NSO-HETEROZYKLEN - ANALYTIK, VORKOMMEN, ABBAUVERHALTEN

„Altlasten und Schadensfälle – Neue Entwicklungen“

Fortbildung im Umweltsektor des LLH / HLUG, Hessen

23. / 24. Mai 2012, Stadthalle Flörsheim

A. Müller, H. Salowsky, C. Zawadsky, A. Tiehm

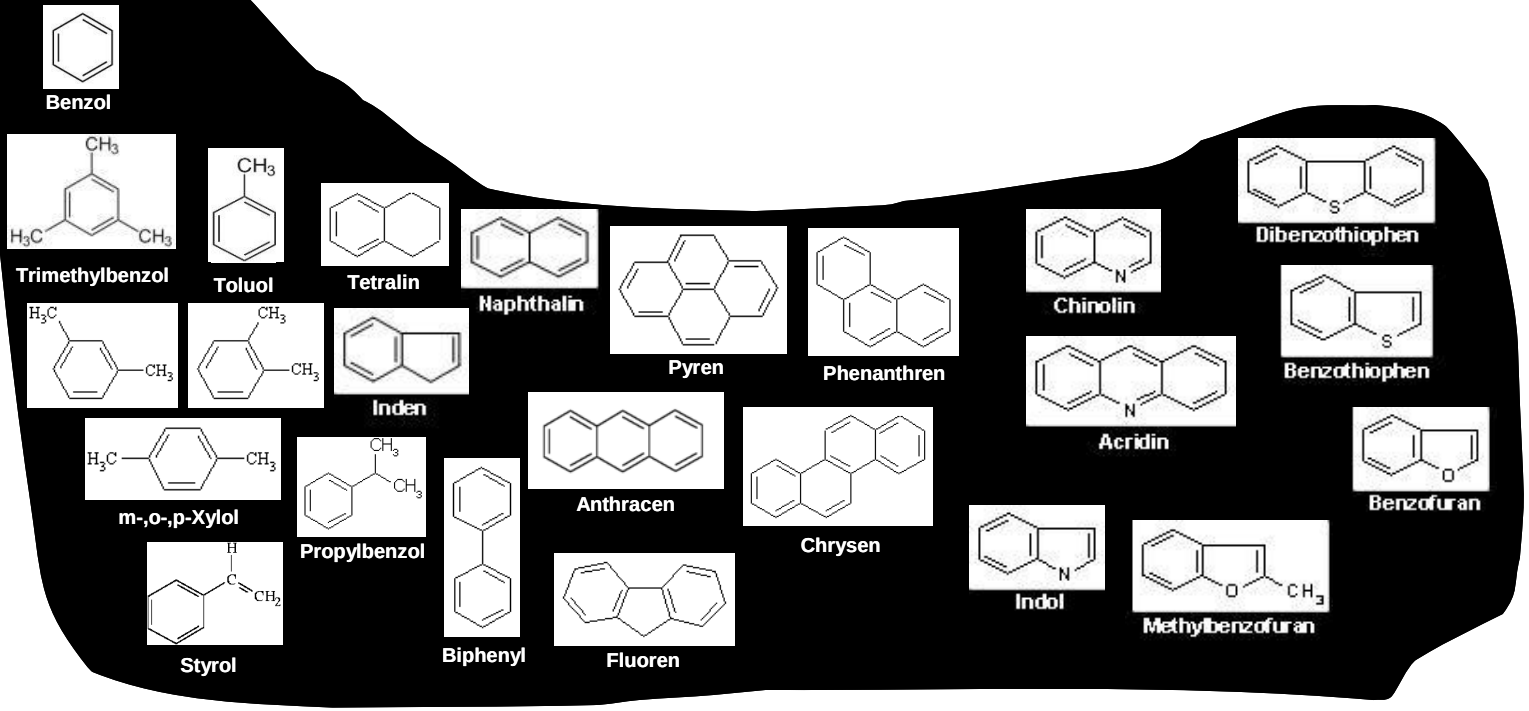
TZW

GLIEDERUNG

- Einleitung
- Analytik der NSO-Heterozyklen (NSO-HET)
- Vorkommen und Schadstoffprofile
- Abbauverhalten von NSO-HET
  - Natürlicher Abbau
    Beispielstandort „Rüsges“
  - Stimulierter Abbau
    Beispielstandort Bioreaktor Offenbach
- Zusammenfassung und Ausblick

TEERÖL ALS SUBSTANZGEMISCH

- Zusammensetzung des Teeröls: ca. **85%** Aromaten (BTEX/PAK), ca. **12%** Phenole, ca. **3%** Heterozyklen
- Gelöst in wässriger Phase: ca. **45%** Phenole, ca. **38%** Heterozyklen, ca. **17%** Aromaten



TZW

BERÜCKSICHTIGUNG DER HETEROZYKLEN

- BBodSchV (1999):

  PAK, gesamt (Prüfwert 0,2 µg/L)
  … Bestimmung über die Summe von 15 Einzelsubstanzen gemäß Liste der … EPA ohne Naphthalin; ggf. unter Berücksichtigung weiterer relevanter PAK (z.B. Chinoline)

- KORA-Forschungsverbund (2002 - 2008):

  20 prioritäre Heterozyklen/-metabolite

- Schriftenreihe Altlastenforum Baden-Württemberg (2008):

  20 prioritäre Heterozyklen/-metabolite (Schadstoff-Fahne)

  26 Heterozyklen (Schadstoff-Herd)

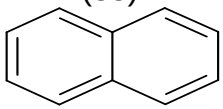
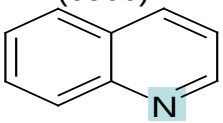
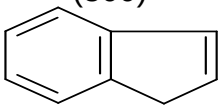
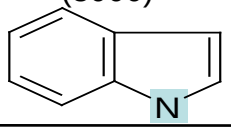
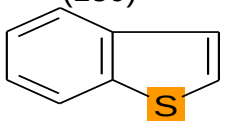
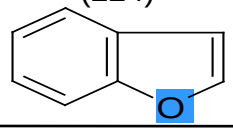
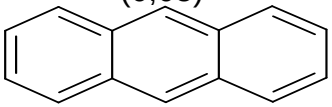
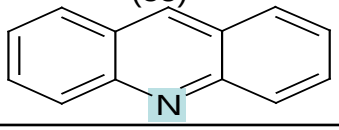
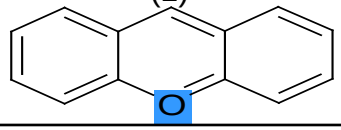
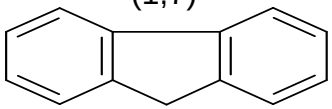
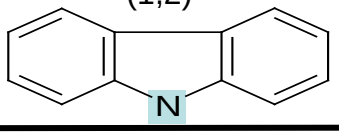
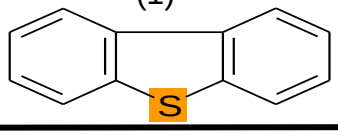
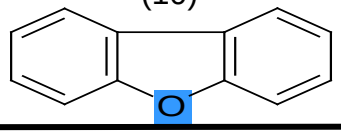
- LAWA, GFS-Konzept (2010):

  24 Heterozyklen/-metabolite, davon 12 mit abgeleiteten GFS

- LABO (2011):

  32 Heterozyklen

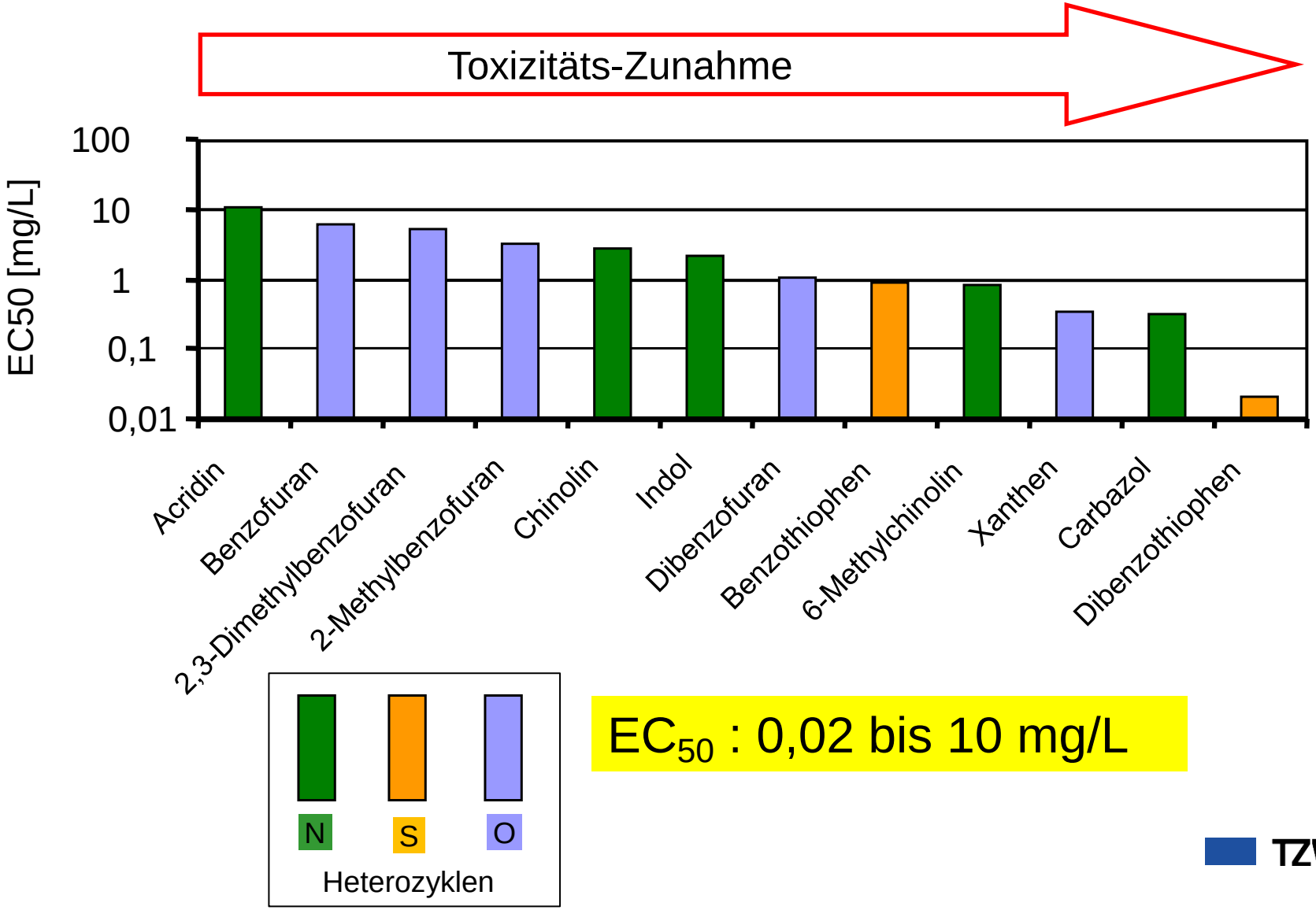
STRUKTURANALOGE HETEROZYKLEN

PAK-Analogon	N-HET	S-HET	O-HET
Naphthalin (33) 	Chinolin (6500) 		
Inden (300) 	Indol (3000) 	Benzothiophen (130) 	Benzofuran (224) 
Anthracen (0,05) 	Acridin (38) 		Xanthen (1) 
Fluoren (1,7) 	Carbazol (1,2) 	Dibenzothiophen (1) 	Dibenzofuran (10) 

