

# Phenolindex – ein sinnvoller Parameter für die Altlastenbewertung?

Tobias Licha, Martin Herfort, Martin Sauter

## Kurzfassung

Der Phenolindex reagiert unterschiedlich empfindlich auf verschiedene Phenolhomologe. Insbesondere die in Verko-kungsprozessen entstehenden Alkylphenole lassen sich mit diesem Summenparameter schlecht quantifizieren. Daher wurde ein toxischer Bestandteil von Teeren und Schwelereirestprodukten bisher in seiner Bedeutung über den Phenolindex nicht richtig eingeschätzt und aus um-weltgeologischer Sicht wenig betrachtet. Darüber hinaus existiert keine standardisierte chemische Targetanalytik, weil die Alkylphenole mit einer Ausnahme nicht zu den EPA-Phenolen gehören. In diesem Artikel wird die Emp-findlichkeit des Phenolindex für Alkylphenole charakteri-siert und quantifiziert. Die individuellen Alkylphenole tragen mit 0 bis 76 % relativer Empfindlichkeit gegenüber Phenol zum Phenolindex bei. Die so gefundenen Laborer-gebnisse wurden mit realen Feldproben verglichen. Es zeig-te sich, dass neben den Phenolen weitere Verbindungen zum Phenolindex beitragen. Damit können bei einem der-zeitigen Orientierungswert von 50 µg/l tatsächlich Konzen-trationen zwischen der Nachweisgrenze und 250 µg/l vor-liegen. Es wird deutlich, dass eine alleinige Anwendung des Phenolindex zu einer Fehleinschätzung der Phenolbe-lastung führt.

## Abstract

Alkyl phenols are toxic, water soluble organic compounds with a possible low biodegradation potential under reducing conditions. They are by-products of coking processes and main components of tars and creosote. However, they have been widely neglected to be a problem. The alkyl phenols do not belong to the EPA-phenols, except for 2,4-Dimethyl phenol. This means, that no standard analytical procedures are currently available. The often applied sum parameter "Phenolindex" does not fully account for those compounds. For a typical contami-nation case only a fraction of the total phenols are reco-ved by this parameter. On the other hand the index is positive for other coexisting organic compounds. The threshold level of phenolindex is 50 µg/l, which means that the actual concentration of phenols can range from the detection limit up to 250 µg/l. As a consequence, the use of the parameter as the only indicator for a plume will lead to a wrong estimation of the contamination problem.

## Einleitung

Phenole sind weitverbreitete Grundwasserkontaminanten. Sie kommen vor allem in Deponiesickerwässern, Industrieeffluen-ten oder an Gaswerk-, Teerwerk- und Schwelereistandorten vor. Die Entsorgung phenolhaltiger Abfälle fand meist unter Vernachlässigung der Schadstoffproblematik in der Nähe der Werke statt, z. B. in Tagebaurestlöchern. Zur Klasse der Phenole werden all jene organischen Verbindungen gezählt, bei denen mindestens ein Wasserstoffatom am Benzolring durch eine Hy-droxylgruppe substituiert ist. Sind weitere Wasserstoffatome gegen Substituenten von niedrigerer Priorität als die Hydroxyl-gruppe ausgetauscht, entstehen die Homologe der Phenole. Un-ter dem Begriff „heterosubstituierte Phenole“ werden haloge-nierte Phenole und die Gruppe der Nitrophenole zusammenge-fasst. Werden Substituenten höherer Priorität eingeführt, zählen die so entstandenen Verbindungen streng genommen nicht mehr zu den Phenolen (BEYER & WALTER 1991). Besondere Be-deutung für die Altlastenerkundung besitzen die in Tabelle 1 zusammengefassten Phenole.

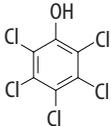
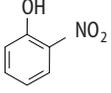
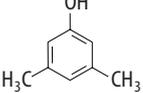
Wie zahlreiche Veröffentlichungen belegen (z. B. HEBERER & STAN 1997) ist die Gruppe der heterosubstituierten Phenole und ihre Relevanz für Geoschadensfälle weitgehend erforscht. Zahlreiche Untersuchungen beschreiben, wie diese Stoffgruppe auf den Phenolindex reagiert (z. B. DUPEYRON et al. 1995).

Dipl.-Chem. T. Licha, Dr. M. Herfort, Prof. Dr. M. Sauter,  
Friedrich-Schiller-Universität Jena,  
Institut für Geowissenschaften,  
Burgweg 11, 07749 Jena,  
Telefon: 03641-948661, Telefax: 03641-948662,  
E-Mail: licha@geo.uni-jena.de

*Eingang des Beitrages: 26.10.2000*

*Eingang des überarbeiteten Beitrages: 16.01.2001*

Tab. 1: Auflistung von grundwasserrelevanten Phenolhomologen (aus BEYER & WALTER 1991)

Gruppe	Verbindung	Formel	Vorkommen, Verwendung
Phenol	Phenol		Pflanzen, Steinkohlenteer, Kokereiprodukte, Kohleschmelzwässer
Halogenierte Phenole	Pentachlorphenol		Herbizid, pharmazeutische Industrie
Nitrophenole	2-Nitrophenol		Farben und Lacke, Holzschutzmittel
Alkylphenole	3,5-Dimethylphenol		Steinkohlenteer, Kokereiprodukte, Kohleschmelzwässer

