

## AP 3.10: Organische Schadstoffe im Gebiet der Unteren Mulde - Non Target Screening: Analytik von Wasser, Grundwasser und Sediment - Ergebnisse und Konsequenzen

S. Franke, N. Heinzl, M. Specht, W. Francke (Universität Hamburg)

### 3.10.1 Allgemeines

Die Mulde hat sich in zurückliegenden Untersuchungen als herausragend belastet mit Schwermetallen und organischen Schadstoffen erwiesen (Arnold et al. 1998, Brack et al. 1998, Francke et al. 1994, Franke et al. 1995a, Lüschoff et al. 1998, Zerling et al. 1998). Einen besonderen Schwerpunkt der Kontamination des Sediments, Wassers und Grundwassers mit organischen Schadstoffen bildet dabei der Unterlauf der Mulde abwärts des Stausees Muldenstein in der Industrieregion Bitterfeld-Wolfen bis zur Einmündung in die Elbe bei Dessau (Franke et al. 1995b, 1998a, Schwarzbauer et al. 1999, Wycisk et al. 2003).

Die Überschwemmungsereignisse des August 2002 haben das Muldesystem vom Erzgebirge bis hin zur Elbe betroffen. Infolge der Überflutungen, insbesondere der Flutung der Goitzsche, ist es zu tiefgreifenden Veränderungen der hydraulischen Verhältnisse im hochkontaminierten Grundwasser im Gebiet der Unteren Mulde gekommen. In das Wasser und Sediment der Mulde haben möglicherweise unkontrollierte Schadstoffeinträge stattgefunden. Darüber hinaus werden Überflutung und dabei umgelagerte Sedimente möglicherweise zu merklichen Schadstoffablagerungen in vorher weniger belasteten Gebieten geführt haben.

Daher können auch nach dem Zurückgehen des Hochwassers langfristig wirksame Veränderungen der Schadstoffsituation im Gebiet der Unteren Mulde und des damit verbundenen Gefährdungspotentials für Mulde und Elbe nicht ausgeschlossen werden. Die Auswirkungen der hydrologischen Veränderungen in den Grundwasserleitern im Gebiet der Unteren Mulde auf die Ausbreitung des im Bereich Bitterfeld-Wolfen großflächig und hochgradig mit organischen Schadstoffen kontaminierten Grundwassers sind in diesem Zusammenhang von herausragender Bedeutung.

Im Rahmen des BMBF-Projekts "Schadstoffuntersuchungen nach dem Hochwasser vom August 2002 - Ermittlung der Gefährdungspotentiale an Elbe und Mulde" dient das Teilprojekt 3 der Ermittlung des Schadstoffpotentials in Elbe und Mulde und innerhalb dieses Teilprojekts das Arbeitspaket 3.10, über das hier berichtet wird, der Identifizierung organischer Schadstoffe durch Non Target Screening Untersuchungen. Untersuchungsgegenstand sind dabei Sedimente, Oberflächen- und Grundwasser ausgewählter Standorte des Muldeinzugsgebiets zwischen Bitterfeld-Wolfen und Dessau sowie der Elbe nahe der Muldemündung.

Die besondere Aufgabenstellung dieses Arbeitspaketes gegenüber anderen organisch-analytisch arbeitenden

Projektpartnern besteht darin, unabhängig von vorgewählten Analyten auf der Grundlage etablierter Methoden - Gaschromatographie (GC) und GC in Kombination mit Massenspektrometrie (GC/MS) - eine umfassende Übersicht der in Sediment, Wasser und Grundwasser auftretenden organischen Substanzen zu erarbeiten.

Die Analyse organischer Substanzen wird in Umweltprouben häufig durch schwierige Matrices und die unbekannte Anzahl der darin vorliegenden Schadstoffe erschwert. Bei Target-Analysen, die sich auf mehr oder minder begründet ausgewählte Substanzen beschränken, werden selektive oder spezifische analytische Methoden in entsprechend validierten Verfahren angewandt, um zu quantitativen Aussagen zu gelangen. Substanzen, für die das Verfahren nicht validiert ist, entziehen sich dieser Analytik. Das Ziel von Non Target Analytik (Gurka et al. 1986, Eckel 2000, Schwarzbauer et al. 2001), eine breite Palette organischer Substanzen zu erfassen, ohne dass bereits bekannt sein muss, welche Analyten in den Proben vorliegen, erfordert die Anwendung weniger selektiver Methoden für Matrixabtrennung, Anreicherung und Bestimmung.

Eine vollständige analytische Non Target Methode zur Identifizierung unbekannter Substanzen umfasst folgende, für die zuverlässige Identifizierung originärer Probenkomponenten gleichermaßen wesentliche Schritte:

1. Kontaminationsfreie Probenahme.
2. Matrixabtrennung und Anreicherung organischer Substanzen durch unselektive Extraktion mit mehreren Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Um dabei Anreicherungen von Lösungsmittelverunreinigungen zu vermeiden, müssen Extraktionsmittel von hoher, durch Laborkontrollen bestätigter Reinheit verwendet werden. Multiple Extraktionen und/oder ein Zusatz interner Standards dient der Überwachung der Effizienz der Extraktion.
3. Trennung des isolierten Substanzgemischs durch chromatographische Verfahren. Extrakte von Wasserproben sind häufig bereits für gaschromatographische Trennungen geeignet. Sedimentextrakte sind dafür in der Regel zu komplex und erfordern zuvor eine flüssigchromatographische Fraktionierung.
4. Analyse der Extrakte und Fraktionen durch GC und GC/MS. Ein Zusatz weiterer isotopenmarkierter Standardsubstanzen dient der internen Instrumentenkontrolle und liefert den Bezug für Kalibrierungen mit internem Standard.



**Abb. 3-98** Spittelwasser in Jessnitz ca. 600 m südl. des Schachtgrabens



**Abb. 3-99** Spittelwasser in Jessnitz ca. 450 m nördl. des Schachtgrabens

5. Prüfung der Analysendaten (gaschromatographische Retentionszeiten, Massenspektren, relative Mengenteile) auf Konsistenz durch Vergleich mit Parallelproben, Lösungsmittelkontrollen und Verfahrens-Blanks.
6. Identifizierung/Zuordnung der analysierten bekannten Substanzen durch Vergleiche mit Massenspektrendatenbanken und Retentionsindex-Sammlungen oder durch Messung authentischer Referenzsubstanzen.
7. Vertiefte Auswertung der Massenspektren unbekannter Substanzen, Erarbeitung von Strukturvorschlägen. Suche in chemischen Datenbanken nach identischen oder ähnlichen Substanzen. Strukturbe-  
weis durch Synthese oder authentische Vergleichs-  
substanz aus anderer Quelle.