Zahlen in Klammern: Wasserlöslichkeit [mg/L]

TZW

ÖKOTOXIZITÄT
LEUCHTBAKTERIENHEMMTEST



EC_{50} : 0,02 bis 10 mg/L

TZW

ÖKOTOXIKOLOGISCHE RELEVANZ

A = akut toxisch

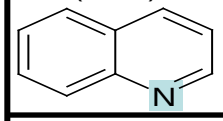
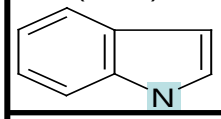
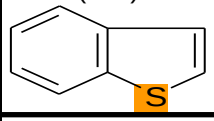
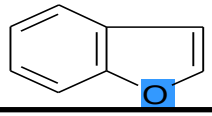
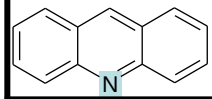
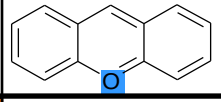
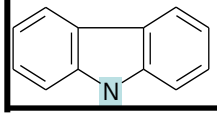
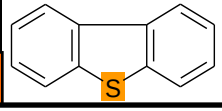
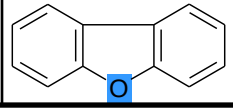
Lumineszenzhemmtest
Algen-Toxizität
Daphnien
Embryo-Toxtest (Fischei-Test)

G/M = genotoxisch/mutagen

Ames-Test
Comet-Assay

D = dioxinähnlich

EROD/DR CALUX

N-HET	S-HET	O-HET
Chinolin (6.500)  G/M		
Indol (3.000)  A	Benzothiophen (130)  A	Benzofuran (224)  D
Acridin (38)  A G/M D		Xanthen (1)  A G/M
Carbazol (1,2)  A D	Dibenzothiophen (1)  A	Dibenzofuran (10)  A D

Zahlen in Klammern: Wasserlöslichkeit [mg/L]

TZW

ANALYSE VON NSO-HET

- Trotz Relevanz der NSO-HET bislang noch keine einheitliche Vorgaben bei der Analyse
- Am TZW bereits Analyse-Methode (GC/MS) seit vielen Jahren etabliert
- LABO-Projekt : Weiterentwicklung des Analyseverfahren aus Boden und Grundwasser unter Berücksichtigung der NSO-HET und der kurzkettigen Alkylphenole (SCAP)

⇒ Ziel: Extraktions- und Analyseempfehlung

SUBSTANZAUSWAHL + EINGRENZUNG DES SUBSTANZUMFANGS NSO-HET

→ Sichtung verfügbarer Literatur

KORA-Leitfaden (2008)
20 prioritäre Heterozyklen/-metabolite,
davon 11 Stoffgruppen mit Referenzisomer(en)

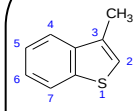
LAWA, GFS-Konzept (2010)
24 Substanzen mit toxikologischer Bewertung,
davon 12 Substanzen mit GFS

Altlastenforum BW (2008)
20 prioritäre Heterozyklen/-metabolite,
davon 7 Stoffgruppen ohne Ref.-Isomere

LABO-Ausschreibung (2011)
32 Heterozyklen/-metabolite,
davon 10 Stoffgruppen ohne Ref.-Isomere

1. Verfügbarkeit?
2. Reinsubstanz?
3. moderater Preis?
   (1 g < 100,- €?)

Bezugsquelle
Gebinde
Qualität
Preis
Bestellnummer



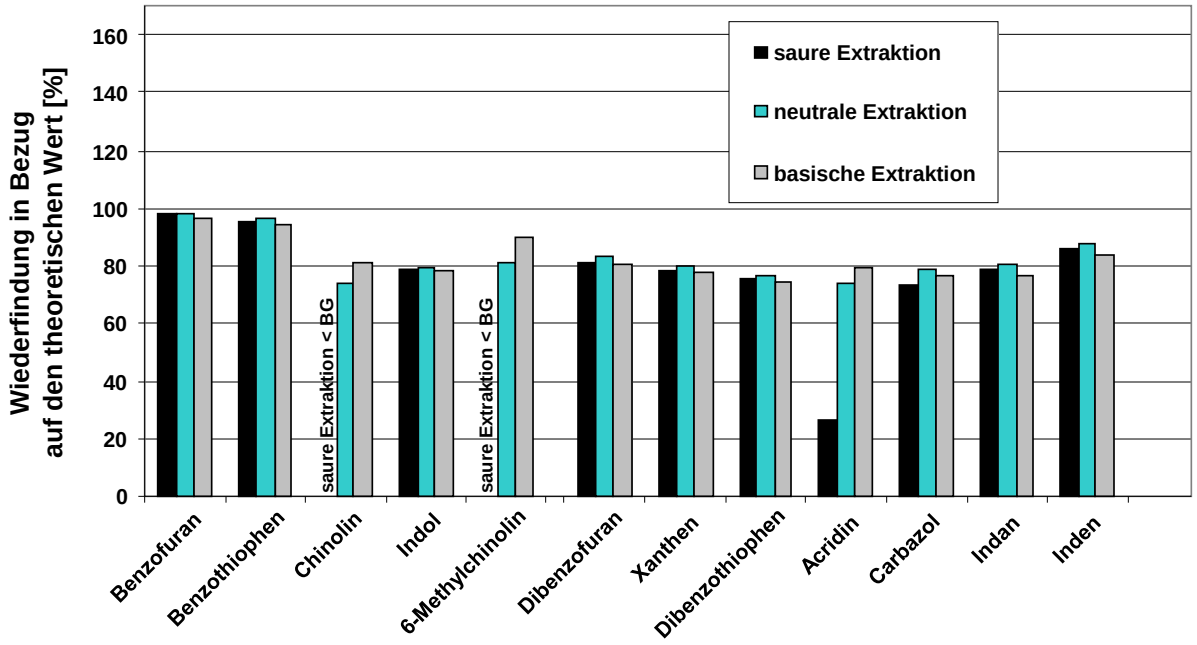
Zusammenstellung von
Produktinformationen
&
physikalisch-chemischen Daten
(Synonyme, CAS, chemische Formel,
M, pKa [g/mol], Henry-Konstante,
Wasserlöslichkeit [mg/L], Log Kow, Schmelzpunkt [C],
Siedepunkt [C]
Strukturformeln (CHEMSKETCH))

- Derivatisierung?
- pH-Wert?
- Extraktionsmittel?
- Validierung?
- Bestimmungsgrenze?

Σ 42 NSO-HET

TZW

EXTRAKTION VON NSO-HET MIT MTBE BEI UNTERSCHIEDLICHEM pH-WERT



FAZIT

einmalige Extraktion von NSO-HET bei annährend neutralem pH-Wert (pH-Wert der Original-Wasserprobe)

→ keine Einstellung des pH-Wertes nötig

- keine signifikanten Unterschiede in den Wiederfindungen der einzelnen NSO-HET bei der neutralen und basischen Extraktion
- saure Extraktion führt zu drastischen Minderbefunden bei den basischen Heterozyklen Chinolin, 6-Methylchinolin und Acridin
- Durch eine zweite Extraktion bei neutralem pH keine signifikante Erhöhung der Wiederfindungsrate

TZW

VERGLEICH DER EXTRAKTIONSMITTEL MTBE, ISOHEXAN UND DICHLORMETHAN

- Mit Isohexan konnten 65%, mit MTBE 82,5% und mit Dichlormethan 87,5% der NSO-HET erfolgreich extrahiert werden (70% < Wiederfindung < 130%)

→ Isohexan kommt als Extraktionsmittel nicht in Betracht

- MTBE und Dichlormethan weisen keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf die Wiederfindung der NSO-HET auf

  ABER: Dichlormethan ist ein leichtflüchtiges halogeniertes Lösemittel und steht im Verdacht Krebs zu erzeugen

FAZIT

Für die Verfahrensempfehlung wird MTBE als Extraktionsmittel präferiert

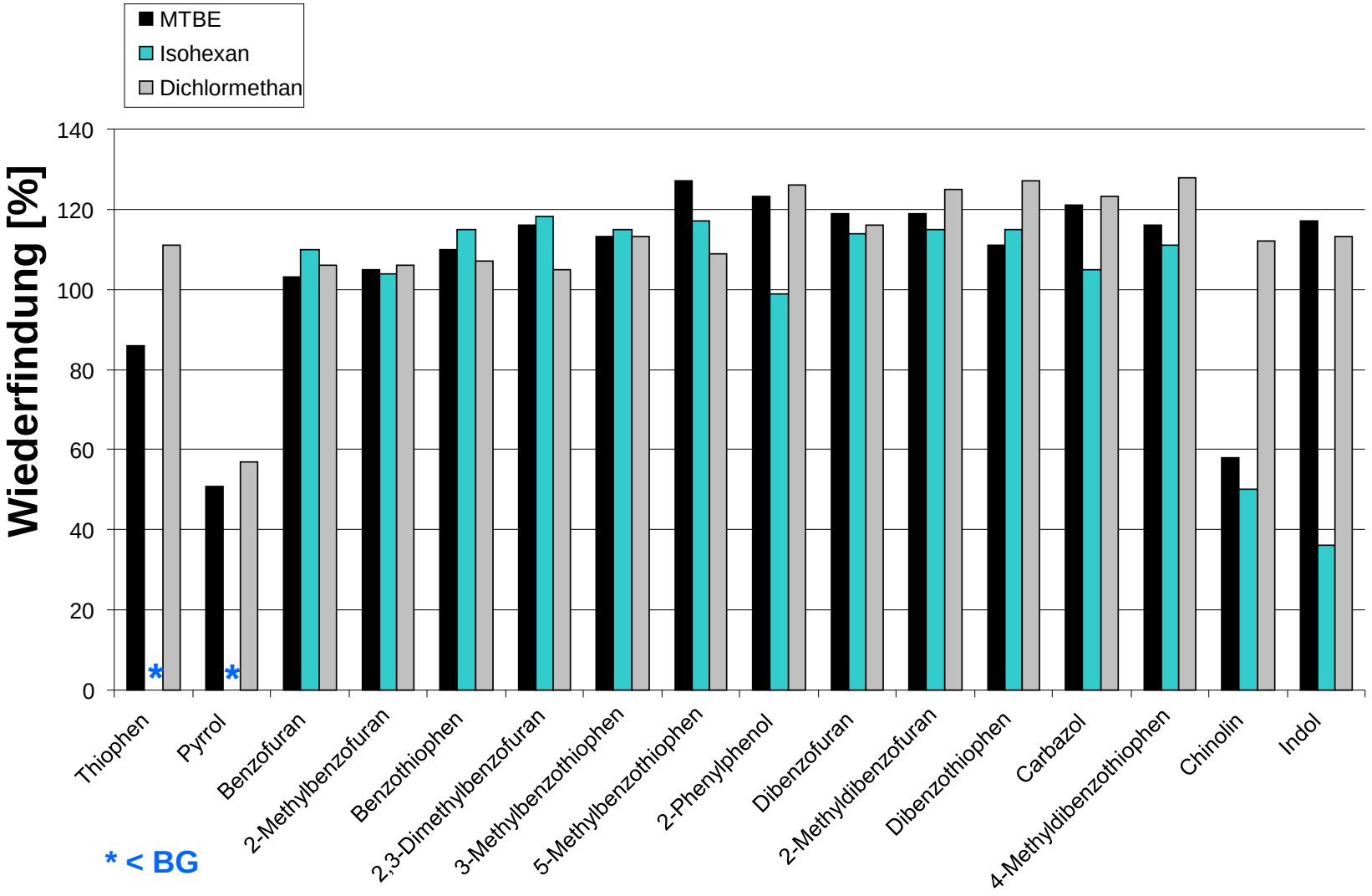
LLE mit MTBE

LLE mit DCM

LLE = Liquid-liquid-Extraction
(Flüssig-flüssig-Extraktion)
DCM = Dichlormethan

TZW

VERGLEICH DER EXTRAKTIONSMITTEL MTBE, ISOHEXAN UND DICHLORMETHAN



TZW

EXTRAKTIONSEMPFEHLUNG FÜR NSO-HET

LLE mit MTBE (annährend neutraler pH = originaler pH-Wert der Wasserprobe)

