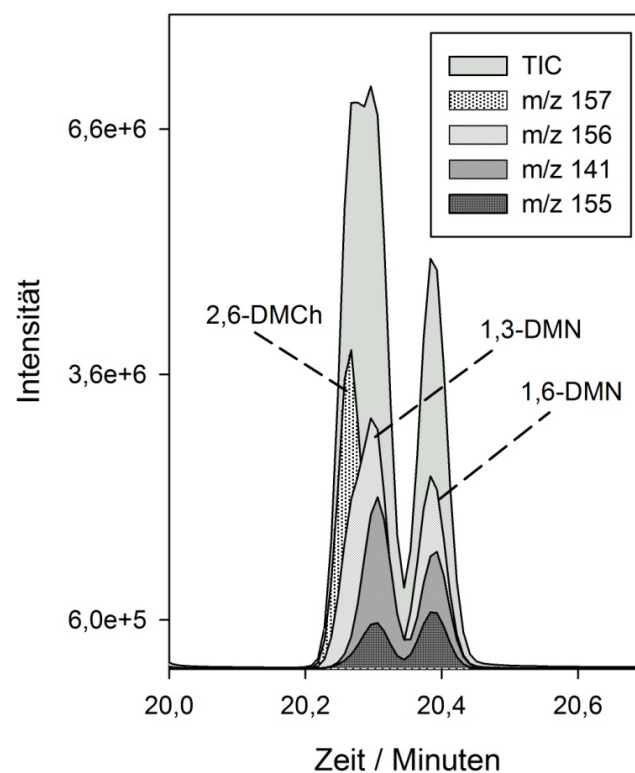


Abbildung 19: Coelution der Substanzen 2,6-Dimethylchinolin (2,6-DMCh) und 1,3-Dimethylnaphthalin (1,3-DMN). Die Quantifizierung auf den Massen 157 und 156 führt zu falsch-positiven Ergebnissen für 2,6-Dimethylchinolin und 1,3-Dimethylnaphthalin, während 1,6-Dimethylnaphthalin (1,6-DMN) aufgrund der chromatographischen Trennung problemlos quantifiziert werden kann.

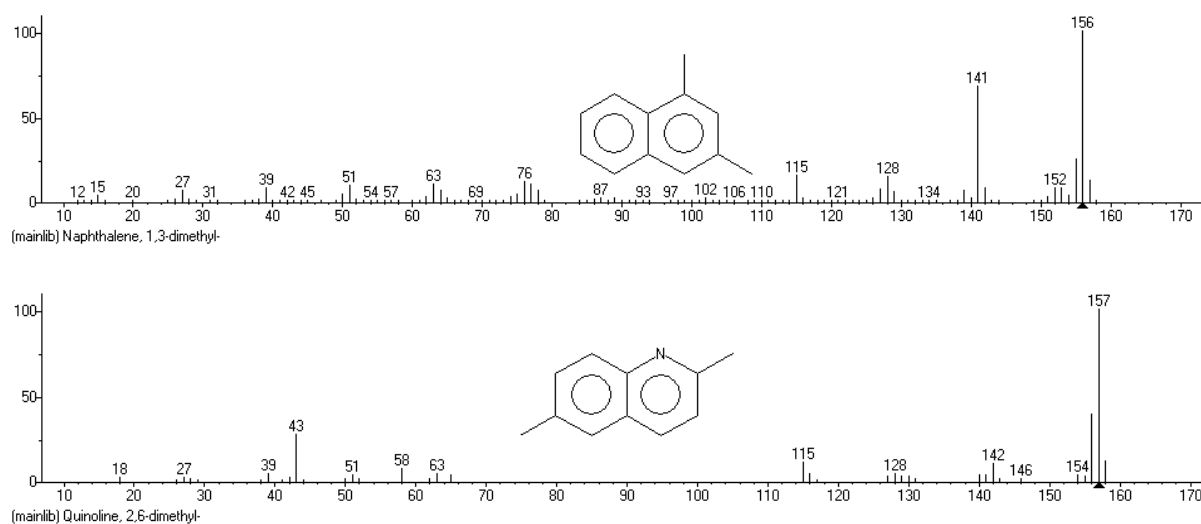


Abbildung 20: Massenspektren der Substanzen 1,3-Dimethylnaphthalin (oben) und 2,6-Dimethylchinolin (unten) [228].

Die beschriebene Problematik der Quantifizierung der Substanzen 2,6-Dimethylchinolin und 1,3-Dimethylnaphthalin wird durch die in Kapitel 5.4 beschriebene Fraktionierung des Substanzspektrums in die Azaarene und alle übrigen Verbindungen im Zusammenhang des SPE-Extraktionsverfahrens umgangen. Da das 2,6-Dimethylchinolin hierbei in der separaten Fraktion 2 analysiert wird, können beide Verbindungen empfindlich auf Masse 156 bzw. 157 über GC-MS quantifiziert werden. Aufgrund der größeren Empfindlichkeit ist für die Fraktion 2 der Azaarene jedoch prinzipiell die Analytik über LC-MSMS vorzuziehen.

5.6.7. Analytik der Azaarene in der GC-MS

Verglichen mit der LC-MSMS Analytik wird über die Optima 5 MS Trennsäulen in der GC-MS für die Stickstoffheterocyclen eine deutlich bessere Trennleistung erreicht. So liegen mit Ausnahme der Isomere 6-Methylchinolin und 7-Methylchinolin alle Azaarene nahezu basisliniengetrennt vor (siehe Abbildung 21). In der LC-MSMS hingegen wird unter Verwendung einer C18PAH Trennsäule (Macherey Nagel) für viele der Methylchinoline und Methylisochinoline keine vollständige Trennung erreicht (vgl. Kapitel 5.7). Der große Vorteil in der LC-MSMS Analytik der Azaarene liegt jedoch in der größeren Empfindlichkeit und der Peaksymmetrie. Ein Vergleich der chromatographischen Auflösung über GC und HPLC mit vergleichbaren Ergebnissen ist auch in [78] beschrieben.

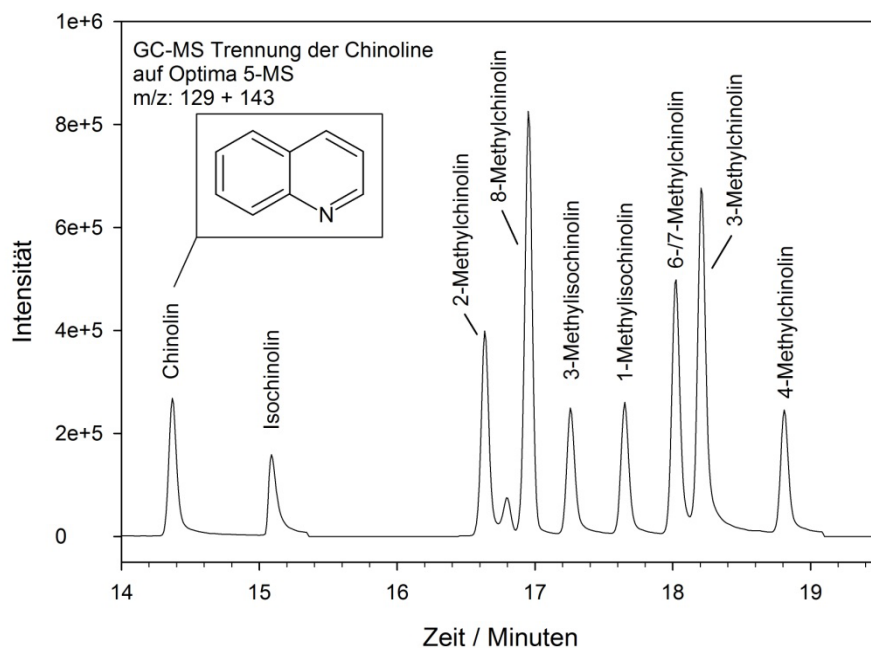


Abbildung 21: Trennung der Chinoline in der GC-MS unter Verwendung der Optima 5-MS Trennsäule.

Die sehr polaren Stickstoffheterocyclen wie bspw. 2-Chinolinon oder Phenanthridinon weisen auch auf neuen Trennsäulen des Typs Optima 5-MS in der GC eine deutliche Peakasymmetrie auf und können daher nur mit geringen Bestimmungsgrenzen quantifiziert werden. Auf eine Analytik des 2-Chinolinons über GC-MS wurde daher im Rahmen dieser Arbeit verzichtet und die Verbindung stattdessen ausschließlich über LC-MSMS quantifiziert. In Abbildung 22 ist das auftretende Tailing der Substanz Phenanthridinon für verschiedene Konzentrationen veranschaulicht.

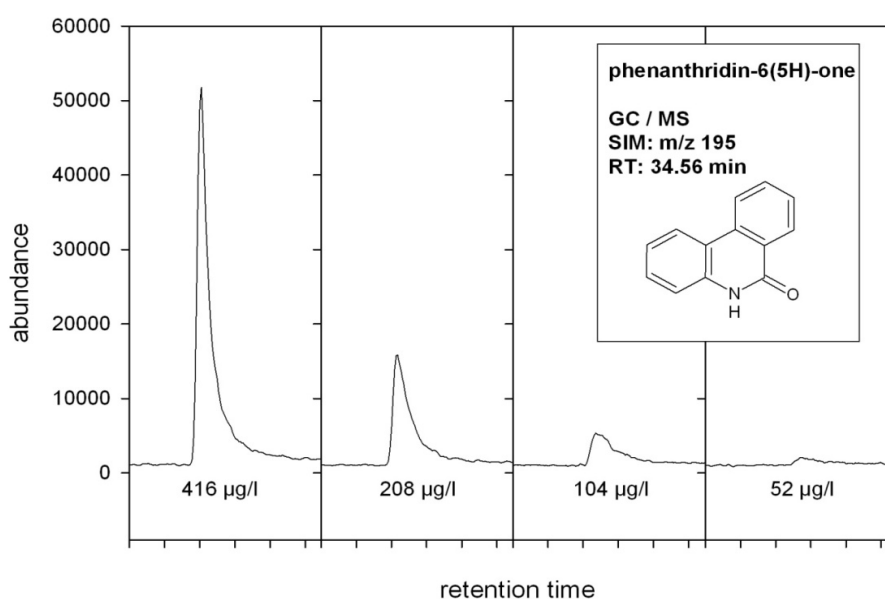


Abbildung 22: Peakasymmetrie des Phenanthridinons bei verschiedenen Konzentrationen in der GC-MS unter Verwendung einer Optima 5-MS Trennsäule.

Mit zunehmender Injektionszahl konnte häufig auch für die gesamte Gruppe der Stickstoffheterocyclen eine starke Neigung zum Tailing und zu Retentionszeitverschiebungen auf der Optima 5-MS Trennsäule beobachtet werden, während alle anderen Verbindungen des Substanzspektrums auf der gealterten Säule noch einwandfreie, symmetrische Peaks aufwiesen. Diese nachteiligen chromatographischen Effekte konnten nicht durch ein Ausheizen der Trennsäule behoben werden, sondern nur durch ein Kürzen der Trennsäule auf der Injektorseite um mindestens 1 m oder den kompletten Austausch der Trennsäule. Im Allgemeinen konnten ca. 150-200 Probenläufe problemlos durchgeführt werden, bis ein Kürzen der Trennsäule erforderlich wurde.

Aufgrund der beschriebenen Probleme wird daher die Analytik der Azaarene nach vorausgehender Fraktionierung (siehe Kapitel 5.4) über LC-MSMS empfohlen (siehe Kapitel 5.7).

5.6.8. Injektortemperatur

Die in der GC-MS gewählte Injektortemperatur von 280 °C ist ein Kompromiss aus bei zu niedriger Temperatur auftretenden Diskriminierungseffekten der hohen EPA-PAK und bei zu großer Temperatur auftretender schneller Alterung der verwendeten Injektorsepten. In Abbildung 23 sind GC-MS Chromatogramme der 16 EPA-PAK bei einer Injektortemperatur von 250 °C, 280 °C und 300 °C dargestellt. Deutlich erkennbar ist eine Steigerung der Peakhöhe der schwerflüchtigen EPA-PAK mit vier und mehr kondensierten Ringen, die im Chromatogramm ab der Minute 42 eluieren. Trotz der Verwendung von BTO Hochtemperatursepten zeigten sich bereits bei Temperaturen von 300°C eine schnellere Alterung der Septen und teilweise auch Störpeaks im Chromatogramm.

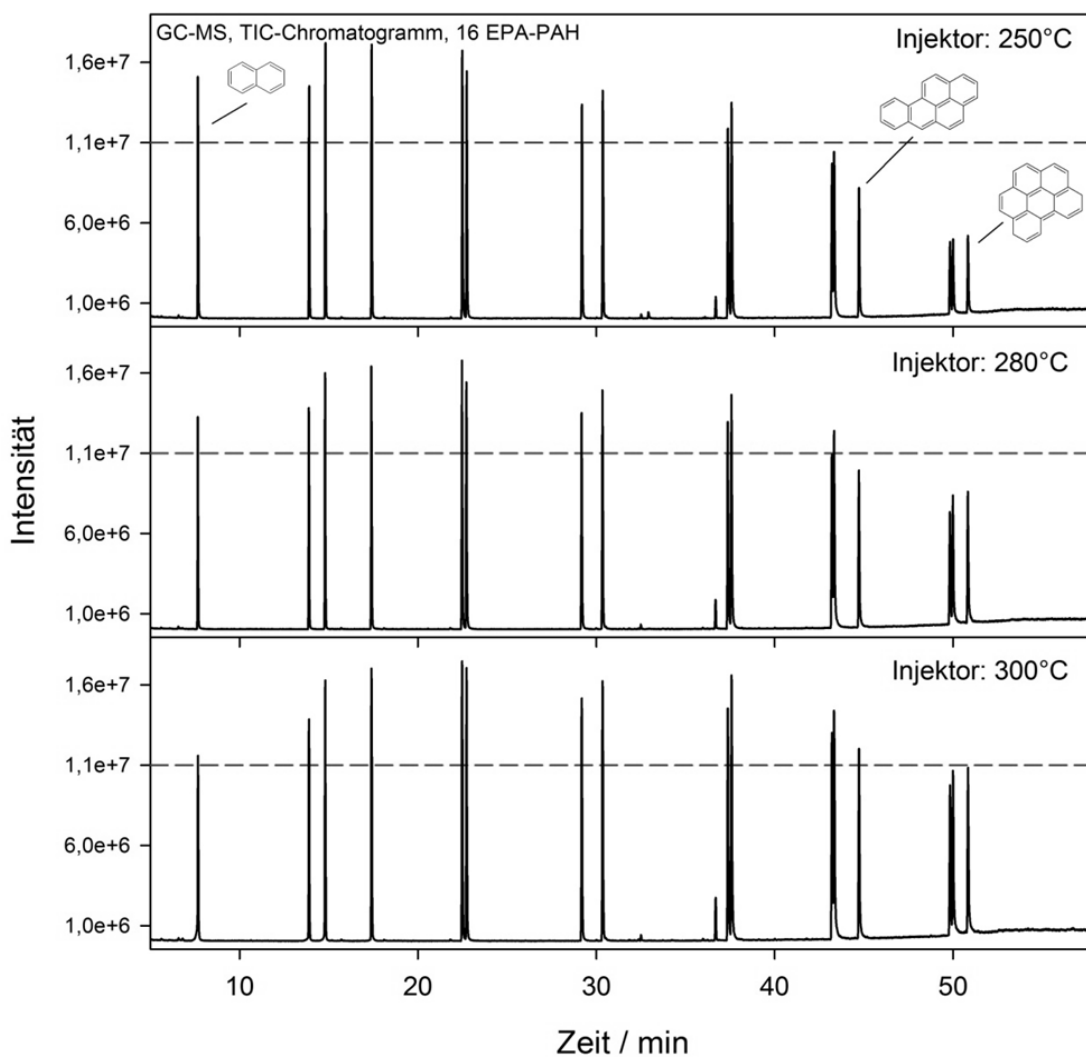


Abbildung 23: Einfluss der Injektortemperatur der Thermo Finnigan GC-MS auf die Analytik der EPA-PAK.

5.7. Instrumentelle Analytik: LC-MSMS

5.7.1. Gerätesetup

Flüssigchromatograph:	Agilent 1200 Infinity LC-System
Massenspektrometer:	Agilent 6430 Triple Quad
Trennsäule:	Macherey Nagel Nucleodur C18 PAH 125 mm x 3 mm ID, 3 µm Partikelgröße
Vorsäule:	Macherey Nagel Nucleodur C18 PAH 10 mm x 3 mm ID, 3 µm Partikelgröße
Ofentemperatur:	40 °C
Injektionsvolumen:	5 µl
Eluent:	A: Acetonitril B: 1 mM Ammoniumacetat in Wasser (pH 6,9)
Gradient:	90 % B → 20 % B in 12,0 min, 20 % B für 2,0 min, 20 % B → 90 % B in 0,1 min, 90 % B für 5,9 min
Derivatisierung:	Nachsäulenderivatisierung mit 10 µl min ⁻¹ Ameisensäure (1%)
Ionisierung:	electrospray ionization (positiv)
Kollisionsgas:	Stickstoff 5.0 (Air Products)
Trocknungsgas:	Stickstoff (aus N ₂ -Generator)
Gastemperatur:	350 °C
Gasfluss:	10 l min ⁻¹
Nebulizer:	35 psi

5.7.2. Referenzstandards, interne Standards und Kalibrationslösungen

MIX20: Von den insgesamt 20 über LC-MSMS analysierten Azaarenen (N-HET) wurden Stammlösungen mit der Konzentration $c = 1 \text{ g l}^{-1}$ in Acetonitril angesetzt. Dazu wurden 5-10 mg der Reinsubstanzen in Braunglasvials eingewogen (anzunehmender Wägefehler ca. 2%, verwendete Waage: Mettler Toledo 261 Delta Range) und mit Acetonitril soweit aufgefüllt, dass sich eine Konzentration von 1 g l^{-1} ergab. Das Acetonitril wurde dabei auf 20 °C temperiert und das zugegebene Volumen ausgewogen. Aus den 20 Stammlösungen mit $c = 1 \text{ g l}^{-1}$ wurde eine Mischung mit $c = 10 \text{ mg l}^{-1}$ in Acetonitril hergestellt und diese als MIX20 bezeichnet.

IS-LC-MSMS: Chinolin D7 in Acetonitril, $c = 1 \text{ mg l}^{-1}$
Eluent A: Acetonitril (VWR, Hypersolv Chromanorm)
Eluent B: Ammoniumacetat 1mM in Wasser (pH6,9)

5.7.3. Substanzspektrum und Chromatogramm

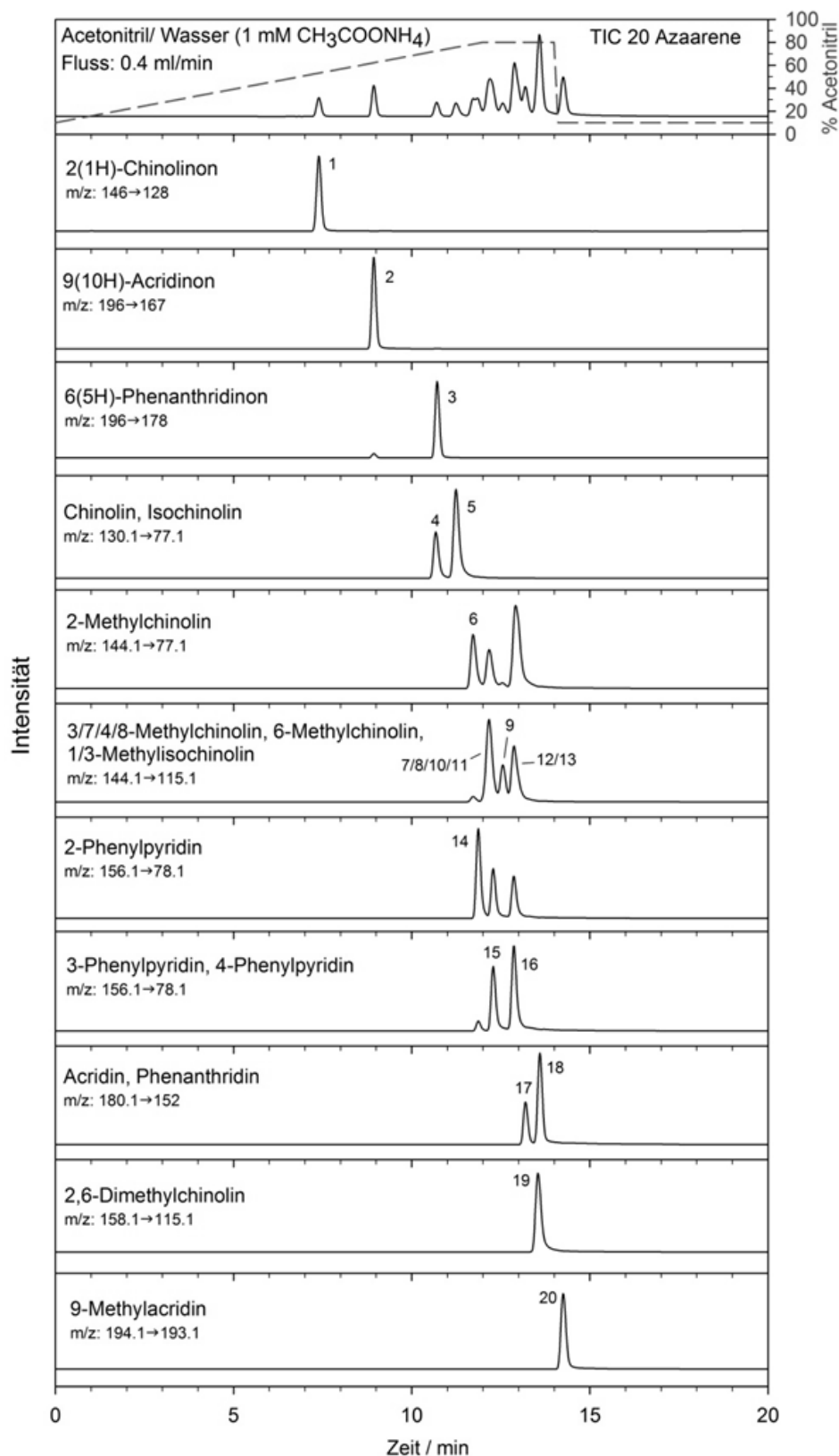


Abbildung 24: LC-MSMS Chromatogramm von 20 Azaarenen. (1: 2(1H)-Chinolinon, 2: 9(10H)-Acridinon, 3: 6(5H)-Phenanthridinon, 4: Chinolin, 5: Isochinolin, 6: 2-Methylchinolin, 7: 3-Methylchinolin, 8: 4-Methylchinolin, 9: 6-Methylchinolin, 10: 7-Methylchinolin, 11: 8-Methylchinolin, 12: 1-Methylisochinolin, 13: 3-Methylisochinolin, 14: 2-Phenylpyridin, 15: 3-Phenylpyridin, 16: 4-Phenylpyridin, 17: Acridin, 18: Phenanthridin, 19: 2,6-Dimethylchinolin, 20: 9-Methylacridin).

Tabelle 18: Substanzspektrum und Parameter in der LC-MSMS. Dargestellt sind die Massenübergänge (Transition) sowie die collision energie (CE, in Volt) und die Fragmentorspannung (Frag, in Volt) im Massenspektrometer.

Nr.	Verbindung	Transition	CE	Frag	Nr.	Verbindung	Transition	CE	Frag
1	2(1H)-Chinolinon	146 → 128	17	120	11	8-Methylchinolin	144 → 115	36	152
2	9(10H)-Acridinon	196 → 167	37	160	12	1-Methylisochinolin	144 → 115	32	128
3	6(5H)-Phenanthridinon	196 → 178	20	140	13	3-Methylisochinolin	144 → 115	32	128
4	Chinolin	130 → 77	37	140	14	2-Phenylpyridin	156 → 78	28	128
5	Isochinolin	130 → 77	37	152	15	3-Phenylpyridin	156 → 78	36	152
6	2-Methylchinolin	144 → 77	40	152	16	4-Phenylpyridin	156 → 78	36	152
7	3-Methylchinolin	144 → 115	36	152	17	Acridin	180 → 152	40	152
8	4-Methylchinolin	144 → 115	36	152	18	Phenanthridin	180 → 152	36	158
9	6-Methylchinolin	144 → 115	36	152	19	2,6-Dimethylchinolin	158 → 115	36	128
10	7-Methylchinolin	144 → 115	36	152	20	9-Methylacridin	194 → 193	32	152

5.7.4. Quantitative Analytik / Kalibration

Für quantitative LC-MSMS Messungen wurden aus dem MIX20 Verdünnungsreihen im Konzentrationsbereich von 30 ng l^{-1} bis 1 mg l^{-1} in Acetonitril angesetzt und diese in $200 \mu\text{l}$ Braunglasvials überführt. Vor der Messung wurden alle Messlösungen mit dem internen Standard IS-LC-MSMS versetzt ($5 \mu\text{l}$ Lösung Chinolin D7, $c = 47,6 \mu\text{g l}^{-1}$). Bei der Auswertung der Kalibrationsfunktionen wurden, analog wie in der GC-MS Methode, die relativen Flächen bezogen auf den internen Standard verwendet. Die Auswertung der Kalibrationsfunktionen wurde mit der Agilent Software Masshunter durchgeführt. Der Korrelationskoeffizient R der erhaltenen Kalibrationsfunktionen lag dabei immer $\gg 0,995$. Bei jeder Messreihe wurden mehrere Blindproben bestehend aus Acetonitril und IS-LC-MSMS mitgemessen. In Abbildung 25 ist eine exemplarische Kalibration des Chinolins im Konzentrationsbereich $< 5 \mu\text{g l}^{-1}$ dargestellt.

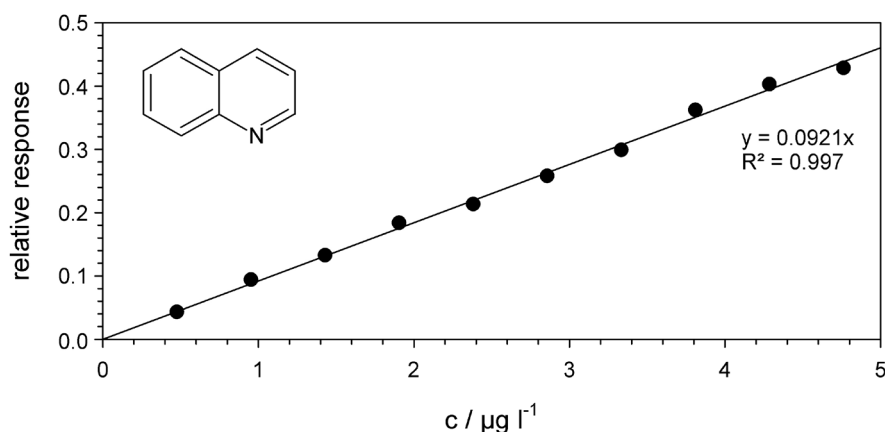


Abbildung 25: Exemplarische Zehn-Punkt Kalibration des Chinolins im Konzentrationsbereich von 0,5-5 $\mu\text{g l}^{-1}$.

5.7.5. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

In Tabelle 19 sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen und die Regressionsparameter einer exemplarischen LC-MSMS Kalibration der Analyte zusammengefasst. Zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in Anlehnung an DIN 32645 wurde die Software DINtest [226] verwendet. In Abhängigkeit vom jeweiligen Anreicherungsfaktor des Probenvorbereitungsverfahrens (für Flusswasserproben 2000, für Grundwasserproben 200, siehe SPE-Verfahren in Abschnitt 5.4) wurden Bestimmungsgrenzen im Bereich zwischen 0,2-2 ng l⁻¹ bzw. 2-20 ng l⁻¹ erreicht. Im Besonderen für die über GC-MS nur sehr schlecht quantifizierbaren Verbindungen Chinolinon, Acridinon und Phenanthridinon konnte so eine deutlich empfindlichere Analytik angewendet werden.

Tabelle 19: Kalibrationsdaten der 20 Verbindungen in der LC-MSMS. Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen (NWG), Erfassungsgrenzen (EG) und Bestimmungsgrenzen (BG) wurde die Software DINtest verwendet. Die Kalibrationsfunktionen wurden im Konzentrationsbereich c(min) bis c(max) unter Berücksichtigung von N Kalibrationslösungen gebildet. Die Ergebnisse beruhen auf einem Injektionsvolumen von 5 µl.

Verbindung	c(min) µg l ⁻¹	c(max) µg l ⁻¹	N	Steigung	Achsen- abschnitt	R	NWG µg l ⁻¹	EG µg l ⁻¹	BG µg l ⁻¹
Chinolinon	0,24	15,6	7	0,0119	0,00026	0,9999	0,33	0,66	1,2
Acridinon	0,24	7,8	6	0,0313	-0,00028	1,0000	0,11	0,22	0,41
Chinolin	0,49	15,6	6	0,00743	0,00030	0,9994	0,95	1,9	3,3
Phenanthridinon	0,24	15,6	7	0,00896	-0,00107	0,9994	0,80	1,6	2,8
Isochinolin	0,12	15,6	8	0,0141	0,00520	0,9996	0,60	1,2	2,1
2-Methylchinolin	0,061	15,6	9	0,0169	0,00191	1,0000	0,18	0,35	0,61
2-Phenylpyridin	0,061	15,6	9	0,0111	-0,00021	0,9998	0,32	0,63	1,1
3/4/7/8-Methylchinolin	0,12	15,6	8	0,00514	0,00025	0,9997	0,46	0,92	1,6
3-Phenylpyridin	0,24	15,6	7	0,00555	-0,00117	0,9986	1,2	2,4	4,2
6-Methylchinolin	0,12	3,9	6	0,00645	-0,00058	0,9993	0,26	0,51	0,90
4-Phenylpyridin	0,12	3,9	6	0,00644	0,00128	0,9965	0,59	1,2	2,0
1/3-Methylisochinolin	0,24	31,3	8	0,00797	-0,00048	0,9998	0,76	1,5	2,7
Acridin	0,031	7,8	9	0,0192	0,00042	0,9999	0,14	0,28	0,49
2,6-Dimethylchinolin	0,12	7,8	7	0,0247	-0,00149	0,9992	0,47	0,93	1,61
Phenanthridin	0,12	3,9	6	0,0466	-0,00072	0,9998	0,15	0,31	0,54
9-Methylacridin	0,061	7,8	8	0,0491	-0,00134	0,9999	0,16	0,31	0,54

5.7.6. Coeluiierende Verbindungen und getestete Trennsäulen

Um eine optimale Trennung der Azaarene in der LC-MSMS zu erreichen wurden in Vorversuchen verschiedene Trennsäulen unter isokratischen Laufmittelbedingungen im pH-Bereich zwischen 3-7 getestet (siehe Tabelle 20). Eine zufriedenstellende Auftrennung der N-Heterocyclen im protonierten Zustand bei pH 3 konnte auf keiner der Säulen erreicht werden. Lediglich auf der PFP-Propyl Säule fand eine Retardation der Analyte statt, während auf den anderen Säulen die Elution mit der Totzeit erfolgte. Die beste Auftrennung wurde im neutralen Bereich unter Verwendung der Säule Nucleodur C18 PAH erreicht und konnte über

einen Laufmittelgradienten noch weiter optimiert werden (siehe 5.7.1.). Im Besonderen die Auftrennung der Methyl-Chinoline ist jedoch verglichen mit der in der GC verwendeten Säule Optima 5 MS nur sehr unvollständig (vgl. Abbildung 21 und Abbildung 24). So eluieren die Isomere 3-/4-/7- und 8-Methylchinolin in einem Peak und lediglich für die Isomere 2- und 6-Methylchinolin wurde eine Basislinientrennung erreicht. Weiterhin lag für die Methylisochinoline in der LC eine Coelution vor. Alle anderen Verbindungen wurden vollständig getrennt bzw. konnten über ihre verschiedenen Massenübergänge quantifiziert werden. Die nicht separierten Verbindungen wurden zu Gruppen zusammengefasst und als Summe quantifiziert.

Tabelle 20: In Vorversuchen getestete LC Trennsäulen.

Bezeichnung	Hersteller	Dimensionen	Partikelgröße
Nucleodur C18 ISIS	Macherey-Nagel	100 mm x 2 mm	1,8 µm
Nucleodur Sphinx	Macherey-Nagel	100 mm x 2 mm	1,8 µm
Nucleodur C18 PAH	Macherey-Nagel	125 mm x 3 mm	3,0 µm
Ultra-II PFP-Propyl	Restek	100 mm x 2,1 mm	3,0 µm
Ultra-II Biphenyl	Restek	100 mm x 2,1 mm	3,0 µm
Eclipse XDB-C8	Agilent	100 mm x 2,1 mm	3,5 µm

5.7.7. Einfluss der Nachsäulenderivatisierung

Um die Signalintensität in der LC-MSMS (ESI-Quelle) zu steigern wurde dem Eluentengemisch nach der Trennsäule eine Ameisensäurelösung (1%) mit einem Flow von $10 \mu\text{l min}^{-1}$ über ein totvolumenarmes T-Stück zugemischt. Durch die Protonierung der Analyte im sauren Eluenten konnte die Signalintensität der überwiegenden N-Heterocyclen erhöht werden. Für die nichtalkylierten 2-Ring Verbindungen Chinolin und Isochinolin wurde eine Steigerung um den Faktor 20-25 erreicht, für die alkylierten Chinoline eine Erhöhung um den Faktor 4-10. Für die 3-Ring Verbindungen Acridin und Phenanthridin konnte nur eine geringfügige Verbesserung der Signalintensität beobachtet werden während die Keto-Verbindungen 6(5H)-Phenanthridinon, 2(1H)-Chinolinon und 9(10H)-Acridinon geringere Peakflächen zeigten (siehe Abbildung 26). Ein direkter Zusammenhang zwischen der Elutionsreihenfolge der Verbindungen auf der C18PAH Säule und demnach mit der evtl. anzunehmenden Polarität im ungeladenen Zustand bei pH7 wurde nicht beobachtet. Aufgrund des positiven Effektes auf die überwiegende Anzahl der Analyte wurde die Ameisensäurezugabe bei allen LC-MSMS Messungen durchgeführt.

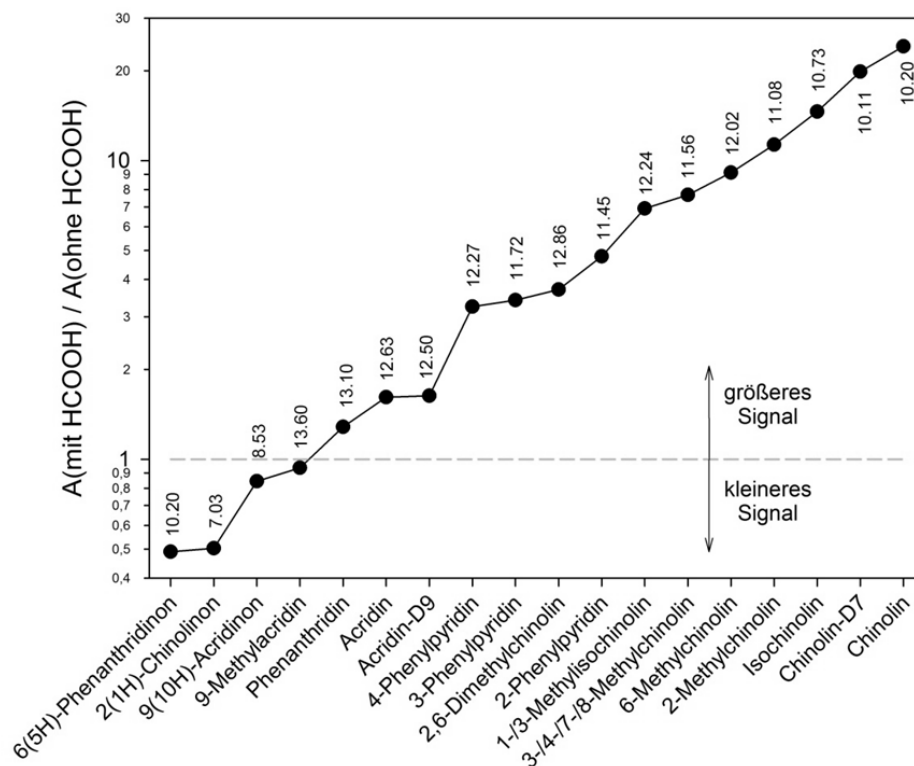


Abbildung 26: Einfluss der Nachsäulenderivatisierung mit Ameisensäure auf die Signalintensität in der ESI LC-MSMS. Dargestellt ist das Verhältnis der Peakflächen A mit und ohne Ameisensäurezugabe sowie die Retentionszeiten der Verbindungen.

5.7.8. LC-MSMS Fragmentspektren

Eine umfangreiche Auflistung der MS-MS Fragmentspektren von 20 N-Heterocyclen und Carbamazepin für Kollisionsenergien (CE) zwischen 10 und 50 V ist in Abschnitt A3 im Anhang ab S.222 aufgeführt.

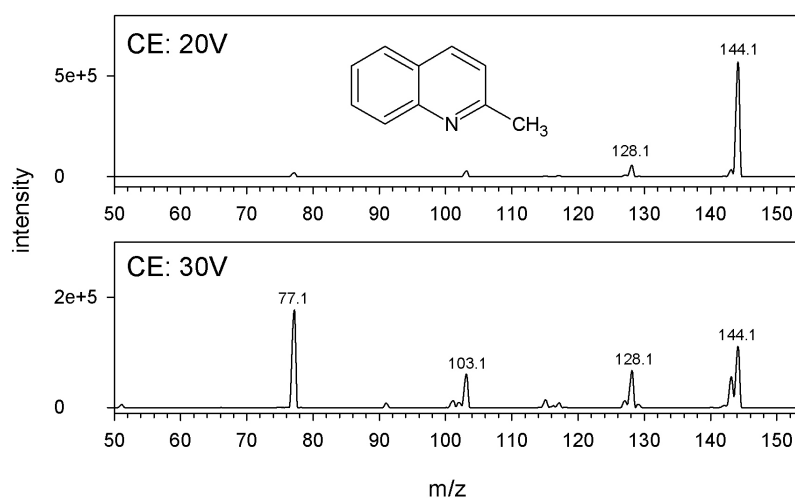


Abbildung 27: Beispielhafte Fragmentspektren des 2-Methylchinolins für Kollisionenergien (CE) von 20V bzw. 30V. Für eine vollständige Auflistung siehe Anhang ab S.222.

5.8. Instrumentelle Analytik: LC-DAD/FLD

5.8.1. Gerätesetup

Flüssigchromatograph:	Agilent 1100 Series LC System G1311A Degasser, G1311A Quadpump, G1313A ALS Autosampler, G1315A DAD, G1321A FLD
Trennsäule:	Agilent Eclipse XDB-C8, 5 μ m, 4,6 x 150 mm Agilent Eclipse XDB-C8, 5 μ m, 4,6 x 250 mm
Vorsäule:	Agilent Eclipse XDB-C8, 5 μ m, 4,6 x 10 mm
Injektionsvolumen:	15 μ l
Eluent:	A: H ₂ O, B: Methanol, 40:60, isokratisch
Fluss:	1 ml min ⁻¹

5.8.2. Referenzstandards und Kalibrationslösungen

MIX6-LC: Von den analysierten Verbindungen wurden Stammlösungen mit der Konzentration $c = 1 \text{ g l}^{-1}$ in Acetonitril angesetzt. Dazu wurden 5-10 mg der Reinsubstanzen in Braunglasvials eingewogen (anzunehmender Wägefehler ca. 10%, verwendete Waage: Mettler Toledo 261 Delta Range) und mit Acetonitril soweit aufgefüllt, dass sich eine Konzentration von 1 g l^{-1} ergab. Das Acetonitril wurde dabei auf 20 °C temperiert und das zugegebene Volumen abgemessen. Aus den Stammlösungen wurde eine Mischung der Substanzen Phenol, Benzol, Toluol, Benzo[b]furan 2-Methylchinolin und 1-Benzothiophen in Acetonitril angesetzt ($c = 10 \text{ g l}^{-1}$).

5.8.3. Quantitative Analytik / Kalibration

Für quantitative Messungen mit der LC-DAD/FLD wurden aus dem *MIX6-LC* oder aus Lösungen von Einzelverbindungen Verdünnungsreihen im Konzentrationsbereich von $1 \mu\text{g l}^{-1}$ bis 10 mg l^{-1} in Acetonitril angesetzt und diese in 1,5 ml Braunglasvials überführt. Zur Bestimmung der Kalibrationsfunktionen wurden mindestens sechs Konzentrationslevel gemessen und die Peakflächen gegen die Konzentrationen aufgetragen. Der Korrelationskoeffizient R der erhaltenen Kalibrationsfunktionen lag dabei immer $\gg 0,995$.

5.8.4. Substanzspektrum und Chromatogramm

Die LC-DAD/FLD wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Auswertung von Batch- und Säulenversuchen im Labormaßstab eingesetzt. Häufig wurden in diesem Zusammenhang nur Einzelverbindungen oder Gemische mit maximal 6 Komponenten aus reinen organischen oder wässrigen Lösungen mit verschiedenen LC-Methoden auf XDB-C8 Trennsäulen (Agilent)

aufgetrennt und über externe Kalibrationsreihen quantifiziert. Exemplarisch sind an dieser Stelle die Parameter für ein 6-Komponentengemisch aus einer wässrigen Probe dargestellt. Die Quantifizierung der Substanzen erfolgte wahlweise über DAD oder FLD auf folgenden Wellenlängen:

Phenol:	FLD	Ex: 215 nm, Em: 315 nm
2-Methylchinolin:	DAD	226 nm
Benzol:	DAD	205 nm
Benzo[b]furan:	FLD	Ex: 215 nm, Em: 315 nm
Toluol:	DAD	205 nm
1-Benzothiophen:	DAD	226 nm

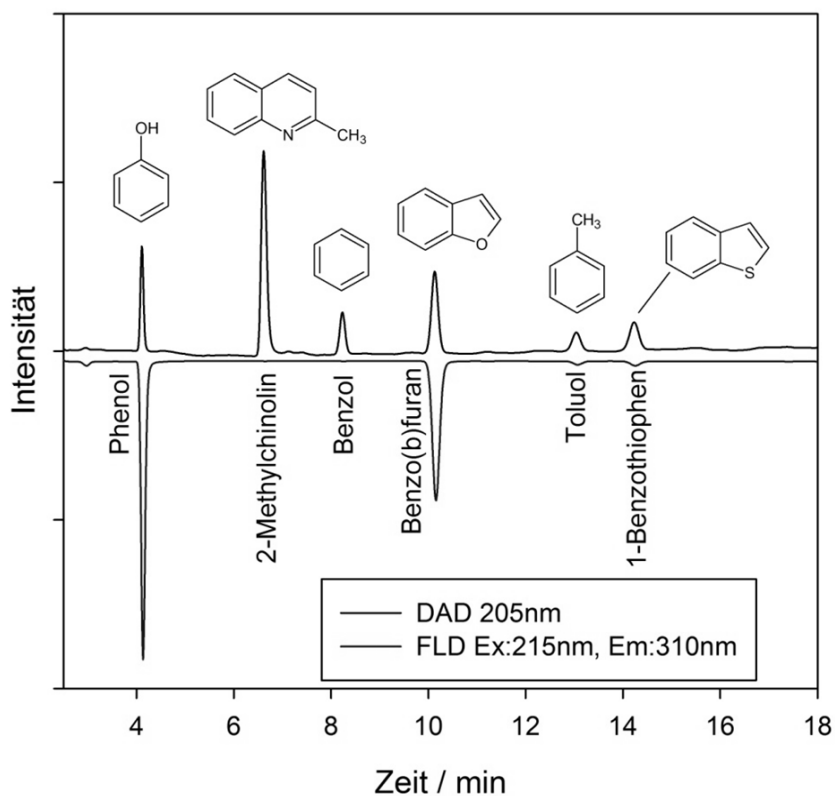


Abbildung 28: LC-DAD/FLD Chromatogramm eines 6-Komponentengemisches auf einer XDB-C8 Säule (Agilent). Dargestellt ist das DAD-Signal der Wellenlänge 205 nm (oben) sowie das Flureszenzsignal bei einer Anregungswellenlänge von 215 nm und der Detektion auf der Wellenlänge 310 nm (unten).

5.9. LC-DAD/FLD Schnellverfahren Grundwasseranalytik

5.9.1. Geräteparameter

HPLC-DAD: Agilent 1100 Series HPLC mit UV/VIS und FLD Detektor

Säule: Macherey Nagel C18PAH, 125 mm x 2,0 mm, 3 µm Packung

Eluent: A: Wasser, B: Acetonitril

Gradient:	0 min	50:50 (A:B)
	7 min	20:80
	11 min	20:80
	11,1 min	50:50
	16 min	Ende

DAD: UV: 205 nm, 220 nm, 227 nm, 254 nm

FLD: 0-5,3 min Ex: 205 nm, Em: 315 nm

5,3-16 min Ex: 220 nm, Em: 340 nm

Injektionsvolumen: 10 µl

5.9.2. Kalibrationsparameter und Bestimmungsgrenzen

Bestimmungsgrenzen (S/N = 10) in der Direktmessung von Standardlösungen über LC-DAD bzw. –FLD liegen für Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, Dibenzofuran und Acenaphthen bei $2 \mu\text{g l}^{-1}$, für Phenol, und 1-Benzothiophen bei $15 \mu\text{g l}^{-1}$ und für Benzol, Σ Inden + 2-Methylbenzofuran und Indan bei $50 \mu\text{g l}^{-1}$. In Abhängigkeit von der Matrix sind für Realproben höhere Bestimmungsgrenzen zu erwarten.

Tabelle 21: Kalibrationsparameter der LC-DAD/FLD Methode für zehn Verbindungen. Signal=UV-Absorptionswellenlänge bzw. Anregungs- und Emissionswellenlänge in der Fluoreszenz, RT= Retentionszeit in Minuten, N=Anzahl der Kalibrationspunkte, min/max=Kalibrationsbereich in $\mu\text{g l}^{-1}$, Lin.Reg.=lineare Regressionsfunktion der Kalibration, R^2 =Bestimmtheitsmaß der Kalibration.

Verbindung	Signal	RT	N	min	max	Lin, Regr,	R^2
Phenol	Ex:205 Em:315	1,32	8	8	1000	$y=0,111x -0,473$	0,9999
Benzol	UV 205nm	3,30	5	55	879	$y=0,078x -0,364$	0,9994
1-Benzothiophen	UV 227nm	4,84	7	16	1000	$y=0,194x -0,366$	0,9999
Σ Inden/2-MeBenF	UV 205nm	5,00	6	62	1000	$y=0,157x -4,389$	0,9995
Naphthalin	Ex:220 Em:340	5,57	10	2	1000	$y=3,190x -1,662$	0,9999
Indan	UV 205nm	6,26	5	62	1000	$y=0,058x -0,688$	0,9995
1-Methylnaphthalin	Ex:220 Em:340	6,76	10	2	1000	$y=3,664x -1,016$	0,9999
Dibenzofuran	Ex:220 Em:340	7,03	10	2	1000	$y=2,688x -0,979$	0,9999
Acenaphthen	Ex:220 Em:340	7,30	10	2	1000	$y=6,902x -3,662$	0,9999

5.9.3. Chromatogramm

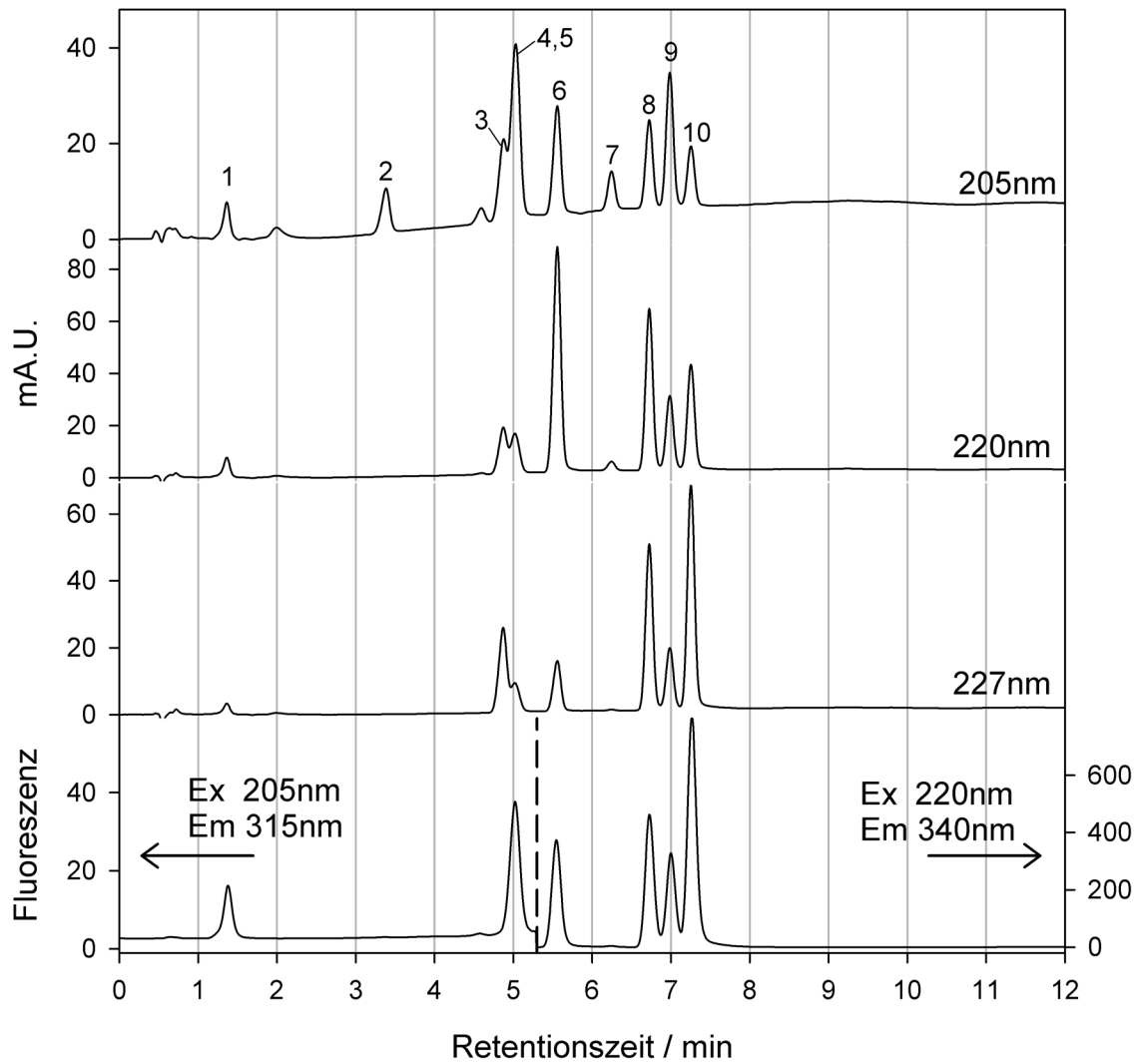


Abbildung 29: LC-DAD/FLD Chromatogramme von zehn Aromaten auf verschiedenen Absorptionswellenlängen bzw. in der Fluoreszenz. 1: Phenol, 2: Benzol, 3: 1-Benzothiophen, 4: Inden, 5: 2-Methylbenzofuran, 6: Naphthalin, 7: Indan, 8: 1-Methylnaphthalin, 9: Dibenzofuran, 10: Acenaphthen.

5.10. Adsorptionsuntersuchungen auf Aktivkohlen

5.10.1. Vorgehensweise zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen

Die Batchversuche zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen wurden in Rollrandvials aus Glas mit einem Volumen von 22,4 ml bzw. 117 ml durchgeführt. Dabei wurden immer ca. 10 Ansätze mit Aktivkohle und mindestens zwei Referenzansätze zur Bestimmung der Ausgangskonzentration c_0 hergestellt. Die Rollrandvials wurden vor der Verwendung in der Laborspülmaschine gespült und anschließend im Muffelofen (Fa. Gerhardt) bei 400°C für 2h ausgeglüht.

Die verwendete Aktivkohle (granulierte Aktivkohle) wurde in einer Reibschale feingemahlen und anschließend über eine Siebrüttelmaschine (Fritsch Analysette 3 Pro) mit einem Edelstahlsiebsatz gesiebt. Für die Versuche wurde ausschließlich die Partikelfraktion 63-125 μm eingesetzt. In die zuvor leer gewogenen Vials wurden Aktivkohlemassen zwischen 50 μg und 100 mg mit Waagen vom Typ Mettler Toledo AT 261 Delta Range bzw. Cahn 26 eingewogen.

Die Lösungen der untersuchten Verbindungen wurden in 250-2000 ml Maßkolben in Reinstwasser (Reinstwassersystem SG Ultra Clear UV TM) oder definierten Pufferlösungen angesetzt und vor der Verwendung im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Super 10P) zur vollständigen Lösung gebracht. In einigen Fällen wurden die Lösungen über Nacht äquilibriert. Pufferlösungen wurden über Messungen mit einem pH-Meter vom Typ WTW pH 197 mit Sentix 41 Elektrode kontrolliert. Die Batchansätze wurden möglichst vollständig mit den Lösungen befüllt um Lufteinschlüsse zu vermeiden und die überführten Volumina über Wägung ermittelt. Anschließend wurden alle Ansätze mit PTFE-Bördeldeckeln luftdicht verschlossen, mit Alufolie kaschiert und in einen Überkopfschüttler (Heidolph Reax 2) eingespannt.

Zur Einstellung der Sorptionsgleichgewichte der Verbindungen zwischen Adsorbens und freier Lösung wurden die Ansätze nachfolgend mindestens 72h lang im Dunklen bei 20 ± 3 °C geschüttelt. Die Temperatur wurde dabei fortwährend über Temperaturschreiber bzw. Min-Max-Thermometer überwacht. Zur Abtrennung der Aktivkohle wurden die Batchansätze nach Ablauf der Äquilibrierzeit mehrfach (typischer Weise doppelt) in Zentrifugen vom Typ Heraeus Labofuge 400 bzw. Megafuge 1.0 zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde vor den Zentrifugationsschritten dabei jeweils in ein neues Vial überführt.

Anschließend wurden die zentrifugierten Proben über HS-GC (siehe Kapitel 5.5) oder HPLC-DAD/FLD (siehe Kapitel 5.8) analysiert.

Einige dieser Arbeit vorausgehende Untersuchungen des Autors zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen sind in [229] beschrieben.

5.10.2. Durchführung der Säulenversuche

Für die Versuche wurden Säulen aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 2,76 cm und einer Filterstrecke von 26 cm verwendet. Die Säulen wurden ausnahmslos mit Aktivkohle vom Typ Epibon Y12x40 gepackt welche eine Bettdichte $\rho(\text{Bett})$ von $0,48 \text{ g cm}^{-3}$ liefert (siehe auch Kapitel 6.7.1). Somit ergab sich in den Säulenversuchen eine Aktivkohlefüllmenge von ca. 75g. Um eine Untersuchung des Adsorptionsverhaltens auch im Verlauf der Filterstrecke zu ermöglichen waren an den Säulen insgesamt sieben seitliche Probenahmestutzen angebracht.

Vor der Befüllung der Edelstahlsäulen mit der Aktivkohle wurde diese gesiebt und intensiv gewaschen. Die Siebung wurde mit einer automatischen Siebrüttelmaschine des Typs Fritsch Analysette 3 Pro und einem Edelstahlsieb der Porenweite 1 mm durchgeführt. Die gesiebte Aktivkohle (Fraktion $>1 \text{ mm}$) wurde anschließend in einem wasserdurchströmten Plexiglasrohr mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Länge von 1 m gewaschen. Dabei wurde das eingefüllte Aktivkohlebett im Plexiglasrohr durch eine definierte Anströmung von unten auf das dreifache Volumen expandiert und das Feinmaterial über den Ablauf am oberen Ende des Rohres über einen Zeitraum von 30 min weggespült.

Um eine erneute mechanische Belastung der Aktivkohle und die Aufnahme von Luft in das Porenvolumen zu vermeiden wurde das Adsorbens anschließend nass in die Edelstahlsäulen eingespült. Die gepackten und verschlossenen Säulen wurden anschließend min. 10 Stunden in einem Wasserbecken gelagert und dabei nochmals mit Wasser durchspült.

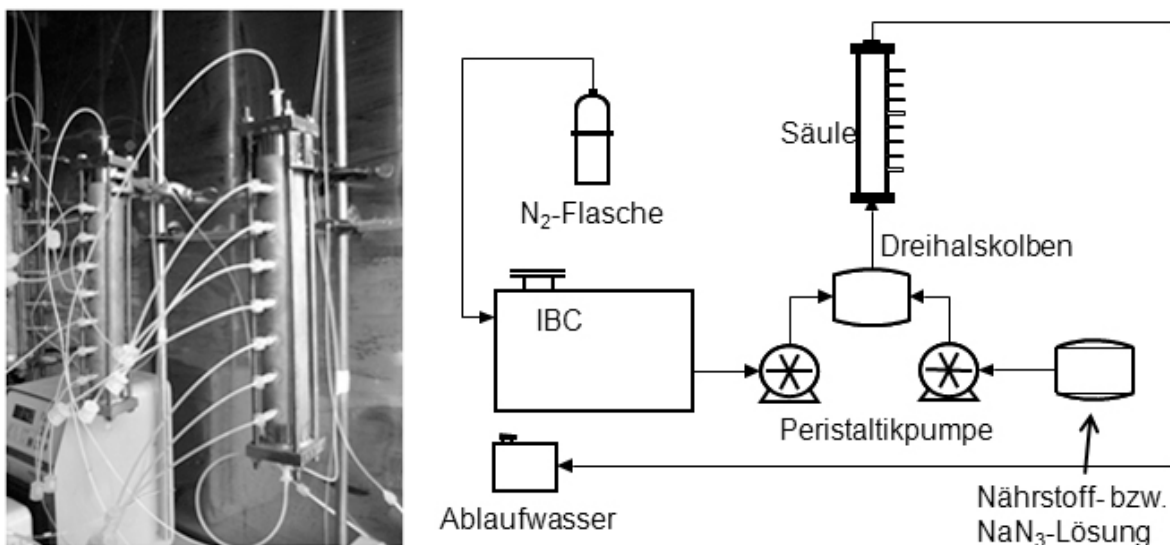


Abbildung 30: Verwendeten Edelstahlsäulen und schematische Darstellung des Säulenversuchsaufbaus (hier beispielhaft für Versuch D, siehe Kapitel 6.9 S. 184ff).

Die verwendeten artifiziellen Lösungen bzw. Realwasser vom Teerölstandort in Lünen wurden in 1 m³ fassenden IBC Containern (intermediate Bulk Container) gelagert und mit einem permanenten Stickstoffüberdruck versehen. Die Förderung des Wassers wurde über eine Peristaltikpumpe vom Typ Ismatec IP65 realisiert ($7 \pm 0,2 \text{ ml min}^{-1}$). Zur Vermeidung von Adsorptionsverlusten wurden ausschließlich PTFE-Schläuche verwendet. Das Ablaufwasser aus den Säulenversuchen wurde in Kanistern aufgefangen und zur Kontrolle des Flows spätestens alle 3 Tage ausgewogen. Der gesamte Versuchsaufbau wurde unter kontrollierten Bedingungen in einem thermostatisierten Raum bei $11 \pm 3^\circ\text{C}$ betrieben.

5.10.3. Eingabeparameter der Software LDF 2.4

Im Folgenden sind die Eingabeparameter der Software LDF 2.4 von Prof. Dr. Worch zur Berechnung von Durchbruchkurven zusammengefasst:

Systemspezifische Eingabeparameter:

- Adsorbensmasse in kg
- Volumenstrom in $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
- Bettdichte $\rho(\text{Bett})$ in g cm^{-3}

Substanzspezifische Eingabeparameter:

- Freundlichkoeffizienten K_f der Gemischkomponenten in
- Freundlichexponenten n_f der Gemischkomponenten
- Zulaufkonzentration c_0 der Gemischkomponenten in mg l^{-1}
- k_{FaV} – Filmdiffusion
- k_{SaV} – Korndiffusion

Die Abschätzung der Korndiffusion k_{SaV} ist über eine empirisch gefundene Gleichung aus Substanz- und Prozessdaten nach [230] möglich. Hierfür sind folgende Eingabeparameter erforderlich:

- Zulaufkonzentration c_0 der Gemischkomponenten in mg l^{-1}
- Freundlichkoeffizienten K_f der Gemischkomponenten in $(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg l}^{-1})^n$
- Freundlichexponenten n_f der Gemischkomponenten
- Korndurchmesser $d(\text{AK})$ in mm
- Diffusionskoeffizient D_L in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$

Für die Abschätzung der Filmdiffusion k_{FAV} sind in der Software LDF insgesamt sieben empirische Korrelationen hinterlegt. Folgende Eingabeparameter sind erforderlich:

- lineare Strömungsgeschwindigkeit in $m\ h^{-1}$
- Diffusionskoeffizient D_L in $m^2\ s^{-1}$
- Bettporosität $\varepsilon(\text{Bett})$
- Korndurchmesser $d(\text{AK})$ in mm
- Temperatur in $^{\circ}C$

Die Software LDF bietet in der Version 2.4 keine Möglichkeit zur Modellierung der Eingabeparameter auf Basis vorhandener experimenteller Daten. Die Anpassung der in den Säulenversuchen bestimmten Durchbruchkurven wurde daher über eine manuelle Anpassung der Eingabeparameter erzielt. Als Ausgangswerte wurden die über die Adsorptionsisothermen bestimmten Freundlichparameter (siehe Kapitel 6.6.3 auf S.166) verwendet.

6. Ergebnisse

6.1. Altlaststandort Zeche und Kokerei Victoria I/II in Lünen

6.1.1. Standorthistorie und durchgeführte Untersuchungen

Das im nordrhein-westfälischen Lünen gelegene ehemalige Zechen- und Kokereigelände Victoria ist ein heute brachliegender, hochbelasteter Altlaststandort am Flussufer der Lippe. In den Jahren von 1910-1964 wurde hier in den beiden Schächten Victoria I/II Steinkohle gefördert und in einer Kokerei zu Koks und Nebenprodukten weiterverarbeitet. Im Jahr 1956 förderte die Zeche fast 1,3 Mio. Tonnen Steinkohle mit einer Belegschaft von 4175 Arbeitern. Die Koksproduktion betrug damals rund 530000 Tonnen jährlich. Erst im Jahr 1998, 34 Jahre nach der Stilllegung der Zeche, wurden die beiden Schächte verfüllt [231]. Die letzten Betriebsgebäude wurden im Jahr 2010 abgerissen.

Aus der Betriebszeit der Kokerei ist eine erhebliche Kontamination des Bodens und des Grundwassers durch Teeröle entstanden, die auch heute noch einen Schadstoffeintrag in das angrenzende Fließgewässer Lippe verursacht. Die Lippe ist ein insgesamt 220 km langer Fluss in Nordrhein-Westfalen, der in Bad Lippspringe entspringt und bei Wesel in den Rhein mündet. Im Bereich der Flusskilometer 98-97 passiert die Lippe das Altlastgelände Zeche Victoria in Lünen und besitzt hier eine Breite von ca. 50 m. Um einen weiteren Schadstoffeintrag in die Lippe zu unterbinden wurde in den Jahren 2005-2007 der Bau einer reaktiven Wand mit Aktivkohle als Adsorbens im Uferbereich des Geländes geplant. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vor diesem Hintergrund Untersuchungen bzgl. der Grundwasserbelastung durch aromatische Verbindungen, und im Besonderen auch durch heterocyclische PAK durchgeführt, sowie deren Adsorptionseigenschaften auf Aktivkohlen untersucht (siehe Kapitel 6.6). Die Arbeiten wurden vom BMBF gefördert. Mit dem Wechsel des Grundstückseigentümers im Jahr 2007 wurde jedoch die Planung und der Bau der reaktiven Wand und damit auch das vom BMBF geförderte Forschungsvorhaben gestoppt und bis zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit keine Sanierungsmaßnahmen durchgeführt.



Abbildung 31: Das Zechen- und Kokereigelände Victoria I/II in Lünen (dunkle Fläche) am Ufer der Lippe.

In Fortführung der begonnenen Untersuchungen am Standort wurde im Jahr 2008 das ursprünglich quantifizierte Substanzspektrum deutlich erweitert und zur Identifizierung prioritärer NSO-Heterocyclen auch Teerölproben aus dem Schadensherd des Geländes analysiert und mit der Grundwasserbelastung verglichen. In Abbildung 32 ist eine Übersichtskarte des Altlastgeländes mit den beprobten Grundwassermessstellen dargestellt.

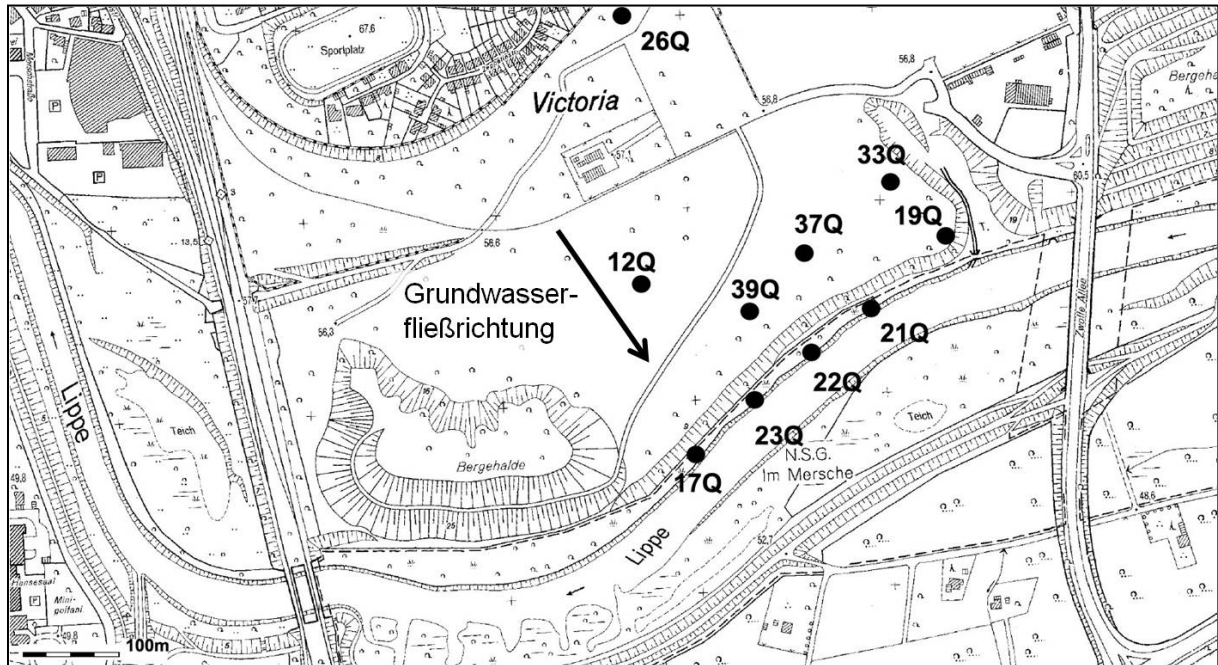


Abbildung 32: Karte des Zechen- und Kokereigeländes Victoria in Lünen mit den beprobten Grundwassermessstellen. Der Pfeil veranschaulicht die Grundwasserfließrichtung.

Um den Einfluss des Altlastgeländes auf die Gewässerqualität der Lippe zu untersuchen, wurden weiterhin Grundwasseruntersuchungen am Flussufer durchgeführt, sowie Flusswasser und Sedimentproben im Gewässerverlauf der Lippe analysiert. Dazu wurden insgesamt fünf Probenahmestellen vor der Altlast, auf Höhe der Altlast und Flussabwärts der Altlast in einem Gewässerabschnitt von ca. 8 km ausgewählt. Zuflüsse in die Lippe im Bereich des beprobten Gewässerabschnitts sind im Besonderen ein im östlichen Teil des Altlastgeländes verlaufender kleiner Vorfluter, der das kontaminierte Gelände selbst entwässert, sowie die Seseke, die ca. 100 m Flussabwärts des Geländes an der linken Uferseite in die Lippe mündet.

6.1.2. Übersicht zur Grundwasserbelastung des Standortes

In der ersten Messkampagne am Standort wurden im Juli 2006 alle zehn in Abbildung 32 dargestellten Grundwassermessstellen beprobt. Die Proben wurden auf leichtflüchtige aromatische Verbindungen, EPA-PAK und weitere homocyclische und heterocyclische Derivate hin untersucht. Die Analytik der leichtflüchtigen Verbindungen über HS-GC ist in Kapitel 5.5 beschrieben, die Analytik der übrigen organischen Verbindungen erfolgte nach dem in [194] beschriebenen Verfahren und wurde von I. Schlanges durchgeführt. Die hier nur zusammenfassend dargestellten Ergebnisse aus der Messkampagne sollen die Ausprägung der Kontamination auf dem Gelände verdeutlichen. Weitere Ergebnisse der nach [194] durchgeführten Analysen aus dem Jahr 2006 sind in [232] beschrieben.

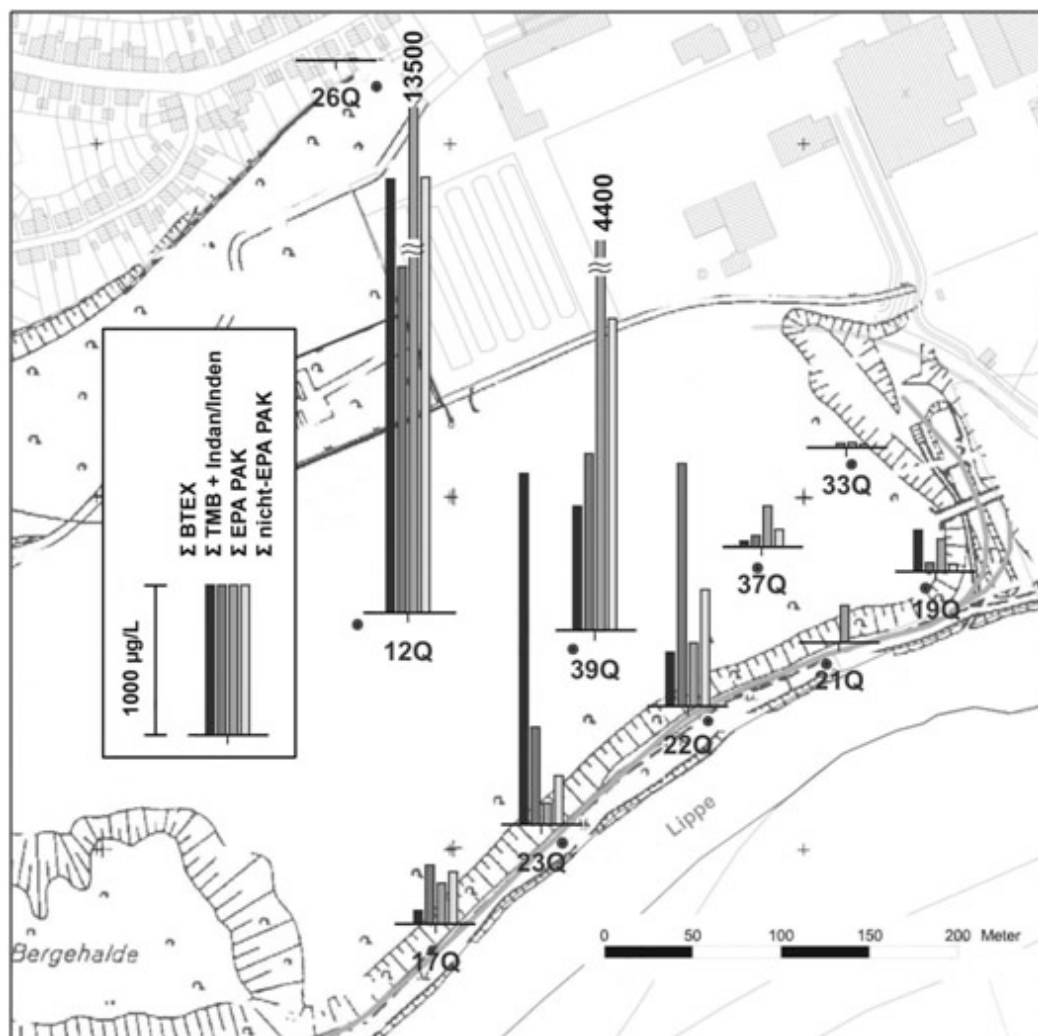


Abbildung 33: Grundwasserbelastung des teerölkontaminierten, ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria in Lünen. Dargestellt sind die Ergebnisse der Messkampagne aus dem Jahr 2006. Die im Grundwasser nachgewiesenen EPA-PAK und nicht-EPA PAK sind in Tabelle 22 dargestellt und wurden nach [194] analysiert. Das analytische Verfahren zur Messung der Leichtflüchter (BTEX, TMB + Indan/Inden) ist in Kapitel 5.5 beschrieben.

In Abbildung 33 sind die Messergebnisse der Kampagne aus dem Jahr 2006 dargestellt. Die größte Belastung konnte an den Messstellen 12Q und 39Q mit Summenkonzentrationen von über 20 mg l^{-1} bestimmt werden, während im östlichen Bereich des Geländes an den Messstellen 37Q, 33Q, 21Q und 19Q deutlich geringere Konzentrationen gemessen wurden. Entsprechend der Grundwasserfließrichtung setzt sich die Belastung ausgehend vom vermutlichen Schadensherd im Bereich der Messstellen 12Q und 39Q in Richtung der ufernahen Messstellen 23Q und 22Q fort. Eine Ausbreitung der Schadstofffahne in nördlicher Richtung war im Rahmen der Messkampagne nicht nachweisbar. An der Messstelle 26Q lagen alle Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der analytischen Verfahren.

Im Schadensherd konnte im Besonderen die Verbindung Naphthalin in sehr hohen Konzentrationen von über 13 mg l^{-1} an der Messstelle 12Q und 4 mg l^{-1} an der Messstelle 39Q gemessen werden. Die leichtflüchtigen BTEX wurden in Konzentrationen von $2,9 \text{ mg l}^{-1}$ bzw. $0,8 \text{ mg l}^{-1}$ (Σ 12Q bzw. Σ 39Q) gefunden und die heterocyclische Verbindung 1-Benzothiophen konnte mit $1,4 \text{ mg l}^{-1}$ und $0,7 \text{ mg l}^{-1}$ quantifiziert werden. Weitere Verbindungen die in auffallend großen Konzentrationen im Grundwasser gemessen wurden sind Indan und Inden mit $0,7 \text{ mg l}^{-1}$ bzw. 1 mg l^{-1} in Messstelle 12Q, sowie $0,7 \text{ mg l}^{-1}$ und $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ in Messstelle 39Q. Im Uferbereich wiesen die niedermolekularen Substanzen wie Benzol oder Indan und Inden vergleichbare Konzentrationen wie im Schadensherd auf, während Naphthalin in maximalen Konzentrationen von unter $100 \mu\text{g l}^{-1}$ bestimmt wurde. Gegenüber dem Schadensherd ist die Konzentration des Naphthalins hier also ca. einen Faktor 150 verringert.

Die zur Gruppe der EPA-PAK gehörende Verbindung Acenaphthen gilt im Grundwasser teerölbelasteter Standorte als besonders persistent und wird auch an anderen teerölkontaminierten Altlaststandorten in großer Entfernung zum Schadensherd noch in hohen Konzentrationen gefunden [100]. Die Analytik der Verbindung ist daher im Besonderen dazu geeignet, die weiträumige Ausdehnung der Belastung festzustellen. Die Persistenz und Mobilität des Acenaphthens bestätigt sich eindeutig auch am Altlaststandort in Lünen. Mit Ausnahme der Messstellen 26Q und 33Q wird Acenaphthen an allen beprobten Messstellen in ähnlichen Konzentrationen zwischen $100\text{-}300 \mu\text{g l}^{-1}$ gefunden. An den vergleichsweise unbelasteten Messstellen 19Q, 21Q und 37Q wird die gemessene Gesamtbelastung vor allem von der Konzentration des Acenaphthens bestimmt. In der im Uferbereich gelegenen Messstelle 17Q ist Acenaphthen mit $200 \mu\text{g l}^{-1}$ die Einzelverbindung mit der größten Konzentration.

Verbindungen aus der Gruppe der Stickstoffheterocyclen wie bspw. Carbazol konnten nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen von bis zu $80 \mu\text{g l}^{-1}$ vorwiegend im Bereich des Schadensherdes (Messstelle 12Q) auf dem Gelände gefunden werden.

In Tabelle 22 ist das Substanzspektrum der im Grundwasser des Geländes gefundenen EPA-PAK und nicht-EPA-PAK zusammengefasst. Darunter sind auch diverse heterocyclische Substanzen wie Benzo[b]furan, Dibenzofuran und das bereits erwähnte 1-Benzothiophen und Dibenzothiophen.

Tabelle 22: In der Messkampagne aus dem Jahr 2006 im Grundwasser des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria nachgewiesene EPA-PAK und PAK-Derivate. Die Analytik wurde nach dem in [194] beschriebenen Verfahren durchgeführt. Diese und weitere Ergebnisse sind in [232] beschrieben.

EPA PAK:	Heterocyclen und PAK Derivate:		
Naphthalin	Benzo[b]furan	2-Naphthol	Anthron
Acenaphthylen	Nitrobenzol	Dibenzofuran	Anthrachinon
Acenaphthen	1-Benzothiophen	1-Aminonaphthalin	5-Nitroacenaphthen
Fluoren	Isochinolin	1-Acenaphthenol	9-Phenanthrol
Phenanthren	1-Indanon	Fluorenon	2-Hydroxycarbazol
Anthracen	Indol	Dibenzothiophen	6(5H)-Phenanthridinon
Pyren	1-Methylnaphthalin	Acridin	9(10H)-Acridinon
	2-Methylnaphthalin	Phenanthridin	1-Pyrenol
	2-Methylchinolin	Carbazol	Benzanthron
	1-Cyanonaphthalin	2-Hydroxydibenzofuran	
	1-Naphthol	Xanthon	

6.1.3. Vergleich der Teerölzusammensetzung und Grundwasserbelastung im Schadensherd

Anfang des Jahres 2008 wurden GC-MS Messungen des Grundwassers aus der Messstelle 12Q mit den in Kap. 5.3 und 5.5 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Neben den EPA-PAK wurden dabei BTEX, Alkylphenole, alkylierte PAK und NSO-Heterocyclen quantifiziert. Im Mai 2008 wurde zusätzlich auch eine Teerölprobe vom Grund der Messstelle 12Q geschöpft und ebenfalls analysiert. Dazu wurde ein Aliquot des Teeröles in Dichlormethan vollständig gelöst, dann in Toluol verdünnt und nach dem in Kapitel 5.6 beschriebenen Verfahren über GC-MS quantifiziert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 34 und Tabelle 23 dargestellt.

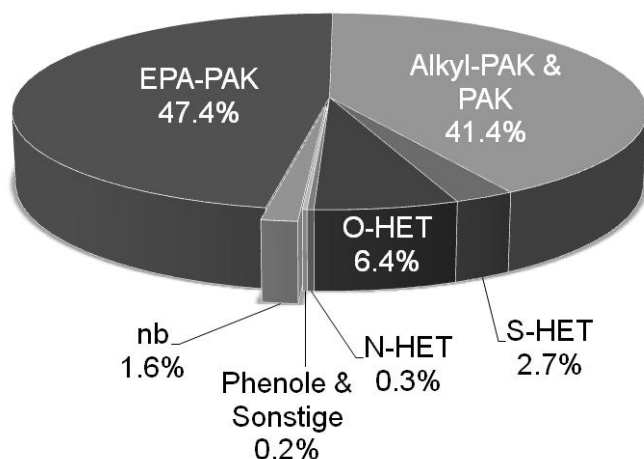


Abbildung 34: Zusammensetzung des Teeröles aus der Messstelle 12Q des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria in Lünen.

Mit dem angewendeten Verfahren und dem umfangreichen Substanzspektrum der GC-MS Analytik konnte die Zusammensetzung des Teeröls zu über 98 % erklärt werden. Hauptbestandteil des Teeröles im Schadensherd ist mit 30 % Naphthalin, was sich auch direkt in den Messergebnissen des mit dem Teeröl in Kontakt stehenden Grundwassers der Messstelle 12Q widerspiegelt (vgl. Tabelle 24). Auch die erfassten Alkylderivate des Naphthalins werden mit sehr großen Massenanteilen von bis zu 9 % gefunden und ebenso die Substanzen Inden (3,7 %) und Biphenyl (3,6 %). Die homocyclischen PAK Acenaphthen, Phenanthren und Fluoren sind in der Größenordnung von 3-5 % im Teeröl enthalten, die höheren PAK wie das Benzo[ghi]perylen mit ca. 0,2 %. Unter den heterocyclischen PAK fallen im Besonderen die großen Massenanteile des Dibenzofurans von über 6 % und des 1-Benzothiophens mit 2 % auf, während die N-Heterocyclen in nur geringen Konzentrationen vorliegen. In Summe besitzen die NSO-Heterocyclen einen Massenanteil von über 9 %. Der Massenanteil der vergleichsweise sehr gut wasserlöslichen Alkylphenole liegt im Teeröl bei

nur 0,06 %. Lediglich 3,4-Dimethylphenol, 3,5-Dimethylphenol und 2,3,5-Trimethylphenol konnten mit dem Verfahren im Teeröl nachgewiesen werden.

Eine Quantifizierung der im Grundwasser in hohen Konzentrationen vorliegenden leichtflüchtigen BTEX und Trimethylbenzole wurde aufgrund der verwendeten gerätespezifischen Methodenparameter in der GC-MS und der Verdünnung in Toluol nicht durchgeführt. Ein maximaler Massenanteil von unter 2 % leichtflüchtiger Verbindungen für das analysierte Teeröl des Standortes in Lünen erscheint jedoch im Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Teerölszusammensetzungen [5] plausibel. Eine qualitative Analyse des Teeröls wurde über eine HS-GC Messung durchgeführt. Dazu wurden 74 mg Teeröl in ein Headspace-Vial überführt und der sich innerhalb von 8 min bei einer Temperatur von 80°C einstellende Headspace analysiert. Dabei stellt sich in Abhängigkeit vom Dampfdruck und der Löslichkeit in der Teerölmatrix ein Verteilungsgleichgewicht der Analyte zwischen dem in großem Überschuss vorhandenen Teeröl und der darüber stehenden Gasphase (Dampfraumvolumen 22,4 ml) ein.

Das Chromatogramm der Messung ist in Abbildung 35 dargestellt. Qualitativ konnten nahezu alle leichtflüchtigen Verbindungen des HS-GC Analysenspektrums (vgl Kapitel 5.5) im Teeröl nachgewiesen werden. Darunter sind auch die Schwefelheterocyclen Thiophen und 2-Methylthiophen, die in keiner der untersuchten Grundwasserproben bestimmt werden konnten. Die Messung veranschaulicht, dass bis zur 30. Minute im Chromatogramm nur wenige Verbindungen mit großer Signalintensität eluieren, die im Rahmen des HS-GC Verfahrens nicht identifiziert wurden.

