

Zusammenfassung

Neben Schwermetallen spielen organische Schadstoffe eine entscheidende Rolle zur Bewertung von Kontaminationen in der Umwelt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in ausgewählten aquatischen Kompartimenten ein möglichst umfassendes Bild über die Belastung mit organischen Schadstoffen zu ermitteln. Sedimente binden durch ihre hohe Adsorptionskapazität einen beträchtlichen Anteil des organischen Materials, wobei insbesondere lipophile Substanzen große Anreicherungsraten erreichen und ein höchst komplexes Gemisch von biogenen, geogenen und anthropogenen Substanzen bilden, das vor der gaschromatographischen Analyse eine Aufteilung in mehrere Fraktionen unverzichtbar machte. Sowohl in Oberflächengewässern als auch in Grundwasserproben war die Anzahl der Substanzen geringer, und die notwendige Aufteilung konnte auf zwei Fraktionen beschränkt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Mitarbeit an drei BMBF geförderten Projekten thematisch mitbestimmt (International Odra Project – IOP, Mulde „ad-hoc“ Projekt, Biotestgeleitete Fraktionierung von Sedimenten - ISIS).

Screening- und quantitative Analysen von 44 Sedimentproben der Oder zeigten neben einem Pool an biogenen Substanzen eine hohe omnipräsente Belastung an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die dominantesten Vertreter dieser Gruppe gehörten zu den sogenannten EPA-PAH, obwohl teilweise hohe Beiträge an methyl- und ethylsubstituierten Homologen und Vertretern von heterocyclischen PAH das Substanzspektrum erheblich erweiterten. Anhand von bestimmten Verteilungsmustern und Konzentrationsverhältnissen einzelner Verbindungen (z.B. Phenanthren/Anthracen) konnte aufgezeigt werden, dass als Quelle der Belastung zu großen Anteilen pyrogene Einträge verantwortlich waren, die vermutlich durch die atmosphärische Deposition und anschließenden Oberflächenabfluss in die Oder gelangten. An einigen Punkten konnten zusätzlich Einflüsse von mineralölbedingten Belastungen ausgemacht werden. Die PAH-Belastungen im Odersystem führten bei ökotoxikologischer Bewertung zu Einteilungen in Klassen, die Schäden im Ökosystem möglich erscheinen oder sogar erwarten lassen.

Der problematischste Zustand im Odersystem lag in dem Nebenfluss Strzegomka und der im Oderverlauf nächstfolgenden Station bei Brzeg Dolny vor. In der Strzegomka wurde eine Gruppe von Benzothiazolen gefunden, die auf eine lokale industrielle Einleitung hindeutet. Die Verbreitung dieser Verbindungsgruppe blieb auf die Strzegomka und Brzeg Dolny beschränkt. Einzig 2-Methylthiobenzothiazol besaß eine weitere Verbreitung. Dies ist aber wahrscheinlich nicht auf eine punktuelle Einleitung zurückzuführen, sondern durch atmosphärische Deposition und anschließenden Oberflächenabfluss (z.B. Automobilreifenabrieb auf den Straßen, der durch Niederschläge abgewaschen und in die Oder getragen wird).

Die Anzahl von chlorierten Verbindungen die oftmals relevante toxikologische Eigenschaften besitzen, war gering und verteilte sich hauptsächlich auf die Gruppen PCB und Pestizide. Beide Gruppen zeigten keine extremen Belastungen an, wobei PCB etwas höhere Werte in der Warta und im Bereich des Stettiner Haffs aufwiesen und die Beiträge an Pestiziden in Regionen mit intensiver Agrarwirtschaft stiegen. Dies war verstärkt bei Proben von ausgetragenen Sedimenten zu beobachten, die wahrscheinlich bei der Probenahme mit Anteilen von terrestrischem Material versetzt waren. In dem ausgetragenen Sediment der Probe Frankfurt/Slubice konnte mit 1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5,6-bis(methylen)bicyclo[2.2.1]hept-2-en ein bisher unbekannter Metabolit des Endosulfans identifiziert werden.