Im Unterschied dazu ist das Umweltverhalten von kurzkettingen *Alkylphenolen* sowie deren Reaktion auf den Phenolindex mit Ausnahme der Kresole noch nahezu unbekannt. Es sollen daher in diesem Artikel das Vorkommen und die Bestimmung dieser nicht minder bedeutenden Homologe des Phenols im Vordergrund stehen. Alkylphenole entstehen hauptsächlich bei der Verkokung oder Verschmelzung von Kohle in lokalen und zentralen Gas- und Teerverarbeitungswerken und können dort mit 89 % den Hauptanteil der Phenolhomologe bilden (Abb. 1). Die Erkundung von Phenolschadensfällen erfolgte bisher häufig auf Grundlage eines Summenparameters (Reaktion mit 4-Aminoantipyrin). EHRlich et al. (1982) untersuchten beispielsweise einen Kresot-Schadensfall in St. Louis Park (Minnesota, USA), der unter den Phenolen vorwiegend Alkylphenole enthielt. Sie beobachteten, dass die gemessene Gesamtphenolkonzentration im Abstrom des Schadensherdes bereits nach wenigen hundert Metern unter die Nachweisgrenze abgesunken war. Phenole wurden daher als leicht abbaubar unter aeroben und anaeroben Verhältnissen eingestuft. Damals war nicht bekannt, dass Alkylphenole mit dieser Methode nur ungenügend erfasst werden. Man ging somit von einem entsprechend geringen Grundwassergefährdungspotenzial der Phenole aus. Diese Sichtweise wurde in den letzten Jahren teilweise revidiert, und Alkylphenole werden gegenwärtig zur Wassergefährdungsklas-

se 3 (stark wassergefährdende Stoffe) gezählt, u. a. wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit (1–10 g/l), geringen Retardation und hohen Toxizität (STREIT 1991, MONTGOMERY 1996). Jedoch sind die schädlichen Eigenschaften der einzelnen Homologe und Isomere nicht vollständig erforscht. GERRITSEN et al. (1998) geben eine kurze Übersicht zum toxikologischen Verhalten der Alkylphenole auf Daphnien. Bereits Konzentrationen unterhalb der Toxizitätsgrenze im unteren µg/l-Bereich erzeugen im Wasser einen unangenehmen Geruch und Geschmack, die bei einer Wasserchlorierung weiter verstärkt werden.

### Derzeitiger Stand der Phenolanalytik, Phenolindex

Es existieren derzeit zwei international standardisierte Verfahren für die Phenolanalytik. Dies ist zum einen die Analytik von Einzelphenolen über Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (EPA, Methode 604) und zum anderen die Analytik der Phenole als Summenparameter (Phenolindex, DIN 38409/H16).

Die Untersuchungen einzelner Phenole beschränkt sich derzeit weitgehend auf die Phenole nach der Liste der Environmental Protection Agency der Vereinigten Staaten von Amerika (sog. EPA-Phenole). Dieses bisher einzige international standardisierte Verfahren für die Phenolanalytik von individuellen Phenolen wurde für das Monitoring von Industriemülldeponien und Industrieabwässern entwickelt, welche hauptsächlich Nitrophenole und halogenierte Phenole enthalten. Neben Phenol umfasst diese Liste heterosubstituierte Phenole (z. B. PCP, 3-N) und 2,4-Dimethylphenol, jedoch keine weiteren Alkylphenole. Eine standardisierte Analytik für Alkylphenole zur Bestimmung der Einzelsubstanzen existiert bisher nicht. Derzeitige Untersuchungen mittels GC-MS oder HPLC führen zu Peaküberlappung, und daher sind eindeutige Einzelbestimmungen oft nicht möglich.

In der Altlastenerkundung und -überwachung in Deutschland werden bisherige Untersuchungen auf dem standardisierten Summenparameter Phenolindex, welcher ursprünglich als Kontrollparameter für die Abwassergüte entwickelt wurde. Seit Einführung des Phenolindex Anfang der 80er Jahre hat sich

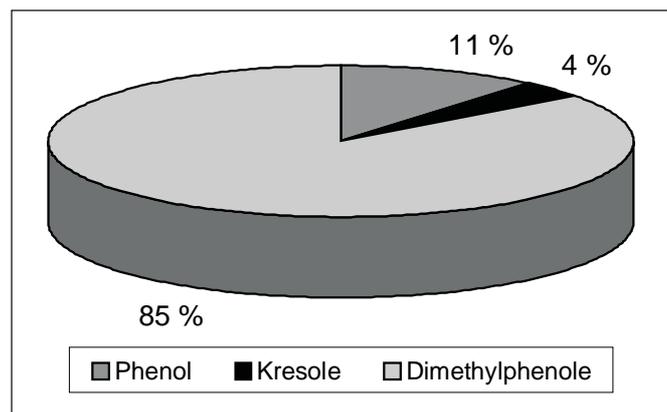


Abb. 1: Verteilung einiger Alkylphenol-Homologe im Abstrom eines Gaswerkes (JOHANSEN et al. 1997); Trimethylphenole wurden nicht untersucht.

dieser weitgehend in der Umweltanalytik etabliert. Er gilt als schnell bestimmbar, zuverlässig und ist entsprechend kostengünstig gegenüber chromatographischen Methoden. Ist der Phenolindex positiv, werden im Allgemeinen die Phenole nach EPA-604 gaschromatographisch bestimmt. Bei negativem Phenolindex werden keine weiteren Untersuchungen veranlasst, und es wird davon ausgegangen, dass keine Phenole vorhanden sind. Diese Schlussfolgerung ist jedoch nur bedingt richtig, wie im Folgenden näher ausgeführt wird.