Während Target-Analysen bei entsprechenden Laborkapazitäten geeignet sind, die räumliche Verteilung und zeitliche Veränderung für bestimmte Schadstoffe im Untersuchungsgebiet durch ein dichtes Messnetz zu beschreiben, ist die hier angewandte Vorgehensweise (1) - (7) auf die detaillierte qualitative Analyse der Einzelprobe ausgerichtet, um damit neue Kenntnisse über die organischen Substanzen zu erhalten, die von Monitoring-Routinen nicht erfasst werden können, möglicherweise aber unerkannte Problemstoffe im Muldesystem darstellen.

Voraussetzung für die Durchführung unter den im Gesamtprojekt für AP 3.10 geltenden zeitlichen Rahmenbedingungen (Beginn Februar 2003 - Abschlussbericht März 2003) war es, die - wie beschrieben aufwändigen - Untersuchungen, die zumindest die Kompartimente Sediment (Mulde, Elbe), Oberflächenwasser (Mulde, Elbe) und Grundwasser (Bitterfeld-Wolfen) umfassen sollten, auf ausgewählte Stichproben an der Unteren Mulde einzugrenzen. Da zu erwarten war, dass unmittelbare Flutfolgen ein halbes Jahr nach der Überflutung am ehesten noch im Sediment zu beobachten sein würden, wurde zuerst die Beprobung von Sedimenten vorbereitet und am 14. - 17. April 2003 von AP 3.10 an Mulde, Spittelwasser und Elbe durchgeführt. Dabei wurden auch Sedimente für AP 8.4 (Prof. W. Michaelis) sowie Sedimente und Wasser für AP 3.8 (Prof. J.A.C. Broekaert) entnommen. Zur exakten Bestimmung der Beprobungsorte, die in Anlehnung an Untersuchungen aus dem BMBF-Leitprojekt Elbe 2000 (BMBF 1994) festgelegt worden waren, stellte AP 2.1 (Frau Dr. D. Haase) Kartenmaterial sowie Gauß-Krüger Koordinaten bereit. Darüber hinaus wurden als ergänzende Sonderproben auf der Mulde beobachteter Schaum sowie Sediment der Untere Elbe beprobt.

Erste Grundwasserproben konnten am 19. 06. 03 den Brunnen der SAFIRA-Pilotanlage in Bitterfeld entnommen werden. Die Durchführung der Probenahme fand gemeinsam mit Dr. S. Ertl (AP 8.4) statt, bei dem auch

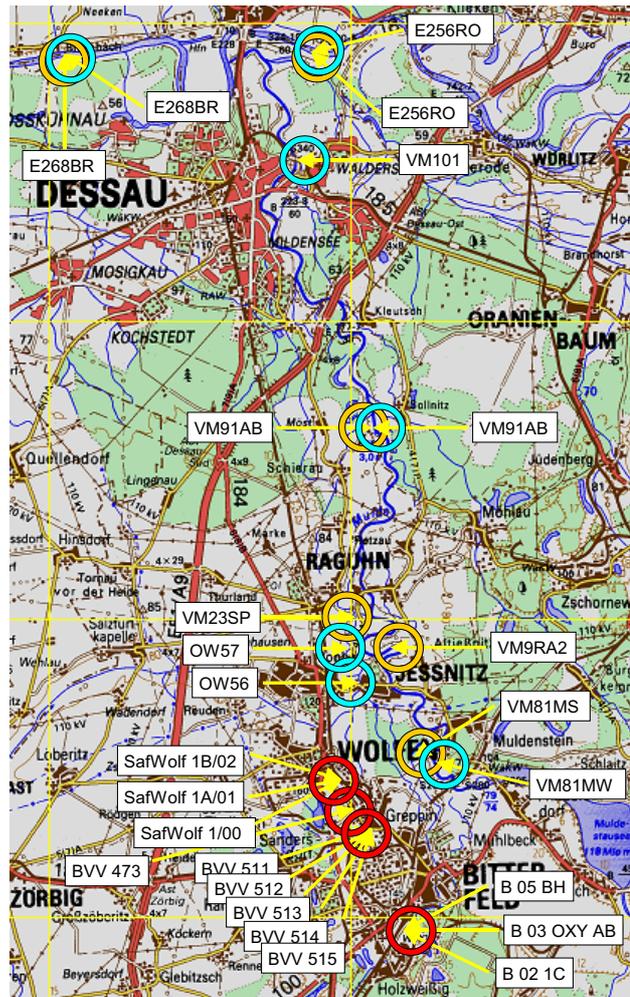
die Koordination mit dem UFZ Leipzig-Halle GmbH lag. Darüber hinaus wurde dort vom AP 8.2 (Dr. H. Weiß) am 17. 06. 03 beprobtes Grundwasser aus den Bohrungen SafWolf 1/00, 1A/00 und 1B/00 erhalten. Weitere Grundwasserproben aus dem Bitterfeld-Wolfener Gebiet (BVV-Brunnen, Beprobung am 03. 07. 03 und 07. 07. 03 durch AP 8.2) wurden über AP 8.4 an uns weitergeleitet. Die BVV-Wässer wurden auch an das Institut für Experimentelle und Klinische Toxikologie des Universitätsklinikums Hamburg-Eppendorf zu toxikologischen Studien (Prof. J. Westendorf) weitergegeben. Ausbaupläne bzw. Tiefenangaben zu den untersuchten Brunnen, sowie Daten zu Konzentrationen von Schadstoffen aus Monitoring-Analysen des beprobten Grundwassers wurden dankenswerterweise vom AP 8.2 (Dr. H. Weiß; über AP 8.4, Dr. S. Ertl) zur Verfügung gestellt.