Bezüglich des Siedebereiches der Analyte gibt es zwischen dem HS-GC Verfahren und dem GC-MS Verfahren zudem einen sich überschneidenden Retentionszeitenbereich, der unter der Annahme eines direkten Zusammenhangs zwischen dem Siedepunkt und der Retentionszeit ungefähr ab der 20. Minute beginnt. Dabei handelt es sich um Substanzen mit Siedepunkten ≥ 170 °C. Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt sieben Verbindungen über beide Verfahren analysiert (Substanzen 11 und 13-18 in Abbildung 35).

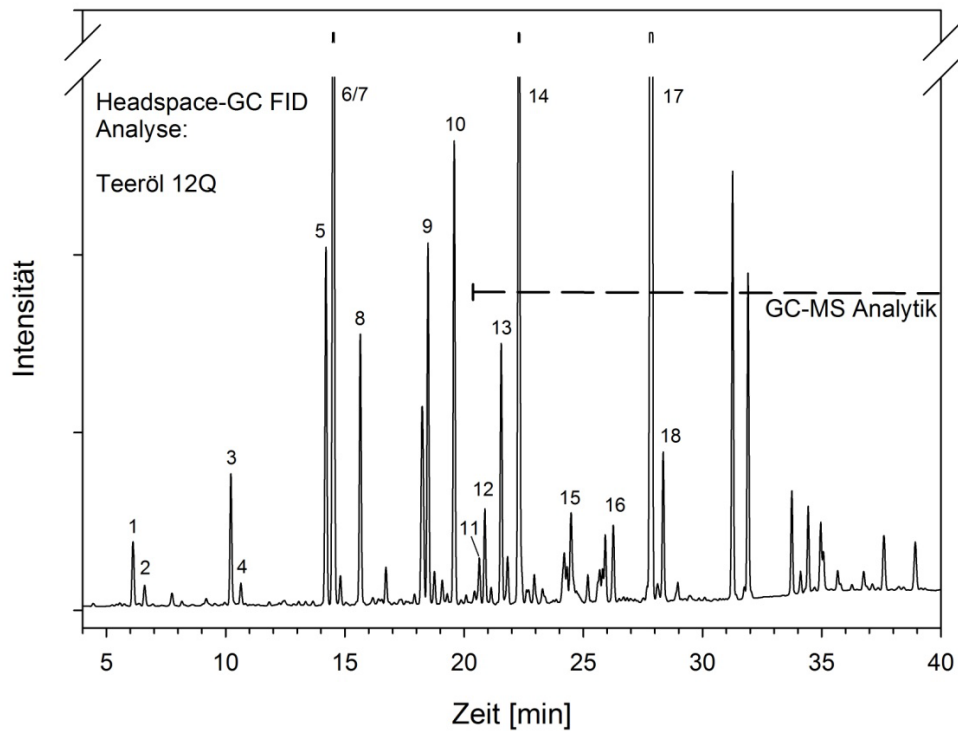


Abbildung 35: Chromatogramm einer Headspace-GC FID Analyse des Teeröles aus dem Schadensherd (12Q) der Altlast. Im Rahmen der Messung wurde keine Quantifizierung durchgeführt. Qualitativ konnten die folgenden 18 leichtflüchtigen, aromatischen Verbindungen nachgewiesen werden: 1: Benzol, 2: Thiophen, 3: Toluol, 4: 2-Methylthiophen, 5: Ethylbenzol, 6: m-Xylol, 7: p-Xylol, 8: o-Xylol, 9: 1,3,5 Trimethylbenzol, 10: 1,2,3 Trimethylbenzol, 11: Benzo[b]furan, 12: 1,2,3 Trimethylbenzol, 13: Indan, 14: Inden, 15: 2 Methylbenzofuran, 16- 2-Methylinden, 17: Naphthalin, 18: 1-Benzothiophen. Die gestrichelte Linie markiert den Elutionszeitraum, in dem auch über das GC-MS Verfahren quantifiziert wird.

Tabelle 23: Zusammensetzung des Teeröles aus dem Schadensherd (12Q) des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria in Lünen. In Summe konnten über das angewendete GC-MS Verfahren 98,3 % der Zusammensetzung des Teeröles erfasst werden. Die dargestellten Daten sind Massenprocente und beruhen auf einer einmaligen Messung. nn = nicht nachweisbar.

	Verbindung	%		Verbindung	%		Verbindung	%	
Phenole	3,4-Dimethylphenol	0,05	Alkyl-PAK	1-Methylnaphthalin	9,1	N-HET	Carbazol	0,2	
	2,3,5-Trimethylphenol	0,006		2-Methylnaphthalin	8,3		2-Phenylpyridin	0,06	
	3,5-Dimethylphenol	0,005		2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	8,0		Acridin	0,02	
	Phenol	nn		Inden	3,7		4-Methylchinolin	0,02	
	2-Methylphenol	nn		Biphenyl	3,6		Phenanthridin	0,01	
	3-/4-Methylphenol	nn		1,3-Dimethylnaphthalin	2,2		6-/7-Methylchinolin	0,006	
	2,3-Dimethylphenol	nn		1,6-Dimethylnaphthalin	1,9		1-Methylisochinolin	0,005	
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	nn		1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	1,4		3-Methylisochinolin	0,002	
	2,6-Dimethylphenol	nn		2-Ethyl-naphthalin	1,1		Chinolin	nn	
	2,3,6-Trimethylphenol	nn		2-Methylinden	0,7		Isochinolin	nn	
	2,4,6-Trimethylphenol	nn		Indan	0,6		Indol	nn	
	3,4,5-Trimethylphenol	nn		1,5-Dimethylnaphthalin	0,4		2-Methylchinolin	nn	
	Summe Phenole	0,06		1,2-Dimethylnaphthalin	0,3		3-Methylchinolin	nn	
	EPA-PAK	Naphthalin		30,5	Alkyl-PAK		1-Ethyl-naphthalin	0,2	N-HET
Acenaphthen		4,9	1,8-Dimethylnaphthalin	0,01		2,6-Dimethylchinolin	nn		
Phenanthren		3,0	Summe Alkyl-PAK	41,5		3-Phenylpyridin	nn		
Fluoren		2,7	S-HET	1-Benzothiophen	2,0	4-Phenylpyridin	nn		
Fluoranthren		1,1		Dibenzothiophen	0,3	9-Methylacridin	nn		
Anthracen		0,9		3-Methylbenzothiophen	0,3	Phenanthridinon	nn		
Benzo[a]anthracen		0,7		2-Methylbenzothiophen	0,1	9-Methylcarbazol	nn		
Chrysen		0,6		4,6-Dimethyldibenzothiophen	0,004	2-Hydroxycarbazol	nn		
Pyren		0,6		Summe S-HET	2,7	Summe N-HET	0,28		
Benzo[b]fluoranthren		0,6		O-HET	Dibenzofuran	6,1	Sonstige	1-Cyanonaphthalin	
Benzo[a]pyren		0,5	Benzo[b]furan		0,1	1-Naphthol		0,02	
Acenaphthylen		0,4	2-Methylbenzofuran		0,1	2-Naphthol		0,02	
Benzo[k]fluoranthren		0,4	2-Hydroxydibenzofuran		0,05	1-Indanon		0,02	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		0,2	2,3-Dimethylbenzofuran		0,02	1-Aminonaphthalin		0,004	
Dibenzo[a,h]anthracen		0,2	Xanthen		nn	Summe Sonstige		0,15	
Benzo[g,h,i]perylen		0,2	Xanthon		nn				
Summe EPA-PAK		47,5	Summe O-HET		6,4				

In den Messungen des Grundwassers aus der Messstelle 12Q im Bereich des Schadensherdes konnte in der Messung Anfang 2008 eine Summenkonzentration von 16 mg l^{-1} bestimmt werden. Die prozentuale Grundwasserzusammensetzung bzgl. des analysierten Substanzspektrums ist in Abbildung 36 dargestellt. Im Gegensatz zu der Zusammensetzung des Teeröles wurden im Grundwasser des Schadensherdes auch große Massenanteile der gut wasserlöslichen Verbindungen aus den Gruppen der BTEX + TMB (Massenanteil 16%) sowie der Phenole (Massenanteil 14%) gefunden, während die vergleichsweise schlecht wasserlöslichen PAK mit drei und mehr kondensierten Ringen in nur sehr geringen Konzentrationen vorlagen, oder gar nicht nachweisbar waren (siehe auch Tabelle 24). Unter den sehr gut wasserlöslichen Phenolen wurden in erster Linie Phenol und die Methylphenole in Konzentrationen bis über $400 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ gefunden, während die dreifach methylierten Phenole

in um den Faktor 5-10 kleineren Konzentrationen messbar waren. Der große Massenanteil der EPA-PAK von 44% im Grundwasser ergibt sich vorwiegend aus der hohen Naphthalinkonzentration in Höhe von 7 mg l^{-1} . Weitere homozyklische Substanzen mit sehr hohen Konzentrationen sind Inden ($1,5 \text{ mg l}^{-1}$), Indan ($0,5 \text{ mg l}^{-1}$) und 1-Methylnaphthalin $0,35 \text{ mg l}^{-1}$.

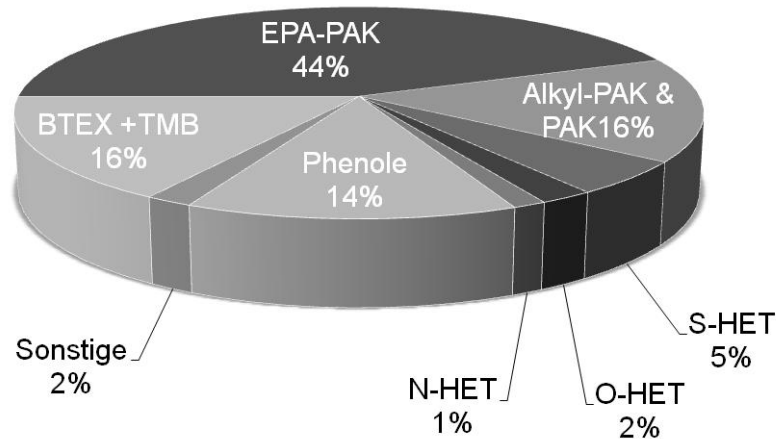


Abbildung 36: Prozentuale Zusammensetzung der Grundwasserbelastung der Messstelle 12Q. Die Darstellung ist auf das in Tabelle 24 präsentierte Substanzspektrum bezogen.

Der Massenanteil der NSO-Heterocyclen liegt bezogen auf das analysierte Substanzspektrum bei 8%. Aus der Gruppe der Heterocyclen konnten dabei in erster Linie Schwefel- und Sauerstoffheterocyclen nachgewiesen werden, während die Konzentrationen der Stickstoffheterocyclen, trotz ihrer großen Wasserlöslichkeit, vergleichsweise gering waren. So wurden im Besonderen 1-Benzothiophen mit 1 mg l^{-1} und Benzo[b]furan mit $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ quantifiziert. Carbazol wies $90 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ auf, 2-Phenylpyridin $50 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ und 2-Methylchinolin $30 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$.

Im Rahmen der Messungen wurden die Substanzen Indan, Inden, Benzo[b]furan und 1-Benzothiophen sowohl über das GC-MS Verfahren, als auch über das HS-GC Verfahren parallel analysiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 24 dargestellt und entsprechend gekennzeichnet. Der Vergleich der Werte belegt eine sehr gute Übereinstimmung der völlig getrennt voneinander durchgeführten Verfahren und demnach auch einen geringen Verfahrensfehler im Umgang mit den Proben.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Grundwasserbelastung im Schadensherd (12Q) des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes im März 2008. Die dargestellten Daten beruhen auf der Analytik über HS-GC und GC-MS (Verfahren siehe Kapitel 5.5 und 5.6). Einige Verbindungen wurden über beide Verfahren analysiert und sind entsprechend gekennzeichnet. Bei der Summenbildung wurde der über GC-MS quantifizierte Wert berücksichtigt. nb = nicht bestimmt, <BG = unterhalb der Bestimmungsgrenze.

	Verbindung	$\mu\text{g l}^{-1}$		Verbindung	$\mu\text{g l}^{-1}$		Verbindung	$\mu\text{g l}^{-1}$
BTEX + TMB	Benzol	983	Alkyl-PAK	Inden (GC-MS)	1446	N-HET	Carbazol	89
	m,p-Xylol	590		Inden (HS-GC)	1544		2-Phenylpyridin	48
	Toluol	391		Indan (GC-MS)	478		2-Methylchinolin	29
	o-Xylol	209		Indan (HS-GC)	516		Isochinolin	20
	Ethylbenzol	160		1-Methylnaphthalin	352		3-Phenylpyridin	18
	1,2,4-Trimethylbenzol	112		2-Methylnaphthalin	76		6-/7-Methylchinolin	5
	1,3,5-Trimethylbenzol	65		Biphenyl	74		2-Hydroxycarbazol	5
	1,2,3-Trimethylbenzol	42		1,3-Dimethylnaphthalin	31		Acridin	2
	Summe BTEX+TMB	2553		2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	21		3-Methylchinolin	0,3
Phenole	2-Methylphenol	426	1,6-Dimethylnaphthalin	14	Chinolin	<BG		
	Phenol	357	1,2-Dimethylnaphthalin	11	8-Methylchinolin	<BG		
	3-/4-Methylphenol	327	2-Ethyl-naphthalin	7	4-Methylchinolin	<BG		
	3,5-Dimethylphenol	315	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	7	4-Phenylpyridin	<BG		
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	274	1,5-Dimethylnaphthalin	4	Phenanthridin	<BG		
	2,6-Dimethylphenol	163	1-Ethyl-naphthalin	2	6(5H)-Phenanthridinon	<BG		
	2,4,6-Trimethylphenol	67	1,8-Dimethylnaphthalin	0,1	Indol	nb		
	3,4-Dimethylphenol	62	2-Methylinden	nb	3-Methylisochinolin	nb		
	2,3-Dimethylphenol	57	Summe Alkyl-PAK	2523	1-Methylisochinolin	nb		
	2,3,5-Trimethylphenol	48	1-Benzothiophen (GC-MS)	811	2,6-Dimethylchinolin	nb		
	2,3,6-Trimethylphenol	29	1-Benzothiophen (HS-GC)	1030	9-Methylcarbazol	nb		
	3,4,5-Trimethylphenol	13	3-Methylbenzothiophen	19	9-Methylacridin	nb		
	Summe Phenole	2137	Dibenzothiophen	1	Summe N-HET	216		
	EPA-PAK	Naphthalin (HS-GC)	6870	S-HET	2-Methylbenzothiophen	nb	Sonstige	1-Indanon
Acenaphthen		88	4,6-Dimethyldibenzothiophen		nb	1-Cyanonaphthalin		81
Fluoren		21	Summe S-HET		830	1-Naphthol		71
Phenanthren		6	Benzo[b]furan (GC-MS)	209	2-Naphthol	68		
Acenaphthylen		6	Benzo[b]furan (HS-GC)	250	Aminonaphthalin	4		
Anthracen		2	Dibenzofuran	66	Summe Sonstige	307		
Fluoranthren		0,5	2-Methylbenzofuran	40				
Pyren		0,2	2-Hydroxydibenzofuran	35				
Chrysen		0,04	Xanthon	1				
Benzo[a]anthracen		0,04	Xanthen	<BG				
Benzo[b]fluoranthren		<BG	2,3-Dimethylbenzofuran	nb				
Benzo[k]fluoranthren		<BG	Summe O-HET	350				
Benzo[a]pyren		<BG						
Indeno[1,2,3-cd]pyren		<BG						
Dibenzofuran		<BG						
Benzo[g,h,i]perilen		<BG						
Summe EPA-PAK		6994						

In Abbildung 37 sind die Konzentrationen der Analyte im Grundwasser aus Messstelle 12Q gegen die Löslichkeit in Wasser (Daten aus [10] für 25°C) aufgetragen. Neben Naphthalin, das im Schadensherd in Konzentrationen nahe der Sättigungsgrenze (Daten für 25°C) vorliegt, werden auch viele weitere unpolare, homocyclische PAK in Konzentrationen gefunden, die im Bereich zwischen 1/10 und 1/100 ihrer Löslichkeit liegen. Dazu zählen bspw. 1-Methylnaphthalin, Acenaphthen, Anthracen und Chrysen. Im Besonderen werden aber auch die NSO-Heterocyclen 1-Benzothiophen, Dibenzofuran und Carbazol in sehr hohen relativen Konzentrationen nachgewiesen, was die Bedeutung dieser Verbindungen im Grundwasser von Altlaststandorten unterstreicht.

Die vergleichsweise gut bis sehr gut wasserlöslichen Verbindungen werden in Konzentrationen gefunden, die höchstens 1/1000 ihrer Löslichkeit entspricht. Dazu gehören die BTEX und Trimethylbenzole, die in Summe einen großen Massenanteil von 16 % im Grundwasser aufweisen, aber ungefähr einen Faktor 1000 unterhalb ihrer Sättigungskonzentration (für 25°C) vorliegen, und im Besonderen die Phenole und N-Heterocyclen (abgesehen von Carbazol), die sehr deutlich unterhalb ihrer Löslichkeitsgrenze nachgewiesen wurden.

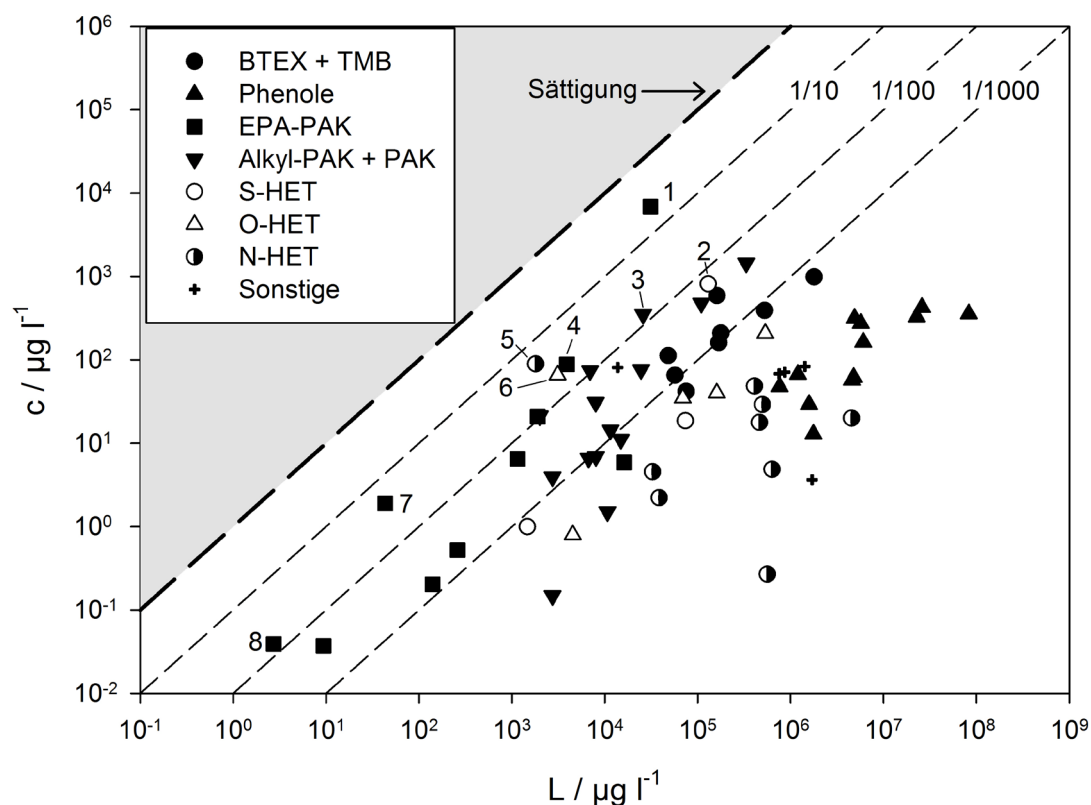


Abbildung 37: Auftragung der im Schadensherd gemessenen Grundwasserkonzentrationen (12Q) gegen die Löslichkeit der jeweiligen Verbindung. Die gestrichelten Linien markieren die Sättigungskonzentration und die Abstufungen Faktor 10 bis Faktor 1000 unterhalb der Sättigung. 1: Naphthalin, 2: 1-Benzothiophen, 3: 1-Methylnaphthalin, 4: Acenaphthen, 5: Carbazol, 6: Dibenzofuran, 7: Anthracen, 8: Chrysen. Löslichkeitsdaten aus [10].

In Abbildung 38 ist das Verhältnis aus Grundwasserkonzentration und Löslichkeit c/L gegen den prozentualen Massenanteil im Teeröl aufgetragen. Der vorhandene Datensatz verdeutlicht einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Teeröles und der gemessenen, relativen Konzentrationen c/L . Beispielsweise wird Naphthalin im Teeröl mit einem Massenanteil von 30 % gefunden und weist erwartungsgemäß auch das größte Verhältnis c/L auf. Alle Verbindungen mit Massenanteilen im Teeröl größer 1 % liegen im Grundwasser in Konzentrationen vor, die zwischen 1/10 und 1/1000 ihrer Löslichkeit betragen. Dazu zählen im Besonderen auch die Heterocyclen 1-Benzothiophen und Dibenzofuran, sowie die als sehr persistent anzusehende homocyclische Verbindung Acenaphthen.

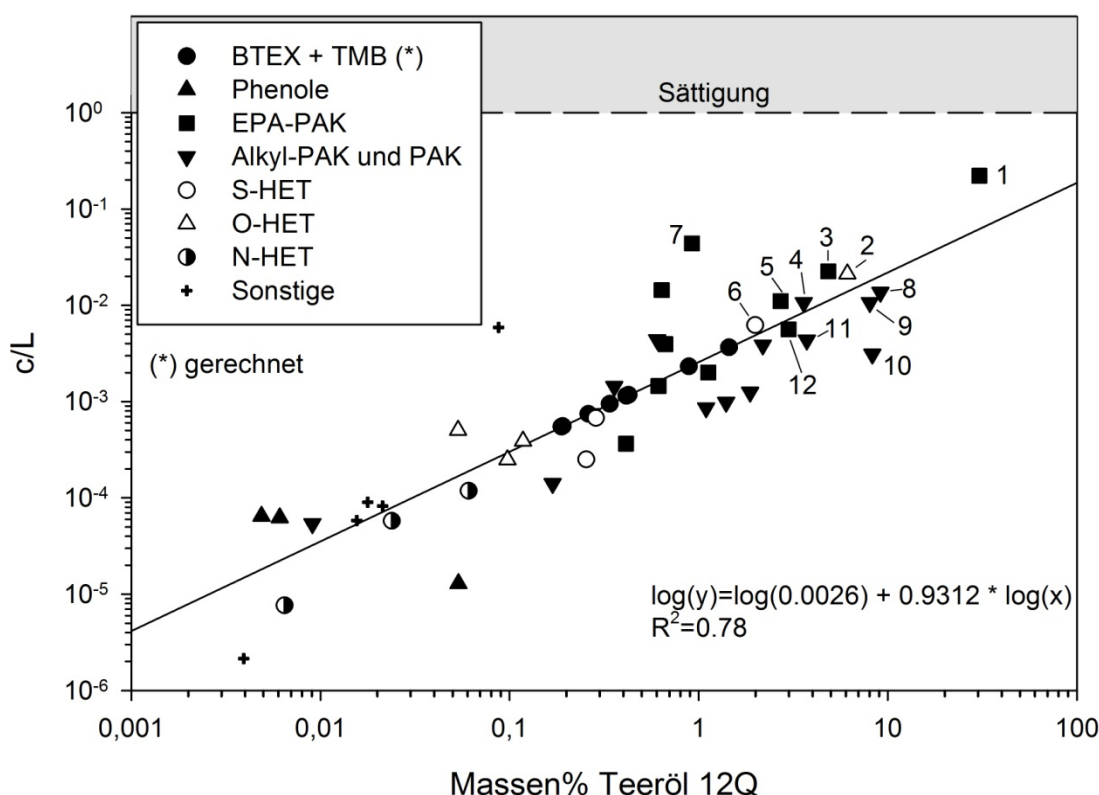


Abbildung 38: Auftragung des Verhältnisses zwischen Grundwasserkonzentration der Messstelle 12Q und der Löslichkeit der jeweiligen Verbindung (c/L) gegen den prozentualen Massenanteil im Teeröl aus der Messstelle 12Q. Die Massenprozentage der BTEX + TMB (ausgefüllte Kreise) wurden anhand der dargestellten Regression aus dem bekannten Verhältnis c/L errechnet. 1: Naphthalin, 2: Dibenzofuran, 3: Acenaphthen, 4: Biphenyl, 5: Fluoren, 6: 1-Benzothiophen, 7: Anthracen, 8: 1-Methylnaphthalin, 9: 2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin, 10: 2-Methylnaphthalin, 11: Inden, 12: Phenanthren.

Für die dargestellten Substanzen ist demnach im Bereich des Schadensherdes, wo ein Kontakt zwischen Wasserphase und Teeröl anzunehmen ist, auch eine direkte Gleichgewichtseinstellung im Grundwassermilieu zu beobachten. Vergleichbare Ergebnisse, in denen ein proportionaler Zusammenhang in Verteilungsuntersuchungen zwischen Teerölen und Wasser im Labormaßstab beobachtet werden konnte, sind in [83, 233–235] beschrieben.

In grober Näherung wurden aus der für die Messstelle 12Q in Lünen gefundene Korrelation und dem bekannten Verhältnis c/L für die im Teeröl nicht quantifizierten BTEX und Trimethylbenzole die Massenanteile im Teeröl abgeschätzt. Unter Annahme einer großen Unsicherheit in den Regressionsparametern ergibt sich für Benzol ein rechnerischer Massenanteil von 0,2 % und für m,p-Xylol ein Massenanteil von 1,4 %, was auch vor dem Hintergrund des qualitativ und quantitativ bestimmten Massenanteils des Teeröles plausibel erscheint. Auch der Vergleich mit den in der HS-GC Messung gefundenen Signalintensitäten der BTEX untereinander (siehe Abbildung 35) lässt zumindest einen vergleichbaren Trend erkennen - dies jedoch unter Vernachlässigung der unbestimmten Verteilungsgleichgewichte zwischen Teeröl- und Gasphase und des Response der einzelnen BTEX im FID Detektor.

6.1.4. Konzentrationsentwicklung der VOC im Schadensherd der Messstelle 12Q im Zeitraum 08/2006 – 12/2007

In den Jahren 2006-2007 wurde an der Grundwassermessstelle 12Q ein Versuchscontainer zur Durchführung von Aktivkohle-Säulenversuchen mit dem belasteten Grundwasser des Geländes betrieben. Die Versuche erfolgten vor dem Hintergrund der Dimensionierung einer reaktiven Wand am Standort und der Auswahl einer geeigneten Aktivkohle. In diesem Zusammenhang wurden über einen Zeitraum von 10 Monaten zusammenhängende Messungen der Grundwasserbelastung mit dem in Kapitel 5.5 beschriebenen HS-GC Verfahren durchgeführt. Die Ergebnisse sollen die auch für andere Standorte bekannten [236] und vermutlich auf saisonale Veränderungen der Grundwasserströmungsverhältnisse zurückzuführenden Konzentrationsschwankungen im Grundwasser veranschaulichen. Die am Standort durchgeführten Säulenversuche sind nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt und zeigen neben deutlichen Konzentrationsschwankungen im Zeitverlauf jedoch auch einen abnehmenden Trend in den Konzentrationen bis zum Juni 2007, der für alle Verbindungen ca. einen Faktor 2 ausmacht. Die Konzentrationen im Dezember 2007 liegen für die meisten Substanzen wieder auf höherem Niveau oder stagnieren. Lediglich 1,2,4-Trimethylbenzol und 1,3,5-Trimethylbenzol zeigen einen fortlaufenden, abnehmenden Trend. Über den dargestellten Zeitraum nimmt die Konzentration des Naphthalins von ca. 13-14 mg l⁻¹ auf 7 mg l⁻¹ ab. Die Summenkonzentration der hier dargestellten und über HS-GC quantifizierten Substanzen (siehe auch Kapitel 5.5.3) fällt von 22 mg l⁻¹ im Oktober 2006 auf ca. 16 mg l⁻¹ im Dezember 2007.

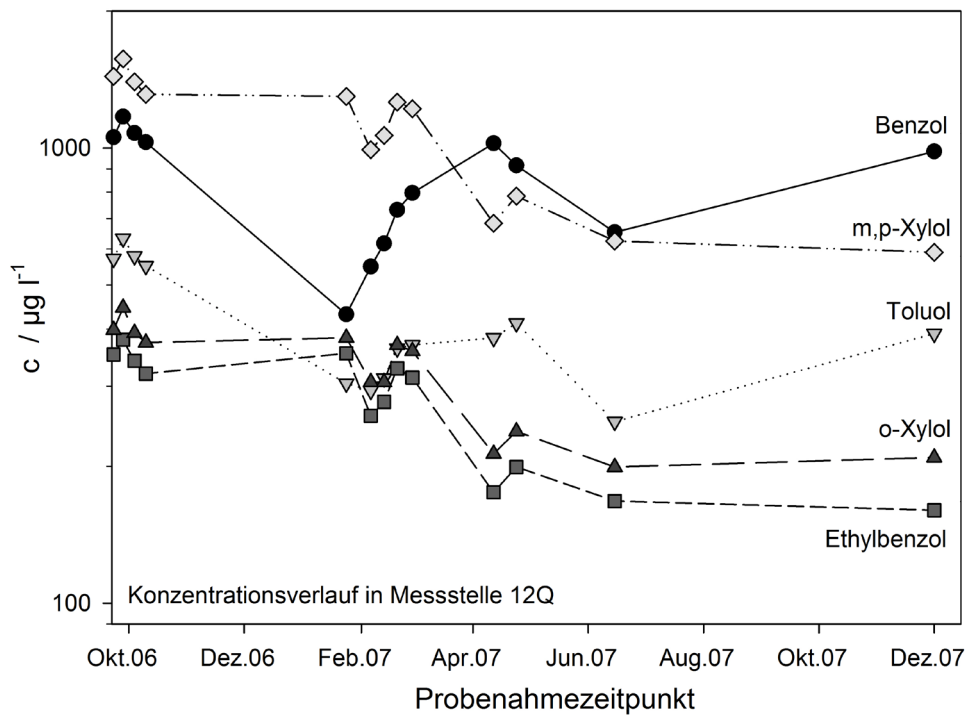


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der BTEX in der Messstelle 12Q von Oktober 2006 bis Dezember 2007.

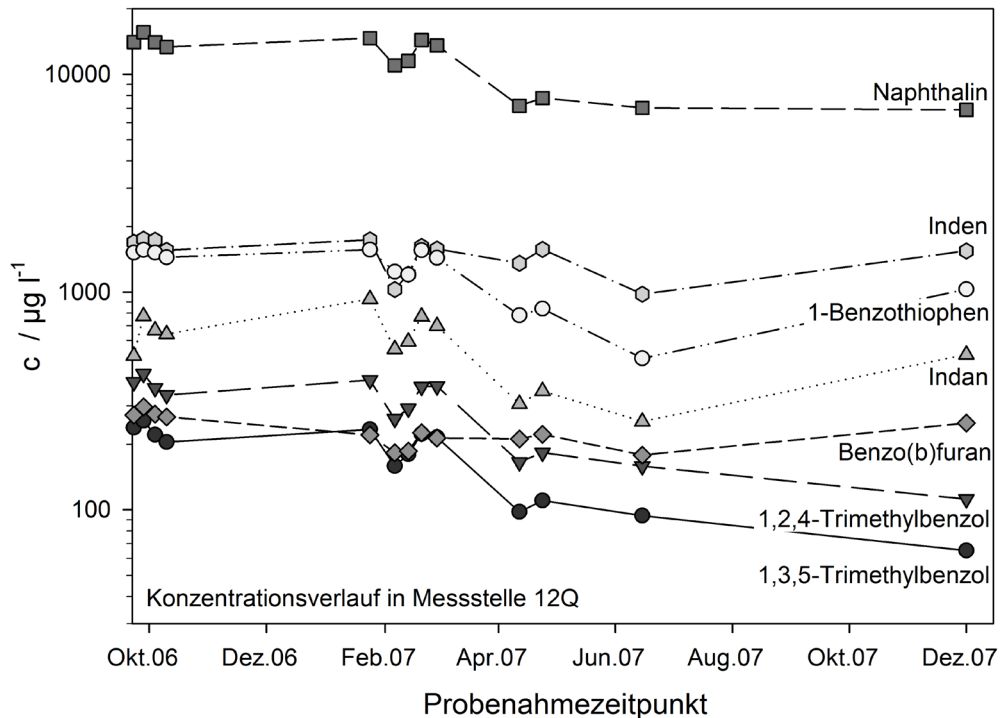


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der Trimethylbenzole, Indan, Inden und Naphthalin sowie der Heterocyclen Benzo(b)furan und 1-Benzothiophen im Grundwasser der Messstelle 12Q von Oktober 2006 bis Dezember 2007.

6.1.5. Grundwasserbelastung im Uferbereich der Lippe

Im November 2010 wurde eine Probenahme im Uferbereich des Altlastgeländes an den Messstellen 21Q, 22Q und 23Q durchgeführt. Die Proben wurden mit dem in Kapitel 5.4 beschriebenen Verfahren mittels GC-MS und LC-MSMS sowie HS-GC (Kapitel 5.5) analysiert. In Abbildung 41 sind die Ergebnisse zusammenfassend nach Substanzgruppen dargestellt und zum Vergleich auch Messergebnisse des Grundwassers im Schadensherd aus der Messstelle 12Q von 2008. Die Ergebnisse veranschaulichen, dass auch im Uferbereich der Messstellen 22Q und 23Q und damit in ca. 170 m Entfernung zur Messstelle 12Q, noch sehr hohe Summenkonzentrationen von $4,4 \text{ mg l}^{-1}$ bzw. $7,5 \text{ mg l}^{-1}$ nachweisbar sind. An der Messstelle 21Q sind die Konzentrationen hingegen mit $0,4 \text{ mg l}^{-1}$ in Summe deutlich geringer. Hier entfallen $320 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ der Summenkonzentration auf die persistente Substanz Acenaphthen.

Gegenüber dem Schadensherd im Bereich der Messstelle 12Q sind im Besonderen die Naphthalinkonzentrationen im Uferbereich erheblich reduziert. So werden in Messstelle 22Q $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ und in 23Q nur $10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ gemessen, während im Schadensherd Konzentrationen in der Größenordnung zwischen $7\text{-}14 \text{ mg l}^{-1}$ nachweisbar waren.

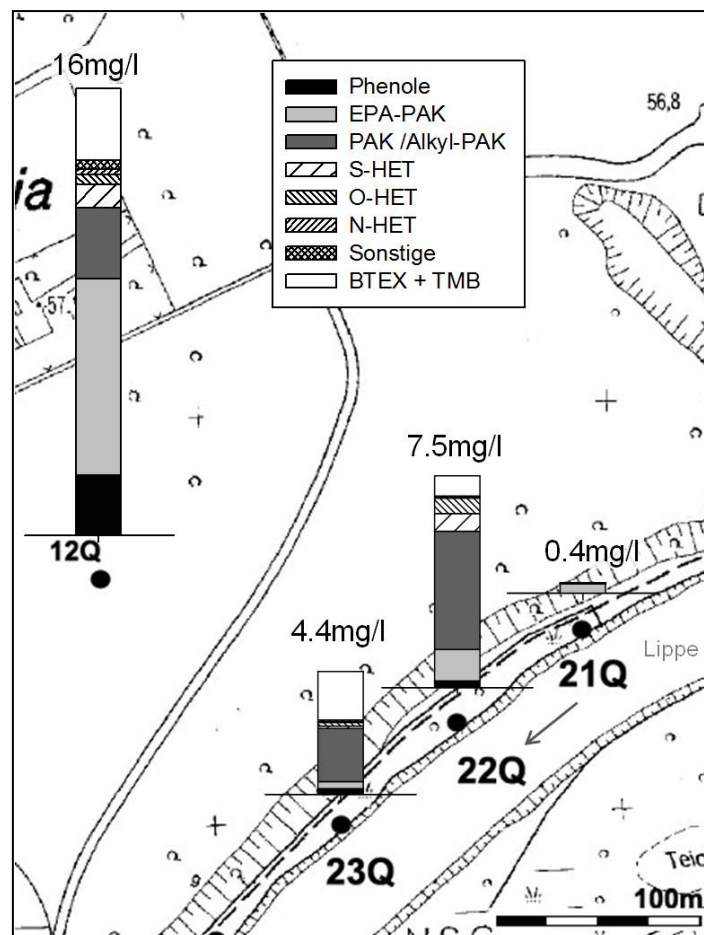


Abbildung 41: Grundwasserbelastung im Uferbereich des Altlastgeländes. Die Ergebnisse der Grundwassermessstellen 21Q, 22Q und 23Q stammen aus dem Jahr 2010. Zum Vergleich ist die Belastung im Schadensherd der Messstelle 12Q aus dem Jahr 2008 dargestellt. Die detaillierten Messergebnisse sind in Tabelle 24 und Tabelle 42 dargestellt.

Das Alkylderivat 1-Methylnaphthalin wird jedoch auch im Uferbereich in sehr hohen Konzentrationen zwischen 0,7-1,4 mg l⁻¹ nachgewiesen, die über den Konzentrationen der Messstelle 12Q liegen. Vergleichsweise hohe Konzentrationen werden vor allem auch unter den niedermolekularen Substanzen aus der Gruppe der BTEX und Trimethylbenzole, sowie Indan und Inden gefunden, und im Besonderen unter den heterocyclischen Substanzen wie 1-Benzothiophen, 3-Methylbenzothiophen, Dibenzofuran, und 2-Methylbenzofuran. In Tabelle 25 ist ein Auszug der Messergebnisse dargestellt. Auf die dargestellten Substanzen entfallen zwischen 80-90% der Gesamtbelastung an den Messstellen 21Q, 22Q und 23Q, und ca.70% an der Messstelle 12Q.

Tabelle 25: Auszug der Messergebnisse der Grundwasserbelastung im Uferbereich und zum Vergleich die Daten der Messstelle 12Q (2008). Die Daten sind gerundet und im Falle von Mehrfachmessungen gemittelt.

Werte in µg l ⁻¹	12Q	23Q	22Q	21Q
Benzol	1000	1400	170	<BG
Indan	500	800	1900	0,3
Inden	1500	200	210	0,9
1-Benzothiophen	1000	40	500	0,2
3-Methylbenzothiophen	20	40	70	2
2-Methylbenzofuran	40	50	60	10
Dibenzofuran	70	70	470	<BG
Naphthalin	7000	10	100	<BG
1-Methylnaphthalin	350	750	1400	<BG
Acenaphthen	90	220	850	320
Σ Trimethylphenole	90	190	160	0,1

6.1.6. Konzentrationsentwicklung der VOC im Uferbereich 2006-2010

Für die stark belasteten Messstellen 22Q und 23Q im Uferbereich liegen neben den Messungen des Jahres 2010 zusätzlich auch Messergebnisse der leichtflüchtigen Verbindungen aus den Jahren 2006 und 2007 vor, die die Entwicklung der Konzentrationen im Uferbereich des Geländes veranschaulichen. In allen Messkampagnen lagen die Konzentrationen an der Messstelle 21Q unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Die Ergebnisse der drei Messungen der Messstellen 22Q und 23Q sind in Abbildung 42 und Abbildung 43 dargestellt.

An der Messstelle 22Q ist für die einkernigen BTEX und Trimethylbenzole keine Konzentrationsänderung über den Untersuchungszeitraum zu beobachten. Die höhermolekularen Verbindungen Indan, Inden, Naphthalin und 1-Benzothiophen weisen hingegen jedoch eine Konzentrationszunahme an dieser Messstelle auf. Im Jahr 2006 lagen die Konzentrationen der Substanzen Naphthalin und 1-Benzothiophen bspw. noch unterhalb der Bestimmungsgrenzen von 50 bzw. 100 µg l⁻¹, während im Jahr 2010 Konzentrationen von 120 µg l⁻¹ bzw. 470 µg l⁻¹ quantifiziert wurden.

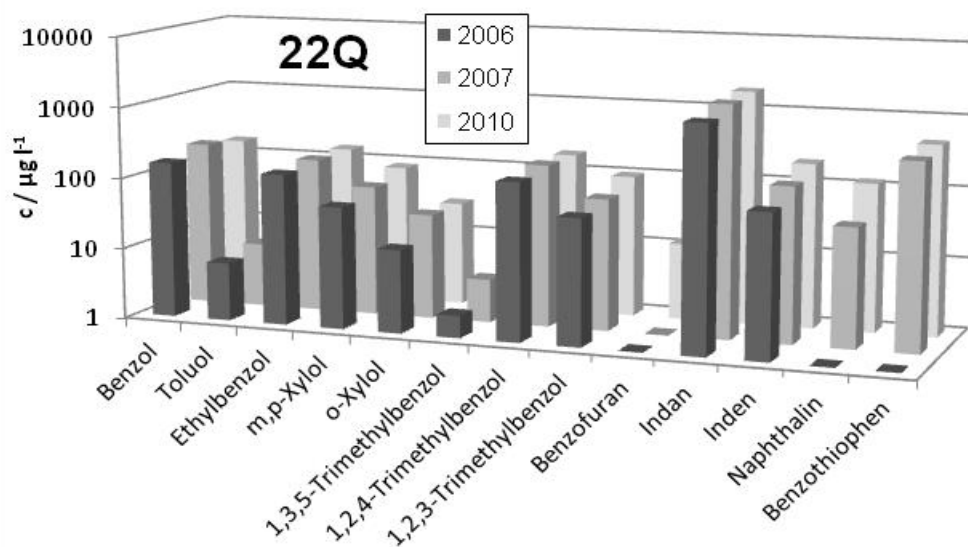


Abbildung 42: Logarithmische Darstellung der HS-GC Messdaten leichtflüchtiger Verbindungen im Grundwasser der Messstelle 22Q aus den Jahren 2006, 2007 und 2010. Bei nicht dargestellten Werten lag die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens.

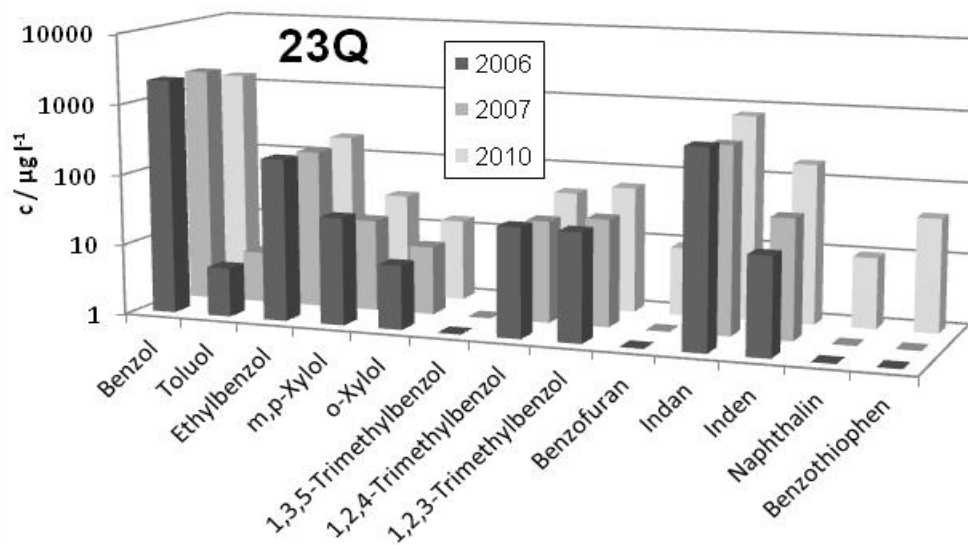


Abbildung 43: Logarithmische Darstellung der HS-GC Messdaten leichtflüchtiger Verbindungen im Grundwasser der Messstelle 23Q aus den Jahren 2006, 2007 und 2010. Die Werte für Naphthalin und 1-Benzothiophen aus dem Jahr 2010 wurden über GC-MS quantifiziert. Bei nicht dargestellten Werten lag die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze des Verfahrens.

Auch an der Messstelle 23Q sind für die meisten Verbindungen eher gleichbleibende Konzentrationen messbar. Lediglich das in sehr großer Konzentration vorliegende Benzol nimmt von $2100 \mu\text{g l}^{-1}$ in den Jahren 2006 und 2007 auf $1400 \mu\text{g l}^{-1}$ im Jahr 2010 ab und die Konzentration des Indens steigt von $25 \mu\text{g l}^{-1}$ auf $180 \mu\text{g l}^{-1}$ an. Zusammenfassend ist im

Uferbereich also eine Stagnation bzw. leichte Abnahme der niedermolekularen Verbindungen und eine tendenzielle Zunahme in den Konzentrationen höhermolekularer Substanzen erkennbar, was evtl. durch die langsame Fortbewegung der Schadstofffahne in der grundwassergesättigten Bodenzone erklärbar sein könnte.

6.1.7. Flusswasser- und Schwebstoffuntersuchungen in der Lippe

Um den Einfluss der Altlast auf das benachbarte Fließgewässer der Lippe zu untersuchen, wurden im Jahr 2009 Sedimentproben und im Jahr 2010 Flusswasserproben an Messstellen vor der Altlast, auf Höhe der Altlast und nach dem Altlastgelände genommen und analysiert. Die Messstellen sind in der Abbildung 44 dargestellt. Die Messstellen A, D und E wurden von der linken Uferseite beprobt, B und C von der rechten Uferseite.

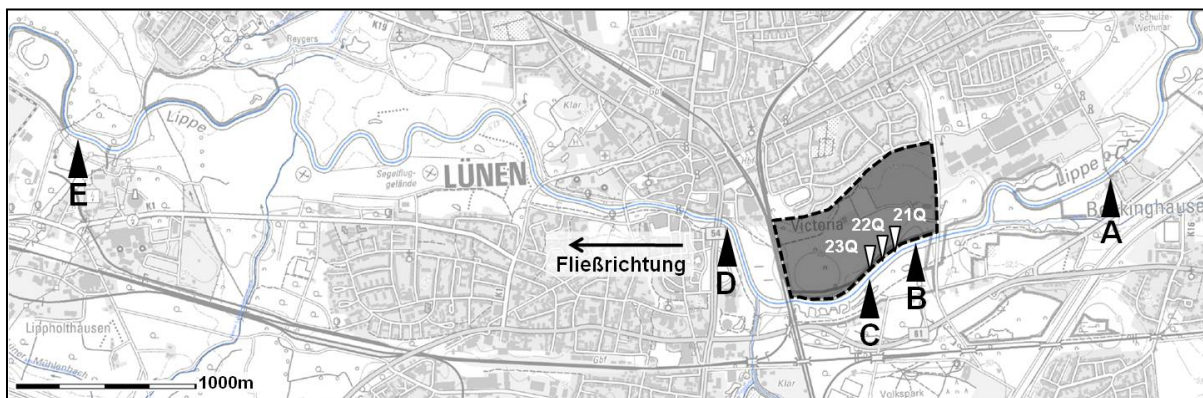


Abbildung 44: Probenahmestellen im Flussverlauf der Lippe. Die Probenahmestellen sind mit A-E gekennzeichnet. Die dunkle Fläche ist der Altlaststandort Zeche Victoria, die weißen Markierungen kennzeichnen die Grundwassermessstellen 21Q, 22Q und 23Q im Uferbereich der Lippe. Die Lippe-Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km.

Die Flusswasserproben wurden nach dem in Kapitel 5.4 beschriebenen Verfahren vorbereitet und analysiert. Im Besonderen wurden die Proben dabei zuvor über 1,6 μm Glasfaserfilter filtriert. Die Ergebnisse werden daher getrennt nach Wasserphase und Schwebstoffphase dargestellt. Aufgrund der vergleichsweise unempfindlichen Analytik über HS-GC FID (siehe Kap. 5.5) liegen keine Messungen bzgl. der BTEX und Trimethylbenzole im Flusswasser vor.

Die Ergebnisse der Messungen belegen eine Beeinflussung der Fließgewässerbelastung durch aromatische Kohlenwasserstoffe, die auch offensichtlich auf einen Eintrag vom Altlastgelände zurückzuführen sind. So steigt die Summenkonzentration der erfassten Verbindungen in der filtrierten Wasserprobe von 160 ng l^{-1} an Messstelle A auf 300 ng l^{-1} im Bereich der Messstelle B an (siehe Abbildung 45). Die Lippe-Messstelle B befindet sich im vorderen Bereich des Altlastgeländes (bzgl. der Strömungsrichtung), direkt auf Höhe eines Grabens, in dem ein kleiner Vorfluter vom Gelände kommend in die Lippe mündet. Trotz der sehr großen anzunehmenden Verdünnung werden hier im Besonderen die Substanzen in erhöhten Konzentrationen gefunden, die auch nachweislich im Grundwasser des

Uferbereiches an den Messstellen 21Q, 22Q und 23Q den Großteil der Grundwasserkontamination ausmachen. Zu erwähnen ist hier im Besonderen Acenaphthen, dessen Konzentration von 8 ng l^{-1} an Messstelle A auf 56 ng l^{-1} an Messstelle B ansteigt.

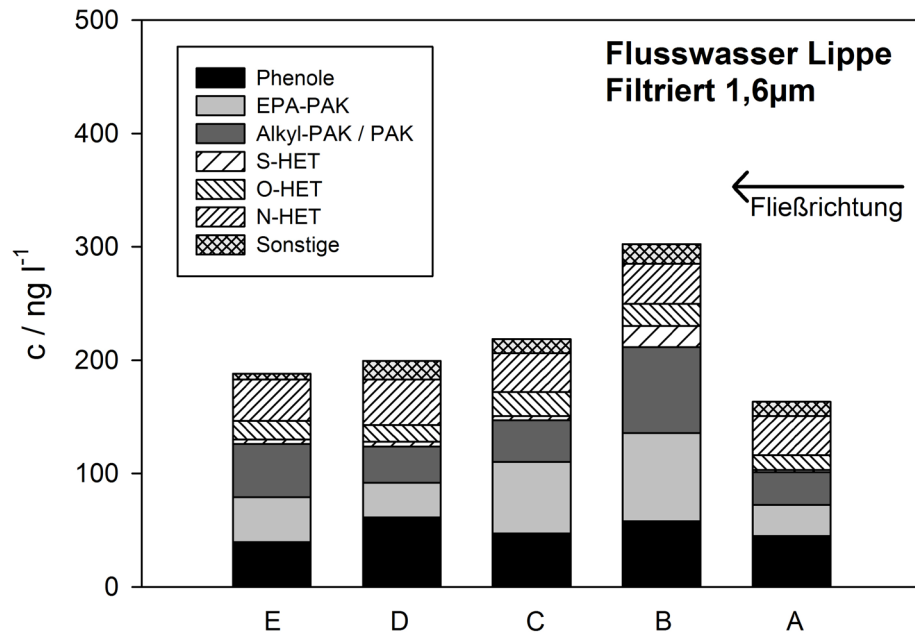


Abbildung 45: Flusswasserbelastung im Fließgewässerverlauf der Lippe an den Messstellen A-E vom November 2010. Die Proben wurden mit $1,6\mu\text{m}$ Glasfaserfiltern filtriert. Die Altlast Zeche Victoria befindet sich auf Höhe der Messstellen B und C. Die Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km. Für Messstelle C ist der Mittelwert einer Dreifachbestimmung angegeben. Die vollständigen Daten sind in Tabelle 43 im Anhang zusammengestellt.

Auch die Substanzen Inden, Indan, 1-Methylnaphthalin, und die Heterocyclen Dibenzofuran und 1-Benzothiophen werden in erhöhten Konzentrationen nachgewiesen (siehe Abbildung 46). Auch an den Messstellen C, D, und E liegt die Summenkonzentration über dem Niveau der Messstelle A. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu erwähnen, dass zwischen den Messstellen C und D bei km 96,9, auch der Ablauf einer kommunalen Kläranlage über die Seseke in die Lippe gelangt, deren Wasser im Rahmen dieser Arbeit nicht analysiert wurde.

Wie weiterhin aus Abbildung 45 hervorgeht, werden in den filtrierten Flusswasserproben aller untersuchten Messstellen die Stickstoffheterocyclen in vergleichsweise hohen, aber sehr beständigen Konzentrationen von in Summe $36 \pm 2 \text{ ng l}^{-1}$ ($n=7$) gefunden. Zum Vergleich liegt die Summenkonzentration der EPA-PAK in der wässrigen Phase an Messstelle A bei 27 ng l^{-1} . Es ist also, konsistent mit den Ergebnissen der Grundwasserbelastung im Uferbereich, kein Eintrag von Stickstoffheterocyclen über die Altlast in die Lippe nachweisbar.

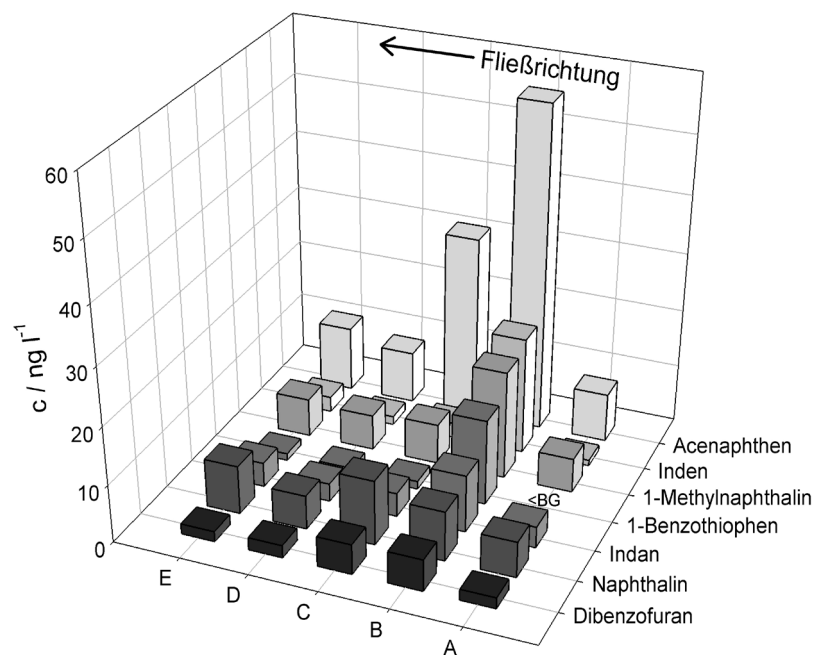


Abbildung 46: Konzentrationen einiger ausgewählter Verbindungen im Gewässerverlauf der Lippe. Dargestellt sind die im filtrierten Flusswasser bestimmten Substanzkonzentrationen. Die Fließrichtung verläuft von Messstelle A in Richtung Messstelle E. Die Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km. Für Messstelle C sind die Mittelwerte einer Dreifachbestimmung angegeben. Die vollständigen Daten sind in Tabelle 43 im Anhang zusammengestellt.

Die Ergebnisse bzgl. des partikulär gebundenen Anteils der Substanzen im Verlauf der Lippe sind in Abbildung 47 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Schwebstoffextraktion sind auf den Liter Flusswasserprobe bezogen. Die Schwebstoffmassen an den Messstellen A-E sowie der Kohlenstoffgehalt sind in Abbildung 48 dargestellt.

In den Ergebnissen ist keine Beeinflussung durch das Altlastgelände in den Konzentrationen im Gewässerverlauf zu beobachten. Es liegen jedoch auch in erster Linie nur die höherkernigen EPA-PAK schwebstoffgebunden im Fließgewässer vor, die im Uferbereich des Altlastgeländes unterhalb der Bestimmungsgrenzen des analytischen Verfahrens blieben. In hohen Konzentrationen von $17 \pm 5 \text{ ng l}^{-1}$ wird z.B. Fluoranthen schwebstoffgebunden im Flusswasser bestimmt, was bei $22 \pm 4 \text{ mg}$ Schwebstoff pro Liter Flusswasser ($n=5$, Trockenmasse) einer mittleren Schwebstoffkonzentrationen von $0,77 \text{ mg kg}^{-1}$ Trockenmasse entspricht. Für die Gruppe der EPA-PAK werden in Summe $3,4 \pm 0,77 \text{ mg kg}^{-1}$ Trockenmasse an den Messstellen A-E quantifiziert. Die Summe aus gelöst und partikelgebunden vorliegender Konzentration der 16 EPA-PAK liegt in den Messstellen A-E bei $124 \pm 17 \text{ ng l}^{-1}$. Für die Summenkonzentration wird eine Korrelation zur Gesamtschwebstoffmasse gefunden (vgl. Abbildung 47 und Abbildung 48).

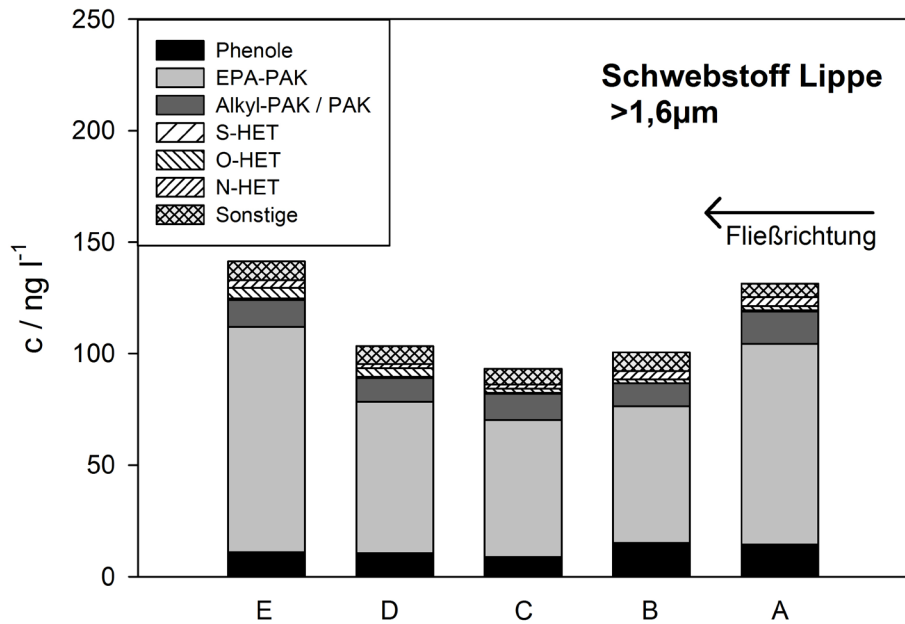


Abbildung 47: Partikulär gebundene Konzentrationen der Verbindungen im Fließgewässerverlauf der Lippe an den Messstellen A-E vom November 2010. Die Altlast Zeche Victoria befindet sich auf Höhe der Messstellen B und C. Die Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km. Für Messstelle C ist der Mittelwert einer Doppelbestimmung angegeben. Die vollständigen Daten sind in Tabelle 44 im Anhang zusammengestellt.

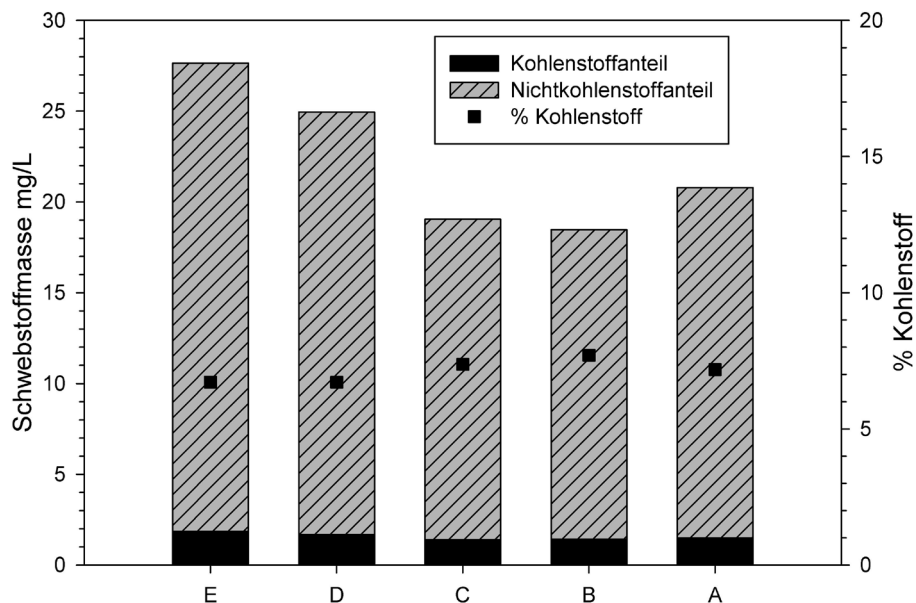


Abbildung 48: Schwebstoffmasse und Kohlenstoffgehalt an den Messstellen A-E. Die Altlast Zeche Victoria befindet sich auf Höhe der Messstellen B und C. Zwischen der Messstelle C und D mündet die Seseke in den Flusslauf der Lippe. Die Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km.

6.1.8. Sedimentbelastung der Lippe

Im Juli 2009 wurden an den fünf Fließgewässermessstellen der Lippe Sedimentproben mit Hilfe eines Eckman-Birge Greifers vom Ufer aus genommen. Die Ergebnisse veranschaulichen einen erheblichen Einfluss durch das auf Höhe der Messstellen B und C gelegene Altlastgelände Zeche Victoria in Lünen auf das Gewässersediment. Zum Vergleich sind in Abbildung 49 die Messergebnisse aus der Lippe und die mittlere Konzentration einer niedersachsenweiten Sedimentuntersuchung (siehe auch [7, 8]) aus dem Jahr 2009 dargestellt, die unter identischen Bedingungen analysiert wurden. An Messstelle A vor dem Altlastgelände wird eine Summenkonzentration von $4,3 \mu\text{g g}^{-1}$ Trockenmasse (TM) im Sediment der Lippe gefunden, was vergleichbar mit der durchschnittlichen Sedimentbelastung der niedersächsischen Fließgewässer in Höhe von $2,8 \pm 1,8 \mu\text{g g}^{-1}$ TM (ohne hochbelastete Messstellen der Elbe, Innerste und Jade) ist. An Messstelle B wird jedoch eine bereits deutlich erhöhte Sedimentkonzentration von $33 \mu\text{g g}^{-1}$ TM gefunden, die dann an Messstelle C auf $390 \mu\text{g g}^{-1}$ TM ansteigt. Das entspricht der neunzigfachen Summenkonzentrationen der Messstelle A. Auch im Sediment finden sich erwartungsgemäß dabei in erster Linie die Substanzen, die auch im Grundwasser des Altlastgeländes in großen Konzentrationen vorliegen. Erwähnt seien hier abermals Indan und Inden, Acenaphthen, 1-Methylnaphthalin sowie die Heterocyclen 1-Benzothiophen, 2-Methylbenzofuran und Dibenzofuran.

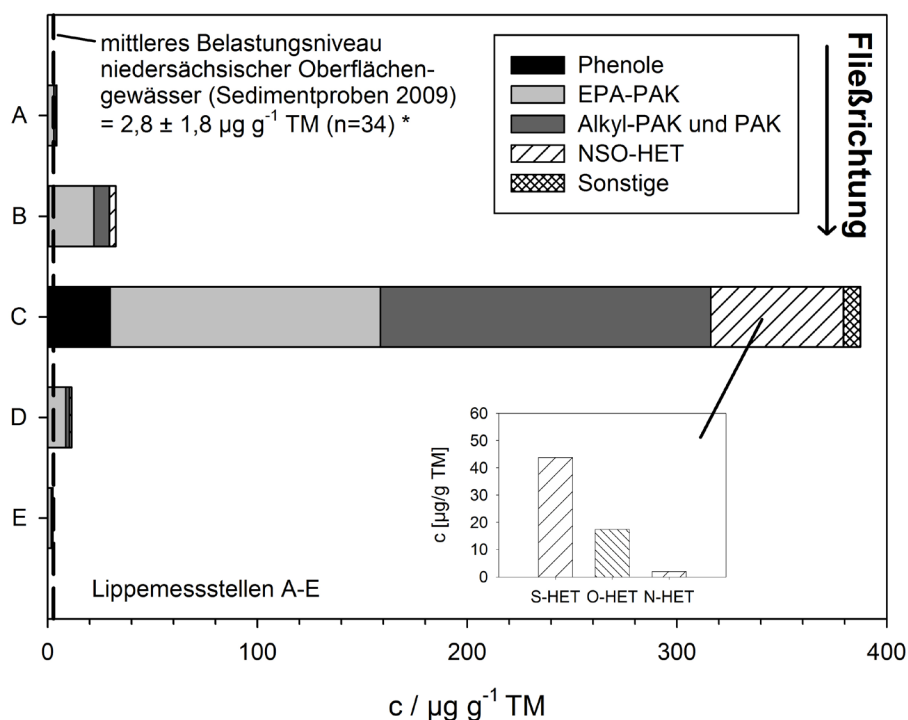


Abbildung 49: Sedimentbelastung in der Lippe an den Messstellen A-E im Sommer 2009. Das Altlastgelände Zeche Victoria befindet sich auf Höhe der Messstellen B und C. Zwischen der Messstelle C und D mündet die Seseke in den Flusslauf der Lippe. Die Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km. TM = Trockenmasse. *ohne die hoch belasteten Proben der Elbe bei Schnackenburg (Schwebstoff, $c=15 \mu\text{g g}^{-1}$ TM), der Innerste bei Sarstedt ($c=20 \mu\text{g g}^{-1}$ TM) und der Jade bei Hohenberge ($c=70 \mu\text{g g}^{-1}$ TM).

Der Anteil der NSO-Heterocyclen liegt vor der Altlast bei 6,6% und an Messstelle C bei über 16%. Es findet sich im Sediment auf Höhe der Messstelle C jedoch vor allem auch Naphthalin in Konzentrationen von $80 \mu\text{g g}^{-1}$, was vor dem Hintergrund der in den Jahren 2006 bis 2010 gemessenen, vergleichsweise geringen Grundwasserkonzentrationen des Naphthalins im Uferbereich der Altlast etwas überraschend ist. Weiterhin verdeutlichen die Ergebnisse, dass die Sedimentbelastung lokal begrenzt bleibt. So wird an Messstelle D, in 1100 m Entfernung zu Messstelle C, noch eine Summenkonzentration in Höhe von $11 \mu\text{g g}^{-1}$ TM gefunden und an Messstelle E liegt die Summenkonzentration mit $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$ TM unterhalb der an Messstelle A bestimmten Konzentration.

6.1.9. Zusammenfassung und Diskussion zu den Untersuchungen des Altlaststandortes Zeche Victoria

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden am ehemaligen Zechen- und Kokereistandort Victoria in Lünen Untersuchungen zur Grundwasserbelastung und zur Beeinflussung des benachbarten Fließgewässers Lippe durchgeführt. Dabei wurde ein sehr umfangreiches Substanzspektrum bestehend aus BTEX, Phenolen, PAK und NSO-Heterocyclen untersucht.

Die Ergebnisse verdeutlichen eine sehr große Belastung des Grundwassers im zentralen Bereich des Geländes (Messstelle 12Q), die sich mit der Grundwasserfließrichtung bis an den Uferbereich der Lippe erstreckt. Im Schadensherd werden neben der sehr großen Naphthalinkonzentration vor allem auch die BTEX, Inden, Indan und die Heterocyclen 1-Benzothiophen und Benzo[b]furan gefunden. Mit der angewendeten Analytik konnte im Besonderen auch die Zusammensetzung einer Teerölprobe aus dem Bereich des Schadensherdes zu über 97% charakterisiert werden. Der direkte Vergleich zwischen der Teerölzusammensetzung und der Grundwasserbelastung veranschaulicht einen Zusammenhang mit der relativen Konzentration normiert auf die Löslichkeit der Verbindungen.

Im Jahresgang zeigen sich in der Grundwasserbelastung im Bereich des Schadensherdes jedoch auch sehr große Konzentrationsschwankungen und ein abnehmender Trend der Gesamtbelastung, während im Uferbereich des Geländes in den Jahren 2006, 2007 und 2010 sehr beständige Konzentrationen gemessen werden konnten. Es zeigt sich hier lediglich ein leichter Trend bzgl. einer Konzentrationszunahme höhermolekularer Verbindungen und eine Abnahme in den Konzentrationen der niedermolekularen Substanzen wie bspw. des Benzols.

Auffallend ist, dass im Uferbereich, also in Entfernung zum Schadensherd zwar vergleichsweise geringe Naphthalinkonzentrationen messbar sind, viele Heterocyclen wie 1-Benzothiophen und Dibenzofuran aber in sehr großen Konzentrationen vorliegen. Es bestätigt sich also auch am Standort in Lünen eine gewisse Persistenz und Mobilität einiger Heterocyclen wie bspw. auch des 2-Methylbenzofurans, die jedoch nicht das

Ausbreitungspotential des Acenaphthens erreichen. So ist Acenaphthen an nahezu allen beprobten Grundwassermessstellen des Geländes in hohen Konzentrationen nachweisbar und bestimmt an den gering belasteten Messstellen häufig die gefundene Gesamtkonzentration.

Auch im Flusswasser der Lippe zeigt sich auf Höhe der Altlast ein deutlicher Anstieg in den Konzentrationen der Substanzen, die primär auch im Grundwasser des Uferbereiches der Altlast gefunden wurden. Dazu gehören Acenaphthen, Indan, Inden, 1-Methylnaphthalin und die Heterocyclen 1-Benzothiophen und Dibenzofuran. Die Konzentrationserhöhung ist jedoch ausschließlich in der wässrigen Phase nachweisbar, während der partikulär gebunden vorliegende Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Lippe, vorwiegend aus höheren, unpolaren PAK besteht. Für die höheren EPA-PAK ist eindeutig kein Eintrag durch den Altlaststandort in das Fließgewässer nachweisbar und ebenso finden sich auch aus der Gruppe der Stickstoffheterocyclen keine Verbindungen, die über das Grundwasser der Altlast oder den Vorfluter des Geländes eingetragen werden. Die Stickstoffheterocyclen konnten jedoch in allen Flusswasserproben in vergleichsweise hohen Konzentrationen nachgewiesen werden.

In den untersuchten Sedimentproben der Lippe zeigt sich ebenfalls widerspruchsfrei zu allen Messergebnissen ein sehr deutlicher Konzentrationsanstieg in den identifizierten Hauptkontaminanten des Altlaststandortes. Die Konzentration steigt auf Höhe der Altlast bezogen auf das Sediment vor der Altlast um den Faktor neunzig an. In Summe konnte hier eine Belastung durch aromatische Kohlenwasserstoffe von fast 400 mg kg^{-1} Trockenmasse bestimmt werden. Die Hintergrundbelastung des Lippesedimentes liegt in ähnlicher Größenordnung vor, wie sie für niedersächsische Gewässer im Jahr 2009 bestimmt wurde. Der Einfluss der Altlast auf die Sedimentbelastung bleibt jedoch vergleichsweise räumlich begrenzt, so wird in der Messstelle 1100 m Flussabwärts noch eine Konzentrationserhöhung um den Faktor 3 gemessen, und in 6 km Entfernung ist kein Einfluss mehr nachweisbar.

Zusammenfassend unterstreichen die Ergebnisse aus den Grundwassermessungen des Altlastgeländes und den Fließgewässeruntersuchungen der Lippe die Relevanz der Schwefel- und Sauerstoffheterocyclen im Zusammenhang mit teerölinduzierten Schadensfällen in den Umweltkompartimenten Wasser und Boden. Darüber hinaus werden auch die Stickstoffheterocyclen in hohen Hintergrundkonzentrationen im Fließgewässer nachgewiesen.

6.2. Altlaststandort Ilseder Hütte in Groß Ilsede

6.2.1. Standorthistorie und durchgeführte Untersuchungen

Die Ilseder Hütte in Groß Ilsede bei Peine wurde im Jahr 1858 gegründet und nahm im Jahr 1860 den ersten Hochofen zur Roheisenerzeugung in Betrieb. Der für den Betrieb notwendige Koks wurde in der ersten Phase angekauft, bis dann im Jahr 1871 eine eigene Kokerei mit zunächst 40 Öfen auf dem Gelände errichtet wurde. Im Jahr 1885 waren bereits 135 Koksöfen in Betrieb. Das bei der Verkokung der angelieferten Kohle angefallene Rohgas wurde auf dem Standort direkt weiterverarbeitet und in einem eigenen Gaskraftwerk zur Energieerzeugung genutzt. Im maximalen Ausbauzustand waren auf dem Gelände insgesamt 6 Hochöfen in Betrieb, von denen der letzte im Jahr 1983 stillgelegt wurde. Die Kokerei und das standort eigene Gaskraftwerk wurden noch bis zum Jahr 1996 weiterbetrieben. In insgesamt 136 Betriebsjahren war die Ilseder Hütte über lange Zeiträume der größte Arbeitgeber der Region. In den Folgejahren wurde der „Planungsverband Gewerbepark Ilseder Hütte“ gegründet, der seitdem die Revitalisierungs- und Sicherungsmaßnahmen der Altlast koordiniert. So wurde unter anderem eine Dichtwandtrasse zur Eindämmung eines stark kontaminierten Bodenkörpers im zentralen Bereich des Geländes errichtet, der eine Ausbreitung der Schadstoffe über das Grundwasser und einen Eintrag in die direkt benachbarte Fuhse verhindern bzw. minimieren soll [237, 238]. Aus bautechnischen Gründen konnte jedoch keine vollständige Absicherung der kontaminierten Bodenzone realisiert werden.

In Kooperation mit dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten und Naturschutz (NLWKN) wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zur Grundwasser- und Flusswasserbelastung durch teerölstämmige Verbindungen durchgeführt.

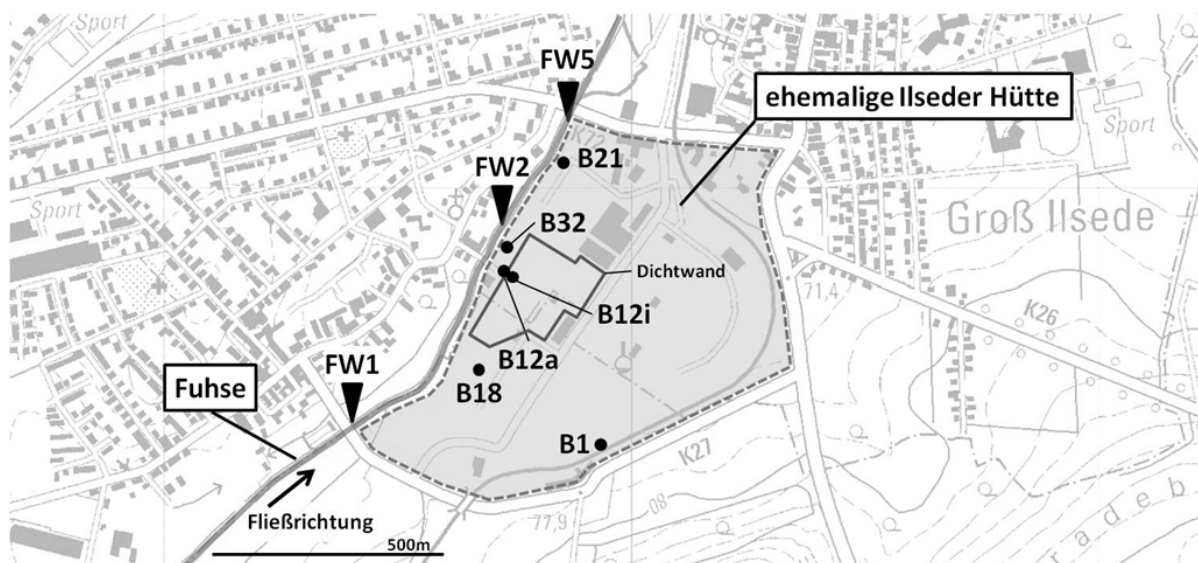


Abbildung 50: Altlaststandort Ilseder Hütte in Groß Ilsede bei Peine. Dargestellt sind die drei Flusswassermessstellen FW1, FW2 und FW5 in der Fuhse sowie die sechs beprobten Grundwassermessstellen B1, B18, B12i, B12a, B32 und B21.

Die Untersuchungen am Standort in Ilsede wurden im Mai 2011 begonnen und sollten die Beeinflussung der Fuhse durch einen eventuellen Eintrag über das Grundwasser des ehemaligen Hüttenwerksgeländes aufzeigen und analog zum Altlaststandort in Lünen, die prioritären Verbindungen identifizieren. Hierfür wurde eine Grundwasserbeprobung an sechs Messstellen des Geländes durchgeführt und im monatlichen Turnus das Flusswasser der Fuhse an weiteren drei bzw. fünf Messstellen beprobt und analysiert. Im Zusammenhang des Projektes wurde eine Masterarbeit vom Autor der vorliegenden Arbeit betreut [9].

In Abbildung 50 ist eine Übersicht des Geländes mit den beprobten Messstellen und der Verlauf der Dichtwandtrasse dargestellt. Neben zwei ufernahen Grundwasserbrunnen (B21, B32) wurde eine Messstelle südlich der Dichtwand (B18) sowie zwei benachbarte, von der Dichtwand getrennte Messstellen (B12i innerhalb, B12a außerhalb) ausgewählt. Als Referenz bzw. Standortblindwert wurde die abgelegene Messstelle B1 beprobt, die nicht von der Schadstofffahne erfasst wird. Im Verlauf der Fuhse wurde im Zeitraum Mai bis September 2011 eine Messstelle vor dem Altlastgelände (FW1), eine auf Höhe der Dichtwandtrasse (FW2) und eine Messstelle am nördlichen Ende des Geländes (FW5) beprobt. Im Monat November wurden zusätzlich zwei weitere Messstellen FW6 und FW7 abstromig der Altlast beprobt (siehe Abbildung 51). Ergebnisse einer im Flussverlauf durchgeführten Sediment- und Schwebstoffprobenahme an den drei Fuhse-Messstellen FW1-FW5 sind in [9] präsentiert.

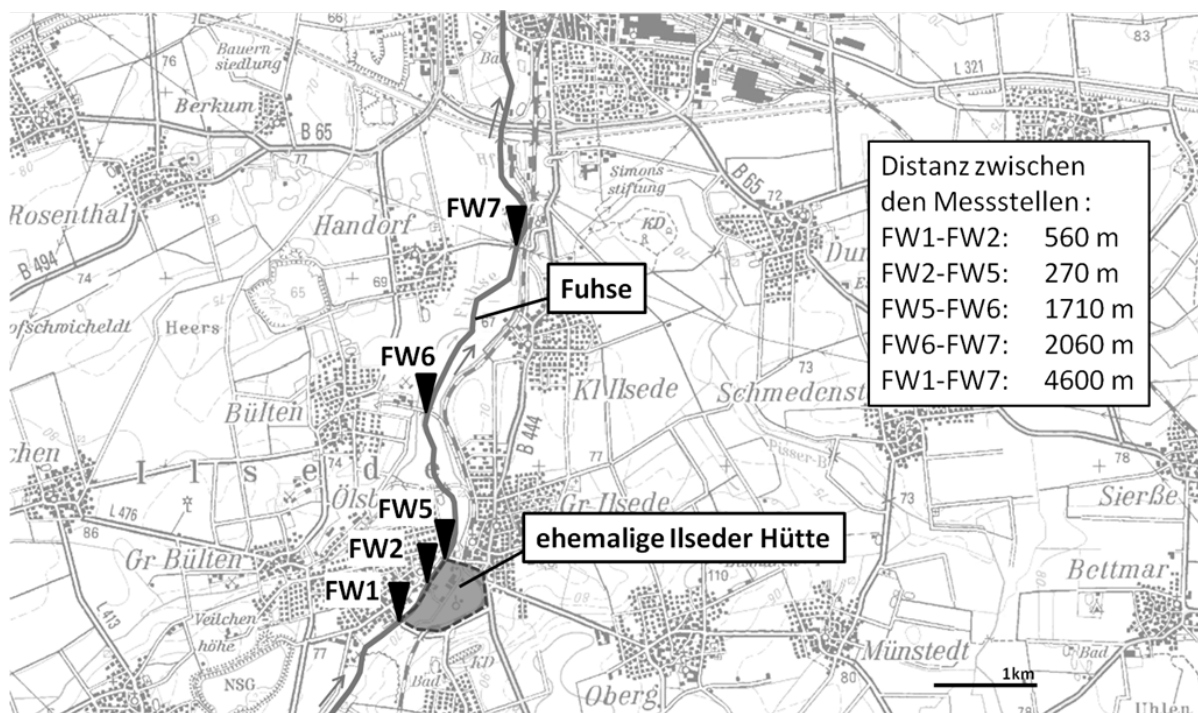


Abbildung 51: Übersichtskarte des Fuhseverlaufs zwischen Groß Ilsede und Peine. Dargestellt sind die beprobten Flusswassermessstellen FW1-FW7 und das ehemalige Gelände der Ilseder Hütte.

6.2.2. Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen

Die Grundwasserprobenahme am Standort in Groß Ilsede wurde im Juni 2011 durchgeführt. Die größten Summenkonzentrationen im Bereich zwischen 2,5 und 3,2 mg l⁻¹ konnten an den Messstellen B12i im Inneren der Dichtwandtrasse und B32 im Uferbereich der Fuhse nachgewiesen werden (siehe Abbildung 52).

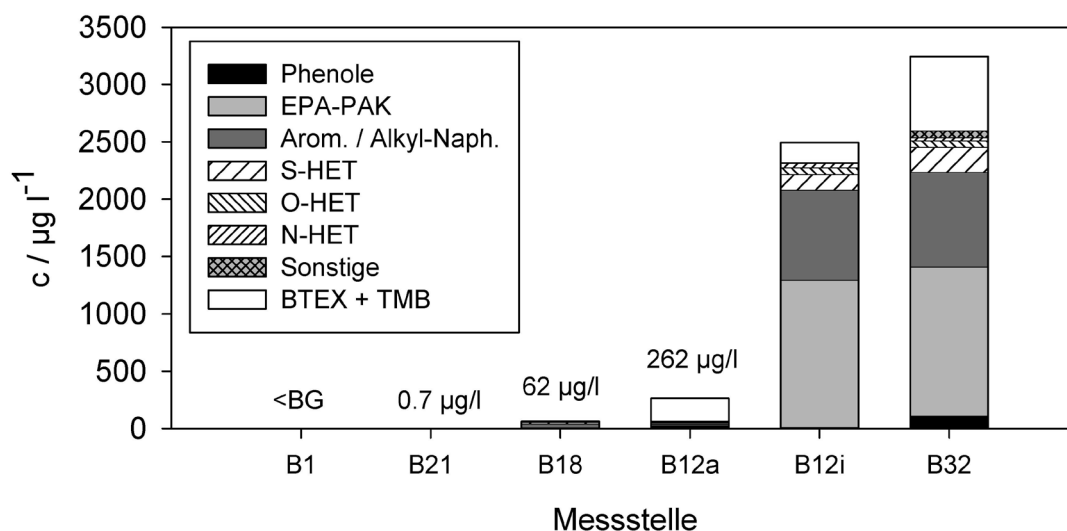


Abbildung 52: Summenkonzentrationen der Grundwassermessstellen am Standort Ilseder Hütte bei Peine.

Die Belastung an den Messstellen wird vorwiegend von Naphthalin (1,2 mg l⁻¹), Benzol (0,5 mg l⁻¹), 1-Methylnaphthalin (0,3 mg l⁻¹), Inden (0,2 mg l⁻¹) sowie vom Schwefel-Heterocyclus 1-Benzothiophen (0,2 mg l⁻¹) bestimmt. Mit etwas geringerer Konzentration konnte auch der Sauerstoff-Heterocyclus Dibenzofuran (0,04 mg l⁻¹) quantifiziert werden. Die Verbindung Acenaphthen lag an den Messstellen in einer Konzentration von 11 µg l⁻¹ bzw. 60 µg l⁻¹ vor. An der Messstelle B18 südlich der Dichtwandtrasse konnte eine Summenkonzentration von 62 µg l⁻¹ quantifiziert werden, die von den Verbindungen 1-Methylnaphthalin, Indan, Acenaphthen und 1-Benzothiophen bestimmt wird. Die Messstelle B21 im nördlichen Uferbereich des Geländes war mit einer Summenkonzentration von <1 µg l⁻¹ nahezu unbelastet und an der Messstelle B1 lagen alle Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen des analytischen Verfahrens.