45 mL Probe

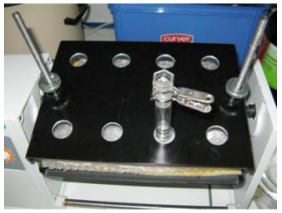
neutraler pH

↓ +

Zudosierung des internen Standards

↓ +

5 mL MTBE

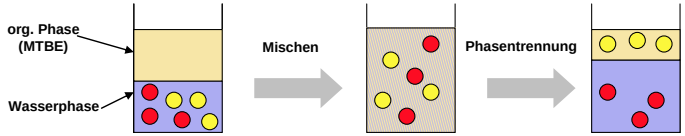


↓

20 min Überkopfschüttler

↓

zur endgültigen Phasentrennung 10 min stehen lassen



↓

obere Phase in ein GC-Vial (mit einer Spatelspitze Na_2SO_4) überführen

↓

in drei 0,3 mL Autosampler-Bördel-Flaschen überführen

↓

auf der GC/MS messen

TZW

ANALYSENUMFANG

Σ 42 Substanzen

		KORA	AF BW	LAWA GFS	LABO
1.	1,1-Dioxidbenzo[b]thiophen			x	
2.	1-Methylisochinolin	x	x		x
3.	2,3-Dimethylbenzofuran	x	x	x	x
4.	2,3-Dimethylthiophen		x		
5.	2,4-Dimethylchinolin	x	x		x
6.	2,5-Dimethylthiophen		x		
7.	2,6-Dimethylchinolin		x	x	x
8.	2-Methylbenzofuran	x	x	x	x
9.	2-Methylbenzothiophen		x		x
10.	2-Methylchinolin	x	x		x
11.	2-Methyldibenzofuran	x	x		x
12.	2-Methylthiophen		x		
13.	3,5-Dimethylbenzothiophen		x		
14.	3-Methylbenzofuran		x		x
15.	3-Methylbenzothiophen	x	x	x	x
16.	3-Methylchinolin		x		x
17.	3-Methylisochinolin		x		x
18.	3-Methylthiophen		x		
19.	4-Methylchinolin		x		x
20.	4-Methyldibenzothiophen		x		
21.	5-Methylbenzothiophen		x	x	x
22.	6-Methylchinolin		x	x	x
23.	7-Methylchinolin		x		x
24.	8-Methylchinolin		x		x
25.	Acridin		x	x	x
26.	Benzofuran	x	x	x	x
27.	Benzothiophen	x	x	x	x
28.	Carbazol	x	x	x	x
29.	Chinolin	x	x	x	x
30.	Cumarin			x	x
31.	Dibenzofuran	x	x	x	x
32.	Dibenzothiophen		x	x	x
33.	Indan				x
34.	Inden				x
35.	Indol		x	x	x
36.	Isochinolin	x	x	x	x
37.	o-Hydroxybiphenyl	x	x	x	x
38.	Phenanthridin		x		x
39.	Pyrrol		x	x	x
40.	Thiophen		x	x	x
41.	Xanthen		x	x	x
42.	Xanthenon	x	x		x

13 neu etablierte Substanzen

TZW

ANALYSE VON NSO-HET MIT GC/MS

- einmalige Extraktion von NSO-HET mit MTBE bei nahezu neutralem pH-Wert (pH-Wert der Original-Wasserprobe)
- 42 validierte Substanzen
- Substanzlisten nach KORA, Schriftenreihe Altlastenforum BW, LAWA (GFS) und LABO mit der Methode weitgehend abgedeckt
  (nur einige Metaboliten und 1-kernige NSO-HET messbar)

Fortschreibung der NSO-HET-Listen …

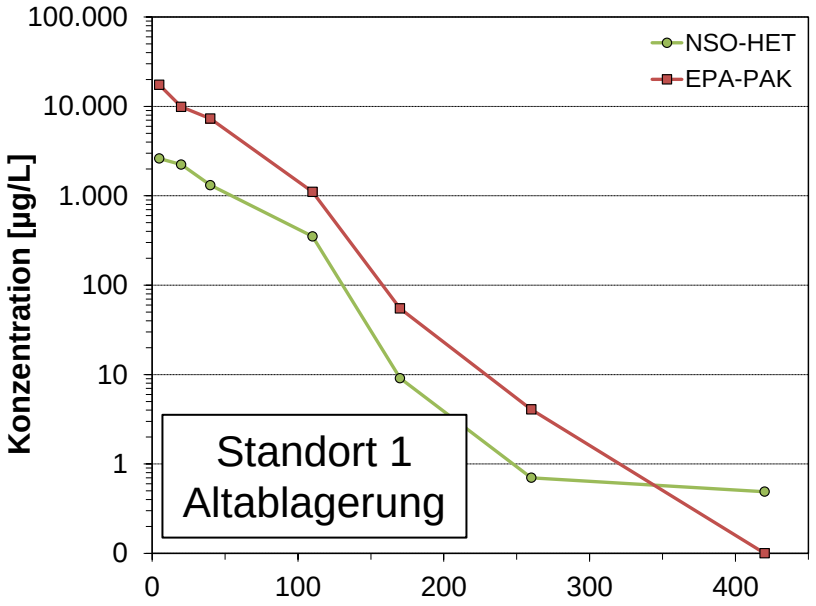
- Toxikologische Relevanz
- Altlasten-relevantes Vorkommen
- Definition der Isomerengruppen oder spezifische Referenzisomere(n)