Oberflächenwasserproben aus Mulde, Spittelwasser und Elbe wurden vom AP 3.10 in einer am 30. 09. 03 durchgeführten Probenahme entnommen. Die Auswahl der Probenahmeorte an Mulde und Elbe entsprach im wesentlichen denen der Sedimentbeprobung. Lediglich beim Spittelwasser wurde vom früheren Sedimententnahmeort abgewichen, da der Erfahrungsaustausch mit AP 8.3 (Prof. Dr. P. Wycisk) beim Statusseminar des Projekts in Freiberg, 27. - 29. August 2003 besonderes Interesse an Wasserproben ober- und unterhalb des Schachtgrabenzuflusses zum Spittelwasser ergeben hatte. Einen Eindruck des Spittelwassers zum Zeitpunkt der Beprobung geben die Fotos in Abb. 3-98 und 3-99. Die in Abb. 3-99 sichtbare Brücke lag bei der Überschwemmung August 2002 ca. 2 m unter der Wasseroberfläche.

Damit standen für die GC- und GC/MS-Untersuchungen drei Gruppen von Stichproben (Sedimente vom 14. - 17. April 2003, Grundwasserproben vom 17. - 19. Juni und 03. - 07. Juli 2003 sowie Oberflächenwasserproben vom 30. September 2003) aus jeweils relativ engen Zeiträumen zur Verfügung. Zwischenergebnisse aus diesen Untersuchungen wurden besonders mit der Isotopengeochemie (AP 8.4, Prof. W. Michaelis, Dr. S. Ertl) und der Toxikologie (Prof. J. Westendorf) ausgetauscht, sowie auf den Projekttreffen in Freiberg (27-29.08.2003) und Magdeburg (30.10.2003) präsentiert.

### 3.10.2 Untersuchungsgebiete und Methodik

Eine Übersicht des zwischen Holzweißig im Süden und der Elbe im Norden gelegenen Untersuchungsgebiets mit einer Kennzeichnung der Probenahmeorte gibt Abb. 3-100. Weitere Angaben zu den Proben, wie Gauß-Krüger Koordinaten, Entnahmetiefe der Grundwasserproben und Trockenmasse der Sedimente finden sich im Anhang K.1 (Tab. K-1 bis K-4).



**Abb. 3-100** Untersuchungsgebiet mit Probenahmeorten  
 rot: Grundwasser aus Bohrungen und SAFIRA-Pilotanlage,  
 blau: Wasser und braun: Sediment aus Elbe, Mulde und Spittelwasser

#### 3.10.2.1 Probenahme

Allgemeines zur Auswahl der Beprobungsorte und Probenahme wurde bereits erörtert. Die durch AP 8.2 erhaltenen Wasserproben wurden in vollständig gefüllten 1 l Steilbrustflaschen mit Schließstopfen angeliefert und bis zur Verwendung bei 4° C dunkel gelagert.

##### 3.10.2.1.1 Beprobung von Sedimenten

Sedimente wurden mit Hilfe eines an einer ausziehbaren Aluminiumstange eingespannten, ca. 100 ml fassenden Edelstahlriegels von der Oberfläche des Gewässergrunds entnommen. Bei der Elbe geschah dies einige Meter vom Ufer entfernt im Ablagerungsbereich von Bühnenfeldern, wobei Material von verschiedenen Stellen und aus verschiedenen Tiefen jeweils in einem Becherglas zu einer Mischprobe vereinigt wurde. Mulde und Spittelwasser wiesen überwiegend sandiges bis kiesiges Sediment auf, so dass bei der Mulde feinkörniges Sediment in Stillwasserzonen gesucht und beim Spittelwasser von



**Abb. 3-101** Beprobung der Mulde bei Niesau

der Oberfläche einer Schlammbank am Ufer genommen wurde.

Aliquote (5 - 15 g) der Mischproben wurden jeweils sofort im Gelände in speziell dazu angefertigte Schliffgläser mit NS 29 Schliffstopfen und Teflondichtring eingewogen und mit 30 ml n-Hexan/Aceton 9/1 (v/v) versetzt. Weitere 2 x 250 ml Sediment wurden in Schraubdeckelgläser mit teflonbeschichteten Deckeldichtungen sowie je 500 - 1000 ml in Polyethylenflaschen abgefüllt. Die Proben wurden bis zur Verwendung bei 4°C dunkel gelagert.

#### 3.10.2.1.2 Beprobung von Wasser

Wasserproben wurden den Gewässern in 1 l Steilbrustflaschen mit Schliffstopfen, die zur Probenahme an einer ausziehbaren Aluminiumstange eingespannt wurden, in einiger Entfernung vom Ufer aus Tiefen von ca. 0,5 - 1 m entnommen (Abb. 3-101). Die Proben wurden bis zur Verwendung bei 4°C dunkel gelagert.

#### 3.10.2.2 Probenaufbereitung

Bei Oberflächenwasser und einem Teil der Grundwasserproben wurden für jede Entnahmestelle zwei Parallelproben aufgearbeitet. Die Parallelproben der BVV-Wässer wurden zur Erprobung alternativer Methoden zurückgestellt, bei den SafWolf-Brunnen lag jeweils nur eine Probe vor.

##### 3.10.2.2.1 Extraktion und Fraktionierung von Sedimentproben

Die bereits im Gelände eingewogenen und mit Extraktionsmittel versetzten Sedimentproben wurden mit einem Hochgeschwindigkeitsdispersiergerät mehrfach mit n-Hexan/Aceton schonend bei Raumtemperatur extrahiert. Die organische Phase wurde jeweils durch Zentrifugieren vom Rückstand getrennt, eingeengt, entschwefelt und durch Chromatographie an 40 µm Silica-Gel enger Korngrößenverteilung in 6 Fraktionen getrennt (Details vgl. Anhang K.2.1). Die Extraktionseffizienz

wurde durch erneute Extraktion des Rückstands und GC-Analyse geprüft.

Die Sedimenttrockenmasse wurde durch Trocknung der Extraktionsrückstände bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Darüber hinaus wurden an Aliquoten der separat abgefüllten Parallelproben Trockenmasse, Gesamtkohlenstoffgehalt und gesamter organisch gebundener Kohlenstoff gemessen (vgl. Anhang K.2, Tab. K-4).

##### 3.10.2.2.2 Extraktion von Wasserproben

Wasserproben wurden sequentiell mit n-Pentan gefolgt von Dichlormethan im Scheidetrichter mit Hilfe einer Schüttelmaschine extrahiert. In der Regel wurde dazu ca. 1 l Probe eingesetzt, lediglich bei einigen extrem belasteten BVV-Brunnen wurde mit geringeren Mengen gearbeitet (Details vgl. Anhang K.2.2). Die Extraktionsausbeute mit n-Pentan und Dichlormethan wurde durch den Einsatz verschiedener interner Standards überwacht (Anhang K.2.2, Tab. K-6).