Auffallend sind im Besonderen die sehr ähnlichen Konzentrationen der genannten Hauptkontaminanten an den beiden Messstellen B32 und B12i, während die dazwischen liegende Messstelle B12a eine deutlich geringere Belastung von 262 µg l⁻¹ aufwies. In Abbildung 53 sind die Konzentrationen der Brunnen B32 und B12i einander gegenübergestellt. Lediglich die Konzentration des Benzols war in der Messstelle B32 im

Uferbereich deutlich höher als im Inneren der Dichtwandtrasse (Faktor 17) und auch Acenaphthen lag im Uferbereich in sechsfach erhöhter Konzentration vor.

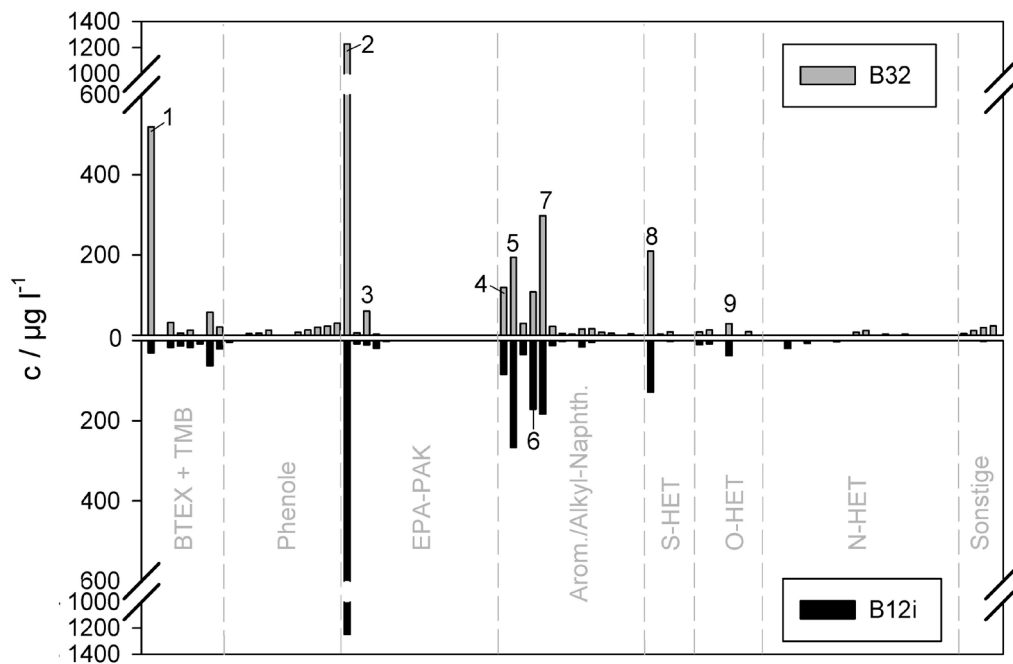


Abbildung 53: Vergleich der Grundwasserbelastung der Messstellen B32 (oben) und B12i (unten). 1: Benzol, 2: Naphthalin, 3: Acenaphthen, 4: Indan, 5: Inden, 6: 2-Methylnaphthalin, 7: 1-Methylnaphthalin, 8: 1-Benzothiophen, 9: Dibenzofuran.

Eventuell könnte diese sehr ähnliche Wasserzusammensetzung auf eine Undichtigkeit in der Dichtwand oder auf eine Unterspülung der Wand hindeuten. Denkbar ist jedoch auch das Vorliegen von Teerölphase mit ähnlicher Zusammensetzung im inneren und äußeren Bereich der Dichtwand. Für die zuletzt genannte Theorie spricht z.B. eine sich deutlich unterscheidende Leitfähigkeit in den Brunnen B12i und B32 von 1,4 bzw. 5,7 mS cm⁻¹.

Die Konzentrationen der Stickstoffheterocyclen, der Phenole und der größeren EPA-PAK (ab 3-Ringen) waren in allen untersuchten Brunnen des Standortes gering. Lediglich Carbazol (20 µg l⁻¹) und die Trimethylphenole (bis zu 30 µg l⁻¹) wurden noch im zweistelligen µg l⁻¹ Bereich gefunden.

Zur Absicherung der Messergebnisse und Einschätzbarkeit des Fehlers wurde exemplarisch für die Messstelle B32 eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Der Fehler (ausgedrückt als relative Standardabweichung der Dreifachbestimmung) lag im Mittel bei 7,8%. Die vollständigen Messergebnisse sind in Tabelle 52 und Tabelle 53 im Anhang aufgelistet.

6.2.3. Ergebnisse der Flusswasseruntersuchungen der Fuhse

Die mittlere Summenkonzentration der vor dem Altlastgelände gelegenen Messstelle FW1 lag im Zeitraum Mai bis November 2011 bei $217 \pm 33 \text{ ng l}^{-1}$. In den Monaten Mai, Juli, August und November konnte an der Messstelle FW2, die auf Höhe des zentralen Bereiches der Altlast liegt, eine deutliche Konzentrationserhöhung von $110 \pm 30 \text{ ng l}^{-1}$ gefunden werden. In den Monaten Juni und September lag eine geringere Konzentrationserhöhung von in Summe 7 bzw. 23 ng l^{-1} vor. In allen Fällen wurde an Messstelle FW5 stromabwärts eine zu FW2 vergleichbare oder weiter erhöhte Gesamtbelastung gefunden, die im Besonderen in den Monaten September und November deutlich ausgeprägt ist. Im November konnte zudem an den zusätzlich beprobten Messstellen FW6 und FW7 eine gegenüber FW1 noch deutlich erhöhte Konzentration nachgewiesen werden. In Abbildung 54 sind die Summenkonzentrationen der analysierten Substanzgruppen in der Fuhse dargestellt.

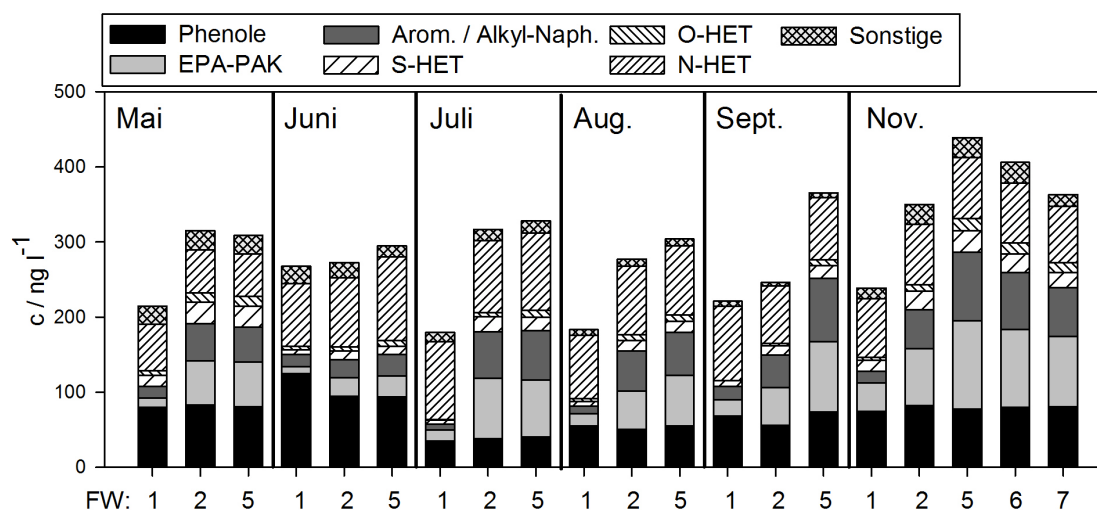


Abbildung 54: Summenkonzentrationen in der Fuhse in den Monaten Mai bis November 2011. Dargestellt sind jeweils die Messstellen FW1, FW2 und FW5 sowie im Monat November zusätzlich die Messstellen FW6 und FW7. Die Fließrichtung der Fuhse verläuft von Messstelle FW1 in Richtung Messstelle FW7.

Die quantifizierte Konzentrationserhöhung an den Messstellen FW2 bis FW7 in der Fuhse beschränkt sich im Wesentlichen auf eine Zunahme in den Konzentrationen von sieben Verbindungen des Substanzspektrums. Dabei handelt es sich um die Substanzen Naphthalin, Acenaphthen, 1-Methylnaphthalin, 1-Benzothiophen, Indan, Inden und Dibenzofuran, die auch im Grundwasser der Messstelle B32 im Uferbereich, sowie Messstelle B12i im Inneren der Dichtwandtrasse in hohen Konzentrationen nachweisbar waren. Demnach handelt es sich um die identischen Verbindungen, die auch im Grundwasser des Uferbereiches und im Flusswasser der Lippe am Teeröl-Altlaststandort in Lünen identifiziert wurden (siehe auch Kapitel 6.1). In Abbildung 55 sind die Konzentrationen der genannten Verbindungen an den drei bzw. fünf Messstellen in den Monaten Mai-November 2011 dargestellt.

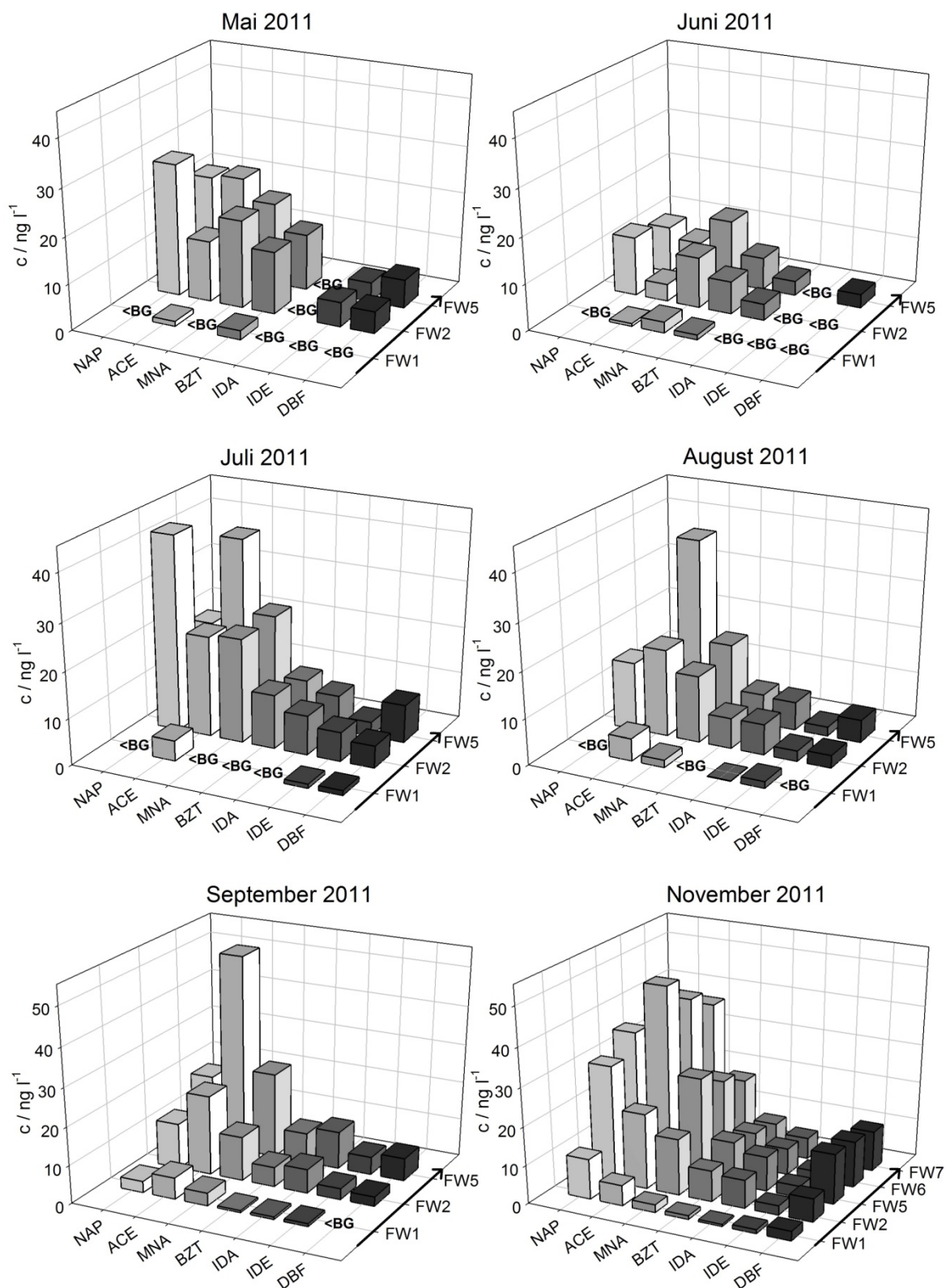


Abbildung 55: Darstellung der Flusswasserkonzentrationen der Verbindungen Naphthalin (NAP), Acenaphthen (ACE), 1-Methylnaphthalin (MNA), 1-Benzothiophen (BZT), Indan (IDA), Inden (IDE) und Dibenzofuran (DBF) in der Fuhse in den Monaten Mai – November 2011. Die Fließrichtung der Fuhse verläuft von Messstelle FW1 in Richtung Messstelle FW7 (Pfeile). <BG = Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze.

In allen Monaten konnte für die Verbindungen an der Messstelle FW1 nur eine geringe Konzentration von $<5 - 10 \text{ ng l}^{-1}$ quantifiziert werden, die an Messstelle FW2 und FW5 zum Teil deutlich zunimmt. So wurden für Naphthalin und Acenaphthen Konzentrationen von bis zu 50 ng l^{-1} bestimmt. Während für Naphthalin zwischen Messstelle FW2 und FW5 in den Monaten Mai bis August eine Konzentrationsabnahme gefunden wird, ist im Besonderen für Acenaphthen über den gesamten Untersuchungszeitraum eine weitere Konzentrationszunahme feststellbar. So lag im Untersuchungszeitraum für Acenaphthen an der Messstelle FW5 eine Konzentration vor, die gegenüber FW1 ungefähr dreizehnfach, und gegenüber FW2 noch zweifach erhöht war. Eine geringe Konzentrationszunahme konnte auch für Dibenzofuran beobachtet werden. Für die anderen Verbindungen war bis zum Monat August in den überwiegenden Fällen an den Messstellen FW2 und FW5 ein vergleichbares Konzentrationsniveau vorhanden. In den Monaten September und November ist für alle sieben dargestellten Verbindungen eine Konzentrationszunahme zwischen Messstelle FW2 und FW5 erkennbar.

In den Ergebnissen zur Gesamtbelastung (siehe Abbildung 54) fällt weiterhin eine vergleichsweise hohe Summenkonzentration der Stickstoffheterocyclen (N-HET) in der Fuhse auf, die vor dem Altlastgelände an Messstelle FW1 mit $85 \pm 15 \text{ ng l}^{-1}$ ungefähr dem Siebenfachen der gelöst vorliegenden EPA-PAK Konzentration in der Fuhse entsprach. In Abbildung 56 sind die Konzentrationen der Stickstoffheterocyclen Acridin, 2-Methylchinolin, 9(10H)-Acridinon, 2(1H)-Chinolinon, Carbazol, Chinolin und 9-Methylcarbazol über den Untersuchungszeitraum Mai bis November 2011 dargestellt. Mit bis zu 55 ng l^{-1} im Monat Juli lagen dabei im Besonderen Acridin und mit bis zu 30 ng l^{-1} im Monat Juni auch 2-Methylchinolin in hohen Konzentrationen vor.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Verbindungen wie z.B. Naphthalin, Acenaphthen oder 1-Benzothiophen war für die Stickstoffheterocyclen jedoch keine Konzentrationsänderung im Flussverlauf der Fuhse auf Höhe des Altlastgeländes nachweisbar. Lediglich im Juni konnte eine geringe Konzentrationszunahme für Acridin und 2-Methylchinolin an Messstelle FW2 und FW5 festgestellt werden. Die Altlast besitzt folglich keinen Einfluss auf die Gewässerbelastung der Fuhse durch Verbindungen aus der Gruppe der N-HET.

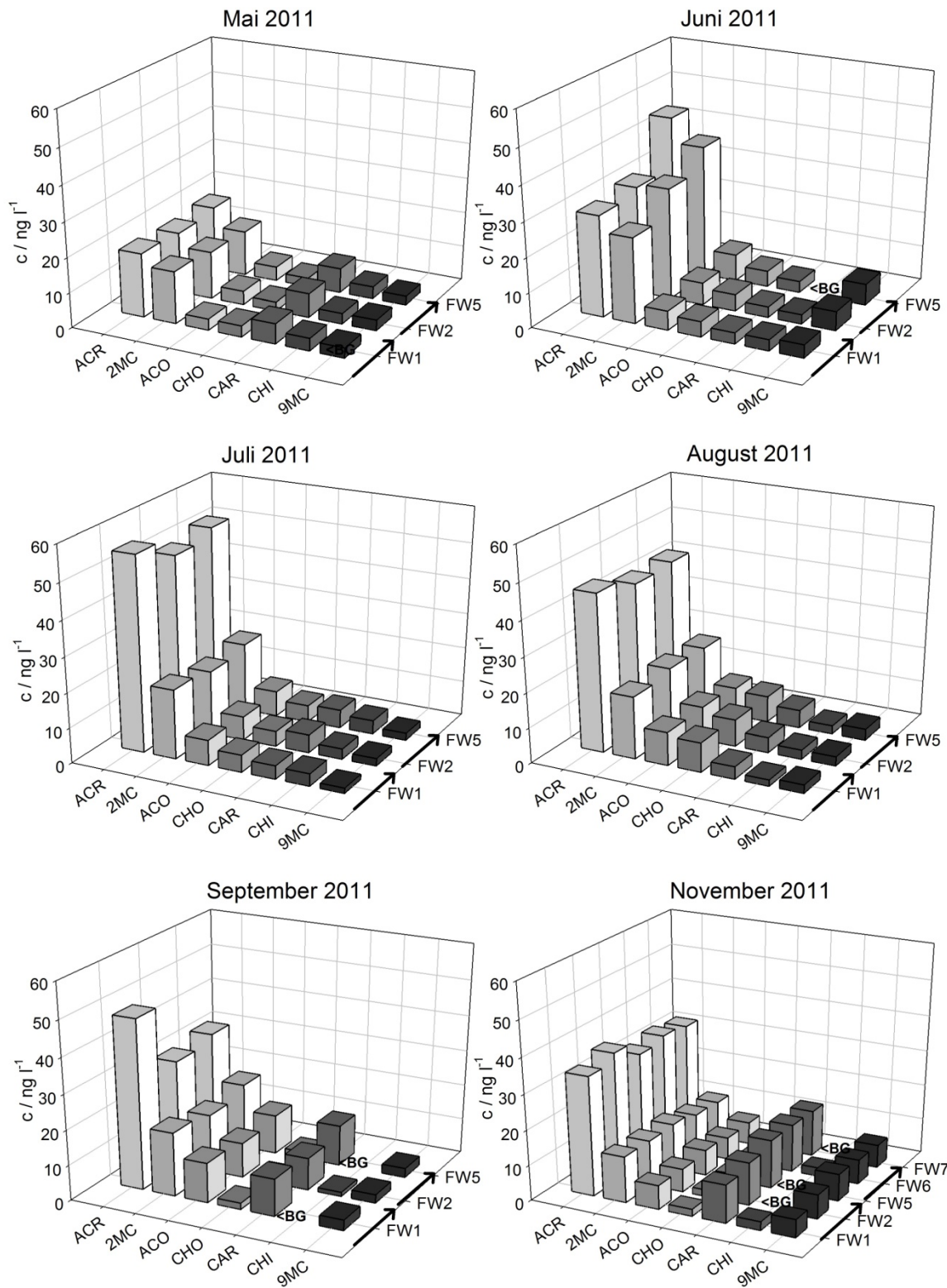


Abbildung 56: Darstellung der Flusswasserkonzentrationen einiger Stickstoff-Heterocyclen in der Fuhse. Acridin (ACR), 2-Methylchinolin (2MC), 9(10H)-Acridinon (ACO), 2(1H)-Chinolinon (CHO), Carbazol (CAR), Chinolin (CHI) und 9-Methylcarbazol (9MC) in den Monaten Mai - November 2011. Die Fließrichtung der Fuhse verläuft von Messstelle FW1 in Richtung Messstelle FW7. <BG = Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze.

6.2.4. N-Heterocyclen in der Fuhse – mögliche Zusammenhänge zwischen Acridin und Carbamazepin

Die hohen Konzentrationen des Acridins in der Fuhse könnten z.B. im Zusammenhang mit dem weltweit in großen Mengen eingesetzten Arzneimittel Carbamazepin stehen. Carbamazepin wird als Antiepileptikum und bei psychischen Erkrankungen verabreicht und wird in Kläranlagen nur unvollständig abgebaut. So konnte die Verbindung in hohen Konzentrationen in Oberflächengewässern ($30 - 250 \text{ ng l}^{-1}$) und im Ablauf von Kläranlagen ($100 - 6300 \text{ ng l}^{-1}$) nachgewiesen werden [239–242] und ist auch als anthropogener Biomarker für wässrige Umweltkompartimente diskutiert worden [243].

In mehreren Studien zum photolytischen Abbau wurden Acridin und 9(10H)-Acridinon als Transformationsprodukte des Carbamazepins identifiziert [244–247]. In Abhängigkeit von der Nitrat- und Huminsäurekonzentration wurden in Andreozzi et al. [248] Halbwertszeiten für den photochemischen Abbau (Sonnenlicht, Frühjahr, 40.-Breitengrad) des Carbamazepins in destilliertem Wasser zwischen 11h und 234h bestimmt. Die Ergebnisse veranschaulichen einen beschleunigten Abbau in Anwesenheit von Nitrat während gelöste Huminsäuren zu einem verlangsamten Abbau führten. In weiterführenden Untersuchungen des Autors wurden Halbwertszeiten für die Frühjahrs und Sommermonate in einer Größenordnung von 1 Monat abgeschätzt [240].

Neben der Photolyse des Carbamazepins wurde in [245] weiterhin auch die für Kläranlagen typische, oxidative Abwasserbehandlung mittels ClO_2 und der biologische Abbau in Bioreaktoren mit Klärschlamm untersucht. In allen Fällen konnte Acridin als Transformationsprodukt identifiziert werden.

Vor den im Jahr 2011 untersuchten Fuhse-Messstellen FW1-FW7 entwässern auf einer Fließkilometerstrecke von 10 km insgesamt vier kleinere kommunalen Kläranlagen (Gadenstedt, Söhle/Steinbrück, Groß Lafferde und Lengede) mit einem Einwohnerwert von ca. 26000, sowie in 17 km Entfernung die Großkläranlage Salzgitter Nord mit einem Einwohnerwert von 150000 [249] in die Fuhse und kommen als potentielle Eintragsquellen des Carbamazepins und des Acridins in die Fuhse in Betracht.

Um nachträglich auch die Konzentration des Carbamazepins zu bestimmen wurden Messungen der Fuhse-Rückstellproben durchgeführt. Für die Quantifizierung wurde zuvor die bestehende LC-MSMS Methode um die spezifischen Massenübergänge des Carbamazepins (m/z : $237,1 \rightarrow 194,1$, CE: 20V) ergänzt, eine 10-Punkt-Kalibration der LC-MSMS durchgeführt und eine Verfahrenswiederfindung von 70% für Carbamazepin in Wiederfindungsversuchen des SPE-Verfahrens (siehe Abschnitt 5.4) bestimmt. Entsprechend der basischen Eigenschaften des Carbamazepins eluiert die Verbindung im SPE-Verfahren in Fraktion 2.

In den untersuchten Proben der Fuhse konnte Carbamazepin in einem hohen Konzentrationsbereich zwischen 120 ng l^{-1} und 330 ng l^{-1} bestimmt werden. Weiterhin wurden zum Vergleich auch die Konzentrationen in der Lippe aus den vorhandenen Rückstellproben quantifiziert. An den Lippemesststellen A-E lag Carbamazepin in einer Konzentration von $36 \pm 2,6 \text{ ng l}^{-1}$ vor. In der folgenden Abbildung 57 sind die Konzentrationen des Acridins und des Carbamazepins für beide Fließgewässer aufgetragen. Zum Vergleich sind hier die Stoffmengenkonzentrationen angegeben.

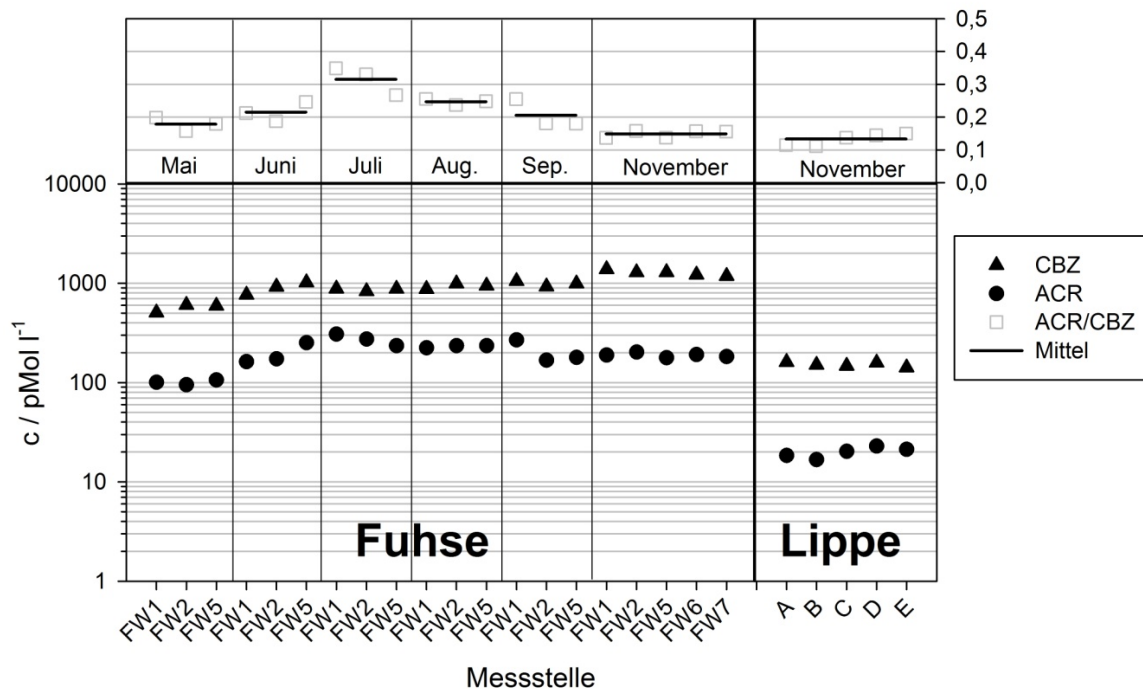


Abbildung 57: Carbamazepin- und Acridinkonzentrationen in der Fuhse und der Lippe. Im oberen Teil der Abbildung ist das Verhältnis aus Acridin / Carbamazepin (Rechtecke) sowie der Mittelwert (Linie) der beprobten Messstellen dargestellt.

Die Darstellung verdeutlicht die Konzentrationen in der Fuhse über den Zeitraum Mai bis November 2011 und in der Lippe im November 2010. In der Fuhse wird dabei durchweg ein deutlich höheres Konzentrationsniveau als in der Lippe gefunden. Im oberen Teil der Abbildung ist zusätzlich das Konzentrationsverhältnis zwischen Acridin und Carbamazepin dargestellt. Dabei zeigt sich für beide Fließgewässer ein sehr ähnliches Konzentrationsverhältnis der Verbindungen in einer Größenordnung zwischen 0,1 und 0,3 (Acridin/Carbamazepin), was auf einen Konzentrationszusammenhang hindeuten könnte. Im Besonderen wird im November in beiden Flusssystemen ein praktisch identisches Konzentrationsverhältnis gefunden. Im Zeitverlauf ist in der Fuhse ein jahreszeitlicher Trend erkennbar, der im Frühjahr, Herbst und Winter ein kleineres Konzentrationsverhältnis zeigt als im Sommer.

Fraglich ist jedoch, ob der photolytische Abbau des Carbamazepins im Fließgewässerverlauf der Fuhse einen maßgeblichen Einfluss auf die Konzentration des Acridins besitzt und gegebenenfalls ursächlich für die vergleichsweise hohe relative Acridinkonzentration im Juli sein könnte. Im Juni und November 2011 konnten an den beprobten Messstellen der Fuhse hohe Nitratkonzentrationen zwischen 16 und 21 mg l⁻¹ bestimmt werden, was den Ergebnissen von [248] zufolge die Photolyse beschleunigt (jedoch in Abwesenheit von Huminsäuren). Nach [246] wurden zudem in der direkten Photolyse des Carbamazepins bis zu 10% Acridin gebildet (bezogen auf c₀ Carbamazepin).

Dennoch erscheint es auf Basis der in der Literatur beschriebenen Halbwertszeiten eher unwahrscheinlich, dass im Verlauf der relativ kurzen Fließstrecke zwischen den Kläranlagen und den untersuchten Messstellen von maximal 16 km (bei einer angenommenen Fließgeschwindigkeit von 0,35 ± 0,4 m s⁻¹ [250]) der photolytische Abbau im Gewässer alleinig für die vergleichsweise hohe Konzentration des Acridins von bis zu 55 ng l⁻¹ ursächlich ist. Denkbar ist hier im Besonderen auch die Bildung des Acridins aus Carbamazepin unter biotischen und abiotischen Bedingungen in der Kläranlage selbst oder andere Quellen, wie der Abbau verwandter Verbindungen des Carbamazepins wie z.B. Oxcarbazepin oder Imipramin.

In ersten weiterführenden Untersuchungen im Ablauf der Kläranlage Salzgitter-Nord und im Bereich der Einleitung in die Fuhse (Vorfluter Krähenriede) konnten hohe Acridinkonzentrationen (im Bereich um 20 ng l⁻¹ in der Fuhse) bestimmt werden, während oberhalb der Einleitung des geklärten Wassers die Konzentrationen bei < 1 ng l⁻¹ lagen. Bei Groß Ilsede (16 km flussabwärts) konnten zeitgleich Konzentrationen in Höhe von 33 ± 5 ng l⁻¹ gemessen werden. Demnach findet ein nicht unbedeutender Eintrag direkt über die Kläranlage Salzgitter-Nord statt. Für einen direkten Vergleich der Konzentrationen sollte jedoch auch eine Berücksichtigung der Abflussmengen an den jeweiligen Messstellen erfolgen. Weitere Ergebnisse zu Konzentrationen in Fließgewässern, Kläranlagenabläufen und zum photolytischen Abbau von Carbamazepin und der Bildung des Acridins sind Gegenstand laufender Untersuchungen und werden an anderer Stelle präsentiert.

6.2.5. Frachtberechnungen in der Fuhse

Basierend auf vom NLWKN zur Verfügung gestellten Abflussmengen der Fuhse am Pegel in Peine (ca. 7 km flussabwärts von Messstelle FW5 gelegen [251]) wurde die Gesamt-Substanzfracht der analysierten Verbindungen an den Messstellen FW1, FW2 und FW5 berechnet. Bei den hier präsentierten Frachten handelt es sich ausschließlich um den gelöst vorliegenden Anteil in der Fuhse. Die Frachten im Jahresverlauf sind in Abbildung 58 aufgetragen.

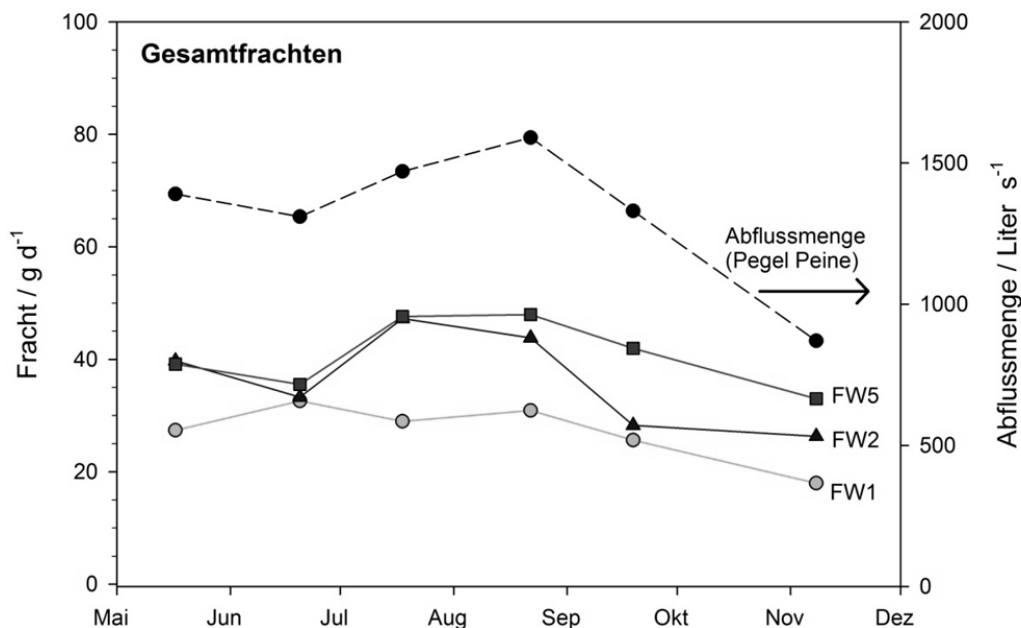


Abbildung 58: Gesamtfrachten an den Messstellen FW1, FW2 und FW5 im Zeitraum Mai bis November 2011 in g / Tag. Die gestrichelte Linie veranschaulicht die Abflussmenge der Fuhse am Pegel in Peine in Liter pro Tag.

In Tabelle 26 sind zusätzlich zu den Frachten an den Messstellen FW1-FW5 auch die über die Altlast in die Fuhse eingetragenen Frachten dargestellt (Δ FW2 – FW1, bzw. Δ FW5 – FW1). Für Messstelle FW5 konnte eine zusätzliche Fracht von im Mittel 5 kg pro Jahr bestimmt werden. Verglichen mit der vor dem Altlastgelände gelegenen Messstelle FW1 (Gesamtfracht ca. 10 kg pro Jahr) wird damit an Messstelle FW5 nach dem Altlastgelände eine um 50% erhöhte Fracht an aromatischen Kohlenwasserstoffen im Flusswasser der Fuhse gefunden. In Abbildung 59 und Abbildung 60 ist der Substanzeintrag der Altlast an den Messstellen FW2 bzw. FW5 in die Fuhse für ausgewählte Verbindungen dargestellt.

Tabelle 26: Gesamtfrachten an den Messstellen FW1, FW2 und FW5 im Zeitraum Mai bis November 2011 und zusätzliche Frachten an Messstelle FW2 und FW5 bezogen auf das Niveau an Messstelle FW1 in g pro Tag. Abflussmengen aus [251].

Datum	Abflussmenge $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	FW1 g Tag^{-1}	FW2 g Tag^{-1}	FW5 g Tag^{-1}	$\Delta \text{FW2-FW1}$ g Tag^{-1}	$\Delta \text{FW5-FW1}$ g Tag^{-1}	$\Delta \text{FW2-FW1}$ g Jahr^{-1}	$\Delta \text{FW5-FW1}$ g Jahr^{-1}
17.05.2011	1,39	27	40	39	12	12	4515	4296
20.05.2011	1,31	33	33	36	1	3	248	1074
18.07.2011	1,47	29	47	48	18	19	6676	6815
22.08.2011	1,59	31	44	48	13	17	4713	6218
19.09.2011	1,33	26	28	42	3	16	965	5956
08.11.2011	0,87	18	26	33	8	15	3045	5487

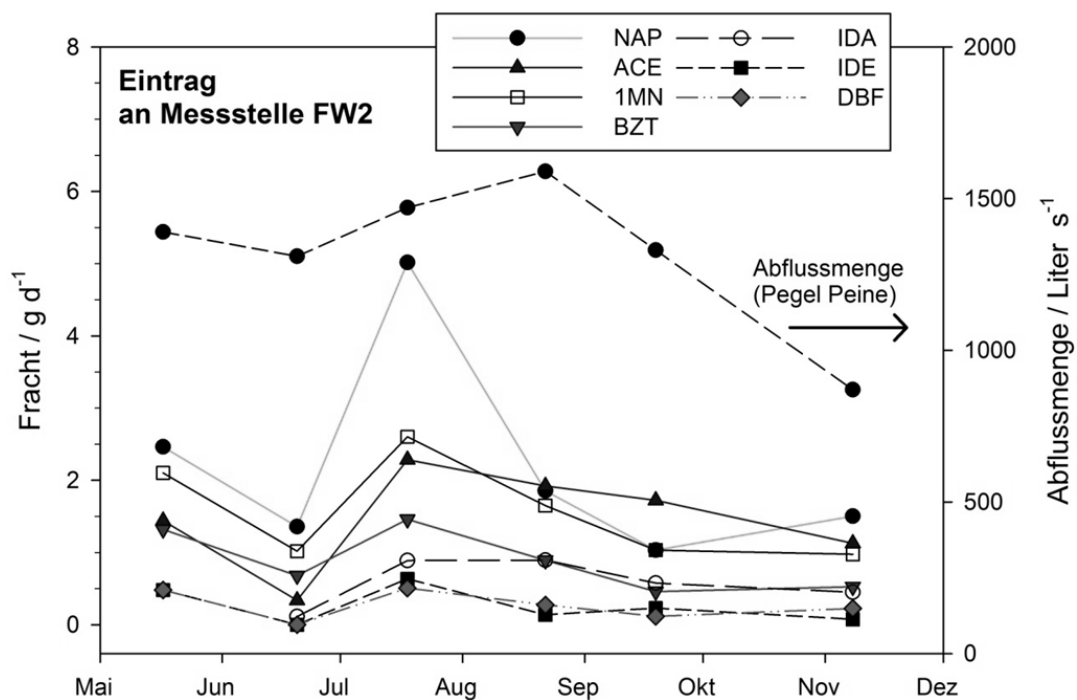


Abbildung 59: Substanzeintrag am Altlaststandort Ilseder Hütte in die Fuhse an Messstelle FW2 ($\Delta \text{FW2-FW1}$) für Naphthalin (NAP), Acenaphthen (ACE), 1-Methylnaphthalin (1MN), 1-Benzothiophen (BZT), Indan (IDA), Inden (IDE) und Dibenzofuran (DBF) in g pro Tag über den Zeitraum Mai bis November 2011.

Abgesehen von Naphthalin an Messstelle FW2 und Acenaphthen an Messstelle FW5 zeigen alle Verbindungen einen jahreszeitlich nur gering beeinflussten Substanzeintrag im Bereich zwischen 0,5 und 2 g pro Tag. Für Acenaphthen wurde in den Monaten Mai und Juni an Messstelle FW5 ein Eintrag von 1-2 g pro Tag bestimmt, der im Zeitraum Juli bis November 2011 auf ca. 4 g täglich ansteigt. Zum Vergleich liegt die Fracht der durch die Altlast unbeeinflussten, jedoch durchweg in hohen Konzentrationen vorliegende Verbindung Acridin im Mittel ebenfalls bei ca. 4 g pro Tag.

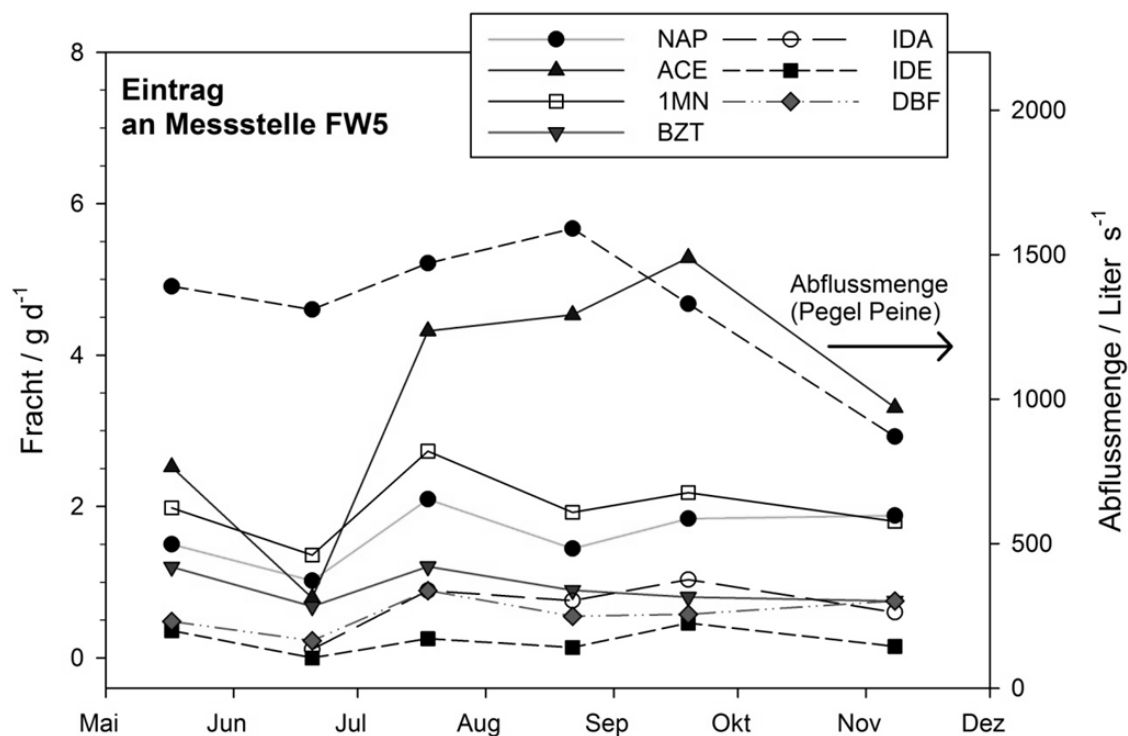


Abbildung 60: Substanzeintrag am Altlaststandort Ilseder Hütte in die Fuhse an Messstelle FW5 (Δ FW5-FW1) für Naphthalin (NAP), Acenaphthen (ACE), 1-Methylnaphthalin (1MN), 1-Benzothiophen (BZT), Indan (IDA), Inden (IDE) und Dibenzofuran (DBF) in g pro Tag über den Zeitraum Mai bis November 2011.

6.2.6. Zusammenfassung zum Standort in Groß Ilsede

Die im Zusammenhang der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen belegen eine Kontamination des Grundwassers am Standort Ilseder Hütte durch typische, teerölstämmige Verbindungen aus den Gruppen der BTEX, PAK und Phenole. Im Besonderen konnten jedoch auch Verbindungen aus der Gruppe der NSO-Heterocyclen in zum Teil sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen werden.

Eine deutliche Belastung des Grundwassers liegt im inneren Bereich der Dichtwandtrasse (GWM B12i), jedoch auch außerhalb des eingegrenzten Bodenkörpers vor. So wurde die höchste Summenkonzentration in Höhe von $3200 \mu\text{g l}^{-1}$ in Messstelle B32 in direkter Ufernähe der Fuhse quantifiziert. Ein Vergleich der Konzentrationen im Grundwasser des Standortes mit den aus Toxizitätsuntersuchungen abgeleiteten GFS-Werten (siehe auch Kapitel 4.6 auf S. 40 und Kapitel 6.5 ab S.157) veranschaulicht für eine Vielzahl an Verbindungen zum Teil deutliche Überschreitungen an den außerhalb der Dichtwand gelegenen Messstellen B32, B12a und B18. Eine vollständige Eindämmung des kontaminierten Bodenkörpers wird demnach durch die Dichtwandtrasse am Standort der Ilseder Hütte nicht erreicht. Nach Auskunft des Betreibers konnte bei der Sanierung aus bautechnischen Gründen nicht die gesamte kontaminierte Fläche durch die Dichtwand auf

dem Gelände erfasst werden. So musste im Besonderen zum Flussufer der Fuhse ein Abstand eingehalten werden.

Das analysierte Substanzspektrum der Einzelverbindungen in der Messstelle B32 ist dem Spektrum der Verbindungen in der im inneren Bereich der Dichtwand gelegenen Messstelle B12i sehr ähnlich und könnte auf einen Zustrom aus dem Bereich der kontaminierten und von der Dichtwand umschlossenen Fläche hindeuten. Denkbar wäre jedoch auch das Vorliegen von sehr ähnlicher, residualer Teerölphase im Boden außerhalb und innerhalb der Dichtwand. Für die letztgenannte Theorie sprechen deutliche Unterschiede der anorganischen Parameter des Grundwassers an den Messstellen B32 und B12i. Für eine fundierte Aussage diesbezüglich müssten jedoch Traceruntersuchungen am Standort durchgeführt werden.

Aufgrund der geringen Entfernung von Messstelle B32 zur Fuhse kann von einem Eintrag des kontaminierten Grundwassers in die Fuhse zumindest auf Höhe der Messstelle ausgegangen werden. Darüber hinaus sind jedoch keine weiteren Grundwassermessstellen im Uferbereich der Fuhse beprobt worden.

Die Ergebnisse der Flusswasseruntersuchungen veranschaulichen einen Eintrag aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Höhe des Altlastgeländes Ilseder Hütte in die Fuhse. Dabei werden vorwiegend Verbindungen nachgewiesen, die auch im Grundwasser in hohen Konzentrationen nachweisbar sind. Entsprechend den als repräsentativ angesehenen, hohen Konzentrationen in den GWM B12i und B32 wird ein Eintrag aus der Altlast in die Fuhse im Besonderen durch die Verbindungen Acenaphthen, Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 1-Benzothiophen, Indan und Dibenzofuran hervorgerufen.

Insgesamt wird die Fracht an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Fuhse durch das Altlastgelände um ca. 50% erhöht. Dieser Schadstoffeintrag ist in der Fuhse auch Flussabwärts in über 4 km Entfernung nachweisbar. Der Eintrag durch die Altlast lässt sich auf Basis der vorhandenen Daten auf insgesamt ca. 5 ± 2 kg pro Jahr abschätzen.

Eine Überschreitung der in der EGRichtlinie 2008/105/EG festgelegten Umweltqualitätsnormen für PAK (Anthracen, Fluoranthen, Naphthalin, Benzo[a]pyren, \sum Benzo[b]fluoranthen + Benzo[k]fluoranthen, \sum Benzo[ghi]perylen + Indeno[1,2,3-cd]pyren) liegt in der gelösten Wasserphase der Fuhse nicht vor. Für eine abschließende Bewertung müsste jedoch die gesamte Wasserphase einschließlich der schwebstoffgebundenen Konzentrationen der PAK berücksichtigt werden.

Die Bedeutung der NSO-HET an Altlaststandorten wird auch am Standort der Ilseder Hütte aufgrund der vorhandenen Grundwasser- und Flusswasserbelastung unterstrichen und bestätigt zudem die Ergebnisse der Untersuchungen am Altlaststandort in Lünen und der angrenzenden Lippe (siehe Kapitel 6.1). In Groß Ilsede konnte mit den durchgeführten Untersuchungen eindeutig ein Eintrag Heterocyclischer PAK in die Fuhse nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich jedoch vorwiegend um Dibenzofuran und 1-Benzothiophen aus der Gruppe der S- und O-Heterocyclen. Verbindungen aus der Gruppe der N-HET wie z.B.

Carbazol, Acridin oder Chinolin sind im Grundwasser zwar in Konzentrationen oberhalb vorgeschlagener GFS-Werte nachweisbar, jedoch wird die bereits vor der Altlast in der Fuhse quantifizierte, sehr hohe Gesamtkonzentration der N-HET im Flussverlauf nicht weiter beeinflusst. Die sehr hohen Acridinkonzentrationen in der Fuhse von bis zu 55 ng l^{-1} sind demnach definitiv nicht auf einen Eintrag des Altlastgeländes zurückzuführen. Erste weiterführende Untersuchungen belegen einen Eintrag aus der 16 km flussaufwärts gelegenen Kläranlage Salzgitter-Nord. In diversen Veröffentlichungen wurde Acridin z.B. als Metabolit des in großen Mengen angewendeten Arzneistoffes Carbamazepin erkannt.

6.3. Altlaststandort Brunn am Gebirge

6.3.1. Standorthistorie

Auf dem ca. 6 ha großen Gelände in Brunn am Gebirge bei Wien wurde in den Jahren von 1878 bis 1929 eine Fabrik zur Verarbeitung von Steinkohlenteerölen aus Gaswerken betrieben. Neben Fetten, Benzol, Naphthalin, verschiedenen Ölen, Pech und Straßenbauteer wurden z.B. auch Dachpappen und Asphalt produziert. Ab 1929 wurde auf dem Gelände dann eine Linoleumfabrik errichtet und bestehende Gebäude der Teerverarbeitung adaptiert. Im Jahr 1968 wurde die Fabrik geschlossen und das Gelände fortan als Reifenlager genutzt. Im Jahr 1975 wurde mit dem Abbruch der Betriebsgebäude auf dem Gelände begonnen.

Im Zeitraum von Oktober 1998 bis Oktober 1999 wurden im Zuge der Sanierungsmaßnahmen großflächige Auskofferungen (80000 t) der ungesättigten Bodenzone vorgenommen und ein 220 m langes Funnel & Gate-System mit insgesamt vier Aktivkohlereaktoren errichtet. Die vier Gates besitzen ein Volumen von je 10-12 m³ und sind bis in eine Tiefe von 9 m in den Grundwasserstauer eingelassen. Um die ursprünglich parallel zum F&G System von West nach Ost verlaufende Grundwasserströmungsrichtung zu beeinflussen, wurde im nördlichen Teil des Geländes ein Teich angelegt und die Strömungsrichtung nach Norden umgeschwenkt. Vom gesamten System wird so ein Grundwasservolumen von ca. 0,5-2 l s⁻¹ erfasst. Die Abläufe der vier Reaktoren werden über Verrohrungen in einem Sammelschacht zusammengeführt und in den künstlichen Teich entwässert (siehe Abbildung 61) [252], [116].

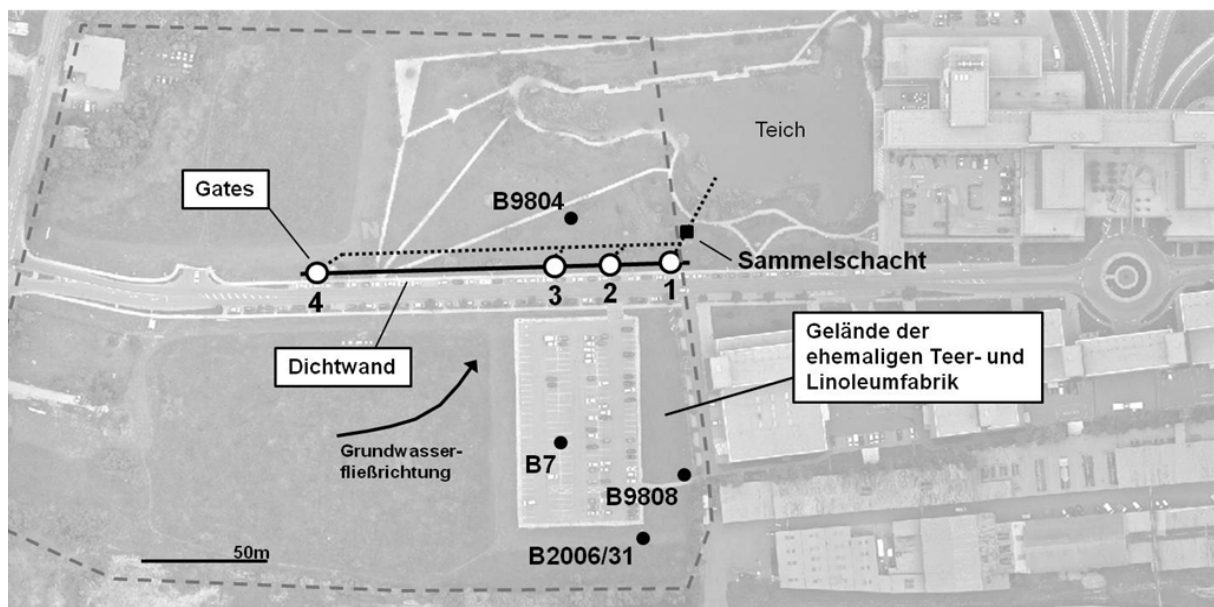


Abbildung 61: Altlastgelände Brunn am Gebirge bei Wien. Dargestellt ist der Verlauf des Funnel & Gate Systems (AR&B System Brunn am Gebirge) sowie die im Jahr 2008 beprobten Grundwassermessstellen.

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes RUBIN (Fördernr. 02WR0763) wurden im Juli 2008 Untersuchungen des Grundwassers an den vier Brunnen B2006/31, B9808, B7 und B9804, der Zu- und Abläufe der Aktivkohlereaktoren 1-3, sowie des Ablaufwassers im Sammelschacht durchgeführt.

6.3.2. Ergebnisse der Grundwasseranalytik / F&G System Brunn am Gebirge

In Abbildung 62 sind die Ergebnisse der Standortuntersuchung in Brunn am Gebirge zusammengefasst. Im südlichen Teil des Geländes konnten an den drei beprobten Grundwassermessstellen ähnliche Summenkonzentrationen zwischen 1-1,6 mg l⁻¹ gemessen werden. Der Anteil der heterocyclischen Verbindungen liegt in diesem Bereich bei 9-19%. Der überwiegende Anteil der Belastung wird von Verbindungen aus den Gruppen der EPA-PAK und der Aromaten / Alkyl-Naphthaline bestimmt, während die Phenole nur maximal 1,7% ausmachen. In Tabelle 27 sind die Konzentrationen ausgewählter Verbindungen aufgeführt.

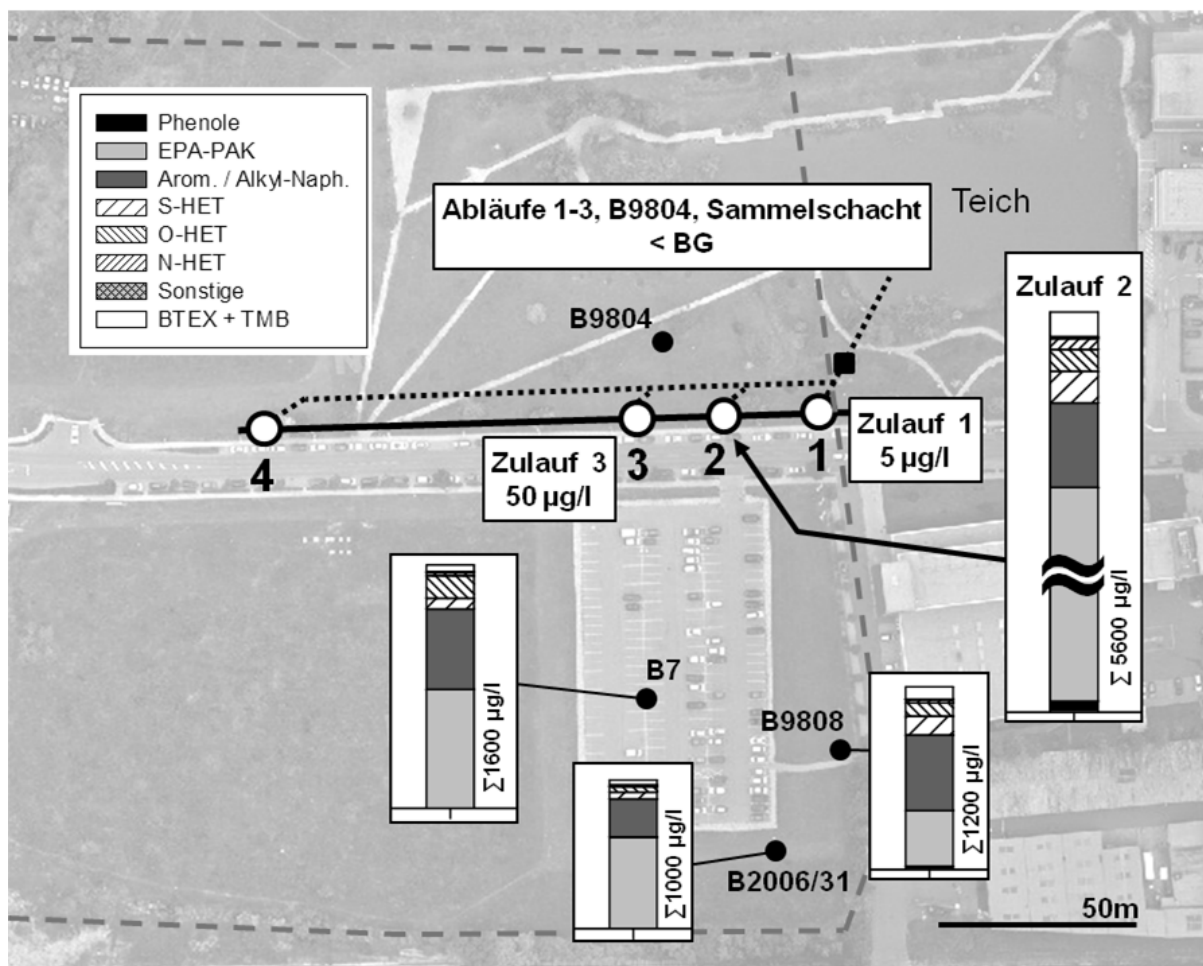


Abbildung 62: Messergebnisse des Standortes in Brunn am Gebirge. <BG = Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Tabelle 27: Konzentrationen ausgewählter Verbindungen in den Grundwassermessstellen B9808, B2006/31, B7 und im Zulauf von Gate 2 am Standort Brunn am Gebirge aus dem Jahr 2008. Dargestellt sind die Mittelwerte der Dreifachbestimmung und die Standardabweichung.

Verbindung c in $\mu\text{g l}^{-1}$	Gate2 Zulauf $\pm \sigma$	B9808 $\pm \sigma$	B2006/31 $\pm \sigma$	B7 $\pm \sigma$
Benzol	8 \pm 0,2	12 \pm 2,0	3 \pm 0,1	1 \pm 0,1
Summe BTEX +TMB	157 \pm 1	79 \pm 11	31 \pm 2	44 \pm 1
Summe Phenole	43 \pm 2	20 \pm 1	4 \pm 1	2 \pm 1
Naphthalin	4223 \pm 47	13 \pm 0,4	206 \pm 24	98 \pm 2,5
Acenaphthen	108 \pm 2,9	196 \pm 5,1	307 \pm 16	373 \pm 8
Fluoren	53 \pm 1,2	102 \pm 7,4	64 \pm 1,7	184 \pm 3,3
Phenanthren	68 \pm 3,6	31 \pm 2,1	8 \pm 0,3	76 \pm 2,3
Indan	161 \pm 0,4	352 \pm 57	158 \pm 7,5	318 \pm 1,0
Inden	97 \pm 3,4	43 \pm 0,9	5 \pm 0,2	13 \pm 0,3
1-Methylnaphthalin	139 \pm 3,3	20 \pm 0,9	20 \pm 0,3	44 \pm 1,1
1-Benzothiophen	184 \pm 5,7	104 \pm 3,0	30 \pm 0,3	49 \pm 1,2
2-Methylbenzofuran	17 \pm 0,8	22 \pm 0,6	7 \pm 0,3	18 \pm 0,5
Dibenzofuran	123 \pm 2,9	64 \pm 5,3	27 \pm 0,8	126 \pm 5
Carbazol	46 \pm 1,8	18 \pm 1,2	7 \pm 0,3	12 \pm 0,2

Hohe Konzentrationen im dreistelligen $\mu\text{g l}^{-1}$ Bereich liegen für Acenaphthen, Naphthalin, Fluoren, Indan, 1-Benzothiophen und Dibenzofuran vor.

In den Zuläufen der drei beprobten Gates des F&G Systems stellt sich ein sehr heterogenes Belastungsszenario dar. So liegt im Zulauf des Gates 2 eine hohe Summenkonzentration von $5,6 \text{ mg l}^{-1}$ vor während in den direkt benachbarten Gates nur 1% (Gate 1) bzw. 0,1% (Gate 3) dieser Konzentration vorliegt. Dominiert wird der Zulauf des Gates 2 mit über 4 mg l^{-1} von Naphthalin, gefolgt von 1-Benzothiophen ($180 \mu\text{g l}^{-1}$), Indan ($160 \mu\text{g l}^{-1}$), 1-Methylnaphthalin ($130 \mu\text{g l}^{-1}$), Dibenzofuran ($120 \mu\text{g l}^{-1}$) und Acenaphthen ($110 \mu\text{g l}^{-1}$). Abgesehen von Carbazol ($50 \mu\text{g l}^{-1}$) und 2-Methylchinolin ($20 \mu\text{g l}^{-1}$) werden die Stickstoffheterocyclen auch am Standort in Brunn am Gebirge nicht, oder nur in sehr geringen Konzentrationen $<3 \mu\text{g l}^{-1}$ gefunden.

Für die Reinigungsleistung des F&G-Systems sind im Besonderen jedoch die einkernigen Verbindungen, die im untersuchten Substanzspektrum das geringste Adsorptionspotential besitzen (siehe auch Kapitel 6.6 bis 6.8), von Interesse. Die Konzentration des Benzols beispielsweise ist an allen untersuchten Messstellen des Standortes mit maximal $12 \mu\text{g l}^{-1}$ vergleichsweise gering. Die Summenkonzentration der Phenole und BTEX + TMB liegt bei 40 respektive $160 \mu\text{g l}^{-1}$ im Zulauf des Gates 2, in Gate 1 und 3 liegen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Unter Annahme eines Volumenstroms von $1,85 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, einer Summenkonzentration von $5,6 \text{ mg l}^{-1}$ und einer Aktivkohlemasse von 5-6 t für Gate 2 [116] ergibt sich eine rechnerische Beladung der Aktivkohle von ca. 1,5% pro Jahr. Tatsächlich handelt es sich jedoch zumindest

bei der quantifizierten Naphthalinkonzentration um einen Spitzenwert. So wurden vom Betreiber im Rahmen des Standortmonitorings im Zeitraum 1999 – 2008 Naphthalinkonzentrationen in der Größenordnung zwischen 0,020 und 0,500 mg l⁻¹, mit Spitzenwerten von 1,1-1,2 mg l⁻¹ Anfang 2001 und 2008 quantifiziert [252]. Demnach ist eher von einer durchschnittlichen, jährlichen Beladung der Aktivkohle von unter 0,5% auszugehen.

Die Dimensionierung des Systems wurde vom Betreiber ursprünglich auf eine Standzeit der Reaktoren von ca. 10-12 Jahren ausgelegt, die zum Zeitpunkt der Messkampagne nahezu erreicht ist. In den Abläufen der drei untersuchten Gates, sowie im Sammelschacht und in der nördlich der Dichtwand gelegenen Grundwassermessstelle B9804 konnten keine Analyte mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen der Analytik quantifiziert werden. Zur Erfassung der Porenwasserkonzentrationen wurden zudem auch zwei Probenahmestellen auf 50% und 75% der Filterstrecke des Gates 2 beprobt. Während im Wasser aus der Probenahmestelle auf 75% der Filterstrecke keine Verbindungen nachgewiesen wurden, liegen die Summenkonzentrationen in der Mitte des Aktivkohlereaktors bei 30 µg l⁻¹. Davon fallen 20 µg l⁻¹ auf Indan und weiterhin konnten Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren und Dibenzofuran nachgewiesen werden. Die vollständigen Messergebnisse sind im Anhang A12 aufgelistet.

Zusammenfassend belegen die Untersuchungen bezüglich des erfassten Substanzspektrums und unter Berücksichtigung der Grenzen der Analytik für das F&G System in Brunn am Gebirge nach einer Betriebszeit von 9 Jahren eine Abreinigung des anströmenden Grundwassers von >99%.

6.4. Altlaststandort Karlsruhe

6.4.1. Standorthistorie

Das Gaswerk Ost wurde in den Jahren 1885 bis 1886 errichtet und sicherte fortan gemeinsam mit dem Gaswerk West die Stadtgasversorgung von Karlsruhe. Nach der Stilllegung des zweiten Gaswerkes im Jahr 1917 wurde die Gesamtversorgung vom Gaswerk Ost übernommen. In den Nachkriegsjahren wurde das zu ca. 40% zerstörte Gaswerk auf eine maximale Gasproduktionsmenge von 300000 m³ proTag ausgebaut. Nach der Anbindung der Stadt Karlsruhe an das Ferngasnetz erfolgte im Jahr 1965 nach 79 Betriebsjahren die Stilllegung des Gaswerkes Ost. Über die Jahre wurden am Standort aus 4,3 Mio. Tonnen Kohle insgesamt 1700 Mio. m³ Gas, 3,4 Mio. Tonnen Koks, 160000 Tonnen Teer und 21000 Tonnen Benzol gewonnen. Im Zuge der Sanierungsmaßnahmen am Standort wurden umfangreiche Bodenauskofferungen durchgeführt und im Jahr 2000 ein Funnel & Gate System mit einer Länge von 240 m und insgesamt acht Aktivkohlegates errichtet. Die Gates sind bis in eine Tiefe von 15-18 m in die grundwasserstauende Bodenschicht eingelassen und besitzen einen Außendurchmesser von 2,5 m. Das auf der Zu- und Abstromseite verfilterte und mit Aktivkohle befüllte Reaktorvolumen liegt zwischen 18 und 22 m³ [253, 254].

Im Rahmen des BMBF geförderten Projektes RUBIN (Fördernr. 02WR0763) wurde im September 2009 eine Probenahmekampagne am Standort des ehemaligen Gaswerkes Ost in Karlsruhe durchgeführt. Dabei wurden die acht Grundwasserbrunnen BR12, GW1, BR31, MA1, MAG4, AB5, MAG3 und AB12, sowie die Zu- und Abläufe der Gates 3-6 beprobt.

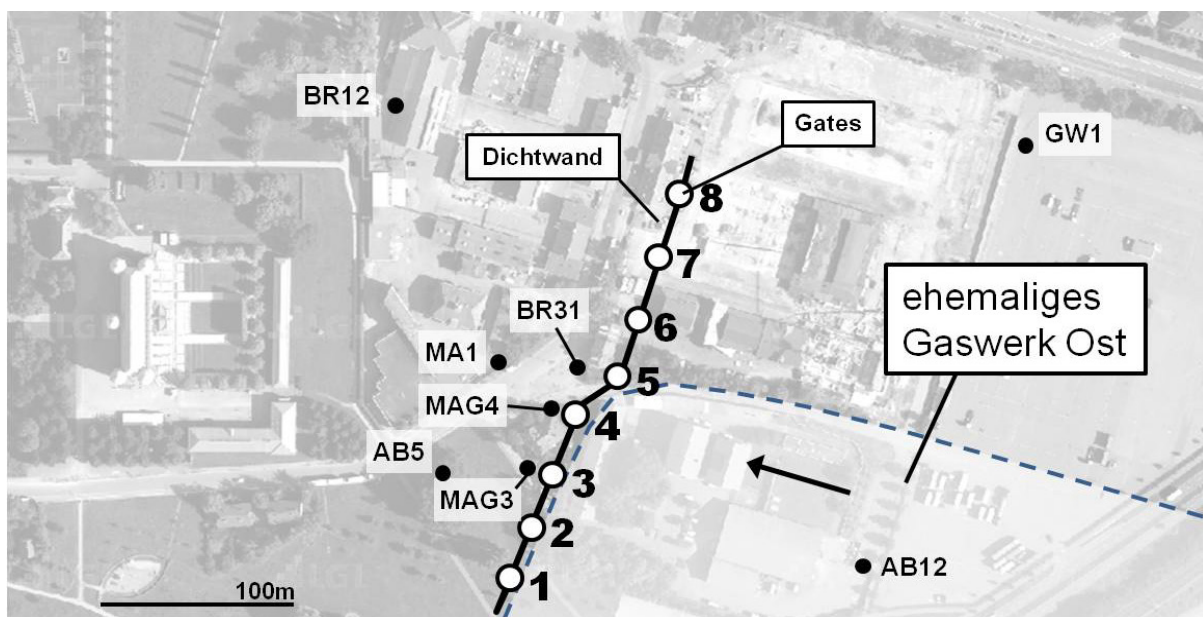


Abbildung 63: Übersicht des Altlaststandortes „Gaswerk Ost“ in Karlsruhe. Dargestellt ist das Funnel & Gate System mit den acht Aktivkohlereaktoren sowie die im Rahmen der Messkampagne 2009 beprobten Grundwasserbrunnen. Der Pfeil beschreibt die Grundwasserfließrichtung, die gestrichelte Linie markiert die ungefähre Lage des ehemaligen Gaswerksgeländes.

6.4.2. Ergebnisse der Grundwasseranalytik / F&G System Karlsruhe

Am Standort in Karlsruhe wurde in der im Bereich des Schadensherdes gelegenen Messstelle AB12 eine Summenkonzentration von $1,8 \text{ mg l}^{-1}$ bestimmt. Der Anteil heterocyclischer Verbindungen liegt hier bei 16%. In den größten Konzentrationen wurden Naphthalin ($500 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$), Acenaphthen ($130 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$), Dibenzofuran ($120 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) und Fluoren ($120 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) gefunden. Im Konzentrationsbereich $>50 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ lagen weiterhin Phenanthren, Indan, Inden, Carbazol und 1-Methylnaphthalin vor. Die Konzentration von 1-Benzothiophen lag in Messstelle AB12 bei $30 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. In den Zuläufen der beprobten Gates 3-6 wurden nur geringe Summenkonzentrationen von $<50 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ quantifiziert, wovon über 90% auf Acenaphthen fielen. Weiterhin konnte 2-Methylbenzofuran in geringen Konzentrationen von $0,1\text{-}0,3 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ detektiert werden. Unter der Annahme eines anströmenden Grundwasservolumens von ca. $1,3 \text{ l s}^{-1}$ [255] beträgt die Acenaphthenfracht zum Zeitpunkt der Probenahmekampagne ca. 4 g pro Tag. Im Ablauf der Gates 3, 4, und 6 lagen alle Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen der Analytik. Lediglich im Ablauf von Gate 5 konnte Acenaphthen in einer Konzentration von $0,09 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ nachgewiesen werden.

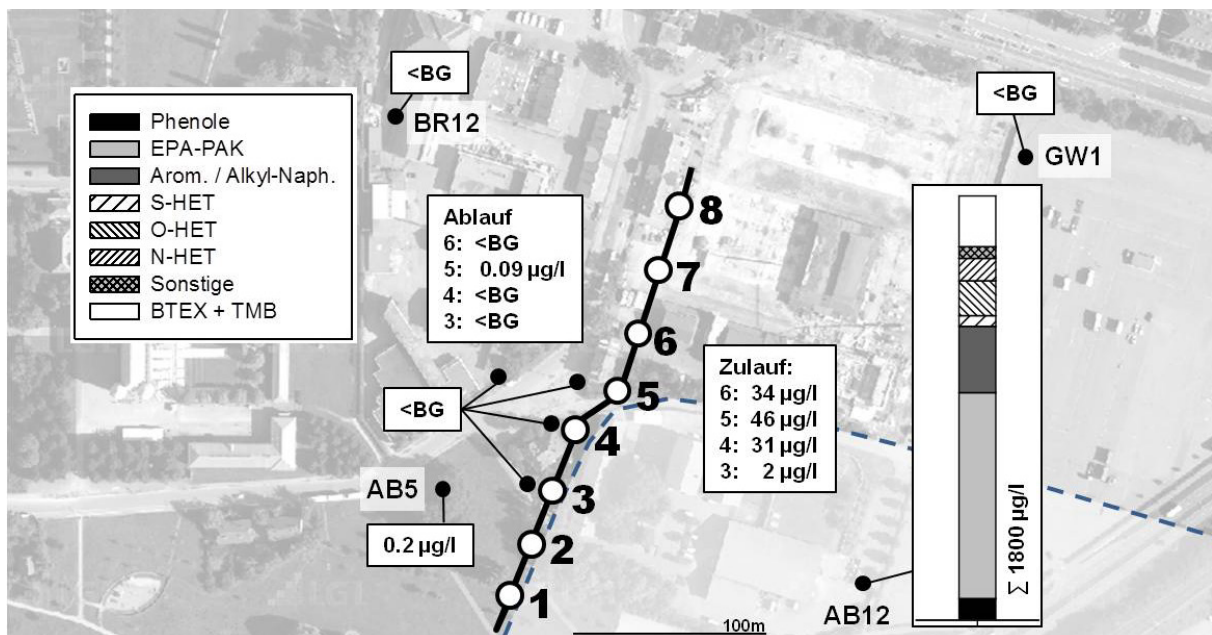


Abbildung 64: Übersicht der Messergebnisse am Altlaststandort in Karlsruhe.

Im Abstrombereich des F&G Systems an den Messstellen BR31, MA1, MAG4 und MAG3, sowie an den nördlichen Messstellen GW1 und BR12 lagen alle Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen. In Messstelle AB5 wurde ausschließlich Acenaphthen in einer Konzentration von $0,2 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ quantifiziert.

Zusammenfassend belegen die Messergebnisse aus dem Jahr 2009 für das F&G System in Karlsruhe nach einer Laufzeit von 9 Jahren eine Reinigungsleistung des anströmenden

Grundwassers von >99% bezüglich des untersuchten Substanzspektrums. Die heterocyclischen PAK werden im Bereich des Schadensherdes mit einem Anteil von 16% an der Gesamtbelastung in hohen Konzentrationen gefunden, besitzen jedoch im zentralen Zustrombereich des F&G Systems keine Relevanz. Hier liegt fast ausschließlich die homocyclische Verbindung Acenaphthen vor.

6.5. Standortvergleich

6.5.1. Vergleich der Grundwasserkonzentrationen an den untersuchten Standorten mit GFS-Werten

In den folgenden Tabellen sind die an den vier Standorten gefundenen Maximalkonzentrationen im Grundwasser den für einige PAK und NSO-Heterocyclen festgelegten GFS-Werten gegenübergestellt. Beispielsweise liegt die Summenkonzentration für Naphthalin und die Methylnaphthaline bis zu einem Faktor 13500 über den GFS-Werten. Lediglich für Dibenzo[a,h]anthracen wurde an keinem Standort eine Überschreitung festgestellt.

Tabelle 28: Vergleich der in [134] vorgeschlagenen GFS-Werte in $\mu\text{g l}^{-1}$ für Aromaten, PAK, PAK-Derivate und Phenol im Grundwasser und gefundene Konzentrationen in den Grundwassermessstellen der untersuchten Standorte. <BG = kleiner Bestimmungsgrenze; * = EPA-PAK ohne Naphthalin.

Verbindung	GFS-Wert	Lünen	Groß llsede	Karlsruhe	Brunn
Σ PAK*	0,2	1016	70	368	680
Anthracen	0,01	2	0,6	7	10
Benzo[a]pyren	0,01	<BG	<BG	0,4	<BG
Dibenzo[a,h]anthracen	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[b]fluoranthen	0,025	<BG	0,006	0,4	<BG
Benzo[k]fluoranthen	0,025	<BG	0,007	0,4	<BG
Benzo[g,h,i]perylen	0,025	<BG	<BG	0,1	<BG
Fluoranthen	0,025	1	0,08	14	25
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,025	<BG	<BG	0,2	<BG
Σ Naphthalin u. Methylnaphthaline	1	13500	1680	630	4443
Benzol	1	2106	520	46	12
Σ Alkylierte Benzole	20	2930	140	170	148
Phenol	8	357	5	<BG	<BG

Tabelle 29: Vergleich der in [135] vorgeschlagenen GFS-Werte in $\mu\text{g l}^{-1}$ für NSO-Heterocyclen im Grundwasser und gefundene Konzentrationen in den Grundwassermessstellen der untersuchten Standorte. <BG = kleiner Bestimmungsgrenze; nb = nicht bestimmt.

Verbindung	GFS-Wert	Lünen	Groß llsede	Karlsruhe	Brunn
Acridin	0,08	2	0,3	11	1,6
1-Benzothiophen	0,3	1030	218	35	184
Benzo[b]furan	1,8	250	11	14	1
Carbazol	0,2	89	20	63	12
Chinolin	0,01	<BG	0,04	<BG	<BG
Dibenzofuran	0,4	471	38	125	126
2,3-Dimethylbenzofuran	0,3	14	2	0,4	nb

6.5.2. Tabellarische Zusammenfassung der Maximalkonzentrationen im Grundwasser der vier untersuchten Standorte

Tabelle 30: Maximalkonzentrationen in den beprobten Grundwassermessstellen der Standorte Zeche Victoria in Lünen, Ilseder Hütte in Groß Ilsede, Brunn am Gebirge und Karlsruhe in $\mu\text{g l}^{-1}$. <BG = kleiner Bestimmungsgrenze; nb = nicht bestimmt.

	Verbindung / c in $\mu\text{g l}^{-1}$	Lünen	Groß Ilsede	Brunn am Gebirge	Karlsruhe
BTEX + TMB	Benzol	2106	520	12	46
	Toluol	391	1	5	37
	Ethylbenzol	307	31	38	29
	m,p-Xylol	1206	14	17	53
	o-Xylol	336	17	24	19
	1,3,5-Trimethylbenzol	239	8	11	10
	1,2,4-Trimethylbenzol	378	63	34	16
	1,2,3-Trimethylbenzol	102	21	34	6
Phenole	Phenol	357	5	<BG	<BG
	2-Methylphenol	426	4	<BG	15
	Σ 3-/4-Methylphenol	327	11	0,2	14
	2,6-Dimethylphenol	163	6	6	4
	Σ 2,4-/2,5-Dimethylphenol	274	13	0,4	22
	3,5-Dimethylphenol	315	3	3	23
	2,3-Dimethylphenol	57	1	34	2
	3,4-Dimethylphenol	62	8	<BG	5
	2,4,6-Trimethylphenol	104	14	6	3
	2,3,6-Trimethylphenol	45	20	1	1
	2,3,5-Trimethylphenol	48	26	3	2
	3,4,5-Trimethylphenol	32	34	1	1
	EPA-PAK	Naphthalin	13000	1247	4223
Acenaphthylen		6	8	2	4
Acenaphthen		846	62	373	132
Fluoren		154	19	184	116
Phenanthren		14	3	76	85
Anthracen		2	1	10	7
Fluoranthren		1	0,1	25	14
Pyren		<BG	0,1	10	8
Benzo[a]anthracen		0,01	0,1	0,3	1
Chrysen		<BG	0,04	0,2	1
Benzo[b]fluoranthren		<BG	0,01	<BG	0,4
Benzo[k]fluoranthren		<BG	0,01	<BG	0,4
Benzo[a]pyren		<BG	<BG	<BG	0,4
Indeno[1,2,3-cd]pyren		<BG	<BG	<BG	0,1
Dibenzo[a,h]anthracen		<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[g,h,i]perylen		<BG	<BG	<BG	0,1

Tabelle 30: (Fortsetzung)

	Verbindung / c in $\mu\text{g l}^{-1}$	Lünen	Groß Ilsede	Brunn am Gebirge	Karlsruhe
Atromaten / Alkyl-naphthaline	Indan	1912	124	352	66
	Inden	1544	267	97	60
	2-Methylinden	218	35	nb	9
	2-Methylnaphthalin	76	171	6	24
	1-Methylnaphthalin	1444	305	139	63
	Biphenyl	74	22	56	22
	2-Ethyl-naphthalin	7	4	4	1
	1-Ethyl-naphthalin	10	3	13	1
	Σ 2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	68	16	12	11
	1,3-Dimethylnaphthalin	129	16	28	7
	1,6-Dimethylnaphthalin	87	7	4	2
	Σ 1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	74	5	10	10
	1,5-Dimethylnaphthalin	29	2	27	4
	1,2-Dimethylnaphthalin	31	4	35	2
	1,8-Dimethylnaphthalin	1	0,1	1	0,2
S-HET	1-Benzothiophen	1030	218	184	35
	2-Methylbenzothiophen	2	2	nb	0,3
	3-Methylbenzothiophen	65	8	13	2
	Dibenzothiophen	1	0,5	9	8
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	<BG	0,03	nb	0,1
	Thiophen	30	<BG	nb	nb
	2-Methylthiophen	<BG	<BG	nb	nb
	3-Methylthiophen	<BG	<BG	nb	nb
	Tetrahydrothiophen	<BG	<BG	nb	nb
O-HET	Benzo[b]furan	250	11	1	14
	2-Methylbenzofuran	63	14	22	3
	2,3-Dimethylbenzofuran	14	2	nb	0,4
	Dibenzofuran	471	38	126	125
	Xanthen	1	0,1	2	1
	2-Hydroxydibenzofuran	35	9	nb	6
	Xanthon	1	0,1	1	<BG
N-HET	Indol	1	0,3	nb	<BG
	9-Methylcarbazol	<BG	0,1	nb	0,03
	Carbazol	89	20	46	63
	2-Hydroxycarbazol	5	<BG	nb	<BG
	2(1H)-Chinolinon	0,1	7	nb	nb
	9(10H)-Acridinon	0,2	1	nb	nb
	Chinolin	<BG	0,3	<BG	<BG
	Phenanthridinon	6	3	nb	<BG

Tabelle 30: (Fortsetzung)

	Verbindung / c in $\mu\text{g l}^{-1}$	Lünen	Groß Ilsede	Brunn am Gebirge	Karlsruhe
N-HET	Isochinolin	20	1	<BG	6
	2-Methylchinolin	29	8	23	9
	3-Methylchinolin	<BG	nb	<BG	<BG
	4-Methylchinolin	<BG	nb	<BG	<BG
	8-Methylchinolin	<BG	nb	<BG	<BG
	Σ 6-/7-Methylchinolin	5	nb	<BG	<BG
	6-Methylchinolin	<BG	<BG	nb	nb
	Σ 3-/4-/7-/8-Methylchinolin	<BG	0,2	nb	nb
	2-Phenylpyridin	48	15	5	2
	3-Phenylpyridin	18	3	<BG	0,4
	4-Phenylpyridin	<BG	0,04	<BG	<BG
	3-Methylisochinolin	nb	nb	nb	<BG
	1-Methylisochinolin	nb	nb	nb	2
	Σ 1-/3-Methylisochinolin	3	3	nb	nb
	Acridin	2	0,4	2	11
	2,6-Dimethylchinolin	<BG	0,1	nb	3
	Phenanthridin	<BG	<BG	<BG	0,2
9-Methylacridin	<BG	<BG	nb	0,3	
Sonstige	1-Indanon	83	4	3	8
	1-Cyanonaphthalin	81	12	5	6
	1-Naphthol	71	21	4	25
	2-Naphthol	68	24	<BG	8
	Aminonaphthalin	4	0,1	0,4	3

6.6. Adsorptionsisothermenmessungen von NSO-Heterocyclen und verwandten PAK auf Aktivkohle

6.6.1. Batchversuche mit Aktivkohle - Bestimmung von Adsorptionsisothermen nach Freundlich

Zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit von typischen, teerölstämmigen NSO-Heterocyclen auf Aktivkohle wurden Adsorptionsisothermen von insgesamt 24 Verbindungen bestimmt. Um eine direkte Vergleichbarkeit zu ermöglichen wurden die Versuche dabei vorwiegend mit Aktivkohle des Typs Epibon Y12x40 (Donau Carbon) durchgeführt. Die Auswahl der Aktivkohle basiert auf hier nicht dargestellten Säulenversuchsreihen mit Grundwasser der Teerölaltlast in Lünen (siehe auch Kap. 6.1) und sechs verschiedenen Aktivkohlen der Hersteller Norit und Donau Carbon aus dem Jahr 2006.