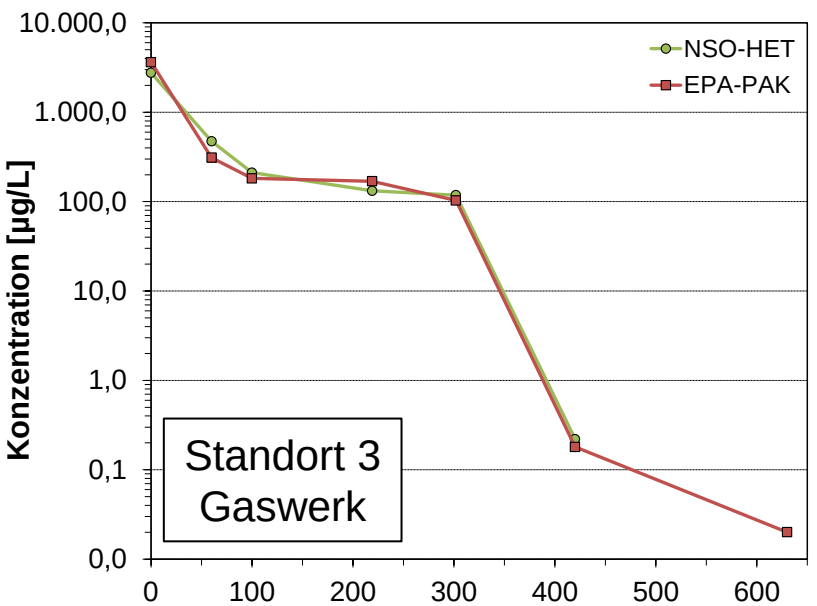
TZW

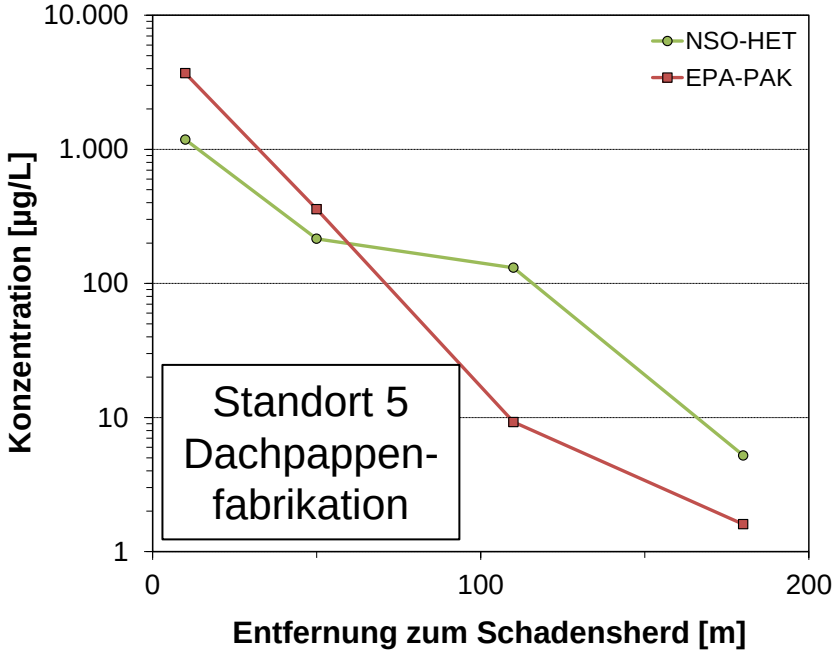
VORKOMMEN VON NSO-HET

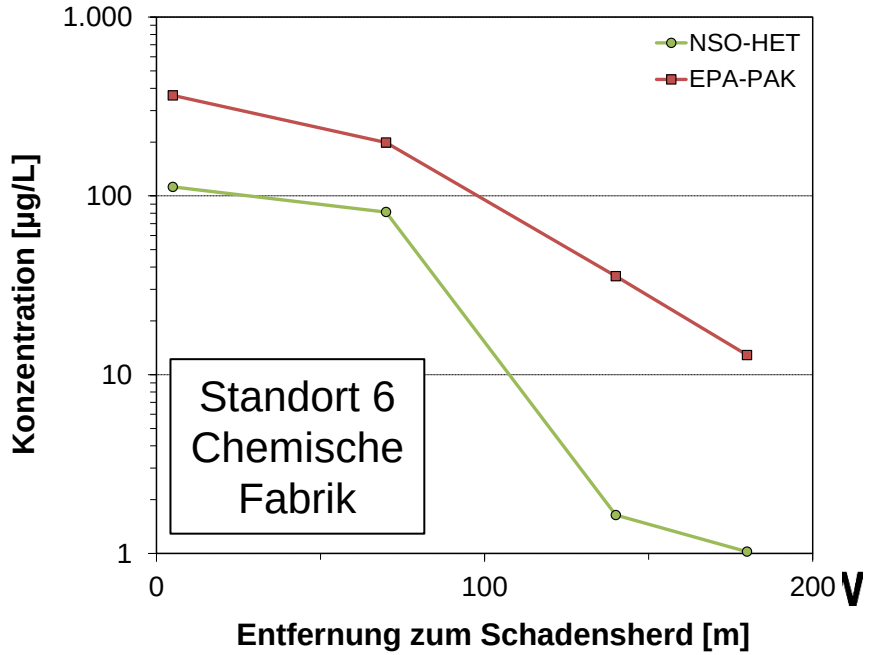
	Standort 1 Altablagerung	Standort 2 Teerfabrik	Standort 3 Gaswerk	Standort 4 Zeche/Kokerei	Standort 5 Dachpappenfabrik	Standort 6 Chemische Fabrik
Quell-Kontamination	Gaswerksabfälle, Teeröl	Teeröl	Gaswerksrück-stände, Teeröl	Rückstände aus Kokerei und Benzolfabrik, Teeröl	Teeröl, Mitteldestillate	Rückstände aus Produktion/Vertrieb, Teeröl, Kraftstoff
pH-Wert	6,7-7,2	6,7-7,5	6,6-7,2	6,7-7,1	5,3-6,7	5,9-7,0
Temperatur	11-13°C	12°C im Mittel	15-16°C	12-15°C	11-14°C	10-18°C
Aquifermaterial	sandig-kiesig	kiesig	kiesig	sandig-kiesig	sandig	schluffige Kiese; Blöcke
Aquifermächtigkeit	32 m	5- 8 m	3 - 5 m	2-5 m	15-22 m	3-6 m
Durchlässigkeits-beiwert (kf)	$5*10^{-3}$-$5*10^{-4}$ m/s	$9*10^{-2}$-$2*10^{-3}$ m/s	$7*10^{-3}$-$2*10^{-4}$ m/s	$3*10^{-5}$ m/s	$3,3*10^{-4}$ m/s	$7*10^{-5}$-$4*10^{-3}$ m/s
Abstands-geschwindigkeit	0,6 m/d	0,1 m/d	1,6 m/d	0,09 m/d	0,9 m/d	2-3 m/d
Grundwasserflur-abstand	8-10 m unter GOK	3 m unter GOK	4 m unter GOK	5-6 m unter GOK	7-8 m unter GOK	3-4 m unter GOK
Dominierende Redoxverhältnisse	Sulfat- und Fe(III)-Reduktion	Sulfat- und Fe(III)-Reduktion	Sulfat- und Fe(III)-Reduktion	Sulfat- und Fe(III)-Reduktion	Aerob, Denitrifikation	Sulfat- und Fe(III)-Reduktion
Σ höchste gemessene Konz. der Schadstoffe	EPA-PAK 15 mg/L BTEX 3 mg/L	EPA-PAK 12 mg/L BTEX 31 mg/L	EPA-PAK 4 mg/L BTEX 9 mg/L	EPA PAK 1 mg/L BTEX 3 mg/L	EPA PAK 4 mg/L BTEX 0,5 mg/L	EPA PAK 70 mg/L BTEX 100 mg/L
Literatur	Tiehm & Schulze 2003, Sagner 2009, Blum et al. 2011	Tiehm et al. 2008, Sagner 2009, Schad et al. 2009	Zawadsky et al. 2008, Sagner 2009, Blum et al. 2011	Interne Berichte (2007 - 2009)	Interne Berichte (2008 - 2010)	Müller et al. 2011

FAHNENLÄNGEN EPA-PAK VS. NSO-HET





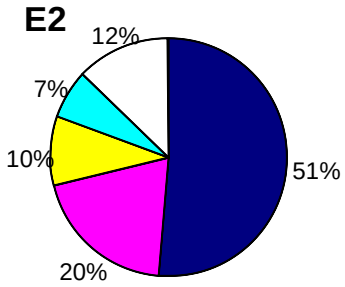


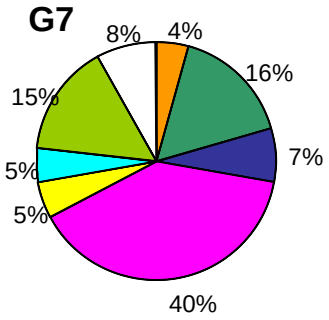


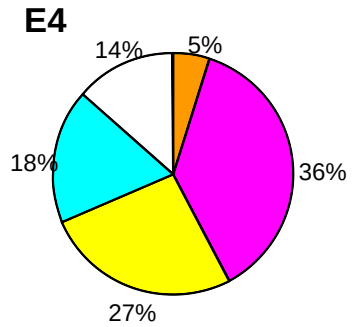
ZUSAMMENSETZUNG DER NSO-HET

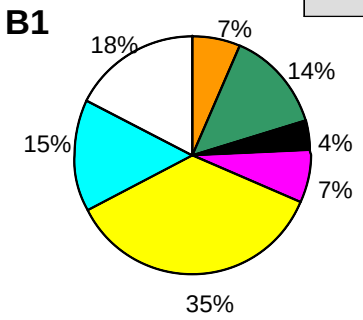
Standort 1 (Altablagerung)	Standort 3 (Gaswerk)	Standort (Holzimprägnierwerk)

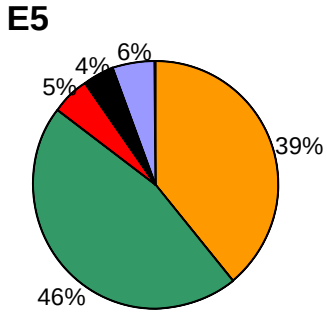
Abstromrichtung

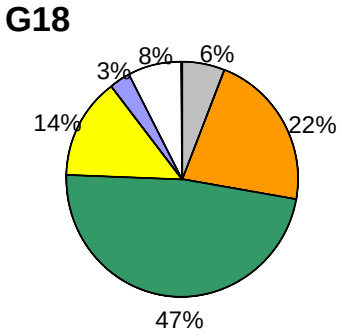


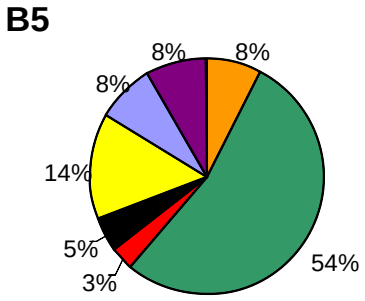


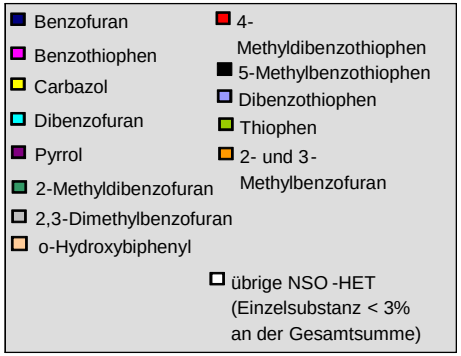










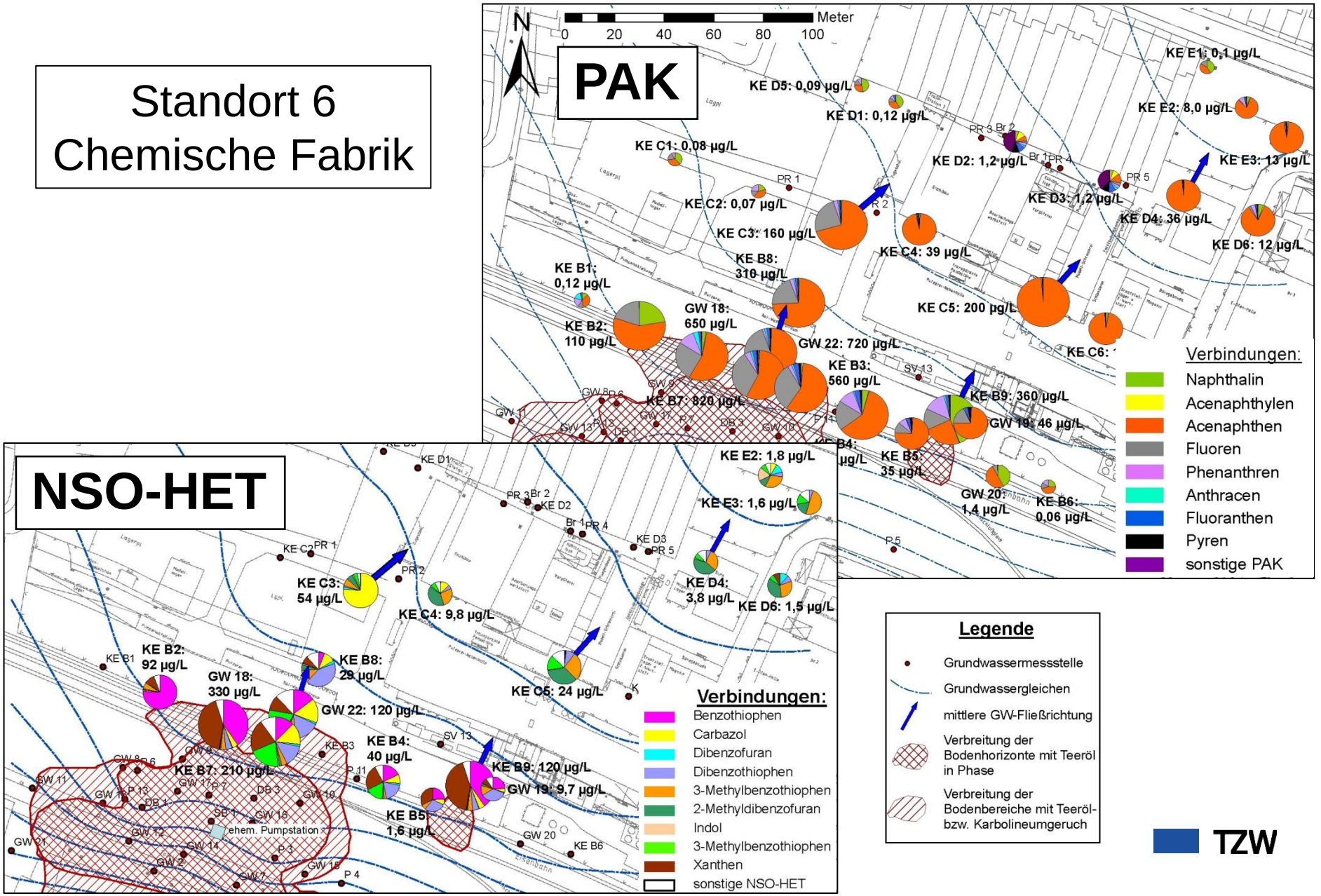


- <u>Quelle</u>:
  Benzofuran, Benzothiophen
- <u>Fahnenspitze</u>:
  2-Methyldibenzofuran,
  2- + 3-Methylbenzofuran
- <u>weitere auffällige Substanzen</u>:
  Dibenzofuran, Carbazol, Dibenzothiophen
- <u>kein Nachweis</u>:
  1,1-Dioxid-Benzo[b]thiophen, 1-Methylisochinolin,
  2-Methylchinolin,
  3-Metyhlisochinolin,
  8-Methylchinolin, Cumarin