##### 3.10.2.3 Instrumentelle Analytik und Auswertung

Alle Extrakte der Proben wurden gaschromatographisch auf einer unpolaren fused silica Trennsäule mit ECD/FID-Detektion analysiert (vgl. Anhang K.3.1). Dadurch wurde die Eignung der Extrakte (GC-Trennung, Peakform, Störkomponenten, Schwefelentfernung) für die anschließende GC/MS-Analytik ermittelt, sowie das bei einem Injektionsvolumen von 1 µl (splittless bzw. on-column) vor den GC/MS-Analysen einzustellende Extraktvolumen abgeschätzt.

GC/MS-Analysen (vgl. Anhang K.3.2) aller Probenextrakte wurden mit einem VG Platform II (Micromass) Quadrupolmassenspektrometer durchgeführt. Diese Messungen bildeten die Grundlage für die Prüfung der Analysendaten (gaschromatographische Retentionszeiten, Massenspektren, relative Mengenanteile) auf Konsistenz durch Vergleich mit Parallelproben, Lösungsmittelkontrollen und Verfahrens-Blanks.

Zur Identifizierung bzw. Zuordnung der analysierten bekannten Substanzen, sowie zur Interpretation unbekannter Massenspektren, wurden die Spektren jedes Chromatogramms der GC/MS-Analysen mit Massenspektrendatenbanken (vgl. Anhang K.3.4) verglichen. Überwiegend wurde dafür die MassLib-Software (MSP Kofel, MassLib V8.7E (Copyright 1996-2004, MPI für Kohleforschung), über Citrix-Metaframe (Copyright 1999-2003, Citrix-Systems) zugängliche Server-Version) eingesetzt. Gaschromatographische Retentionszeiten wurden anhand eigener Retentionszeitdaten authentischer Referenzsubstanzen sowie publizierter Arbeiten geprüft (Donnelly et al. 1993, Garkani-Nejad et al. 2004, Gurka et al. 1996, 1997, Jørgensen et al. 2001, Lacorte et al. 2000, Lee et al. 1979, 1981, Rostad et al. 1986, Vassilaros et al. 1982, Xu et al. 2003). Chromatogrammabbildungen wurden für diesen Bericht überwiegend mit Masslynx 3.2 (Copyright 1998, Micromass Ltd) sowie mit MassLib erstellt.

Darüber hinaus wurde eine Reihe ausgewählter Proben durch GC/MS-Hochauflösungsanalysen mit einem VG 70-250 SE (Micromass) Sektorfeldmassenspektrometer, bei einer Massenauflösung von 10 000, unter vergleichbaren gaschromatographischen Bedingungen analysiert (vgl. Anhang K.3.3). Die damit erhaltenen exakten Massen ermöglichten die Bestimmung der Elementarzusammensetzung von Molekül- und Fragmentionen der Probenkomponenten, so dass getroffene Substanzzuordnungen wie auch aus der massenspektrometrischen Fragmentierung abgeleitete Strukturvorschläge damit unabhängig überprüft werden konnten. Zur Aufklärung unbekannter Probenkomponenten konnten mit Hilfe der ermittelten Summenformeln und Strukturvorschläge CAS-Datenbanksuchen nach entsprechenden Substanzen durchgeführt werden.

### 3.10.3 Ergebnisse

Die auf die detaillierte qualitative Analyse der Einzelprobe ausgerichtete GC/MS-Analytik (Non Target Screening) wurde auf Stichproben aus Sediment, Grundwasser und Oberflächenwasser von 22 Orten im Untersuchungsgebiet an der Unteren Mulde (vgl. Abb. 3-100) sowie einem Sediment aus der Tideelbe oberhalb Hamburgs angewandt (Anhang K.1, Tab. K-1). Die dabei aufgefundenen organischen Substanzen lassen sich im Prinzip biogenen, geogenen und anthropogenen Prozessen als Quellen zuordnen. In der folgenden, nach Sediment, Grundwasser und Oberflächenwasser gegliederten Darstellung der Ergebnisse wird weitgehend auf in den entsprechenden Kompartimenten omnipräsent oder als Hintergrundbelastung ubiquitär vorkommende organische Substanzen verzichtet. Den Schwerpunkt bilden aufgrund der besonderen Vorbelastung des Gebiets (vgl. auch Übersicht zum Grundwasser in Wycisk et al. 2003) wichtige sowie neue, von Monitoring-Routinen nicht erfasste oder als "anthropogene Marker" (Schwarzbauer et al. 2003) geeignete, organische Substanzen.

#### 3.10.3.1 Sedimente

Die Bindung organischer Substanzen ans Sediment wird durch vorhandene organische Geopolymere, messbar durch den TOC-Wert und den Gehalt feinkörnigen Materials, stark beeinflusst. Die untersuchten Sedimente waren mit TOC-Gehalten zwischen 1,1 und 1,8 % des Trockengewichts in dieser Hinsicht vergleichbar (Anhang K.2, Tab. K-4); lediglich das südlichste Muldesediment (Abb. 3-100, Kennung: VM81MS) mit nur 0,4 % TOC unterschied sich hier deutlich.

In Abstromrichtung der Gewässer betrachtet, ergab die Untersuchung folgende Charakterisierung der Kontamination durch organische Substanzen (Entfernungen Luftlinie, Details vgl. Anhang K.4.1).

VM81MS (Mulde, östlich Wolfen ca. 3 km nach dem Damm des Muldestausees): Das grobkörnige Sediment mit insgesamt geringer Belastung durch organische Schadstoffe enthielt als Hauptkomponenten biogene aliphatische Aldehyde (Kettenlängen von 22 - 30 Kohlenstoffatomen mit einem ausgeprägtem Maximum bei 26) und neben Phenylalkanen, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH, zahlreiche Vertreter von Naphthalin bis zu Benzfluoranthenen und Benzpyrenen, sowie einfach und zweifach methylierte zwei- und dreikernige PAH). Chlorierte Substanzen beschränkten sich auf Chlorbenzol, Dichlorbenzole, sowie DDD und DDT. In Spuren konnte Tetrabutylzinn nachgewiesen werden. Als Abbauprodukte von Octylphenolethoxylaten (APEO) bekannt, traten 3 Alkylphenole des in Abb. 3-102 (R = H, R = H, tert-butyl, R = tert-butyl) gezeigten Strukturtyps auf.