Der Phenolindex beruht auf der photometrischen Vermessung (Wellenlänge  $\lambda = 460$  nm) des Farbstoffes, der bei der oxidativen Kopplung von Phenolen mit 4-Aminoantipyrin in *para*-Stellung zur OH-Gruppe entsteht und sich in Chloroform ausschütteln lässt (DIN 38409/16-1). Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 2 dargestellt. Die DIN-Vorschrift ist in drei Teilverfahren gegliedert: Phenolindex mit Farbstoffextraktion, Phenolindex nach Destillation und Phenolindex nach Destillation mit Farbstoffextraktion. Je nach Wassergüte und Vorkommen von Störsubstanzen soll zwischen den Verfahren ausgewählt werden. Dies ist ebenfalls in der DIN-Vorschrift geregelt.

Der Phenolindex ist nicht angezeigt bei *para*-alkyl-substituierten Phenolen, Hydroxy- und Dihydroxyphenolen. *Meta*- und *ortho*-substituierte Dimethylphenole reagieren mit wesentlich geringerer Empfindlichkeit und werden durch den Summenparameter unterschätzt. Bereits EMERSON (1943) wies durch halbquantitative Untersuchungen darauf hin, dass nicht alle Phenole in gleicher Weise zu dem erwünschten Farbstoff reagieren. In diesem Artikel wird erstmalig quantifiziert, welchen Einfluss die Alkylsubstitution auf die Empfindlichkeit für die Phenolindexverfahren hat.

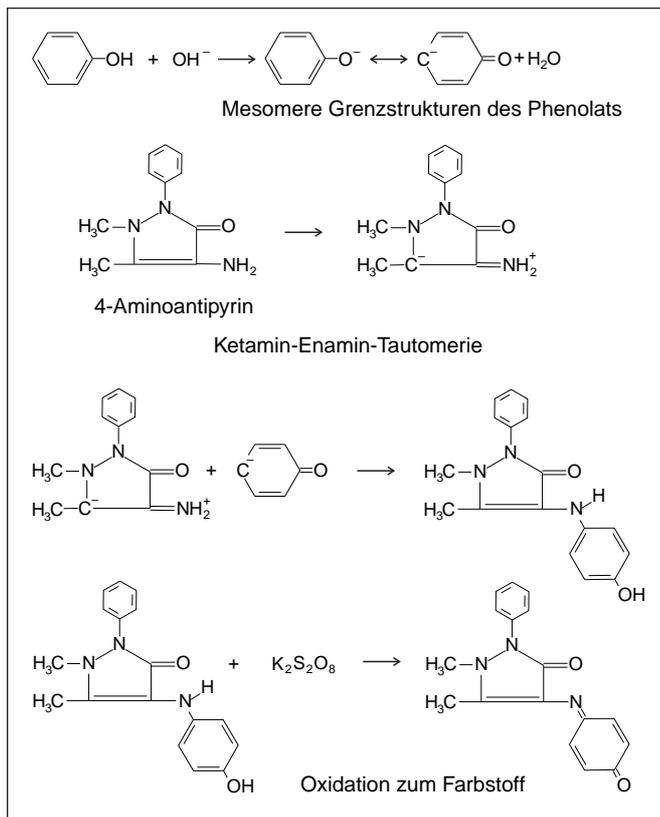


Abb. 2: Aufgeschlüsselte Reaktionswege für die Farbstoffentstehung nach DIN 38409/16-1

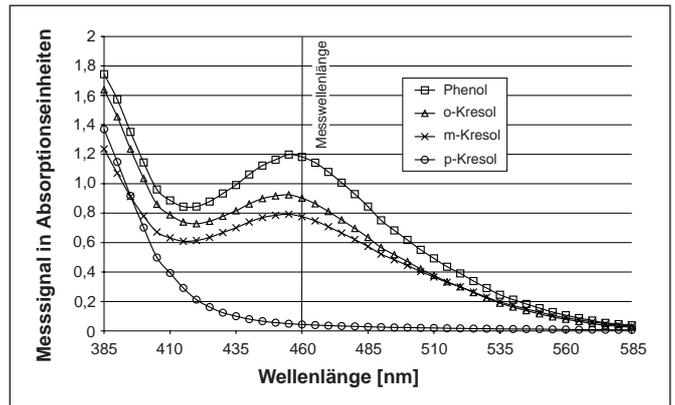


Abb. 3: Einfluss der Einführung und Stellung einer Methylgruppe (UV-VIS-Spektrum)

## Systematische Charakterisierung der Empfindlichkeit des Phenolindex für Alkylphenole

Zur Charakterisierung der Empfindlichkeit des Phenolindex für Alkylphenole wurden aus den Reinstsubstanzen individuelle Lösungen über Einwaage mit einer jeweiligen Konzentration von 800  $\mu\text{g/l}$  per Substanz in destilliertem Wasser (18 M $\Omega$ ) hergestellt. Diese wurden sofort einzeln nach DIN 38409/16-1 bestimmt und die UV-VIS-Spektren der entstandenen Farbstoffe im Bereich von 385 bis 585 nm aufgezeichnet (Abb. 3–5).