TZW

SCHADSTOFFPROFILE

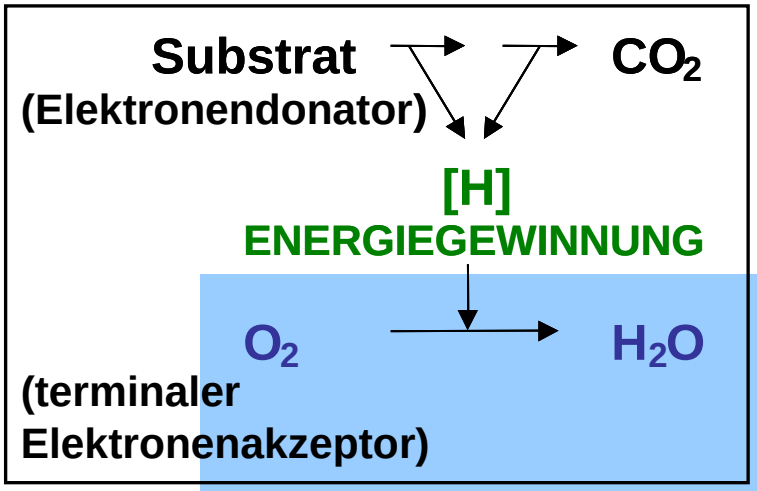
Standort 6
Chemische Fabrik



TZW

ELEKTRONENAKZEPTOREN

Mikrobielle Energiegewinnung mit unterschiedlichen TEA*



* = Terminaler Elektronenakzeptor

Bsp. Naphthalin: ΔG^0 [kcal/eeq]

$O_2 \rightarrow H_2O$	- 25,4

Alternativ:

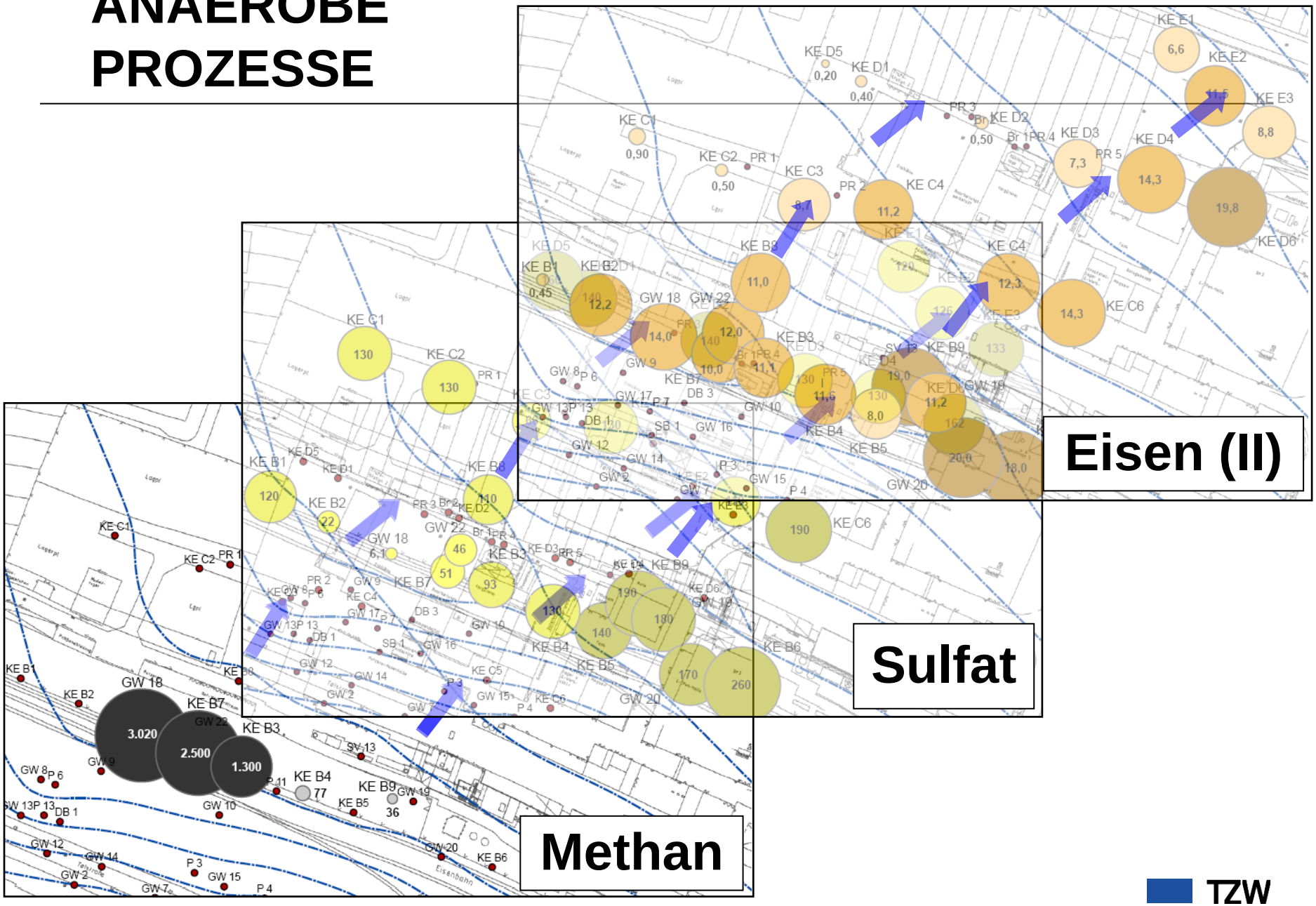
$NO_3^- \rightarrow N_2$	- 23,9
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	- 24,5
$SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-}$	- 1,7
$CO_3^{2-} \rightarrow CH_4$	- 1,0

[1] errechnet für die vollständige Mineralisierung von Naphthalin, 25°C, pH 7
[M. J. McFarland/R. C. Sims 1991 Thermodynamic Framework for Evaluating PAH Degradation in the Subsurface, Ground Water 29 (6): 885-896.9]

⇒ **Thermodynamische Hierarchie mikrobieller Elektronenakzeptoren**

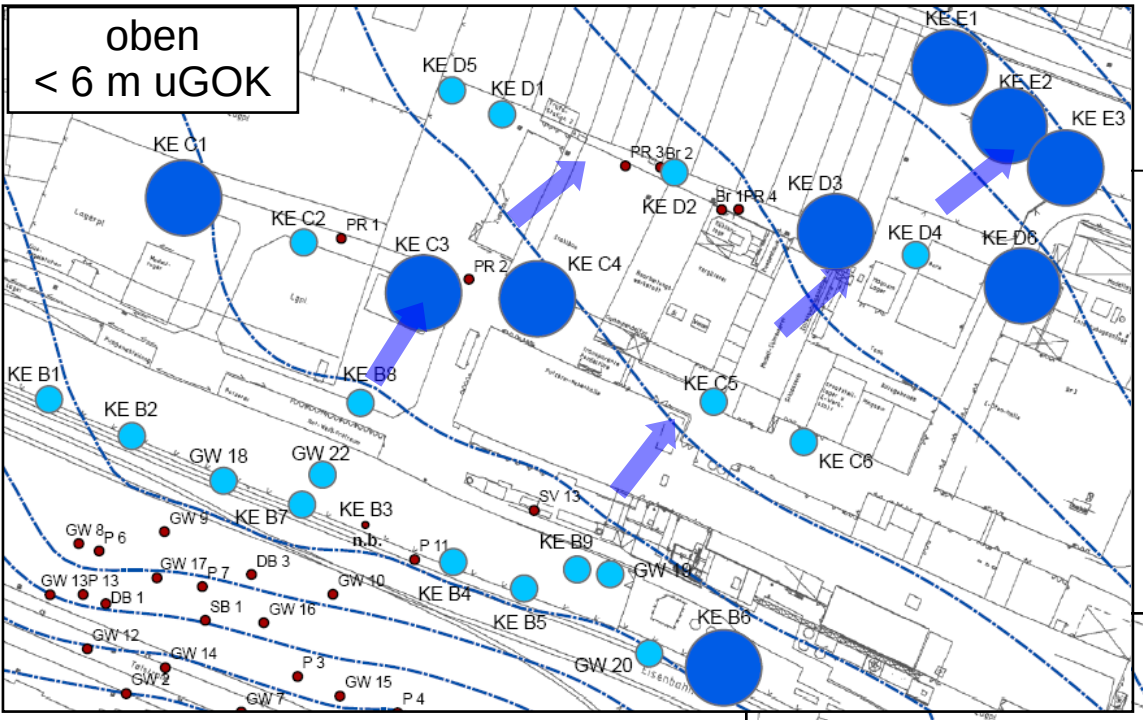
TZW

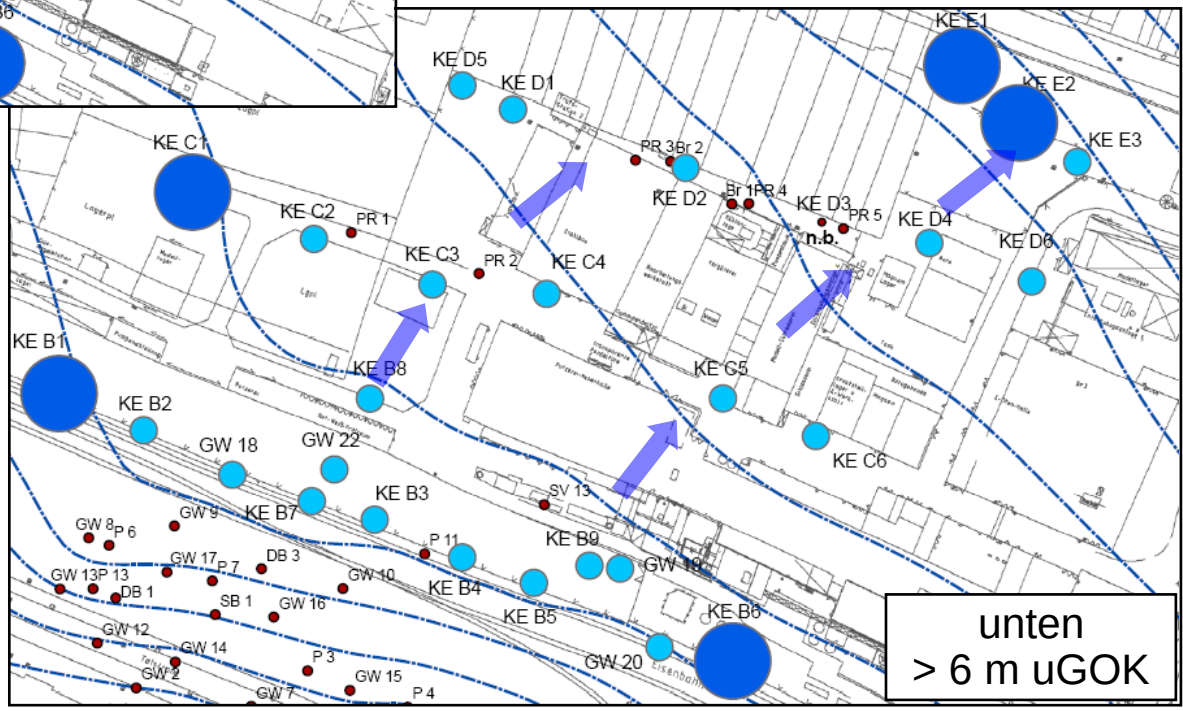
ANAEROBE PROZESSE



TZW

AEROBE PROZESSE





Legende

- Grundwassermessstelle (nicht untersucht)
- Grundwassergleichen (Mittelwert der Stichtagsmessungen vom 19.05.09, 26.05.09 und 02.06.09)