Für die Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden zwei verschiedene Produktionschargen der Aktivkohle Epibon Y12x40 aus den Jahren 2006 und 2008 verwendet. Adsorptionsisothermen beider Produktionschargen wurden unter identischen Bedingungen mit der Siebfraction 63-125 μm bestimmt (siehe Kapitel 5.10.1). Die erhaltenen Proben wurden über HS-GC oder HPLC quantifiziert (siehe Kapitel 5.5 bzw. 5.8).

Zur Einschätzung des Fehlers in der Analytik wurden die Proben eines Batchansatzes exemplarisch für die Verbindung Benzo[b]furan sowohl über HS-GC, als auch über HPLC analysiert. In Abbildung 65 sind die Freundlich-Adsorptionsisothermen von Benzo[b]furan für die beiden Produktionschargen der Aktivkohle und die Analytik über HS-GC bzw. HPLC aufgetragen. In Abbildung 66 ist zur Veranschaulichung eine lineare Darstellung der Adsorptionsisothermenverläufe abgebildet.

Insbesondere in der linearen Darstellung wird dabei ein Unterschied zwischen den beiden Produktionschargen deutlich. Die Charge aus dem Jahr 2006 liefert mit einem Freundlichkoeffizienten K_f von 128 einen um fast 40% höheren Wert. Der Fehler in der Analytik hingegen ist mit einer Abweichung im K_f -Wert von <10% zwischen den beiden Verfahren als gering einzuschätzen. Für die Freundlichkoeffizienten n_f werden für Benzo[b]furan nur geringe Unterschiede gefunden. Die Charge aus dem Jahr 2006 liefert eine geringfügig größere Steigung der Freundlich-Adsorptionsisotherme.

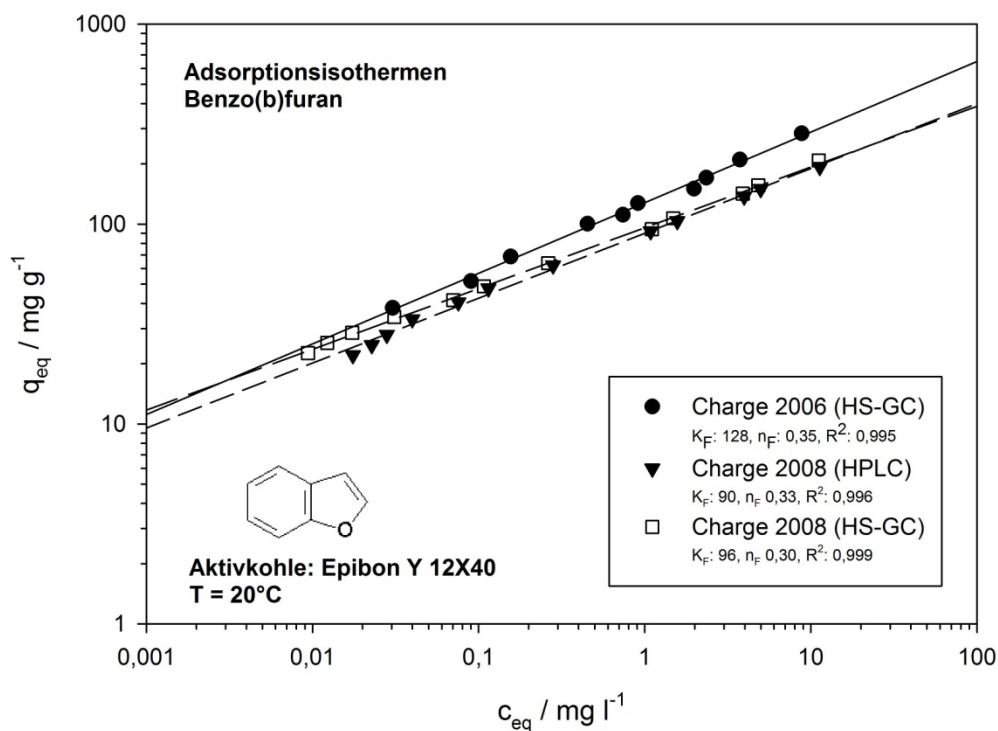


Abbildung 65: Freundlich-Adsorptionsisothermen der Verbindung Benzofuran bei $T = 20^\circ\text{C}$ für zwei Produktionschargen der Aktivkohle Epibon Y12x40 aus dem Jahr 2006 und 2008. Die erhaltenen Proben des Batchansatzes mit der Produktionscharge 2008 wurden zum weiteren Vergleich über HS-GC und HPLC ausgewertet.

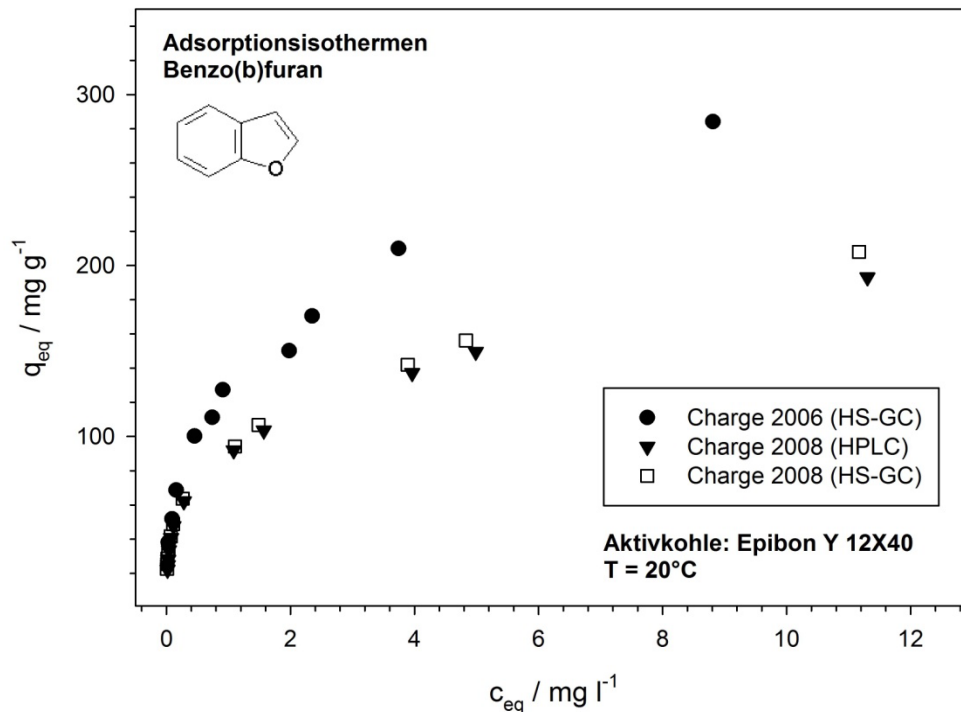


Abbildung 66: Lineare Auftragung der Gleichgewichtsbeladung q_{eq} in mg g^{-1} gegen die Gleichgewichtskonzentration in der freien Lösung c_{eq} in mg l^{-1} aus den Batchversuchen mit Benzo[b]furan.

In Tabelle 31 auf S.166 sind die Adsorptionsisothermenparameter für insgesamt 24 Verbindungen zusammengefasst. Neben Benzo[b]furan wurde die Chargentreue der verwendeten Aktivkohle auch für Naphthalin, 1-Benzothiophen und 2-Methylchinolin überprüft. In allen Fällen zeigt die Aktivkohlecharge aus dem Jahr 2006 eine größere Adsorptionskapazität. So liegt der Freundlichkoeffizient K_f für Naphthalin um 37%, für 1-Benzothiophen um 52% und für 2-Methylchinolin (bei pH7) um 15% höher. Bezüglich des Freundlichexponenten n_f werden für Naphthalin und 1-Benzothiophen analog zum Benzo[b]furan größere Werte, für 2-Methylchinolin jedoch ein geringerer Wert und demnach eine geringere Steigung in der Adsorptionsisotherme gefunden.

6.6.2. pH Abhängigkeit der Adsorption der Azaarene

Verbindungen aus der Gruppe der Stickstoffheterocyclen können aufgrund ihrer basischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom pH-Wert ungeladen oder protoniert vorliegen. Aufgrund der für den protonierten Zustand anzunehmenden, deutlich erhöhten Wasserlöslichkeit wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch der Einfluss des pH-Wertes auf das Sorptionsgleichgewicht untersucht. Hierfür wurden Adsorptionsisothermen für die Verbindung 2-Methylchinolin als Vertreter der Stickstoffheterocyclen in Pufferlösungen angesetzt. In Abbildung 67 sind die Adsorptionsisothermen des 2-Methylchinolins aus Pufferlösungen bei pH 7,00 und pH 2,91 dargestellt. Zum Vergleich und zur Kontrolle wurde auch ein Ansatz in Reinstwasser (pH 6,4) hergestellt um einen eventuellen Einfluss der Salzkonzentration (Pufferlösung pH7: 50 ml KH_2PO_4 0,1M + 29,1 ml NaOH 0,1M [256]) zu überprüfen.

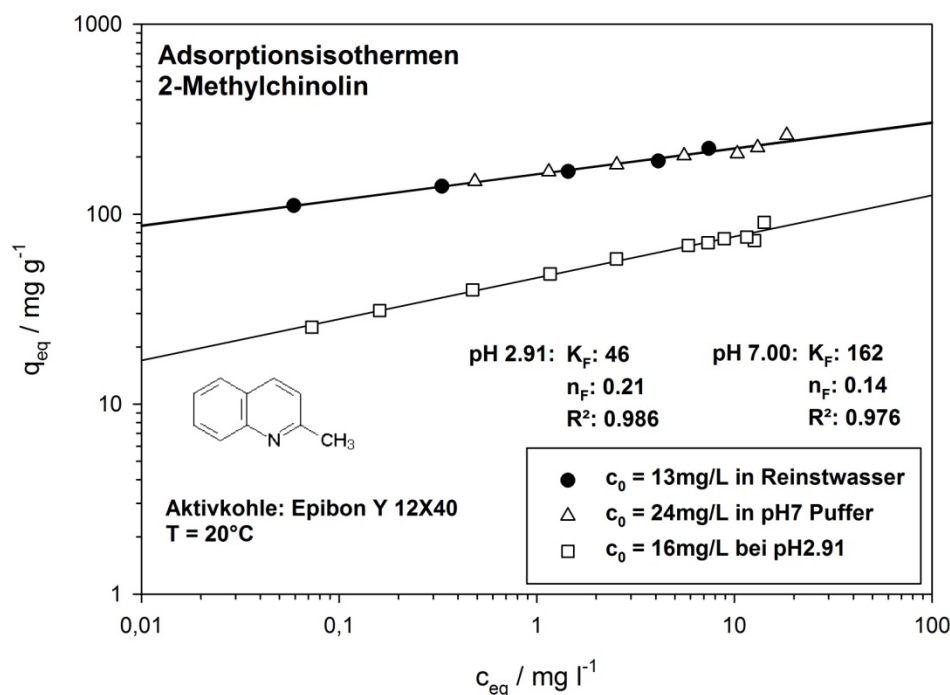


Abbildung 67: Adsorptionsisothermen der Verbindung 2-Methylchinolin bei verschiedenen pH-Werten auf Epibon Y 12x40 Aktivkohle bei T=20°C. Verwendet wurde die Aktivkohlecharge aus dem Jahr 2006.

Erwartungsgemäß wird unter sauren Bedingungen für $\text{pH} \ll \text{pKs}$ (pKs 2-Methylchinolin = 5,86) eine deutlich geringere Adsorbierbarkeit des 2-Methylchinolins auf Aktivkohle gefunden. Der Vergleich zwischen Batchansatz aus Reinstwasser und gepufferter Lösung bei $\text{pH} 7$ veranschaulicht weiterhin eine sehr gute Übereinstimmung und belegt demnach unter den Versuchsbedingungen einen zu vernachlässigenden Einfluss der Phosphatpufferlösung auf das Adsorptionsgleichgewicht. Für eine Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von 10 mg l^{-1} ergibt sich bei $\text{pH} 7$ eine Gleichgewichtsbeladung q_{eq} von 224 mg g^{-1} und bei $\text{pH} 2,91$ von nur noch 75 mg g^{-1} . Demnach liegt eine um den Faktor drei verringerte Beladung der Aktivkohle vor. Bei einer Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ ist die rechnerische Beladung um den Faktor fünf verringert (für diesen Konzentrationsbereich liegen jedoch keine Adsorptionsisothermendaten vor, siehe Abbildung 67).

In Erweiterung der vorliegenden Ergebnisse zur pH-Abhängigkeit des 2-Methylchinolins wurden Batchansätze im pH-Bereich zwischen 2-8 angesetzt [257]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 68 dargestellt. Aufgetragen ist die Beladung q_{eq} in mg g^{-1} für eine Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von 10 mg l^{-1} gegen den pH-Wert. Die Beladung q_{eq} wurde aus den erhaltenen Adsorptionsisothermen nach Freundlich errechnet. Auf der rechten Achse ist zum Vergleich der Anteil des ungeladenen 2-Methylchinolins in der Lösung dargestellt.

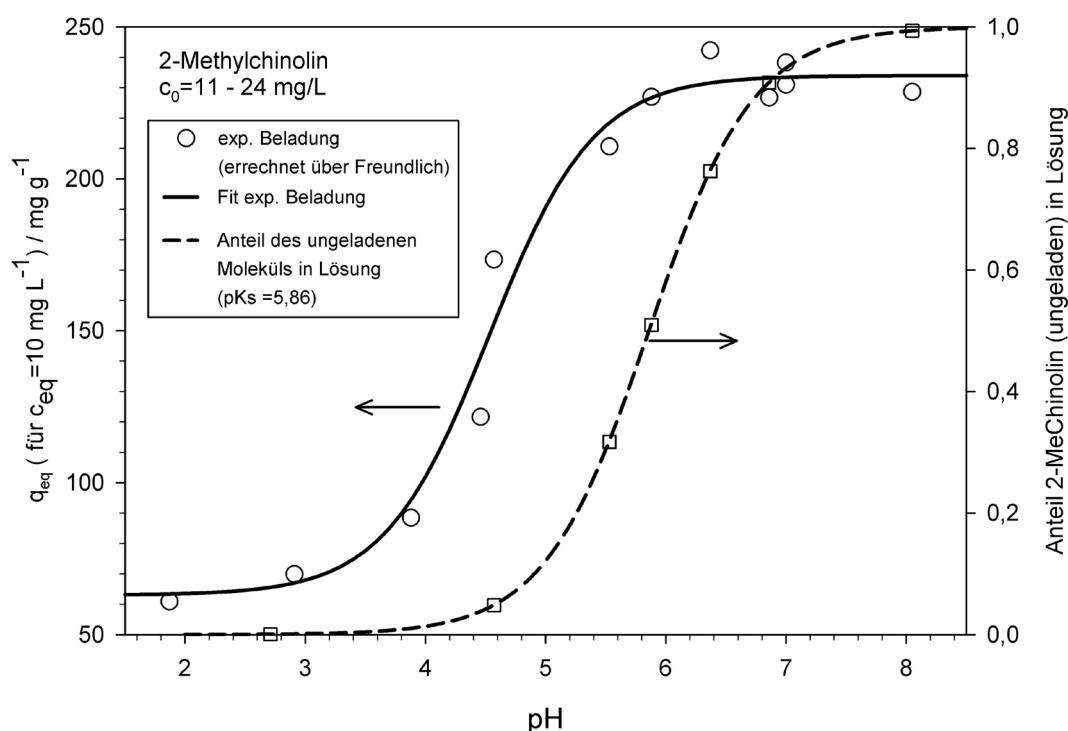


Abbildung 68: Beladung q_{eq} des 2-Methylchinolins auf Aktivkohle vom Typ Epibon Y12x40 für eine Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{eq}} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ im pH-Bereich von 2-8. Die Beladung q_{eq} wurde aus experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen nach Freundlich errechnet. Auf der rechten Achse ist der Anteil des ungeladenen 2-Methylchinolins in Lösung dargestellt [257].

Die Ergebnisse verdeutlichen die praktisch unbeeinflusste Beladung des 2-Methylchinolins auf der Aktivkohle bei pH- Werten $> 5,5$. Erst im pH-Bereich von 5,0 und kleiner nimmt die Adsorbierbarkeit deutlich ab. Demnach ist für reale Gewässer mit typischen pH-Werten zwischen 6 und 8 keine Beeinflussung der Adsorptionskapazität von 2-Methylchinolin bzw. den N-Heterocyclen im Allgemeinen (pKs-Werte siehe Tabelle 1) zu erwarten.

6.6.3. Adsorptionsisothermen – Tabellarische Zusammenfassung

Tabelle 31: Freundlich-Parameter der Adsorptionsisothermen von NSO-Heterocyclen und homocyclischen Aromaten auf der Aktivkohle Epibon Y12x40 (Donau Carbon) aus Ansätzen in Reinstwasser oder Pufferlösungen bei $T=20 \pm 3$ °C. Verwendet wurde die Siebfraktion 63-125 μ m von zwei verschiedenen Chargen der Aktivkohle vom April 2006 bzw. Juli 2008. K_f in der Einheit $\text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1} \text{L}^n$, N = Anzahl der Datenpunkte, c_{eq} = Gleichgewichtskonzentrationsbereich über den die Adsorptionsisotherme bestimmt wurde. Die dargestellten Daten sind bereinigt um offensichtliche Ausreißer.

Verbindung	AK Charge	Analytik	K_f	$\pm\sigma$	n_f	$\pm\sigma$	r^2	N	c_{eq} mg l^{-1}
Phenol	2008	HPLC	42	1	0,34	0,01	0,9887	11	0,07-12,9
Benzol	2008	HS-GC	21	1	0,42	0,01	0,9878	48	0,01-257
Toluol	2008	HS-GC	50	1	0,38	0,02	0,9711	18	0,6-7,6
p-Xylol	2008	HS-GC	122	3	0,41	0,01	0,9909	9	0,06-4,5
Ethylbenzol	2008	HS-GC	95	3	0,37	0,02	0,9798	10	0,1-5,4
Indan	2008	HS-GC	147	3	0,31	0,01	0,9837	11	0,06-10
Inden	2006	HS-GC	333	21	0,25	0,02	0,9592	9	0,002-3,4
Inden	2008	HS-GC	276	26	0,32	0,02	0,9731	7	0,002-0,6
Naphthalin	2006	HS-GC	275	14	0,31	0,02	0,9739	10	0,01-4,6
Naphthalin	2008	HS-GC	201	3	0,24	0,01	0,9893	9	0,07-11,6
Acenaphthen	2008	HPLC	340	35	0,29	0,04	0,8266	9	0,01-0,99
Phenanthren	2008	HPLC	513	50	0,32	0,02	0,9215	20	0,01-0,5
Benzo[b]furan	2006	HS-GC	128	2	0,35	0,01	0,9954	10	0,03-8,8
Benzo[b]furan	2008	HPLC	90	2	0,33	0,01	0,9960	12	0,02-11,3
Benzo[b]furan	2008	HS-GC	96	1	0,30	0,01	0,9989	12	0,01-11,2
2-Methylbenzofuran	2008	HS-GC	202	4	0,26	0,01	0,9875	11	0,03-9,5
Dibenzofuran	2008	HPLC	397	27	0,22	0,02	0,9323	10	0,01-1,5
1-Benzothiophen	2006	HS-GC	226	10	0,35	0,02	0,9759	11	0,01-6,8
1-Benzothiophen	2008	HS-GC	150	6	0,27	0,03	0,9326	9	0,1-9,9
3-Methylbenzothiophen	2008	HPLC	256	12	0,22	0,02	0,9101	12	0,05-17
Dibenzothiophen	2008	HPLC	703	144	0,38	0,04	0,9112	11	0,001-0,18
Indol	2008	HPLC	116	2	0,18	0,01	0,9778	12	0,4-31
Chinolin	2006	HPLC	112	4	0,21	0,02	0,9408	10	0,03-16
Isochinolin	2006	HPLC	136	3	0,18	0,01	0,9862	11	0,002-14
2-Methylchinolin (Puffer pH=2,9)	2006	HPLC	46	1	0,21	0,01	0,9861	11	0,07-14,1
2-Methylchinolin (Puffer pH=7)	2006	HPLC	162	5	0,14	0,02	0,9448	7	0,48-18,4
2-Methylchinolin (in Wasser)	2006	HPLC	162	2	0,14	0,01	0,9901	5	0,06-7,4
2-Methylchinolin (Puffer pH=6,86)	2008	HPLC	142	12	0,20	0,03	0,8151	10	0,03-9,1
Phenanthridin (Puffer pH=7,0)	2008	HPLC	171	16	0,29	0,03	0,9145	10	0,01-0,95
Phenanthridin (Puffer pH=2,5)	2008	HPLC	147	5	0,09	0,02	0,6476	10	1,7-8,6
Acridin	2008	HPLC	275	14	0,17	0,02	0,9254	9	0,01-4,9
9-Methylacridin	2008	HPLC	422	20	0,12	0,01	0,8901	13	0,001-1,8
Carbazol	2008	HPLC	320	20	0,22	0,01	0,9436	16	0,001-0,4

6.6.4. Vergleich der Adsorbierbarkeit von NSO-HET, PAK, BTEX und Phenol auf Aktivkohle

Zur Verdeutlichung der Adsorbierbarkeit der untersuchten Verbindungen auf Aktivkohle ist in Abbildung 69 die Beladung q_{eq} für drei Gleichgewichtskonzentrationen c_{eq} ($0,01 \text{ mg l}^{-1}$, $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ und 1 mg l^{-1}) dargestellt. Die Werte der Beladung wurden dabei aus den experimentell bestimmten Freundlichparametern (siehe Tabelle 31) gemäß der Gleichung $q_{eq} = K_f \cdot c_{eq}^{nf}$ berechnet. Die Abbildung veranschaulicht die gute Adsorbierbarkeit der NSO-Heterocyclen im Vergleich mit den verwandten PAK bzw. BTEX. Die geringste Adsorbierbarkeit auf der verwendeten Aktivkohle wird für die monocyclischen Verbindungen Benzol, Phenol und Toluol gefunden. Erwartungsgemäß nimmt für die homocyclischen Verbindungen mit zunehmendem Alkylierungsgrad, bzw. der Anzahl der kondensierten Ringe und einer abnehmenden Wasserlöslichkeit die Adsorbierbarkeit zu.

Die geringste Adsorbierbarkeit unter den untersuchten NSO-Heterocyclen wurde für die Verbindung Benzofuran ermittelt. Lediglich im sauren Milieu von $\text{pH}=2,9$ weist 2-Methylchinolin eine noch geringere Beladung auf der Aktivkohle auf und besitzt damit ein vergleichbares Niveau wie Phenol oder Toluol.

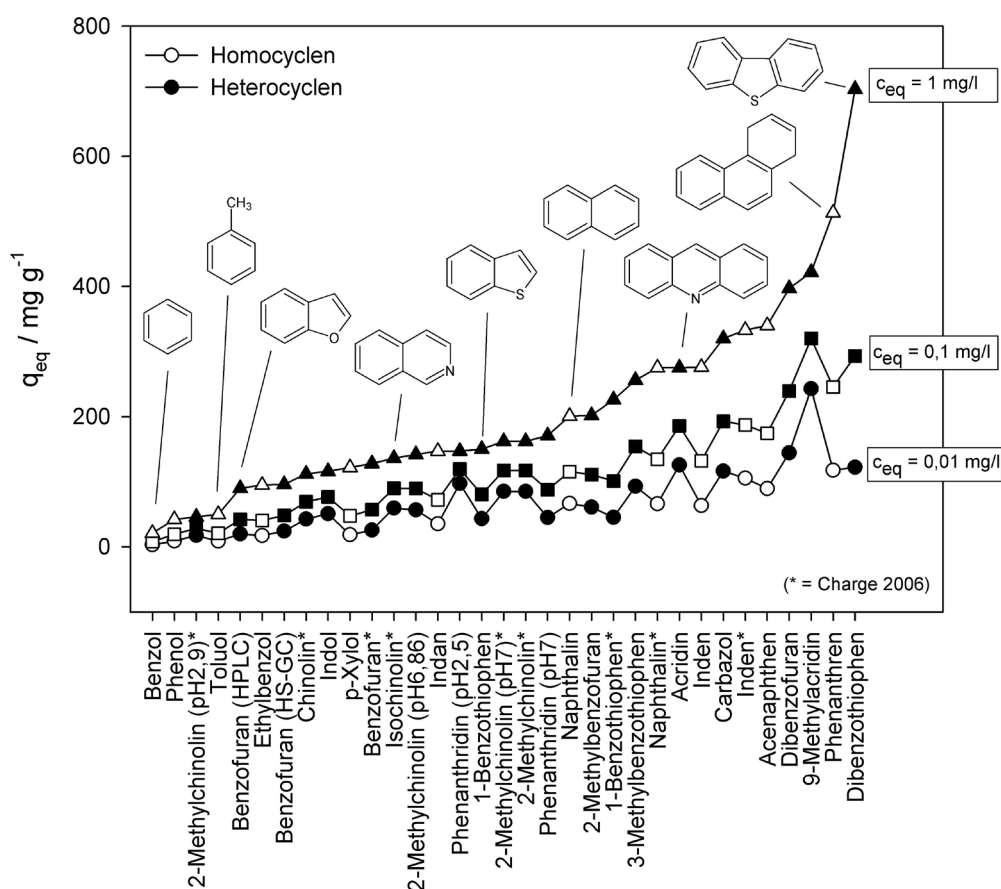


Abbildung 69: Aus den experimentell bestimmten Adsorptionsisothermenparametern errechnete Beladung q_{eq} auf Aktivkohle für Gleichgewichtskonzentrationen von $0,01 \text{ mg l}^{-1}$, $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ und 1 mg l^{-1} . Daten sortiert nach ansteigender Beladung q_{eq} für $c_{eq} = 1 \text{ mg l}^{-1}$.

Im direkten Vergleich zwischen Naphthalin und Chinolin bzw. Isochinolin wird der Einfluss des eingeführten N-Atoms im Ringsystem deutlich. Hier zeigt sich eine verringerte Adsorbierbarkeit der Heterocyclen. Trotz einer vergleichbaren Wasserlöslichkeit der Verbindungen Naphthalin und Acridin ist der drei-Ring N-Heterocyclen deutlich besser adsorbierbar als der 2-Ring Homocyclen. So ist die Beladung q_{eq} in den dargestellten Gleichgewichtskonzentrationsbereichen von $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mg l}^{-1}$, $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ und $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ um 40%, 60% bzw. 90% höher (für Charge 2008).

In Abbildung 70 ist exemplarisch die Beladung q_{eq} für eine Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{eq}} = 0,1 \text{ mg l}^{-1}$ gegen die Wasserlöslichkeit der Verbindungen aufgetragen. Daraus wird eine Korrelation zwischen der Adsorbierbarkeit der homocyclischen Verbindungen und dem Logarithmus der Wasserlöslichkeit ersichtlich. Eine Ausnahme stellt hier das Inden dar. Im Besonderen aber die NSO-HET und Phenol zeigen im Vergleich mit den Homocyclen eine größere Beladung und demnach eine bessere relative Adsorbierbarkeit auf der Aktivkohle.

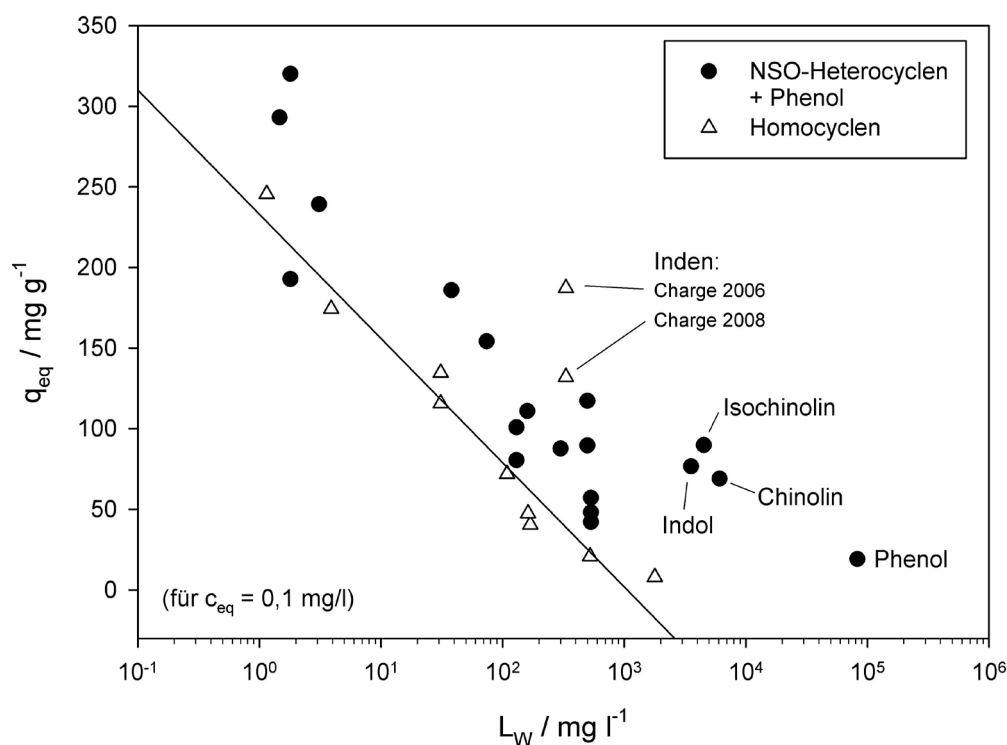


Abbildung 70: Auftragung der Beladung q_{eq} für eine Gleichgewichtskonzentration c_{eq} von $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ gegen die Wasserlöslichkeit.

6.6.5. Bestimmung der Freundlichparameter K_f und n_f aus Substanzgemischen zum Vergleich verschiedener Aktivkohlen

In Erweiterung und zum Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhobenen Adsorptionsdaten wurden am Institut für Umweltchemie der Leuphana Universität Lüneburg Adsorptionsisothermen auf weiteren handelsüblichen Aktivkohlen bestimmt. Hierbei wurden jedoch keine Messungen mit Einzelverbindungen durchgeführt, sondern Gemische der sechs Verbindungen Benzol, Toluol, Phenol, Benzofuran, 2-Methylchinolin und 1-Benzothiophen untersucht. Über einen nichtlinearen Fit unter Verwendung des IAS-Modells wurden aus den erhaltenen Gemischadsorptionsisothermen die Einzeladsorptionsisothermen der Verbindungen zurückgerechnet [257]. Die Methode ermöglicht die parallele Bestimmung einer großen Anzahl an Adsorptionsisothermen mit vergleichsweise wenigen Laborversuchen. In Abbildung 71 sind exemplarisch die experimentellen Gemisch-adsorptionsisothermen (Datenpunkte) für die Aktivkohle Chemviron F200 bei $T=20 \pm 3 \text{ °C}$ sowie die über die nichtlineare Anpassung erhaltenen Adsorptionsisothermenverläufe (Linien) dargestellt. Die Adsorptionsisothermen veranschaulichen dabei den für Substanzgemische charakteristischen Kurvenverlauf, der sich aus der Adsorption unter konkurrierenden Bedingungen ergibt. Bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen c (in Abbildung 71 für $c > 1 \text{ mg l}^{-1}$) werden schlechter adsorbierbare Verbindungen wie Phenol oder Benzol von der Aktivkohle verdrängt, was zu einer geringeren Gleichgewichtsbeladung q führt.

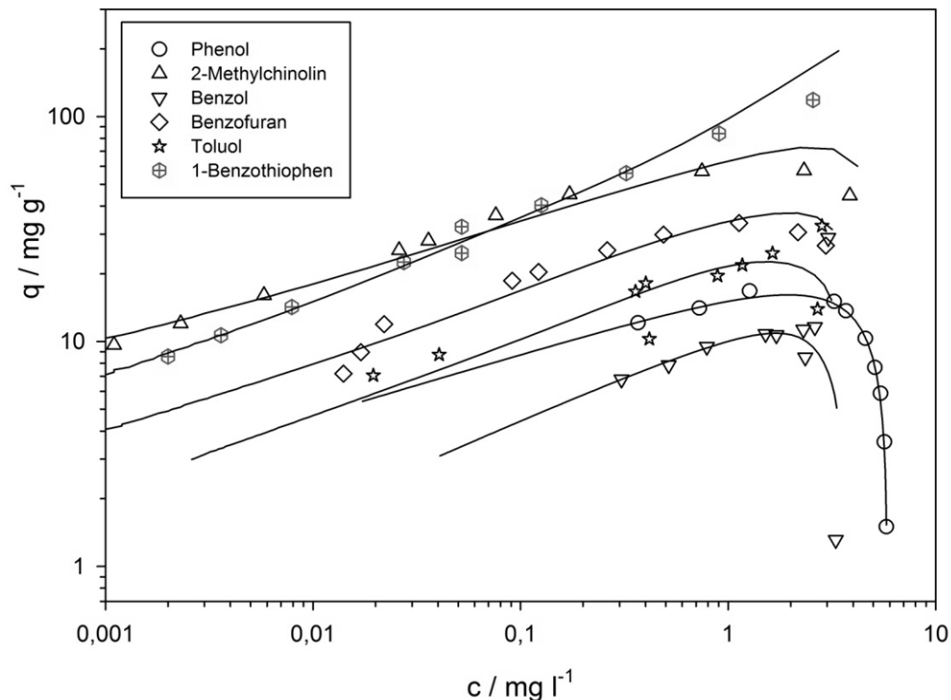


Abbildung 71: Adsorptionsisothermen eines Substanzgemisches bestehend aus den sechs Verbindungen Phenol, 2-Methylchinolin, Benzol, Benzo[b]furan, Toluol und 1-Benzothiophen auf der Aktivkohle Chemviron F200 bei $T=20 \pm 3 \text{ °C}$ (Datenpunkte) und nichtlinearer Fit über das IAS-Modell (Linien) [257].

Insgesamt wurden die Versuche unter identischen Bedingungen mit sechs verschiedenen Aktivkohlen durchgeführt und sollen damit einen Vergleich der in der vorliegenden Arbeit auf der Aktivkohle Epibon Y12x40 bestimmten Adsorptionsisothermendaten ermöglichen. Hierfür wurden die folgenden Aktivkohlen verwendet: ROW 0.8 supra (Norit), GAC 1240 (Norit), Filtrasorb F200 (Chemviron), Filtrasorb F400 (Chemviron), Hydriffin 30N (Donau Carbon) und Epibon Y 12x40 (Donau Carbon, Charge 2008).

Aufgrund des für alle Verbindungen auf den untersuchten Aktivkohlen bestimmten, ähnlichen Freundlichexponenten ($n_f \pm \sigma = 0,31 \pm 0,07$), soll die Adsorptionskapazität der Aktivkohlen in guter Näherung über den Freundlichkoeffizienten K_f direkt verglichen werden. In Abbildung 72 sind die Mittelwerte des Freundlichkoeffizienten K_f der sechs Verbindungen auf den genannten Aktivkohlen, sowie die Standardabweichung σ dargestellt. Die Ergebnisse veranschaulichen für den Parameter K_f für alle Verbindungen eine Variation von $< 30\%$. In Tabelle 32 sind die Freundlichparameter aus den Versuchen zum Vergleich der Aktivkohlen zusammengestellt.

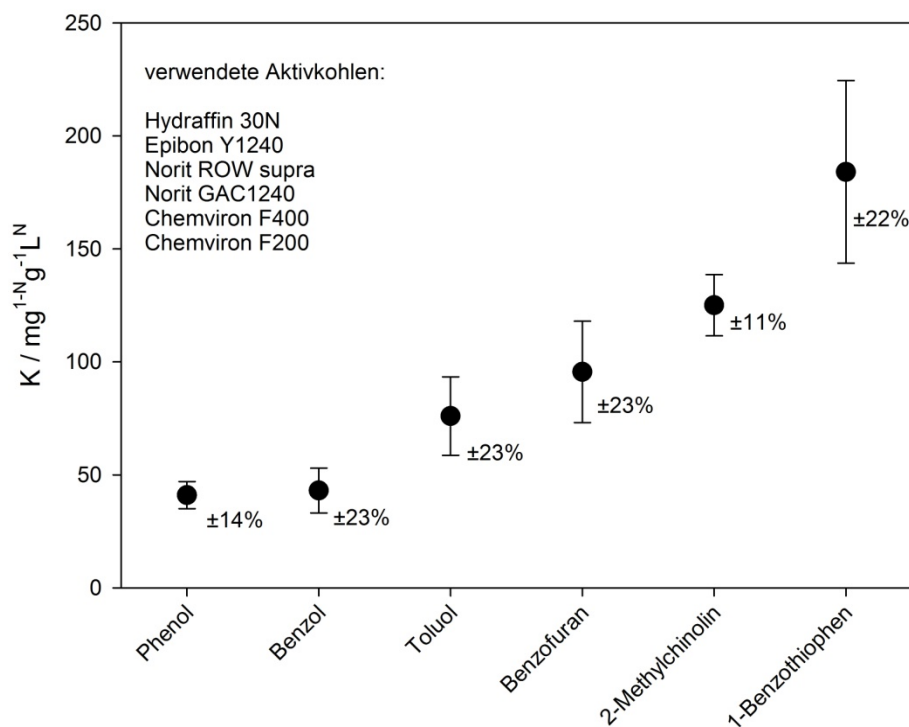


Abbildung 72: Vergleich des Freundlichkoeffizienten K_f für sechs Substanzen auf sechs verschiedenen Aktivkohlen bei $T=20\pm 3^\circ\text{C}$. Dargestellt sind die mittleren Werte für K_f und die Standardabweichung σ (Fehlerbalken). Die Werte wurden durch eine nichtlineare Anpassung über das IAS-Modell aus Gemischadsorptionsisothermen ermittelt [257].

Tabelle 32: Zusammenstellung der Freundlichparameter K_f und n_f aus den Gemischadsorptionsversuchen mit Phenol, Benzol, Toluol, Benzo[b]furan, 2-Methylchinolin und Benzothiophen auf sechs verschiedenen Aktivkohlen. Die Werte wurden durch eine nichtlineare Anpassung über das IAS-Modell aus Gemischadsorptionsisothermen ermittelt [257]. *= Charge aus dem Jahr 2008.

Aktivkohle	Phenol		Benzol		Toluol		Benzofuran		2-MeChinolin		Benzothiophen	
	K_f	n_f	K_f	n_f	K_f	n_f	K_f	n_f	K_f	n_f	K_f	n_f
Epibon Y12x40*	32	0,31	32	0,51	59	0,32	71	0,25	114	0,25	133	0,30
Hydraffin 30N	35	0,28	30	0,49	52	0,30	69	0,21	111	0,24	148	0,32
Norit ROW supra	44	0,23	47	0,36	77	0,46	88	0,24	130	0,26	172	0,32
Chemviron F200	46	0,26	55	0,39	96	0,32	120	0,27	121	0,20	196	0,28
Norit GAC1240	44	0,27	46	0,40	89	0,39	110	0,28	126	0,22	224	0,37
Chemviron F400	45	0,23	48	0,33	83	0,35	114	0,27	149	0,24	232	0,36

Die geringste Beladungskapazität wurde für die Aktivkohlen Epibon Y12x40 und Hydraffin 30N ermittelt, während die untersuchten Aktivkohlen F200 und F400 des Herstellers Chemviron und GAC1240 von Norit vergleichsweise hohe Freundlichkoeffizienten K_f liefern. In praktisch allen Fällen ergibt sich jedoch eine identische Reihenfolge der Adsorptionskapazität zu Phenol \leq Benzol $<$ Toluol $<$ Benzo[b]furan $<$ 2-Methylchinolin $<$ Benzothiophen.

6.7. Säulenversuche mit artifiziellen Lösungen und Modellierung der Durchbruchkurven über die Software LDF 2.4

Zur Beurteilung von Fehlern in den Daten der Adsorptionsisothermen (siehe Tabelle 31) der Aktivkohle Epibon Y 12x40 (Donau Carbon) und der Möglichkeit der Übertragbarkeit der Einzelisothermen auf Gemische wurden Säulenversuche mit Einzelverbindungen und artifiziellen Gemischen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit der kommerziell erhältlichen Software zur Berechnung von Durchbruchkurven LDF 2.4 (Prof. Dr. Eckhart Worch, TU Dresden [209]) modelliert und die erhaltenen Freundlichparameter der Säulen- und Batchversuche verglichen.

6.7.1. Charakterisierung der Aktivkohle Epibon Y 12x40 (Donau Carbon)

Alle Dichte- und Volumenmessungen wurden bei $T=20 \pm 3$ °C im Labor durchgeführt. Zur Berechnung des Volumens der Aktivkohlepartikel wurden die Abmessungen von 209 Partikel in der x,y-Ebene mit einer Lupe (mit Millimetermaßstab, 0,1 mm Genauigkeit) ermittelt und die minimal ermittelte Länge als Durchmesser zur Berechnung des Volumens einer idealen Kugel verwendet. Als Mittelwert der Durchmesser wurde erhalten: $d(\text{Korn}) \pm \sigma = (1,01 \pm 0,15)$ mm bzw. damit das mittlere Volumen eines Kornes zu $V(\text{Korn}) \pm \sigma = (0,78 \pm 0,18)$ mm³. Parallel wurden die jeweiligen Massen der Einzelkörner gemessen: $m(\text{Korn}) \pm \sigma = (0,77 \pm 0,16)$ mg. Als Mittelwert der Korndichte aus allen Einzelmessungen wurde erhalten: $\rho(\text{Korn}) \pm \sigma = (1,01 \pm 0,15)$ g cm⁻³.

In Übereinstimmung wurde aus Messungen der Volumina und der Massen sowohl im trockenen (in 10 ml Maß-Kolben) als auch im nassen Zustand (aus Packexperimenten der verwendeten Säulen und aus 7 Experimenten durchgeführt in Messzylindern mit unterschiedlichen Einwaagen an Aktivkohle, Auswertung über lineare Regression der eingewogenen Massen und der ermittelten Volumina) die Bettdichte der verwendeten Aktivkohlepartikel zu $\rho(\text{Bett}) \pm \sigma = (0,48 \pm 0,01)$ g cm⁻³ erhalten.

Zur Bestimmung der Feststoffdichte (d.h. überwiegend Kohlenstoff) wurden bei 105 °C insgesamt 3 Tage lang getrocknete Aktivkohle in 250 ml Maßkolben eingewogen (5 unterschiedliche Aktivkohlemassen), mit Wasser bis zur Marke versetzt und in einem Zeitraum von 10 Tagen unter Schütteln äquilibriert (die Abnahme des Wassers durch Aufnahme in die Poren wurde in diesem Zeitraum durch Zugabe von Wasser korrigiert). Unter der Annahme einer Füllung der Partikelporen mit Wasser, der bekannten Masse des zugegebenen Wassers und $\rho(\text{Wasser}) = 1$ g cm⁻³ wurde das jeweilige Volumen des Partikelmaterials berechnet (der Fehler durch die wahre Dichte des Wassers bei 20 °C von $\rho(\text{Wasser}) = 0,998$ g cm⁻³ liegt weit unterhalb der Fehler der Messung und wurde vernachlässigt) und aus der Einwaage der Aktivkohle aus einer linearen Regression die Feststoffdichte zu: $\rho(\text{Partikel}) \pm \sigma = (1,83 \pm 0,01)$ g cm⁻³ erhalten. In den durchgeführten Messungen wurde eine hervorragende Korrelation ($R > 0,9999$, $N=5$) erhalten. Dennoch ist bei

einer anzunehmenden nicht vollständigen Porenfüllung mit dem zugesetzten Wasser die ermittelte Partikeldichte zu gering. Als maximaler Wert in der Dichte kann die Dichte des Graphits von $\rho(\text{Graphit}) = 2,25 \text{ g cm}^{-3}$ angesehen werden.

Damit ergeben sich zusammengefasst die folgenden Dichten bzw. Porositäten:

$$\rho(\text{Feststoff}) = 1,83 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{Korn}) = 1,01 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{Bett}) = 0,48 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\varepsilon(\text{Korn}) = 1 - \rho(\text{Korn}) / \rho(\text{Feststoff}) = 0,44$$

$$\varepsilon(\text{Bett}) = 1 - \rho(\text{Bett}) / \rho(\text{Korn}) = 0,52$$

6.7.2. Säulenversuch A: Benzol als Einzelsubstanz

Eingabedaten der Software LDF 2.4 für einen durchgeführten Säulenversuch mit Benzol als alleinige Verbindung sind im Folgenden zusammengestellt. Die Quantifizierung der Proben erfolgte über die in Kapitel 5.5 beschriebene HS-GC Methode.

Säulenparameter:

T	=	11 °C
$\rho(\text{Bett})$	=	0,48 g cm ⁻³
$\varepsilon(\text{Bett})$	=	0,52
d(AK)	=	1,01 mm (Durchmesser der Aktivkohlepartikel)
d(Säule)	=	2,76 cm (Durchmesser der Säule)
Fluss	=	0,000414 m ³ h ⁻¹ (= 6,9 ml min ⁻¹)
m(AK)	=	6,75 g (Stutzen 1)
m(AK)	=	15,55 g (Stutzen 2)
m(AK)	=	24,35 g (Stutzen 3)
m(AK)	=	33,16 g (Stutzen 4)

Substanzdaten:

Benzol:

$M=78 \text{ g mol}^{-1}$; $c_0 = 15,866 \text{ mg l}^{-1}$; $K_f(\text{Benzol}) = 21\text{-}22 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n$, $n_f(\text{Benzol}) = 0,42\text{-}0,44$

$k_{FaV} = 1,33\text{-}2,50 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Filmdiffusion)

$k_{SaV} = 1,11\text{-}2,31 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Korndiffusion)

Die experimentellen Daten und die Anpassungen mit dem LDF-Modell sind in der Abbildung 73 dargestellt. Diese Experimente mit Benzol, d.h. mit einer einfachen Einzelsubstanz, sollen die Randbedingungen der Säulenversuche verifizieren. Wie in Abbildung 73 dargestellt, können die Säulenversuche mit den Parametern der Säule (Aktivkohlemassen, Durchmesser der Säule, Fluss, Bettdichte, Bettporosität) und den in den Batchversuchen ermittelten Freundlichparametern (K_f und n_f) hervorragend und in praktisch perfekter Übereinstimmung modelliert werden. Die optimierten Eingabedaten für die Filmdiffusion wurden in Übereinstimmung mit Schätzwerten (Gnielinski-Modell, Abweichung ca. 30%), die optimierten Eingabedaten für die Korndiffusion innerhalb eines Faktors 3 in Übereinstimmung mit einem Schätzwert gefunden.

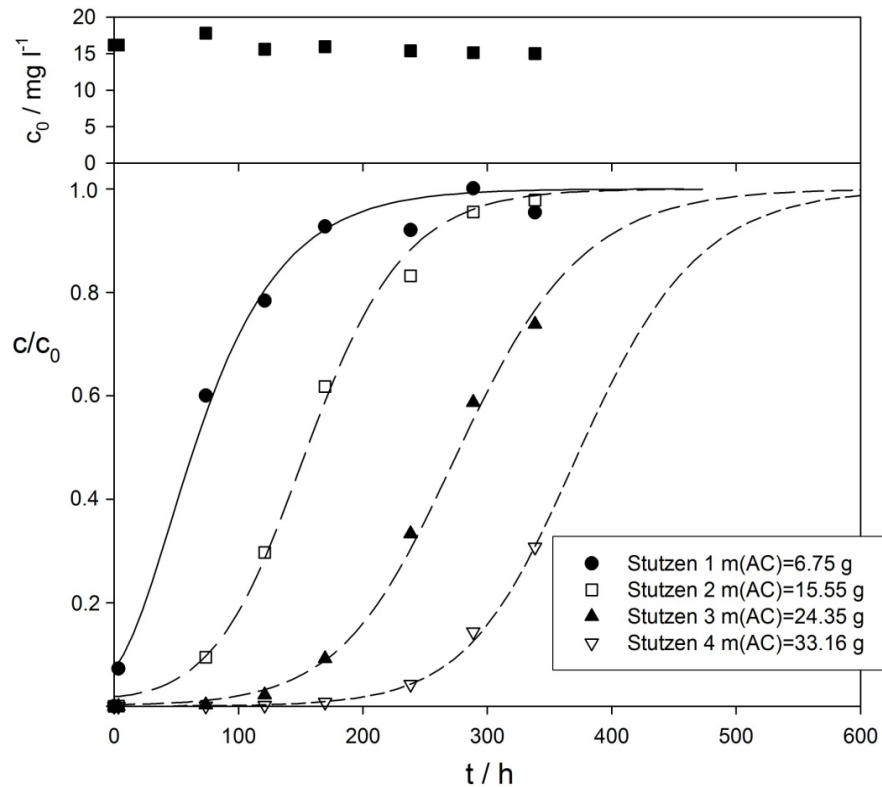


Abbildung 73: Experimentelle Daten des Säulenversuchs mit Benzol für die Probenahmestutzen 1-4 der verwendeten Edelstahlsäule bei $T = 11 \text{ }^\circ\text{C}$ und modellierte Durchbruchkurven der Software LDF [209]. Im oberen Teil der Abbildung ist die Zulaufkonzentration c_0 in mg l^{-1} abgebildet. Verwendet wurde Aktivkohle des Typs Epibon Y12x40 (Donau Carbon).

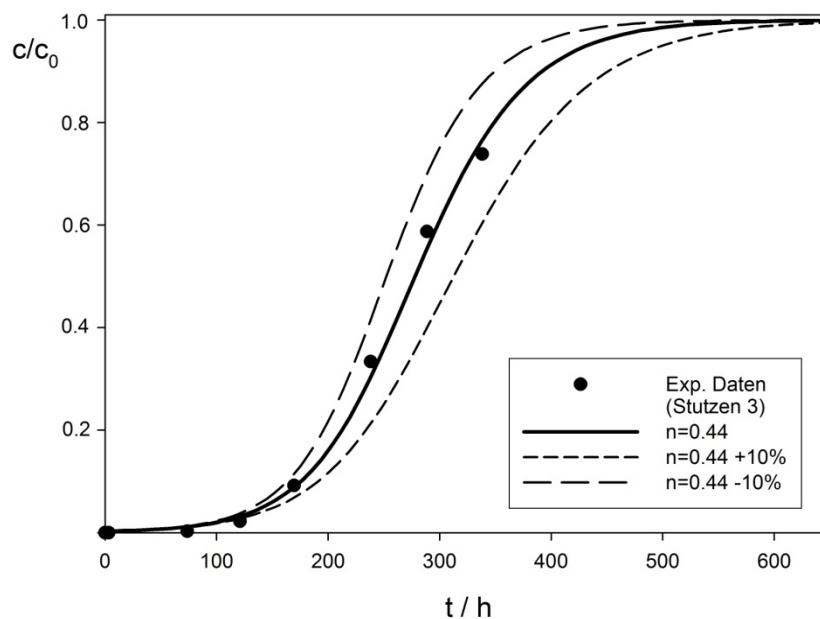


Abbildung 74: Modellierte Durchbruchkurven der Verbindung Benzol (Software LDF 2.4, [209]) für verschiedene Eingabewerte des Freundlichexponenten n_f und experimentelle Daten aus dem Säulenversuch A für Stutzen 3 (Datenpunkte).

Die kinetische Anpassung der Durchbruchkurven wird durch die Eingabeparameter empfindlich beeinflusst. So liefert die in Abbildung 74 dargestellte geringe Variation von 10% im Freundlich-Exponenten eine vergleichbare Änderung der Durchbruchzeiten von ca. 10%.

6.7.3. Säulenversuch B: 3-Komponentengemisch (Benzol, Toluol und Benzofuran)

Ein verglichen mit komplexen Realgemischen zwar relativ einfacher, bezüglich des Säulenversuches mit der Einzelsubstanz Benzol jedoch schon wesentlich komplexerer Säulenversuch wurde mit dem Gemisch aus Benzol, Toluol und Benzofuran durchgeführt. Die Quantifizierung der Proben erfolgte über die in Kapitel 5.5 dargestellte HS-GC Methode.

Eingabedaten der Software LDF für den durchgeführten Säulenversuch mit dem Gemisch aus 3 aromatischen Verbindungen sind im Folgenden zusammengestellt.

Säulendaten:

T	=	11 °C
$\rho(\text{Bett})$	=	0,48 g cm ⁻³
$\varepsilon(\text{Bett})$	=	0,52
d(Ak)	=	1,01 mm (Durchmesser der Aktivkohlepartikel)
d(Säule)	=	2,76 cm (Durchmesser der Säule)
Fluss	=	0,000425 m ³ h ⁻¹ (= 7,08 ml min ⁻¹)
m(AK)	=	7,21 g (Stutzen 1)
m(AK)	=	16,62 g (Stutzen 2)
m(AK)	=	26,02 g (Stutzen 3)
m(AK)	=	35,43 g (Stutzen 4)

Substanzdaten:

Benzol (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2):

$M=78 \text{ g mol}^{-1}$; $c_0 = 10,75 \text{ mg l}^{-1}$; $K_f(\text{Benzol}) = 26 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n$, $n_f(\text{Benzol}) = 0,44$

$k_{Fav} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Filmdiffusion)

$k_{Sav} = 5,00 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Korndiffusion)

Toluol (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2):

$M=92 \text{ g mol}^{-1}$; $c_0 = 10,76 \text{ mg l}^{-1}$; $K_f(\text{Toluol}) = 53 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n$, $n_f(\text{Toluol}) = 0,38$

$k_{Fav} = 1,30 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Filmdiffusion)

$k_{Sav} = 4,00 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Korndiffusion)

Benzofuran (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2):

$M=118 \text{ g mol}^{-1}$; $c_0 = 11,57 \text{ mg l}^{-1}$; $K_f(\text{Benzofuran}) = 72 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n$, $n_f(\text{Benzofuran}) = 0,35$

$k_{Fav} = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Filmdiffusion)

$k_{Sav} = 1,20 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Korndiffusion)

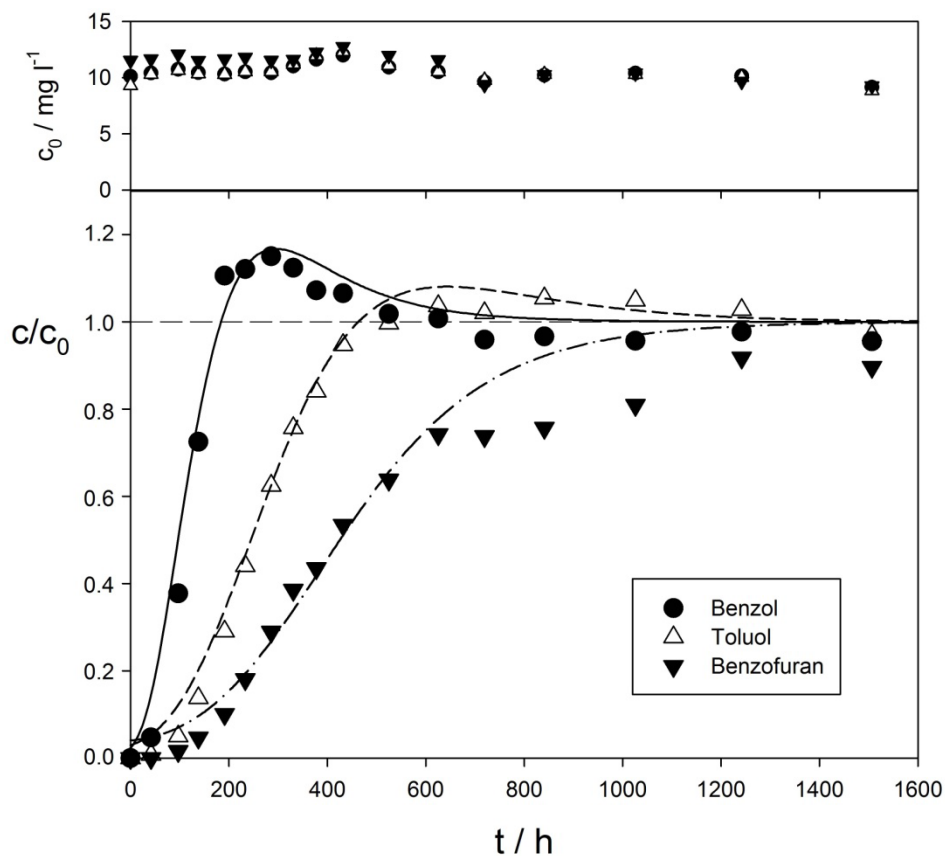


Abbildung 75: Experimentelle Daten des Säulenversuchs mit Benzol, Toluol und Benzofuran für Probenahmestutzen 2 der verwendeten Edelstahlsäule bei $T = 11 \text{ °C}$ und modellierte Durchbruchkurven der Software LDF [209]. Im oberen Teil der Abbildung sind die Zulaufkonzentrationen c_0 in mg l^{-1} abgebildet. Verwendet wurde Aktivkohle des Typs Epibon Y12x40 (Donau Carbon).

Der Säulenversuch und die Modellierung mit der Software LDF lieferten im Besonderen die folgenden Ergebnisse (siehe Abbildung 75):

- Die für die Berechnung der Durchbruchkurven angepassten Eingabedaten der Freundlich-Parameter in der Abbildung 75 weichen leicht (für z.B. Toluol innerhalb der Messfehler) von den in Batchversuchen ermittelten Parametern ab (s. a. Tabelle 31 auf S.166). Im Besonderen für Benzofuran musste jedoch für die optimierte Anpassung ein um 20% geringerer Wert in K_f (verglichen mit dem für die Aktivkohlecharge aus dem Jahr 2008 ermittelten Wert) verwendet werden.
- In Übereinstimmung mit der Erwartung wird für Verbindungen mit ansteigender Molekularmasse eine Abnahme der Filmdiffusion gefunden. Die aus der LDF-Software abgeschätzten Werte für k_{FAV} werden meist um ca. 50% zu hoch verglichen mit den optimierten Werten erhalten. Substanzen mit steigenden Molmassen werden demnach auf der Säulenlänge stärker verteilt verglichen mit Verbindungen geringer Molmasse.
- Die Korndiffusion (Parameter k_{SAV}) für Benzol als Einzelsubstanz ist um den Faktor 3-5 größer als im Gemisch zusammen mit Toluol und Benzofuran. Die Korndiffusion im Gemisch wird in der Software im Allgemeinen für alle Verbindungen um mindestens einen Faktor 2, für z.B. Benzol um einen Faktor 5 zu hoch geschätzt (verglichen mit den optimierten Daten).
- Eine Modellierung für geringe Aktivkohlemassen (d.h. im Versuch für Stutzen 1) konnte vermutlich aufgrund der kurzen Durchbruchzeit nicht zufriedenstellend durchgeführt werden.
- Im Säulenversuch wurden maximale Schwankungen der Zulaufkonzentrationen um ca. 20% gemessen. Diese Konzentrationsschwankungen spiegeln sich in den Durchbruchkurven in Form von nicht stetigen Konzentrationen im Besonderen in der vergleichsweise gut adsorbierenden Komponente Benzofuran wieder (ab $t = 600h$). Deshalb liegt eine Modellierung für die Stutzen 3 und 4 nicht vor.

6.7.4. Säulenversuch C: 6-Komponentengemisch (Benzol, Toluol, Phenol, Benzofuran, 2-Methylchinolin, 1-Benzothiophen)

Mit der Durchführung eines Säulenversuches mit insgesamt sechs Verbindungen wurde ein Mehrkomponentensystem mit der für die LDF-Software maximal modellierbaren Substanzanzahl durchgeführt. Hierfür wurde eine Lösung der Substanzen Benzol, Toluol, Phenol und der Heterocyclen Benzofuran, 1-Benzothiophen und 2-Methylchinolin in einem 1000 l fassenden IBC-Container angesetzt. Der Säulenversuch wurde über einen Zeitraum von 80 Tagen durchgeführt, die Analyse der Proben wurde über die in Kapitel 5.8 beschriebene LC-DAD/FLD Methode realisiert. Die Eingabedaten des Säulenversuches für das LDF-Modell sind im Folgenden zusammengestellt.

Säulendaten:

T	=	11 °C
$\rho(\text{Bett})$	=	0,48 g cm ⁻³
$\varepsilon(\text{Bett})$	=	0,52
d(Ak)	=	1,01 mm (Durchmesser der Aktivkohlepartikel)
d(Säule)	=	2,76 cm (Durchmesser der Säule)
Fluss	=	0,000415 m ³ h ⁻¹ (= 6,93 ml min ⁻¹)
m(AK)	=	6,43 g (Stutzen 1)
m(AK)	=	14,81 g (Stutzen 2)
m(AK)	=	23,19 g (Stutzen 3)
m(AK)	=	31,57 g (Stutzen 4)

Substanzdaten:

Benzol (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2 und 3):

$$M=78 \text{ g mol}^{-1}; c_0 = 9,767 \text{ mg l}^{-1};$$

$$K_f(\text{Benzol}) = 33 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n, n_f(\text{Benzol}) = 0,42$$

$$k_{FaV} = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Filmdiffusion)}$$

$$k_{SaV} = 8,32 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ (Korndiffusion)}$$

Toluol (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2 und 3):

$$M=92 \text{ g mol}^{-1}; c_0 = 7,09 \text{ mg l}^{-1};$$

$$K_f(\text{Toluol}) = 63 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n, n_f(\text{Toluol}) = 0,38$$

$$k_{Fav} = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Filmdiffusion)}$$

$$k_{Sav} = 6,39 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ (Korndiffusion)}$$

Phenol (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2 und 3):

$$M=94 \text{ g mol}^{-1}; c_0 = 2,38 \text{ mg l}^{-1};$$

$$K_f(\text{Phenol}) = 42 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n, n_f(\text{Phenol}) = 0,33$$

$$k_{Fav} = 2,29 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Filmdiffusion)}$$

$$k_{Sav} = 2,10 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ (Korndiffusion)}$$

Benzofuran (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2 und 3):

$$M=118 \text{ g mol}^{-1}; c_0 = 7,16 \text{ mg l}^{-1};$$

$$K_f(\text{Benzo[b]furan}) = 92 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n, n_f(\text{Benzofuran}) = 0,31$$

$$k_{Fav} = 2,09 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Filmdiffusion)}$$

$$k_{Sav} = 4,31 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ (Korndiffusion)}$$

2-Methylchinolin (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2 und 3):

$$M=143 \text{ g mol}^{-1}; c_0 = 10,71 \text{ mg l}^{-1};$$

$$K_f(\text{2-Methylchinolin}) = 100 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n, n_f(\text{2-Methylchinolin}) = 0,25$$

$$k_{Fav} = 1,94 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Filmdiffusion)}$$

$$k_{Sav} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ (Korndiffusion)}$$

1-Benzothiophen (verwendet im LDF-Modell für Stutzen 2 und 3):

$$M=134 \text{ g mol}^{-1}; c_0 = 4,82 \text{ mg l}^{-1};$$

$$K_f(\text{1-Benzothiophen}) = 142 \text{ mg}^{1-n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^n, n_f(\text{1-Benzothiophen}) = 0,35$$

$$k_{Fav} = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Filmdiffusion)}$$

$$k_{Sav} = 6,62 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ (Korndiffusion)}$$

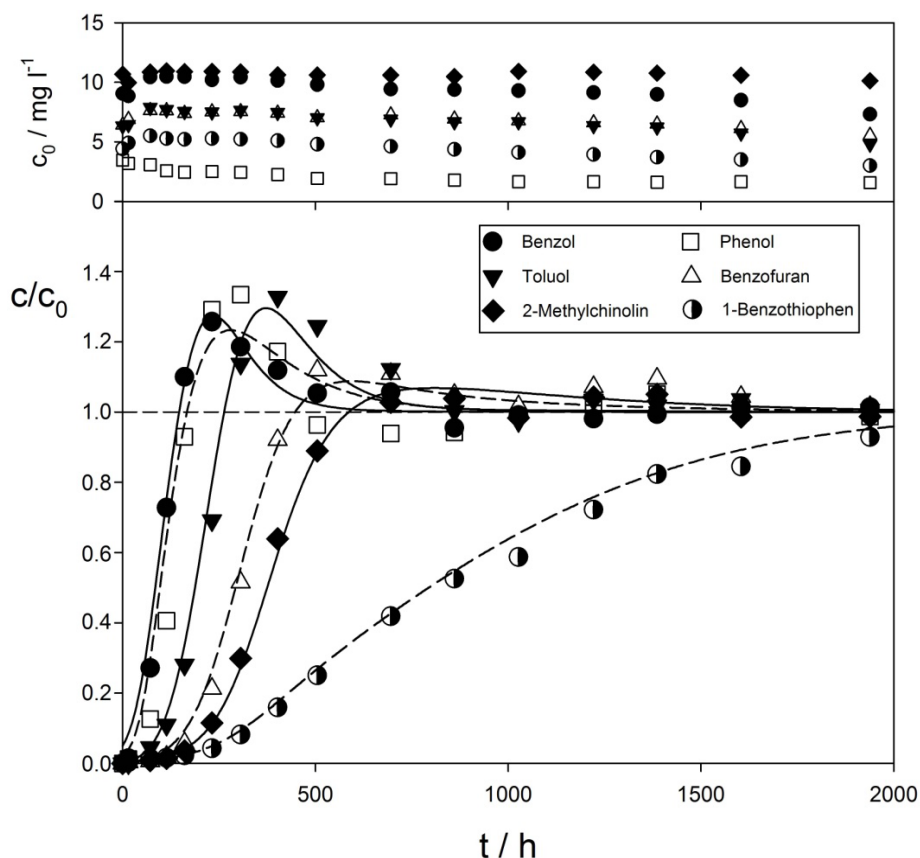


Abbildung 76: Experimentelle Daten des Säulenversuchs mit Benzol, Toluol, Phenol, Benzo[b]furan, 2-Methylchinolin und 1-Benzothiophen für Probenahmestutzen 2 der verwendeten Edelstahlsäule bei $T = 11\text{ °C}$ und modellierte Durchbruchkurven der Software LDF [209]. Im oberen Teil der Abbildung sind die Zulaufkonzentrationen c_0 in mg l^{-1} abgebildet. Verwendet wurde Aktivkohle des Typs Epibon Y12x40 (Donau Carbon).

In Abbildung 76 und Abbildung 77 sind die experimentellen Daten und die nach Anpassung der Eingabeparameter über die Software LDF modellierten Durchbruchkurven für Stutzen 2 und 3 der Edelstahlsäule dargestellt.

- Auch für das deutlich komplexere Gemisch aus insgesamt sechs Verbindungen sind nur geringfügige Anpassungen der über die Adsorptionsisothermen bestimmten Freundlich-Parameter erforderlich (siehe auch Tabelle 31 auf S. 166), um eine gute Übereinstimmung der experimentellen und der modellierten Durchbruchkurven zu erhalten.
- So liegen die Eingabedaten der K_f -Werte für Phenol, Benzo[b]furan und 1-Benzothiophen innerhalb der Fehler der Adsorptionsisothermenmessungen. Die Eingabedaten der K_f -Werte für Benzol und Toluol wurden geringfügig erhöht, der des 2-Methylchinolins auf $K_f = 100$ verringert.
- Der Freundlichexponent n_f wurde lediglich für die Verbindung 1-Benzothiophen angepasst, für alle anderen Komponenten des Gemisches liefern die aus den Adsorptionsisothermen erhaltenen Werte eine sehr gute Übereinstimmung.

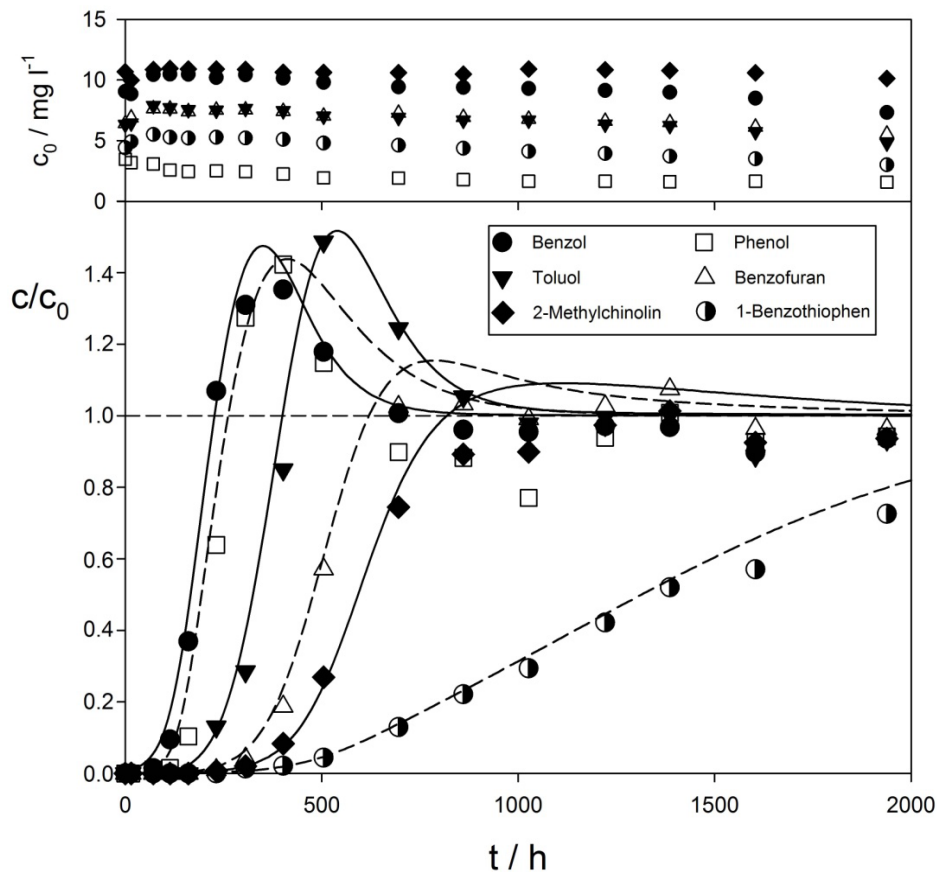


Abbildung 77: Experimentelle Daten des Säulenversuchs mit Benzol, Toluol, Phenol, Benzo[b]furan, 2-Methylchinolin und 1-Benzothiophen für Probenahmestutzen 3 der verwendeten Edelstahlsäule bei $T = 11 \text{ °C}$ und modellierte Durchbruchkurven der Software LDF [209]. Im oberen Teil der Abbildung sind die Zulaufkonzentrationen c_0 in mg l^{-1} abgebildet. Verwendet wurde Aktivkohle des Typs Epibon Y12x40 (Donau Carbon).

- Die Eingabeparameter liefern für die Stutzen 2 und 3 und mit kleinen Einschränkungen auch für Stutzen 4 (hier nicht dargestellt) im Säulenversuch C eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.
- Eine Modellierung für geringe Aktivkohlemassen (d.h. im Versuch für Stutzen 1) konnte bei dem Säulenversuch (analog zum Säulenversuch B) vermutlich aufgrund der kurzen Durchbruchzeit nicht zufriedenstellend durchgeführt werden.
- Die angepassten Eingabewerte der Filmdiffusion (Parameter k_{Fav}) liegen für alle Verbindungen in einer sehr ähnlichen Größenordnung zwischen $1,46 - 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- Der im Dreikomponentengemisch (Säulenversuch B) beobachtete Zusammenhang zwischen Filmdiffusion und Molmasse bestätigt sich für das Gemisch mit sechs Komponenten nicht.
- Die aus der Software abgeschätzten Werte für die Filmdiffusion werden in den meisten Fällen zu hoch abgeschätzt (bis zu einem Faktor 2,8). Die besten Übereinstimmungen werden über die in der Software hinterlegte empirische

Korrelation nach Gnielinski [258] erhalten (minimale Abweichung 5% für Benzofuran und 1-Benzothiophen, maximale Abweichung 60% für Benzol).

- Die aus der Software abgeschätzten Werte für die Korndiffusion (Parameter k_{sav}) werden für 1-Benzothiophen und 2-Methylchinolin mit einer geringen Abweichung von 30% ermittelt. Für Benzol, Toluol, Benzo[b]furan und Phenol liegen die abgeschätzten Werte um den Faktor 2,5 (Toluol) bis 6,7 (Phenol) zu hoch.

6.8. Vergleich der Freundlichparameter aus Säulenversuchen mit Adsorptionsisothermendaten aus Batchversuchen

In Tabelle 33 sind die über die drei unterschiedlichen experimentellen Herangehensweisen ermittelten Freundlichkoeffizienten K_f und Freundlichexponenten n_f von Benzol, Toluol, Benzofuran, 1-Benzothiophen, 2-Methylchinolin und Phenol einander gegenübergestellt. Zu beachten sind in diesem Zusammenhang die unterschiedlichen Temperaturen, bei der die Versuche durchgeführt wurden (Batchversuche bei $T=20\pm 3$ °C, Säulenversuche bei $T=11\pm 3$ °C). Die Ergebnisse veranschaulichen eine sehr gute Vergleichbarkeit und einen geringen Fehler in den verschiedenartigen Versuchsansätzen und der angewendeten Analytik über HPLC bzw. HS-GC. Maximale Abweichungen in Höhe von 42% wurden in den Werten des Freundlichkoeffizienten K_f für 2-Methylchinolin bestimmt. Die Durchführung von Batchversuchen mit Gemischen und die Anpassung eines nichtlinearen Fits über das IAS-Modell [257] stellt eine zeiteffiziente Methode dar um Freundlichparameter in guter Näherung zu bestimmen.

Tabelle 33: Vergleich der Freundlichparameter K_f und n_f aus Adsorptionsisothermenmessungen und den Modelldaten der Säulenversuche A-C. Zu beachten sind die verschiedenen Temperaturen, bei denen die Versuche durchgeführt wurden (Batchversuche bei $T=20\pm 3$ °C, Säulenversuche bei 11 ± 3 °C. (1) siehe Tabelle 31, (2) Analytik über HPLC, (3) Analytik über HS-GC, (4) pH6,86, (5) Daten aus [257].

Substanz	Batchversuche Einzelverbindungen ⁽¹⁾		Säulenvers. A		Säulenvers. B		Säulenvers. C		Batchvers. Gemisch ⁽⁵⁾	
	K_f	n_f	K_f	n_f	K_f	n_f	K_f	n_f	K_f	n_f
Benzol	21 ± 1	0,42 ± 0,01	22	0,44	26	0,44	33	0,42	32	0,51
Phenol	42 ± 1	0,34 ± 0,01	-	-	-	-	42	0,33	32	0,31
Toluol	50 ± 1	0,38 ± 0,02	-	-	53	0,38	63	0,38	59	0,32
Benzo[b]furan	90 ± 2 ⁽²⁾ 96 ± 1 ⁽³⁾	0,33 ± 0,01 0,30 ± 0,01	-	-	72	0,35	92	0,31	71	0,25
2-Methylchinolin	142 ± 12 ⁽⁴⁾	0,20 ± 0,03	-	-	-	-	100	0,25	114	0,25
1-Benzothiophen	150 ± 6	0,27 ± 0,03	-	-	-	-	142	0,35	133	0,30

6.9. Säulenversuch D: Grundwasser des Teerölstandortes Lünen – Bestimmung eines Adsorptionsrankings im realen System

Der Säulenversuch mit realem Grundwasser wurde mit zwei identisch angefertigten Edelstahlsäulen (V4A-Edelstahl) bei einer Temperatur von 285 K unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Das dabei verwendete Grundwasser stammte aus dem Kontaminationsherd des ehemaligen Kokerei- und Zechenstandortes Viktoria I/II in Lünen (Messstelle 12Q, siehe auch Kapitel 6.1). Insgesamt wurde eine Wassermenge von 2000 L in dem 3 Monate dauernden Versuch eingesetzt. Das Wasser wurde über diesen Zeitraum in zwei IBC-Containern (jeweils $V = 1000 \text{ L}$), die mit einem Stickstoffüberdruck beaufschlagt wurden, gelagert. Als Adsorbens kam in beiden Säulen jeweils 76 g granuliert Aktivkohle des Typs Epibon Y12x40 (DONAU CARBON, Charge 2008) zum Einsatz. Die Aktivkohle wurde vor der Befüllung der Säulen entsprechend des in Kapitel 5.10.2 beschriebenen Verfahrens gesiebt, intensiv gewaschen und entgast, um eine definierte Partikelfraktion zu erhalten und bei den Beprobungen des Porenwassers keine Verfälschungen durch Feinpartikel zu erhalten. Versuchsparameter (Dichten, Volumina, Porosität) wurden durch begleitende Untersuchungen verifiziert und charakterisiert (siehe auch Kapitel 6.7.1). Die Probenahmen fanden in einem 10 tägigen Turnus statt.

Um einen eventuellen Einfluss der standorttypischen, anaeroben Mikrobiologie auf den Säulenversuch zu untersuchen, wurde das Zulaufwasser einer Säule mit einem Nährstoffgemisch (Ammonium- und Phosphatlösung als N- bzw. P-Quelle) versetzt (biotisches Szenario). Zudem wurde diese Säule mit Aktivkohle aus den seit mehreren Jahren betriebenen Filtern der reaktiven Wände in Karlsruhe und Brunn am Gebirge (Österreich) angeimpft (6,5 Gew.%). Das Zulaufwasser der zweiten Säule wurde mit einer konzentrierten NaN_3 -Lösung vermischt (Konzentration im Zulaufwasser 100 mg l^{-1}), um mikrobielle Einflüsse zu unterbinden (abiotisches Szenario).

Die erhaltenen Ergebnisse aus den Säulenversuchen sollen eine Bewertung der Adsorbierbarkeit eines komplexen Mehrkomponentengemisches (insbesondere auch der heterocyclischen PAK) unter annähernd realen, biotischen Bedingungen ermöglichen.

Durch die Beprobung der jeweils sieben Probenahmestutzen an den beiden Säulen konnte über den Versuchszeitraum ein detailliertes Abbild der Adsorptionsfront jedes einzelnen Analyten bestimmt werden. Hierfür wurden die Proben mit dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Verfahren extrahiert und über GC-MS quantifiziert. Leichtflüchtige Verbindungen wie die BTEX wurden ohne Probenvorbereitung direkt in der HS-GC analysiert (siehe auch Kapitel 5.5). Insgesamt wurden so über den Versuchszeitraum über 250 Proben analysiert. Die jeweils erhaltenen Durchbruchkurven im Verlauf der Filterstrecke der Säulen (64 Verbindungen, jeweils 7 Probenahmestutzen) wurden aus den experimentellen Daten über eine sigmoidale Funktion angepasst und über den Versuchszeitraum von 100 Tagen ausgewertet. Die

Adsorptionsfronten der Analyte wurden aus den Durchbruchkurven als Verhältnis $c/c_0 = 0,5$ definiert (siehe auch Abbildung 8 auf S.57) und gegen die Zeit aufgetragen. Als Resultat wird eine lineare Funktion erhalten, deren Steigung die durchflossene Filterstrecke pro Zeiteinheit beschreibt und entsprechend auch auf die Masse an beladener Aktivkohle pro Zeiteinheit bezogen werden kann. In Abbildung 78 ist die Beladung der Aktivkohle in mg pro Stunde (M_B) für alle Analyte dargestellt und beschreibt damit die Geschwindigkeit, mit der sich die Adsorptionsfronten der Substanzen durch das Aktivkohlebett fortbewegen. Die Geschwindigkeiten sind abhängig vom Adsorptionspotential und der Zulaufkonzentration der einzelnen Verbindungen (siehe Tabelle 34) sowie von der Querschnittsgeschwindigkeit des Wassers in der Säule und bedingen sich aufgrund der Konkurrenzadsorption untereinander.

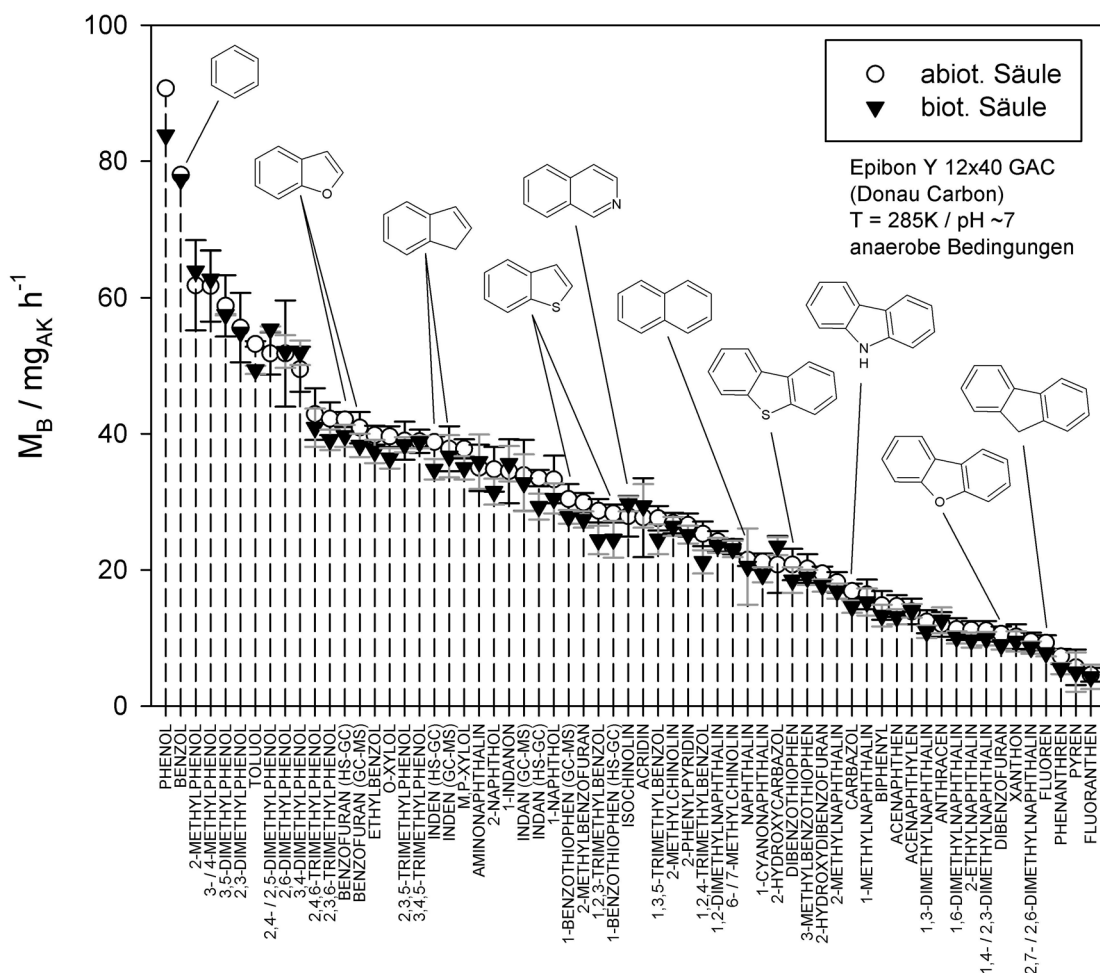


Abbildung 78: Vergleich der von den Adsorptionsfronten durchströmten Adsorbensmasse pro Zeit M_B der Analyte in der abiotischen und biotischen Säule. Die Werte für M_B wurden aus maximal 9 Probenahmezeitpunkten bestimmt. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheit (1σ) in der Steigung der Geschwindigkeitsfunktion wieder. Die Substanzen Phenol und Benzol brachen bereits nach kurzer Zeit aus der Säule, daher konnten die dargestellten Werte nur aus den ersten zwei Beprobungen bestimmt werden.