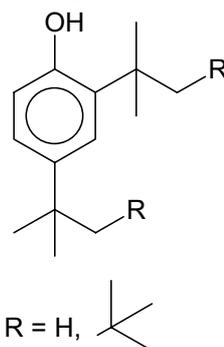
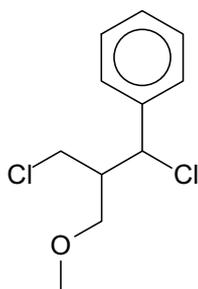


Abb. 3-102 Alkylphenole

VM9RA2 (Mulde, Altjeßnitz ca. 1,7 km vor der Verbindung Mulde - Spittelwasser): An diesem flussabwärts gelegenen, vom Spittelwasser noch unbeeinflussten Probenahmepunkt wurde feinkörnigeres Sediment angetroffen, das eine erheblich stärkere Kontamination als das Sediment VM81MS aufwies. Bei mindestens 10-fach gegenüber VM81MS erhöhten PAH- und Phenylalkangehalten war eine hohe auf DDT zurückzuführende Belastung festzustellen, erkennbar an der Präsenz fast aller bekannten Substanzen der DDT-Gruppe (DDT, DDD, DDE, DDMS, DDMU, DDNU, DDCN, Dichlorbenzophenon). Die HCH-Kontamination wurde im wesentlichen durch  $\alpha$ -HCH verursacht.

Chlorbenzol, die drei isomeren Dichlorbenzole, Xylole, Methyl-Ethylbenzole, Diethylbenzole, Styrol und Ethylvinylbenzol sowie Tetrabutylzinn bildeten Hauptkomponenten der Kontamination durch organische Substanzen in diesem Sediment. Auf die Vielzahl der in geringeren Mengen bzw. im Spurenbereich vorhandenen, überwiegend 2 - 3fach chlorierten Aromaten (weitere Chlorbenzole, Chlortoluole, Chlorxylole, Chlorstyrole, Chlornaphthaline, Chloranisole, Chloraniline, Chlordiphenylether), auf die hier nicht im einzelnen eingegangen wird, sei hingewiesen. Alkylphenole, wie in VM81MS (vgl. Abb. 3-102), wurden nicht detektiert.

Alkylsulfonsäurearylester, für die die Untere Mulde als eine wesentliche Quelle im Elbesystem festgestellt worden war (Franke et al. 1998a), erreichten in diesem Sediment sehr hohe Gehalte. Das komplexe technische Gemisch ist gaschromatographisch/massenspektrometrisch mit Hilfe selektiver Ionenchromatogramme in ca. 40 Phenylester und 70 Kresylester auftrennbar; die Alkylkettenlängen der Sulfonsäuren betragen 12 - 18 Kohlenstoffatome. Das Mengenverhältnis von Phenyl- zu Kresylestern lag bei ca. 1/5 und bereits einzelne Isomere stellten mit mg/kg-Konzentrationen (vergleichbar mit den Gehalten einzelner PAH und DDT-Metabolite) Hauptkomponenten der Kontamination mit organischen Substanzen dar.



**Abb. 3-103** 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan

1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan (Abb. 3-103) wurde im Muldesediment VM9RA2 als neue, bisher in der Umwelt nicht beschriebene Chlorverbindung identifiziert. Beide Diastereomere der Substanz traten im gleichen Konzentrationsbereich wie Chlorbenzol und m-Dichlorbenzol auf.

Die Untersuchung einer nahe dieser Beprobungsstelle an der Wasseroberfläche beobachteten, dünnen Schicht ergab überwiegend biogene Substanzen (langkettige Aldehyde, Carbonsäuren, sowie Benzyl- und  $\beta$ -Phenylethylcarbonsäureester), neben einer geringen DDT-Kontamination.

VM23SP (Spittelwasser, ca. 100 m vor der Verbindung Mulde - Spittelwasser): Das Sediment des Spittelwassers erwies sich als ausserordentlich belastet mit chlororganischen Substanzen. Neben den genannten Gruppen von Chloraromaten (besonders 3- bis 8-fach chlorierte Styrole, Chlornaphthaline, Dichlornaphthaline, 2,3,4,5-Tetrachloranisole, Pentachloranisole, 2,4'-Dichlor-4-hydroxydiphenylether, Chloraniline, Dichloraniline und sämtliche Chlorbenzole, Chlortoluole) waren die

Gehalte von HCH-Isomeren (überwiegend das  $\alpha$ - und  $\beta$ -neben dem  $\gamma$ -Isomer) und DDT mit seinen Metaboliten noch höher als im Muldesediment. Darüber hinaus traten chlorierte Butene und Butadiene, hauptsächlich 1,1,3,4-Tetrachlorbutadien, 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-1, 1,1,2,3,4- und 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien auf (die Strukturzuordnung aller Isomere erfordert entsprechende Referenzsubstanzen, die im zeitlichen Rahmen des ad-hoc Projekts nicht synthetisiert werden konnten).

Abgesehen von PAH und Phenylalkanen bildeten als nicht halogenierte Schadstoffe Diethylbenzole, Styrol, Ethylstyrole und Divinylbenzole Hauptkomponenten, ferner wurden Diphenylether, Dibenzylether, aromatische Amine (Diphenylamin, Methyl-diphenylamine, Phenyl-naphthylamin), Methylparathion, O,O,S-Trimethyl-dithiophosphat und Tetrabutylzinn nachgewiesen.

Das Spittelwasser-Sediment enthielt wie das Muldesediment VM9RA2 ebenfalls 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan (Abb. 3-103). Phenyl- und Kresylester aliphatischer Sulfonsäuren kamen demgegenüber an dieser nur ca. 1,6 km von der Entnahmestelle des Muldesediments VM9RA2 gelegenen Beprobungsstelle vergleichsweise lediglich in Spuren vor.