Sauerstoff-Gehalte

- Sauerstoff-Gehalt <0,1 mg/L
- Sauerstoff-Gehalt >=0,1 mg/L

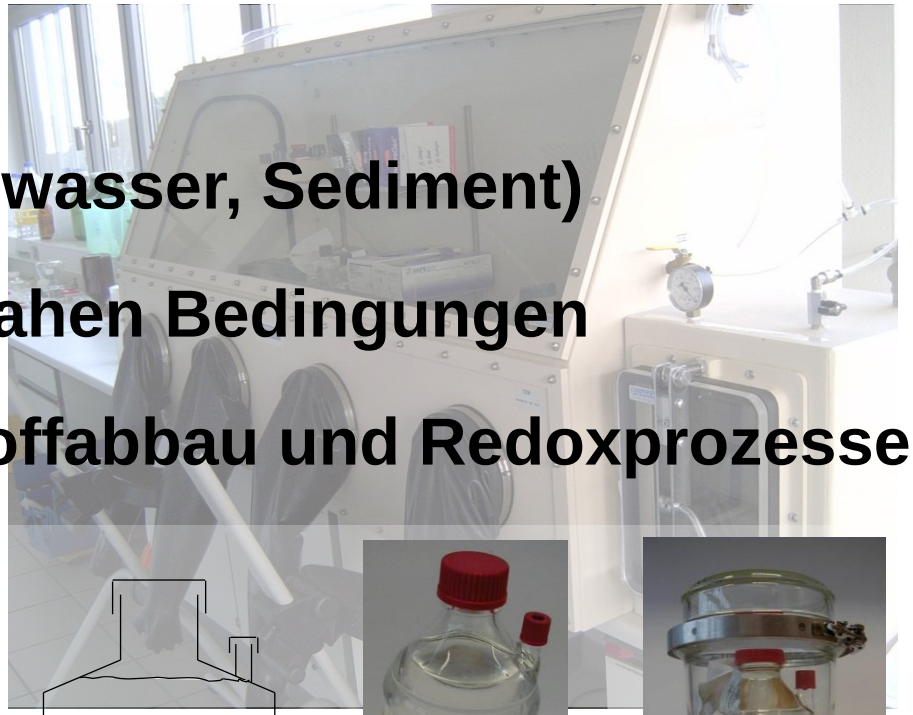
MIKROBIOLOGISCHE ABBAUVERSUCHE

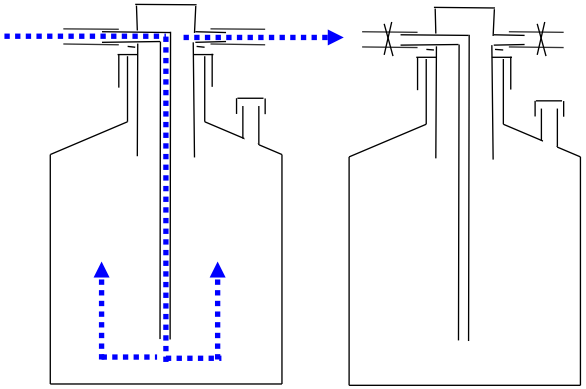
in Mikrokosmen

mit Standortmaterial (Grundwasser, Sediment)

Inkubation unter Standort-nahen Bedingungen

Untersuchung von Schadstoffabbau und Redoxprozessen



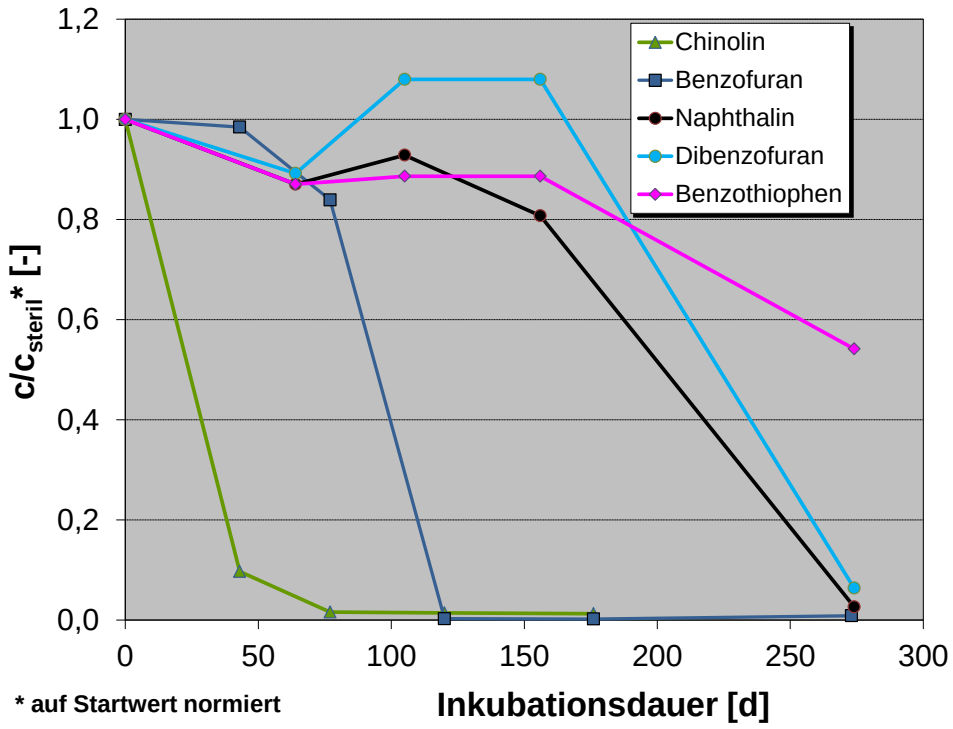


⇒ **Nachweis natürlich auftretender mikrobiologischer Abbauprozesse**

TZW

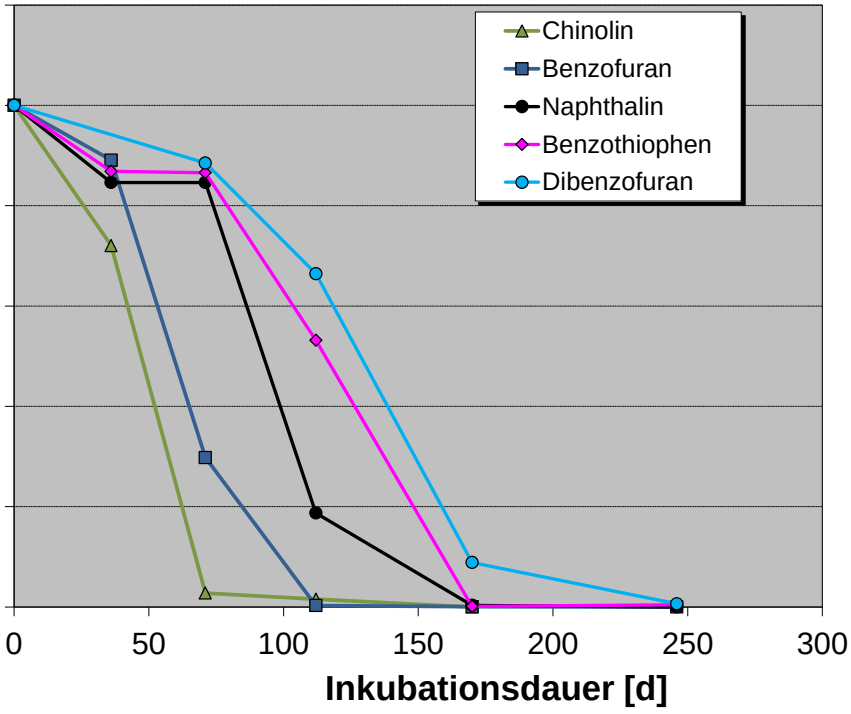
ANAEROBER NSO-HET-ABBAU IN MIKROKOSMEN

Sulfat-Reduktion



* auf Startwert normiert

Sulfat-/ Fe(III)-Reduktion



- Schneller Abbau von Chinolin und Benzofuran
- Abbau von Dibenzofuran und Benzothiophen langsamer
- Abbau unter Sulfat-/Fe(III)-reduzierenden Bedingungen schneller

TZW

MIKROKOSMEN – ABBAU BEI VERSCHIEDENEN REDOXBEDINGUNGEN

Redoxzone	Sulfat-reduzierend	Fe(III)-/Sulfat-reduzierend	aerob
Naphthalin	+	++	++++
Chinolin	+++	+++	++++
Benzofuran	+++	+++	++++
Dibenzofuran	+	++	++++
Benzothiophen	(+)	++	++++
Dibenzothiophen	-	-	++++
Carbazol	-	-	++++
2-Methylbenzofuran	-	-	++++
2-Methyldibenzofuran*	-	-	++++