Im Nachfolgenden werden die experimentellen Ergebnisse erläutert. Zum Vergleich verschiedener Alkylphenole sind die UV-VIS-Absorptionsspektren dargestellt (Abb. 3–5). Allgemein wurden bei der vorgeschriebenen Beobachtungswellenlänge von 460 nm sehr unterschiedliche Absorptionsintensitäten gemessen, jedoch wurde keine Substanz gefunden, die empfindlicher als Phenol auf den Phenolindex reagiert.

Abbildung 3 zeigt den Einfluss der Einführung einer Methylgruppe an den drei möglichen Substitutionsplätzen auf die messbare Absorption. Wie zu erkennen ist, sinkt die Empfindlichkeit an der Beobachtungswellenlänge 460 nm vom *ortho*-substituierten Phenol zum *para*-substituierten Phenol stark ab. Die gemessene Absorption an der Bestimmungswellenlänge 460 nm für *p*-Kresol ist nahe Null. Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass eine in *para*-Stellung befindliche Alkylgruppe die Bildung des Farbstoffes verhindert.

Abbildung 4 zeigt den Einfluss der Kettenverlängerung in *ortho*-Stellung zur OH-Gruppe. Wie zu erkennen ist, sinkt die Empfindlichkeit an der Beobachtungswellenlänge 460 nm vom *o*-Kresol zum 2-*tert*-Butylphenol stark ab. Die gemessene Absorption bei 2-*tert*-Butylphenol ist nahe Null. Das Ergebnis zeigt, dass Phenole mit längeren Seitenketten und verzweigtere Phenole kaum zum Phenolindex beitragen.

Abbildung 5 zeigt den Einfluss der Anzahl der Methylgruppen sowie deren Stellung am Ring. Wie zu erkennen ist, ist die Empfindlichkeit an der Beobachtungswellenlänge 460 nm für Dimethylphenole und Trimethylphenole sehr gering. Aus diesem Befund lässt sich ableiten, dass höher alkylierte Phenole kaum zum Phenolindex beitragen.

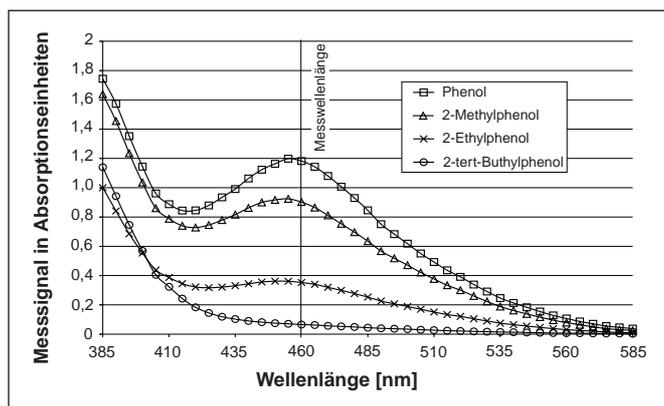


Abb. 4: Einfluss der Seitenkettenlänge in ortho-Stellung (UV-VIS-Spektrum)

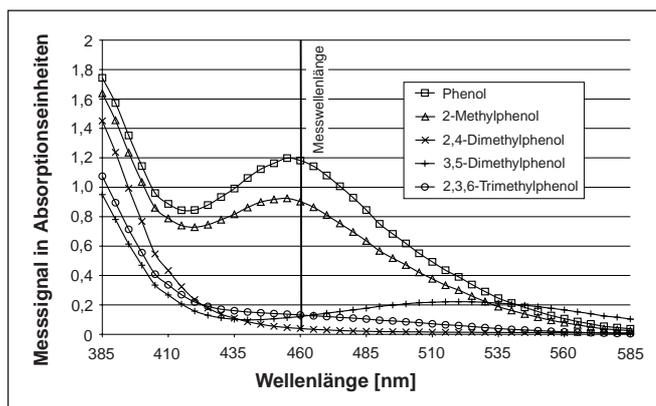


Abb. 5: Einfluss der Anzahl und Stellung der Methylgruppen (UV-VIS-Spektrum)

### Systematische Quantifizierung der Empfindlichkeit des Phenolindex für Alkylphenole

Aus den Ergebnissen von JOHANSEN et al. (1997), von KOLBE et al. 1999 und aus eigenen Ergebnissen (Tab. 2) ist ersichtlich, dass folgende Alkylphenole Hauptkontaminanten von Schweleereien, Gas- und Teerwerken sind: Kresole, Dimethylphenole und Trimethylphenole (Abb. 6). Diese Verbindungen wurden daher für die Experimente ausgewählt.

Zur Quantifizierung des Beitrages der Alkylphenole zum Phenolindex wurden aus den Reinstsubstanzen individuelle Lösungen über Einwaage mit einer jeweiligen Konzentration von

100 µg/l per Substanz in destilliertem Wasser (18 MΩ) hergestellt. Diese wurden sofort einzeln nach DIN 38409/16-1 bestimmt, d. h. nach dem Verfahren mit Farbstoffextraktion, und die UV-Spektren der entstandenen Farbstoffe im Bereich von 385 bis 585 nm aufgezeichnet (Abb. 3–5). Die individuellen Alkylphenole tragen sehr unterschiedlich zum Phenolindex bei. Die Spanne liegt dabei zwischen 0 und 76 % relativer Empfindlichkeit gegenüber Phenol. Abbildung 7 fasst die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen zusammen und zeigt den Beitrag, den die Alkylphenole zum Phenolindex liefern.