VM91AB (Mulde, Niesau ca. 4,5 km nach der Mündung des Spittelwassers in die Mulde): Gegenüber der muldeaufwärts gelegenen Sedimententnahmestelle VM9RA2 war die HCH-Belastung erhöht und das Isomerenmuster dem des Spittelwasser-Sediments VM23SP ähnlich (überwiegend das  $\alpha$ - und  $\beta$ -neben dem  $\gamma$ -Isomer). Zunahmen im Vergleich zu VM9RA2 waren für die Schadstoffe der DDT-Gruppe, Styrol, Ethylbenzole, sämtliche Chlorbenzole sowie besonders für Tetrabutylzinn festzustellen. Das oben beschriebene 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan (Abb. 3-103) und der im Spittelwasser-Sediment vorhandene 2,4'-Dichlor-4-hydroxydiphenylether sowie 1,1,2,4,4-Pentachlorbuten-1 und 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien traten hier ebenfalls auf, während viele andere Chloraromaten aus den stromaufwärts gelegenen Sedimenten VM9RA2 und VM23SP weniger leicht detektierbar waren. Ein Rückgang der Belastung mit Methylparathion und Alkylsulfonsäurearylestern war ebenfalls zu beobachten.

Die untersuchten Elbesedimente wurden anhand geeignet erscheinender Substanzen auf ihre Beeinflussung durch verfrachtetes Muldesediment betrachtet. Dazu können elbetypische Haloether (Franke et al. 1995c, 1998b, 1998c) und als anthropogene Marker für die Untere Mulde Tetrabutylzinn, Alkylsulfonsäurearylester sowie 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan dienen.

E256RO (Roßlau, Elbe Strom-km 256, ca. 2 km vor der Muldemündung): Die stärksten Belastungen dieses Sediments gingen von Phenylalkanen und PAH aus. Tetrachlorierte Bis(propyl)ether und im Vergleich zum Muldesediment VM9RA2 geringe Mengen von Alkyl-

sulfonsäurearylestern waren nachzuweisen, während Tetrabutylzinn lediglich in Spuren und 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan nicht festgestellt werden konnte.

E268BR (Brambach, Elbe Strom-km 268, ca. 5 km nach der Muldemündung): Nach dem Zusammenfluss mit der Mulde blieb der Anteil von tetrachlorierten Bis(propyl)ethern annähernd konstant. Ein leichter Anstieg von Alkylsulfonsäurearylestern war besonders auf die Zunahme des Anteils von Kresylestern zurückzuführen. Die Kontamination mit Tetrabutylzinn nahm drastisch zu, 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan wurde in Spuren gefunden.

E602FL (Fliegenberg, Tidelbe ca. 13 km westlich Wehr Geesthacht): Im Sediment der Elbe unterhalb von Geesthacht entsprach die Kontamination mit Tetrabutylzinn immer noch der des Elbsediments E268BR bei Brambach, während der Gehalt an Haloethern und Alkylsulfonsäurearylestern deutlich gesunken und 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan nicht mehr nachzuweisen war.

### 3.10.3.2 Grundwasser

Die analysierten Grundwasserproben entstammten sehr unterschiedlichen, westlich des Muldetals und in Nord-Südrichtung annähernd parallel dazu in Bitterfeld-Wolfen gelegenen Brunnen mit maximalen Distanzen von ca. 2 - 6 km zur Mulde (Abb. 3-100). In dem hydrogeologisch heterogenen Gebiet sind die Brunnen in Tiefen zwischen ca. 3 und 30 m unter Geländehöhe in verschiedenen Wasserkörpern verfiltert (Anhang K.1, Tab. K-3).

Viele der untersuchten Grundwässer waren charakterisiert durch ausserordentlich hohe Belastungen mit nur wenigen, regional sehr unterschiedlich auftretenden, organischen Schadstoffen. Neben diesen in laufenden Messprogrammen bereits gut dokumentierten Hauptkomponenten lagen oft andere, bisher nicht bekannt gewordene Substanzen als Neben- oder Spurenverunreinigungen vor. Schadstoffgehalte, die im folgenden für einige Substanzen angegeben werden (vgl. auch Anhang K.4), basieren auf begründeten, durch die verwendeten internen Standards ermöglichten Schätzungen, die jeweils Grössenordnungen verdeutlichen sollen und nicht mit Resultaten exakter quantitativer Bestimmung (die nicht Aufgabe des AP 3.10 war) gleichgesetzt werden dürfen. Für Qualitätsbewertungen, die an reinem Grundwasser oder Trinkwasser orientiert, Entscheidungen unterstützen sollen, kann es im übrigen nicht von Belang sein, ob ein Grenzwert um 4 oder 5 Zehnerpotenzen überschritten wird. Als Folge der allgemeinen Umweltverschmutzung ist heute auch als vergleichsweise "rein" einzustufendes Grundwasser oft im sub-ng/l-Bereich mit vielen organischen Schadstoffen kontaminiert.

SAFIRA-Pilotanlage: Die Brunnenschächte der SAFIRA-Pilotanlage (ca. 6 km westlich des Muldestaues) erhalten Grundwasser aus Horizontalfiltern, die in ca. 22 m Tiefe im Wasserkörper des gleichen quartären Grundwasserleiters liegen und daher alle das gleiche Wasser fördern. Das Grundwasser wurde am Zulauf des Brunnens B 05 beprobt (B 05 BH); das Wasser aus den Brunnen B 03 und B 02 war in den dort installierten Reinigungsstufen mit einem Oxydationskatalysator (B 03 OXY AB) bzw. durch Aktivkohleabsorption und anaerob mikrobiellen Umsatz (B 02 1C Abl.) behandelt worden. Eine auf wesentliche Substanzen beschränkte Übersicht der in den drei Proben identifizierten Schadstoffe liefert Tab. K-8 im Anhang K.4.2, wo auch halbquantitative Schätzungen der Konzentrationen einiger Schadstoffe angegeben sind.

B 05 BH: Das anaerobe, stark H<sub>2</sub>S-haltige Grundwasser an dieser südlichsten Entnahmestelle im Untersuchungsgebiet von AP 3.10 war extrem mit Chlorbenzol kontaminiert. In der Konzentration folgten p- und o-Dichlorbenzol sowie Tris(isopropyl)phosphat (ca. 1 - 10 % bezogen auf die Chlorbenzolmenge). Bedeutende Nebenkomponenten waren Chlorthiophen, Chlortoluol, m-Dichlorbenzol, o- und p-Chlorphenol, Dibutylether, Ethylbenzol und Ethylkresol. Darüber hinaus konnten als grundwasserrelevante Schadstoffe in µg/l-Konzentrationen vorliegende, neue Ethylacetale des Chlor- und Dichlorethanol identifiziert werden (Abb. 3-104, die stereogenen Elemente der beiden Trioxa-Verbindungen (rechts) führen zu Enantiomeren und Diastereomeren).