Aus dem bekannten Volumenstrom des Säulenversuchs $v_F = 6,8 \pm 0,2 \text{ ml min}^{-1}$, der Geschwindigkeit der Adsorptionsfront des Phenols $M_B = 90 \text{ mg}_{AC} \text{ h}^{-1}$ kann entsprechend auch die benötigte Masse Aktivkohle für die Reinigung von einem Liter Grundwasser der Messstelle 12Q in Höhe von ca. 220 mg berechnet werden.

Für eine Übertragbarkeit auf andere Systeme müssen Systemparameter und im Besonderen von der Anfangskonzentration abhängige Mischadsorptionen berücksichtigt werden. Das erhaltene Ranking ist jedoch systemunabhängig und erlaubt eine relative Einordnung und Bewertung der Adsorbierbarkeit der Verbindungen unter annähernd realen Bedingungen.

Tabelle 34: Zusammensetzung des im Säulenversuch D verwendeten Grundwassers. Dargestellt sind die mittleren Zulaufkonzentrationen der parallel betriebenen Säulen während des 3 monatigen Versuchs und die Standardabweichung σ . * Messung über HS-GC.

Verbindung	$c \pm \sigma$		Verbindung	$c \pm \sigma$		Verbindung	$c \pm \sigma$	
	$\mu\text{g L}^{-1}$			$\mu\text{g L}^{-1}$			$\mu\text{g L}^{-1}$	
Phenol	302	27	1-Aminonaphthalin	4,0	0,8	2-Hydroxycarbazol	3,1	0,9
Benzol*	708	165	2-Naphthol	62	6	3-Methylbenzothiophen	16	3
2-Methylphenol	338	43	1-Indanon	74	13	2-Hydroxydibenzofuran	31	5
3/4-Methylphenol	265	30	Indan	381	46	2-Methylnaphthalin	50	22
3,5-Dimethylphenol	220	40	Indan*	367	86	1-Methylnaphthalin	262	74
2,3-Dimethylphenol	48	5	1-Naphthol	63	8	Biphenyl	58	9
Toluol*	336	32	1-Benzothiophen	664	67	Acenaphthen	72	11
2,4/2,5-Dimethylphenol	203	30	2-Methylbenzofuran	34	3	Acenaphthylen	4,8	0,9
2,6-Dimethylphenol	136	14	1,2,3-Trimethylbenzol*	43	5	1,3-Dimethylnaphthalin	25	5
3,4-Dimethylphenol	53	5	1-Benzothiophen*	886	82	Anthracen	1,7	0,8
2,4,6-Trimethylphenol	57	5	Isochinolin	15	4	1,6-Dimethylnaphthalin	11	3
2,3,6-Trimethylphenol	26	2	Acridin	1,9	0,5	2-Ethyl-naphthalin	5,7	1,4
Benzo[b]furan*	216	16	1,3,5-Trimethylbenzol*	53	7	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	5,7	1,4
Benzo[b]furan	182	19	2-Methylchinolin	24	4	Dibenzofuran	53	15
Ethylbenzol	132	16	2-Phenylpyridin	44	3	Xanthon	0,83	0,2
o-Xylol*	173	19	1,2,4-Trimethylbenzol*	87	14	1,8-/2,7-Dimethylnaphthalin	17	4
2,3,5-Trimethylphenol	41	5	1,2-Dimethylnaphthalin	9,7	0,9	Fluoren	18	6
3,4,5-Trimethylphenol	10	2	6-/7-Methylchinolin	4,2	0,5	Phenanthren	5,3	2,5
Inden*	1149	198	Dibenzothiophen	1,0	0,3	Pyren	0,19	0,1
Inden	1309	139	Naphthalin*	5864	652	Fluoranthren	0,44	0,3
m,p-Xylol*	494	51	1-Cyanonaphthalin	72	6			

Die Adsorbierbarkeit der Substanzen Phenol und Benzol ist in dem untersuchten System am geringsten und begrenzt somit die Filterlaufzeit der Säulen. Die erste im Säulenablauf nachweisbare heterocyclische Verbindung ist Benzo[b]furan. Die Ergebnisse des Säulenversuches mit dem komplexen Realgemisch bestätigen damit die in den Batchversuchen erhaltenen Ergebnisse zu den Adsorptionsisothermen aus artifiziellen Lösungen.

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen und der Versuchslaufzeit von 3 Monaten konnte zudem kein signifikanter Unterschied im Durchbruchverhalten der Analyte im biotischen und im abiotischen Versuch festgestellt werden. Die Wirksamkeit der Natriumazidkonzentration ($c=100 \text{ mg l}^{-1}$) im Zulaufwasser des abiotischen Szenarios wurde in Bebrütungsversuchen auf Nähragar kontrolliert. Qualitativ zeigte sich eine vollständige Inhibierung des Wachstums koloniebildender Mikroorganismen im Zulauf- und Ablaufwasser der Säule, während in Wasserproben der biotisch betriebenen Säule ein deutliches Wachstum beobachtet werden konnte. Unter Umständen ist jedoch eine erheblich längere Versuchsdauer erforderlich, um eine gesteigerte Reaktorlaufzeit durch einen mikrobiellen Abbau der Schadstoffe (sofern überhaupt vorhanden) zu beobachten. Ein derartiges Versuchsdesign ist jedoch praktisch nur direkt auf einem kontaminierten Gelände umsetzbar, da sehr große Wassermengen erforderlich sind und die stabile Lagerung mehrerer Kubikmeter kontaminierten Grundwassers nur über kurze Zeiträume realisierbar ist.

7. Diskussion

7.1. Analytische Verfahren

In der vorliegenden Arbeit sind analytische Verfahren für die Quantifizierung von bis zu 100 typischen teerölstämmigen Verbindungen aus wässrigen Proben und Feststoffproben beschrieben. Darunter sind leichtflüchtige aromatische Verbindungen wie die BTEX und Trimethylbenzole, die 16 EPA-PAK, eine Vielzahl an alkylierten Naphthalinen, weitere polyaromatische Verbindungen wie Indan, Inden oder Biphenyl, bekannte Metabolite wie die Naphthole, die sehr gut wasserlöslichen Phenole, sowie im Besonderen eine große Anzahl an NSO-Heterocyclen.

Die entwickelten analytischen Verfahren ermöglichen damit eine quantitative Aussage zur Grundwasserbelastung von Altlaststandorten, die weit über das gängige Maß bei der Standorterkundung hinausgehen. Zudem sind Vorschriften für die Analyse der Verbindungen aus Sediment-, Schwebstoff- und Flusswasserproben beschrieben und erlauben somit auch die Untersuchung von Fließgewässern mit Bestimmungsgrenzen im einstelligen $\mu\text{g kg}^{-1}$ bzw. ng l^{-1} Bereich. Die Robustheit und Präzision der Methoden konnte durch Mehrfachmessungen belegt werden. Weiterhin konnte die Richtigkeit der Analysenergebnisse im Rahmen eines Ringversuches für PAK aus Trinkwasser und über die Analyse eines PAK-Referenzsedimentes exemplarisch für einige Verbindungen des Substanzspektrums gezeigt werden. Zur Absicherung der Messergebnisse wurden bei jeder Messreihe mehrere Verfahrensblindproben angesetzt um potentielle Verunreinigungen zu erkennen. Die Bestimmungsgrenzen wurden basierend auf Blindwerten und der Probenmatrix für jede Messreihe entsprechend angepasst um falsch-positive Ergebnisse auszuschließen. Kalibrationen mit Referenzlösungen wurden prinzipiell parallel zu jeder Messreihe durchgeführt. Hochkonzentrierte Grundwasserproben wurden verdünnt und innerhalb des kalibrierten Konzentrationsbereichs quantifiziert.

Im Folgenden sind die Extraktionsverfahren nochmals kurz skizziert:

- a) **Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahren (Kapitel 5.3 ab S.64):** Extraktion mit Methylvalerat (PME) und einem Anreicherungsfaktor von 23,2. Das Verfahren ist sehr schnell durchführbar und eignet sich besonders für eine große Anzahl an Proben aus Laborversuchen oder für belastete Grundwasserproben. Der Probenvorbereitung schließt sich eine Analytik über GC-MS an. Die Verwendung von PME als Extraktionsmittel basiert auf dem in [194] beschriebenen Verfahren.

b) SPE-Extraktion mit Fraktionierung für wässrige Proben (Kapitel 5.4 ab S.71):

Extraktion mit PS-DVB Festphasenkartuschen und einem Anreicherungsfaktor von bis zu 5000. Durch Einstellung zweier pH-Bereiche wird eine Fraktionierung des Substanzspektrums erreicht. In der sauren Fraktion 1 eluieren die ungeladenen Verbindungen wie PAK, Phenole und SO-HET, während die N-HET protoniert am Adsorbens gebunden bleiben. In der basischen Fraktion 2 eluieren die N-HET. Fraktion 1 wird in der GC-MS analysiert, Fraktion 2 in der LC-MSMS. Damit werden die Vorteile der analytischen Verfahren über GC bzw. LC optimal ausgenutzt und auch eine empfindliche Analytik der sehr polaren N-HET ermöglicht.

c) Ultraschallextraktion mit Fraktionierung über SPE-Kartuschen (Kapitel 5.4 ab S.68):

Mehrstufige Ultraschallextraktion von zuvor gefriergetrocknetem Sediment oder Schwebstoff mit einer Lösungsmittelkombination aus Methanol/Toluol im Verhältnis 3,3:1 (v/v). Der Extraktion schließt sich die unter b) beschriebene Fraktionierung auf den PS-DVB Kartuschen an. Im Besonderen ist für die Fraktion 1 jedoch vor der Analyse über GC-MS noch eine Entschwefelung erforderlich.

Die unter b) und c) skizzierten Verfahren stellen gegenüber der Empfindlichkeit in der Analytik der N-HET über GC-MS einen deutlichen Vorteil dar. Aufgrund der hohen Polarität der N-HET wurden in der GC häufig tailende Peaks und konzentrationsabhängige Retentionszeitverschiebungen auf der verwendeten Trennsäule beobachtet. Dies betrifft im Besonderen die sehr polaren keto-N-HET wie 2(1H)-Chinolinon, 9(10H)-Acridinon und 6(5H)-Phenanthridinon und in geringerem Maße auch Isochinolin. Aufgrund der guten Trennleistung für alle übrigen Verbindungen wurde von einem Wechsel der GC-Trennsäule abgesehen. Die Analytik der N-HET aus der Fraktion 2 des SPE-Verfahrens über LC-MSMS liefert hingegen für alle erfassten Verbindungen niedrige Bestimmungsgrenzen. Zudem stellt die Methode ein sehr gutes Clean-Up-Verfahren für die Fraktion 2 dar, da hier vorwiegend nur Verbindungen erfasst werden, die unter sauren Bedingungen kationisch am Adsorbens der SPE Kartuschen gebunden vorliegen. Die Vollständigkeit der Fraktionierung und damit auch das erfolgreiche Clean-Up für Fraktion 2 werden anhand der Fraktionierung eines aufgestockten Sedimentextraktes in Abbildung 15 auf S.79 verdeutlicht.

Als nachteilig in der LC-MSMS Analytik der N-HET ist jedoch die, verglichen mit der GC, geringere chromatographische Trennleistung der Methylchinoline anzusehen. Im Vorfeld wurden insgesamt sechs Trennsäulen verschiedener Hersteller getestet. Die besten Ergebnisse konnten mit einer C18-PAH Säule im neutralen pH-Bereich über eine Gradientenelution erzielt werden. Auch mit dieser bezüglich der Trennleistung am besten gefundenen Säule konnten einige Isomere nur als Summensignal erfasst werden.

Optimierungspotential der Extraktionsverfahren b) und c) besteht vor allem hinsichtlich der hohen Verfahrensblindwerte an Phenol und den Cresolen, sowie bezüglich der Überbefunde des 2-Phenylpyridins. Zudem konnte für die Verbindung Indol nur eine geringe Wiederfindung erreicht werden. Im deutlich weniger umfangreichen Flüssig-Flüssig-Verfahren a) lagen keine Verunreinigungen durch Phenole in Blindwertmessungen vor.

Eine Direktmethode für die Analytik von zehn Verbindungen aus Grundwasserproben über LC-DAD/FLD ist ergänzend in Kapitel 5.9 beschrieben. Das Verfahren umfasst Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit häufig und in hohen Konzentrationen in den Grundwassermessstellen gefunden wurden. Zusätzlich wurde hier auch Phenol aufgrund seines geringen Adsorptionspotentials auf Aktivkohle mit berücksichtigt. Da hier im Besonderen keine Probenvorbereitung erforderlich ist, eignet sich die Methode zur schnellen Durchführung erster Übersichtsmessungen an einem teerbelasteten Altlaststandort. Geringe Belastungen im Konzentrationsbereich $<1-50 \mu\text{g l}^{-1}$ (je nach Verbindung) können jedoch nicht erfasst werden. In jedem Falle sollte sich eine umfangreichere Analytik, beispielsweise gemäß der oben beschriebenen Verfahren a) oder b) anschließen, um detaillierte Ergebnisse zur Ausbreitung einer vorliegenden Grundwasserkontamination zu erhalten.

7.2. Teerbelastete Altlaststandorte und deren Einfluss auf benachbarte Fließgewässer

Insgesamt wurden Proben aus 47 Messstellen, darunter Grundwasserproben, Zu- und Ablaufproben zweier reaktiver Wandsysteme sowie Flusswasserproben, auf ein Substanzspektrum von bis zu 100 Verbindungen hin analysiert. An den vier teerbelasteten Standorten wurden sehr hohe Konzentrationen der PAK, BTEX, Phenole und im Besonderen auch der NSO-Heterocyclen bestimmt. Beispielsweise konnten auf dem bis heute unsanierten Altlastgelände in Lünen Konzentrationen bestimmt werden, die die zulässigen GFS-Werte teilweise um einen Faktor >10000 überschreiten.

Die Ergebnisse der Analysen veranschaulichen, dass eine typische Analytik der BTEX und 16 EPA-PAK bei der Erkundung eines Altlaststandortes zu einer deutlichen Unterbewertung der tatsächlich vorliegenden Kontamination führen kann. So konnten nur wenige Verbindungen aus dem analysierten Substanzspektrum an keinem der Standorte nachgewiesen werden. Bezogen auf die Gesamtbelastung wurden für die NSO-Heterocyclen Massenanteile im Grundwasser von bis zu 29% gefunden (B18, Ilsede). An den vier untersuchten Standorten lagen dabei vorwiegend Verbindungen aus der Gruppe der S- und O-Heterocyclen vor und nur in geringeren Konzentrationen N-Heterocyclen wie Carbazol oder Acridin. An anderen Standorten wurden jedoch auch sehr hohe Konzentrationen der N-Heterocyclen im mg l^{-1} Bereich gemessen (siehe Literaturdaten in Tabelle 4, Standort Wülknitz). Eine Verallgemeinerung ist daher nur grob zu treffen, da basierend auf der ehemaligen

Standortnutzung theoretisch sehr verschiedenartige Teerfraktionen ursächlich für die Kontamination sein können. Diesbezüglich konnte am Standort in Lünen auch ein direkter Zusammenhang zwischen der Teerölzusammensetzung und der Grundwasserbelastung im Schadensherdbereich beobachtet werden. Prinzipiell werden unter den Heterocyclen hohe Konzentrationen an 1-Benzothiophen und Dibenzofuran und auf etwas geringerem Konzentrationsniveau auch Carbazol und Benzo[b]furan quantifiziert.

Unter den homocyclischen Verbindungen konnten vorwiegend die leichtflüchtigen BTEX, Naphthalin, Alkyl-Naphthaline, Indan, Inden und Acenaphthen gefunden werden. Für letzteres konnte die bekannte Persistenz und Mobilität im Grundwasser von Altlaststandorten bestätigt werden. So konnte Acenaphthen am Standort in Lünen und in Karlsruhe in vom Schadensherd entfernt liegenden Messstellen häufig als alleinige oder zumindest dominierende Verbindung bestimmt werden.

In beiden untersuchten Fließgewässern ist eine deutliche Beeinflussung durch die benachbarten Altlaststandorte nachweisbar. In der Lippe am Standort in Lünen wird vorwiegend eine hohe Belastung des Sedimentes gefunden, die gegenüber der Hintergrundbelastung (Messstelle vor der Altlast) auf Höhe der Altlast um das Neunzigfache ansteigt. Der Anteil der NSO-Heterocyclen an der Sedimentbelastung steigt von 7% auf 16% an. Wenige Fließkilometer flussabwärts ist jedoch nur noch eine geringe Erhöhung in der Sedimentbelastung nachweisbar.

Im Flusswasser sind Konzentrationserhöhungen der Verbindungen zu beobachten, die auch im Grundwasser des Uferbereiches in hohen Konzentrationen vorliegen. Dazu gehören auch die bereits erwähnten Heterocyclen 1-Benzothiophen und Dibenzofuran und die Homocyclen Acenaphthen, Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, Indan und Inden. Nach einer Fließstrecke von 1,5 km ist jedoch auch hier nur noch eine geringe Erhöhung in der Summenkonzentration zu beobachten, was auf den sehr großen Verdünnungseffekt in der Lippe zurückzuführen ist. Bei der Betrachtung der schwebstoffgebundenen Fließgewässerbelastung können in der Lippe nur vergleichsweise große PAK wie Phenanthren, Fluoranthen und Pyren gefunden werden, die im Grundwasser der Altlaststandorte sicherlich auch aufgrund ihrer guten Adsorbierbarkeit an Bodenpartikeln, praktisch keine Rolle spielen. Eine Beeinflussung der schwebstoffgebundenen Konzentrationen ist demnach eindeutig nicht zu beobachten.

Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen, die sehr hohe Grundwasserkonzentrationen nicht nur im vermutlichen Schadensherdbereich (GWM 12Q), sondern auch im Uferbereich der Lippe aufzeigen und darüber hinaus einen Eintrag in die Lippe belegen, kann am Standort in Lünen eine Sanierung nur dringlich empfohlen werden. Die hier präsentierten Ergebnisse zur Grundwasserbelastung und der durchgeführte Säulenversuch mit Wasser aus der Messstelle 12Q können dafür als Grundlage und evtl. für die Dimensionierung eines Aktivkohlefilters dienen.

Auch in der Fuhse am Standort der Ilseder Hütte konnte über einen Zeitraum von 7 Monaten ein deutlicher Einfluss des Altlastgeländes auf die Gewässerbelastung durch aromatische Verbindungen aufgezeigt werden. Im Besonderen stellt sich hier jedoch im gesamten beprobten Gewässerabschnitt hinter der Altlast von ca. 4 km ein erhöhtes Konzentrationsniveau typischer Teerverbindungen ein. Daher wurde in der Fuhse von einer vollständigen Durchmischung des Wasserkörpers ausgegangen und basierend auf Daten zu den Abflussmengen die Frachten der eingetragenen Verbindungen abgeschätzt. Bei den Substanzen handelt es sich, vergleichbar zum Standort in Lünen, vorwiegend um Acenaphthen, Naphthalin, 1-Benzothiophen, Dibenzofuran und 1-Methylnaphthalin. Die über den Altlaststandort eingetragene Gesamtmasse aromatischer Verbindungen lässt sich auf ca. 5 ± 2 kg/Jahr abschätzen. Gegenüber der Hintergrundbelastung in der Fuhse nimmt die Gesamtfracht in der wässrigen Phase (filtriert $< 1,6 \mu\text{m}$) damit um ca. 50% zu.

Der Eintrag an aromatischen Verbindungen führt jedoch in keinem der beiden Fließgewässer zu einer Überschreitung der Umweltqualitätsnormen gemäß der EGRichtlinie 2008/105/EG für PAK (vgl. auch Kapitel 4.6). Dennoch liegen die schwebstoffgebundenen Konzentrationen (unbeeinflusst von der Altlast) in der Lippe für Benzo[ghi]perylen und Indeno[123-cd]pyren um einige ng l^{-1} oberhalb des festgelegten Wertes von 2 ng l^{-1} . Demnach kann der Lippe kein guter chemischer Zustand im beprobten Gewässerabschnitt bescheinigt werden.

Sowohl in der Lippe, als auch in der Fuhse konnten in der „gelösten“ wässrigen Phase (filtriert $< 1,6 \mu\text{m}$) hohe Summenkonzentrationen der zum Teil als cancerogen bekannten N-Heterocyclen gefunden werden, die eindeutig nicht durch einen Eintrag über die Altlaststandorte beeinflusst wurden. In der Fuhse wurde ein Konzentrationsniveau von $85 \pm 15 \text{ ng l}^{-1}$ ermittelt, was dem Siebenfachen der EPA-PAK Konzentration entspricht. Im Besonderen wurden hier hohe Konzentrationen an Acridin, 2-Methylchinolin und Chinolin quantifiziert. Als mögliche Eintragsquelle in den Flussverlauf kommen vor allem Kläranlagen in Betracht. Wie bereits in Kapitel 6.2.4 diskutiert, wurde z.B. das Acridin als Metabolit des in großen Mengen verschriebenen Arzneistoffes Carbamazepin erkannt. Um einen möglichen Zusammenhang zwischen den Verbindungen aufzuzeigen wurden explorativ Messungen des Carbamazepins in Rückstellproben der Fuhse und der Lippe durchgeführt. Dabei konnten sehr ähnliche Konzentrationsverhältnisse $c_{\text{ACR}}/c_{\text{CBZ}}$ zwischen 0,1 und 0,3 gefunden werden. Im Besonderen wurde im Monat November in der Fuhse und der Lippe ein praktisch identisches Verhältnis von 0,1 in beiden Flüssen gefunden. In der Fuhse ist darüber hinaus ein jahreszeitlicher Trend erkennbar, der ein Maximum von 0,3 im Monat Juni besitzt. Unter Annahme eines existierenden Konzentrationszusammenhangs könnten weiterführende Untersuchungen klären, inwiefern jahreszeitenabhängige Parameter wie die Photolyse oder temperaturbedingte mikrobielle Abbauprozesse ursächlich für entsprechende Änderungen im Konzentrationsverhältnis sein könnten. Basierend auf den in der Literatur beschriebenen Photolysegeschwindigkeiten des Carbamazepins, der Ausbeute an Acridin und der Fließgeschwindigkeit der Fuhse ist zumindest sehr unwahrscheinlich, dass die hohe

Acridinkonzentration von bis zu 55 ng l^{-1} auf eine photolytische Bildung im Fließgewässer selbst zurückzuführen ist. In ersten weiterführenden Untersuchungen wurden zudem vergleichsweise hohe Acridinkonzentrationen im direkten Kläranlagenablauf quantifiziert.

Nach Kenntnis des Autors der vorliegenden Arbeit sind in der Literatur bislang keine Konzentrationen des Acridins in der wässrigen Phase von Fließgewässern beschrieben. In bisherigen Studien wurden häufig nur Sedimentkonzentrationen untersucht [69–72, 191]. Basierend auf den in dieser Arbeit erkannten hohen Konzentrationen und den bekannten cancerogenen Eigenschaften einiger Verbindungen aus der Gruppe der N-Heterocyclen sind fortführende Untersuchungen bzgl. des Verhaltens und potentieller Eintragspfade in Fließgewässern und Kläranlagen daher eindringlich angeraten.

7.3. Untersuchungen zur Adsorption auf Aktivkohle

Neben der chemischen Charakterisierung von Grundwasser- und Flusswasserproben an Altlaststandorten wurden Untersuchungen zur Eignung von Aktivkohle als Adsorbens bei der Sanierung teerbelasteter Standorte durchgeführt. Berücksichtigt wurden hierbei im Besonderen die heterocyclischen Verbindungen, die in hohen Konzentrationen an den Standorten gefunden wurden.

Um eine verlässliche Aussage zur Adsorbierbarkeit der NSO-HET auf Aktivkohlen treffen zu können, wurden in der vorliegenden Arbeit Batchversuche zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen nach Freundlich durchgeführt und die Ergebnisse mit Säulenversuchen verglichen. Über den Vergleich der Adsorptionsparameter und der gefundenen guten Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden verschiedenartigen Versuchsansätze, konnte die Verlässlichkeit der erhaltenen Daten aufgezeigt werden. Weiterhin wurden nahezu identische Ergebnisse über zwei verschiedene Analysemethoden mittels HS-GC bzw. HPLC zur Auswertung der Ergebnisse ermittelt. Ein vergleichsweise großer Unterschied in der Adsorptionskapazität konnte hingegen bei der Verwendung unterschiedlicher Produktionschargen der Aktivkohle beobachtet werden. Eine Übertragbarkeit der ermittelten Adsorptionsisothermenparameter nach Freundlich soll durch den in Kapitel 6.6.5 dargestellten Vergleich der verschiedenen Aktivkohlesorten gewährleistet werden.

Zudem zeigte sich die gute Anwendbarkeit von Modellansätzen zur Bestimmung von Durchbruchkurven, wie beispielsweise die verwendete Software LDF, die auf der IAS-Theorie basiert. Aus der Abschätzung der kinetischen Parameter zur Film- und Porendiffusion über die im Programm hinterlegten empirischen Korrelationen wurden jedoch grundsätzlich zu hohe Werte erhalten.

Aus den Ergebnissen wird eine gute Adsorbierbarkeit der NSO-HET im Vergleich mit anderen Teerölschadstoffen wie den PAK deutlich. Demnach kann die Anwendbarkeit von

Aktivkohle als Adsorbiermaterial im Zusammenhang der Sanierung von teerbelasteten Altlaststandorten auch in Anwesenheit der NSO-HET bestätigt werden.

Unter den untersuchten Verbindungen erwiesen sich die monocyclischen BTEX und die Phenole als am schlechtesten adsorbierbar und sollten daher bei der Dimensionierung eines Adsorberreaktors, sowie dessen Überwachung unbedingt berücksichtigt werden. Zudem konnten die BTEX an Altlaststandorten auch in großer Distanz zum Schadensherd nachgewiesen werden (z.B. im Uferbereich am Standort Lünen, Kapitel 6.1).

Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Adsorption komplexer, realer Systeme mit einer Vielzahl konkurrierender Verbindungen konnte mit dem Säulenversuch mit Grundwasser des Standortes in Lünen gezeigt werden. Erwartungsgemäß können hier die monocyclischen Verbindungen wie die BTEX und die Phenole als erste Komponenten im Ablauf des Filters nachgewiesen werden und begrenzen damit die Filterlaufzeit auch unter annähernd realen Bedingungen. Unter den Versuchsbedingungen und der diesbezüglich relativ kurzen Versuchslaufzeit von 100 Tagen konnte keine Beeinflussung der Filterlaufzeit durch etwaige mikrobielle Abbauprozesse festgestellt werden.

Auch die beiden seit inzwischen 10 Jahren in Betrieb stehenden PRB Systeme in Brunn am Gebirge bzw. Karlsruhe bestätigen (bezogen auf das analysierte Substanzspektrum) eine hervorragende Reinigungsleistung des erfassten Grundwassers. So konnten in den Abläufen der Gates keine nennenswerten Konzentrationen der Substanzen nachgewiesen werden und demnach eine Reinigungsleistung von >99% für beide Systeme aufgezeigt werden.

Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten der N-HET unter sauren Bedingungen veranschaulichen eine nahezu uneingeschränkte Adsorbierbarkeit des 2-Methylchinolins bei pH-Werten größer 5,5. Basierend auf den in der Literatur verfügbaren pKs-Werten der N-HET sollte daher im für Grundwässer typischen pH-Bereich zwischen 6-8 allgemein keine verringerte Adsorbierbarkeit der Substanzgruppe zu erwarten sein. In sehr sauren und zugleich oftmals huminsäurehaltigen Grundwässern sollten jedoch Verbindungen wie die Chinoline und im Besonderen auch die in dieser Arbeit nicht untersuchten Pyridine unbedingt berücksichtigt werden. Zudem kann die Anwesenheit von Huminsäuren oder anderen in natürlichen Wässern vorliegenden Makromolekülen aufgrund einer Blockierung der Mikroporen zu einer generell geringeren Adsorptionskapazität von Aktivkohlen [204] führen.

8. Literatur

1. Umweltbundesamt (2010) Wasserwirtschaft in Deutschland. Teil 1 Grundlagen, Dessau-Roßlau.
2. World Water Assessment Programme (2009) The United Nations World Water Development Report 3. Water in a Changing World, Paris (UNESCO), London (earthscan).
3. Europäisches Parlament (2006) Richtlinie 2006/118/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung. Amtsblatt der europäischen Union L372: 19-31.
4. Europäisches Parlament (2000) Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.
5. Collin, G.; Höke, H. (1995) Tar and Pitch. In: Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry, A26, fifth completely revised edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 91–127.
6. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (2003) Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz (MALBO), Band 16. Mobilität und Mobilisierbarkeit von Eisenkomplexierten Cyaniden, Essen.
7. Mänz, J. S.; Siemers, A.-K.; Palm, W.-U.; Ruck, W.; Steffen, D. (2010) Orientierende Untersuchungen von NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern. Betrachtung von Sediment- und Wasserphase. Projektbericht. Verfügbar unter www.nlwkn.niedersachsen.de. Zuletzt aufgerufen am 24.02.12.
8. Siemers, A.-K. (2010) Polyaromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen in niedersächsischen Fließgewässern und Sedimenten. Diplomarbeit, Leuphana Universität Lüneburg.
9. Gellersen, J. (2012) Einfluss einer Teerölastlast auf die Konzentration von NSO-Heterocyclen, PAK und Phenolen in Fließgewässern analysiert mittels GC-MS und LC-MS/MS. Masterarbeit, Leuphana Universität Lüneburg. (noch nicht abgeschlossen)
10. US EPA (2010) Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows (EPI-Suite). United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
11. Lide, D. R. (2007) CRC handbook of chemistry and physics on CD-ROM, 2007th edn. CRC Press, Boca Raton.
12. Bednár, P.; Barták, P.; Adamovský, P.; Gavenda, A.; Sevcik, J.; Stránský, Z. (2001) Capillary electrophoresis of methyl derivatives of quinolines. I. Journal of Chromatography A 917:319–329.
13. Perrin, D. D. (1965) Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution. Zitiert in: Bednar et al. 2001, Journal of Chromatography A 917:319-329.
14. Boraei, A. A. A. (1994) Medium effects on the ionization constants of some quinoline derivatives. Monatshefte für Chemie 125(8-9):869–876.

15. Knight, S. B.; Wallick, R. H.; Balch, C. (1955) The Ultraviolet Absorption Spectra and the Dissociation Constants of the Monochloroquinolines and the Methylquinolines. *Journal of the American Chemical Society* 77(9):2577–2579.
16. Kubin, J.; Testa, A. C. (1994) Excited state protonation of phenylpyridines. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 83:91–96.
17. US EPA 126 Priority Pollutants. Appendix A to 40 CFR, Part 423.
18. IARC (1973) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 3. Certain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heterocyclic Compounds. Summary of Data Reported and Evaluation. World Health Organization - International Agency for Research on Cancer, Lyon.
19. IARC (1983) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 32. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Summary of Data Reported and Evaluation. World Health Organization - International Agency for Research on Cancer, Lyon.
20. IARC (2010) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 92. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. World Health Organization - International Agency for Research on Cancer, Lyon.
21. IARC (1982) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 29. Some Industrial Chemicals and Dyestuffs. World Health Organization - International Agency for Research on Cancer, Lyon.
22. IARC (2000) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 77. Some Industrial Chemicals. World Health Organization - International Agency for Research on Cancer, Lyon.
23. Hirao, K.; Shinohara, Y.; Tsuda, H.; Fukushima, S.; Takahashi, M.; Ito, N. (1976) Carcinogenic Activity of Quinoline on Rat Liver. *Cancer Research* 36:329–335.
24. LaVoie, E. J.; Dolan, S.; Little, P.; Wang, C.-X.; Sugie, S.; Rivenson, A. (1988) Carcinogenicity of Quinoline, 4- and 8-Methylquinoline and Benzoquinolines in Newborn Mice and Rats. *Food and Chemical Toxicology* 26(7):625–629.
25. Nagao, M.; Yahagi, T.; Seino, Y.; Sugimura, T.; Ito, N. (1977) Mutagenicities of Quinoline and its Derivatives. *Mutation Research* 42:335–342.
26. US EPA (2001) Toxicological Review of Quinoline. Washington, DC.
27. Sideropoulos, A. S.; Specht, S. M. (1984) Evaluation of Microbial Testing Methods for the Mutagenicity of Quinoline and Its Derivatives. *Current Microbiology* 11:59–66.
28. IARC (1995) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 63. Dry Cleaning, Some Chlorinated Solvents and Other Industrial Chemicals. World Health Organization - International Agency for Research on Cancer, Lyon.
29. Bleeker, E. A. J.; van der Geest, H. G.; Kraak, H. S.; Voogt, P. de; Admiraal, W. (1998) Comparative ecotoxicity of NPAHs to larvae of the midge *Chironomus riparius*. *Aquatic Toxicology* 41:51–62.
30. Southworth, G.; Beauchamp, J. J.; Schmieder, P. (1978) Bioaccumulation Potential and Acute Toxicity of Synthetic Fuels Effluents in Freshwater Biota: Azaarenes. *Environmental Science & Technology* 12(9):1062–1066.

31. Wiegmann, S.; Vlaardingen, P. L. A.; Bleeker, E. A. J.; Voogt, P. de; Kraak, H. S. (2001) Phototoxicity of Azaarene Isomers to the Marine Flagellate *Dunaliella Tertiolecta*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(7):1544–1550.
32. Eastmond, D. A.; Booth, G. M.; Lee, M. L. (1984) Toxicity, Accumulation, and Elimination of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in *Daphnia magna*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 13:105–111.
33. Blum, P.; Sagner, A.; Tiehm, A.; Martus, P.; Wendel, T.; Grathwohl, P. (2011) Importance of heterocyclic aromatic compounds in monitored natural attenuation for coal tar contaminated aquifers: A review. *Journal of Contaminant Hydrology* 126(3-4):181–194.
34. Eisentraeger, A.; Brinkmann, C.; Hollert, H.; Sagner, A.; Thiem, A.; Neuwoehner, J. (2008) Heterocyclic Compounds: Toxic Effects Using Algae, Daphnids, and the Salmonella/Microsome Test Taking Methodical Quantitative Aspects Into Account. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(7):1590–1596.
35. Blotevogel, J.; Reineke, A.-K.; Hollender, J.; Held, T. (2008) Identifikation NSO-heterocyclischer Prioritäts-substanzen zur Erkundung und Überwachung Teeröl-kontaminierter Standorte. *Grundwasser* 13(3):147–157.
36. Lima, A. L. C.; Farrington, J. W.; Reddy, C. M. (2005) Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. *Environmental Forensics* 6(2):109–131.
37. Benner, B. A.; Gordon, G. E. (1989) Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study. *Environmental Science & Technology* 23:1269–1278.
38. Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (2002) Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology* 36(6):1169–1180.
39. Cooper, D. A. (2003) Exhaust emissions from ships at berth. *Atmospheric Environment* 37:3817–3830.
40. Yang, H.-H.; Lee, W.-J.; Chen, S.-J.; Lai, S.-O. (1998) PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* 60:159–174.
41. Mastral, A. M.; Callén, M. S. (2000) A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. *Environmental Science & Technology* 34(15):3051–3057.
42. Jenkins, B. M.; Jones, A. D.; Turn, S. Q.; Williams, R. B. (1996) Particle Concentrations, Gas-Particle Partitioning, and Species Intercorrelations for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Emitted During Biomass Burning. *Atmospheric Environment* 30(22):3825–3835.
43. Oanh, N. T. K.; Reutergardh, L. B.; Dung, N. T. (1999) Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particulate Matter from Domestic Combustion of Selected Fuels. *Environmental Science & Technology* 33(16):2703–2709.
44. Chen, Y.; Sheng, G.; Bi, X.; Feng, Y.; Mai, B.; Fu, J. (2005) Emission Factors for Carbonaceous Particles and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Coal Combustion in China. *Environmental Science & Technology* 39(6):1861–1867.

45. Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (2001) Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science & Technology* 35(9):1716–1728.
46. Masclet, P.; Cachier, H.; Liousse, C.; Wortham, H. (1995) Emissions of Polycyclic aromatic hydrocarbons by savanna fires. *Journal of Atmospheric Chemistry* 22(1-2):41–54.
47. Freeman, D. J.; Catell, C. R. (1990) Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 24:1581–1585.
48. Grimmer, G.; Jacob, J.; Naujack, K.-W. (1983) Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* 314(1):29–36.
49. Aislabie, J.; Balks, M.; Astori, N.; Stevenson, G.; Symons, R. (1999) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fuel-Oil Contaminated Soils, Antarctica. *Chemosphere* 39(13):2201–2207.
50. Westerholm, R. N.; Alsberg, T.; Frommelin, A. B.; Strandell, M. E. (1988) Effect of Fuel Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content on the Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Mutagenic Substances from a Gasoline-Fueled Automobile. *Environmental Science & Technology* 22:925–930.
51. Bernabai, M.; Reda, R.; Galiero, G.; Bocchinfuso, G. (2003) Determination of total and polycyclic aromatic hydrocarbons in aviation jet fuel. *Journal of Chromatography A* 985:197–203.
52. Zhang, Y.; Tao, S. (2009) Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* 43(4):812–819.
53. Kawamura, K.; Suzuki, I. (1994) Ice Core Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons over the Past 400 Years. *Naturwissenschaften* 81:502–505.
54. Sehili, A. M.; Lammel, G. (2007) Global fate and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from Europe and Russia. *Atmospheric Environment* 41(37):8301–8315.
55. Laflamme, R.; Hites, R. (1978) The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*(42):289–303.
56. Pelzer, G.; Steffen, D.; Lach, G. (2003) Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Schwebstoffen und Sedimenten niedersächsischer Fließgewässer (1995-2000). *Oberirdische Gewässer* 17. Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hildesheim.
57. Ma, W.-l.; Qi, H.; Li, Y.-f.; Liu, L.-y.; Sun, D.-z.; Wang, D.-g.; Zhang, Z.; Tian, C.-g.; Shen, J.-m. (2011) Seasonal and Spatial Variations of Air Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Northeastern Chinese Urban Region. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 86:43–49.
58. Takada, H.; Onda, T.; Ogura, N. (1990) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environmental Science & Technology* 24(8):1179–1186.
59. Li, Q.; Zhang, X.; Yan, C. (2010) Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contamination of Recent Sediments and Marine Organisms from Xiamen Bay, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58(3):711–721.

60. Baumard, P.; Budzinski, G. P.; Sorbe, J. C.; Burgeot, T.; Bellocq, J. (1998) Concentrations of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in Various Marine Organisms in Relation to those in Sediments and to Trophic Level. *Marine Pollution Bulletin* 36(12):951-960.
61. Schade, T.; Andersson, J. T. (2006) Speciation of Alkylated Dibenzothiophenes in a Deeply Desulfurized Diesel Fuel. *Energy & Fuels* 20(4):1614–1620.
62. Liang, F.; Lu, M.; Birch, M.; Keener, T.; Liu, Z. (2006) Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection. *Journal of Chromatography A* 1114(1):145–153.
63. Andersson, J. T.; Schmidt, B. (1995) Polycyclic aromatic sulfur heterocycles IV. Determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector. *Journal of Chromatography A*:325–338.
64. Moustafa, N. E.; Andersson, J. T. (2011) Analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Egyptian petroleum condensate and volatile oils by gas chromatography with atomic emission detection. *Fuel Processing Technology* 92(3):547–555.
65. Yamamoto, M.; Taguchi, K.; Sasaki, K. (1991) Basic nitrogen compounds in bitumen and crude oils. *Chemical Geology* 93:193–206.
66. von Mühlen, C.; de Oliveira, E. C.; Morrison, P. D.; Zini, C. A.; Caramão, E. B.; Marriott, P. J. (2007) Qualitative and quantitative study of nitrogen-containing compounds in heavy gas oil using comprehensive two-dimensional gas chromatography with nitrogen phosphorus detection. *Journal of Separation Science* 30(18):3223–3232.
67. Rocha da Luz, E.; Mota Gonsalves, T. F.; Queiroz Aucélio, R. (2009) Determination of basic azaarenes in aviation kerosene by solid-phase extraction and HPLC-fluorescence detection. *Journal of Separation Science* 32(12):2058–2065.
68. de Voogt, P.; Laane, R. W. (2009) Assessment of azaarenes and azaarones (oxidized azaarene derivatives) in the Dutch coastal zone of the North Sea. *Chemosphere* 76(8):1067–1074.
69. Krone, C. A.; Burrows, D. G.; Brown, D. W.; Robisch, P. A.; Friedman, A. J.; Malins, D. C. (1986) Nitrogen-containing aromatic compounds in sediments from a polluted harbor in Puget Sound. *Environmental Science & Technology* 20(11):1144–1150.
70. Onuska, F. I.; Terry, K. A. (1989) Identification and quantitative analysis of nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of High Resolution Chromatography* 12(6):362–367.
71. Wakeham, S. G. (1979) Azaarenes in Recent lake sediments. *Environmental Science & Technology* 13(9):1118–1123.
72. Osborne, P. J.; Preton, M. R.; Chen, H.-Y. (1997) Azaarenes in sediments, suspended particles and aerosol associated with the River Mersey estuary. *Marine Chemistry* 58:73–83.
73. Chen, H.-Y.; Su, C.-C.; Hung, C.-C.; Yeh, T.-C.; Shen, Y.-H.; Tsai, C.-H.; Chen, L.-D.; Gong, G.-C. (2008) Occurrence of azaarenes in sediments of the Danshuei River, Taiwan—The use of azaarenes as indicator of anthropogenic source to the estuarine system. *Environmental Toxicology* 23(1):25–35.

74. Chen, H.-Y.; Preston, M. R. (1998) Azaarenes in the Aerosol of an Urban Atmosphere. *Environmental Science & Technology* 32(5):577–583.
75. Chen, H.-Y.; Preston, M. R. (1997) Gas/Particle Partitioning Behaviour of Azaarenes in an Urban Atmosphere. *Environmental Pollution* 97:169–174.
76. Chen, H.-Y.; Preston, M. R. (2004) Measurement of semi-volatile azaarenes in airborne particulate and vapor phase. *Analytica Chimica Acta* 501(1):71–78.
77. Adams, J.; Atlas, E. L.; Glam, C.-S. (1982) Ultratrace Determination of Vapor-Phase Nitrogen Heterocyclic Bases in Ambient Air. *Analytical Chemistry* 54(9):1515–1518.
78. Delhomme, O.; Millet, M. (2008) Comparison of Two Analytical Methods for the Determination of Azaarenes in Atmospheric Particulate Matter. *Polycyclic Aromatic Compounds* 28(4-5):518–532.
79. Nielsen, T.; Clausen, P. (1986) Determination of basic azaarenes and polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 187:223–231.
80. Lintelmann, J.; França, M. H.; Hübner, E.; Matuschek, G. (2010) A liquid chromatography–atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric method for the determination of azaarenes in atmospheric particulate matter. *Journal of Chromatography A* 1217(10):1636–1646.
81. Nito, S.; Ishizaki, S. (1997) Identification of Azaarenes and other Basic Compounds in Fly Ash from Municipal Waste Incinerator by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. *Chemosphere* 35(8):1755–1772.
82. Khoroshko, L. O.; Petrova, V. N.; Takhistov, V. V.; Viktorovskii, I. V.; Lahtiperä, M.; Paasivirta, J. (2007) Sulfur organic compounds in bottom sediments of the eastern Gulf of Finland. *Environmental Science and Pollution Research - International* 14(6):366–376.
83. Rostad, C. E.; Pereira, W. E.; Hult, M. F. (1985) Partitioning studies of coal-tar constituents in a two-phase contaminated ground-water system. *Chemosphere* 14(8):1023–1036.
84. Wright, C. W.; Later, D. W.; Wilson, B. W. (1985) Comparative Chemical Analysis of Commercial Creosotes and Solvent Refined Coal-II Materials by High Resolution Gas Chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications* 8:283–289.
85. Lopez-Avila, V.; Kraska, S.; Flanagan, M. (1988) Mass Spectrometric Analysis of Azaarenes in a Coal Tar. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 33(2):91–112.
86. Nestler, F. H. M. (1974) Characterization of Wood-Preserving Coal-Tar Creosote by Gas-Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry* 46(1):46–53.
87. Motohashi, N.; Kamata, K.; Meyer, R. (1991) Chromatographic Separation and Determination of Carcinogenic Benz[c]acridines in Creosote Oils. *Environmental Science & Technology* 25(2):342–346.
88. Scaroni, A. W.; Khan, M. R.; Eser, S.; Radovic, L. R. (1995) Coal Pyrolysis. In: *Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry A7*, fifth completely revised edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 245–280.

89. Luthy, R. G.; Dzombak, D. A.; Peters, C.; Roy, S. B.; Ramaswami, A.; Nakles, D. V.; Nott, B. R. (1994) Remediating Tar-Contaminated Soils at Manufactured Gas Plant Sites. *Environmental Science & Technology* 28(6):266-276.
90. Mansfeldt, T. (2000) Ehemalige Gaswerk- und Zechen-Kokereistandorte in Nordrhein-Westfalen. *Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung – Z. Umweltchem.* 12(3):122–123.
91. Eberhardt, C.; Grathwohl, P. (2002) Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *Journal of Contaminant Hydrology* 59:45–66.
92. Bundesministerium der Justiz (1999) Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV).
93. Kern, F. (1990) Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle. Erkundung ehemaliger Gaswerksstandorte. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
94. ARCADIS Consult GmbH; Dörr, H.; Held, T.; Jacob, H.; Rinck, C. von; Rippen, G. (2002) Handbuch Altlasten. Untersuchung von altlastverdächtigen Flächen und Schadensfällen. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden.
95. Mueller, J. G.; Lantz, S. E.; Ross, D.; Colvin, R. J.; Middaugh, D. P.; Pritchard, P. H. (1993) Strategy using bioreactors and specially selected microorganisms for bioremediation of groundwater contaminated with creosote and pentachlorophenol. *Environmental Science & Technology* 27(4):691–698.
96. Goerlitz, D. F.; Troutman, D. E.; Godsy, E. M.; Franks, B. J. (1985) Migration of wood-preserving chemicals in contaminated groundwater in a sand aquifer at Pensacola, Florida. *Environmental Science & Technology* 19(10):955–961.
97. Johansen, S. S.; Hansen, A. B.; Mosbæk, H.; Arvin, E. (1997) Identification of Heteroaromatic and other Organic Compounds in Ground Water at Creosote-Contaminated Sites in Denmark. *Ground Water Monitoring & Remediation* 17(2):106–115.
98. Schlanges, I.; Meyer, D.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2008) Identification, Quantification and Distribution of PAC-Metabolites, Heterocyclic PAC and Substituted PAC in Groundwater Samples of Tar-Contaminated Sites from Germany. *Polycyclic Aromatic Compounds* 28(4-5):320–338.
99. Mundt, M.; Hollender, J. (2005) Simultaneous determination of NSO-heterocycles, homocycles and their metabolites in groundwater of tar oil contaminated sites using LC with diode array UV and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 1065(2):211–218.
100. Zamfirescu, D.; Grathwohl, P. (2001) Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology* 53(3-4):407–427.
101. MacKay, D. M.; Cherry, J. A. (1989) Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology* 23(6):630–636.
102. Fountain, J. C.; Klimek, A.; Beikirch, M. G.; Middleton, T. M. (1991) The use of surfactants for in situ extraction of organic pollutants from a contaminated aquifer. *Journal of Hazardous Materials* 28:295–311.

103. Mulligan, C. N.; Yong, R. N.; Gibbs, B. F. (2001) Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology* 60:371–380.
104. Thiruvengkatachari, R.; Vigneswaran, S.; Naidu, R. (2008) Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14(2):145–156.
105. Gavaskar, A. R. (1999) Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials* 68:41–71.
106. Richardson, J. P.; Nicklow, J. W. (2002) In Situ Permeable Reactive Barriers for Groundwater Contamination. *Soil and Sediment Contamination* 11(2):241–268.
107. Simon, F.-G.; Meggyes, T. (2000) Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 1. Treatment processes for pollutants. *Land Contamination & Reclamation* 8(2):103–117.
108. Puls, R. W. (2006) Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned on Design, Contaminant Treatment, Longevity, Performance Monitoring and Cost - An Overview. *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation* 3(23):221–229.
109. Smith, J.; Boshoff, G.; Bone, B. (2003) Good practice guidance on permeable reactive barriers for remediating polluted groundwater, and a review of their use in the UK. *Land Contamination & Reclamation* 11(4):411–418.
110. Scherer, M. M.; Richter, S.; Valentine, R. L.; Alvarez, P. J. J. (2000) Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30(3):363–411.
111. Vogan, J. L.; Focht, R. M.; Clark, D. K.; Graham, S. L. (1999) Performance evaluation of a permeable reactive barrier for remediation of dissolved chlorinated solvents in groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 68:97–108.
112. Wilkin, R.; Puls, R. W.; Sewell, G. W. (2003) Long-Term Performance of Permeable Reactive Barriers Using Zero-Valent Iron: Geochemical and Microbiological Effects. *Ground Water Monitoring & Remediation* 41(4):493–503.
113. McMahan, P. B.; Dennehy, K. F.; Sandstrom, M. W. (1999) Hydraulic and Geochemical Performance of a Permeable Reactive Barrier Containing Zero-Valent Iron, Denver Federal Center. *Ground Water* 37(3):396–404.
114. McGovern, T.; Guerin, T. F.; Horner, S.; Davey, B. (2002) Design, Construction and Operation of a Funnel and Gate In-Situ Permeable Reactive Barrier for Remediation of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater. *Water, Air and Soil Pollution* 136:11–31.
115. Guerin, T. F.; Horner, S.; McGovern, T.; Davey, B. (2002) An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. *Water Research* 36:15–24.
116. Niederbacher, P.; Nahold, M. (2005) Installation and operation of an Adsorptive Reactor and Barrier (AR&B) system in Brunn am Gebirge, Austria. In: *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*. Elsevier, S. 283–309.
117. Vignola, R.; Bagatin, R.; De Folly D'Auris, A.; Flego, C.; Nalli, M.; Ghisletti, D.; Millini, R.; Sisto, R. (2011) Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): One year of field experience in a refinery groundwater—Part 1: The performances. *Chemical Engineering Journal* 178:204–209.

118. Conca, J. L.; Wright, J. (2006) An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd. *Applied Geochemistry* 21(8):1288–1300.
119. Ludwig, R. D.; McGregor, R. G.; Blowes, D. W.; Benner, S. G.; Mountjoy, K. (2002) A Permeable Reactive Barrier for Treatment of Heavy Metals. *Ground Water* 40(1):59–66.
120. Benner, S. G.; Blowes, D. W.; Ptacek, C. J. (1997) A Full-Scale Porous Reactive Wall for Prevention of Acid Mine Drainage. *Ground Water Monitoring & Remediation*, Fall 1997:99–107.
121. Gibert, O.; Pablo, J. de; Luis Cortina, J.; Ayora, C. (2003) Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 78(5):489–496.
122. BMBF Förderschwerpunkt KORA - Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden. www.natural-attenuation.de. Zuletzt aufgerufen am 16.02.2012.
123. Werner, P. (Hrsg.) (2008) Leitfaden "natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten". Themenverbund 2 "Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, (Holz-) Imprägnierung" im BMBF-Förderschwerpunkt "Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden" (KORA). Inst. für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pirna.
124. Michels, J.; Stuhmann, M.; Frey, C.; Koschitzky, H.-P. (Hrsg.) (2008) Handlungsempfehlungen. Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. DEHEMA e.V., Frankfurt am Main.
125. Dyreborg, S.; Arvin, E.; Broholm, K. (1997) Biodegradation of NSO-compounds under different redox-conditions. *Journal of Contaminant Hydrology* 25:177–197.
126. Vasilieva, V.; Scherr, K. E.; Edelman, E.; Hasinger, M.; Loibner, A. P. (2011) Comprehensive GC2/MS for the monitoring of aromatic tar oil constituents during biodegradation in a historically contaminated soil. *Journal of Biotechnology*. Bislang nur Online verfügbar.
127. Rockne, K. J.; Strand, S. E. (1998) Biodegradation of Bicyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Enrichments. *Environmental Science & Technology* 32(24):3962–3967.
128. Licht, D.; Ahring, B. K.; Arvin, E. (1996) Effects of electron acceptors, reducing agents, and toxic metabolites on anaerobic degradation of heterocyclic compounds. *Biodegradation* 7:83–90.
129. Pereira, W. E.; Rostad, C. E.; Updegraff, D. M.; Bennett, J. L. (1987) Fate and Movement of Azaarenes and their Anaerobic Biotransformation Products in an Aquifer Contaminated by Wood-Treatment Chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 6:163–176.
130. Fetzner, S. (1998) Bacterial degradation of pyridine, indole, quinoline, and their derivatives under different redox conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 49:237–250.
131. Dyreborg, S.; Arvin, E.; Broholm, K.; Christensen, J. (1996) Biodegradation of Thiophene, Benzothiophene, and Benzofuran with Eight Different Primary Substrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(12):2290–2292.

132. Bundesministerium der Justiz (2011) Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung vom 3. Mai 2011. Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. TrinkwV 2001.
133. Europäisches Parlament (2008) Richtlinie 2008/105/EG des europäischen Parlamentes und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG.
134. Altmeyer, M.; Bach, T.; Dieter, H.; Häfner, K.; Leuchs, W.; Moll, B.; Siegert, G.; Trenck, K. von der; Six, E.; Wollin, K. (2004) Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Düsseldorf.
135. Dieter, H.; Frank, D.; Herrmann, H.; Konietzka, R.; Moll, B.; Six, E.; Stockerl, R.; von der Trenck, K. (2010) Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. NSO-Heterocyclen. Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser.
136. Cammann, K. (Hrsg.) (2010) Instrumentelle Analytische Chemie. Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, 1st edn. Spektrum Akad. Verl, Heidelberg.
137. Schwedt, G. (2008) Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis, 2nd edn. Wiley-VCH-Verl., Weinheim.
138. Schwedt, G.; Vogt, C. (2010) Analytische Trennmethoden. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim.
139. Christian, G. D. (2004) Analytical chemistry, 6th edn. Wiley, Hoboken, NJ.
140. Kromidas, S. (2011) Validierung in der Analytik, 2nd edn. Wiley-VCH, Weinheim.
141. US EPA (2008, letzte Aktualisierung) Compendium SW-846. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846).
142. US EPA (1986) Method 8100. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
143. US EPA (1986) Method 8310. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
144. US EPA (2007) Method 8272. Parent and Alkyl Polycyclic Aromatics in Sediment Pore Water by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry in Selected Ion Monitoring Mode.
145. US EPA Method 610. Appendix A to Part 136: Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater. Method 610 – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
146. Song, Y. F.; Jing, X.; Fleischmann, S.; Wilke, B.-M. (2002) Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere* 48:993–1001.
147. US EPA (1996) Method 3540C. Soxhlet Extraction.
148. US EPA (1994) Method 3541. Automated Soxhlet Extraction.
149. US EPA (2007) Method 3550C. Ultrasonic Extraction.
150. US EPA (1996) Method 3561. Supercritical Fluid Extraction of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons.
151. US EPA (2007) Method 3535A. Solid-Phase Extraction (SPE).
152. US EPA (1996) Method 3510C. Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction.

153. US EPA (1996) Method 3520C. Continuous Liquid-Liquid Extraction.
154. DIN-Norm (1996) 38414-21: Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion, 1996-02. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA / Beuth Verlag.
155. DIN-Norm (2002) 38414-23: Bestimmung von 15 polycyclischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) und Fluoreszenzdetektion, 2002-02. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA / Beuth Verlag.
156. DIN-Norm (2007) 38407-39 (Vorschlag): Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) - Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA / Beuth Verlag.
157. DIN-Norm (1995) 38407-8: Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion, 1995-10. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA / Beuth Verlag.
158. DIN EN ISO Norm (2003) 17993: Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA / Beuth Verlag.
159. ISO-Norm (2011) 28540: Water Quality - Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Water - Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS). International Organization for Standardization (ISO), Genf, Schweiz.
160. Geißler, A.; Schöler, H. F. (1994) Gaschromatographic Determination of Phenol, Methylphenols, Chlorophenols, Nitrophenols and Nitroquinones in Water at $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$. *Water Research* 28(10):2047-2053.
161. Renberg, L. (1981) Gas Chromatographic Determination of Phenolic Compounds in Water as their Pentafluorbenzyl Derivatives. *Chemosphere* 10(7):767-773.
162. US EPA (2007) Method 8041A. Phenols by Gas Chromatography.
163. Zhao, R.-S.; Cheng, C.-G.; Yuan, J.-P.; Jiang, T.; Wang, X.; Lin, J.-M. (2007) Sensitive measurement of ultratrace phenols in natural water by purge-and-trap with in situ acetylation coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387(2):687-694.
164. Boyd, T. J. (1994) Identification and quantification of mono-, di- and trihydroxybenzenes (phenols) at trace concentrations in seawater by aqueous acetylation and gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A* 662:281-292.
165. Bao, M. L.; Pantani, F.; Barbieri, K.; Burrini, D.; Griffini, O. (1996) Direct acetylation followed by solid-phase disk extraction and GC-ITDMS for the determination of trace phenols in water. *Chromatographia* 42(3-4):227-233.
166. US EPA (Erscheinungsdatum unbekannt) Method 604. Phenols.
167. US EPA (Erscheinungsdatum unbekannt) Method 625. Appendix A to Part 136: Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater. Method 625 – Base/Neutrals and Acids.

168. Mußmann, P.; Levsen, K.; Radeck, W. (1994) Gas-chromatographic determination of phenols in aqueous samples after solid phase extraction. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 348(10):654–659.
169. Bigley, F. P.; Grob, R. L. (1985) Determination of Phenols in Water and Wastewater by Post-Column Reaction Detection High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography* 350:407–416.
170. Rostad, C. E.; Pereira, W. E.; Ratcliff, S. M. (1984) Bonded-phase extraction column isolation of organic compounds in groundwater at a hazardous waste site. *Analytical Chemistry* 56(14):2856–2860.
171. Galceran, M. T.; Jauregui, O. (1995) Determination of phenols in sea water by liquid chromatography with electrochemical detection after enrichment by using solid-phase extraction cartridges and disks. *Analytica Chimica Acta* 304:75–84.
172. Puig, D.; Barceló, D. (1995) Off-line and on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography for the determination of priority phenols in natural waters. *Chromatographia* 40(7-8):435–444.
173. Puig, D.; Barcelo, D. (1996) Comparison of different sorbent materials for on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatographic determination of priority phenolic compounds in environmental waters. *Journal of Chromatography A* 733(1-2):371–381.
174. Puig, D.; Barceló, D. (1997) Determination of polar priority phenols at parts per trillion levels in water using on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatography with coulometric detection. *Journal of Chromatography A* 778:313–319.
175. Koch, J.; Völker, P. (1995) Anreicherung von Phenolen aus Wasser mit Hilfe von hochporösem, chemisch vernetztem Polystyrol. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 23(2):66–71.
176. US EPA (2000) Method 528. Determination of Phenols in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS). Cincinnati, Ohio.
177. Cheung, J.; Wells, R. J. (1997) Analysis of phenolic compounds in effluent by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry with direct on-column benzylation: sensitive negative ion chemical ionisation gas chromatography-mass spectrometry detection of phenyl benzyl ethers. *Journal of Chromatography A* 771:203–211.
178. Pissolatto, T. M.; Schossler, P.; Geller, A. M.; Caramão, E. B.; Martins, A. F. (1996) Identification of phenolic compounds in waste water from coal gasification by SPE and GC/MS. *Journal of High Resolution Chromatography* 19(10):577–580.
179. León-González, M. E.; Pérez-Arribas, L. V. (2000) Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration. *Journal of Chromatography A* 902:3–16.
180. Klampfl, C. W.; Spanos, E. (1995) Separation of priority pollutant phenols on chemically modified poly(styrene-divinylbenzene) resins by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 715:213–218.
181. Mahugo Santana, C.; Sosa Ferrera, Z.; Esther Torres Padrón, M.; Juan Santana Rodríguez, J. (2009) Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches. *Molecules* 14(1):298–320.

182. Buchholz, K. D.; Pawliszyn, J. (1993) Determination of phenols by solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis. *Environmental Science & Technology* 27(13):2844–2848.
183. Johansen, S. S.; Pawliszyn, J. (1996) Trace analysis of hetero aromatic compounds (NSO) in water and polluted groundwater by Solid phase micro-extraction (SPME). *Journal of High Resolution Chromatography* 19:627-632.
184. Johansen, S. S.; Hansen, A. B.; Mosbæk, H.; Arvin, E. (1996) Method development for trace analysis of heteroaromatic compounds in contaminated groundwater. *Journal of Chromatography A* 738:295–304.
185. Jeanneau, L.; Faure, P.; Jarde, E. (2007) Influence of natural organic matter on the solid-phase extraction of organic micropollutants - Application to the water-extract from highly contaminated river sediment. *Journal of Chromatography A* 1173(1-2):1–9.
186. Meyer, S.; Steinhart, H. (2000) Effects of heterocyclic PAHs (N, S, O) on the biodegradation of typical tar oil PAHs in a soil / compost mixture. *Chemosphere* 40:359-367.
187. Kočí, K.; Petrovská, H.; Šimek, Z.; VaraĎová, E.; Syslová, A. (2007) Extraction of polycyclic aromatic nitrogen heterocycles from spiked soil samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 87(2):111–123.
188. Švábenský, R.; Oravec, M.; Šimek, Z. (2009) Determination of polycyclic aromatic nitrogen heterocycles in soil using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 89(3):167–181.
189. Marvin, C. H.; McCarry, B. E.; Villella, J.; Allan, L. M.; Bryant, D. W. (2000) Chemical and biological profiles of sediments as indicators of sources of genotoxic contamination in Hamilton Harbour. Part I: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and thia-arene compounds. *Chemosphere* 41:979–988.
190. Brumley, W. C.; Brownrigg, C. M.; Brilis, G. M. (1991) Characterization of nitrogen-containing aromatic compounds in soil and sediment by capillary gas chromatography-mass spectrometry after fractionation. *Journal of Chromatography* 23(558):223–233.
191. Furlong, E.; Carpenter, R. (1982) Azaarenes in Puget sound sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(8):1385–1396.
192. Dong, M. W.; Locke, D. C.; Hoffmann, D. (1977) Characterization of aza-arenes in basic organic portion of suspended particulate matter. *Environmental Science & Technology* 11(6):612–618.
193. Reineke, A.-K.; Göen, T.; Preiss, A.; Hollender, J. (2007) Quinoline and Derivatives at a Tar Oil Contaminated Site: Hydroxylated Products as Indicator for Natural Attenuation? *Environmental Science & Technology* 41(15):5314–5322.
194. Meyer, D. P. (2005) Untersuchung zum Ausbreitungsverhalten polyzyklischer aromatischer Verbindungen an teerkontaminierten Standorten. Dissertation, Universität Lüneburg.
195. Kümmel, R.; Worch, E. (1990) Adsorption aus wässrigen Lösungen. Mit 23 Tabellen, 1st edn. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig.
196. Bansal, R. C.; Goyal, M. (2005) Activated carbon adsorption. Taylor & Francis, Boca Raton.

197. Manes, M. (1998) Activated Carbon Adsorption Fundamentals. In: Meyer, R.A. (Hrsg.) Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. Volume 1. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, S. 26–68.
198. Hobby, R.; Gimbel, R. (2004) Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. Oldenbourg Industrieverl., München.
199. Clark, R. M.; Lykins, B. W. (1989) Granular activated carbon. Design, operation, and cost. Lewis Publishers, Chelsea.
200. DIN EN Norm (2009) 12915-1: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Granulierte Aktivkohle - Teil 1: Frische granulierte Aktivkohle. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
201. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. (2006) Activated carbon, 1st edn. Elsevier, Amsterdam.
202. Mohan, D.; Singh, K. P. (2005) Granular Activated Carbon. In: Lehr J, Keeley J, Lehr J (Hrsg.) Water Encyclopedia. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, S. 92–107.
203. Faust, S. D.; Aly, O. M. (1998) Chemistry of Water Treatment. 2nd Edition. Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington D.C.
204. Pelekani, C.; Snoeyink, V. L. (1999) Competitive Adsorption in Natural Water: Role of Activated Carbon Pore Size. Water Research 33(5):1209–1219.
205. Atkins, P. W.; Paula, J. de (2006) Physikalische Chemie. Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch, 4th edn. Wiley-VCH, Weinheim.
206. Mukherji, S. (2005) Adsorption of Organic Compounds. In: Lehr J, Keeley J, Lehr J (Hrsg.) Water Encyclopedia. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, S. 384–388.
207. Walters, R. W.; Luthy, R. G. (1984) Equilibrium Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water onto Activated Carbon. Environmental Science & Technology 18(6):395–403.
208. Dobbs, R. A.; Cohen, J. M. (1980) Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics. EPA-600/8-80-023, Cincinnati, Ohio.
209. Worch, E. (2008) Software: LDF v2.4, Breakthrough curve calculation. Dresden.
210. DIN-Norm (1985) 38402-13: German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; general information (group A); sampling from aquifers (A 13). Beuth Verlag GmbH, Berlin.
211. ISO-Norm (2001) Water quality -- Sampling -- Part 18: (5667-18:2001) Guidance on sampling of groundwater at contaminated sites.
212. Behörde für Gesundheit und Verbraucherschutz (BGV) (2011) Trinkwasser-Ringversuch O3 - Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe 04/11. Kenndaten, Einzelwerte, Diagramme - Bewertung. Endbericht. Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg.
213. Pignatello, J. J.; Xing, B. (1996) Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. Environmental Science & Technology 30(1):1–11.
214. Guerin, T. F. (1999) The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: a comparative study. J. Environ. Monit. 1:63–67.

215. Hawthorne, S. B.; Grabanski, C. B.; Martin, E.; Miller, D. J. (2000) Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A* 892(1-2):421–433.
216. Jonker, M. T. O.; Koelmans, A. A. (2002) Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment: Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism. *Environmental Science & Technology* 36(19):4107–4113.
217. Opel, O. (2008) Persistente organische Schadstoffe in Flusssedimenten Norddeutschlands. Verteilung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierter Biphenyle (PCB) und organochlorierter Pestizide auf die Korngrößenfraktionen. VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken.
218. Opel, O.; Palm, W.-U.; Steffen, D.; Ruck, W. K. (2011) Inside-sediment partitioning of PAH, PCB and organochlorine compounds and inferences on sampling and normalization methods. *Environmental Pollution* 159:924-931.
219. LGC Standards GmbH (2009) Statement of measurement, River Sediment - PAHs. Reference Material LGC6188, Teddington, Middlesex, UK.
220. Schubert, P.; Fernandez-Escobar, I.; Rosenberg, E.; Bayona, J.-M. (1998) Evaluation of desulfurization procedures for the elimination of sulfur interferences in the organotin analysis of sediments. *Journal of Chromatography A* 810(1-2):245–251.
221. You, J.; Lydy, M. J. (2004) Evaluation of Desulfuration Methods for Pyrethroid, Organophosphate, and Organochlorine Pesticides in Sediment with High Sulfur Content. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 47(2):148-153.
222. Brannon, J. M.; Karn, R. (1990) Cleanup of sediment extracts prior to PCB analysis. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44:542–548.
223. Folch, I.; Vaquero, M.; Comellas, L.; Broto-Puig, F. (1996) Extraction and clean-up methods for improvement of the chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludge-amended soils: elimination of lipids and sulphur. *Journal of Chromatography A* 719(1):121–130.
224. Yang, G.-p.; Zhang, Z.-b.; Zhang, J.-w.; Liu, L.-s. (1997) Analysis and distribution features of benzothiophene in sediments of Nansha Islands sea area. *Chin. J. Oceanol. Limnol.* 15(3):199–204.
225. US EPA (1996) Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Method 3660B: Sulfur Cleanup. OSWER Office of Resource Conservation and Recovery.
226. Schmitt, G.; Herbold, M. (2003) DINTEST 2003. Institut für Rechtsmedizin und Verkehrsmedizin der Universität Heidelberg, Heidelberg.
227. DIN-Norm (1994) 32645: Chemical analysis - Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions - Terms, methods, evaluation. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
228. NIST / EPA / NIH (1998) Mass Spectral Library - Main Library, Gaithersburg.
229. Mänz, J. S. (2007) Untersuchung des Adsorptionsverhaltens aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Grundwasserproben auf Aktivkohlen. Diplomarbeit, Universität Lüneburg.
230. Worch, E. (1993) Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe. *Vom Wasser* 81:289–297.

231. Huske, J. (2006) Die Steinkohlenzechen im Ruhrrevier. Daten und Fakten von den Anfängen bis 2005, 3rd edn. Dt. Bergbau-Museum, Bochum.
232. Schlanges, I. (2010) Polyzyklische Aromatische Verbindungen (PAV) im Grundwasser teerölkontaminierter Altlastenstandorte. reaktive Wandsysteme zur Grundwassersanierung. Dissertation, Leuphana Universität Lüneburg.
233. Liu, L.; Endo, S.; Eberhardt, C.; Grathwohl, P.; Schmidt, T. C. (2009) Partition Behaviour of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Between Aged Coal Tar and Water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28(8):1578–1584.
234. Lee, L. S.; Rao, S. C.; Okuda, I. (1992) Equilibrium Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal Tar into Water. *Environmental Science & Technology* 26(11):2110-2115.
235. Endo, S.; Xu, W.; Goss, K.-U.; Schmidt, T. C. (2008) Evaluating coal tar–water partitioning coefficient estimation Methods and solute–solvent molecular interactions in tar phase. *Chemosphere* 73(4):532–538.
236. Davis, G. B.; Barber, C.; Power, T. R.; Thierrin, J.; Patterson, B. M.; Rayner, J. L.; Wu, Q. (1999) The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 36:265–290.
237. www.ilseder-huette.de. Zuletzt aufgerufen am 21.02.2012.
238. Watsack, C. (2006) Die Eisenbahnen der Ilseder Hütte, 2005th edn. Watsack.Info, Ilsede.
239. Öllers, S.; Singer, H. P.; Fässler, P.; Müller, S. R. (2001) Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/ l level in surface and waste water. *Journal of Chromatography A* 911:225–234.
240. Andreozzi, R.; Raffaele, M.; Nicklas, P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50(10):1319–1330.
241. Ternes, T. A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32(11):3245–3260.
242. Leclercq, M.; Mathieu, O.; Gomez, E.; Casellas, C.; Fenet, H.; Hillaire-Buys, D. (2009) Presence and Fate of Carbamazepine, Oxcarbazepine, and Seven of Their Metabolites at Wastewater Treatment Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56(3):408–415.
243. Clara, M.; Strenn, B.; Kreuzinger, N. (2004) Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behavior of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research* 38(4):947–954.
244. Vogna, D.; Marotta, R.; Andreozzi, R.; Napolitano, A.; d'Ischia, M. (2004) Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54(4):497–505.
245. Kosjek, T.; Andersen, H. R.; Kompore, B.; Ledin, A.; Heath, E. (2009) Fate of Carbamazepine during Water Treatment. *Environmental Science & Technology* 43(16):6256–6261.
246. Chiron, S.; Minero, C.; Vione, D. (2006) Photodegradation Processes of the Antiepileptic Drug Carbamazepine, Relevant To Estuarine Waters. *Environmental Science & Technology* 40(19):5977–5983.

247. Calisto, V.; Domingues, M. R. M.; Ery, G. L.; Esteves, V. I. (2011) Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry. *Water Research* 45(3):1095–1104.
248. Andreozzi, R.; Marotta, R.; Pinto, G.; Pollio, A. (2002) Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36:2869–2877.
249. Hilmer, R.; Bergmann, U. (2012) Kläranlagen- und Kanal-Nachbarschaften. DWA-Landesverband Nord, Hildesheim.
250. Bullitta, R.-N. (2010) Informationsmaterial zum Altlaststandort Ilseder Hütte und der benachbarten Fuhse. Enthält 16 Tagesmittelwerte zur Fließgeschwindigkeit aus den Jahren 2006-2010 in der Fuhse bei Groß Ilsede. Persönliche Mitteilung.
251. Steffen, D. (2011) Daten des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz zu den Abflussmengen der Fuhse am Pegel in Peine. Persönliche Mitteilung.
252. Längert, H. (2009) Altlast N28 „Linoleumfabrik Brunn am Gebirge“. Beurteilung der Sanierungs- und Sicherungsmaßnahmen (§14 Altlastensanierungsgesetz). Sanierungsbericht.
253. Kühlers, D. / S. K. (2009) Informationsmaterial zur Sanierung des ehemaligen Gaswerkes Ost in Karlsruhe. Persönliche Mitteilung.
254. Stadtwerke Karlsruhe (2011) „Vom Stadtgas zum Erdgas“ – Aufbau der Karlsruher Gasversorgung. Begleitbroschüre zur Ausstellung „Karlsruhe gibt Gas – Vom Stadtgas zum Erdgas“ im Stadtmuseum Karlsruhe vom 18. März bis 19. Juni 2011.
255. Schad, H. (1999) Numerische Modellrechnungen zur Positionierung und Dimensionierung des Funnel-and-Gate Systems am Standort Gaswerk-Ost in Karlsruhe. Gutachten.
256. Weast, R.; Astle, M. J. (1979) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th Edition. CRC Press, Boca Raton, Florida.
257. Palm, W.-U.; Mänz, J. S.; Ruck, W. (2010) Unveröffentlichte Daten - Institut für Umweltchemie, Leuphana Universität Lüneburg.
258. Gnielinski, V. (1978) Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen. *Verfahrenstechnik* 12(6):363–366.

VI. Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt:

- Ich habe noch nie eine Dissertation anderweitig eingereicht.
- Ich habe keinen Dissertationsentwurf anderswo vorgelegt.
- Ich habe noch nie an anderer Stelle einen Antrag auf Zulassung zur Promotion gestellt.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Abhandlung in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung noch nie einem anderen Fachbereich vorgelegt habe.

Hiermit gebe ich an Eides statt folgende Versicherung ab:

„Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autorinnen oder Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.“

Jan Sebastian Mänz

Ort, Datum

Unterschrift

A. Anhang

A1. Herstellernachweis der verwendeten Referenzsubstanzen

Tabelle 35: Herstellernachweis der verwendeten Referenzstandards bzw. Reinsubstanzen.

	Substanzname	CAS-Nr.	Bezugsquelle	Reinheit %	Formel
BTEX + Trimethylbenzole	Benzol	71-43-2	Aldrich/Ehr	99 / RefStd	C ₆ H ₆
	Toluol	108-88-3	Ehr	RefStd	C ₇ H ₈
	Ethylbenzol	100-41-4	Merck / Ehr	99 / RefStd	C ₈ H ₁₀
	m-Xylol	108-38-3	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀
	p-Xylol	106-42-3	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀
	o-Xylol	95-47-6	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀
	1,2,3-Trimethylbenzol	526-73-8	Ehr	90	C ₉ H ₁₂
	1,2,4-Trimethylbenzol	95-63-6	Ehr	RefStd	C ₉ H ₁₂
	1,3,5-Trimethylbenzol	108-67-8	Ehr	RefStd	C ₉ H ₁₂
Alkylphenole	Phenol	108-95-2	Ehr	RefStd	C ₆ H ₆ O
	2-Methylphenol	95-48-7	Ehr	RefStd	C ₇ H ₈ O
	3-Methylphenol	108-39-4	Ehr	RefStd	C ₇ H ₈ O
	4-Methylphenol	106-44-5	Ehr	RefStd	C ₇ H ₈ O
	2,3-Dimethylphenol	526-75-0	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀ O
	2,4-Dimethylphenol	105-67-9	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀ O
	2,5-Dimethylphenol	95-87-4	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀ O
	2,6-Dimethylphenol	576-26-1	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀ O
	3,4-Dimethylphenol	95-65-8	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀ O
	3,5-Dimethylphenol	108-68-9	Ehr	RefStd	C ₈ H ₁₀ O
	2,3,5-Trimethylphenol	697-82-5	Ehr	RefStd	C ₉ H ₁₂ O
	2,3,6-Trimethylphenol	2416-94-6	Ehr	RefStd	C ₉ H ₁₂ O
	2,4,6-Trimethylphenol	527-60-6	Ehr	RefStd	C ₉ H ₁₂ O
	3,4,5-Trimethylphenol	527-54-8	Ehr	RefStd	C ₉ H ₁₂ O
EPA-PAK	Acenaphthen	83-32-9	Merck / Ehr	96 / RefStd	C ₁₂ H ₁₀
	Acenaphthylen	208-96-8	Ehr	RefStd	C ₁₂ H ₈
	Anthracen	120-12-7	Ehr	RefStd	C ₁₄ H ₁₀
	Benzo[a]anthracen	56-55-3	Ehr	RefStd	C ₁₈ H ₁₂
	Benzo[a]pyren	50-32-8	Ehr	RefStd	C ₂₀ H ₁₂
	Benzo[b]fluoranthren	205-99-2	Ehr	RefStd	C ₂₀ H ₁₂
	Benzo[g,h,i]perylen	191-24-2	Ehr	RefStd	C ₂₂ H ₁₂
	Benzo(k)fluoranthren	207-08-9	Ehr	RefStd	C ₂₀ H ₁₂
	Chrysen	218-01-9	Ehr	RefStd	C ₁₈ H ₁₂
	Dibenzo[a,h]anthracen	53-70-3	Ehr	RefStd	C ₂₂ H ₁₄
	Fluoranthren	206-44-0	Ehr	RefStd	C ₁₆ H ₁₀
	Fluoren	86-73-7	Ehr	RefStd	C ₁₃ H ₁₀
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5	Ehr	RefStd	C ₂₂ H ₁₂
	Naphthalin	91-20-3	Merck / Ehr	99 / RefStd	C ₁₀ H ₈
	Phenanthren	85-01-8	Ehr	RefStd	C ₁₄ H ₁₀
	Pyren	129-00-0	Ehr	RefStd	C ₁₆ H ₁₀

Tabelle 35: Fortsetzung

	Substanzname	CAS-Nr.	Bezugsquelle	Reinheit %	Formel
Aromaten und Alkyl-Naphthaline	Indan	496-11-7	Ehr	94	C ₉ H ₁₀
	Inden	95-13-6	Ehr	99	C ₉ H ₈
	2-Methylinden	2177-47-1	Aldrich	98	C ₁₀ H ₁₀
	Biphenyl	92-52-4	Riedel	99,94	C ₁₂ H ₁₀
	1-Methylnaphthalin	90-12-0	Merck	>97	C ₁₁ H ₁₀
	2-Methylnaphthalin	91-57-6	Ultra	95	C ₁₁ H ₁₀
	1-Ethyl-naphthalin	1127-76-0	Aldrich	97	C ₁₂ H ₁₂
	2-Ethyl-naphthalin	939-27-5	Aldrich	99	C ₁₂ H ₁₂
	1,2-Dimethylnaphthalin	573-98-8	Ehr	99	C ₁₂ H ₁₂
	1,3-Dimethylnaphthalin	575-41-7	Ehr	99	C ₁₂ H ₁₂
	1,4-Dimethylnaphthalin	571-58-4	Ehr	95	C ₁₂ H ₁₂
	1,5-Dimethylnaphthalin	571-61-9	Ehr	99,5	C ₁₂ H ₁₂
	1,6-Dimethylnaphthalin	575-43-9	Ehr	99	C ₁₂ H ₁₂
	1,8-Dimethylnaphthalin	569-41-5	Ehr	99,5	C ₁₂ H ₁₂
	2,3-Dimethylnaphthalin	581-40-8	Ehr	99,5	C ₁₂ H ₁₂
	2,6-Dimethylnaphthalin	581-42-0	Ehr	99,5	C ₁₂ H ₁₂
2,7-Dimethylnaphthalin	582-16-1	Ehr	99	C ₁₂ H ₁₂	
S-Heterocyclen	Thiophen	110-02-1	Aldrich	99	C ₄ H ₄ S
	2-Methylthiophen	554-14-3	AlfaAesar	98	C ₅ H ₆ S
	3-Methylthiophen	616-44-4	AlfaAesar	98	C ₅ H ₆ S
	Tetrahydrothiophen	110-01-0	AlfaAesar	98	C ₄ H ₈ S
	1-Benzothiophen	95-15-8	Merck	98	C ₈ H ₆ S
	2-Methylbenzothiophen	1195-14-8	Aldrich	97	C ₉ H ₈ S
	3-Methylbenzothiophen	1455-18-1	AlfaAesar	98	C ₉ H ₈ S
	Dibenzothiophen	132-65-0	Aldrich	99	C ₁₂ H ₈ S
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1207-12-1	Aldrich	97	C ₁₄ H ₁₂ S
O-Heterocyclen	Benzo[b]furan	271-89-6	Merck	99	C ₈ H ₆ O
	2-Methylbenzofuran	4265-25-2	Aldrich	96	C ₉ H ₈ O
	2,3-Dimethylbenzofuran	3782-00-1	Chemos	99	C ₁₀ H ₁₀ O
	Dibenzofuran	132-64-9	Merck	>97	C ₁₂ H ₈ O
	Xanthen	92-83-1	Aldrich	99	C ₁₃ H ₁₀ O
	2-Hydroxydibenzofuran	86-77-1	Merck	98	C ₁₂ H ₈ O ₂
	Xanthon	90-47-1	Fluka	97	C ₁₃ H ₈ O ₂
N-Heterocyclen	Chinolin	91-22-5	Aldrich	98	C ₉ H ₇ N
	Isochinolin	119-65-3	Aldrich	97	C ₉ H ₇ N
	2(1H)-Chinolinon	59-31-4	Aldrich	98	C ₉ H ₇ NO
	Indol	120-72-9	Merck	99	C ₈ H ₇ N
	2-Methylchinolin	91-63-4	Aldrich	95	C ₁₀ H ₉ N
	3-Methylchinolin	612-58-8	Aldrich	99	C ₁₀ H ₉ N
	4-Methylchinolin	491-35-0	Aldrich	99	C ₁₀ H ₉ N
	6-Methylchinolin	91-62-3	AlfaAesar	98	C ₁₀ H ₉ N
	7-Methylchinolin	612-60-2	Aldrich	97	C ₁₀ H ₉ N
	8-Methylchinolin	611-32-5	AlfaAesar	97	C ₁₀ H ₉ N
	1-Methylisochinolin	1721-93-3	Aldrich	97	C ₁₀ H ₉ N
	3-Methylisochinolin	1125-80-0	Aldrich	98	C ₁₀ H ₉ N
2,6-Dimethylchinolin	877-43-0	Aldrich	98	C ₁₁ H ₁₁ N	

Tabelle 35: Fortsetzung

	Substanzname	CAS-Nr.	Bezugsquelle	Reinheit %	Formel
	2-Phenylpyridin	1008-89-5	AlfaAesar	97	C ₁₁ H ₉ N
	3-Phenylpyridin	1008-88-4	AlfaAesar	97	C ₁₁ H ₉ N
	4-Phenylpyridin	939-23-1	Aldrich	97	C ₁₁ H ₉ N
	Acridin	260-94-6	Aldrich	97	C ₁₃ H ₉ N
	9-Methylacridin	611-64-3	Aldrich	95	C ₁₄ H ₁₁ N
	9(10H)-Acridinon	578-95-0	Aldrich	99	C ₉ H ₁₂ O
	Phenanthridin	229-87-8	Aldrich	99	C ₁₃ H ₉ N
	6(5H)-Phenanthridinon	1015-89-0	Aldrich	99	C ₁₃ H ₉ NO
	Carbazol	86-74-8	Merck	95	C ₁₂ H ₉ N
	9-Methylcarbazol	1484-12-4	Aldrich	99	C ₁₃ H ₁₁ N
	2-Hydroxycarbazol	86-79-3	Aldrich	97	C ₁₂ H ₉ NO
	Sonstige	1-Indanon	83-33-0	Aldrich	99
1-Cyanonaphthalin		86-53-3	Aldrich	98	C ₁₁ H ₇ N
1-Naphthol		90-15-3	Merck	99	C ₁₀ H ₈ O
2-Naphthol		135-19-3	Merck	99	C ₁₀ H ₈ O
1-Aminonaphthalin		134-32-7	Merck	99	C ₁₀ H ₉ N
interne Standards	Benzotrifluorid	89-08-8	Merck	≥99	C ₇ H ₅ F ₃
	Chlorbenzol	108-90-7	Merck	≥99	C ₆ H ₅ Cl
	1-Brom-4-Fluorbenzol	460-00-4	Merck	≥99	C ₆ H ₄ BrF
	Naphthalin D8	1146-65-2	Ehr	99,5	C ₁₀ D ₈
	Acenaphthen D10	15067-26-2	Ehr	99	C ₁₂ D ₁₀
	Anthracen D10	1719-06-8	Ehr	99,5	C ₁₄ D ₁₀
	Perylen D12	1520-96-3	CDN	>99	C ₂₀ D ₁₂
	Dibenzo[a,h]anthracen D14	13250-98-1	Ehr	99,5	C ₂₂ D ₁₄
	Phenol D6	13127-88-3	Ehr	99,5	C ₆ D ₆ O
	Chinolin D7	34071-94-8	CDN	98	C ₉ D ₇ N
Acridin D9	34749-75-2	CIL	98	C ₁₃ D ₉ N	

Aldrich = Sigma-Aldrich, Chemos = Chemos GmbH, CDN = CDN Isotopes, CIL = Cambridge Isotope Laboratories, Ehr = Dr. Ehrenstorfer, Riedel = Riedel-de Haen, Ultra = Ultra Scientific

A2. Ausgewählte Substanzeigenschaften der Analyte

Tabelle 36: Ausgewählte Substanzeigenschaften der Analyte (1). MW = Molgewicht, KP = Kochpunkt, L = Löslichkeit in Wasser, Lit. = Literaturquelle, T = Temperatur, n.a. = Wert nicht angegeben.