Die gefundenen Ergebnisse zeigen, dass eine ortho-Methylsubstitution zu einer geringeren Messsignalunterdrückung (Quenching) führt als eine meta-Methylsubstitution. Dieses aus den

Tab. 2: Analysenergebnisse von drei Messstellen (Feldstandort Rositz), Gegenüberstellung von GC-MS-Daten und Phenolindex (DMP = Dimethylphenol, TMP = Trimethylphenol)

µg/l	B1	B2	B3
Phenol	1,9	0,9	n. n.
Kresole	n. n.	n. n.	n. n.
2,3 DMP	110,8	n. n.	n. n.
2,4 DMP	15,1	n. n.	n. n.
2,5 DMP	196,7	n. n.	37,3
2,6 DMP	104,3	4	n. n.
3,4 DMP	125,3	n. n.	n. n.
3,5 DMP	152,8	5,3	n. n.
2,3,5 TMP	48,0	n. n.	n. n.
2,3,6 TMP	11,2	n. n.	n. n.
2,4,6 TMP	8,6	118,2	11,3
3,4,5 TMP	2,0	n. n.	n. n.
3Ethyl-5Methylphenol	48,9	n. n.	n. n.
Summe EPA-Phenole (ohne Phenol & 2,4 DMP)	n. n.	n. n.	n. n.
<b>Gesamt</b>	<b>825,7</b>	<b>128,4</b>	<b>48,6</b>
<b>Phenolindex</b>	<b>521</b>	<b>130</b>	<b>257</b>

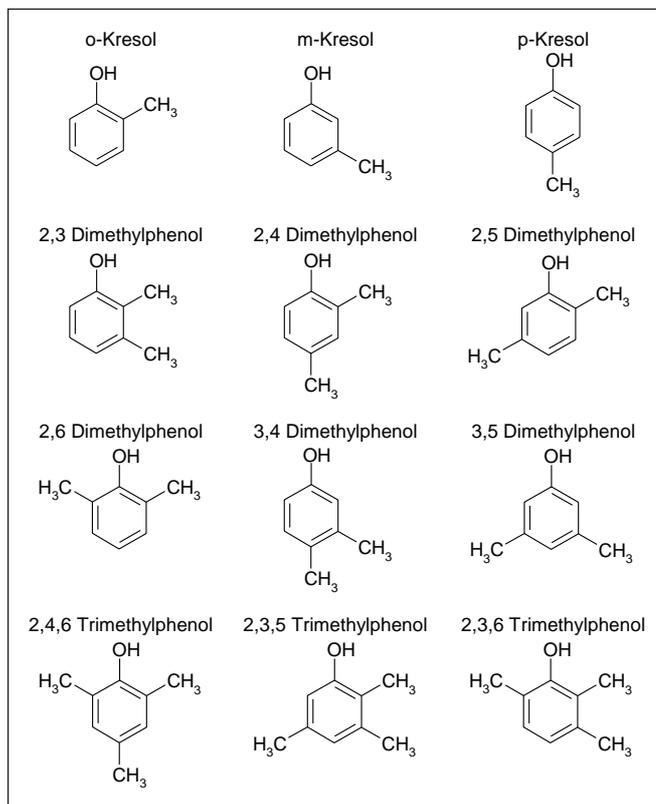


Abb. 6: Strukturformeln der grundwasserrelevanten Alkylphenole

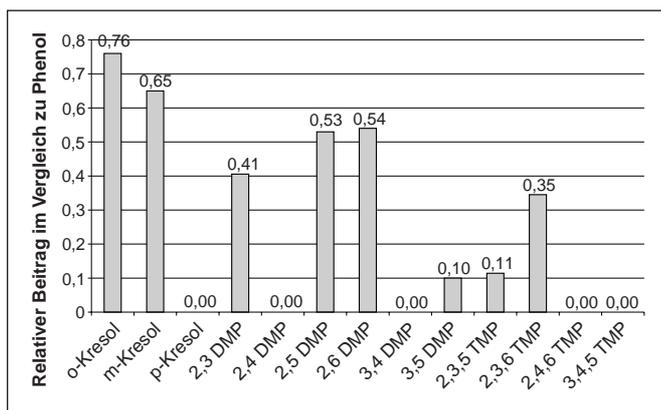


Abb. 7: Empfindlichkeitsfaktoren des Phenolindex auf einzelne Alkylphenole (Phenol = 1,0)

Kresolen abgeleitete Muster findet sich in den Dimethyl- und Trimethylphenolen wieder. Das durch Methylgruppen herbeigeführte Signalquenching ist jedoch nicht allein verantwortlich für die geringere Empfindlichkeit der Alkylphenole auf den Phenolindex: Jeder weitere Substituent erhöht die molare Masse der Verbindung, womit die Stoffmenge pro festgelegter kalibrierter Massenkonzentration zurückgeht. Da das Signal in der UV-VIS-Spektroskopie von der Anzahl der Teilchen abhängt, sind bei gleicher Massenkonzentration von Dimethylphenol und Phenol in der Dimethylphenollösung 23 % weniger Teilchen vorhanden. Damit könnte selbst bei gleicher Empfindlichkeit des Phenolindex für Dimethylphenol und Phenol und gleicher Massenkonzentration die Dimethylphenollösung nur 77 % des Signals gegenüber der Phenollösung anzeigen. Für