Aus dem unteren Muldesystem und der angrenzenden Elbe wurden 6 Sedimentproben, 7 Oberflächenwasser- und 12 Grundwasserproben untersucht. Neben den omnipräsenten Verteilungsmustern an biogenen Substanzen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Phenylalkanen, Alkylbenzolen, PAH und Hetero-PAH, zeichneten sich die Proben der Mulde durch eine Vielzahl bisher nicht betrachteter sowie neuer Verbindungen aus.

Im Sediment war die am weitesten flussaufwärts gelegene Probe mit Abstand am geringsten belastet. In den nächsten flussabwärts gelegenen Proben und im Spittelwasser konnten extreme Belastungen mit mono- und polychlorierten Verbindungen (Benzole, Naphthaline, Styrole, Aniline, Butadiene, HCH etc.), Isomeren-Gemischen von Alkylsulfonsäurearylestern, Tetrabutylzinn und DDT mit allen bekannten Metaboliten nachgewiesen werden. Die DDT Kontamination repräsentierte hierbei keine typische ubiquitäre Verteilung durch die ehemals weltweite Anwendung, sondern wies auf einen massiven Eintrag des technischen Produkts aus ehemaligen Anlagen der Bitterfelder Kombinate bzw. aus den nahgelegenen Deponien hin. Als bisher selten beobachtete Kontaminante soll an dieser Stelle nur das 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan herausgestellt werden.

Der Einfluss der Mulde auf die Elbe war mit einem erheblichen Verdünnungseffekt, der die Belastung im Vergleich zur Mulde deutlich absenkte, nachzuweisen.

Im Oberflächenwasser zeigte sich ein ähnliches Bild des Kontaminationsprofils. Das Spittelwasser war geprägt von chlorierten Anilinen und Nitrobenzolen, sowie dem Herbizid Prometrin. Aus der Gruppe der Triazine waren ebenso Simetrin und Propazin vorhanden. Die Pestizide wurden erweitert durch die Gruppen von DDT und HCH. Aus dem Bereich der Kupplungskomponenten für Azofarbstoffe konnte im Vergleich zu 1993 mit *N*-2-Cyanoethyl-*N*-(2-phenyl)ethylanilin eine neue Umweltkontaminante bestimmt werden. Die detektierten Chlorpropylphosphate traten in der Mulde genauso wie weitere nachgewiesene Schadstoffe teilweise in noch höheren Konzentrationen auf, als im Spittelwasser. Dies lässt demnach auf weitere Quellen von Schadstoffen schließen. In der Mulde wurde 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan erstmals identifiziert. Dies ist ein Formaldehydacetal welches starke strukturelle Verwandtschaft mit verschiedenen Verbindungen aus dem Sediment und Grundwasser aufweist.

Die zwölf Grundwasserproben zeigten starke Kontaminationen mit Chlorbenzolen, Chlorphenolen, tri- und tetrachloriertem Ethan und Ethen. Weitere Schadstoffe waren unterschiedlich substituierte Diphenylharnstoffe und chlorierte Acetale, welche bisher nicht als Umweltkontaminanten beschrieben waren.

Insgesamt ist das System der unteren Mulde nach wie vor sehr stark durch organische Schadstoffe belastet, und die Tatsache, dass dies auch auf das Oberflächenwasser zutrifft, deutet auf einen Eintrag von extrem kontaminiertem Grundwasser hin. Durch hydrogeologische Veränderungen (Bewässern von Restlöchern, veränderte Wasserentnahme) ist nicht auszuschließen, dass sich dieser Effekt in den nächsten Jahren verstärkt.

Im dritten Themenkomplex dieser Arbeit wurde mit 7 Sedimentproben aus Nord- und Ostsee Non-Target-Screening im Zusammenhang mit „biotestgeleiteter Analytik“ durchgeführt. Die Fraktionierung führte zu unterschiedlichen Fraktionierungsstufen. Aus verschiedenen methodischen Gründen konnte letztlich jedoch kein kausaler Zusammenhang zwischen der Anwesenheit bestimmter Substanzen und festgestellter Toxizität einer Probe hergestellt werden, so dass nur Verdachtsmomente gegenüber einzelnen Verbindungen deutlich wurden. Die chemische Analytik führte jedoch zur Struktur-aufklärung von Dibromindol-Isomeren, die in zwei Testsystemen einen Zusammenhang zwischen Gesamtoxizität der Nordseeproben und Toxizität einer Einzelkomponente erkennen ließen.