	Substanzname	Formel	MW (g Mol ⁻¹)	KP (°C)	KP Lit.	L (mg l ⁻¹)	L bei T (°C)	L Lit.
BTEX + Trimethylbenzole	Benzol	C ₆ H ₆	78,11	80,10	a)	1790	25	c)
	Toluol	C ₇ H ₈	92,14	110,60	a)	526	25	c)
	Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	106,17	136,20	a)	169	25	c)
	m-Xylol	C ₈ H ₁₀	106,17	139,10	a)	161	25	c)
	p-Xylol	C ₈ H ₁₀	106,17	128,35	a)	162	25	c)
	o-Xylol	C ₈ H ₁₀	106,17	144,40	a)	178	25	c)
	1,2,3-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	120,20	176,10	a)	75,2	25	c)
	1,2,4-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	120,20	164,70	a)	48,2	25	c)
	1,3,5-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	120,20	169,35	a)	57	25	c)
Alkylphenole	Phenol	C ₆ H ₆ O	94,11	181,75	a)	82800	25	c)
	2-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108,15	190,95	a)	25900	26	c)
	3-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108,15	202,20	a)	22700	27	c)
	4-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108,15	201,90	a)	21500	28	c)
	2,3-Dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122,17	218,00	a)	4570	29	c)
	2,4-Dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122,17	210,00	a)	7870	30	c)
	2,5-Dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122,17	211,50	a)	3540	31	c)
	2,6-Dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122,17	212,00	a)	6050	32	c)
	3,4-Dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122,17	225,00	a)	4760	33	c)
	3,5-Dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122,17	219,50	a)	4880	34	c)
	2,3,5-Trimethylphenol	C ₉ H ₁₂ O	136,20	230,50	c)	762	35	c)
	2,3,6-Trimethylphenol	C ₉ H ₁₂ O	136,20	226,00	c)	1580	36	c)
	2,4,6-Trimethylphenol	C ₉ H ₁₂ O	136,20	220,00	c)	1200	37	c)
	3,4,5-Trimethylphenol	C ₉ H ₁₂ O	136,20	229,00	b)	1761	25	b)
EPA-PAK	Acenaphthen	C ₁₂ H ₁₀	154,21	279,00	a)	3,9	25	c)
	Acenaphthylen	C ₁₂ H ₈	152,20	270,00	a)	16,1	25	c)
	Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	178,24	340,00	a)	0,0434	24	c)
	Benzo[a]anthracen	C ₁₈ H ₁₂	228,30	435,00	a)	0,0094	25	c)
	Benzo[a]pyren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	n.a.	a)	0,00162	25	c)
	Benzo[b]fluoranthen	C ₂₀ H ₁₂	252,32	n.a.	a)	0,0015	n.a.	c)
	Benzo[g,h,i]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276,34	>500,00	c)	0,00026	25	c)
	Benzo[k]fluoranthen	C ₂₀ H ₁₂	252,32	480,00	a)	0,0008	25	c)
	Chrysen	C ₁₈ H ₁₂	228,30	448,00	a)	0,002725	25	c)
	Dibenzo[a,h]anthracen	C ₂₂ H ₁₄	278,36	n.a.	a)	0,00176	25	c)
	Fluoranthen	C ₁₆ H ₁₀	202,26	375,00	a)	0,26	25	c)
	Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	166,22	294,00	a)	1,89	25	c)
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	C ₂₂ H ₁₂	276,34	536,00	c)	0,00019	25	c)
	Naphthalin	C ₁₀ H ₈	128,18	218,00	a)	31	25	c)
	Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	178,24	340,00	a)	1,15	25	c)
	Pyren	C ₁₆ H ₁₀	202,26	393,00	a)	0,14	n.a.	c)

Tabelle 36: (Fortsetzung)

	Substanzname	Formel	MW (g Mol ⁻¹)	KP (°C)	KP Lit.	L (mg l ⁻¹)	L bei T (°C)	L Lit.
Aromaten und Alkyl-Naphthaline	Indan	C ₉ H ₁₀	118,18	178,00	a)	109	25	c)
	Inden	C ₉ H ₈	116,16	182,60	a)	332,4	25	b)
	2-Methylinden	C ₁₀ H ₁₀	130,19	187,00	a)	52,33	25	b)
	Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	154,21	255,90	a)	6,94	25	c)
	1-Methylnaphthalin	C ₁₁ H ₁₀	142,20	244,64	a)	25,8	25	c)
	2-Methylnaphthalin	C ₁₁ H ₁₀	142,20	241,05	a)	24,6	25	c)
	1-Ethyl-naphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	258,67	a)	10,7	25	c)
	2-Ethyl-naphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	257,90	a)	8,01	n.a.	c)
	1,2-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	265,00	c)	14,85	25	b)
	1,3-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	263,00	c)	8	25	c)
	1,4-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	268,00	a)	11,4	25	c)
	1,5-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	285,00	c)	2,74	25	c)
	1,6-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	264,00	c)	11,5	25	b)
	1,8-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	267,00	b)	2,74	25	c)
	2,3-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	268,00	a)	1,99	25	c)
	2,6-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	265,00	c)	2	25	c)
	2,7-Dimethylnaphthalin	C ₁₂ H ₁₂	156,23	265,00	c)	2	25	c)
	S-Heterocyclen	Thiophen	C ₄ H ₄ S	84,14	84,16	a)	3010	25
2-Methylthiophen		C ₅ H ₆ S	98,17	112,56	a)	1220	25	b)
3-Methylthiophen		C ₅ H ₆ S	98,17	115,40	a)	400	25	c)
Tetrahydrothiophen		C ₄ H ₈ S	88,17	121,12	a)	3730	25	b)
1-Benzothiophen		C ₈ H ₆ S	134,20	221,00	a)	130	25	c)
2-Methylbenzothiophen		C ₉ H ₈ S	148,22	258,00	b)	52,4	25	b)
3-Methylbenzothiophen		C ₉ H ₈ S	148,22	258,00	b)	73,74	25	b)
Dibenzothiophen		C ₁₂ H ₈ S	184,26	332,50	a)	1,47	25	c)
4,6-Dimethyldibenzothiophen		C ₁₄ H ₁₂ S	212,31	357,00	b)	0,25	25	b)
O-Heterocyclen	Benzo[b]furan	C ₈ H ₆ O	118,14	174,00	a)	534,8	25	b)
	2-Methylbenzofuran	C ₉ H ₈ O	132,16	197,50	a)	160,4	25	b)
	2,3-Dimethylbenzofuran	C ₁₀ H ₁₀ O	146,19	236,00	b)	62,2	25	b)
	Dibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O	168,20	287,00	a)	3,1	25	c)
	Xanthen	C ₁₃ H ₁₀ O	182,22	311,00	a)	1,018	25	b)
	2-Hydroxydibenzofuran	C ₁₂ H ₈ O ₂	184,20	337,00	b)	69,16	25	c)
	Xanthon	C ₁₃ H ₈ O ₂	196,21	349,50	a)	4,521	25	b)
N-Heterocyclen	Chinolin	C ₉ H ₇ N	129,16	238,05	a)	6110	25	c)
	Isochinolin	C ₉ H ₇ N	129,16	243,25	a)	4520	25	c)
	2(1H)-Chinolinon	C ₉ H ₇ NO	145,16	332,90	b)	1050	20	c)
	Indol	C ₈ H ₇ N	117,15	254,00	a)	3560	25	c)
	2-Methylchinolin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	247,60	a)	498,5	25	b)
	3-Methylchinolin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	259,60	a)	560,9	25	b)
	4-Methylchinolin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	264,20	a)	479,2	25	b)
	6-Methylchinolin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	258,60	a)	631,1	25	b)
	7-Methylchinolin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	257,60	a)	631,1	25	b)
	8-Methylchinolin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	247,80	a)	488,8	25	b)
	1-Methylisochinolin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	248,00	a)	410	25	b)
	3-Methylisochinolin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	276,00	a)	417,6	25	b)
2,6-Dimethylchinolin	C ₁₁ H ₁₁ N	157,22	266,50	a)	1800	25	c)	

Tabelle 36: (Fortsetzung)

	Substanzname	Formel	MW (g Mol ⁻¹)	KP (°C)	KP Lit.	L (mg l ⁻¹)	L bei T (°C)	L Lit.
	2-Phenylpyridin	C ₁₁ H ₉ N	155,20	271,00	a)	408,3	25	b)
	3-Phenylpyridin	C ₁₁ H ₉ N	155,20	273,50	a)	460,8	25	b)
	4-Phenylpyridin	C ₁₁ H ₉ N	155,20	281,00	a)	441,7	25	b)
	Acridin	C ₁₃ H ₉ N	179,22	345,50	a)	38,4	25	c)
	9-Methylacridin	C ₁₄ H ₁₁ N	193,25	345,00	b)	1,8	25	b)
	9(10H)-Acridinon	C ₉ H ₁₂ O	209,25	n.a.	a)	13,53	25	b)
	Phenanthridin	C ₁₃ H ₉ N	179,22	349,00	a)	300	25	c)
	6(5H)-Phenanthridinon	C ₁₃ H ₉ NO	195,22	405,00	b)	278,7	25	b)
	Carbazol	C ₁₂ H ₉ N	167,21	355,00	a)	1,8	25	c)
	9-Methylcarbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	181,24	n.a.	a)	2,2	25	b)
	2-Hydroxycarbazol	C ₁₂ H ₉ NO	183,21	353,00	b)	32,68	25	b)
Sonstige	1-Indanon	C ₉ H ₈ O	132,16	241,50	a)	1427	25	b)
	1-Cyanonaphthalin	C ₁₁ H ₇ N	153,18	299,00	a)	13,74	25	b)
	1-Naphthol	C ₁₀ H ₈ O	144,17	288,00	a)	866	25	c)
	2-Naphthol	C ₁₀ H ₈ O	144,17	295,00	a)	755	25	c)
	1-Aminonaphthalin	C ₁₀ H ₉ N	143,19	300,80	a)	1700	25	c)

Literatur: a) CRC handbook of chemistry and physics on CD-ROM 2007 [11], b) Episuite estimated value [10], c) Episuite experimental value [10]

Tabelle 37: Ausgewählte Substanzeigenschaften der Analyte (2). Lit. = Literaturquelle, T = Temperatur, n.a. = Wert nicht angegeben.

	Substanzname	CAS-Nr.	Dichte (g cm ⁻³)	Dichte bei T (°C)	Dichte Lit.	log K _{OW}	log K _{OW} Lit.
BTEX + Trimethylbenzole	Benzol	71-43-2	0,8787	20	a)	2,13	d)
	Toluol	108-88-3	0,8669	20	a)	2,73	d)
	Ethylbenzol	100-41-4	0,8670	20	a)	3,15	d)
	m-Xylol	108-38-3	0,8642	20	a)	3,2	d)
	p-Xylol	106-42-3	0,8611	20	a)	3,15	d)
	o-Xylol	95-47-6	0,8802	20	a)	3,12	d)
	1,2,3-Trimethylbenzol	526-73-8	0,8944	20	a)	3,66	d)
	1,2,4-Trimethylbenzol	95-63-6	0,8652	20	a)	3,42	d)
	1,3,5-Trimethylbenzol	108-67-8	0,8758	20	a)	3,63	d)
Alkylphenole	Phenol	108-95-2	1,0722	20	a)	1,46	d)
	2-Methylphenol	95-48-7	1,0273	20	a)	1,95	d)
	3-Methylphenol	108-39-4	1,0336	20	a)	1,96	d)
	4-Methylphenol	106-44-5	1,0178	20	a)	1,94	d)
	2,3-Dimethylphenol	526-75-0	n.a.	n.a.	n.a.	2,48	d)
	2,4-Dimethylphenol	105-67-9	0,9650	20	a)	2,3	d)
	2,5-Dimethylphenol	95-87-4	n.a.	n.a.	n.a.	2,33	d)
	2,6-Dimethylphenol	576-26-1	n.a.	n.a.	n.a.	2,36	d)
	3,4-Dimethylphenol	95-65-8	0,9830	20	a)	2,23	d)
	3,5-Dimethylphenol	108-68-9	0,9680	20	a)	2,35	d)
	2,3,5-Trimethylphenol	697-82-5	n.a.	n.a.	n.a.	3,15	b)
	2,3,6-Trimethylphenol	2416-94-6	n.a.	n.a.	n.a.	2,67	c)
	2,4,6-Trimethylphenol	527-60-6	n.a.	n.a.	n.a.	2,73	c)
	3,4,5-Trimethylphenol	527-54-8	n.a.	n.a.	n.a.	3,15	b)
EPA-PAK	Acenaphthen	83-32-9	1,2250	0	a)	3,92	d)
	Acenaphthylen	208-96-8	1,1940	25	a)	3,94	d)
	Anthracen	120-12-7	1,2830	25	a)	4,45	d)
	Benzo[a]anthracen	56-55-3	n.a.	n.a.	n.a.	5,76	d)
	Benzo[a]pyren	50-32-8	n.a.	n.a.	n.a.	6,13	c)
	Benzo[b]fluoranthren	205-99-2	n.a.	n.a.	n.a.	5,78	c)
	Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	n.a.	n.a.	n.a.	6,63	d)
	Benzo[k]fluoranthren	207-08-9	n.a.	n.a.	n.a.	6,11	c)
	Chrysen	218-01-9	1,2740	20	a)	5,81	c)
	Dibenzo[a,h]anthracen	53-70-3	n.a.	n.a.	n.a.	6,75	c)
	Fluoranthren	206-44-0	1,2520	0	a)	5,16	d)
	Fluoren	86-73-7	1,2030	0	a)	4,18	d)
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5	n.a.	n.a.	n.a.	6,7	b)
	Naphthalin	91-20-3	1,0253	20	a)	3,3	d)
	Phenanthren	85-01-8	0,9800	4	a)	4,46	d)
	Pyren	129-00-0	1,2710	23	a)	4,88	d)

Tabelle 37: Fortsetzung.

	Substanzname	CAS-Nr.	Dichte g cm ⁻³	Dichte bei T (°C)	Dichte Lit.	log K _{ow}	log K _{ow} Lit.
Aromaten und Alkyl-Naphthaline	Indan	496-11-7	0,9639	20	a)	3,18	d)
	Inden	95-13-6	0,9960	20	a)	2,92	d)
	2-Methylinden	2177-47-1	0,9034	20	a)	3,8	b)
	Biphenyl	92-52-4	0,8660	20	a)	3,98	c)
	1-Methylnaphthalin	90-12-0	1,0202	20	a)	3,87	d)
	2-Methylnaphthalin	91-57-6	1,0058	20	a)	3,86	d)
	1-Ethyl-naphthalin	1127-76-0	1,0082	20	a)	4,4	c)
	2-Ethyl-naphthalin	939-27-5	0,9922	20	a)	4,38	d)
	1,2-Dimethylnaphthalin	573-98-8	n.a.	n.a.	n.a.	4,31	d)
	1,3-Dimethylnaphthalin	575-41-7	n.a.	n.a.	n.a.	4,42	d)
	1,4-Dimethylnaphthalin	571-58-4	1,0166	20	a)	4,37	d)
	1,5-Dimethylnaphthalin	571-61-9	n.a.	n.a.	n.a.	4,32	d)
	1,6-Dimethylnaphthalin	575-43-9	n.a.	n.a.	n.a.	4,44	d)
	1,8-Dimethylnaphthalin	569-41-5	n.a.	n.a.	n.a.	4,32	d)
	2,3-Dimethylnaphthalin	581-40-8	1,0030	20	a)	4,4	d)
	2,6-Dimethylnaphthalin	581-42-0	n.a.	n.a.	n.a.	4,31	d)
	2,7-Dimethylnaphthalin	582-16-1	n.a.	n.a.	n.a.	4,31	d)
S-Heterocyclen	Thiophen	110-02-1	1,0649	20	a)	1,81	d)
	2-Methylthiophen	554-14-3	1,0193	20	a)	2,33	d)
	3-Methylthiophen	616-44-4	1,0218	20	a)	2,34	d)
	Tetrahydrothiophen	110-01-0	0,9987	20	a)	1,79	b)
	1-Benzothiophen	95-15-8	1,1484	32	a)	3,12	d)
	2-Methylbenzothiophen	1195-14-8	n.a.	n.a.	n.a.	3,71	c)
	3-Methylbenzothiophen	1455-18-1	n.a.	n.a.	n.a.	3,54	b)
	Dibenzothiophen	132-65-0	n.a.	n.a.	n.a.	4,38	d)
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1207-12-1	n.a.	n.a.	n.a.	5,26	b)
O-Heterocyclen	Benzo[b]furan	271-89-6	1,0913	23	a)	2,67	d)
	2-Methylbenzofuran	4265-25-2	1,0540	20	a)	3,22	c)
	2,3-Dimethylbenzofuran	3782-00-1	n.a.	n.a.	n.a.	3,63	b)
	Dibenzofuran	132-64-9	1,0886	99	a)	4,12	d)
	Xanthen	92-83-1	n.a.	n.a.	n.a.	4,23	c)
	2-Hydroxydibenzofuran	86-77-1	n.a.	n.a.	n.a.	3,57	b)
	Xanthon	90-47-1	n.a.	n.a.	n.a.	3,39	d)
N-Heterocyclen	Chinolin	91-22-5	1,0929	20	a)	2,03	d)
	Isochinolin	119-65-3	1,0986	20	a)	2,08	d)
	2(1H)-Chinolinon	59-31-4	n.a.	n.a.	n.a.	1,26	d)
	Indol	120-72-9	1,2200	n.a.	a)	2,14	d)
	2-Methylchinolin	91-63-4	1,0585	20	a)	2,59	d)
	3-Methylchinolin	612-58-8	1,0673	20	a)	2,53	d)
	4-Methylchinolin	491-35-0	1,0862	20	a)	2,61	d)
	6-Methylchinolin	91-62-3	1,0654	20	a)	2,52	d)
	7-Methylchinolin	612-60-2	1,0609	20	a)	2,52	d)
	8-Methylchinolin	611-32-5	1,0719	20	a)	2,6	d)
	1-Methylisochinolin	1721-93-3	1,0777	20	a)	2,69	b)
	3-Methylisochinolin	1125-80-0	n.a.	n.a.	n.a.	2,68	d)
2,6-Dimethylchinolin	877-43-0	n.a.	n.a.	n.a.	3,24	b)	

Tabelle 37: Fortsetzung.

	Substanzname	CAS-Nr.	Dichte g cm ⁻³	Dichte bei T (°C)	Dichte Lit.	log K _{ow}	log K _{ow} Lit.
	2-Phenylpyridin	1008-89-5	1,0833	25	a)	2,63	d)
	3-Phenylpyridin	1008-88-4	n.a.	n.a.	n.a.	2,57	b)
	4-Phenylpyridin	939-23-1	n.a.	n.a.	n.a.	2,59	d)
	Acridin	260-94-6	1,0050	20	a)	3,4	d)
	9-Methylacridin	611-64-3	n.a.	n.a.	n.a.	3,87	b)
	9(10H)-Acridinon	578-95-0	n.a.	n.a.	n.a.	2,84	b)
	Phenanthridin	229-87-8	n.a.	n.a.	n.a.	3,48	d)
	6(5H)-Phenanthridinon	1015-89-0	n.a.	n.a.	n.a.	1,3	b)
	Carbazol	86-74-8	n.a.	n.a.	n.a.	3,72	d)
	9-Methylcarbazol	1484-12-4	n.a.	n.a.	n.a.	3,84	b)
	2-Hydroxycarbazol	86-79-3	n.a.	n.a.	n.a.	2,46	b)
Sonstige	1-Indanon	83-33-0	1,1028	40	a)	2,11	b)
	1-Cyanonaphthalin	86-53-3	1,1113	25	a)	2,72	b)
	1-Naphthol	90-15-3	1,0989	99	a)	2,85	d)
	2-Naphthol	135-19-3	1,2800	20	a)	2,7	d)
	1-Aminonaphthalin	134-32-7	1,1229	25	a)	2,25	d)

Literatur: a) CRC handbook of chemistry and physics on CD-ROM 2007 [11], b) Episuite estimated value [10],
c) Episuite experimental value [10], d) Episuite experimental value (Hansch et al.) [10]

A3. MS/MS Spektren der N-HET

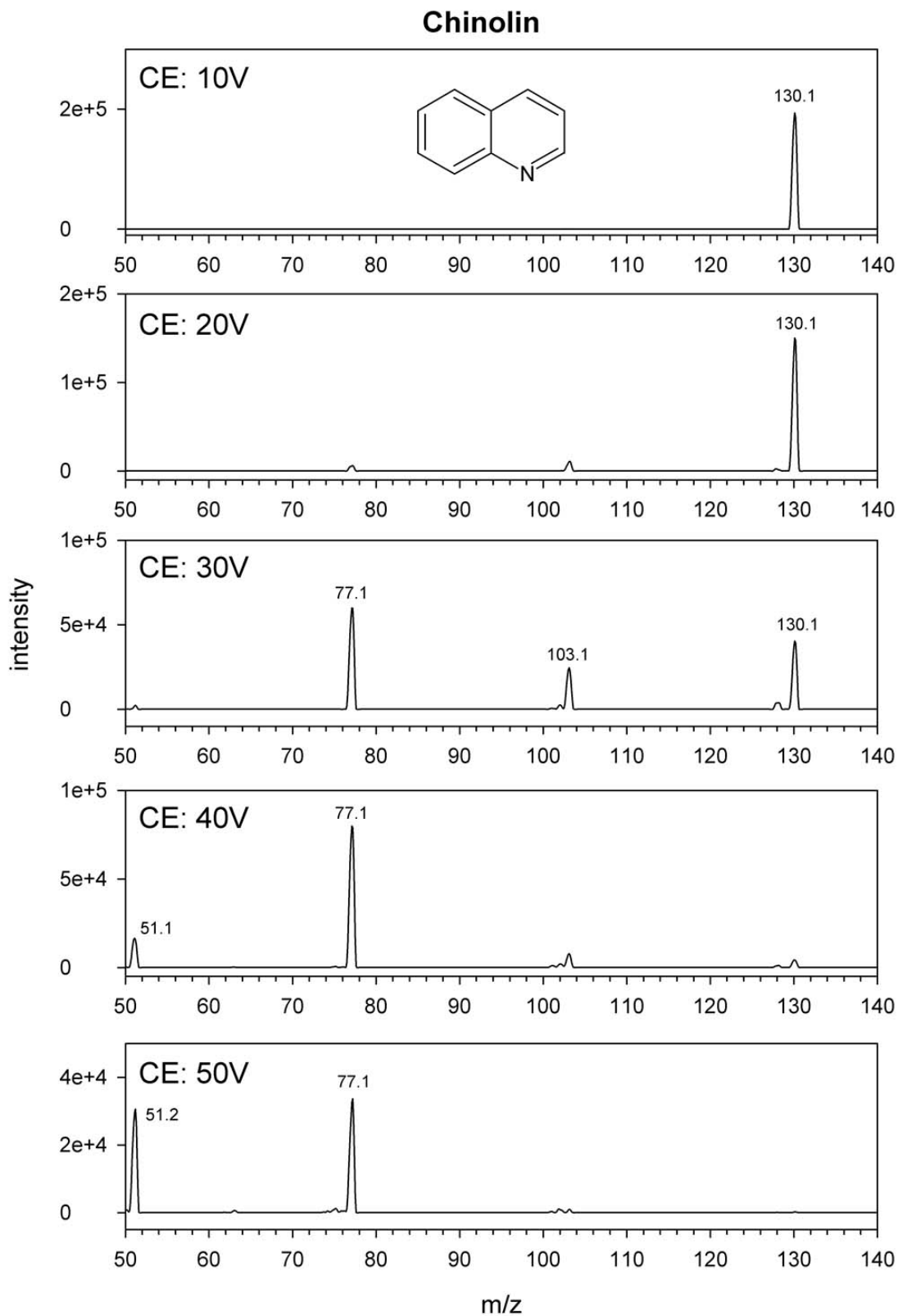


Abbildung 79: MSMS Fragmentspektren von Chinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

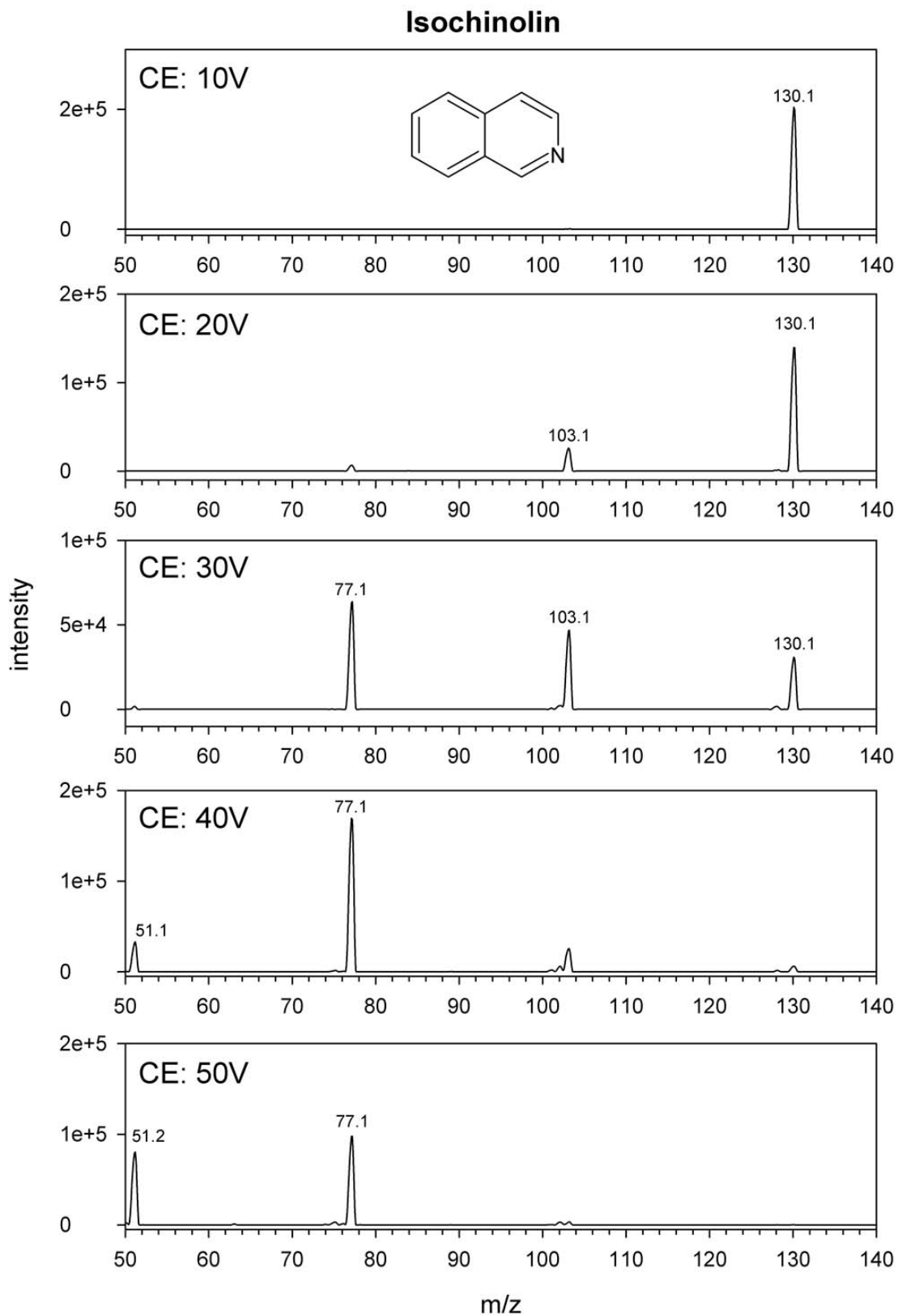


Abbildung 80: MSMS Fragmentspektren von Isochinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

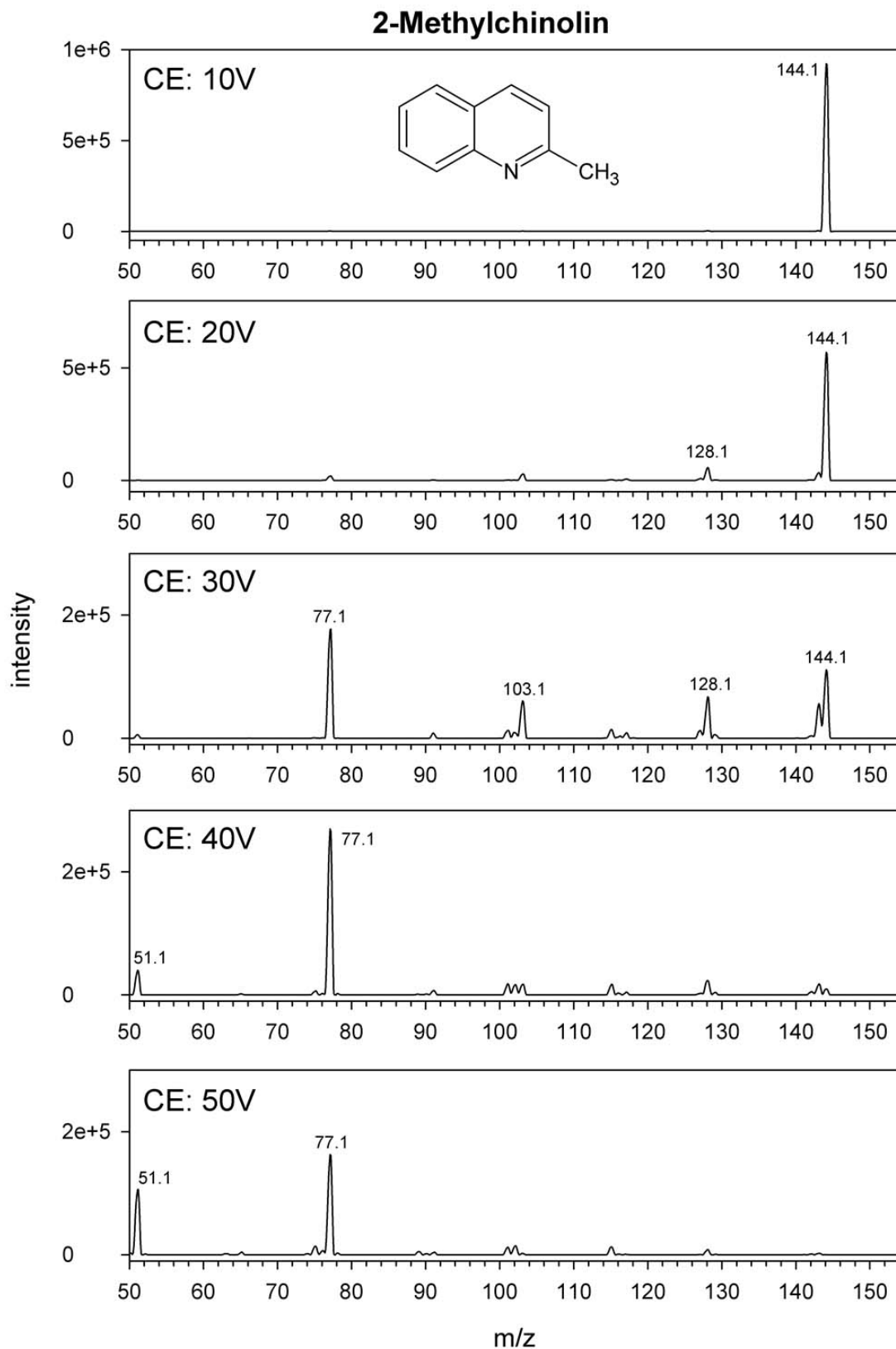


Abbildung 81: MSMS Fragmentspektren von 2-Methylchinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

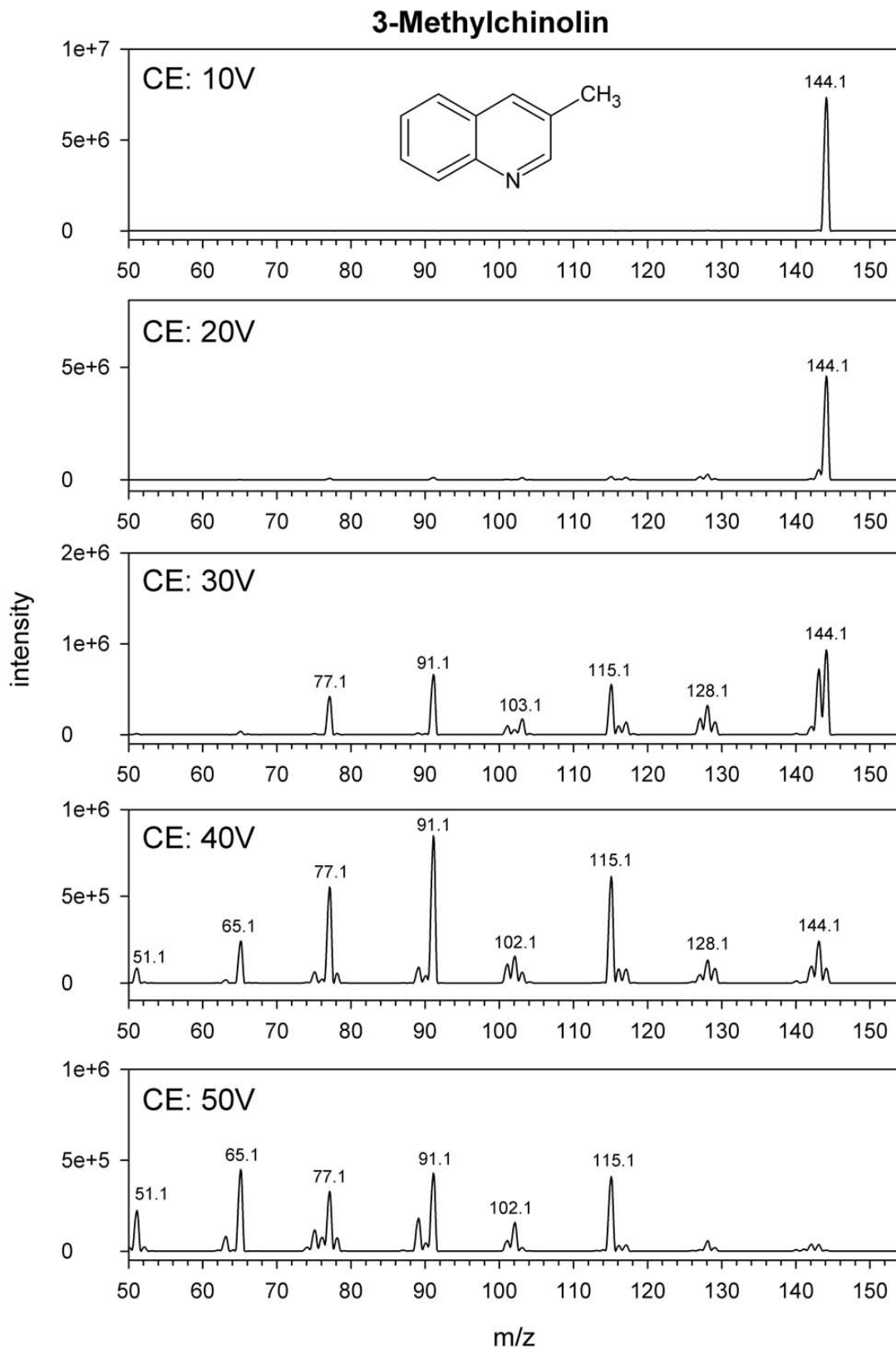


Abbildung 82: MSMS Fragmentspektren von 3-Methylchinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

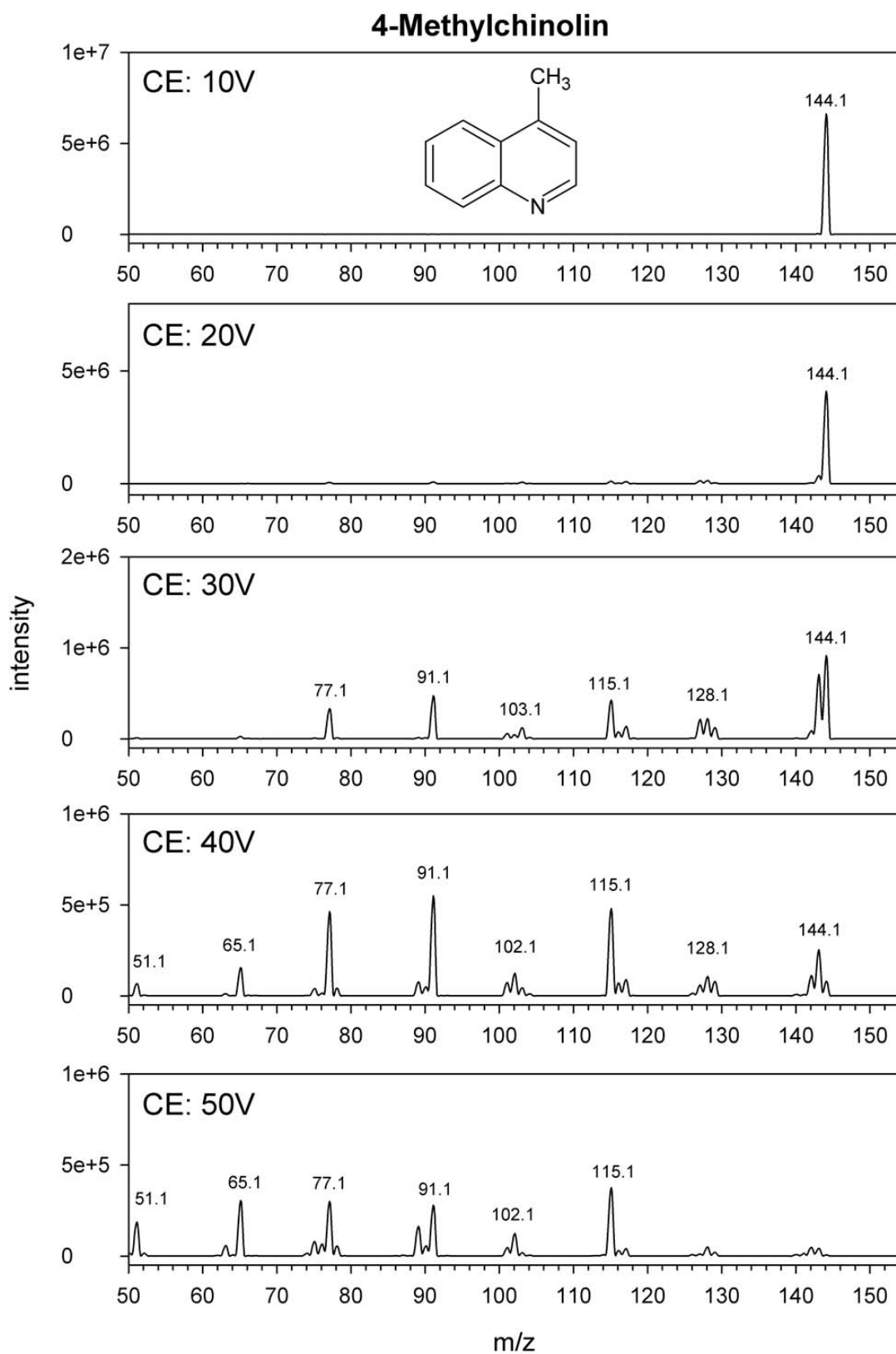


Abbildung 83: MSMS Fragmentspektren von 4-Methylchinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

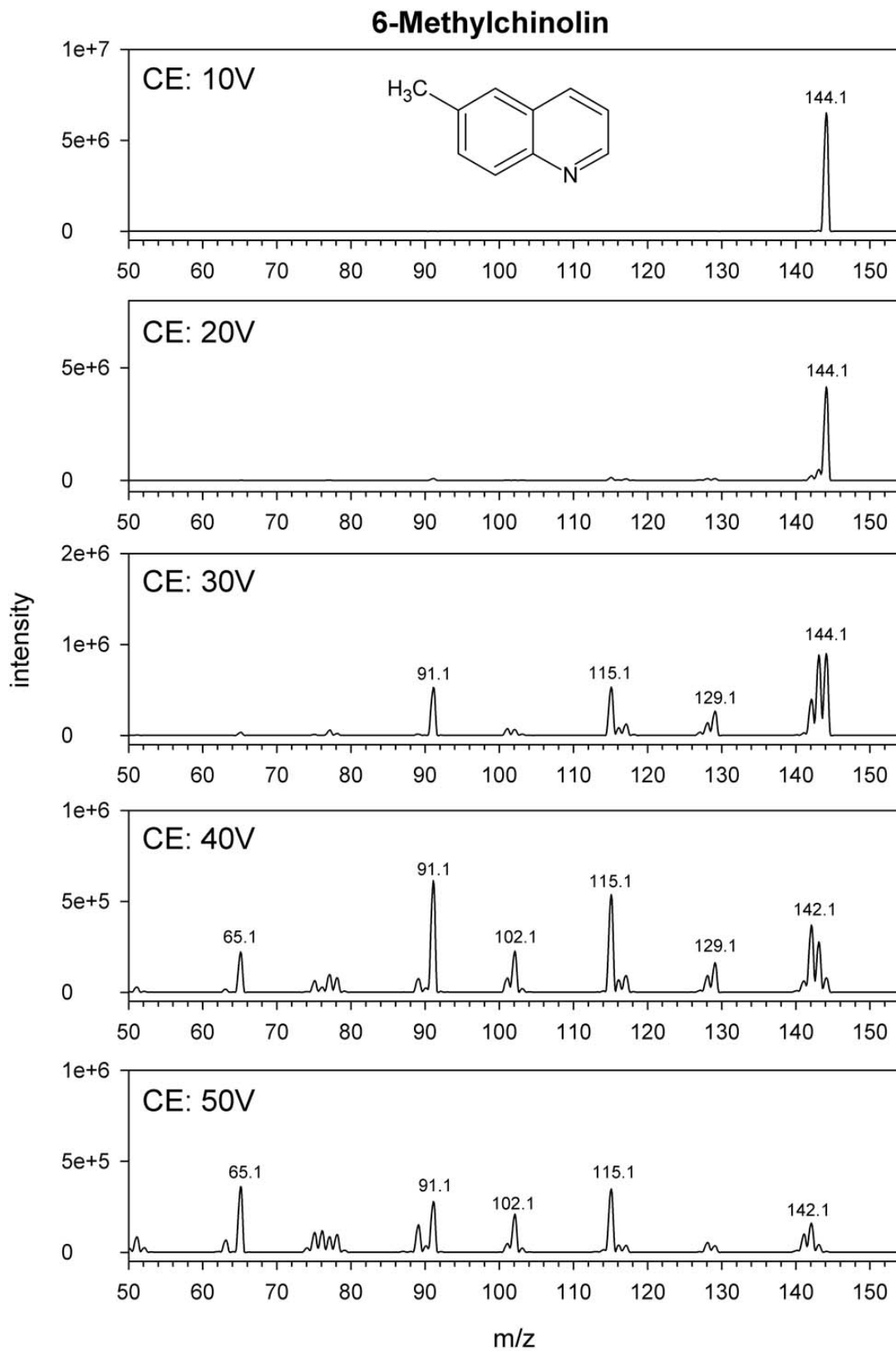


Abbildung 84: MSMS Fragmentspektren von 6-Methylchinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

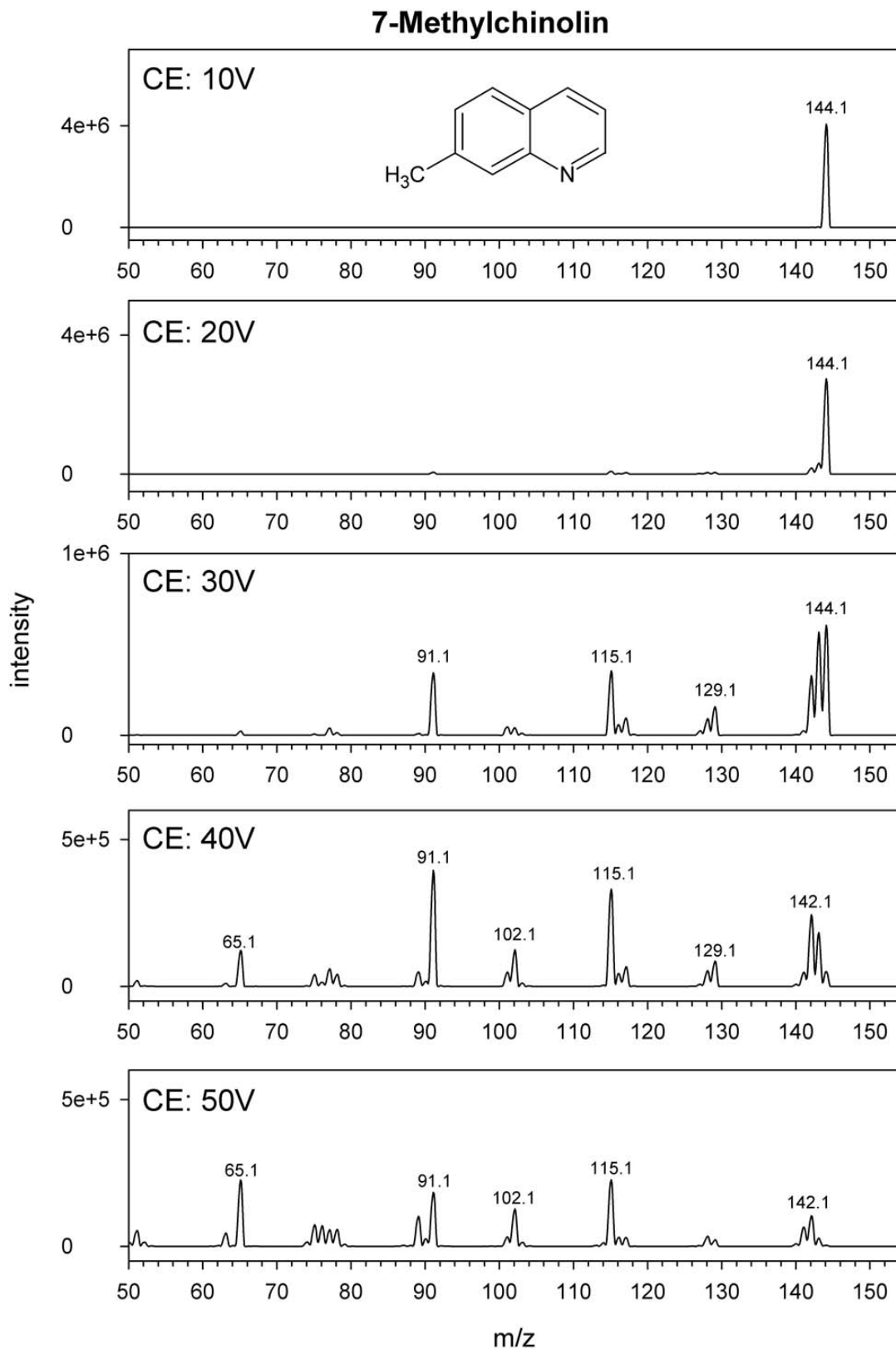


Abbildung 85: MSMS Fragmentspektren von 7-Methylchinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

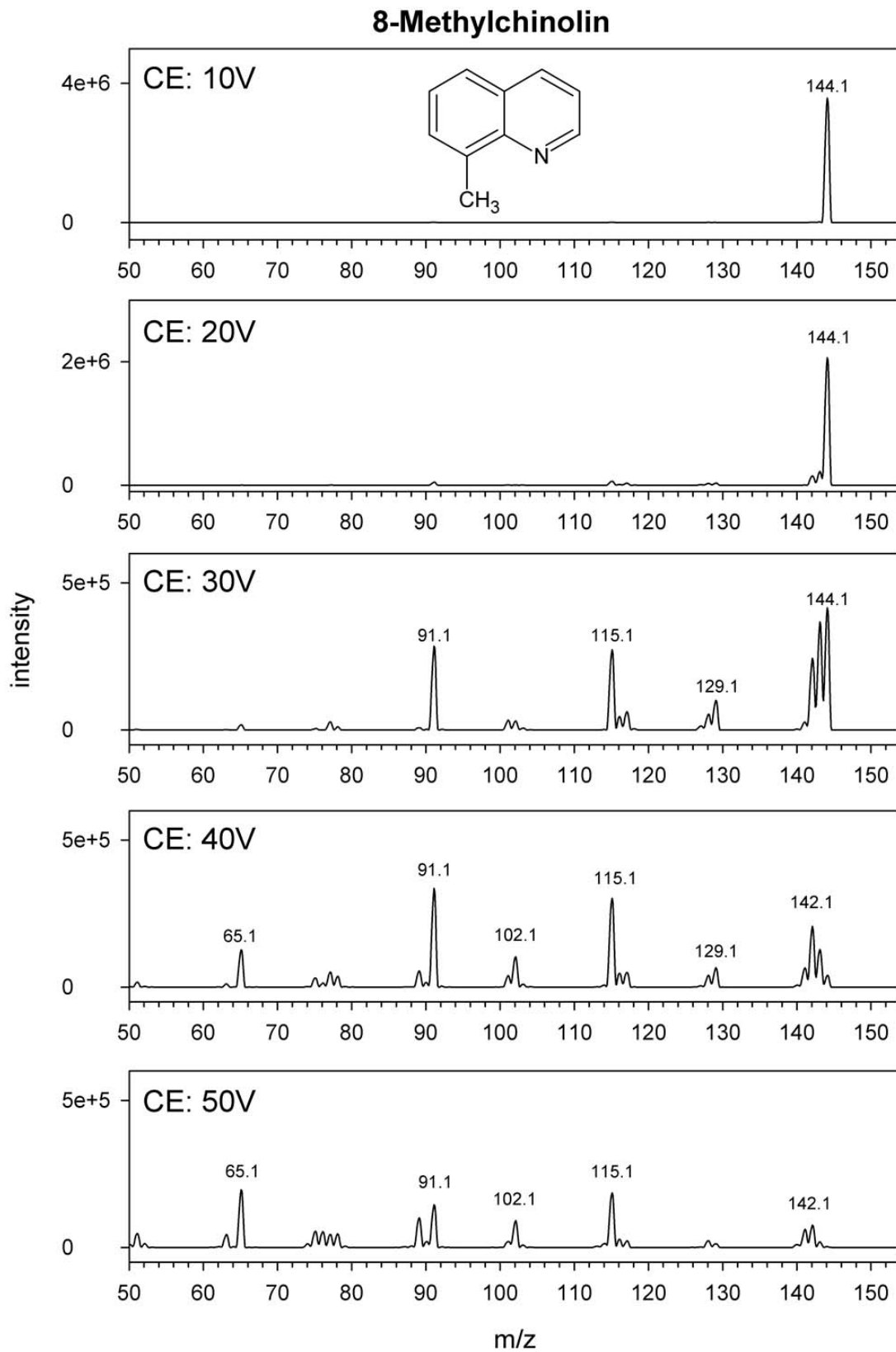


Abbildung 86: MSMS Fragmentspektren von 8-Methylchinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

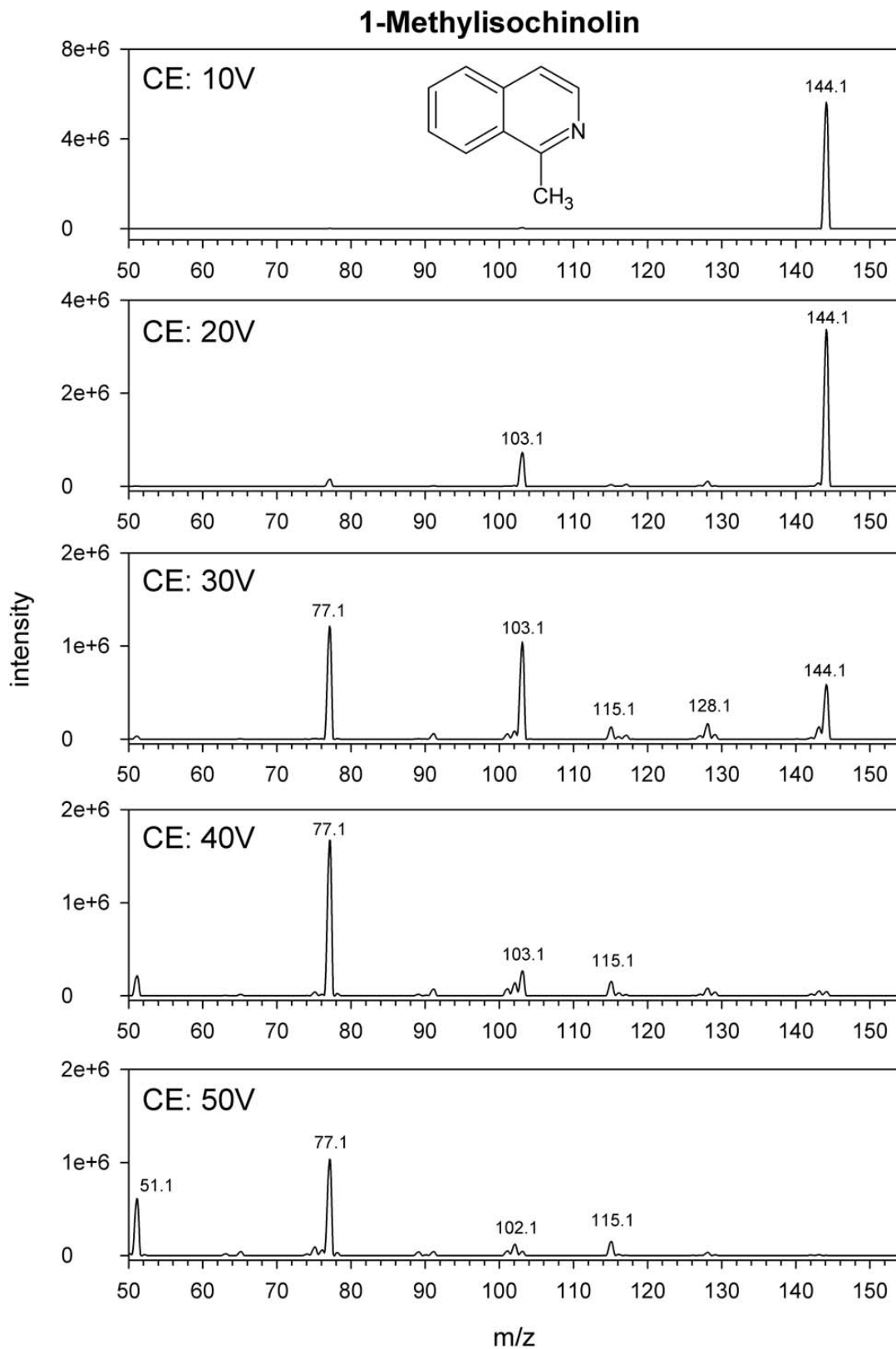


Abbildung 87: MSMS Fragmentspektren von 1-Methylochinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

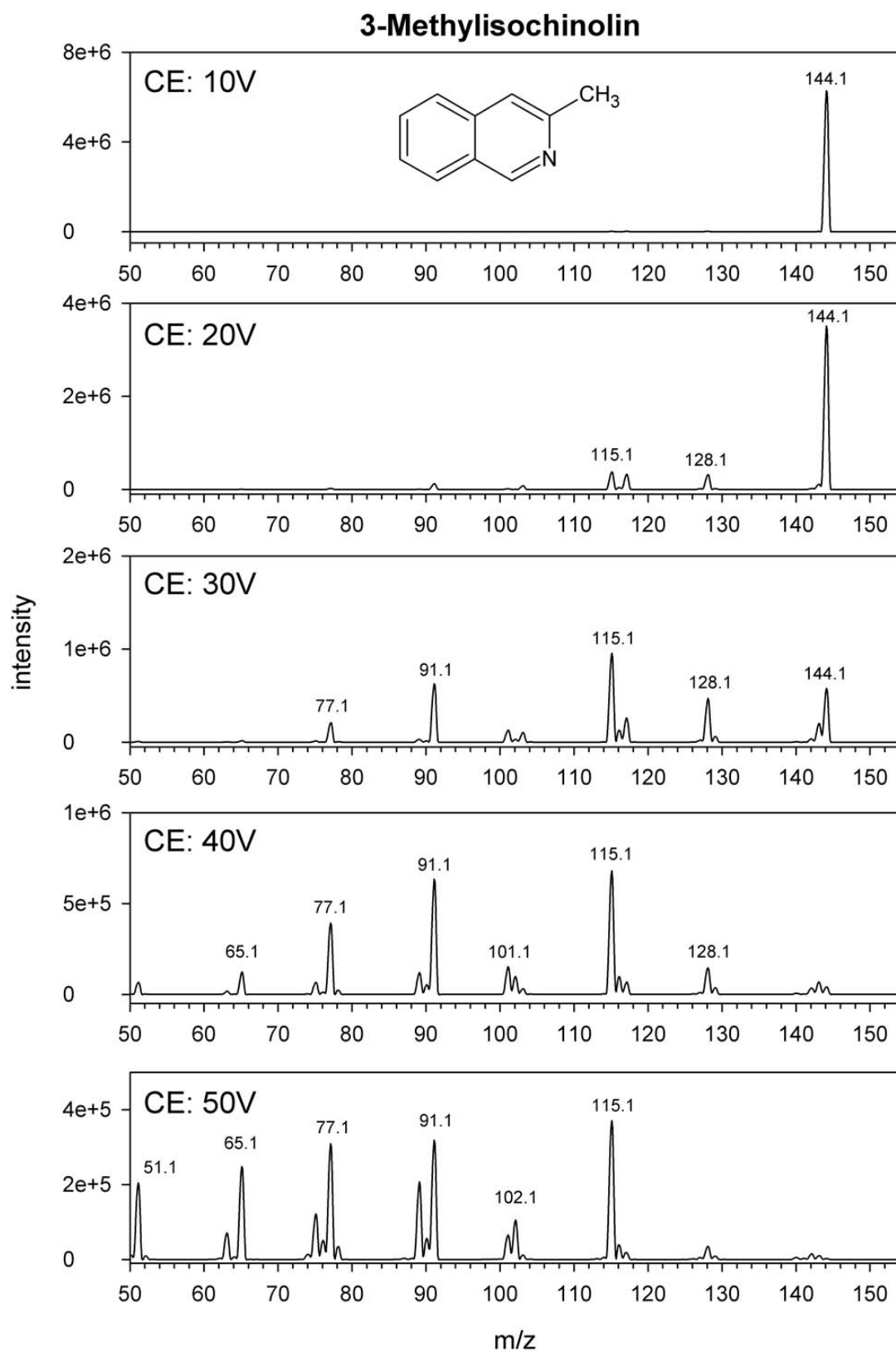


Abbildung 88: MSMS Fragmentspektren von 3-Methylisochinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

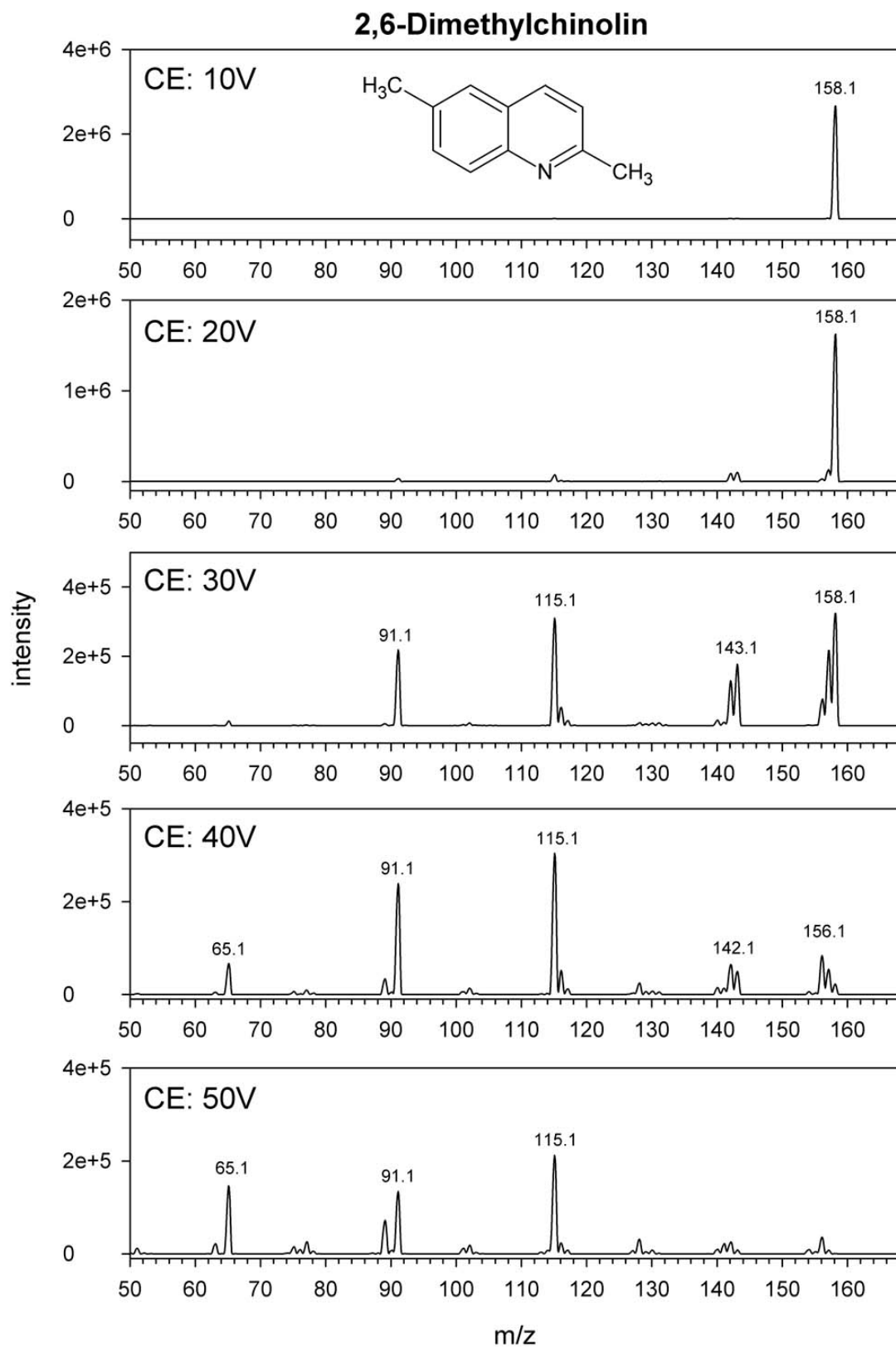


Abbildung 89: MSMS Fragmentspektren von 2,6-Dimethylchinolin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

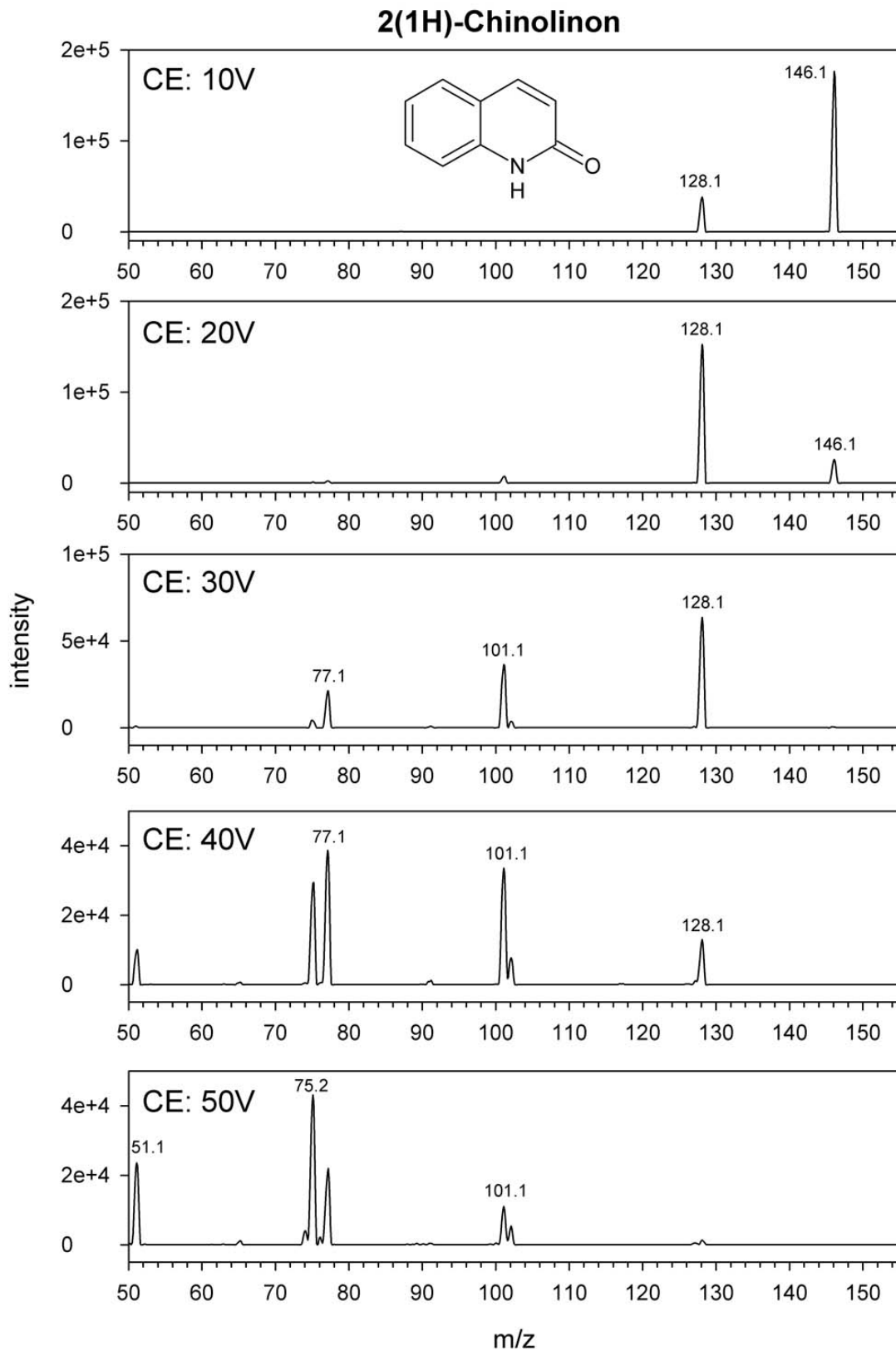


Abbildung 90: MSMS Fragmentspektren von 2(1H)-Chinolinon bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

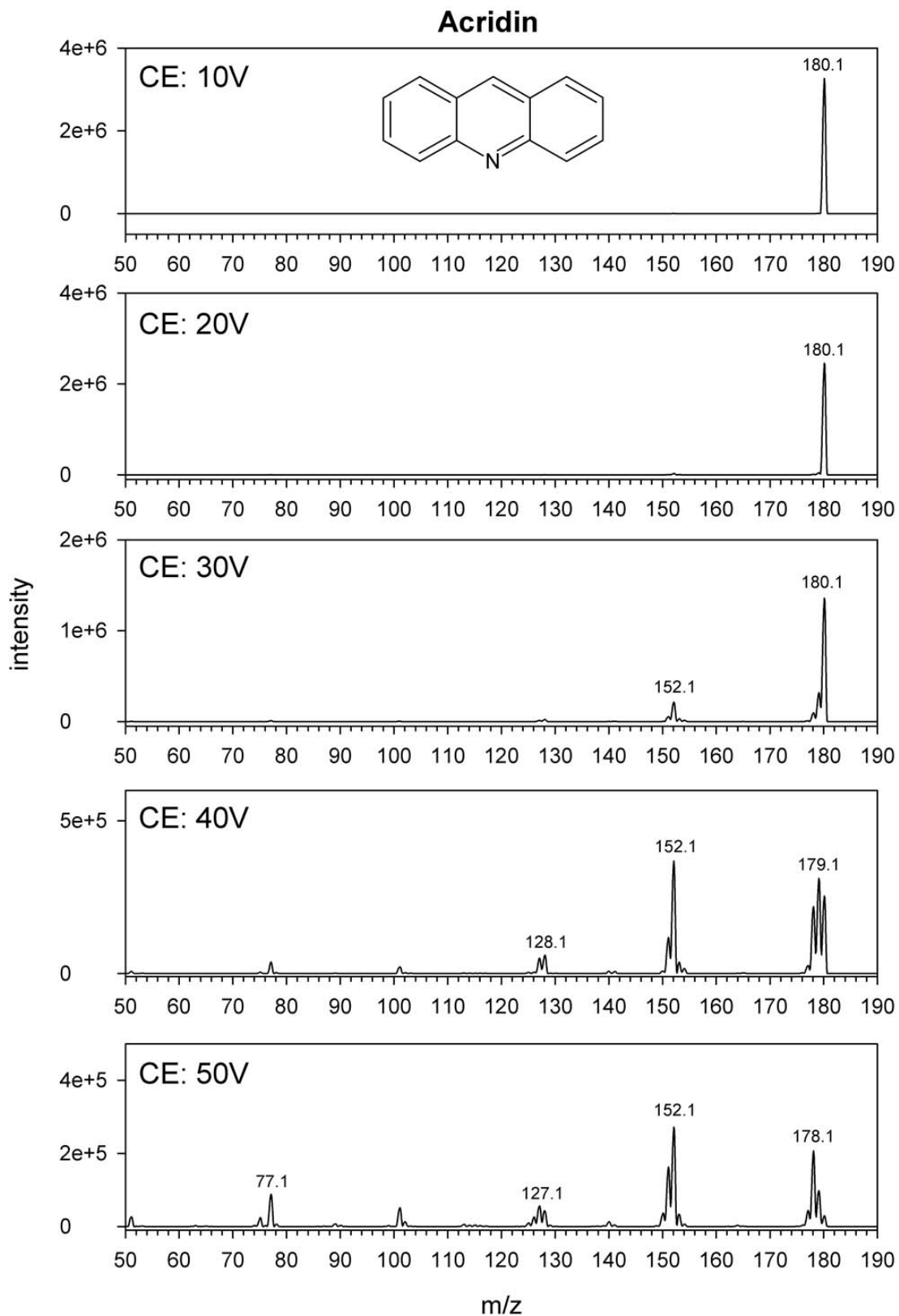


Abbildung 91: MSMS Fragmentspektren von Acridin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

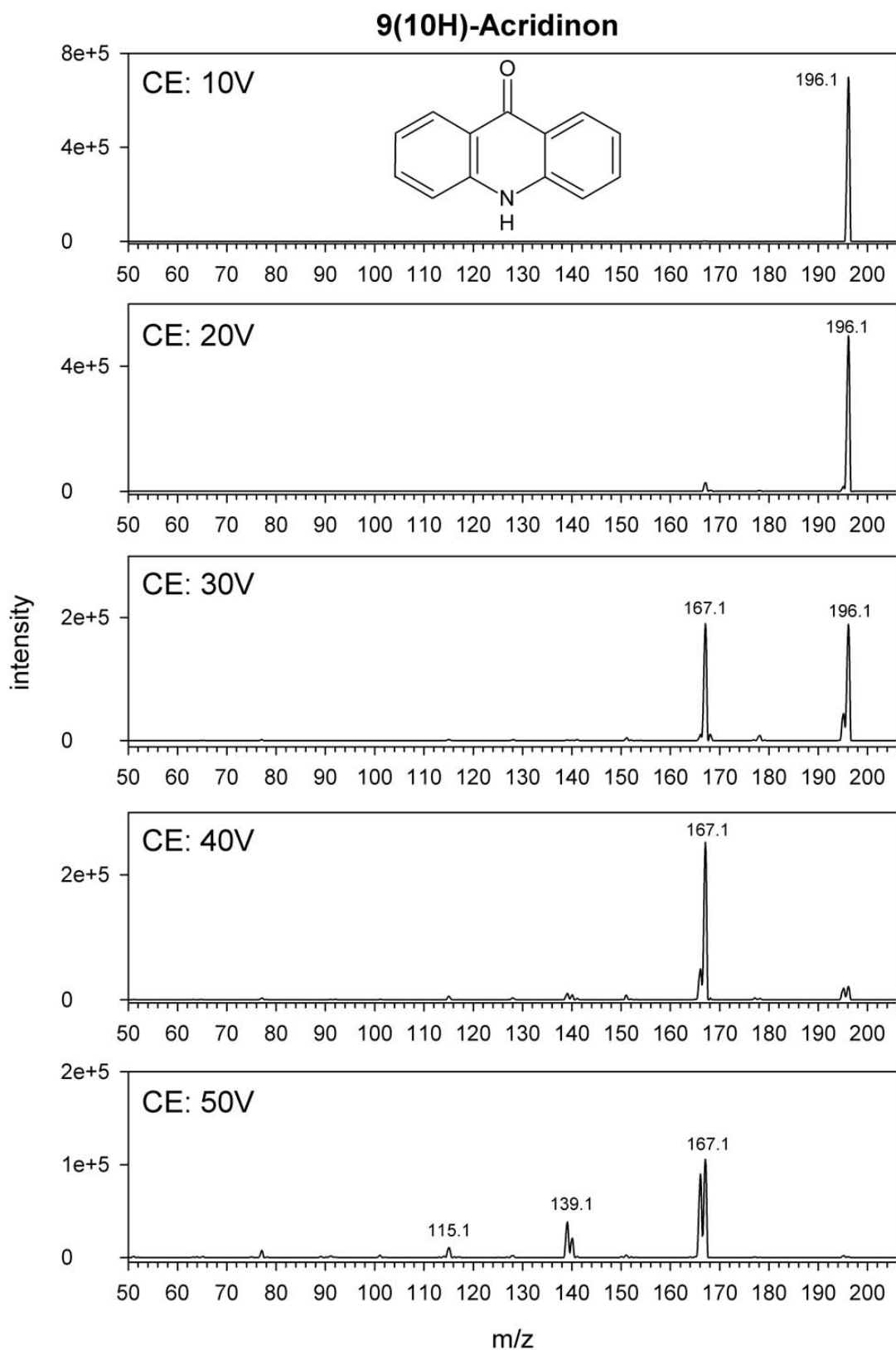


Abbildung 92: MSMS Fragmentspektren von 9(10H)-Acridinon bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

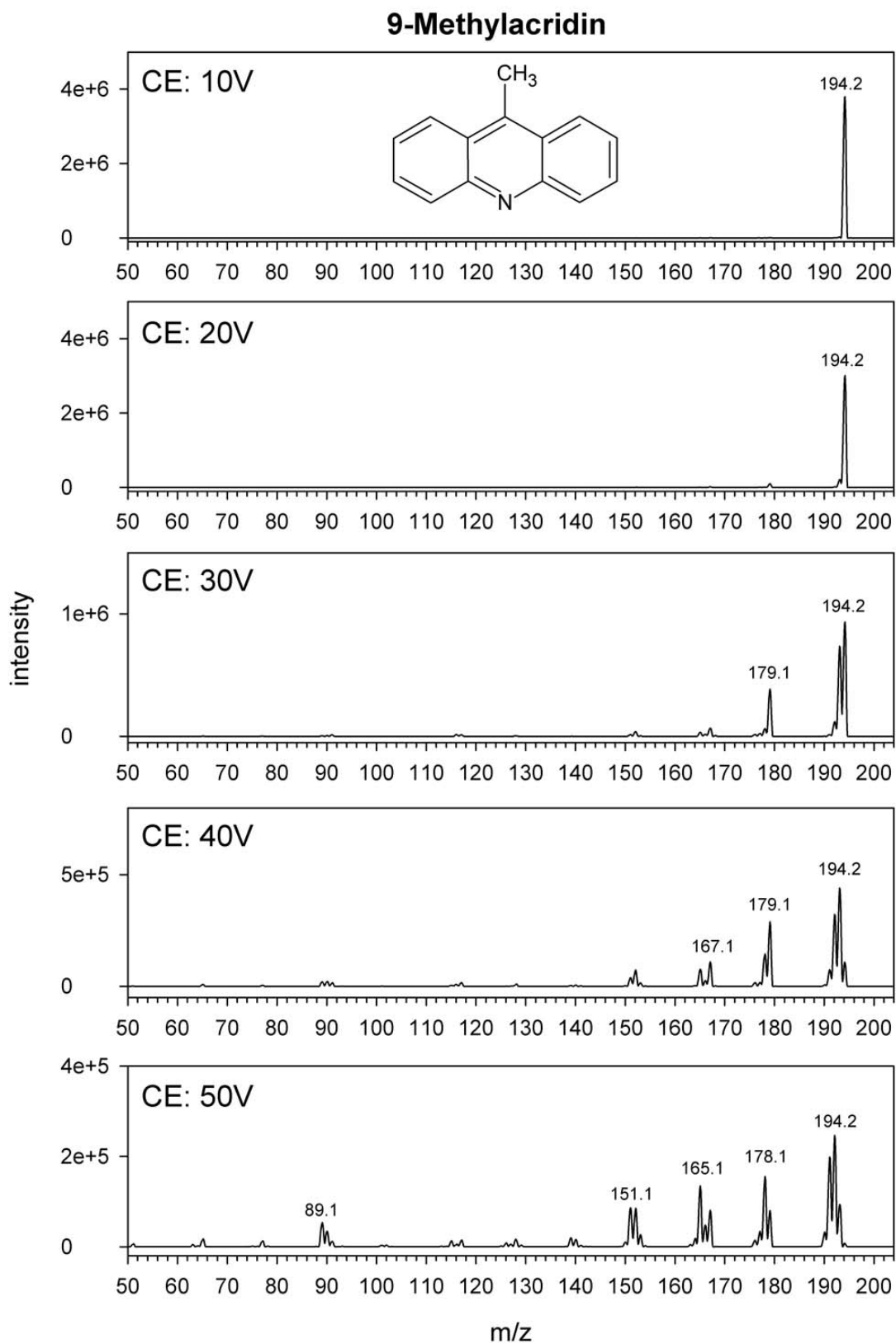


Abbildung 93: MSMS Fragmentspektren von 9-Methylacridin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

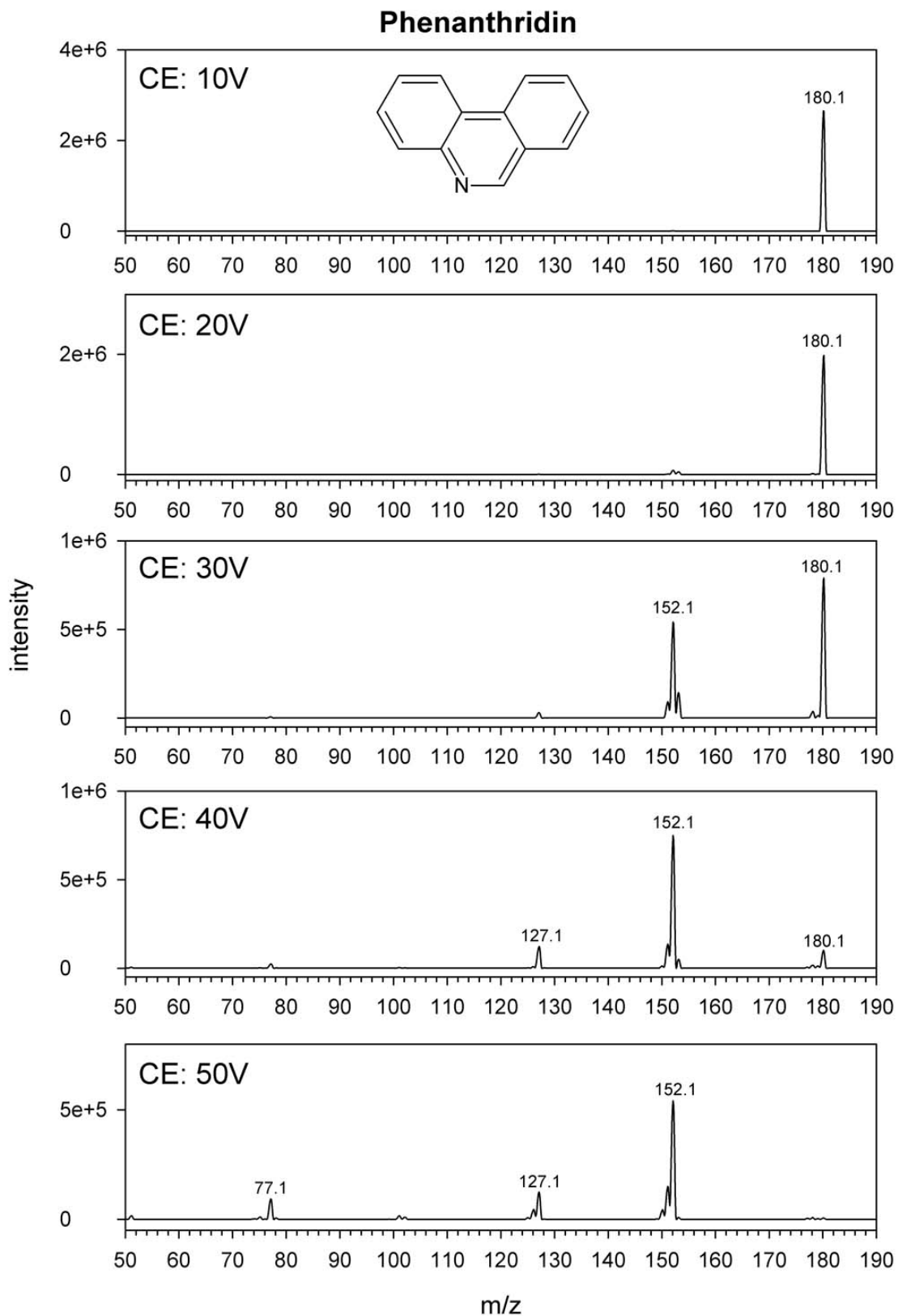


Abbildung 94: MSMS Fragmentspektren von Phenanthridin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