Tab. 3: Gegenüberstellung von gemessenem und errechnetem Phenolindex

Stoff	Empfindlichkeitsfaktor	Konzentration in synt. Probe [µg/l]	errechnete Phenolindexkonzentration [µg/l]
Phenol	1,00	10,6	10,6
o-Kresol	0,76	10,6	8,06
m-Kresol	0,65	10,6	6,89
p-Kresol	0,00	10,6	0,00
2,3 DMP	0,41	10,6	4,30
2,4 DMP	0,00	10,6	0,00
2,5 DMP	0,53	10,6	5,61
2,6 DMP	0,54	10,6	5,72
3,4 DMP	0,00	10,6	0,00
3,5 DMP	0,10	10,6	1,06
2,4,6 TMP	0,00	10,6	0,00
2,3,5 TMP	0,11	10,6	1,21
3,4,5 TMP	0,00	10,6	0,00
2,3,6 TMP	0,35	10,6	3,66
<b>Errechnet</b>			<b>47,11</b>
<b>Gemessen</b>			<b>48,64</b>

Kresole beträgt diese obere Grenze 87 % und für Trimethylphenole 69 %. Alle gefundenen experimentellen Ergebnisse liegen unterhalb dieser Grenzen, was die Signalunterdrückung (Quenching) durch den positiven Isomerieeffekt (+I-Effekt) der Methylgruppen untermauert.

An einer synthetischen Probe wurde überprüft, inwieweit sich die ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren auf eine Lösung übertragen lassen, welche Phenol, Kresole, Dimethylphenole und Trimethylphenole zusammen enthält. Zur Herstellung der synthetischen Probe wurden 106 µl eines zertifizierten GC-MS-Standards mit Phenol und 13 Alkylphenolen in jeweils gleicher Konzentration von 50 ng/µl per Komponente in 500 ml Wasser gelöst und sofort der Phenolindex mit Farbstoffextraktion nach DIN bestimmt. Der experimentell ermittelte Wert von 48,6 µg/l ist gut vergleichbar mit dem unter Zuhilfenahme der vorher ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren errechneten Phenolindex von 47,1 µg/l (Tab. 3). Dies zeigt, dass sich der Phenolindex additiv aus den Konzentrationen der Einzelsubstanzen zusammensetzt, d. h. der Index trägt inkrementären Charakter.

Um die spezielle Rolle der Alkylphenole gegenüber den anderen grundwasserrelevanten Phenolhomologen hervorzuheben, wurde zusätzlich p-Chlorphenol untersucht. Dies geschah um nachzuweisen, ob para-heterosubstituierte Phenole im Unterschied zu den para-alkylsubstituierten Phenolen mit dem Phenolindex erfasst werden können. Es war zu erkennen, dass Halogensubstituenten unter den Reaktionsbedingungen nach DIN-Vorschrift vom Phenol abgelöst werden (alkalische Verseifung), wodurch die Entstehung des Farbstoffes nicht mehr blockiert ist. Damit können diese empfindlicher als Alkylphenole auf den Phenolindex reagieren. Die Alkylphenole sind somit die am schlechtesten über den Phenolindex charakterisierbare Gruppe innerhalb der grundwasserrelevanten Phenolhomologe.

## Bedeutung für die Praxis

Aufgrund der geschilderten Probleme bei der instrumentellen Analytik von Alkylphenolen finden sich in der Literatur nur spärlich Angaben über die Verteilung der einzelnen Verbindungen an Gas- und Teerwerkstandorten. Man kann davon ausgehen, dass eine Target-Einzelsubstanzphenolanalytik selten durchgeführt wird. Lediglich JOHANSEN et al. (1997) geben eine Auflistung aller identifizierten Phenole im Abstrom eines Gaswerks an (Abb. 8). Sie machen jedoch keine Aussagen darüber, ob Trimethylphenole analysiert wurden. Unter Verwendung der in Abbildung 7 dargestellten Empfindlichkeitsfaktoren und der bewiesenen Tatsache, dass der Phenolindex inkrementären Charakter hat, ist es möglich, den theoretisch messbaren Phenolindex aus einer bekannten Grundwassersammensetzung im Abstrom eines Gaswerkes (JOHANSEN et al. 1997, Abb. 8) zu errechnen. Man erhält somit einen theoretischen Phenolindexwert von 463 µg/l, während chromatographisch tatsächlich über 3.000 µg/l bestimmt wurden. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Verbreitung der Phenole im Abstrom solcher Schadensfälle falsch eingeschätzt wird.

Besondere Bedeutung bekommt dieses Problem in Mitteldeutschland mit seinen Teerseen, Teerverarbeitungswerken und Schwelereischadensfällen. Von einem solchen typischen Standort, dem Teerverarbeitungswerk Rositz, ist bereits be-

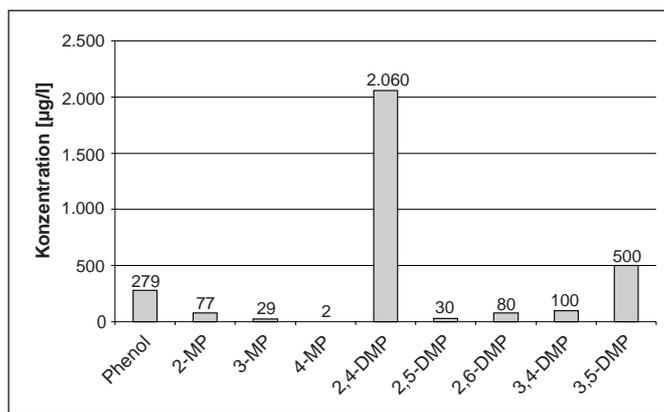


Abb. 8: Verteilung der Phenolhomologe im Gaswerkabstrom (JOHANSEN et al. 1997)