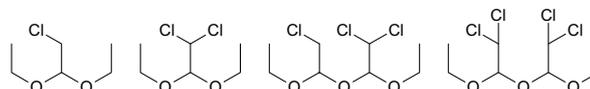


Abb. 3-104 Chlorethylacetale im Grundwasser bei der SAFIRA-Pilotanlage

Erstmals hier beobachtet wurde auch Methansulfonsäure-o-kresylester (Abb. 3-105), der möglicherweise nur einen Vertreter einer Reihe von Phenyl- und Kresylestern kurzkettiger (Methan-, Ethan-, Propan-) Sulfonsäuren darstellt, deren Strukturbeweis im zeitlichen Rahmen des ad-hoc Projekts jedoch nicht abgeschlossen werden konnte.

Auf die chemische Verwandtschaft dieser Substanzen mit langkettigen Alkylsulfonsäurearylestern, die im Muldesediment vorkommen, sei hingewiesen.

B 03 OXY AB: Das Ablaufwasser der katalytischen Oxidation des Brunnens B 03 der Pilotanlage erwies sich im Vergleich mit dem Grundwasser B 05 BH als praktisch unverändert hoch belastet. Überraschend war, dass

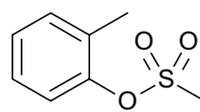


Abb. 3-105 Methansulfonsäure-o-kresylester

oxymethylierte Chlor- und Dichlorphenole sowie thiomethyliertes Phenol (2-(Methylthio)phenol) und Dichlorbenzol (2-(Methylthio)dichlorbenzol) hier auftraten, die im ursprünglichen Grundwasser nicht nachgewiesen worden waren. Entsprechendes gilt für n-Butylsulfonamid Indol, Benzothiazol, 2-Methylthiobenzothiazol und einige Alkylphosphat- und Alkylphthalat-Weichmacher (Tab. K-8). Die Übertragung von Oxymethylgruppen und bei hohem Sulfid-Angebot auch Thiomethylgruppen auf halogenierte Aromaten ist denkbar, die Ursache (katalytische Oxidation oder Mikroorganismen, auf deren Aktivität das Indol evtl. hindeutet) jedoch nicht bekannt.

B 02 1C Abl.: Demgegenüber war die Wasserbelastung nach der Aktivkohlestufe des Brunnens B 02 wesentlich zurückgegangen (vgl. Abb. 3-106, Gaschromatogramme von Pentanextrakten).

BVV-Brunnenreihe: Nördlich der SAFIRA-Pilotanlage wurde Grundwasser aus einer im Abstand von ca. 2,5 - 3 km von der Mulde parallel zum Muldetal gelegenen Brunnenreihe untersucht. In Südost-Nordwestrichtung betrachtet (BVV 515 - BVV 473), liegen die Brunnenfilter bei Geländehöhen zwischen ca. 74 und 77 m NN in Tiefen von ca. 8, 22, 18, 12, 30 und 8 m unter Gelände

(vgl. Anhang K.1, Tab. K-3, sowie Bericht AP 8.4, Abb. 3-104) in unterschiedlich belasteten Wasserkörpern. Den großen Unterschied zwischen den Grundwasserproben vermittelt spontan auch der optische (vgl. Abb. 3-107) und olfaktorische Eindruck.

Die Färbung der braun - tiefschwarz gefärbten Wasser (Bild rechts, die Probe BVV 511 ist hier auch in dünner Schicht dargestellt), blieb bei pH 13 im Wasser gelöst, war bei pH 1 fällbar und ging nach Abtrennung teilweise mit Ethanol wieder in Lösung. Huminsäure aus huminsäurereicher Weichbraunkohle (Lignite), die in diesem Gebiet vorkommt, kann die Ursache der Färbung sein, jedoch enthalten Schwelabwässer aus der Braunkohleverschmelzung, die lange eine Rohstoffbasis der chemischen Industrie hier war, ebenfalls vergleichbare hochmolekulare huminsäureartige Substanzen (Becker et al. 1996, Stottmeister et al. 2002). Obgleich der Huminsäuregehalt bei den drei betroffenen Brunnen mit der Brunnentiefe zunahm, zeigte BVV 513, der sowohl geographisch als auch in der Filtertiefe zwischen BVV 512 und BVV 514 liegt, keine Braunfärbung durch Huminsäure.

Die deutlich gewordene starke Heterogenität im Grundwasser prägte sich auch durch die kleinräumig sehr unterschiedlichen chemischen Verunreinigungen der