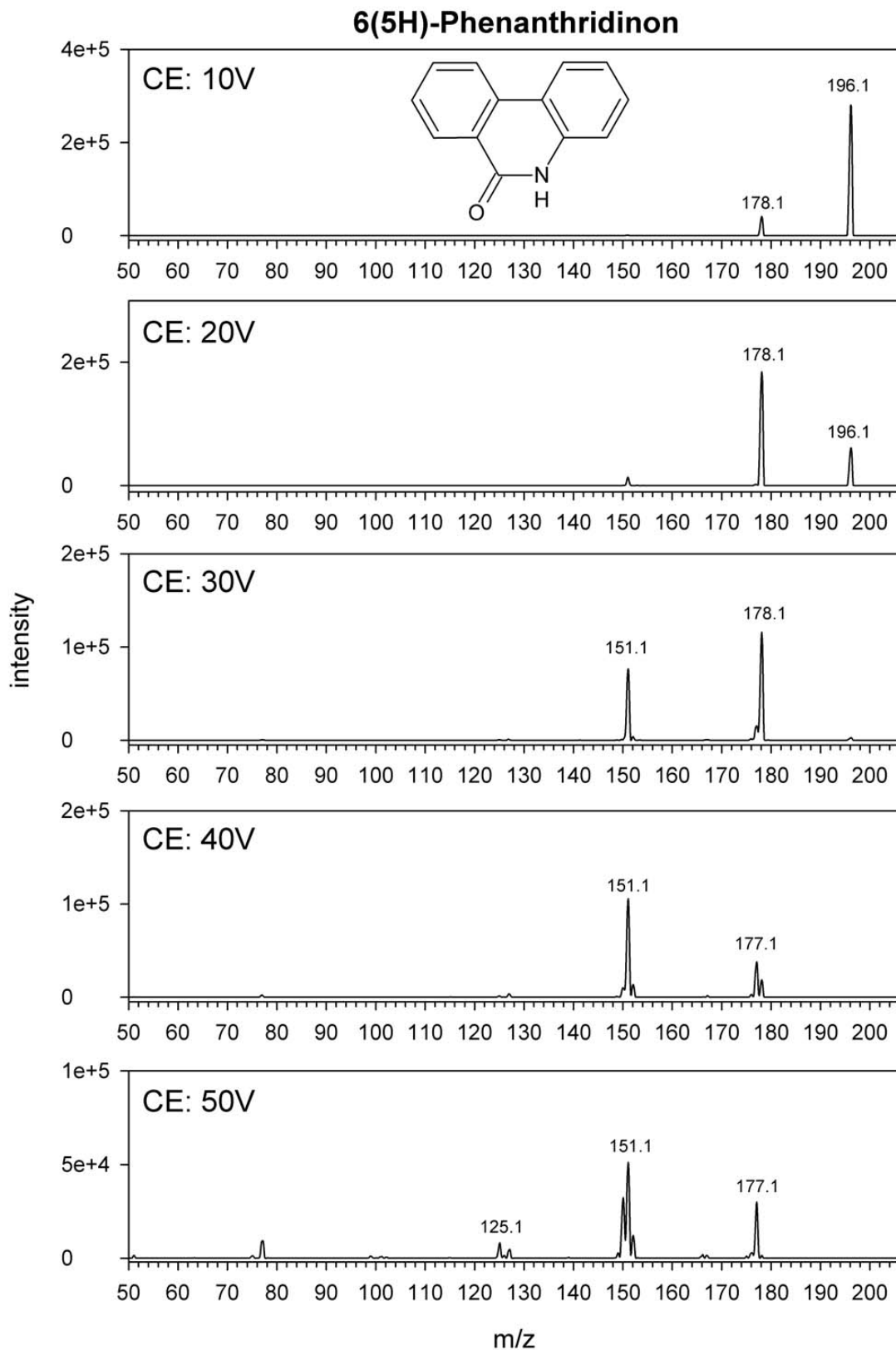


Abbildung 95: MSMS Fragmentspektren von 6(5H)-Phenanthridinon bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

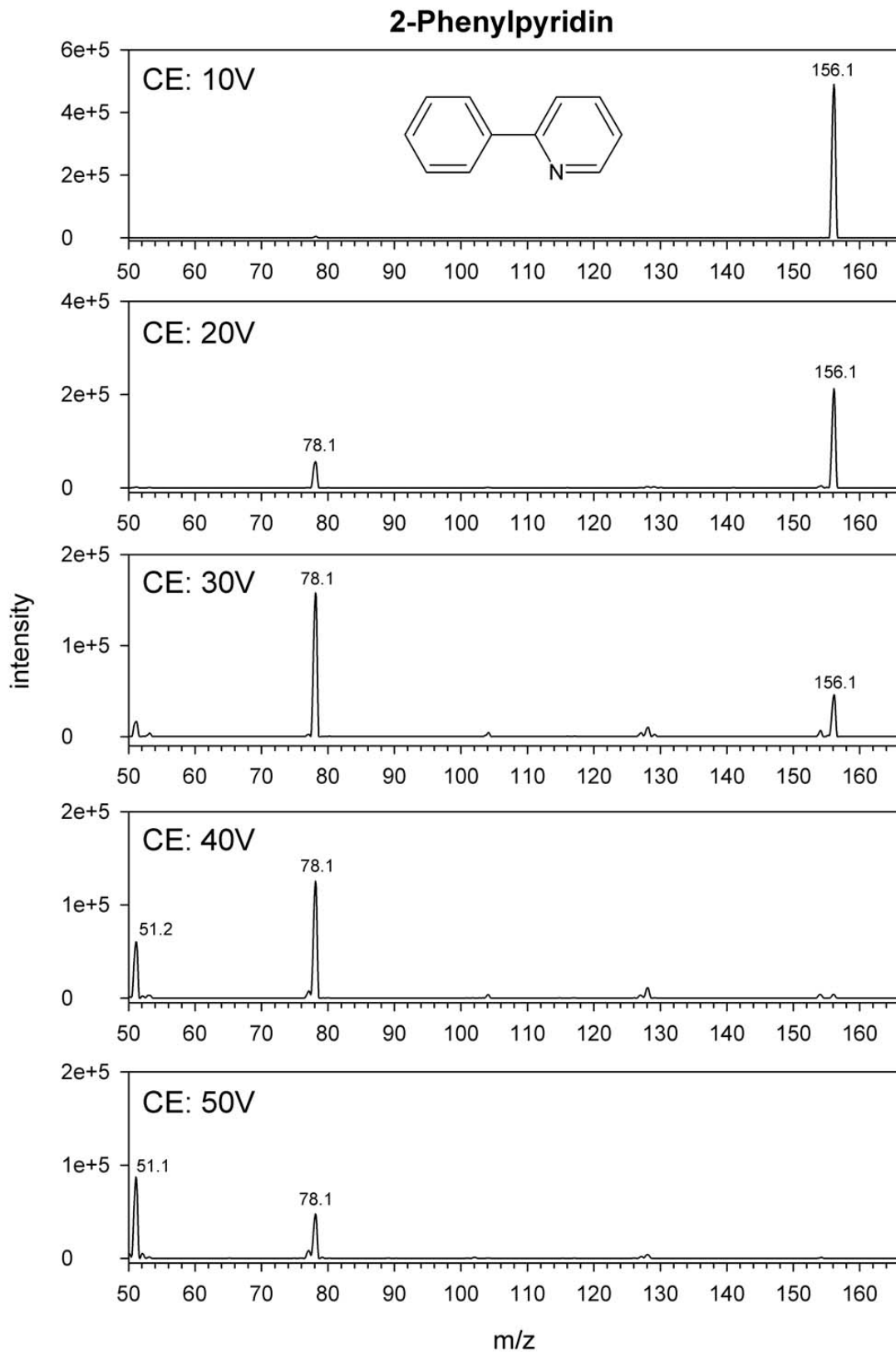


Abbildung 96: MSMS Fragmentspektren von 2-Phenylpyridin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

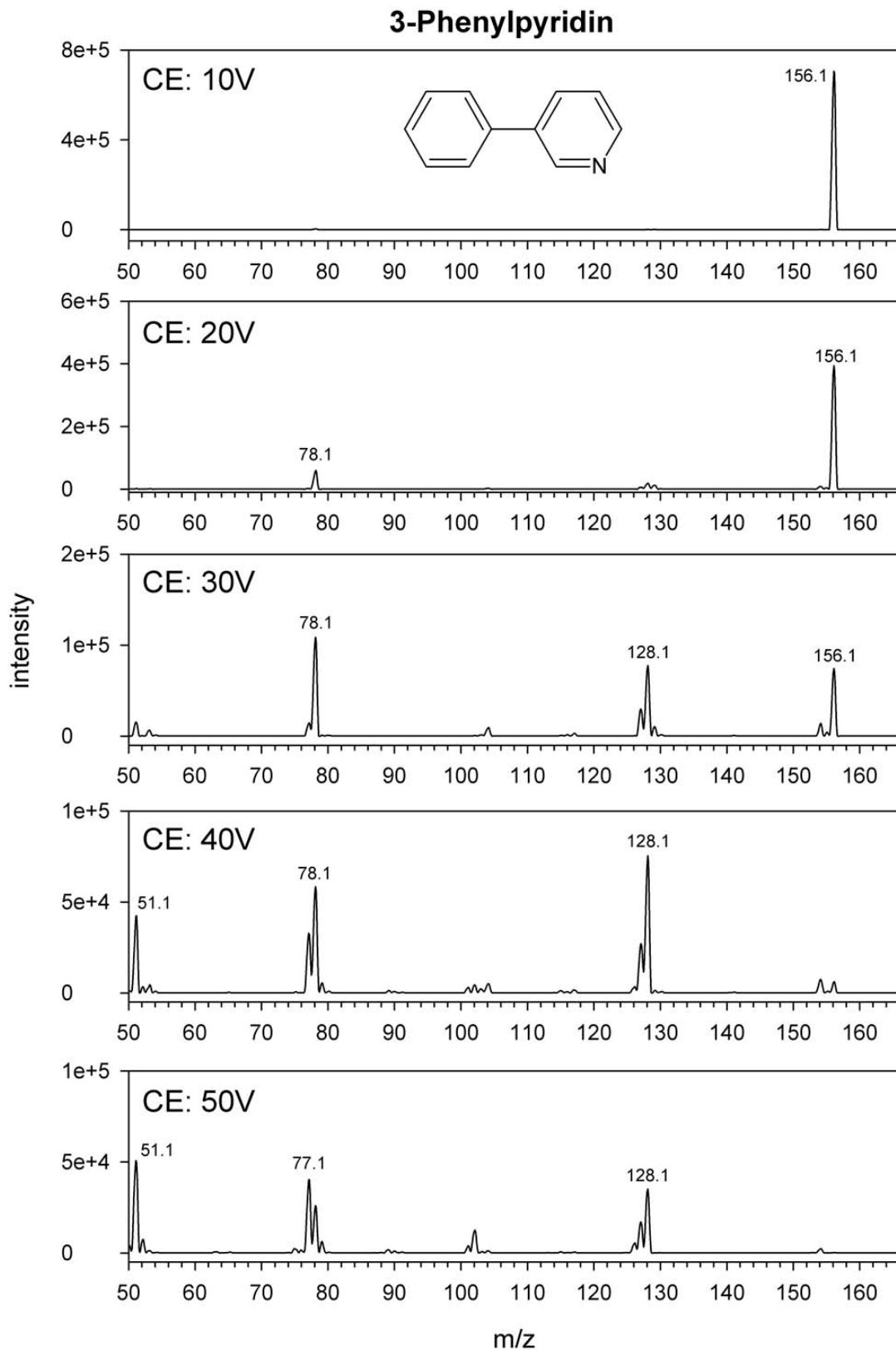


Abbildung 97: MSMS Fragmentspektren von 3-Phenylpyridin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

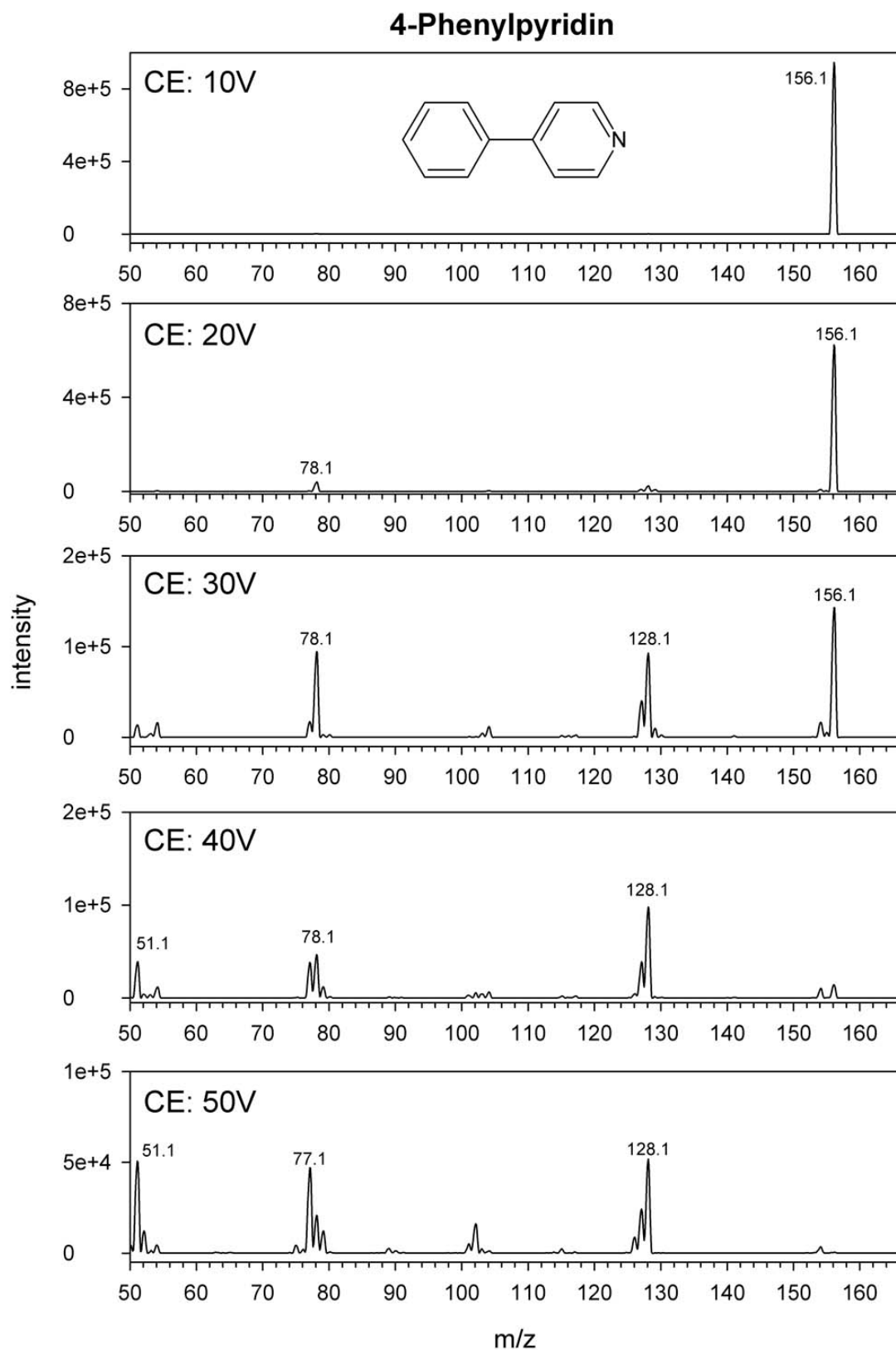


Abbildung 98: MSMS Fragmentspektren von 4-Phenylpyridin bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

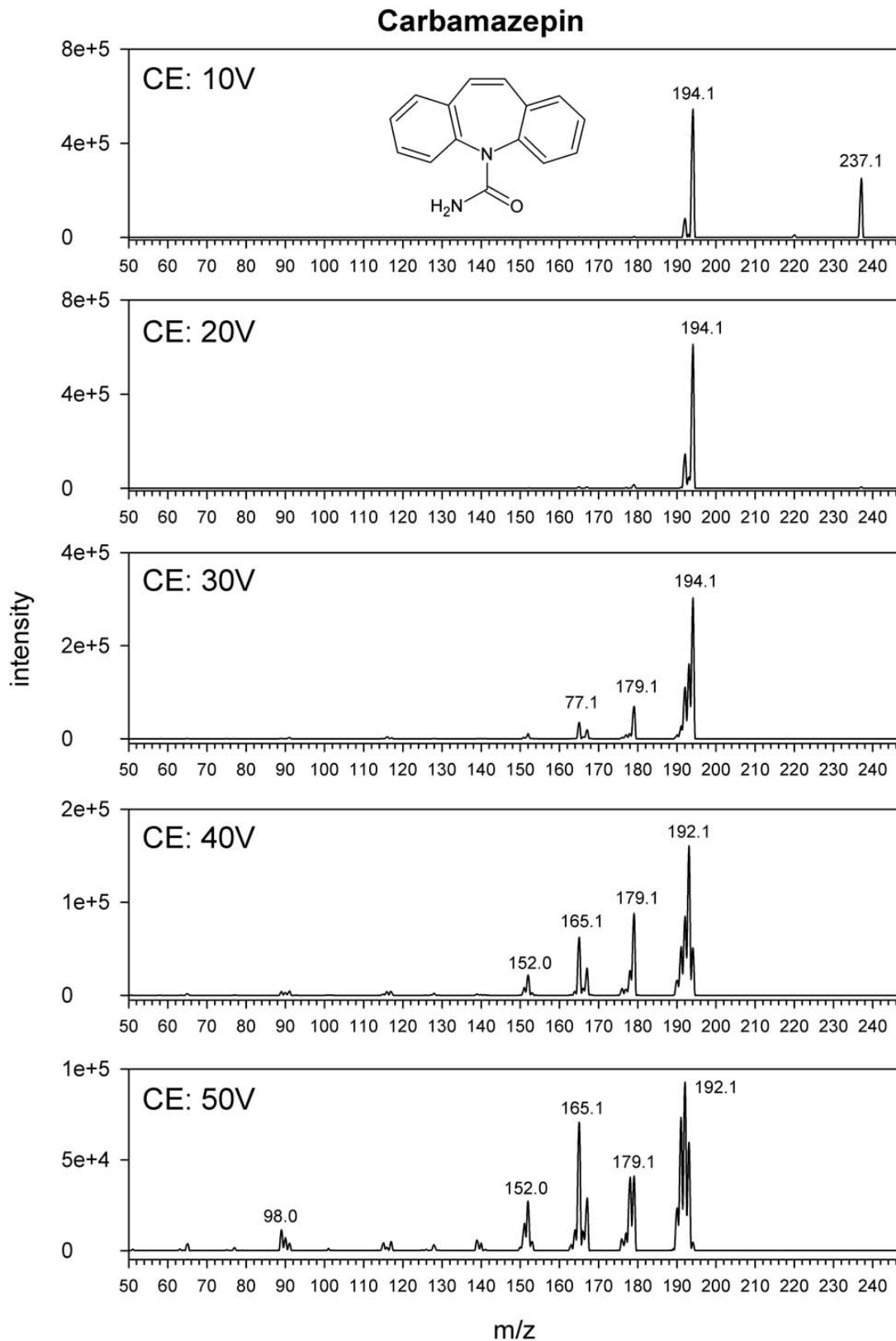


Abbildung 99: MSMS Fragmentspektren von Carbamazepins bei verschiedenen Kollisionsenergien (CE).

A4. UV Spektren LC-DAD

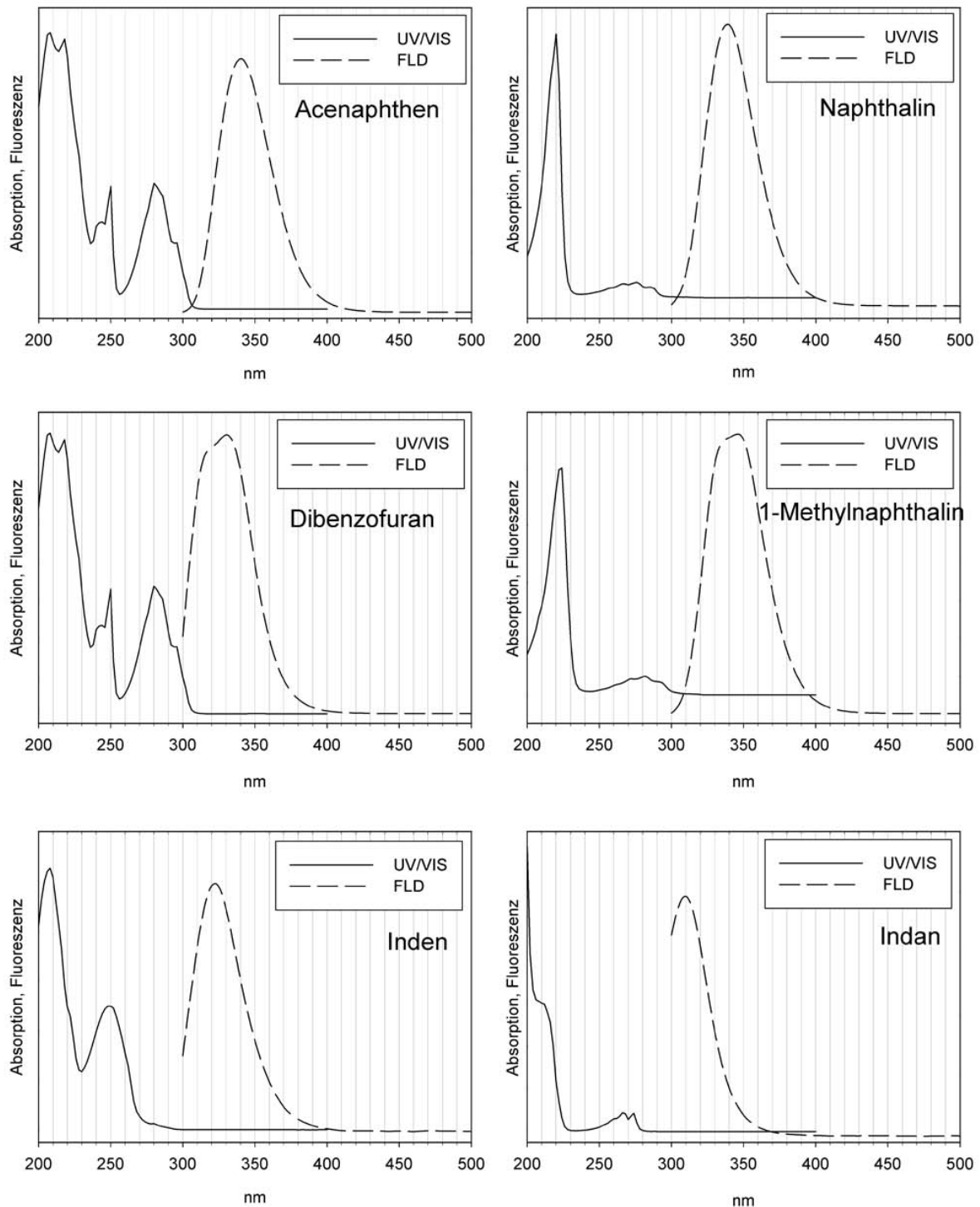


Abbildung 100: UV/VIS Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Acenaphthen, Naphthalin, Dibenzofuran, 1-Methylnaphthalin, Inden und Indan. Die Fluoreszenzspektren beruhen auf einer Anregung bei 210nm.

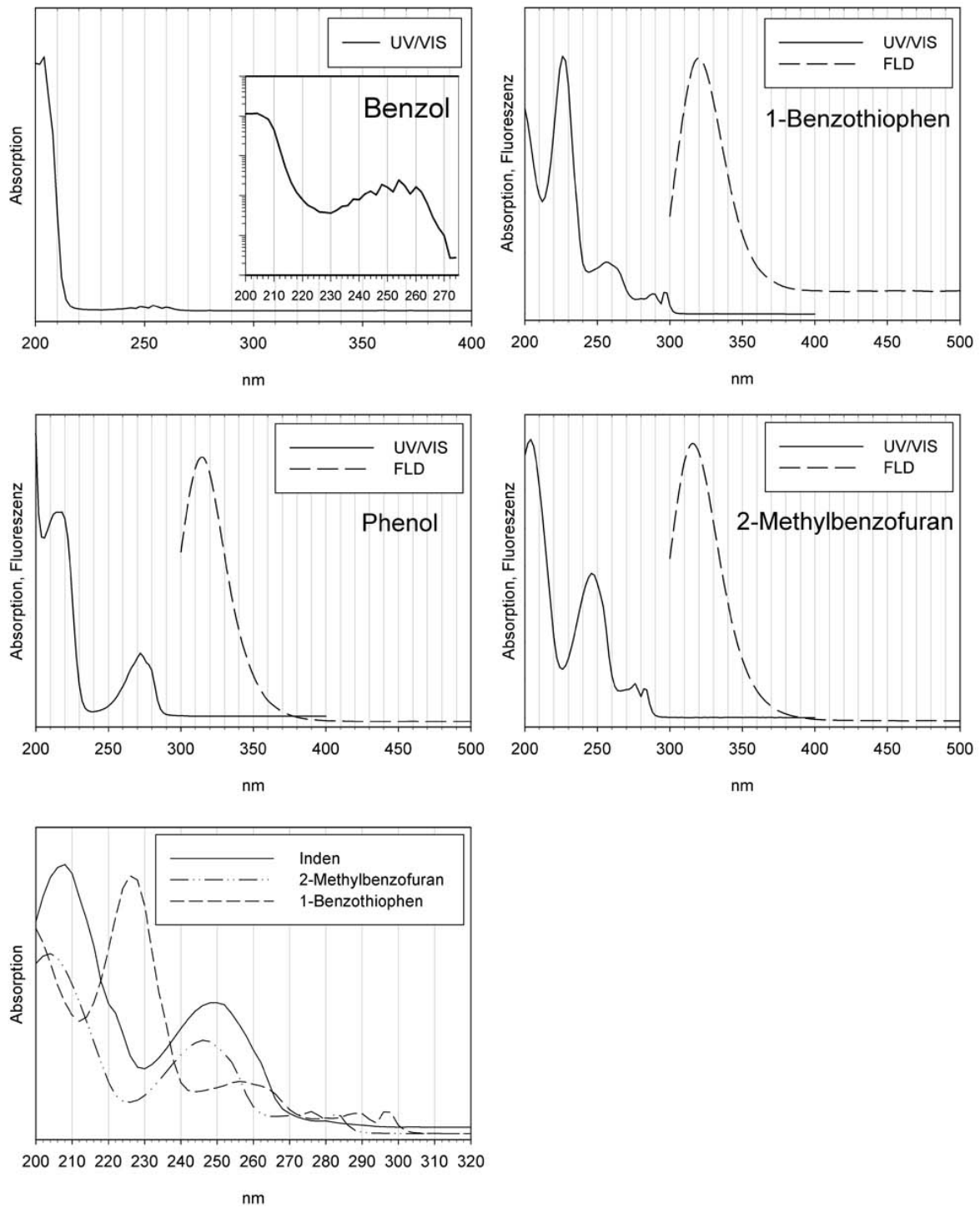


Abbildung 101: UV/VIS Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Benzol, 1-Benzothiophen, Phenol und 2-Methylbenzofuran. Die Fluoreszenzspektren beruhen auf einer Anregung bei 210nm.

A5. Flüssig-Flüssig Extraktionsverfahren - Verwendete Chemikalien, Verbrauchsmaterial und Laborgeräte

- Methylvalerat (Merck, zur Synthese)
- Natriumsulfat (Merck, wasserfrei zur Analyse)
- Deuterierte Standards Naphthalin D8, Anthracen D10, Dibenzo(a,h)anthracen D14 (Dr. Ehrenstorfer)
- Headspace-Vials, 22,4 ml mit Rollrand (Perkin Elmer)
- 20 mm Butyl/PTFE Crimpdeckel (Chromatographie Zubehör Trott)
- 1,5 ml Braunglasvials mit Rollrand (Chromatographie Zubehör Trott)
- 250 µl Braunglasvials mit Rollrand und Mikroinsert (Chromatographie Zubehör Trott)
- 11 mm PTFE Crimpdeckel (Chromatographie Zubehör Trott)
- Bördelwerkzeug
- Mikroliterspritze (Hamilton 50 µl)
- 1000 µl variable Pipette (Eppendorf, Research 1000)
- Glas Pasteurpipetten (VWR, Kalk-Soda Glas, 230 mm)
- Überkopfschüttler (Heidolph Reax 2)
- Destillationsapparatur (58cm Kolonne)
- Muffelofen (Fa. Gerhardt)

A6. SPE-Extraktionsverfahren – verwendete Chemikalien, Verbrauchsmaterial und Laborgeräte

- Methanol (Merck, Suprasolv für die Gaschromatographie)
- Toluol (Merck, Suprasolv für die Gaschromatographie)
- Acetonitril (VWR Prolabo, Hypersolv Chromanorm)
- Dichlormethan (VWR Prolabo, Pestinorm)
- Salzsäure (VWR Prolabo, Normatom)
- Ammoniaklösung (VWR Prolabo, Normatom für die Spurenanalyse, 20%)
- Stickstoff 5.0 (Air Products)
- Natriumsulfat (Merck, wasserfrei zur Analyse)
- Natriumazid (Merck, pro analysi)
- Kupfer(II)sulfat Pentahydrat (Scharlau, reagent grade)
- Natriumdodecylsulfat (VWR Prolabo, specially pure)
- Zinkpulver (Merck, pro analysi 45 µm)
- SPE Kartuschen Lichrolut EN (Merck, 500 mg/6 ml und 200 mg/3 ml)
- Vakuumextraktionseinheit mit Vakuumpumpe (Supelco)
- Filtrationseinheit (Sartorius)
- Glasfaserfilter (Whatman GF/A 1820047, 1,6 µm)
- Edelstahlsiebsatz
- Reinstwasseranlage (SG, Ultraclear)
- Ultraschallbad (Bandelin, Sonorex Super 10P)
- Zentrifuge (Heraeus, Megafuge 1.0)
- Rotationsverdampfer (Heidolph, Laborota 4003 Control)
- Gefriertrocknung (Christ beta)
- Headspace-Vials, 22,4 ml mit Rollrand (Perkin Elmer)
- 1,5 ml Braunglasvials mit Rollrand (Chromatographie Zubehör Trott)
- 250 µl Braunglasvials mit Rollrand und Mikroinsert (Chromatographie Zubehör Trott)
- 11 mm PTFE Crimpdeckel (Chromatographie Zubehör Trott)
- Bördelwerkzeug
- Spitzkolben 25 ml
- Spitzbodenvials 10 ml
- Glassäulen (Poulten & Graf 5 ml)

A7. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der GC-MS Analytik

Tabelle 38: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der GC-MS Analytik. Dargestellt sind die Nachweisgrenzen (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der verwendeten GC-MS des Typs Thermo Finnigan Trace DSQ. Die Werte wurden über eine Kalibration des Systems in Anlehnung an DIN 32645 unter Verwendung der Software DINTest [226] ermittelt. BG (SPE-W) = rechnerische Bestimmungsgrenze des SPE-Verfahrens für 1l Wasserproben, BG (SPE-S) = rechnerische Bestimmungsgrenze des SPE-Verfahrens für 5g Sedimentproben. BG (LLE) = rechnerische Bestimmungsgrenze des Flüssig-Flüssig-Verfahrens für 20ml Wasserproben.

	Verbindung	NG GC-MS ($\mu\text{g l}^{-1}$)	BG GC-MS ($\mu\text{g l}^{-1}$)	BG (SPE-W) (ng l^{-1})	BG (SPE-S) ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	BG (LLE) ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Phenole	Phenol	4	12	2,4	1,2	0,52
	2-Methylphenol	3	12	2,4	1,2	0,52
	3-/4-Methylphenol	3	9	1,8	0,9	0,39
	2,6-Dimethylphenol	1	5	1,0	0,5	0,22
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	1	5	1,0	0,5	0,22
	3,5-Dimethylphenol	3	10	2,0	1	0,43
	2,3-Dimethylphenol	1	5	1,0	0,5	0,22
	3,4-Dimethylphenol	4	14	2,8	1,4	0,60
	2,4,6-Trimethylphenol	2	7	1,4	0,7	0,30
	2,3,6-Trimethylphenol	4	14	2,8	1,4	0,60
	2,3,5-Trimethylphenol	3	11	2,2	1,1	0,47
	3,4,5-Trimethylphenol	3	9	1,8	0,9	0,39
	EPA-PAK	Naphthalin	1	4	0,8	0,4
Acenaphthylen		1	3	0,6	0,3	0,13
Acenaphthen		1	3	0,6	0,3	0,13
Fluoren		1	5	1,0	0,5	0,22
Phenanthren		2	8	1,6	0,8	0,34
Anthracen		1	5	1,0	0,5	0,22
Fluoranthren		1	3	0,6	0,3	0,13
Pyren		0,5	1	0,2	0,1	0,04
Benzo[a]anthracen		0,5	2	0,4	0,2	0,09
Chrysen		1	4	0,8	0,4	0,17
Benzo[b]fluoranthren		1	3	0,6	0,3	0,13
Benzo[k]fluoranthren		0,5	2	0,4	0,2	0,09
Benzo[a]pyren		0,5	2	0,4	0,2	0,09
Indeno[1,2,3-cd]pyren		0,5	2	0,4	0,2	0,09
Dibenzo[a,h]anthracen		1	5	1,0	0,5	0,22
Benzo[g,h,i]perylene		1	3	0,6	0,3	0,13
Arom. /Alkyl-Naphthalin	Indan	1	3	0,6	0,3	0,13
	Inden	1	3	0,6	0,3	0,13
	2-Methylinden	1	3	0,6	0,3	0,13
	2-Methylnaphthalin	2	8	1,6	0,8	0,34
	1-Methylnaphthalin	2	6	1,2	0,6	0,26
	Biphenyl	1	4	0,8	0,4	0,17
	2-Ethylnaphthalin	1	3	0,6	0,3	0,13
	1-Ethylnaphthalin	1	4	0,8	0,4	0,17
	2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	5	15	3,0	1,5	0,65
	1,3-Dimethylnaphthalin	4	12	2,4	1,2	0,52

Tabelle 38: (Fortsetzung).

	Verbindung	NG GC-MS ($\mu\text{g l}^{-1}$)	BG GC-MS $\mu\text{g l}^{-1}$	BG (SPE-W) (ng l^{-1})	BG (SPE-S) ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	BG (LLE) ($\mu\text{g l}^{-1}$)
	1,6-Dimethylnaphthalin	3	11	2,2	1,1	0,47
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	2	8	1,6	0,8	0,34
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	5	1,0	0,5	0,22
	1,2-Dimethylnaphthalin	3	11	2,2	1,1	0,47
	1,8-Dimethylnaphthalin	1	2	0,4	0,2	0,09
S-HET	1-Benzothiophen	1	4	0,8	0,4	0,17
	2-Methylbenzothiophen	1	4	0,8	0,4	0,17
	3-Methylbenzothiophen	1	2	0,4	0,2	0,09
	Dibenzothiophen	1	1	0,2	0,1	0,04
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1	2	0,4	0,2	0,09
O-HET	Benzo[b]furan	1	3	0,6	0,3	0,13
	2-Methylbenzofuran	1	3	0,6	0,3	0,13
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	4	0,8	0,4	0,17
	Dibenzofuran	3	11	2,2	1,1	0,47
	Xanthen	3	11	2,2	1,1	0,47
	2-Hydroxydibenzofuran	14	49	9,8	4,9	2,11
	Xanthon	3	10	2,0	1	0,43
N-HET	Chinolin	2	7	1,4	0,7	0,30
	Isochinolin	30	105	21,0	10,5	4,53
	Indol	1	4	0,8	0,4	0,17
	2-Methylchinolin	1	5	1,0	0,5	0,22
	8-Methylchinolin	1	4	0,8	0,4	0,17
	3-Methylisochinolin	3	12	2,4	1,2	0,52
	1-Methylisochinolin	2	8	1,6	0,8	0,34
	6-/7-Methylchinolin	2	7	1,4	0,7	0,30
	3-Methylchinolin	2	9	1,8	0,9	0,39
	4-Methylchinolin	3	12	2,4	1,2	0,52
	2,6-Dimethylchinolin	2	6	1,2	0,6	0,26
	2-Phenylpyridin	2	9	1,8	0,9	0,39
	3-Phenylpyridin	6	22	4,4	2,2	0,95
	4-Phenylpyridin	67	241	48,2	24,1	10,39
	Acridin	2	6	1,2	0,6	0,26
	9-Methylcarbazol	0,5	2	0,4	0,2	0,09
	Phenanthridin	5	17	3,4	1,7	0,73
	Carbazol	1	3	0,6	0,3	0,13
	9-Methylacridin	2	8	1,6	0,8	0,34
	2-Hydroxycarbazol	43	168	33,6	16,8	7,24
Phenanthridinon	52	790	158,0	79	34,05	
Sonstige	1-Indanon	1	2	0,4	0,2	0,09
	1-Cyanonaphthalin	1	3	0,6	0,3	0,13
	1-Naphthol	14	51	10,2	5,1	2,20
	2-Naphthol	17	60	12,0	6	2,59
	1-Aminonaphthalin	2	6	1,2	0,6	0,26

A8. Wiederfindungen des SPE-Verfahrens für wässrige Proben

Tabelle 39: Prozentuale Wiederfindungen der Fraktion 1 (GC-MS) des SPE-Extraktionsverfahrens. Dargestellt sind die Ergebnisse aus direkt mit den Verbindungen aufgestockten SPE-Kartuschen (WF % Kartusche) und die Ergebnisse aus Extraktionen von 100 ml aufgestocktem Wasser (WF % aus Wasser). nb= nicht bestimmt, * = Überbefunde aufgrund von Verunreinigungen.

	Verbindung	WF % Kartusche	$\pm \sigma$ (n=3)	WF % aus Wasser	$\pm \sigma$ (n=3)
Phenole	Phenol	*306	25,4	*182	23,5
	2-Methylphenol	83	17,2	83	19,1
	3-/4-Methylphenol	*302	21,4	*227	3,8
	2,6-Dimethylphenol	80	1,4	81	1,0
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	86	0,2	86	0,9
	3,5-Dimethylphenol	86	1,0	90	2,7
	2,3-Dimethylphenol	85	0,7	88	2,8
	3,4-Dimethylphenol	82	6,0	99	1,1
	2,4,6-Trimethylphenol	77	1,4	81	1,3
	2,3,6-Trimethylphenol	82	2,9	83	2,4
	2,3,5-Trimethylphenol	83	1,6	88	0,5
	3,4,5-Trimethylphenol	83	1,2	88	1,7
	EPA-PAK	Naphthalin	94	2,6	93
Acenaphthylen		69	8,5	70	2,2
Acenaphthen		93	5,8	89	4,8
Fluoren		93	4,1	101	3,0
Phenanthren		98	3,8	97	4,4
Anthracen		94	3,9	89	2,8
Fluoranthren		109	2,5	101	3,2
Pyren		109	2,5	102	4,4
Benzo[a]anthracen		91	2,8	76	4,0
Chrysen		94	2,4	75	3,3
Benzo[b]fluoranthren		95	3,7	70	4,1
Benzo[k]fluoranthren		91	4,0	66	3,1
Benzo[a]pyren		83	5,9	66	1,7
Indeno[1,2,3-cd]pyren		93	2,0	60	4,5
Dibenzo[a,h]anthracen		92	1,7	41	15,5
Benzo[g,h,i]perylene		86	0,6	45	12,0
Alkyl-PAK		Indan	87	4,0	86
	Inden	37	13,3	52	1,9
	2-Methylinden	84	3,3	80	1,7
	2-Methylnaphthalin	93	3,2	86	4,1
	1-Methylnaphthalin	93	2,8	87	4,8
	Biphenyl	92	2,9	90	4,9
	2-Ethyl-naphthalin	96	2,5	87	5,9
	1-Ethyl-naphthalin	95	3,1	88	3,6
	2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	99	4,5	91	7,0
	1,3-Dimethylnaphthalin	61	4,1	59	3,2
	1,6-Dimethylnaphthalin	89	3,0	85	5,9
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	94	3,7	88	5,3
	1,5-Dimethylnaphthalin	98	5,3	92	6,7
	1,2-Dimethylnaphthalin	67	5,5	62	5,0
	1,8-Dimethylnaphthalin	93	3,9	89	5,5

Tabelle 39: Fortsetzung

	Verbindung	WF % Kartusche	$\pm \sigma$ (n=3)	WF % aus Wasser	$\pm \sigma$ (n=3)
S-HET	1-Benzothiophen	93	2,2	95	1,9
	2-Methylbenzothiophen	92	3,6	90	2,8
	3-Methylbenzothiophen	91	2,7	92	4,7
	Dibenzothiophen	98	3,8	96	1,9
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	104	2,9	97	4,2
O-HET	Benzo[b]furan	86	5,0	89	0,8
	2-Methylbenzofuran	90	3,1	89	1,2
	2,3-Dimethylbenzofuran	96	2,7	90	4,4
	Dibenzofuran	91	3,5	96	2,9
	Xanthen	79	3,1	74	2,7
	2-Hydroxydibenzofuran	84	4,3	105	3,0
	Xanthon	89	2,6	89	4,7
N-HET	Indol	<10	nb	<10	nb
	9-Methylcarbazol	88	1,1	83	3,5
	Carbazol	23	4,3	53	3,7
	2-Hydroxycarbazol	nb	nb	nb	nb
Sonstige	1-Indanon	97	1,1	92	0,8
	1-Cyanonaphthalin	95	5,9	94	3,5
	1-Naphthol	24	42,2	45	10,8
	2-Naphthol	70	2,5	94	2,9
	1-Aminonaphthalin	nb	nb	nb	nb

Tabelle 40: Prozentuale Wiederfindungen der Fraktion 2 (LC-MSMS) des SPE-Extraktionsverfahrens. Dargestellt sind die Ergebnisse aus direkt mit den Verbindungen aufgestockten SPE-Kartuschen (WF % Kartusche, Eluent A-C) und die Ergebnisse aus Extraktionen von 100 ml aufgestocktem Wasser (WF % aus Wasser, Eluent C). Zum Vergleich wurden die Kartuschen nach der Beladung mit drei verschiedenen Lösungsmitteln eluiert. Eluent A = Aceton/Dichlormethan (1:2, v:v), Eluent B = Methanol/Dichlormethan (1:1, v:v), Eluent C = Aceton, Methanol, Dichlormethan (1:1:2, v:v). nb = nicht bestimmt.

N-HET	Fraktion 2: LC-MSMS:	WF % Kartusche Eluent A	WF % Kartusche Eluent B	WF % Kartusche Eluent C	WF % aus Wasser Eluent C	WF aus Wasser $\pm \sigma$ (n=3)
	2(1H)-Chinolinon	84	95	84	84	0,8
	9(10H)-Acridinon	91	89	89	62	4,8
	Chinolin	100	82	70	71	15,1
	6(5H)-Phenanthridinon	97	92	83	78	10,1
	Isochinolin	77	78	60	82	9,3
	2-Methylchinolin	97	82	75	78	10,3
	2-Phenylpyridin	234	173	162	176	24,7
	3-/4-/7-/8-Methylchinolin	100	89	81	83	12,4
	3-Phenylpyridin	92	97	89	98	11,6
	6-Methylchinolin	82	100	85	94	10,3
	4-Phenylpyridin	90	99	89	91	8,8
	1-/3-Methylisochinolin	104	94	80	89	11,1
	Acridin	94	92	83	84	10,8
	2,6-Dimethylchinolin	96	94	90	82	8,0
	Phenanthridin	96	102	93	95	8,2
	9-Methylacridin	67	21	35	74	14,0

A9. Extraktionsausbeuten des SPE-Verfahrens für aufgestockte Sedimentproben der Jade

Tabelle 41: Extraktionsausbeuten eines aufgestockten Fließgewässersedimentes der Jade. Dargestellt sind zum Vergleich die Wiederfindungen der Ultraschallextraktionen mit Hexan/Toluol (2:1, v:v) (A%) und mit Methanol/Toluol (3,3:1, v:v) (B%) als Extraktionsmittel.

	Verbindung	A %	B %		Verbindung	A %	B %		Verbindung	A %	B %
Phenole	Phenol	132	139	Alkyl-PAK und PAK	Indan	95	114	N-HET	Chinolin	17	91
	2-Methylphenol	100	112		Inden	94	106		Isochinolin	<BG	74
	3-/4-Methylphenol	92	109		2-Methylinden	90	94		Indol	1	87
	2,6-Dimethylphenol	86	90		2-Methylnaphthalin	95	108		2-Methylchinolin	2	57
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	69	95		1-Methylnaphthalin	98	105		8-Methylchinolin	20	100
	3,5-Dimethylphenol	57	92		Biphenyl	94	102		3-Methylisochinolin	2	69
	2,3-Dimethylphenol	68	103		2-Ethyl-naphthalin	96	113		1-Methylisochinolin	<BG	42
	3,4-Dimethylphenol	58	94		1-Ethyl-naphthalin	96	106		6-/7-Methylchinolin	5	83
	2,4,6-Trimethylphenol	82	93		2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	95	100		3-Methylchinolin	6	82
	2,3,6-Trimethylphenol	89	98		1,3-Dimethylnaphthalin	61	72		4-Methylchinolin	3	73
	2,3,5-Trimethylphenol	72	93		1,6-Dimethylnaphthalin	90	102		2,6-Dimethylchinolin	10	26
	3,4,5-Trimethylphenol	55	95		1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	93	104		2-Phenylpyridin	39	98
	Mittel Phenole	80	101		1,5-Dimethylnaphthalin	93	101		3-Phenylpyridin	11	95
	EPA-PAK	Naphthalin	95		102	1,2-Dimethylnaphthalin	81		100	4-Phenylpyridin	<BG
Acenaphthylen		87	97	1,8-Dimethylnaphthalin	89	105	Acridin	1	46		
Acenaphthen		105	101	Mittel Alkyl-PAK und PAK	91	102	9-Methylcarbazol	70	78		
Fluoren		75	79	1-Benzothiophen	96	98	Phenanthridin	18	83		
Phenanthren		102	94	2-Methylbenzothiophen	93	109	Carbazol	64	77		
Anthracen		102	92	3-Methylbenzothiophen	92	108	9-Methylacridin	nb	nb		
Fluoranthren		122	93	Dibenzothiophen	66	74	2-Hydroxycarbazol	<BG	77		
Pyren		117	81	4,6-Dimethyldibenzothiophen	95	90	Phenanthridinon	<BG	58		
Benzo[a]anthracen		114	117	Mittel S-HET	88	96	Mittel N-HET	18	73		
Chrysen		104	117	Benzo[b]furan	98	111	1-Indanon	66	90		
Benzo[b]fluoranthren		107	97	2-Methylbenzofuran	97	96	1-Cyanonaphthalin	107	112		
Benzo[k]fluoranthren		95	100	2,3-Dimethylbenzofuran	96	108	1-Naphthol	7	77		
Benzo[a]pyren		122	95	Dibenzofuran	68	73	2-Naphthol	14	78		
Indeno[1,2,3-cd]pyren		91	80	Xanthen	59	52	1-Aminonaphthalin	5	27		
Dibenzo[a,h]anthracen	66	74	2-Hydroxydibenzofuran	16	88	Mittel Sonstige	40	77			
Benzo[g,h,i]perylen	85	78	Xanthon	53	85						
Mittel EPA-PAK	99	94	Mittel O-HET	69	88						

A10. Messergebnisse vom Standort Lünen

Tabelle 42: Zusammenfassung der Messergebnisse der Grundwassermessungen im Uferbereich des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victoria I/II in Lünen vom November 2010. Beprobte wurden die Messstellen 21Q, 22Q und 23Q. An Messstelle 23Q wurden drei Proben genommen und mit 23Q 1-3 bezeichnet. BG=Bestimmungsgrenze der Messreihe, <BG=Probenkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze, nq=nicht quantifiziert. ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	c in µg l ⁻¹	BG	21Q	22Q	23Q 1	23Q 2	23Q 3
BTEX + TMB	Benzol	2	<BG	165	1443	1325	nq
	Toluol	3	<BG	<BG	<BG	<BG	nq
	Ethylbenzol	5	<BG	149	206	187	nq
	m,p-Xylol	3	<BG	88	31	28	nq
	o-Xylol	3	<BG	29	15	13	nq
	1,3,5-Trimethylbenzol	3	<BG	7	<BG	<BG	nq
	1,2,4-Trimethylbenzol	3	<BG	183	49	43	nq
	1,2,3-Trimethylbenzol	3	<BG	99	65	57	nq
	Summe BTEX+TMB			-	720	1808	1653
Phenole	Phenol	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylphenol	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-/4-Methylphenol	9	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-Dimethylphenol	0,3	<BG	44,5	6,5	6,3	6,5
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0,06	<BG	3,9	3,1	3,0	3,1
	3,5-Dimethylphenol	0,4	<BG	12,8	4,3	4,2	4,4
	2,3-Dimethylphenol	0,01	<BG	6,9	0,3	0,3	0,3
	3,4-Dimethylphenol	0,7	<BG	11,0	0,9	0,9	0,9
	2,4,6-Trimethylphenol	0,01	0,03	88,2	93,0	103,9	100,1
	2,3,6-Trimethylphenol	0,08	0,10	39,0	39,7	45,1	43,2
	2,3,5-Trimethylphenol	0,01	<BG	19,1	15,0	16,6	15,9
	3,4,5-Trimethylphenol	0,06	<BG	11,9	29,6	31,9	31,1
	Summe Phenole		0,1	237	192	212	205
EPA-PAK	Naphthalin (GC-MS)	0,5	<BG	99,3	11,6	12,8	12,3
	Acenaphthylen	0,01	3,2	2,5	2,3	2,2	2,2
	Acenaphthen	0,1	321	846	210	230	222
	Fluoren	0,1	<BG	154	11,8	12,4	12,0
	Phenanthren	0,1	<BG	14	1,07	1,16	1,08
	Anthracen	0,01	0,08	0,08	0,27	0,29	0,26
	Fluoranthren	0,04	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Pyren	0,03	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[a]anthracen	0,01	<BG	<BG	0,01	0,01	0,01
	Chrysen	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[b]fluoranthren	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[k]fluoranthren	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[a]pyren	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Dibenzo[a,h]anthracen	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[g,h,i]perylene	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe EPA-PAK			325	1116	237	259

Tabelle 42: (Fortsetzung)

	c in µg l ⁻¹	BG	21Q	22Q	23Q 1	23Q 2	23Q 3
Aromaten und Alkyl-Naphthaline	Indan (HS-GC)	5	<BG	1912	834	729	nq
	Indan (GC-MS)	0,1	0,3	nq	nq	nq	nq
	Inden (HS-GC)	20	<BG	207	194	166	nq
	Inden (GC-MS)	0,04	0,9	nq	201	216	205
	2-Methylinden	0,01	3	218	66	72	68
	2-Methylnaphthalin	0,07	<BG	0,6	0,18	0,16	0,17
	1-Methylnaphthalin	0,08	0,2	1444	726	789	729
	Biphenyl	0,04	<BG	2	0,45	0,43	0,44
	2-Ethyl-naphthalin	0,01	<BG	0,40	0,21	0,21	0,19
	1-Ethyl-naphthalin	0,01	2	10	3,1	3,0	3,0
	2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	0,13	0,2	68	20	24	22
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,03	0,1	129	33	38	36
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,03	<BG	87	2,45	2,38	2,44
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	0,02	2	74	15	17	16
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,01	5	29	3,49	3,31	3,27
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,01	3	31	8,5	9,4	9,1
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,01	0,3	1	0,26	0,25	0,25
	Summe Alkyl-PAK und PAK			17	4214	1914	1905
S-HET	1-Benzothiophen (HS-GC)	100	<BG	466	<BG	<BG	nq
	1-Benzothiophen (GC-MS)	0,03	0,17	561	39	41	40
	2-Methylbenzothiophen	0,01	0,31	2	0,48	0,44	0,46
	3-Methylbenzothiophen	0,01	2	65	38	43	41
	Dibenzothiophen	0,01	0,07	0,90	0,75	0,81	0,77
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Thiophen	5	<BG	8	30	27	nq
	2-Methylthiophen	10	<BG	<BG	<BG	<BG	nq
	3-Methylthiophen	10	<BG	<BG	<BG	<BG	nq
	Tetrahydrothiophen	10	<BG	<BG	<BG	<BG	nq
	Summe S-HET			2	637	108	113
O-HET	Benzo[b]furan (HS-GC)	5	<BG	12	10	8	nq
	Benzo[b]furan (GC-MS)	0,04	0,05	3	0,48	0,47	0,45
	2-Methylbenzofuran	0,01	14	63	52	56	53
	2,3-Dimethylbenzofuran	0,01	4	14	9,5	9,9	9,3
	Dibenzofuran	0,1	<BG	471	64	69	67
	Xanthen	0,01	<BG	0,62	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Xanthon	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET			19	551	126	135
N-HET	Indol (GC-MS) ¹⁾	0,02	0,07	<BG	0,68	0,60	0,58
	9-Methylcarbazol (GC-MS)	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Carbazol (GC-MS)	0,01	0,04	5,90	1,14	1,24	1,21
	2-Hydroxycarbazol (GC-MS)	0,06	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	0,005	0,005	0,07	0,08	0,04	0,04
	9(10H)-Acridinon	0,002	0,016	0,20	0,18	0,22	0,22
Chinolin	0,014	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	

Tabelle 42: (Fortsetzung)

	c in $\mu\text{g l}^{-1}$	BG	21Q	22Q	23Q 1	23Q 2	23Q 3
	6(5H)-Phenanthridinon	0,012	4,4	6,4	3,5	3,9	4,2
	Isochinolin	0,009	<BG	0,86	0,28	0,32	0,32
	2-Methylchinolin	0,003	0,02	18	3,6	3,9	3,6
	2-Phenylpyridin ¹⁾	0,005	<BG	6	9,1	9,4	8,5
	3-/4-/7-/8-Methylchinolin	0,007	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Phenylpyridin	0,018	<BG	1,1	0,82	0,86	0,76
	6-Methylchinolin	0,004	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	0,009	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-/3-Methylisochinolin	0,012	0,03	2,7	0,9	1,0	0,9
	Acridin	0,002	0,2	0,3	1,2	1,3	1,0
	2,6-Dimethylchinolin	0,007	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	0,002	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	0,002	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe N-HET			5	41	21	23
Sonstige	1-Indanon	0,06	0,1	9,0	9,0	9,9	10,0
	1-Cyanonaphthalin	0,01	0,5	13	21	23	22
	1-Naphthol	0,02	<BG	8	31	33	31
	2-Naphthol	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	0,01	<BG	<BG	0,06	0,07	0,07
	Summe Sonstige			1	30	60	67

Tabelle 43: Messergebnisse der Flusswasserproben (1,6µm filtrierte Wasserproben) aus der Lippe an den Messstellen A-E vom November 2010. An der Messstelle C wurden drei Proben genommen und mit C1-C3 bezeichnet. C MW ist der Mittelwert aus den drei Messungen. BG=Bestimmungsgrenze der Messreihe. <BG=Probenkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km. ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	c in ng l ⁻¹	BG	A	B	C1	C2	C3	C MW	D	E
Phenole	Phenol	109	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylphenol	50	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-/4-Methylphenol	420	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-Dimethylphenol	6	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	1	13	16	15	19	19	18	19	11
	3,5-Dimethylphenol	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,3-Dimethylphenol	1	2	3	2	2	2	2	2	2
	3,4-Dimethylphenol	23	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,4,6-Trimethylphenol	1	5	9	6	5	6	6	7	6
	2,3,6-Trimethylphenol	3	6	11	3	5	8	6	8	3
	2,3,5-Trimethylphenol	2	6	5	3	4	4	4	5	3
	3,4,5-Trimethylphenol	2	13	14	12	12	13	12	20	15
	Summe Phenole		45	58	41	48	53	47	61	40
	EPA-PAK	Naphthalin	4	6	9	21	6	6	11	6
Acenaphthylen		1	1	2	2	1	2	2	2	2
Acenaphthen		1	8	56	44	24	27	32	9	11
Fluoren		1	2	3	9	2	1	4	2	3
Phenanthren		3	4	3	14	3	3	7	3	8
Anthracen		1	1	1	2	2	2	2	2	2
Fluoranthen		1	2	2	5	2	2	3	3	3
Pyren		1	2	2	3	2	2	2	2	2
Benzo[a]anthracen		1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Chrysen		1	1	<BG	1	<BG	1	1	1	1
Benzo[b]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[k]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[a]pyren		1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Indeno[1,2,3-cd]pyren		3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Dibenzo[a,h]anthracen		3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[g,h,i]perylene		3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Summe EPA-PAK			27	78	101	42	46	63	30	39
PAK und Alkyl-PAK	Indan	2	4	10	4	4	4	4	3	4
	Inden	1	1	20	3	2	2	3	1	3
	2-Methylinden	1	<Bg	2	1	1	1	1	1	<BG
	2-Methylnaphthalin	6	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Methylnaphthalin	2	6	19	11	4	5	7	6	7
	Biphenyl	1	<BG	<BG	7	<BG	<BG	2	<BG	4
	2-Ethyl-naphthalin	1	1	1	1	<BG	<BG	1	<BG	3
	1-Ethyl-naphthalin	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	4	7	9	15	4	5	8	7	13
	1,3-Dimethylnaphthalin	2	3	5	8	<BG	2	3	4	5
	1,6-Dimethylnaphthalin	2	4	3	5	2	3	4	4	4
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	2	2	4	5	2	2	3	3	2

Tabelle 43: (Fortsetzung)

	c in ng l ⁻¹	BG	A	B	C1	C2	C3	C MW	D	E
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	1	3	2	1	1	2	2	2
	1,2-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,8-Dimethylnaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Alkyl-PAK und PAK		29	76	65	22	26	37	32	47
S-HET	1-Benzothiophen	1	0	15	1	1	1	1	1	1
	2-Methylbenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	1	2	4	2	2	2	2	3	2
	Dibenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	1
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	9	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe S-HET		2	18	4	4	4	4	4	4
O-HET	Benzo[b]furan	1	3	3	3	3	3	3	2	4
	2-Methylbenzofuran	1	<BG	3	2	2	2	2	1	1
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Dibenzofuran	2	2	5	12	2	2	5	2	2
	Xanthen	2	8	8	11	12	10	11	9	10
	2-Hydroxydibenzofuran	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Xanthon	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET		13	19	27	18	17	21	15	17
N-HET	Indol (GC-MS) ¹⁾	1	3	3	2	3	<BG	2	2	2
	9-Methylcarbazol (GC-MS)	1	5	5	5	5	5	5	6	6
	Carbazol (GC-MS)	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxycarbazol (GC-MS)	34	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	0,6	3,8	3,6	4,1	3,2	5,2	4,2	4,1	4,0
	9(10H)-Acridinon	0,2	0,5	0,7	0,7	0,5	0,8	0,7	0,5	0,6
	Chinolin	2,0	5,2	5,4	5,4	5,3	3,9	4,8	4,3	4,0
	6(5H)-Phenanthridinon	1,4	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	1,1	3,7	3,9	3,7	3,3	4,4	3,8	6,0	4,9
	2-Methylchinolin	0,3	5,0	6,8	5,5	4,9	6,1	5,5	6,7	5,5
	2-Phenylpyridin ¹⁾	0,6	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-/4-/7-/8-Methylchinolin	0,8	0,9	0,9	1,4	1,0	1,6	1,3	1,4	1,1
	3-Phenylpyridin	2,1	0,9	0,8	1,0	0,7	0,9	0,9	1,3	1,2
	6-Methylchinolin	0,5	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	1,0	1,0	1,2	1,0	1,1	1,3	1,1	1,2	1,0
	1-/3-Methylisochinolin	1,4	2,5	2,0	1,7	1,4	1,8	1,6	2,3	1,8
	Acridin	0,2	3,3	3,0	3,3	3,1	4,5	3,6	4,1	3,8
	2,6-Dimethylchinolin	0,8	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET		35	36	35	32	36	34	40	37	
Sonstige	1-Indanon	3	12	14	11	11	11	11	14	3
	1-Cyanonaphthalin	1	1	4	2	2	1	2	2	2
	1-Naphthol	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	12	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige		13	17	13	13	12	13	17	5

Tabelle 44: Messergebnisse der Schwebstoffproben (Schwebstoff >1,6µm) aus der Lippe an den Messstellen A-E vom November 2010. Die Werte entsprechen dem partikulär gebundenen Anteil bezogen auf 1 Liter Wasserprobe. An Messstelle C wurden zwei Proben bearbeitet und mit C1 und C2 bezeichnet. BG=Bestimmungsgrenze der Messreihe. <BG=Probenkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km. ¹⁾Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	c in ng l ⁻¹	BG	A	B	C1	C2	D	E
Phenole	Phenol	636	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylphenol	138	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-/4-Methylphenol	752	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-Dimethylphenol	5	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	3	8	8	6	5	7	7
	3,5-Dimethylphenol	6	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,3-Dimethylphenol	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3,4-Dimethylphenol	30	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,4,6-Trimethylphenol	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,3,6-Trimethylphenol	1	4	3	1	2	2	1
	2,3,5-Trimethylphenol	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3,4,5-Trimethylphenol	2	3	3	2	2	2	3
	Summe Phenole		14	15	9	9	11	11
	EPA-PAK	Naphthalin	4	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Acenaphthylen		1	<BG	<BG	<BG	<BG	1	1
Acenaphthen		1	<BG	<BG	2	1	1	1
Fluoren		1	1	1	1	1	1	2
Phenanthren		4	12	5	7	7	8	12
Anthracen		1	1	1	2	2	2	4
Fluoranthren		1	24	12	13	14	15	24
Pyren		1	17	9	9	9	10	16
Benzo[a]anthracen		1	3	3	2	3	3	4
Chrysen		1	5	5	4	6	5	6
Benzo[b]fluoranthren		1	6	7	5	6	5	7
Benzo[k]fluoranthren		1	4	4	3	4	4	5
Benzo[a]pyren		1	4	3	3	4	4	5
Indeno[1,2,3-cd]pyren		1	4	5	4	4	4	6
Dibenzo[a,h]anthracen		1	2	1	1	1	1	1
Benzo[g,h,i]perylene		1	5	5	4	4	4	7
Summe EPA-PAK		90	61	59	64	68	101	
Alkyl-PAK	Indan	3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Inden	1	8	5	7	7	6	7
	2-Methylinden	1	1	1	1	1	1	1
	2-Methylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Methylnaphthalin	3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Biphenyl	1	1	1	1	1	1	1
	2-Ethyl-naphthalin	1	1	1	1	<BG	<BG	<BG
	1-Ethyl-naphthalin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	3	4	3	3	2	3	3
	1,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
1,6-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	

Tabelle 44: (Fortsetzung)

	c in ng l ⁻¹	BG	A	B	C1	C2	D	E
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,2-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,8-Dimethylnaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Alkyl-PAK und PAK		15	10	12	11	11	12
S-HET	1-Benzothiophen	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzothiophen	3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Dibenzothiophen	1	1	<BG	1	<BG	1	1
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe S-HET		1	<BG	1	<BG	1	1
O-HET	Benzo[b]furan	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Dibenzofuran	2	2	2	2	2	4	5
	Xanthen	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Xanthon	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET		2	2	2	2	4	5
N-HET	Indol (GC-MS) ¹⁾	1	1	1	1	1	<BG	1
	9-Methylcarbazol (GC-MS)	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Carbazol (GC-MS)	1	3	2	1	1	2	3
	2-Hydroxycarbazol (GC-MS)	55	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	9(10H)-Acridinon	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Chinolin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	6(5H)-Phenanthridinon	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Phenylpyridin ¹⁾	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-/4-/7-/8-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Phenylpyridin	3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	6-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-/3-Methylisochinolin	2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-Dimethylchinolin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET		4	4	2	2	2	3	
Sonstige	1-Indanon	3	6	8	7	7	8	8
	1-Cyanonaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Naphthol	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	12	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige		6	8	7	7	8	8
Summe Gesamt			131	101	91	95	103	141

Tabelle 45: Messergebnisse (ungerundet) der Sedimentproben aus der Lippe an den Messstellen A-E im Sommer 2009. Die Sedimentproben wurden mit einem 2 mm Sieb gesiebt. BG=Bestimmungsgrenze der Messreihe. <BG=Probenkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Messstellen sind der folgenden Gewässerkilometrierung zuzuordnen: A=99,2km, B=97,9km, C=97,5km, D=96,4km, E=91,6km.
¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	c in $\mu\text{g kg}^{-1}$ TS	BG	A	B	C	D	E	
Phenole	Phenol	18	52	95	316	111	57	
	2-Methylphenol	81	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	3-/4-Methylphenol	88	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	2,6-Dimethylphenol	2	<BG	18	5782	5	<BG	
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	1	5	81	4157	36	7	
	3,5-Dimethylphenol	1	31	149	2626	42	9	
	2,3-Dimethylphenol	1	4	15	401	4	<BG	
	3,4-Dimethylphenol	1	20	42	1711	13	8	
	2,4,6-Trimethylphenol	1	<BG	92	9507	28	4	
	2,3,6-Trimethylphenol	1	<BG	13	1895	4	<BG	
	2,3,5-Trimethylphenol	1	10	24	2006	7	<BG	
	3,4,5-Trimethylphenol	3	4	<BG	1367	4	6	
	Summe Phenole			127	531	29767	254	91
	EPA-PAK	Naphthalin	1	402	1898	79796	655	336
Acenaphthylen		1	7	173	490	62	14	
Acenaphthen		1	43	257	10580	112	35	
Fluoren		1	52	428	2049	206	56	
Phenanthren		1	231	1885	5242	656	122	
Anthracen		1	42	507	1331	223	28	
Fluoranthen		1	497	3948	8400	1541	214	
Pyren		1	335	2526	4902	977	135	
Benzo[a]anthracen		1	115	1469	2534	498	74	
Chrysen		1	174	1306	2103	483	76	
Benzo[b]fluoranthen		1	226	1925	3220	700	126	
Benzo[k]fluoranthen		1	129	1111	1813	419	62	
Benzo[a]pyren		1	149	1202	1789	458	74	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		1	211	1326	2058	648	141	
Dibenzo[a,h]anthracen		1	45	351	655	174	44	
Benzo[g,h,i]perylene		1	215	1145	1924	555	124	
Summe EPA-PAK			2873	21456	128886	8369	1660	
Alkyl-PAK	Indan	1	7	37	28444	23	14	
	Inden	1	16	313	71429	156	38	
	2-Methylinden	2	<BG	26	15207	20	6	
	2-Methylnaphthalin	1	110	911	2677	236	61	
	1-Methylnaphthalin	1	132	653	21022	164	69	
	Biphenyl	1	84	596	2067	152	49	
	2-Ethyl-naphthalin	1	21	161	589	36	11	
	1-Ethyl-naphthalin	1	6	67	326	14	3	
	2,6-/2,7-Dimethylnaphthalin	2	369	1901	5715	436	125	
	1,3-Dimethylnaphthalin	1	114	1100	3981	211	64	
	1,6-Dimethylnaphthalin	1	67	629	1800	119	35	
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	1	68	693	2671	132	36	
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	20	186	641	37	10	

Tabelle 45: (Fortsetzung)

	c in $\mu\text{g kg}^{-1}$ TS	BG	A	B	C	D	E
	1,2-Dimethylnaphthalin	1	13	148	828	29	7
	1,8-Dimethylnaphthalin	2	<BG	6	27	<BG	<BG
	Summe Alkyl-PAK und PAK		1028	7426	157424	1765	527
S-HET	1-Benzothiophen	1	31	95	40570	45	23
	2-Methylbenzothiophen	1	1	11	192	2	1
	3-Methylbenzothiophen	1	4	13	2484	5	2
	Dibenzothiophen	1	21	151	445	68	12
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1	7	50	130	17	4
	Summe S-HET		63	320	43822	137	42
O-HET	Benzo[b]furan	1	4	70	838	16	6
	2-Methylbenzofuran	4	<BG	5	9429	<BG	<BG
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	1	840	<BG	<BG
	Dibenzofuran	1	156	2051	5862	574	170
	Xanthen	1	<BG	<BG	165	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	5	<BG	10	130	10	<BG
	Xanthon	1	<BG	32	132	9	2
	Summe O-HET		160	2170	17395	609	178
N-HET	Chinolin	1	3	24	17	13	4
	Isochinolin	11	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Indol ¹⁾	1	9	5	<BG	11	1
	2-Methylchinolin	1	2	18	81	8	1
	8-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylisochinolin	1	2	6	6	3	2
	1-Methylisochinolin	1	<BG	2	11	1	<BG
	6-/7-Methylchinolin	1	<BG	10	95	3	<BG
	3-Methylchinolin	1	1	1	13	<BG	<BG
	4-Methylchinolin	1	<BG	6	19	<BG	<BG
	2,6-Dimethylchinolin	1	10	108	385	22	5
	2-Phenylpyridin ¹⁾	6	<BG	21	389	<BG	<BG
	3-Phenylpyridin	6	<BG	33	199	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	24	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	1	10	62	206	47	7
	9-Methylcarbazol	4	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	2	8	76	132	28	6
	Carbazol	1	17	88	448	60	12
	9-Methylacridin	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxycarbazol	17	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
6(5H)-Phenanthridinon	79	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Summe N-HET		63	462	2000	197	37	
Sonstige	1-Indanon	1	8	111	6888	43	9
	1-Cyanonaphthalin	1	2	19	1203	8	2
	1-Naphthol	6	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	6	<BG	7	41	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	2	<BG	<BG	25	<BG	3
	Summe Sonstige		10	137	8158	51	14
Summe Gesamt			4325	32501	387451	11382	2549

A11. Messergebnisse vom Standort Groß Ilsede

Tabelle 46: Messdaten Fuhse vom 17.05.2011. Konzentrationen Flusswasser in ng l⁻¹. Dargestellt sind die Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. * = ein Wert kleiner Bestimmungsgrenze (<BG). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5	
Phenole	Phenol	260	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylphenol	nb	<BG	<BG	<BG	
	3/4-Methylphenol	810	<BG	<BG	<BG	
	2,6-Dimethylphenol	1	9	10	9	
	2,4/2,5-Dimethylphenol	4	15	17	17	
	3,5-Dimethylphenol	2	15	13	14	
	2,3-Dimethylphenol	1	6	3	3	
	3,4-Dimethylphenol	10	15	16	14	
	2,4,6-Trimethylphenol	1	4	5	5	
	2,3,6-Trimethylphenol	3	<BG	<BG	<BG	
	2,3,5-Trimethylphenol	2	2*	3	3*	
	3,4,5-Trimethylphenol	2	14	15	15	
	Summe Phenole			80	83	80
	EPA-PAK	Naphthalin	17	<BG	29	21
Acenaphthylen		1	1	3	2	
Acenaphthen		1	1	13	22	
Fluoren		1	1	4	4	
Phenanthren		2	5	5	5	
Anthracen		1	2	2	2	
Fluoranthren		1	2	2	2	
Pyren		1	1	1	1	
Benzo[a]anthracen		1	<BG	<BG	<BG	
Chrysen		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[b]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[k]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[a]pyren		1	<BG	<BG	<BG	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		1	<BG	<BG	<BG	
Dibenzo[a,h]anthracen		2	<BG	<BG	<BG	
Benzo[g,h,i]perylene		1	<BG	<BG	<BG	
Summe EPA-PAK				13	59	60
Aromaten / Alkyl-naphthaline	Indan	62	<BG	<BG	<BG	
	Inden	2	<BG	5	4	
	2-Methylinden	1	5	7	6	
	2-Methylnaphthalin	6	<BG	<BG	<BG	
	1-Methylnaphthalin	3	<BG	19	18	
	Biphenyl	16	<BG	<BG	<BG	
	2-Ethyl-naphthalin	1	<BG	<BG	<BG	
	1-Ethyl-naphthalin	1	1	1	1	
	2,7/2,6-Dimethylnaphthalin	3	5	7	7	
	1,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	4	4	
	1,6-Dimethylnaphthalin	2	3	2	2	
	1,4/2,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	2	2	
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	2	2	2	
	1,2-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	
	1,8-Dimethylnaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	
Summe Aromaten / Alkyl-Naphthaline			15	49	46	

Tabelle 46: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5
S-HET	1-Benzothiophen	1	2	13	12
	2-Methylbenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	1	6	6	6
	Dibenzothiophen	1	2	2	2
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	2	5	7	8
	Summe S-HET			15	29
O-HET	Benzo[b]furan	11	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzofuran	1	1	2	2
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG
	Dibenzofuran	2	<BG	5	6
	Xanthen	2	5	5	5
	2-Hydroxydibenzofuran	10	<BG	<BG	<BG
	Xanthon	2	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET			7	12
N-HET	Indol ¹⁾	1	2	2	2
	9-Methylcarbazol	1	3	3	3
	Carbazol	1	6	7	7
	2-Hydroxycarbazol	34	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	1	4	3	3
	9(10H)-Acridinon	1	4	4	4
	Chinolin	2	4	4	4
	6(5H)-Phenanthridinon	1	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	1	2	2	2
	2-Methylchinolin	1	15	14	13
	2-Phenylpyridin ¹⁾	1	<BG	<BG	<BG
	3/4/7/8-Methylchinolin	1	2	2	2
	3-Phenylpyridin	2	<BG	<BG	<BG
	6-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG
	1/3-Methylisochinolin	1	1	1	1
	4-Phenylpyridin	1	<BG	<BG	<BG
	Acridin	1	16	15	15
	2,6-Dimethylchinolin	1	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	1	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	1	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET			61	58	56
Sonstige	1-Indanon	6	22	23	22
	1-Cyanonaphthalin	1	1	1	1*
	1-Naphthol	10	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	12	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	1	1	2	2
	Summe Sonstige			24	26
	Summe Gesamt		215	317	310

Tabelle 47: Messdaten Fuhse vom 20.06.2011. Konzentrationen Flusswasser in ng l⁻¹. Dargestellte Daten sind Ergebnisse einer Einfachbestimmung. ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	FW1	FW2	FW5	
Phenole	Phenol	93	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylphenol	246	<BG	<BG	<BG	
	3/4-Methylphenol	852	<BG	<BG	<BG	
	2,6-Dimethylphenol	3	21	10	11	
	2,4/2,5-Dimethylphenol	3	12	12	13	
	3,5-Dimethylphenol	6	31	19	20	
	2,3-Dimethylphenol	1	3	3	3	
	3,4-Dimethylphenol	10	33	28	24	
	2,4,6-Trimethylphenol	1	6	5	5	
	2,3,6-Trimethylphenol	3	5	4	4	
	2,3,5-Trimethylphenol	2	4	4	3	
	3,4,5-Trimethylphenol	2	11	10	12	
	Summe Phenole			125	95	93
	EPA-PAK	Naphthalin	3	<BG	13	10
Acenaphthylen		1	<BG	1	1	
Acenaphthen		1	1	4	8	
Fluoren		1	<BG	1	2	
Phenanthren		5	<BG	<BG	<BG	
Anthracen		1	2	2	1	
Fluoranthren		1	2	1	1	
Pyren		1	1	1	1	
Benzo[a]anthracen		1	1	1	1	
Chrysen		1	2	2	2	
Benzo[b]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[k]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[a]pyren		1	<BG	<BG	<BG	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		1	1	<BG	<BG	
Dibenzo[a,h]anthracen		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[g,h,i]perylene		1	<BG	<BG	<BG	
Summe EPA-PAK				9	25	28
Aromaten / Alkyl-naphthaline		Indan	1	<BG	4	3
	Inden	2	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylinden	1	9	11	10	
	2-Methylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	
	1-Methylnaphthalin	1	2	10	13	
	Biphenyl	2	<BG	<BG	<BG	
	2-Ethyl-naphthalin	1	<BG	<BG	1	
	1-Ethyl-naphthalin	1	<BG	<BG	1	
	2,7/2,6-Dimethylnaphthalin	3	5	<BG	<BG	
	1,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	
	1,6-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	
	1,4/2,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	1	<BG	<BG	
	1,2-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	<BG	
	1,8-Dimethylnaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	
Summe Aromaten / Alkyl-naphth.			17	24	28	

Tabelle 47: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	FW1	FW2	FW5
S-HET	1-Benzothiophen	1	1	7	7
	2-Methylbenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	1	3	3	3
	Dibenzothiophen	1	1	1	1
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1	1	1	1
	Summe S-HET			6	11
O-HET	Benzo[b]furan	5	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzofuran	1	1	1	1
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG
	Dibenzofuran	2	<BG	<BG	3
	Xanthen	2	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	10	nb	nb	Nb
	Xanthon	2	4	4	4
	Summe O-HET			5	5
N-HET	Indol ¹⁾	1	1	1	1
	9-Methylcarbazol	1	4	6	6
	Carbazol	1	3	3	3
	2-Hydroxycarbazol	104	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	1	4	5	5
	9(10H)-Acridinon	1	6	6	8
	Chinolin	2	3	3	<BG
	6(5H)-Phenanthridinon	1	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	1	2	2	<BG
	2-Methylchinolin	1	25	32	38
	2-Phenylpyridin ¹⁾	1	<BG	<BG	<BG
	3/4/7/8-Methylchinolin	1	3	4	3
	3-Phenylpyridin	2	<BG	<BG	<BG
	6-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG
	1/3-Methylisochinolin	1	2	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	1	<BG	<BG	<BG
	Acridin	1	29	31	45
	2,6-Dimethylchinolin	1	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	1	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	1	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET			81	92	109
Sonstige	1-Indanon	5	22	20	14
	1-Cyanonaphthalin	1	1	1	1
	1-Naphthol	10	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	12	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	1	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige			23	20
	Summe Gesamt		265	272	292

Tabelle 48: Messdaten Fuhse vom 18.07.2011. Konzentrationen Flusswasser in ng l⁻¹. Dargestellt sind die Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. * = ein Wert kleiner Bestimmungsgrenze (<BG). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5	
Phenole	Phenol	56	nb	nb	nb	
	2-Methylphenol	39	nb	nb	nb	
	3/4-Methylphenol	251	<BG	<BG	<BG	
	2,6-Dimethylphenol	1	6	6	6	
	2,4/2,5-Dimethylphenol	1	6	7	8	
	3,5-Dimethylphenol	2	8	10	12	
	2,3-Dimethylphenol	1	<BG	1	1*	
	3,4-Dimethylphenol	10	<BG	<BG	<BG	
	2,4,6-Trimethylphenol	1	2	2	2	
	2,3,6-Trimethylphenol	3	<BG	<BG	<BG	
	2,3,5-Trimethylphenol	2	5	5	5	
	3,4,5-Trimethylphenol	2	9	7	7	
	Summe Phenole			35	38	40
	EPA-PAK	Naphthalin	5	<BG	42	19
Acenaphthylen		1	2	6	6	
Acenaphthen		1	4	22	38	
Fluoren		1	<BG	3	5	
Phenanthren		9	<BG	<BG	<BG	
Anthracen		1	3	4	3	
Fluoranthren		1	2	2	2	
Pyren		1	1	1	1	
Benzo[a]anthracen		1	1*	1*	<BG	
Chrysen		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[b]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[k]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[a]pyren		1	1	<BG	<BG	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		1	<BG	<BG	<BG	
Dibenzo[a,h]anthracen		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[g,h,i]perylene		1	<BG	<BG	<BG	
Summe EPA-PAK				15	80	75
Aromaten / Alkyl-naphthaline	Indan	2	<BG	8	8	
	Inden	1	1	6	3	
	2-Methylinden	1	1*	2	2	
	2-Methylnaphthalin	2	<BG	4	<BG	
	1-Methylnaphthalin	3	<BG	22	23	
	Biphenyl	2	<BG	<BG	3	
	2-Ethyl-naphthalin	1	<BG	1	1	
	1-Ethyl-naphthalin	1	<BG	1	2	
	2,7/2,6-Dimethylnaphthalin	3	3	7	8	
	1,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	4	6	
	1,6-Dimethylnaphthalin	2	2	3	2	
	1,4/2,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	2	4	
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	<BG	1	2	
	1,2-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	3*	
	1,8-Dimethylnaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	
Summe Aromaten / Alkyl-Naphthaline			7	62	66	

Tabelle 48: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5
S-HET	1-Benzothiophen	1	<BG	12	10
	2-Methylbenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	1	2	4	4
	Dibenzothiophen	1	1	1	1
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1	3	3	3
	Summe S-HET			6	19
O-HET	Benzo[b]furan	1	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzofuran	1	1	1	1
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG
	Dibenzofuran	2	<BG	5	8
	Xanthen	50	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	10	<BG	<BG	<BG
	Xanthon	2	<BG	2	<BG
	Summe O-HET			1	8
N-HET	Indol ¹⁾	1	1	1	1
	9-Methylcarbazol	1	2	2	2
	Carbazol	1	4	5	5
	2-Hydroxycarbazol	80	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	1	5	4	5
	9(10H)-Acridinon	1	7	7	7
	Chinolin	2	4	3	4
	6(5H)-Phenanthridinon	1	<BG	<BG	2
	Isochinolin	1	1	1	1
	2-Methylchinolin	1	20	18	20
	2-Phenylpyridin ¹⁾	1	<BG	<BG	<BG
	3/4/7/8-Methylchinolin	1	3	3	3
	3-Phenylpyridin	2	<BG	<BG	<BG
	6-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG
	1/3-Methylisochinolin	1	1	1	1
	4-Phenylpyridin	1	1*	<BG	<BG
	Acridin	1	55	49	52
	2,6-Dimethylchinolin	4	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	1	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	1	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET			104	96	103
Sonstige	1-Indanon	4	12	15	15
	1-Cyanonaphthalin	1	<BG	<BG	<BG
	1-Naphthol	10	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	12	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	1	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige			12	15
Summe Gesamt			179	318	327

Tabelle 49: Messdaten Fuhse vom 22.08.2011. Konzentrationen Flusswasser in ng l⁻¹. Dargestellt sind die Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. * = ein Wert kleiner Bestimmungsgrenze (<BG). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5	
Phenole	Phenol	92	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylphenol	83	<BG	<BG	<BG	
	3/4-Methylphenol	460	<BG	<BG	<BG	
	2,6-Dimethylphenol	1	8	7	8	
	2,4/2,5-Dimethylphenol	4	7	6	7	
	3,5-Dimethylphenol	2	13	13	15	
	2,3-Dimethylphenol	1	1	1	1	
	3,4-Dimethylphenol	10	<BG	<BG	<BG	
	2,4,6-Trimethylphenol	1	3	3	3	
	2,3,6-Trimethylphenol	3	3	3	4	
	2,3,5-Trimethylphenol	2	7	6	6	
	3,4,5-Trimethylphenol	2	13	11	11	
	Summe Phenole			55	51	55
	EPA-PAK	Naphthalin	3	<BG	15	12
Acenaphthylen		1	3	5	5	
Acenaphthen		1	5	19	38	
Fluoren		1	<BG	3	4	
Phenanthren		2	2	3	3	
Anthracen		1	3	3	3	
Fluoranthren		1	2	3	2	
Pyren		1	1	1	1	
Benzo[a]anthracen		1	<BG	1*	<BG	
Chrysen		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[b]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[k]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[a]pyren		1	<BG	<BG	<BG	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		1	<BG	<BG	<BG	
Dibenzo[a,h]anthracen		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[g,h,i]perylene		1	<BG	<BG	<BG	
Summe EPA-PAK				16	51	68
Aromaten / Alkyl-naphthaline	Indan	1	<BG	7	6	
	Inden	1	1	2	2	
	2-Methylinden	1	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylnaphthalin	2	<BG	6*	<BG	
	1-Methylnaphthalin	1	2	14	16	
	Biphenyl	1	1	2	3	
	2-Ethyl-naphthalin	1	<BG	1	1	
	1-Ethyl-naphthalin	1	<BG	1	1	
	2,7/2,6-Dimethylnaphthalin	3	3	8	8	
	1,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	5	6	
	1,6-Dimethylnaphthalin	2	3	3	3	
	1,4/2,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	3	4	
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	<BG	1	2	
	1,2-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	4*	
	1,8-Dimethylnaphthalin	4	<BG	<BG	<BG	
Summe Aromaten / Alkyl-Naphthaline			10	53	57	

Tabelle 49: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5
S-HET	1-Benzothiophen	1	<BG	7	7
	2-Methylbenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	1	2	3	3
	Dibenzothiophen	1	<BG	1	1
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1	4	5	4
	Summe S-HET			6	14
O-HET	Benzo[b]furan	1	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzofuran	1	1*	1	1
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG
	Dibenzofuran	2	<BG	3	5
	Xanthen	40	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	10	<BG	<BG	<BG
	Xanthon	2	3	4	3
	Summe O-HET			4	7
N-HET	Indol ¹⁾	1	1	1	1
	9-Methylcarbazol	1	2	3	3
	Carbazol	1	4	4	5
	2-Hydroxycarbazol	34	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	1	8	8	7
	9(10H)-Acridinon	1	8	10	8
	Chinolin	2	3*	3	2
	6(5H)-Phenanthridinon	1	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	1	<BG	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	1	16	19	19
	2-Phenylpyridin ¹⁾	1	<BG	<BG	<BG
	3/4/7/8-Methylchinolin	1	3	3	3
	3-Phenylpyridin	2	<BG	<BG	<BG
	6-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG
	1/3-Methylisochinolin	1	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	1	<BG	<BG	<BG
	Acridin	1	40	42	42
	2,6-Dimethylchinolin	1	1*	<BG	1
	Phenanthridin	1	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	1	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET			85	92	92
Sonstige	1-Indanon	4	7	8	7
	1-Cyanonaphthalin	1	1	1	1
	1-Naphthol	10	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	12	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	1	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige			8	9
Summe Gesamt			183	277	304

Tabelle 50: Messdaten Fuhse vom 19.09.2011. Konzentrationen Flusswasser in ng l⁻¹. Dargestellt sind die Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. * = ein Wert kleiner Bestimmungsgrenze (<BG). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5	
Phenole	Phenol	100	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylphenol	47	nb	nb	nb	
	3/4-Methylphenol	289	<BG	<BG	<BG	
	2,6-Dimethylphenol	1	9	6	9	
	2,4/2,5-Dimethylphenol	1	8	7	8	
	3,5-Dimethylphenol	2	13	16	19	
	2,3-Dimethylphenol	1	2	2	2	
	3,4-Dimethylphenol	5	11	10	13	
	2,4,6-Trimethylphenol	1	3	2	3	
	2,3,6-Trimethylphenol	3	4	<BG	4	
	2,3,5-Trimethylphenol	2	6	5	7	
	3,4,5-Trimethylphenol	2	11	8	9	
	Summe Phenole			68	56	74
	EPA-PAK	Naphthalin	2	3	12	19
Acenaphthylen		1	<BG	3	4	
Acenaphthen		1	6	21	52	
Fluoren		1	<BG	2	4	
Phenanthren		2	6	5	6	
Anthracen		1	3	3	4	
Fluoranthren		1	3	2	3	
Pyren		1	2	1	2	
Benzo[a]anthracen		1	<BG	<BG	<BG	
Chrysen		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[b]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[k]fluoranthren		1	<BG	<BG	<BG	
Benzo[a]pyren		2	<BG	<BG	<BG	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		1	<BG	<BG	<BG	
Dibenzo[a,h]anthracen		4	<BG	<BG	<BG	
Benzo[g,h,i]perylene		1	<BG	<BG	<BG	
Summe EPA-PAK				22	50	93
Aromaten / Alkyl-naphthaline	Indan	1	1	6	10	
	Inden	1	1*	3	5	
	2-Methylinden	1	<BG	1	1	
	2-Methylnaphthalin	2	3*	<BG	<BG	
	1-Methylnaphthalin	1	3	12	22	
	Biphenyl	1	1	1	5	
	2-Ethyl-naphthalin	1	<BG	<BG	1	
	1-Ethyl-naphthalin	1	<BG	<BG	1	
	2,7/2,6-Dimethylnaphthalin	3	5	8	12	
	1,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	5	9	
	1,6-Dimethylnaphthalin	2	3	3	4	
	1,4/2,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	3	6	
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	<BG	1	3	
	1,2-Dimethylnaphthalin	2	2*	<BG	5	
	1,8-Dimethylnaphthalin	1	<BG	<BG	<BG	
Summe Aromaten / Alkyl-Naphthaline			19	43	84	

Tabelle 50: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5
S-HET	1-Benzothiophen	1	1*	5	8
	2-Methylbenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	1	2	3	4
	Dibenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1	5	4	5
	Summe S-HET			8	12
O-HET	Benzo[b]furan	1	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzofuran	1	<BG	1	1
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG
	Dibenzofuran	2	<BG	2	6
	Xanthen	42	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	20	nb	nb	nb
	Xanthon	20	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET			0	3
N-HET	Indol ¹⁾	1	3	2	3
	9-Methylcarbazol	1	3	2	3
	Carbazol	1	11	9	12
	2-Hydroxycarbazol	80	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	1	2	2	2
	9(10H)-Acridinon	1	11	10	11
	Chinolin	2	<BG	2*	<BG
	6(5H)-Phenanthridinon	1	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	1	<BG	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	1	18	16	19
	2-Phenylpyridin ¹⁾	1	<BG	<BG	<BG
	3/4/7/8-Methylchinolin	1	2	2	2
	3-Phenylpyridin	2	<BG	<BG	<BG
	6-Methylchinolin	1	1	1	1
	1/3-Methylisochinolin	1	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	1	<BG	<BG	<BG
	Acridin	1	48	30	32
	2,6-Dimethylchinolin	1	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	1	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	1	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET			99	76	83
Sonstige	1-Indanon	2	7	5	5
	1-Cyanonaphthalin	1	<BG	<BG	1
	1-Naphthol	40	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	80	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	1	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige			7	5
	Summe Gesamt		223	246	365

Tabelle 51: Messdaten Fuhse vom 08.11.2011. Konzentrationen Flusswasser in ng l⁻¹. Dargestellt sind die Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. * = ein Wert kleiner Bestimmungsgrenze (<BG). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5	MW FW6	MW FW7	
Phenole	Phenol	96	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylphenol	104	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	3/4-Methylphenol	358	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	2,6-Dimethylphenol	1	10	11	11	10	9	
	2,4/2,5-Dimethylphenol	1	10	10	11	11	10	
	3,5-Dimethylphenol	5	12	12	15	12	10	
	2,3-Dimethylphenol	1	2	1	2*	1	1	
	3,4-Dimethylphenol	10	13*	14	14	15	15	
	2,4,6-Trimethylphenol	1	9	8	6	7	6	
	2,3,6-Trimethylphenol	3	5	6	6	5	5	
	2,3,5-Trimethylphenol	2	4	5	5	4	4	
	3,4,5-Trimethylphenol	2	9	14	9	14	19	
	Summe Phenole			74	82	77	80	80
	EPA-PAK	Naphthalin	6	11	31	36	31	28
Acenaphthylen		1	2	4	5	5	4	
Acenaphthen		1	5	20	49	42	37	
Fluoren		1	2	5	9	8	7	
Phenanthren		2	3	4	6	5	5	
Anthracen		1	6	8	8	8	7	
Fluoranthren		1	2	3	3	3	3	
Pyren		1	2	2	2	2	2	
Benzo[a]anthracen		1	1*	<BG	<BG	<BG	1	
Chrysen		1	1*	<BG	<BG	<BG	<BG	
Benzo[b]fluoranthren		2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Benzo[k]fluoranthren		2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Benzo[a]pyren		1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		1	3*	<BG	<BG	<BG	<BG	
Dibenzo[a,h]anthracen		4	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Benzo[g,h,i]perylen		2	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Summe EPA-PAK				38	76	118	104	94
Aromaten / Alkyl-naphthaline	Indan	1	1	7	9	7	6	
	Inden	1	1	2	3	2	2	
	2-Methylinden	1	1	2	3	2	1	
	2-Methylnaphthalin	2	2	2	3	2	2	
	1-Methylnaphthalin	1	2	15	26	22	18	
	Biphenyl	1	2	3	7	6	6	
	2-Ethyl-naphthalin	1	<BG	1*	1	1	1	
	1-Ethyl-naphthalin	1	<BG	<BG	2	1	1	
	2,7/2,6-Dimethylnaphthalin	3	4	8	12	11	9	
	1,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	4	9	8	6	
	1,6-Dimethylnaphthalin	2	4	3	4	3	3	
	1,4/2,3-Dimethylnaphthalin	2	<BG	3	5	5	4	
	1,5-Dimethylnaphthalin	1	<BG	1	2	2	1	
	1,2-Dimethylnaphthalin	2	<BG	<BG	5	4	4	
	1,8-Dimethylnaphthalin	3	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Summe Arom. / Alkyl-naphth.			16	52	91	76	64	

Tabelle 51: (Fortsetzung). * = ein Wert kleiner Bestimmungsgrenze (<BG), ** = Einfachbestimmung.