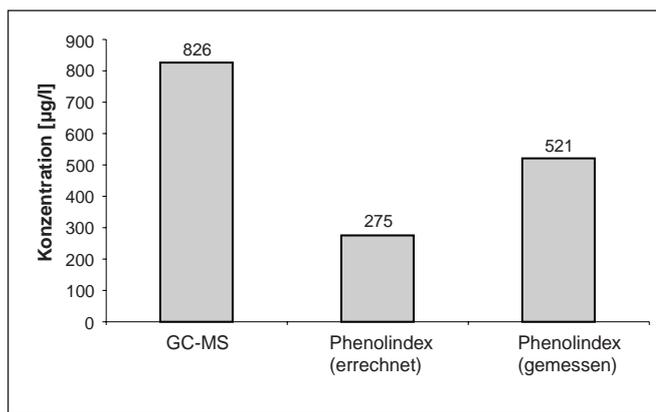


Abb. 9: Gegenüberstellung von Gesamtphenolen, gemessenem Phenolindex und errechnetem Phenolindex an Beispielmessstelle B1

kannt, dass Di- und Trimethylphenole die Hauptschadstoffkomponenten sind (KOLBE et al. 1999). Als Leitsubstanzen im Abstrom wurden 3,5-Dimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol und 3-Ethyl-5-Methylphenol identifiziert. Diese wiederum reagieren stark vermindert oder gar nicht positiv auf den Phenolindex. Ausgehend von diesem Sachverhalt wurden in drei ausgewählten Grundwassermessstellen im Schadensherd und im Abstrom die individuellen Phenole und der Phenolindex untersucht. Dazu wurden die Proben zeitgleich genommen, mit Kupfersulfat stabilisiert und binnen 24 h analysiert. Der Phenolindex wurde nach DIN mit Farbstoffextraktion und die individuellen Phenole mit einem neuen Direktverfahren über SPME-GC-MS (eigene Entwicklung) bestimmt. Es wurden über GC-MS auch die EPA-Phenole untersucht, um zu zeigen, dass diese am Standort Rositz eine deutlich untergeordnete Rolle spielen.

Diese Untersuchungen bestätigen, dass der Phenolindex die tatsächliche Belastung ungenügend repräsentiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Gegenwärtig wird in Anlehnung an die sog. Hollandliste häufig ein Orientierungswert von 50 µg/l zur Sanierungsbewertung angesetzt. In der Beispielmessstelle B3 liegt der Phenolindex über diesem Orientierungswert und indiziert damit einen Handlungsbedarf für eine Sanierung. Tatsächlich wurden aber nur 48,6 µg/l an Gesamtphenolen über GC-MS bestimmt. Die Konzentration liegt damit unterhalb des Orientierungswertes. Eine genaue Quantifizierung der Phenolbelastung kann entscheidenden Einfluss auf die Bewertung der Notwendigkeit einer Grundwassersanierung haben.

Der direkte Vergleich von Phenolindex und Gesamtphenolen (GC-MS) lässt erkennen, dass der Phenolindex kein ausreichend selektiver Summenparameter ist. Werden die über GC-MS gewonnenen Daten mit den ermittelten Empfindlichkeiten für den Phenolindex multipliziert, kann der theoretisch messbare Phenolindex errechnet werden. Exemplarisch wurde für die Messstelle B1 diese Berechnung durchgeführt, und das Ergebnis ist in Abbildung 9 dargestellt. Der berechnete Phenolindex ist wesentlich kleiner als der gemessene. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass weitere Verbindungen im Grundwasser des Standorts existieren, die nicht zu den Phenolen zählen, jedoch eine Reaktion mit 4-Aminoantipyrin eingehen. Dies können z. B. Aniline oder heterozyklische Verbindungen sein, welche in beträchtlichen Konzentrationen an solchen

Standorten vorliegen können (ZAMFIRESCU 2000). Daher reichen geringe Empfindlichkeiten dieser Verbindungen auf den Phenolindex aus, um ein deutliches Signal zu erhalten (Matrixeffekt). Die Übereinstimmung der Phenolkonzentrationen mit dem Phenolindex an der Messstelle B2 ist Zufall. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, wurden in dieser Messstelle vorwiegend Phenole bestimmt, die nur einen geringen Beitrag zum Phenolindex leisten. Den restlichen Beitrag zum Signal müssen daher andere Verbindungen als Phenole liefern.