*** nicht aufdotiert**

d = Inkubationszeit in Tagen

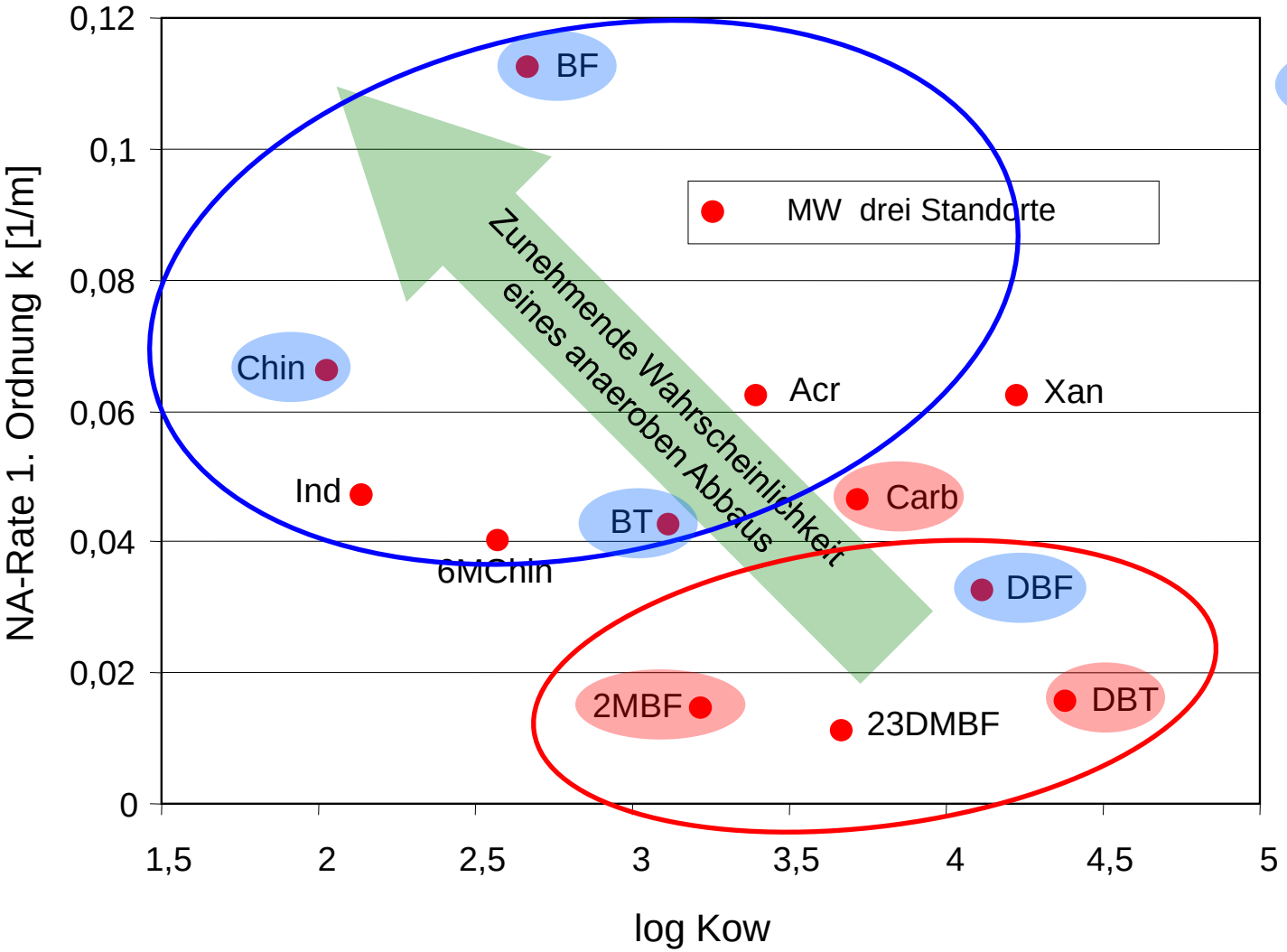
++++	**= Abbau < 50 d**
+++	**= Abbau < 150 d**
++	**= Abbau < 250 d**
+	**= Abbau < 300 d**
(+)	**= Abbau > 40 % < 300 d**
-	**= kein eindeutiger Abbau**

- Anaerober Abbau trägt wesentlich zur NSO-HET-Minderung bei, ist aber vergleichsweise langsam
- Aerober Abbau begrenzt auf O_2-Einmischung am Fahnenrand

$\Rightarrow$ oftmals lange NSO-HET-Fahnen

TZW

ANAEROBER ABBAU DER NSO-HET: VERGLEICH FELD / MIKROKOSMEN



= aerober + anaerober Abbau in den Mikrokosmen beobachtet

= nur aerober Abbau in den Mikrokosmen beobachtet

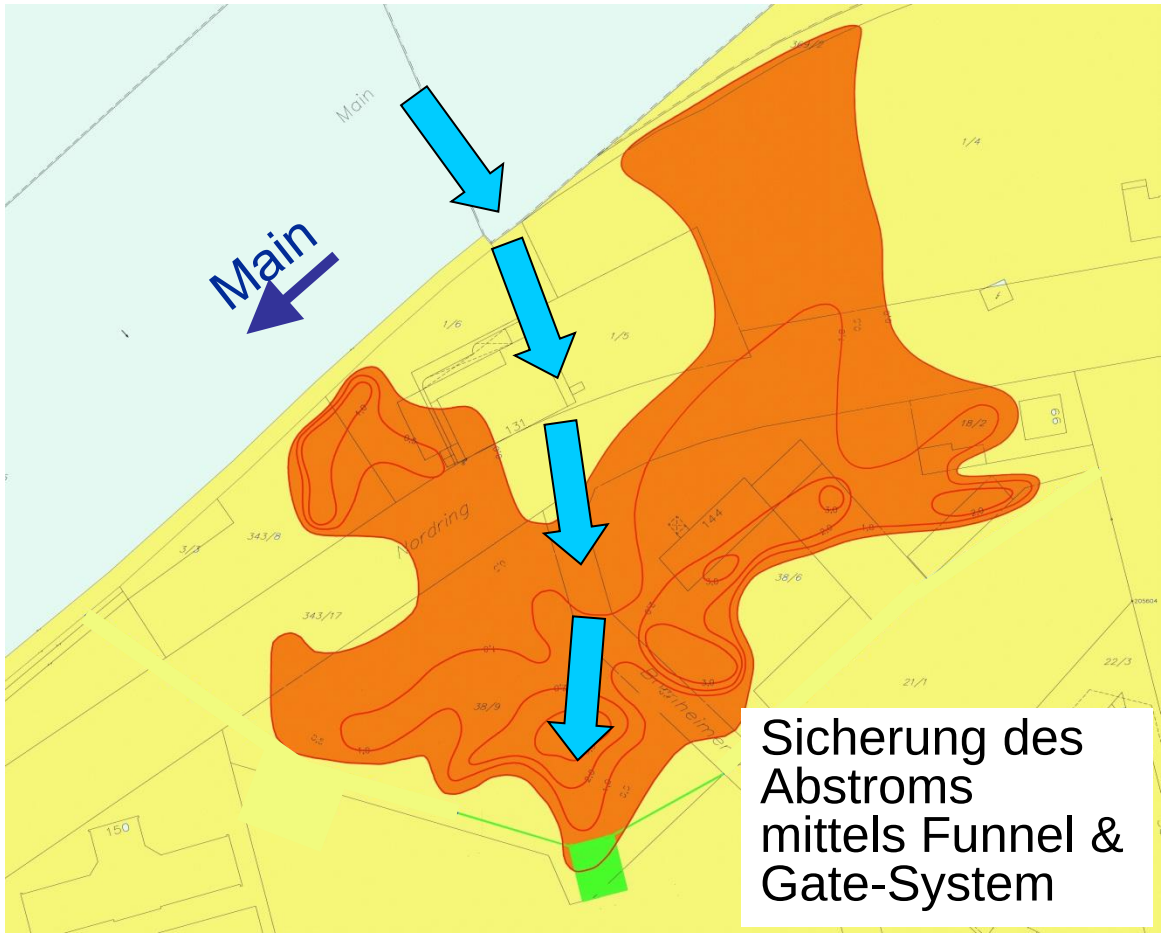
⇒ Mikrokosmen bestätigen oft Feldbeobachtungen

⇒ Abbau muss Standort-spezifisch untersucht werden

TZW

AEROBER ABBAU DER NSO-HET IN EINEM BIOREAKTOR

Standort 2 Teerfabrik



GW-Kontamination

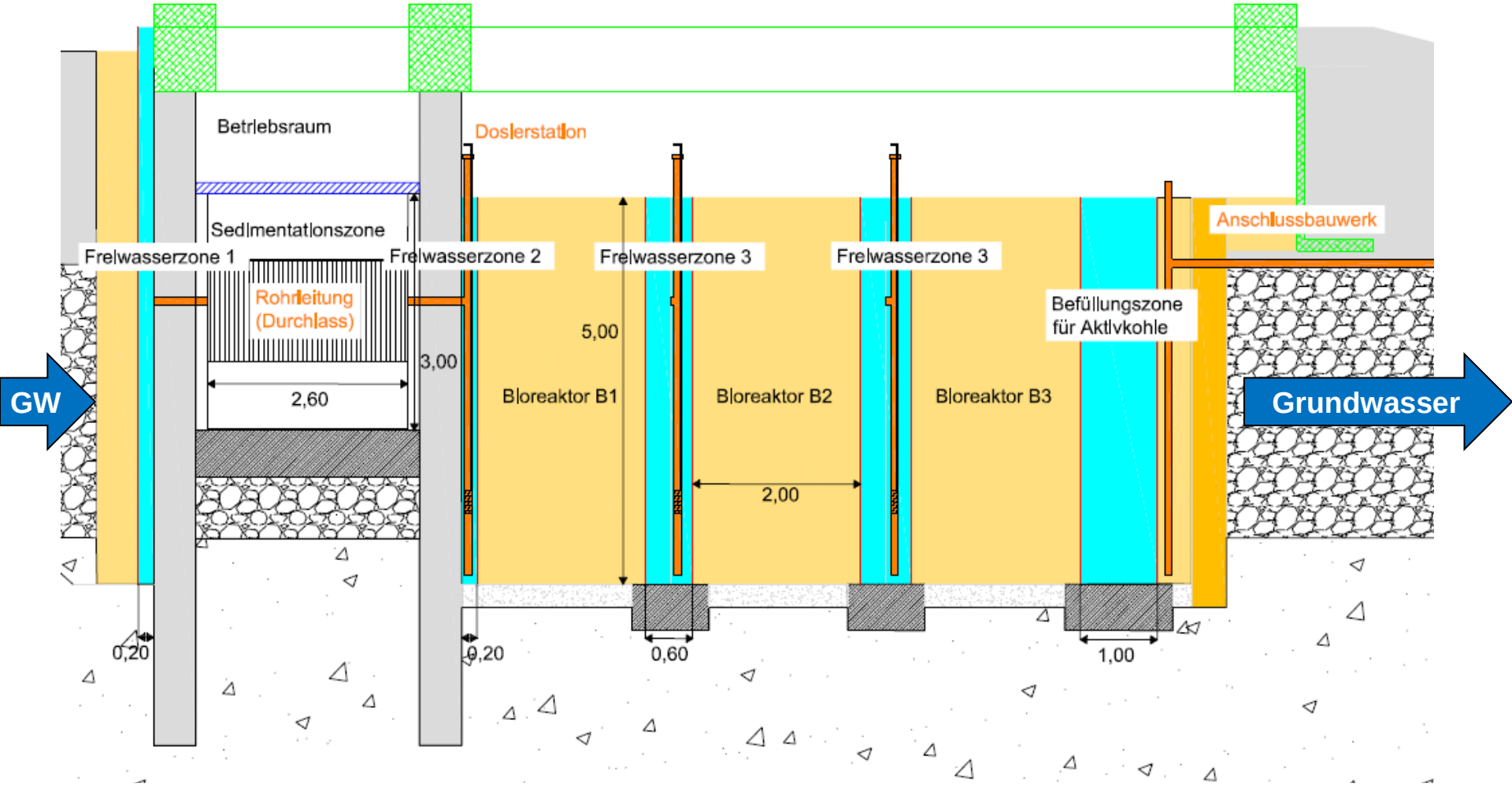
Benzol	**µg/L**	**8.100**
Ethylbenzol	**µg/L**	**970**
m- + p- Xylol	**µg/L**	**2.200**
o- Xylol	**µg/L**	**780**
1,2,4-Trimethyl-benzol	**µg/L**	**400**
Indan	**µg/L**	**2.100**
Inden	**µg/L**	**800**
1-Methyl-naphthalin	**µg/L**	**430**