	Verbindung	BG	MW FW1	MW FW2	MW FW5	MW FW6	MW FW7
S-HET	1-Benzothiophen	1	1*	8	11	9	8
	2-Methylbenzothiophen	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	1	2	3	4	3	3
	Dibenzothiophen	1	<BG	1	1	1	1
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	1	11	13	13	11	9
	Summe S-HET			14	25	29	25
O-HET	Benzo[b]furan	1	2	1	1	1	1
	2-Methylbenzofuran	1	<BG	1	2	1	1
	2,3-Dimethylbenzofuran	1	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Dibenzofuran	2	3	6	13	12	11
	Xanthen	120	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	20	nb	nb	nb	nb	nb
	Xanthon	5	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET			4	9	16	15
N-HET	Indol ¹⁾	1	2	2	2	3	2
	9-Methylcarbazol	1	5	7	8	7	7
	Carbazol	1	11	12	14	14	13*
	2-Hydroxycarbazol	320	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	1	2	2	2**	2	2
	9(10H)-Acridinon	1	7	7	7**	6	6
	Chinolin	2	2*	<BG	<BG**	2*	<BG
	6(5H)-Phenanthridinon	1	<BG	<BG	<BG**	<BG	<BG
	Isochinolin	1	<BG	<BG	1**	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	1	13	13	13**	11	11
	2-Phenylpyridin ¹⁾	1	<BG	<BG	<BG**	<BG	<BG
	3/4/7/8-Methylchinolin	1	2	2	1**	1	1
	3-Phenylpyridin	2	<BG	<BG	<BG**	<BG	<BG
	6-Methylchinolin	1	<BG	<BG	<BG**	<BG	<BG
	1/3-Methylisochinolin	1	<BG	<BG	<BG**	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	1	<BG	<BG	<BG**	<BG	<BG
	Acridin	1	34	36	32**	33	32
	2,6-Dimethylchinolin	1	<BG	<BG	1**	<BG	1
	Phenanthridin	1	<BG	<BG	<BG**	<BG	<BG
	9-Methylacridin	1	<BG	<BG	<BG**	<BG	<BG
Summe N-HET			78	80	81	80	75
Sonstige	1-Indanon	5	9	11	11	12	12
	1-Cyanonaphthalin	2	5	4	5	5	4
	1-Naphthol	10	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	10	<BG	11	11	10	<BG
	1-Aminonaphthalin	5	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige			14	26	27	27
Summe Gesamt			239	350	439	406	363

Tabelle 52: Messdaten (1) Grundwasser vom 20.6.2011 am Standort Iseder Hütte. Konzentrationen in $\mu\text{g l}^{-1}$. ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	B1	B21	B18	B12a	
Phenole	Phenol	0,546	<BG	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylphenol	0,696	<BG	<BG	<BG	4,398	
	3/4-Methylphenol	3,555	<BG	<BG	<BG	11,366	
	2,6-Dimethylphenol	0,029	<BG	<BG	<BG	0,401	
	2,4/2,5-Dimethylphenol	0,009	<BG	0,022	0,049	1,456	
	3,5-Dimethylphenol	0,037	<BG	<BG	0,051	2,916	
	2,3-Dimethylphenol	0,009	<BG	<BG	0,012	0,312	
	3,4-Dimethylphenol	0,111	<BG	0,121	0,557	0,860	
	2,4,6-Trimethylphenol	0,013	<BG	<BG	0,022	0,719	
	2,3,6-Trimethylphenol	0,025	<BG	<BG	<BG	0,900	
	2,3,5-Trimethylphenol	0,020	<BG	<BG	<BG	1,026	
	3,4,5-Trimethylphenol	0,016	<BG	<BG	0,032	2,595	
	Summe Phenole			<BG	0,1	0,7	27
	EPA-PAK	Naphthalin	0,195	<BG	<BG	0,455	10,916
Acenaphthylen		0,005	<BG	<BG	0,985	0,026	
Acenaphthen		0,005	<BG	0,009	3,712	1,252	
Fluoren		0,009	<BG	<BG	2,268	0,145	
Phenanthren		0,042	<BG	<BG	0,297	<BG	
Anthracen		0,009	<BG	0,031	0,204	0,129	
Fluoranthren		0,005	<BG	<BG	0,012	<BG	
Pyren		0,002	<BG	0,087	0,034	0,014	
Benzo[a]anthracen		0,004	<BG	0,008	0,015	0,006	
Chrysen		0,007	<BG	0,010	<BG	<BG	
Benzo[b]fluoranthren		0,005	<BG	<BG	<BG	<BG	
Benzo[k]fluoranthren		0,004	<BG	<BG	0,007	<BG	
Benzo[a]pyren		0,004	<BG	<BG	<BG	<BG	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		0,004	<BG	<BG	<BG	<BG	
Dibenzo[a,h]anthracen		0,009	<BG	<BG	<BG	<BG	
Benzo[g,h,i]perylene		0,005	<BG	<BG	<BG	<BG	
Summe EPA-PAK				<BG	0,1	8	12
Aromaten / Alkyl-Naphthaline	Indan	0,025	<BG	0,083	9,179	5,727	
	Inden	0,023	<BG	0,054	0,245	2,210	
	2-Methylinden	0,005	<BG	0,009	0,970	0,293	
	2-Methylnaphthalin	0,015	<BG	<BG	<BG	0,701	
	1-Methylnaphthalin	0,022	<BG	0,049	15,303	2,747	
	Biphenyl	0,007	<BG	<BG	3,525	0,055	
	2-Ethyl-naphthalin	0,005	<BG	<BG	<BG	0,020	
	1-Ethyl-naphthalin	0,007	<BG	<BG	0,275	0,038	
	2,7/2,6-Dimethylnaphthalin	0,027	<BG	<BG	1,368	0,097	
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,022	<BG	<BG	1,688	0,134	
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,020	<BG	<BG	<BG	<BG	
	1,4/2,3-Dimethylnaphthalin	0,015	<BG	<BG	0,886	0,071	
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,009	<BG	<BG	0,400	0,038	
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,020	<BG	<BG	0,566	0,055	
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,004	<BG	<BG	0,017	<BG	
Summe Arom. / Alkyl-Napht.			<BG	0,2	34	12	

Tabelle 52: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	B1	B21	B18	B12a
S-HET	1-Benzothiophen	0,022	<BG	0,075	13,353	3,090
	2-Methylbenzothiophen	0,016	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	0,004	<BG	<BG	0,669	0,138
	Dibenzothiophen	0,004	<BG	<BG	0,199	0,014
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	0,004	<BG	0,004	0,004	0,006
	Summe S-HET			<BG	0,08	14
O-HET	Benzo[b]furan	0,038	<BG	<BG	<BG	0,316
	2-Methylbenzofuran	0,005	<BG	0,008	0,658	0,347
	2,3-Dimethylbenzofuran	0,007	<BG	<BG	0,222	0,026
	Dibenzofuran	0,020	<BG	<BG	2,458	0,201
	Xanthen	0,020	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	0,089	<BG	<BG	<BG	0,349
	Xanthon	0,018	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET		<BG	0,01	3	1
N-HET	Indol ¹⁾	0,007	<BG	<BG	0,029	0,006
	9-Methylcarbazol	0,004	<BG	<BG	0,007	<BG
	Carbazol	0,005	<BG	<BG	0,454	2,395
	2-Hydroxycarbazol	0,305	<BG	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	0,005	<BG	<BG	0,008	3,409
	9(10H)-Acridinon	0,002	<BG	<BG	0,076	0,118
	Chinolin	0,015	<BG	<BG	<BG	0,146
	6(5H)-Phenanthridinon	0,013	<BG	0,038	0,244	0,333
	Isochinolin	0,010	<BG	<BG	<BG	0,271
	2-Methylchinolin	0,003	<BG	<BG	0,011	1,240
	2-Phenylpyridin ¹⁾	0,005	<BG	<BG	0,026	0,358
	3/4/7/8-Methylchinolin	0,007	<BG	<BG	<BG	0,056
	3-Phenylpyridin	0,019	<BG	<BG	<BG	0,045
	6-Methylchinolin	0,004	<BG	<BG	<BG	<BG
	1/3-Methylisochinolin	0,009	<BG	<BG	0,040	0,122
	4-Phenylpyridin	0,012	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	0,002	<BG	0,009	0,005	0,095
	2,6-Dimethylchinolin	0,007	<BG	<BG	<BG	0,033
	Phenanthridin	0,002	<BG	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	0,002	<BG	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET		<BG	0,05	0,9	9	
Sonstige	1-Indanon	0,020	<BG	0,024	0,144	0,619
	1-Cyanonaphthalin	0,005	<BG	<BG	<BG	0,052
	1-Naphthol	0,093	<BG	<BG	<BG	0,661
	2-Naphthol	0,109	<BG	<BG	<BG	0,667
	1-Aminonaphthalin	0,011	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige		<BG	0,02	0,1	2
Summe Gesamt			<BG	0,6	62	67

Tabelle 53: Messdaten (2) Grundwasser vom 20.6.2011 am Standort Iseder Hütte. Konzentrationen in $\mu\text{g l}^{-1}$. ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	B12i	B32_1	B32_2	B32_3	MW B32	
Phenole	Phenol	0,546	4,694	<BG	<BG	<BG	<BG	
	2-Methylphenol	0,696	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
	3/4-Methylphenol	3,555	<BG	<BG	4,087	3,645	3,866	
	2,6-Dimethylphenol	0,029	0,276	5,741	4,685	4,884	5,103	
	2,4/2,5-Dimethylphenol	0,009	0,869	13,134	11,719	11,615	12,156	
	3,5-Dimethylphenol	0,037	0,890	0,551	0,576	0,576	0,568	
	2,3-Dimethylphenol	0,009	0,179	1,317	1,306	1,323	1,315	
	3,4-Dimethylphenol	0,111	1,892	8,078	6,387	6,281	6,915	
	2,4,6-Trimethylphenol	0,013	0,198	13,755	12,001	11,662	12,473	
	2,3,6-Trimethylphenol	0,025	0,343	20,366	19,577	19,091	19,678	
	2,3,5-Trimethylphenol	0,020	0,277	25,567	21,861	21,144	22,858	
	3,4,5-Trimethylphenol	0,016	0,307	33,631	28,118	27,479	29,743	
	Summe Phenole			10	122	110	108	113
	EPA-PAK	Naphthalin	0,195	1247	1206	1240	1237	1228
Acenaphthylen		0,005	7,992	5,009	5,343	5,809	5,387	
Acenaphthen		0,005	11,236	59,022	58,998	61,788	59,936	
Fluoren		0,009	19,130	2,510	2,449	2,436	2,465	
Phenanthren		0,042	3,078	1,345	1,368	1,386	1,366	
Anthracen		0,009	0,599	0,533	0,545	0,551	0,543	
Fluoranthren		0,005	0,077	0,028	0,029	0,029	0,029	
Pyren		0,002	0,029	0,016	0,014	0,016	0,015	
Benzo[a]anthracen		0,004	0,032	0,050	0,045	0,038	0,044	
Chrysen		0,007	0,020	0,040	0,038	0,036	0,038	
Benzo[b]fluoranthren		0,005	<BG	<BG	0,006	0,004	0,005	
Benzo[k]fluoranthren		0,004	<BG	0,006	<BG	<BG	0,006	
Benzo[a]pyren		0,004	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Indeno[1,2,3-cd]pyren		0,004	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Dibenzo[a,h]anthracen		0,009	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Benzo[g,h,i]perylene		0,005	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	
Summe EPA-PAK				1289	1275	1308	1309	1297
Aromaten / Alkyl-Naphthaline	Indan	0,025	85,158	124,420	121,732	109,534	118,562	
	Inden	0,023	266,646	199,276	192,149	191,081	194,169	
	2-Methylinden	0,005	35,176	30,983	28,850	28,911	29,582	
	2-Methylnaphthalin	0,015	171,314	106,590	107,738	108,410	107,579	
	1-Methylnaphthalin	0,022	182,921	304,708	291,180	297,687	297,858	
	Biphenyl	0,007	12,933	21,535	21,290	22,485	21,770	
	2-Ethyl-naphthalin	0,005	2,677	4,301	4,020	4,103	4,141	
	1-Ethyl-naphthalin	0,007	0,772	3,133	2,370	2,380	2,628	
	2,7/2,6-Dimethylnaphthalin	0,027	15,908	15,202	15,167	15,922	15,430	
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,022	4,732	15,430	15,426	16,130	15,662	
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,020	2,417	7,131	6,998	7,335	7,155	
	1,4/2,3-Dimethylnaphthalin	0,015	2,211	4,594	4,455	4,927	4,659	
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,009	0,613	2,125	1,460	1,466	1,684	
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,020	0,858	4,046	3,247	3,270	3,521	
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,004	0,018	0,095	0,067	0,066	0,076	
Summe Arom. / Alkyl-Napht.			784	844	816	814	824	

Tabelle 53: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	B12i	B32_1	B32_2	B32_3	MW B32
S-HET	1-Benzothiophen	0,022	128,896	217,933	206,742	202,748	209,141
	2-Methylbenzothiophen	0,016	2,023	2,280	2,269	2,312	2,287
	3-Methylbenzothiophen	0,004	2,926	7,598	7,281	7,732	7,537
	Dibenzothiophen	0,004	0,472	0,221	0,223	0,205	0,216
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	0,004	0,011	0,026	0,022	0,026	0,025
	Summe S-HET			134	228	216	213
O-HET	Benzo[b]furan	0,038	10,737	7,087	8,155	7,660	7,634
	2-Methylbenzofuran	0,005	8,141	13,570	12,600	11,723	12,631
	2,3-Dimethylbenzofuran	0,007	0,712	1,802	1,903	1,836	1,847
	Dibenzofuran	0,020	38,230	27,894	29,258	28,656	28,602
	Xanthen	0,020	0,040	0,070	0,077	0,081	0,076
	2-Hydroxydibenzofuran	0,089	2,219	8,744	7,861	7,305	7,970
	Xanthon	0,018	0,045	0,062	0,075	0,080	0,073
	Summe O-HET			60	59	60	57
N-HET	Indol ¹⁾	0,007	<BG	0,260	0,254	0,204	0,240
	9-Methylcarbazol	0,004	0,031	0,050	0,061	0,053	0,055
	Carbazol	0,005	19,741	0,703	0,672	0,671	0,682
	2-Hydroxycarbazol	0,305	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	2(1H)-Chinolinon	0,005	6,623	1,094	1,133	1,141	1,122
	9(10H)-Acridinon	0,002	1,031	0,259	0,199	0,216	0,225
	Chinolin	0,015	0,251	0,037	0,032	0,048	0,039
	6(5H)-Phenanthridinon	0,013	3,153	0,819	0,599	0,678	0,699
	Isochinolin	0,010	1,079	0,374	0,558	0,345	0,426
	2-Methylchinolin	0,003	1,484	8,009	6,434	6,777	7,073
	2-Phenylpyridin ¹⁾	0,005	1,720	14,519	9,785	11,159	11,821
	3/4/7/8-Methylchinolin	0,007	0,087	0,163	0,157	0,153	0,158
	3-Phenylpyridin	0,019	0,352	2,529	2,537	2,762	2,609
	6-Methylchinolin	0,004	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	1/3-Methylisochinolin	0,009	0,622	3,000	2,906	2,863	2,923
	4-Phenylpyridin	0,012	0,042	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	0,002	0,385	0,376	0,312	0,310	0,333
	2,6-Dimethylchinolin	0,007	0,077	<BG	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	0,002	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	0,002	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET			37	32	26	27	28
Sonstige	1-Indanon	0,020	1,871	3,644	3,947	3,815	3,802
	1-Cyanonaphthalin	0,005	1,345	11,037	11,096	11,849	11,328
	1-Naphthol	0,093	3,010	20,553	17,381	17,758	18,564
	2-Naphthol	0,109	1,901	24,089	23,999	22,000	23,363
	1-Aminonaphthalin	0,011	<BG	0,054	0,058	0,062	0,058
	Summe Sonstige			8	59	56	55
	Summe Gesamt		2323	2620	2594	2583	2599

Tabelle 54: VOC-Messdaten Grundwasser vom 20.06.2011 am Standort Ilseeder Hütte. Konzentrationen in $\mu\text{g l}^{-1}$. Dargestellt ist der Mittelwert aus n=3 Messungen \pm Standardabweichung σ .

$\mu\text{g l}^{-1}$	B1 MW	B18 MW	B21 MW	B12i MW	B12a MW	B32 MW
Benzol	<BG	<BG	<BG	31 \pm 1	195 \pm 5	520 \pm 14
Toluol	<BG	<BG	<BG	1 \pm 1	<BG	<BG
Ethylbenzol	<BG	<BG	<BG	17 \pm 1	<BG	31 \pm 1
m,p-Xylol	<BG	<BG	<BG	14 \pm 1	<BG	5 \pm 1
o-Xylol	<BG	<BG	<BG	17 \pm 1	<BG	12 \pm 1
Thiophen	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
2-Methylthiophen	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
3-Methylthiophen	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Tetrahydrothiophen	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
1,3,5-Trimethylbenzol	<BG	<BG	<BG	8 \pm 1	<BG	<BG
1,2,4-Trimethylbenzol	<BG	<BG	<BG	63 \pm 2	<BG	57 \pm 2
1,2,3-Trimethylbenzol	<BG	<BG	<BG	21 \pm 1	<BG	20 \pm 1
Summe VOC				172	195	646

Tabelle 55: VOC-Messdaten Grundwasser vom 08.11.2011 am Standort Ilseeder Hütte. Konzentrationen in $\mu\text{g l}^{-1}$. Dargestellt ist der Mittelwert aus n=3 Messungen \pm Standardabweichung σ .

$\mu\text{g l}^{-1}$	B1 MW	B12i MW	B32 MW
Benzol	<BG	117 \pm 3	431 \pm 5
Toluol	<BG	17 \pm 1	<BG
Ethylbenzol	<BG	20 \pm 1	24 \pm 1
m,p-Xylol	<BG	104 \pm 3	1 \pm 1
o-Xylol	<BG	30 \pm 2	6 \pm 1
Thiophen	<BG	<BG	<BG
2-Methylthiophen	<BG	<BG	<BG
3-Methylthiophen	<BG	<BG	<BG
Tetrahydrothiophen	<BG	<BG	<BG
1,3,5-Trimethylbenzol	<BG	90 \pm 3	<BG
1,2,4-Trimethylbenzol	<BG	128 \pm 3	46 \pm 1
1,2,3-Trimethylbenzol	<BG	38 \pm 1	16 \pm 1
Summe VOC		544	524

Tabelle 56: Vor-Ort-Parameter Messungen in der Fuhse (nb = nicht bestimmt).

Datum	Mess- stelle	pH-Wert	O ₂ -Gehalt mg l ⁻¹	Leitfähigkeit mS cm ⁻¹	Redox mV	Temp. °C
17.05.2011	FW1	7,65	9,34	1,280	214	12,9
17.05.2011	FW2	7,75	9,57	1,280	251	12,9
17.05.2011	FW5	7,86	9,54	1,276	257	13,0
20.06.2011	FW2	7,93	12,73	1,124	nb	18,0
18.07.2011	FW2	7,86	7,97	1,179	224	16,1
22.08.2011	FW2	7,95	7,94	1,346	202	18,7
19.09.2011	FW2	7,78	8,74	1,320	nb	12,9
08.11.2011	FW1	8,15	9,83	1,483	nb	8,8
06.12.2011	FW2	8,15	11,87	1,314	177	5,1
06.12.2011	FW7	8,06	11,68	1,258	172	4,7

Tabelle 57: Vor-Ort-Parameter der Grundwassermessstellen vom 20.06.2011. ROK = Rohroberkante, LF = Leitfähigkeit.

Grundwasser- messstelle	Endteufe m unter ROK	Pegel m unter ROK	pH- Wert	O ₂ -Gehalt mg l ⁻¹	LF mS cm ⁻¹	Redox mV	Temp °C
B1	19	5,90	6,42	3,15	0,927	145	14,0
B18	4,85	3,05	7,15	0,10	1,392	-182	12,6
B21	9,5	3,65	7,24	0,13	2,480	-212	12,9
B12a	7,64	3,56	7,40	0,13	1,960	-200	14,0
B12i	9	1,67	9,06	0,19	1,448	-284	12,8
B32	10	3,36	7,88	0,17	5,680	-289	13,3

A12. Messergebnisse vom Standort Brunn am Gebirge

Tabelle 58: Ergebnisse der Grundwasseranalytik am Standort Brunn am Gebirge im Jahr 2008 in $\mu\text{g l}^{-1}$. BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Mittelwerte aus N=3 Proben und die Standardabweichung.

	Verbindung	BG	Gate1 Zulauf $\pm \sigma$	Gate1 Ablauf $\pm \sigma$	Gate2 Zulauf $\pm \sigma$	Gate2 Ablauf $\pm \sigma$
BTEX + TMB	Benzol	1	<BG	<BG	8,1 0,15	<BG
	Toluol	1	<BG	<BG	5,1 0,65	<BG
	Ethylbenzol	1	<BG	<BG	23,0 0,11	<BG
	m,p-Xylol	1	<BG	<BG	17,1 0,02	<BG
	o-Xylol	1	<BG	<BG	24,1 0,32	<BG
	1,3,5-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	10,9 0,23	<BG
	1,2,4-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	34,2 0,50	<BG
	1,2,3-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	33,9 0,42	<BG
	Summe BTEX+TMB		0,0	0,0	156,5	0,0
Phenole	Phenol	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-/4-Methylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	0,8 0,07	<BG
	3,4-Dimethylphenol	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,4,6-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	2,9 0,15	<BG
	2,3,6-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	1,2 0,05	<BG
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	0,4 0,02	<BG
	3,5-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	2,2 0,14	<BG
	2,3-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	34,3 0,54	<BG
	2,3,5-Trimethylphenol	0,2	<BG	<BG	0,7 0,04	<BG
	3,4,5-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	0,4 0,01	<BG
	Summe Phenole				42,8	
	EPA-PAK	Naphthalin	0,1	<BG	<BG	4223,0 47,27
Acenaphthylen		0,1	<BG	<BG	1,6 0,01	<BG
Acenaphthen		0,1	0,7 0,05	<BG	107,8 2,87	<BG
Fluoren		0,1	0,7 0,03	<BG	53,4 1,23	<BG
Phenanthren		0,1	0,3 0,02	<BG	67,6 3,59	<BG
Anthracen		0,1	0,1 0,01	<BG	7,9 0,24	<BG
Fluoranthren		0,1	1,1 0,04	<BG	8,2 0,25	<BG
Pyren		0,1	0,6 0,07	<BG	3,4 0,09	<BG
Benzo[a]anthracen		0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
Chrysen		0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[b]fluoranthren		0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[k]fluoranthren		0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[a]pyren		0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
Indeno[1,2,3-cd]pyren		0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
Dibenzo[a,h]anthracen		0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
Benzo[g,h,i]perylen		0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
Summe EPA-PAK			3,5	<BG	4472,9	<BG

Tabelle 58: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	Gate1 Zulauf $\pm \sigma$	Gate1 Ablauf $\pm \sigma$	Gate2 Zulauf $\pm \sigma$	Gate2 Ablauf $\pm \sigma$
Aromaten /Alkyl-Naphthaline	Indan	0,2	<BG	<BG	161,0 0,38	<BG
	Inden	0,2	<BG	<BG	96,6 3,43	<BG
	2-Methylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	5,7 0,06	<BG
	1-Methylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	138,6 3,32	<BG
	Biphenyl	0,1	0,2 0,02	<BG	55,6 1,30	<BG
	2-Ethyl-naphthalin	0,2	<BG	<BG	4,4 0,10	<BG
	1-Ethyl-naphthalin	0,2	<BG	<BG	5,0 0,07	<BG
	2,7-/2,6-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	11,6 0,15	<BG
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	28,4 0,19	<BG
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	4,2 0,10	<BG
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	7,4 0,04	<BG
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,1	0,2 0,01	<BG	9,8 0,19	<BG
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,1	0,1 0,01	<BG	12,9 0,12	<BG
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	0,8 0,04	<BG
	Summe Arom./Alkyl-Naphth.		0,6	0,0	541,9	0,0
S-HET	1-Benzothiophen	0,1	0,4 0,02	<BG	184,1 5,68	<BG
	3-Methylbenzothiophen	0,1	0,1 0,02	<BG	11,5 0,24	<BG
	Dibenzothiophen	0,1	0,2 0,02	<BG	5,6 0,20	<BG
	Summe S-HET		0,7	0,0	201,1	0,0
O-HET	Benzo[b]furan	0,1	<BG	<BG	0,2 0,05	<BG
	2-Methylbenzofuran	0,1	<BG	<BG	16,6 0,78	<BG
	Dibenzofuran	0,1	0,4 0,01	<BG	123,3 2,90	<BG
	Xanthon	0,2	<BG	<BG	0,9 0,06	<BG
	Xanthen	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET		0,4	0,0	141,0	0,0
N-HET	Chinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	2,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	22,8 0,33	<BG
	8-Methylchinolin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	6-/7-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Methylchinolin	0,9	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Phenylpyridin	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Phenylpyridin	8,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	8,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	0,2	<BG	<BG	0,3 0,03	<BG
	Phenanthridin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	Carbazol	0,1	<BG	<BG	46,3 1,81	<BG
Summe N-HET		0,0	0,0	69,4	0,0	
Sonstige	1-Indanon	0,3	<BG	<BG	1,9 0,14	<BG
	1-Cyanonaphthalin	0,2	<BG	<BG	4,8 0,10	<BG
	1-Naphthol	0,6	<BG	<BG	4,3 0,25	<BG
	2-Naphthol	0,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	0,3	<BG	<BG	0,4 0,04	<BG
	Summe Sonstige		0,0	0,0	11,4	0,0

Tabelle 59: Ergebnisse der Grundwasseranalytik am Standort Brunn am Gebirge im Jahr 2008 in $\mu\text{g l}^{-1}$. BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Mittelwerte aus N=3 Proben und die Standardabweichung.

	Verbindung	BG	Gate2 50% $\pm \sigma$	Gate2 75% $\pm \sigma$	Gate3 Zulauf $\pm \sigma$	Gate3 Ablauf $\pm \sigma$
BTEX + TMB	Benzol	1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Toluol	1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Ethylbenzol	1	<BG	<BG	<BG	<BG
	m,p-Xylol	1	<BG	<BG	<BG	<BG
	o-Xylol	1	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,3,5-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,2,4-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,2,3-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe BTEX+TMB		0,0	0,0	0,0	0,0
Phenole	Phenol	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-/4-Methylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	3,4-Dimethylphenol	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,4,6-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,3,6-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	3,5-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,3-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,3,5-Trimethylphenol	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	3,4,5-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Phenole					
EPA-PAK	Naphthalin	0,1	4,6	<BG	0,1 0,01	<BG
	Acenaphthylen	0,1	<BG	<BG	0,4 0,02	<BG
	Acenaphthen	0,1	1,9	<BG	8,1 0,10	<BG
	Fluoren	0,1	1,7	<BG	3,5 0,04	<BG
	Phenanthren	0,1	<BG	<BG	0,5 0,03	<BG
	Anthracen	0,1	<BG	<BG	0,5 0,01	<BG
	Fluoranthren	0,1	<BG	<BG	1,6 0,08	<BG
	Pyren	0,1	<BG	<BG	0,8 0,06	<BG
	Benzo[a]anthracen	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Chrysen	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[b]fluoranthren	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[k]fluoranthren	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[a]pyren	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Dibenzo[a,h]anthracen	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[g,h,i]perylene	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe EPA-PAK		8,3	<BG	15,6	<BG

Tabelle 59: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	Gate2 50% ± σ	Gate2 75% ± σ	Gate3 Zulauf ± σ	Gate3 Ablauf ± σ
Aromaten /Alkyl-Naphthaline	Indan	0,2	20,1	<BG	2,0 0,01	<BG
	Inden	0,2	<BG	<BG	1,9 0,01	<BG
	2-Methylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Methylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	0,5 0,02	<BG
	Biphenyl	0,1	<BG	<BG	15,8 0,27	<BG
	2-Ethyl-naphthalin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Ethyl-naphthalin	0,2	<BG	<BG	0,8 0,08	<BG
	2,7-/2,6-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	1,0 0,01	<BG
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	1,7 0,05	<BG
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	2,0 0,08	<BG
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Arom./Alkyl-Naphth.			20,1	0,0	25,8
S-HET	1-Benzothiophen	0,1	<BG	<BG	5,6 0,22	<BG
	3-Methylbenzothiophen	0,1	<BG	<BG	1,2 0,06	<BG
	Dibenzothiophen	0,1	<BG	<BG	0,8 0,05	<BG
	Summe S-HET			0,0	0,0	7,6
O-HET	Benzo[b]furan	0,1	<BG	<BG	0,4 0,01	<BG
	2-Methylbenzofuran	0,1	<BG	<BG	1,3 0,05	<BG
	Dibenzofuran	0,1	2,2	<BG	2,4 0,05	<BG
	Xanthon	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Xanthen	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET			2,2	0,0	4,1
N-HET	Chinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	2,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	8-Methylchinolin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	6-/7-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Methylchinolin	0,9	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Phenylpyridin	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Phenylpyridin	8,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	8,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	Carbazol	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
Summe N-HET			0,0	0,0	0,0	0,0
Sonstige	1-Indanon	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Cyanonaphthalin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Naphthol	0,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	0,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige			0,0	0,0	0,0

Tabelle 60: Ergebnisse der Grundwasseranalytik am Standort Brunn am Gebirge im Jahr 2008 in $\mu\text{g l}^{-1}$. BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Mittelwerte aus N=3 Proben und die Standardabweichung.

	Verbindung	BG	B9804 $\pm \sigma$	Sammelschacht $\pm \sigma$	B9808 $\pm \sigma$	B2006/31 $\pm \sigma$
BTEX + TMB	Benzol	1	<BG	<BG	11,7 2,03	2,8 0,02
	Toluol	1	<BG	<BG	2,3 0,03	<BG
	Ethylbenzol	1	<BG	<BG	37,8 7,66	7,0 0,86
	m,p-Xylol	1	<BG	<BG	2,9 0,71	2,9 0,30
	o-Xylol	1	<BG	<BG	5,7 0,77	2,1 0,46
	1,3,5-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	2 0,41	3,4 0,25
	1,2,4-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	<BG	6,8 1,01
	1,2,3-Trimethylbenzol	2	<BG	<BG	16,8 2,63	5,9 0,08
	Summe BTEX+TMB		0,0	0,0	79,0	31,0
Phenole	Phenol	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-/4-Methylphenol	0,3	<BG	<BG	0,3 0,01	<BG
	2,6-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	5,6 0,27	<BG
	3,4-Dimethylphenol	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,4,6-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	6,1 0,33	0,5 0,04
	2,3,6-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	1,4 0,12	<BG
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	3,5-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	2,5 0,06	1,7 0,38
	2,3-Dimethylphenol	0,3	<BG	<BG	0,8 0,08	1,7 0,03
	2,3,5-Trimethylphenol	0,2	<BG	<BG	2,8 0,18	<BG
	3,4,5-Trimethylphenol	0,3	<BG	<BG	0,7 0,09	<BG
	Summe Phenole				20,1	3,9
EPA-PAK	Naphthalin	0,1	<BG	<BG	13,1 0,41	206,0 23,93
	Acenaphthylen	0,1	<BG	<BG	2,0 0,02	0,6 0,02
	Acenaphthen	0,1	<BG	<BG	196,2 5,13	307,5 15,80
	Fluoren	0,1	<BG	<BG	102,3 7,41	64,1 1,70
	Phenanthren	0,1	<BG	<BG	30,6 2,15	8,1 0,27
	Anthracen	0,1	<BG	<BG	6,5 0,10	2,0 0,16
	Fluoranthren	0,1	<BG	<BG	10,8 0,63	3,2 0,08
	Pyren	0,1	<BG	<BG	4,1 0,21	1,2 0,06
	Benzo[a]anthracen	0,1	<BG	<BG	0,2 0,02	<BG
	Chrysen	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[b]fluoranthren	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[k]fluoranthren	0,1	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[a]pyren	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Dibenzo[a,h]anthracen	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[g,h,i]perylen	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe EPA-PAK		0	0	365,8	592,7

Tabelle 60: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	B9804 ± σ	Sammel- schacht ± σ	B9808 ± σ	B2006/31 ± σ
Aromaten /Alkyl-Naphthaline	Indan	0,2	<BG	<BG	352,0 56,89	158,0 7,45
	Inden	0,2	<BG	<BG	43,2 0,91	5,0 0,19
	2-Methylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	<BG	1,5 0,03
	1-Methylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	19,5 0,86	19,7 0,34
	Biphenyl	0,1	<BG	<BG	13,7 0,52	5,2 0,04
	2-Ethyl-naphthalin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Ethyl-naphthalin	0,2	<BG	<BG	7,2 0,44	11,1 0,09
	2,7-/2,6-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	2,8 0,18	1,7 0,04
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	11,9 0,24	5,1 0,08
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	2,5 0,11	0,9 0,01
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	0,2	<BG	<BG	7,1 0,22	1,8 0,03
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	15,9 0,40	12,5 0,13
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	19,0 0,53	26,5 0,28
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,1	<BG	<BG	0,5 0,03	0,5 0,01
	Summe Arom./Alkyl-Naphth.		0,0	0,0	495,3	249,6
S-HET	1-Benzothiophen	0,1	<BG	<BG	104,3 3,00	29,6 0,26
	3-Methylbenzothiophen	0,1	<BG	<BG	12,2 0,52	13,1 0,13
	Dibenzothiophen	0,1	<BG	<BG	5,7 0,41	2,1 0,06
	Summe S-HET		0,0	0,0	122,1	44,9
O-HET	Benzo[b]furan	0,1	<BG	<BG	0,3 0,07	0,4 0,04
	2-Methylbenzofuran	0,1	<BG	<BG	22,4 0,62	6,6 0,29
	Dibenzofuran	0,1	<BG	<BG	64,2 5,28	27,2 0,79
	Xanthon	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	Xanthen	0,3	<BG	<BG	1,6 0,06	1,2 0,12
	Summe O-HET		0,0	0,0	88,5	35,4
N-HET	Chinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	2,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	8-Methylchinolin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	6-/7-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylchinolin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Methylchinolin	0,9	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Phenylpyridin	0,3	<BG	<BG	2,1 0,09	4,6 0,30
	3-Phenylpyridin	8,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	8,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	0,2	<BG	<BG	0,9 0,02	<BG
	Phenanthridin	0,4	<BG	<BG	<BG	<BG
	Carbazol	0,1	<BG	<BG	18,2 1,19	6,6 0,30
	Summe N-HET		0,0	0,0	21,2	11,2
Sonstige	1-Indanon	0,3	<BG	<BG	0,8 0,03	0,7 0,07
	1-Cyanonaphthalin	0,2	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Naphthol	0,6	<BG	<BG	1,9 0,22	<BG
	2-Naphthol	0,6	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	0,3	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige		0,0	0,0	2,7	0,7

Tabelle 61: Ergebnisse der Grundwasseranalytik am Standort Brunn am Gebirge im Jahr 2008 in $\mu\text{g l}^{-1}$. BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Mittelwerte aus N=3 Proben und die Standardabweichung.

	Verbindung	BG	B7	$\pm \sigma$	
BTEX + TMB	Benzol	1	1,5	0,11	
	Toluol	1	<BG		
	Ethylbenzol	1	7,4	0,08	
	m,p-Xylol	1	4,7	0,18	
	o-Xylol	1	5,5	0,19	
	1,3,5-Trimethylbenzol	2	4,0	0,17	
	1,2,4-Trimethylbenzol	2	8,2	0,59	
	1,2,3-Trimethylbenzol	2	12,6	0,37	
	Summe BTEX+TMB			44,0	
Phenole	Phenol	0,4	<BG		
	2-Methylphenol	0,3	<BG		
	3-/4-Methylphenol	0,3	<BG		
	2,6-Dimethylphenol	0,3	<BG		
	3,4-Dimethylphenol	0,4	<BG		
	2,4,6-Trimethylphenol	0,3	<BG		
	2,3,6-Trimethylphenol	0,3	<BG		
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0,3	<BG		
	3,5-Dimethylphenol	0,3	<BG		
	2,3-Dimethylphenol	0,3	0,8	0,08	
	2,3,5-Trimethylphenol	0,2	<BG		
	3,4,5-Trimethylphenol	0,3	<BG		
	Summe Phenole			0,8	
EPA-PAK	Naphthalin	0,1	97,9	2,53	
	Acenaphthylen	0,1	1,8	0,05	
	Acenaphthen	0,1	373,5	8,16	
	Fluoren	0,1	183,6	3,33	
	Phenanthren	0,1	76,1	2,28	
	Anthracen	0,1	9,5	0,17	
	Fluoranthren	0,1	24,5	0,51	
	Pyren	0,1	10,5	0,23	
	Benzo[a]anthracen	0,1	0,3	0,02	
	Chrysen	0,1	0,2	0,02	
	Benzo[b]fluoranthren	0,1	<BG		
	Benzo[k]fluoranthren	0,1	<BG		
	Benzo[a]pyren	0,2	<BG		
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,2	<BG		
	Dibenzo[a,h]anthracen	0,2	<BG		
	Benzo[g,h,i]perylen	0,2	<BG		
	Summe EPA-PAK			777,8	

Tabelle 61: (Fortsetzung)

	Verbindung	BG	B7	$\pm \sigma$
Aromaten /Alkyl-Naphthaline	Indan	0,2	318,0	1,03
	Inden	0,2	13,3	0,30
	2-Methylnaphthalin	0,1	3,0	0,04
	1-Methylnaphthalin	0,1	44,4	1,06
	Biphenyl	0,1	36,1	0,71
	2-Ethylnaphthalin	0,2	1,2	0,02
	1-Ethylnaphthalin	0,2	13,1	0,20
	2,7-/2,6-Dimethylnaphthalin	0,2	5,5	0,08
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,2	16,5	0,03
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,2	3,8	0,06
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	0,2	9,6	0,17
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,1	27,5	0,40
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,1	35,3	0,51
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,1	1,1	0,05
	Summe Arom./Alkyl-Naphth.			528,3
S-HET	1-Benzothiophen	0,1	49,1	1,17
	3-Methylbenzothiophen	0,1	11,6	0,23
	Dibenzothiophen	0,1	8,8	0,09
	Summe S-HET			69,5
O-HET	Benzo[b]furan	0,1	1,1	0,07
	2-Methylbenzofuran	0,1	17,9	0,46
	Dibenzofuran	0,1	126,1	5,05
	Xanthon	0,2	<BG	
	Xanthen	0,3	1,7	0,01
	Summe O-HET			146,8
N-HET	Chinolin	0,4	<BG	
	Isochinolin	2,2	<BG	
	2-Methylchinolin	0,4	8,0	0,19
	8-Methylchinolin	0,2	<BG	
	6-/7-Methylchinolin	0,4	<BG	
	3-Methylchinolin	0,4	<BG	
	4-Methylchinolin	0,9	<BG	
	2-Phenylpyridin	0,3	0,5	0,04
	3-Phenylpyridin	8,6	<BG	
	4-Phenylpyridin	8,6	<BG	
	Acridin	0,2	1,6	0,07
	Phenanthridin	0,4	<BG	
	Carbazol	0,1	12,0	0,20
Summe N-HET			22,1	
Sonstige	1-Indanon	0,3	2,6	0,01
	1-Cyanonaphthalin	0,2	2,0	1,57
	1-Naphthol	0,6	1,0	0,05
	2-Naphthol	0,6	<BG	
	1-Aminonaphthalin	0,3	<BG	
	Summe Sonstige			5,6

Tabelle 62: Vor-Ort Parameter der Messkampagne in Brunn am Gebirge im Juli 2008. Endteufe und Pegelstand sind angegeben als Tiefe in m unter Rohroberkante der Messstelle.

Messstelle	Endteufe [m]	Pegel [m]	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit [mS cm ⁻¹]	Redox mV	pH-Wert	O2-Gehalt [mg l ⁻¹]
B2006/31	6,90	4,55	14,0	1,81	-148	6,33	0,14
B9808	7,15	4,56	14,8	1,78	-199	6,96	0,19
B7	8,05	5,40	15,2	2,07	-249	6,99	0,12
B9804	8,20	6,08	13,0	2,07	133	6,99	5,39
Gate 1 Zulauf	3,95	1,90	15,5	1,71	65	6,89	0,53
Gate 1 Ablauf	6,90	2,21	14,8	1,77	56	6,90	0,08
Gate 2 Zulauf	4,80	2,85	16,1	2,13	-253	7,00	0,07
Gate 2 Ablauf	7,26	2,55	15,3	2,12	-221	6,96	0,06
Gate 2 Ablauf 50%	nb	nb	15,2	2,11	-213	6,88	0,10
Gate 2 Ablauf 75%	nb	nb	15,5	2,12	-253	6,95	0,09
Gate 3 Zulauf	4,95	3,10	15,8	2,18	92	6,79	0,32
Gate 3 Ablauf	7,95	3,33	15,3	2,14	100	6,82	0,10
Sammelschacht	nb	nb	14,7	2,12	-164	6,83	0,10

A13. Messergebnisse vom Standort Karlsruhe

Tabelle 63: Ergebnisse der Grundwasseranalytik (Teil 1) am Standort Karlsruhe im Sept. 2009 in $\mu\text{g l}^{-1}$. BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Mittelwerte aus N=3 Proben und die Standardabweichung.

	Verbindung	BG	AB5	$\pm \sigma$	BR12	$\pm \sigma$	Gate3 Ablauf	$\pm \sigma$	Gate3 Zulauf	$\pm \sigma$
BTEX + TMB	Benzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Toluol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Ethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	m,p-Xylol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	o-Xylol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,3,5-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,2,4-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,2,3-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe BTEX + TMB			0		0		0		0
Phenole	Phenol	0,77	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylphenol	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-/4-Methylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,6-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3,5-Dimethylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,3-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3,4-Dimethylphenol	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,4,6-Trimethylphenol	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,3,6-Trimethylphenol	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,3,5-Trimethylphenol	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3,4,5-Trimethylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe Phenole			0		0		0		0
EPA-PAK	Naphthalin	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Acenaphthylen	0,02	<BG		<BG		<BG		0,02	0,01
	Acenaphthen	0,03	0,24	0,13	<BG		<BG		1,18	0,54
	Fluoren	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Phenanthren	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Anthracen	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Fluoranthren	0,02	<BG		<BG		<BG		0,07	0,04
	Pyren	0,02	<BG		<BG		<BG		0,11	0,06
	Benzo[a]anthracen	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Chrysen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Benzo[b]fluoranthren	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Benzo[k]fluoranthren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Benzo[a]pyren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Dibenzo[a,h]anthracen	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Benzo[g,h,i]perylen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe EPA-PAK			0,2		0		0		1
Arom. / Alkyl-Naphth.	Indan	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Inden	0,02	<BG		<BG		<BG		0,05	0,01
	2-Methylinden	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylnaphthalin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Methylnaphthalin	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Biphenyl	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Ethyl-naphthalin	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Ethyl-naphthalin	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,7-/2,6-Dimethylnaphthalin	0,08	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,03	<BG		<BG		<BG		0,04	0,02
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,01	<BG		<BG		<BG		0,04	0,02
Summe Arom./Alkyl-Naphth.			0		0		0		0,1	

Tabelle 63: (Fortsetzung). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	AB5 ± σ	BR12 ± σ	Gate3 Ablauf ± σ	Gate3 Zulauf ± σ
S-HET	1-Benzothiophen	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzothiophen	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylbenzothiophen	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG
	Dibenzothiophen	0,01	<BG	<BG	<BG	0,02 0,01
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe S-HET		0	0	0	0,02
O-HET	Benzo[b]furan	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylbenzofuran	0,02	<BG	<BG	<BG	0,12 0,03
	2,3-Dimethylbenzofuran	0,02	<BG	<BG	<BG	0,04 0,01
	Dibenzofuran	0,06	<BG	<BG	<BG	<BG
	Xanthen	0,06	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxydibenzofuran	0,25	<BG	<BG	<BG	<BG
	Xanthon	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET		0	0	0	0,2
N-HET	Chinolin	0,04	<BG	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	0,53	<BG	<BG	<BG	<BG
	Indol ¹⁾	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	0,03	<BG	<BG	<BG	<BG
	8-Methylchinolin	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylisochinolin	0,06	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Methylisochinolin	0,04	<BG	<BG	<BG	<BG
	6-/7-Methylchinolin	0,04	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylchinolin	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Methylchinolin	0,06	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-Dimethylchinolin	0,03	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Phenylpyridin ¹⁾	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Phenylpyridin	0,11	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Phenylpyridin	1,21	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	0,03	<BG	<BG	<BG	<BG
	9-Methylcarbazol	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridin	0,09	<BG	<BG	<BG	<BG
	Carbazol	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	9-Methylacridin	0,04	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Hydroxycarbazol	0,84	<BG	<BG	<BG	<BG
	Phenanthridinon	3,95	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe N-HET		0	0	0	0
Sonstige	1-Indanon	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Cyanonaphthalin	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Naphthol	0,26	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Naphthol	0,30	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Aminonaphthalin	0,03	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe Sonstige		0	0	0	0
	Summe Gesamt		0,24	0,00	0,00	1,69

**Tabelle 64: Ergebnisse der Grundwasseranalytik (Teil2) am Standort Karlsruhe im Sept. 2009 in $\mu\text{g l}^{-1}$.
BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Mittelwerte aus N=3 Proben und die Standardabweichung.**

	Verbindung	BG	Gate4 Ablauf	$\pm \sigma$	Gate4 Zulauf	$\pm \sigma$	Gate5 Ablauf	$\pm \sigma$	Gate5 Zulauf	$\pm \sigma$
BTEX + TMB	Benzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Toluol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Ethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	m,p-Xylol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	o-Xylol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,3,5-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,2,4-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,2,3-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe BTEX + TMB		0		0		0		0	
Phenole	Phenol	0,77	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylphenol	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-/4-Methylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,6-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3,5-Dimethylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,3-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3,4-Dimethylphenol	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,4,6-Trimethylphenol	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,3,6-Trimethylphenol	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,3,5-Trimethylphenol	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3,4,5-Trimethylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe Phenole		0		0		0		0	
EPA-PAK	Naphthalin	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Acenaphthylen	0,02	<BG		0,10	0,05	<BG		0,11	0,03
	Acenaphthen	0,03	<BG		29,55	7,13	0,09	0,07	43,36	2,12
	Fluoren	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Phenanthren	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Anthracen	0,03	<BG		0,04	0,01	<BG		0,06	0,005
	Fluoranthren	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Pyren	0,02	<BG		0,10	0,04	<BG		0,21	0,04
	Benzo[a]anthracen	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Chrysen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Benzo[b]fluoranthren	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Benzo[k]fluoranthren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Benzo[a]pyren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Dibenzo[a,h]anthracen	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Benzo[g,h,i]perylene	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
Summe EPA-PAK		0		30		0,1		44		
Arom. / Alkyl-Naphth.	Indan	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Inden	0,02	<BG		0,08	0,004	<BG		0,12	0,01
	2-Methylinden	0,02	<BG		0,05	0,01	<BG		0,06	0,01
	2-Methylnaphthalin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Methylnaphthalin	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Biphenyl	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Ethyl-naphthalin	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Ethyl-naphthalin	0,02	<BG		0,03	0,01	<BG		0,05	0,003
	2,7-/2,6-Dimethylnaphthalin	0,08	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,3-Dimethylnaphthalin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,6-Dimethylnaphthalin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin	0,04	<BG		<BG		<BG		0,08	0,05
	1,5-Dimethylnaphthalin	0,03	<BG		0,29	0,09	<BG		0,86	0,12
	1,2-Dimethylnaphthalin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1,8-Dimethylnaphthalin	0,01	<BG		0,09	0,04	<BG		0,16	0,01
	Summe Arom./Alkyl-Naphth.		0		0,5		0		1	

Tabelle 64: (Fortsetzung). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	Gate4 Ablauf	$\pm \sigma$	Gate4 Zulauf	$\pm \sigma$	Gate5 Ablauf	$\pm \sigma$	Gate5 Zulauf	$\pm \sigma$
S-HET	1-Benzothiophen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylbenzothiophen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-Methylbenzothiophen	0,01	<BG		0,05	0,01	<BG		0,05	0,001
	Dibenzothiophen	0,01	<BG		0,11	0,03	<BG		0,19	0,03
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe S-HET			0		0,2		0		0,2
O-HET	Benzo[b]furan	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylbenzofuran	0,02	<BG		0,32	0,03	<BG		0,35	0,02
	2,3-Dimethylbenzofuran	0,02	<BG		0,09	0,01	<BG		0,11	0,002
	Dibenzofuran	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Xanthen	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Hydroxydibenzofuran	0,25	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Xanthon	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe O-HET			0		0,4		0		0,5
N-HET	Chinolin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Isochinolin	0,53	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Indol ¹⁾	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylchinolin	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	8-Methylchinolin	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-Methylisochinolin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Methylisochinolin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	6-/7-Methylchinolin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-Methylchinolin	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	4-Methylchinolin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,6-Dimethylchinolin	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Phenylpyridin ¹⁾	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-Phenylpyridin	0,11	<BG		<BG		<BG		<BG	
	4-Phenylpyridin	1,21	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Acridin	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	9-Methylcarbazol	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Phenanthridin	0,09	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Carbazol	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	9-Methylacridin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Hydroxycarbazol	0,84	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Phenanthridinon	3,95	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe N-HET			0		0		0		0
Sonstige	1-Indanon	0,01	<BG		<BG		<BG		0,02	0,004
	1-Cyanonaphthalin	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Naphthol	0,26	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Naphthol	0,30	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Aminonaphthalin	0,03	<BG		0,57	0,01	<BG		0,60	0,09
	Summe Sonstige			0		1		0		1
	Summe Gesamt			0,00		31,45		0,09		46,40

**Tabelle 65: Ergebnisse der Grundwasseranalytik (Teil 3) am Standort Karlsruhe im Sept. 2009 in $\mu\text{g l}^{-1}$.
BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind Mittelwerte aus N=3 Proben und die Standardabweichung.**

	Verbindung	BG	Gate6 Ablauf	$\pm \sigma$	Gate6 Zulauf	$\pm \sigma$	GW1	$\pm \sigma$	MA1	$\pm \sigma$	
BTEX + TMB	Benzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Toluol	3	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Ethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG		
	m,p-Xylol	3	<BG		<BG		<BG		<BG		
	o-Xylol	3	<BG		<BG		<BG		<BG		
	1,3,5-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG		
	1,2,4-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG		
	1,2,3-Trimethylbenzol	3	<BG		<BG		<BG		<BG		
Summe BTEX + TMB		0		0		0		0			
Phenole	Phenol	0,77	<BG		<BG		<BG		<BG		
	2-Methylphenol	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG		
	3-/4-Methylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG		
	2,6-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG		
	2,4-/2,5-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG		
	3,5-Dimethylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG		
	2,3-Dimethylphenol	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG		
	3,4-Dimethylphenol	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG		
	2,4,6-Trimethylphenol	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG		
	2,3,6-Trimethylphenol	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG		
	2,3,5-Trimethylphenol	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG		
	3,4,5-Trimethylphenol	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Summe Phenole		0		0		0		0		
EPA-PAK	Naphthalin	0,07	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Acenaphthylen	0,02	<BG		0,09	0,03	<BG		<BG		
	Acenaphthen	0,03	<BG		31,67	10,14	<BG		<BG		
	Fluoren	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Phenanthren	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Anthracen	0,03	<BG		0,06	0,01	<BG		<BG		
	Fluoranthren	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Pyren	0,02	<BG		0,07	0,03	<BG		<BG		
	Benzo[a]anthracen	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Chrysen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Benzo[b]fluoranthren	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Benzo[k]fluoranthren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Benzo[a]pyren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Dibenzo[a,h]anthracen	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Benzo[g,h,i]perylen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG		
	Summe EPA-PAK		0		32		0		0		
	Arom. / Alkyl-Naphth.	Indan	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
Inden		0,02	<BG		0,07	0,01	<BG		<BG		
2-Methylinden		0,02	<BG		0,06	0,01	<BG		<BG		
2-Methylnaphthalin		0,04	<BG		<BG		<BG		<BG		
1-Methylnaphthalin		0,03	<BG		<BG		<BG		<BG		
Biphenyl		0,02	<BG		<BG		<BG		<BG		
2-Ethyl-naphthalin		0,02	<BG		<BG		<BG		<BG		
1-Ethyl-naphthalin		0,02	<BG		0,06	0,03	<BG		<BG		
2,7-/2,6-Dimethylnaphthalin		0,08	<BG		<BG		<BG		<BG		
1,3-Dimethylnaphthalin		0,06	<BG		<BG		<BG		<BG		
1,6-Dimethylnaphthalin		0,06	<BG		<BG		<BG		<BG		
1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin		0,04	<BG		<BG		<BG		<BG		
1,5-Dimethylnaphthalin		0,03	<BG		0,56	0,26	<BG		<BG		
1,2-Dimethylnaphthalin		0,06	<BG		<BG		<BG		<BG		
1,8-Dimethylnaphthalin		0,01	<BG		0,11	0,06	<BG		<BG		
Summe Arom./Alkyl-Naphth.		0		1		0		0			

Tabelle 65: (Fortsetzung). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	Gate6 Ablauf	$\pm \sigma$	Gate6 Zulauf	$\pm \sigma$	GW1	$\pm \sigma$	MA1	$\pm \sigma$
S-HET	1-Benzothiophen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylbenzothiophen	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-Methylbenzothiophen	0,01	<BG		0,03	0,01	<BG		<BG	
	Dibenzothiophen	0,01	<BG		0,14	0,05	<BG		<BG	
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe S-HET			0		0,2		0		0
O-HET	Benzo[b]furan	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylbenzofuran	0,02	<BG		0,24	0,04	<BG		<BG	
	2,3-Dimethylbenzofuran	0,02	<BG		0,11	0,03	<BG		<BG	
	Dibenzofuran	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Xanthen	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Hydroxydibenzofuran	0,25	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Xanthon	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Summe O-HET			0		0,4		0		0
N-HET	Chinolin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Isochinolin	0,53	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Indol ¹⁾	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Methylchinolin	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	8-Methylchinolin	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-Methylisochinolin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Methylisochinolin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	6-/7-Methylchinolin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-Methylchinolin	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	4-Methylchinolin	0,06	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2,6-Dimethylchinolin	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Phenylpyridin ¹⁾	0,05	<BG		<BG		<BG		<BG	
	3-Phenylpyridin	0,11	<BG		<BG		<BG		<BG	
	4-Phenylpyridin	1,21	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Acridin	0,03	<BG		<BG		<BG		<BG	
	9-Methylcarbazol	0,01	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Phenanthridin	0,09	<BG		<BG		<BG		<BG	
	Carbazol	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	9-Methylacridin	0,04	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Hydroxycarbazol	0,84	<BG		<BG		<BG		<BG	
Phenanthridinon	3,95	<BG		<BG		<BG		<BG		
Summe N-HET			0		0		0		0	
Sonstige	1-Indanon	0,01	<BG		0,03	0,01	<BG		<BG	
	1-Cyanonaphthalin	0,02	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Naphthol	0,26	<BG		<BG		<BG		<BG	
	2-Naphthol	0,30	<BG		<BG		<BG		<BG	
	1-Aminonaphthalin	0,03	<BG		1,17	0,05	<BG		<BG	
	Summe Sonstige			0		1		0		0
	Summe Gesamt			0,00		34,46		0,00		0,00

**Tabelle 66: Ergebnisse der Grundwasseranalytik (Teil 4) am Standort Karlsruhe im Sept. 2009 in $\mu\text{g l}^{-1}$.
 BG = Bestimmungsgrenze. Dargestellt sind die Mittelwerte aus N=3 Proben und die Standardabweichung.**

	Verbindung	BG	MAG3 $\pm \sigma$	MAG4 $\pm \sigma$	BR31 $\pm \sigma$	AB12 $\pm \sigma$
BTEX + TMB	Benzol	3	<BG	<BG	<BG	46,20
	Toluol	3	<BG	<BG	<BG	37,13
	Ethylbenzol	3	<BG	<BG	<BG	28,93
	m,p-Xylol	3	<BG	<BG	<BG	52,62
	o-Xylol	3	<BG	<BG	<BG	18,97
	1,3,5-Trimethylbenzol	3	<BG	<BG	<BG	9,70
	1,2,4-Trimethylbenzol	3	<BG	<BG	<BG	16,27
	1,2,3-Trimethylbenzol	3	<BG	<BG	<BG	6,47
	Summe BTEX + TMB		0	0	0	216
	Phenole	Phenol	0,77	<BG	<BG	<BG
2-Methylphenol		0,06	<BG	<BG	<BG	15,08 3,9
3-/4-Methylphenol		0,05	<BG	<BG	<BG	13,71 2,9
2,6-Dimethylphenol		0,03	<BG	<BG	<BG	3,60 0,5
2,4-/2,5-Dimethylphenol		0,03	<BG	<BG	<BG	21,87 4,2
3,5-Dimethylphenol		0,05	<BG	<BG	<BG	23,34 5,7
2,3-Dimethylphenol		0,03	<BG	<BG	<BG	2,32 0,6
3,4-Dimethylphenol		0,07	<BG	<BG	<BG	5,16 1,4
2,4,6-Trimethylphenol		0,04	<BG	<BG	<BG	2,93 0,7
2,3,6-Trimethylphenol		0,07	<BG	<BG	<BG	1,42 0,3
2,3,5-Trimethylphenol		0,06	<BG	<BG	<BG	2,22 0,6
3,4,5-Trimethylphenol		0,05	<BG	<BG	<BG	0,94 0,1
Summe Phenole			0	0	0	93
EPA-PAK		Naphthalin	0,07	<BG	<BG	<BG
	Acenaphthylen	0,02	<BG	<BG	<BG	3,80 0,4
	Acenaphthen	0,03	<BG	<BG	<BG	131,87 23,6
	Fluoren	0,03	<BG	<BG	<BG	116,34 11,6
	Phenanthren	0,04	<BG	<BG	<BG	84,82 10,4
	Anthracen	0,03	<BG	<BG	<BG	6,68 0,7
	Fluoranthren	0,02	<BG	<BG	<BG	13,53 1,5
	Pyren	0,02	<BG	<BG	<BG	7,51 0,8
	Benzo[a]anthracen	0,01	<BG	<BG	<BG	1,29 0,1
	Chrysen	0,02	<BG	<BG	<BG	0,70 0,1
	Benzo[b]fluoranthren	0,02	<BG	<BG	<BG	0,40 0,1
	Benzo[k]fluoranthren	0,01	<BG	<BG	<BG	0,39 0,1
	Benzo[a]pyren	0,01	<BG	<BG	<BG	0,35 0,1
	Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,01	<BG	<BG	<BG	0,15 0,04
	Dibenzo[a,h]anthracen	0,03	<BG	<BG	<BG	<BG
	Benzo[g,h,i]perylen	0,02	<BG	<BG	<BG	0,11 0,02
	Summe EPA-PAK		0	0	0	876
	Arom. / Alkyl-Naphth.	Indan	0,03	<BG	<BG	<BG
Inden		0,02	<BG	<BG	<BG	59,80 7,2
2-Methylinden		0,02	<BG	<BG	<BG	9,02 0,8
2-Methylnaphthalin		0,04	<BG	<BG	<BG	24,02 3,2
1-Methylnaphthalin		0,03	<BG	<BG	<BG	62,80 7,4
Biphenyl		0,02	<BG	<BG	<BG	21,65 3,3
2-Ethyl-naphthalin		0,02	<BG	<BG	<BG	0,99 0,2
1-Ethyl-naphthalin		0,02	<BG	<BG	<BG	1,05 0,2
2,7-/2,6-Dimethylnaphthalin		0,08	<BG	<BG	<BG	11,01 1,8
1,3-Dimethylnaphthalin		0,06	<BG	<BG	<BG	7,29 1,5
1,6-Dimethylnaphthalin		0,06	<BG	<BG	<BG	2,05 0,3
1,4-/2,3-Dimethylnaphthalin		0,04	<BG	<BG	<BG	10,01 1,8
1,5-Dimethylnaphthalin		0,03	<BG	<BG	<BG	3,87 0,8
1,2-Dimethylnaphthalin		0,06	<BG	<BG	<BG	2,48 0,6
1,8-Dimethylnaphthalin		0,01	<BG	<BG	<BG	0,16 0,02
Summe Arom./Alkyl-Naphth.			0	0	0	282

Tabelle 66: (Fortsetzung). ¹⁾ Werte für Indol und 2-Phenylpyridin aufgrund von Verfahrensunsicherheiten unter Vorbehalt.

	Verbindung	BG	MAG3 ± σ	MAG4 ± σ	BR31 ± σ	AB12 ± σ
S-HET	1-Benzothiophen	0,02	<BG	<BG	<BG	34,62 4,8
	2-Methylbenzothiophen	0,02	<BG	<BG	<BG	0,34 0,1
	3-Methylbenzothiophen	0,01	<BG	<BG	<BG	2,13 0,4
	Dibenzothiophen	0,01	<BG	<BG	<BG	7,83 0,9
	4,6-Dimethyldibenzothiophen	0,01	<BG	<BG	<BG	0,09 0,02
	Summe S-HET		0	0	0	45
O-HET	Benzo[b]furan	0,02	<BG	<BG	<BG	14,32 2,2
	2-Methylbenzofuran	0,02	<BG	<BG	<BG	3,02 0,4
	2,3-Dimethylbenzofuran	0,02	<BG	<BG	<BG	0,39 0,1
	Dibenzofuran	0,06	<BG	<BG	<BG	124,95 12,1
	Xanthen	0,06	<BG	<BG	<BG	1,30 0,1
	2-Hydroxydibenzofuran	0,25	<BG	<BG	<BG	5,52 5,4
	Xanthon	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG
	Summe O-HET		0	0	0	150
N-HET	Chinolin	0,04	<BG	<BG	<BG	<BG
	Isochinolin	0,53	<BG	<BG	<BG	5,63 7,6
	Indol ¹⁾	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	2-Methylchinolin	0,03	<BG	<BG	<BG	8,93 1,8
	8-Methylchinolin	0,02	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylisochinolin	0,06	<BG	<BG	<BG	<BG
	1-Methylisochinolin	0,04	<BG	<BG	<BG	1,83 0,5
	6-/7-Methylchinolin	0,04	<BG	<BG	<BG	<BG
	3-Methylchinolin	0,05	<BG	<BG	<BG	<BG
	4-Methylchinolin	0,06	<BG	<BG	<BG	<BG
	2,6-Dimethylchinolin	0,03	<BG	<BG	<BG	2,54 0,9
	2-Phenylpyridin ¹⁾	0,05	<BG	<BG	<BG	1,50 0,4
	3-Phenylpyridin	0,11	<BG	<BG	<BG	0,36 0,4
	4-Phenylpyridin	1,21	<BG	<BG	<BG	<BG
	Acridin	0,03	<BG	<BG	<BG	11,22 1,2
	9-Methylcarbazol	0,01	<BG	<BG	<BG	0,03 0,005
	Phenanthridin	0,09	<BG	<BG	<BG	0,19 0,02
	Carbazol	0,02	<BG	<BG	<BG	62,89 11,3
	9-Methylacridin	0,04	<BG	<BG	<BG	0,31 0,03
	2-Hydroxycarbazol	0,84	<BG	<BG	<BG	<BG
Phenanthridinon	3,95	<BG	<BG	<BG	<BG	
Summe N-HET		0	0	0	95	
Sonstige	1-Indanon	0,01	<BG	<BG	<BG	7,90 2,7
	1-Cyanonaphthalin	0,02	<BG	<BG	<BG	6,28 1,9
	1-Naphthol	0,26	<BG	<BG	<BG	25,17 4,5
	2-Naphthol	0,30	<BG	<BG	<BG	7,72 3,2
	1-Aminonaphthalin	0,03	<BG	<BG	<BG	2,52 0,2
	Summe Sonstige		0	0	0	50
	Summe Gesamt		0,00	0,00	0,00	1806,20

Tabelle 67: Vor-Ort Parameter der Probenahmekampagne am Standort in Karlsruhe im September 2009. Die Endteufe, der Pegelstand und die Einhängtiefe der Probenahmepumpe sind jeweils in m unter der Rohroberkante der Messstelle angegeben. T = Temperatur, LF = Leitfähigkeit, nb = nicht bestimmt.

Messstelle	Datum	Endteufe m	Pegel m	Pumpe m	T °C	LF $\mu\text{S cm}^{-1}$	Redox mv	pH	O ₂ mg l ⁻¹
GW1	14.09.2009	12,84	3,16	7	16,5	976	9	6,71	0,10
BR12	14.09.2009	8,36	3,14	6	14,0	1070	-70	6,83	0,14
AB5	14.09.2009	11,32	2,36	7	13,7	1076	-67	6,85	0,15
MA1	14.09.2009	15,22	3,09	8	15,1	1122	-49	6,79	0,16
MAG6	14.09.2009	15,92	2,90	9	13,9	1065	-97	6,77	0,15
G6 Ablauf	14.09.2009	16,23	2,74	9	14,8	1057	-102	6,79	0,29
G6 Zulauf	14.09.2009	16,30	2,78	9	14,6	1067	-70	6,79	7,01
MAG3	15.09.2009	14,93	2,40	8	13,5	1080	-79	6,85	0,70
G3 Ablauf	15.09.2009	14,72	2,35	9	14,4	1137	-117	6,86	6,59
G3 Zulauf	15.09.2009	14,72	2,32	9	13,9	1114	-81	6,82	7,21
MAG4	15.09.2009	14,60	2,88	9	13,9	1116	-117	6,80	2,52
G4 Ablauf	15.09.2009	nb	2,82	9	14,8	1070	-113	6,79	5,37
G4 Zulauf	15.09.2009	14,66	2,57	9	14,7	1101	-120	6,82	5,72
BR31	15.09.2009	14,20	2,85	9	14,2	1122	-116	6,79	1,83
G5 Ablauf	15.09.2009	14,95	2,80	9	14,9	1138	-173	6,88	1,50
G5 Zulauf	15.09.2009	14,60	2,68	9	14,4	1102	-170	6,85	2,10
AB12	15.09.2009	9,50	2,50	6,5	15,0	1084	-308	6,86	0,87

A14. Veröffentlichungen im Zusammenhang der vorliegenden Dissertation

- Mänz, J.S. (2007) Untersuchung des Adsorptionsverhaltens aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Grundwasserproben auf Aktivkohlen. Diplomarbeit, Institut für Ökologie und Umweltchemie, Universität Lüneburg.
- Mänz, J.S.; Naumann, E.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2008) Impact and Importance of Heterocyclics in Remediation: Adsorption on Activated Carbon. In: P. Werner and B. Bilitewski and N. Hüfers (Hrsg.), Gasworks Europe. Redevelopment, Site Management and Contaminant Issues of former MGP's and other Tar Oil Polluted Sites (Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten, Vol. 56), S. 276. Institute of Waste Management and Contaminated Site Treatment, Technische Universität Dresden.
- Schlanges, I.; Mänz, J.S.; Meyer, D.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2008) Analysis, Distribution and Fate of PAH, Polar PAH and N,S,O-Heterocyclics in the Aquifer of Tar-Contaminated Sites. In: P. Werner and B. Bilitewski and N. Hüfers (Hrsg.), Gasworks Europe. Redevelopment, Site Management and Contaminant Issues of former MGP's and other Tar Oil Polluted Sites (Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten, Vol. 56), S. 277. Institute of Waste Management and Contaminated Site Treatment, Technische Universität Dresden.
- Mänz, J.S.; Naumann, E.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2009) Untersuchungen zur Bewertung des Adsorptionsverhaltens heterocyclischer PAK auf Aktivkohle in teerölbelasteten Grundwässern. GDCH Wasserchemietagung Stralsund, May 18– 20, 2009.
- Mänz, J.S.; Naumann, E.; Palm, W.-U.; Birke, V.; Ruck, W. (2009) Impact and importance of heterocyclic PAH in remediation: adsorption of activated carbon. CRC CARE 2009, 3rd International Contaminated Site Remediation Conference: Program and Proceedings, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Adelaide, Australia, 2009, S. 15-16 (ISBN: 978-1-921431-13-5).
- Mänz, J.S.; Palm, W.-U.; Birke, V.; Ruck, W. (2009) Standortübergreifende Untersuchungen zur Langzeit-Retardation von BTEX, PAK und N,S,O-Heterocyclen in Aktivkohle-Reinigungswänden. Dechema Symposium - Strategien zur Boden und Grundwassersanierung, 23.-24. 11. 2009, Frankfurt, S. 32.
- Birke, V.; Vigelahn, L.; Schütt, C.; Burmeier, H.; Mänz, J.S.; Schlanges, I.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2009) Durchströmte Reinigungswände zur in-situ Behandlung von kontaminierten Grundwässern – Aufgaben, Ziele und Ergebnisse des BMBF-Förderschwerpunktes „RUBIN“ 2000-2010. In: Altlasten 2009. Band 16, ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe.
- Palm, W.-U.; Mänz, J.S.; Ruck, W. (2009) Eigenschaften und Adsorption von N,S,O-Heterocyclen auf Aktivkohle. Dechema Symposium - Strategien zur Boden und Grundwassersanierung, 23.-24. 11. 2009, Frankfurt, S. 97.
- Birke, V.; Schütt, C.; Vigelahn, L.; Burmeier, H.; Mänz, J.S.; Schlanges, I.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2010) Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation at Contaminated Former Manufactured Gasworks Plants and Related Sites: Design Features, Performances Achieved, and Outlook. Remediation of Chlorinated and

- Recalcitrant Compounds. Seventh International Conference 24.-27.05.2010, Monterey, California.
- Mänz, J.S.; Siemers, A.-K.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2010) Einfluss der Teerölaltlast „Zeche Victoria“ in Lünen auf die Belastung des Fließgewässersedimentes der Lippe durch NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole. SETAC GLB: Umwelt 2010. In: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Band 22 Heft 4, 2010.
- Tangermann, L.; Mänz, J.S.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2011) Polare PAK-Derivate – Analytik und Vorkommen von Azaarenen in Fließgewässern. GDCH Wissenschaftsforum Chemie, 04. – 07.09.2011, Bremen.
- Palm, W.-U.; Mänz, J.S.; Siemers, A.-K.; Ruck, W. (2010) Photochemischer Abbau von 9-Methylacridin: Quantenausbeuten, Produkte und der Einfluss der photochemischen Senke im System Sediment-Wasser. SETAC GLB: Umwelt 2010. In: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Band 22 Heft 4, 2010.
- Mänz, J.S.; Siemers, A.-K.; Palm, W.-U.; Ruck, W.; Steffen, D. (2010) Orientierende Untersuchungen von NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Oberflächengewässern – Betrachtung von Sediment und Wasserphase. Internetpublikation auf der Webseite des Niedersächsischen Landesbetriebes für Wasser-, Küsten- und Naturschutz: www.nlwkn.niedersachsen.de/download/52977.
- Mänz, J.S.; Siemers, A.-K.; Tangermann, L.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2011) Analyseverfahren zur gemeinsamen Bestimmung von NSO-Heterocyclen, Phenolen und PAK aus wässrigen und festen Proben über GC-MS und LC-MS/MS. ANAKON 2011, 22.-25.03.2011, Zürich.
- Siemers, A.-K.; Mänz, J.S.; Palm, W.U.; Steffen, D.; Ruck, W. (2011) Relevanz von NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Fließgewässern. GDCH-Symposium „Wasser“, 30.05.- 01.06.2011, Norderney.
- Palm, W.U.; Siemers, A.-K.; Mänz, J.S.; Steffen, D.; Ruck, W. (2011) Correlation Patterns of PAHs and Heterocyclic PAHs in Sediment Samples from Northern Germany - Point Sources and Diffuse Immissions. 23. International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC23), 04.- 08.09.2011, Münster.
- Mänz, J.S.; Gellersen, J.; Siemers, A.-K.; Steffen, D.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2011) Influence of Two Tar-Contaminated Sites on Adjacent Rivers: Quantitation of PAHs, Heterocyclic PAHs and Phenols in the Aqueous Phase. 23. International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC23), 04.- 08.09.2011, Münster.
- Siemers, A.-K.; Mänz, J.S.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2011) Ubiquitous Distribution of Heterocyclic PAHs in the Large River Systems in Northern Germany. 23. International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC23), 04.- 08.09.2011, Münster.

- Siemers, A.-K.; Mänz, J.S.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2011) Vorkommen von Heterocyclischen PAK in niedersächsischen Fließgewässern. *Umweltchemie und Ökotoxikologie* 17:82-85.
- Palm, W.-U.; Mänz, J.S.; Ruck, W. (2011) PRBs for remediation of PAHs, BTEX and related contaminants. 4th International Contaminated Site Remediation Conference: CleanUp. 11-15.09.2011, Adelaide.
- Mänz, J.S.; Gellersen, J.; Siemers, A.-K.; Kersbaum, M.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2012) Untersuchungen zu Konzentrationen von Acridin und Carbamazepin in Fließgewässern – Bedeutung photochemischer Prozesse. *Wasser 2012 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft*, 14.-16.05.2012, Neu-Ulm, S.351-355.
- Siemers, A.-K.; Mänz, J.S.; Kersbaum, M.; Palm, W.-U.; Ruck, W. (2012) The Impact of Carbamazepine on Concentrations of Acridine in River Systems in Northern Germany. 6th SETAC World Congress 2012, 20.-24.05.2012, Berlin.