Die in Tabelle 2 angegebenen GC-MS-Analysergebnisse für die individuellen Phenole zeigen, dass sich die untersuchten Grundwässer signifikant hinsichtlich der Anzahl, Art und Konzentration an Alkylphenolhomologen voneinander unterscheiden. Wie bereits ausgeführt, gibt der Phenolindex nicht die reale Gesamtphenolkonzentration an. Daher ist keine Korrektur des Phenolindex über einen standortspezifischen Faktor möglich (räumliche Heterogenität). Auch der Einsatz des Phenolin-

Tab. 4: Abbaupotenzial von Alkylphenolen unter verschiedenen Redoxbedingungen (ARVIN & FLYVBERG 1992, FLYVBERG et al. 1993, KILIERICH & ARVIN 1996, DAVIDSON & LERNER 1998, WANG & BARLAZ 1998); (+ abbaubar; (+) vermutlich abbaubar; - nicht abbaubar; +,- je nach Autor unterschiedliche Angaben; ? nicht untersucht)

Oxidationsmittel	Aerob		Anaerob	
	O <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CH <sub>4</sub>
Phenol	+	+	+	+
2-Methylphenol	+	+	(+)	(+)
3-Methylphenol	+	+	+	+
4-Methylphenol	+	+	+	+
2,3- Dimethylphenol	+	-	?	?
2,4- Dimethylphenol	+	+,-	?	?
2,5- Dimethylphenol	+	-	?	?
2,6- Dimethylphenol	+	-	?	?
3,4- Dimethylphenol	+	+,-	?	?
3,5- Dimethylphenol	+	-	?	?
2,4,6- Trimethylphenol	?	?	?	?

dex als Überwachungsparameter über die Zeit an einer bestimmten Messstelle kann nicht empfohlen werden. Das Abbauverhalten (Tab. 4) und das Transportverhalten der Alkylphenole unter anaeroben Bedingungen ist noch weitgehend unbekannt. Im Verlauf des Überwachungsprogramms kann es zu einer räumlichen und zeitlichen Separation von phenolindexpositiven und phenolindexnegativen Stoffen kommen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass der Phenolindex nicht für die Bewertung aller Altlasten gleichermaßen geeignet ist. Besonders für die Untersuchung von Alkylphenolschadensfällen, wie z. B. an Gaswerken, Teerwerken, Schwelereisandorten und Teerseen, ist der Phenolindex kein sinnvoller Parameter für die Einschätzung des Gefährdungspotenzials und für das Monitoring.

## Danksagung

Herrn Dermietzel vom Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH danken wir für die Bereitstellung der GC-MS.

## Literatur

- ARVIN, E., FLYVBJERG, J. (1992): Groundwater pollution arising from the disposal of creosote waste.- *J.IWEM* **6**: 646–652.
- BEYER, H., WALTER, W. (1991): Lehrbuch der organischen Chemie.- 1048 S.; Stuttgart.
- DAVISON, R.M., LERNER, D.N. (1998): Natural attenuation of phenolics emanating from a coal gasification plant. *Modflow '98 Proceedings Vol. I*: 405–412.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1984): DIN 38409/16: Summarische Wirkungs- und Stoffgrößen, Gruppe H, Bestimmung des Phenolindex (H16).
- DUPEYRON, S., ASTRUC, M., MARBACH, M. (1995): Comparison of the 'phenol-index', an automated SPE/HPLC and a distillation/HPLC method.- *Analysis* **23**: 474–476.
- EHRlich, G.G., GOERLITZ, D.F., GODSY, E.M., HULT, M.F. (1982): Degradation of phenolic contaminants in ground water by anaerobic bacteria: St. Louis Park, Minnesota.- *Ground Water* **20**: 703–710.
- EMERSON, E. (1943): The condensation of aminoantipyrine. II. A new color test for phenolic compounds.- *J. of Org. Chem.* **8**: 417–428.
- EPA, Method 604: Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, appendix A to part 136, method 604-phenols.- U.S. Environmental Protection Agency.
- FLYVBJERG, J., ARVIN, E., JENSEN, B.K., OLSEN, S.K. (1993): Microbial degradation of phenols and aromatic hydrocarbons in creosote-contaminated groundwater under nitrate-reducing conditions. *J. of Contaminant Hydrol.* **12**: 133–150.
- GERRITSEN, A., HOEVEN, N. VAN DER, PIELAAT, A. (1998): The acute toxicity of selected alkylphenols to young and adult *Daphnia magna*.- *Ecotoxicology and Environment Safety* **39** (3): 227–232.
- HEBERER, T., STAN., H.J. (1997): Detection of more than 50 substituted phenols as their t-butyl-dimethyl-silyl derivatives using gas chromatography-mass spectrometry.- *Analytica Chimica Acta* **341**: 21–34.
- JOHANSEN, S.S., HANSEN, A.B., MOSBAEK, H., ARVIN, E. (1997): Identification of heteroaromatic and other organic compounds in ground water at creosote-contaminated sites in Denmark.- *Groundwater Monitoring and Remediation* **17** (2): 106–115.
- KILLERICH, O., ARVIN, E. (1996): Ground water contamination from creosote sites. *Ground Water Monitoring and Remediation* **16**: 112–117.
- KOLBE, A., GEISS, S., EINAX, J. W. (1999): GC/MS-Nontargetanalytik zur Aufklärung einer organischen Grundwasserkontamination. Teil II: Grafische und multivariate Methoden zum Auffinden von Leitsubstanzen. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **27**: 65–71.
- MONTGOMERY, J.H. (1996): *Groundwater Chemicals*.- 1345 S.; London.
- STREIT, B. (1991): *Lexikon Ökotoxikologie*.- 731 S.; Heidelberg.
- WANG, Y., BARLAZ, M.A. (1998): Anaerobic biodegradability of alkylbenzenes and phenol by landfill derived microorganisms. *FEMS Microbiology Ecology* **25**: 405–418.
- ZAMFIRESCU, D. (2000): Release and fate of specific organic contaminants at a former gaswork site. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)* **C53**.- 96 S., 36 Abb., 34 Tab.; Tübingen.