Naphthalin	**µg/L**	**4.400**
Acenaphthen	**µg/L**	**250**

Benzofuran	**µg/L**	**3.000**
1-Benzo-thiophen	**µg/L**	**810**
Dibenzofuran	**µg/L**	**410**

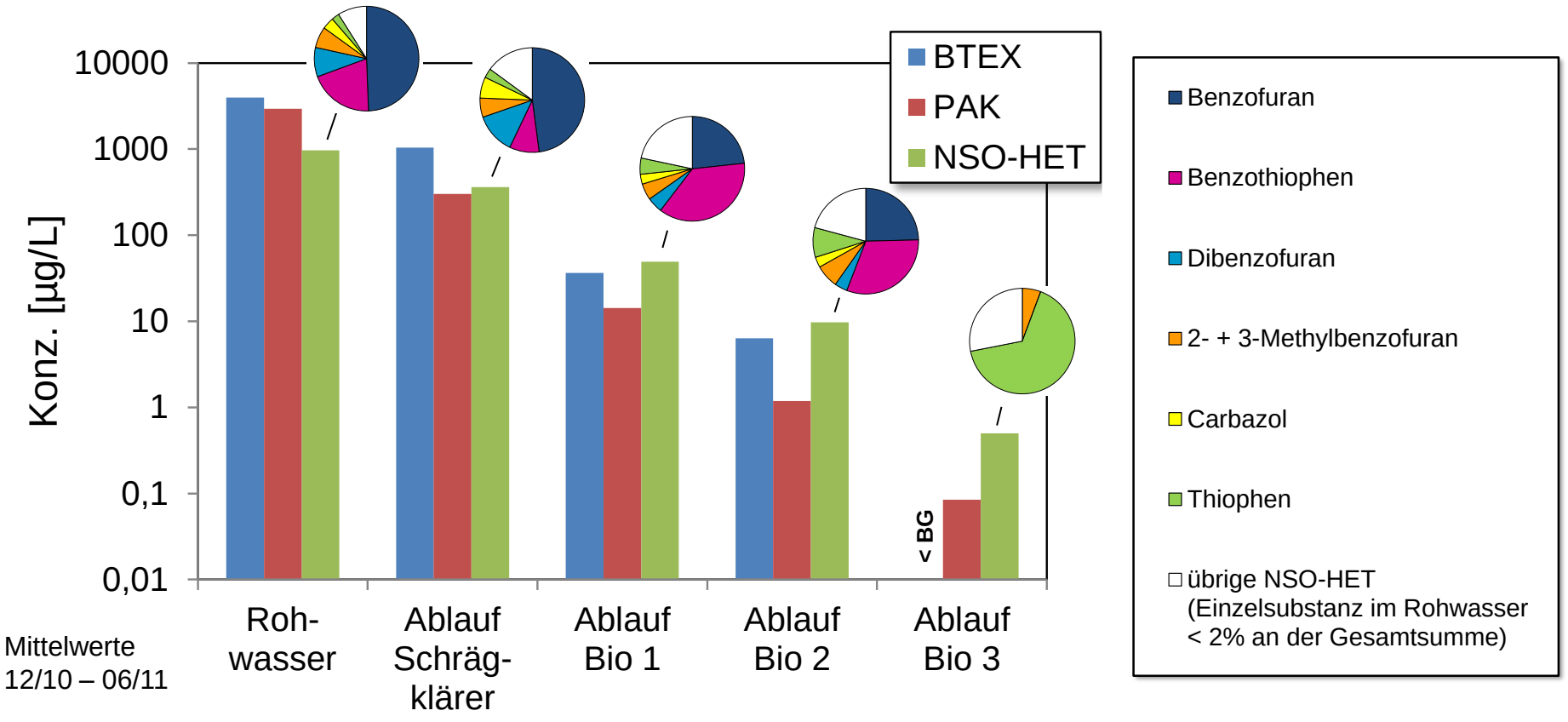
TZW

TECHNISCHE GATE-AUSLEGUNG (LÄNGSSCHNITT)



TZW

BTEX / EPA-PAK / NSO-Heterozyklen



Aerobe Abbaugeschwindigkeit der NSO-HET-Substanzen abhängig von…

- Heteroatom: O- und N-HET > S-HET
- Methylierungsgrad: (Benzofuran > 2- und 3-Methylbenzofuran)
- Anzahl der kondensierten Ringe: 2-kernige Benzothiophen > 1-kernige Thiophen

TZW

ZUSAMMENFASSUNG (I)

- NSO-HET sind toxikologisch relevant
- NSO-HET sind mobil $\Rightarrow$ teilweise hohe Ausbreitungsweiten
- NSO-HET oder EPA-PAK bilden die Fahnenspitze: Standort-spezifisch
- Zusammensetzung der NSO-HET: Standort-spezifisch
  - Quelle: oftmals dominierend
    Benzofuran, Benzothiophen
  - Fahnenspitze: oftmals dominierend
    2- + 3-Methylbenzofuran, 2,3-Dimethylbenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran

ZUSAMMENFASSUNG (II) / AUSBLICK

- Natural Attenuation: Standort-spezifisch
  - Anaerober Abbau trägt deutlich zur Frachtreduktion bei, aber vergleichsweise langsam,
    aerober NSO-HET Abbau nur am Fahnenrand möglich
  - Stimulation des Abbaus mit Sauerstoff: vollständiger NSO-HET-Abbau, aber langsamer als BTEX- und PAK-Abbau
- Analyse von 42 NSO-HET mit GC/MS validiert
- Bedarf an weiteren Monitoringdaten:
  - Altlastenrelevante Eingrenzung der NSO-HET-Liste
  - Erhebung weiterer ökotoxikologischer Daten
    als Grundlage für eine Gefährdungsabschätzung
  - Fortschreibung der Listen

DANKE…

- dem BMBF (KORA- und RUBIN-Verbundprojekte)
- dem BMWi (ZIM-Förderprogramm)
- dem Land Nordrhein-Westfalen und dem AAV NRW („Rüsges II“)
- dem Land Rheinland – Pfalz (Gaswerk Germersheim)
- dem Land Mecklenburg-Vorpommern (LABO-Projekt – Modul 2)

für die finanzielle Förderung

- den Projektpartnern

- den Kollegen am TZW

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

TZW

Literatur

- **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: 181-194
- **Eisenträger, A., Brinkmann, C., Hollert, H., Sagner, A., Tiehm, A., Neuwoehner, J. (2008)**: Heterocyclic compounds: Toxic effects using algae, daphnids, and the salmonella/microsome test taking methodical quantitative aspects into account. Environmental Toxicology & Chemistry, Vol. 27(7): 1590-1596
- **Hinger, G., Brinkmann, M., Bluhm, K., Sagner, A., Takner, H., Eisenträger, A., Braunbeck, T., Engwall, M., Tiehm, A., Hollert, H. (2011)**: Some heterocyclic aromatic compounds are Ah receptor agonists in the DR-CALUX assay and the EROD assay with RTL-W1 cells. Environmental Science and Pollution Research 18: 1297-1304
- **Kern, F., Möhser, H., Reinhard, M., Sagner, A., Sorg, K.-P., Tiehm, A. (2008)**: NSO-Heterozyklen – Vorkommen, Analytik, Beurteilung – Hinweise für die Praxis. Schriftenreihe des Altlastenforums Baden-Württemberg Heft 12, E. Schweizerbart´sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- **Müller, A., Augenstein, A., Tiehm, A. (2011)**: Entwicklung und Umsetzung eines MNA-Konzeptes an einem Teeröl-kontaminierten Standort. Abschlussbericht zum Modellprojekt „Rüsges II“. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (ISSN 1434-5765), Band 51: 220 Seiten
- **Peddinghaus, S., Brinkmann, M., Bluhm, K., Sagner, A., Hinger, G., Braunbeck, T., Eisenträger A., Tiehm, A., Hollert, H., Keiter, S. H. (2012)**: Quantitative assessment oft he embryotoxic potential od NSO-heterocyclic compounds using zebrafish (Danio rerio). Reproductive Toxicology 33: 224-232
- **Sagner, A. (2009)**: Vorkommen, Toxizität, mikrobiologischer Abbau Heterocyclischer Kohlenwasserstoffe. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (ISSN 1434-5765), Band 41: 151 Seiten
- **Salowsky, H., Müller, A., Tiehm, A. (2011)**: Natural Attenuation at an abandoned manufactured gas plant site: Pollutant profiles and biodegradation of NSO-heterocycles, BTEX and PAH. In: Proceedings of the 23rd International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds (ISPAC 23), Münster, Germany, September 4-8, 2011:211
- **Schad, H., Jacob, H., Weiß, J., Tiehm, A., Müller, A., Schmitt-Biegel, B., Weingran, C. (2009)**: Grundwassersanierung mittels Funnel-And-Gate zum mikrobiologischen Abbau von BTEX und PAK am Standort der ehemaligen Teerfabrik Lang in Offenbach – Teil 1: Vom Konzept zum Bauwerk. Franzius et al. (Hrsg.): Handbuch der Altlastensanierung, 58. Aktualisierung, 3. Aufl., Mai 2009
- **Tiehm, A., Müller, A., Alt, S., Jacob, H., Schad, H., Weingran, C. (2008)**: Development of a Groundwater Biobarrier for the removal of PAH, BTEX, and Heterocyclic Hydrocarbons. In: Water Science & Technology – WST 58.7/ 2008, S. 1349-1355
- **Tiehm, A. Sacher, F., Licha, T., Richter, D., Zawadsky, C., Krassnitzer, S., Rittmeier, M., Lucas, M. (2011)**: Altlastenbezogene Bewertungs- und Analyseempfehlung für kurzkettige Alkylphenole (SCAP) und NSO-Heterozyklen (NSO-HET) – Modul 2 (Projekt-Nr. B 2.10), Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern, Schwerin
- **Tiehm, A., Schulze; S. (2003)**: Intrinsic aromatic hydrocarbon biodegradation for groundwater remediation. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP 58 (4): 449-462
- **Zawadsky, C., Sagner, A., Tiehm, A. (2008)**: Teerölkontaminierte Standorte: Toxizität und stimulierter biologischer Abbau von NSO-Heterozyklen in Grundwasser. TerraTech 11-12/2008: 10-12

TZW