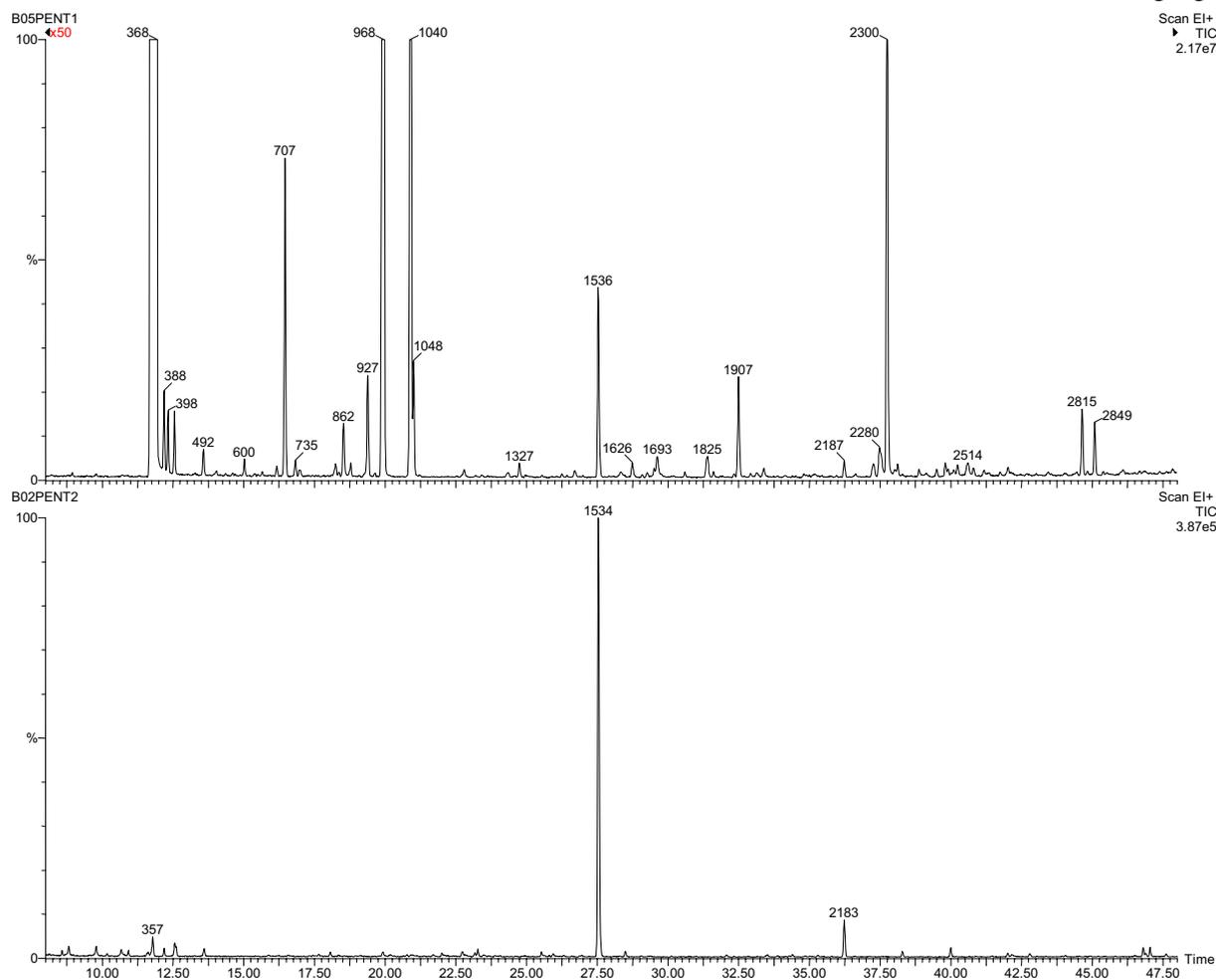
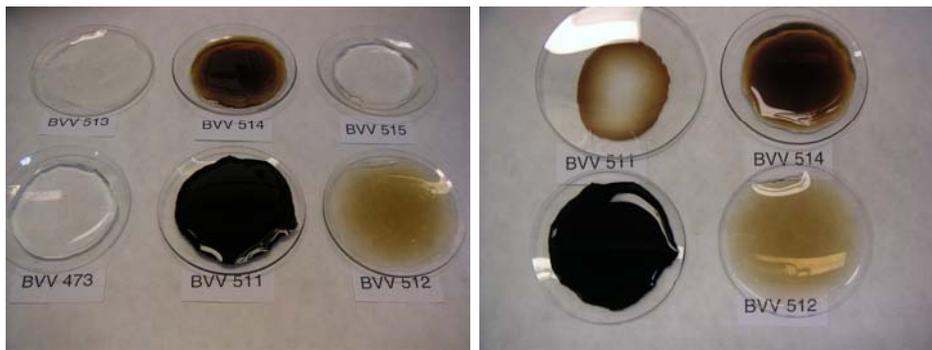


Abb. 3-106 GC/MS-Chromatogramme der Wasserproben B 05 BH (oben) und B 02 1C Abl. (unten). Peak-Nr. 1534(36), 2183(87) interne Standards. Zur Substanzzuordnung vgl. Anhang K.4.2, Tab. K-8



**Abb. 3-107** Grundwasserproben  
 BVV-Brunnenreihe

teilweise extrem belasteten Wässer aus (BVV 511, 512: flüchtige Organohalogenverbindungen, BVV 512 - 514: Chlorphenole). Eine Übersicht der in den sechs Proben identifizierten Schadstoffe liefert Tab. K-9 im Anhang K.4.2. Aus methodischen Gründen - Aufkonzentrierung der Extrakte im Vakuum - werden flüchtige OHV erst ab Trichlorethen wiedergefunden.

**BVV 515** (Tiefe 7,34-10,34): Unter den organischen Substanzen im Grundwasser aus dem südlichsten der untersuchten BVV-Brunnen waren besonders die große Anzahl von Chlorbenzolen, die HCH-Kontamination, chlorierte Acetale sowie 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (s. u.) auffällig, die im einzelnen jedoch nicht das extreme Konzentrationsniveau anderer BVV-Brunnen erreichten.

**BVV 514** (Tiefe 21,44-24,44): Der Brunnen, der dunkelbraunes Wasser lieferte, befindet sich in einem stark mit Chlorphenolen belasteten Wasserkörper. Die Gehalte der Chlorphenole stiegen in Richtung BVV 513 deutlich an.

**BVV 513** (Tiefe 16,87-19,87): Gegenüber dem hochbelasteten Brunnen BVV 514 traten zusätzlich Tri- und Tetrachlorethan und -ethen auf und die Chlorphenolmenge nahm nochmals erheblich zu. Das extrem chlorphenolartig, brenzlich riechende Wasser war nicht erkennbar huminsäurehaltig und ungefärbt.

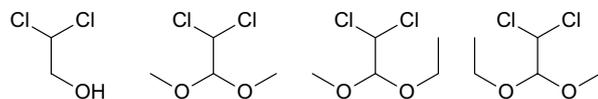
**BVV 512** (Tiefe 11,07-14,07): Die Zusammensetzung des bräunlichen Wassers war mit im Vergleich zu BVV 513 gestiegenem Tri- und Tetrachlorethan und -ethen und zurückgegangenen Chlorphenolen, die gleichwohl weiter zu den Hauptkomponenten gehörten, durch besonders viele weitere chlorierte organische Substanzen gekennzeichnet (o-Chlorbenzaldehyd, Chlornaphthaline, chlorierte und hydroxylierte Diphenylether, Dichlorbenzophenon, Thiophenthiol, Diphenylsulfon). Auffällig war, dass chlorierte Acetale wie in BVV 515 und in hoher Konzentration Dichlorethanol vorlagen.

**BVV 511** (Tiefe 30,05-31,05): Das tiefschwarze Wasser (s. o.) wies extrem hohe Mengen Tri- und Tetrachlorethen auf. Chlorphenole kamen nicht vor. Neben Spuren von Chlorbenzolen waren Thiophenthiol, die Terpene Fenchon, Campher, Borneol, Carvenon (alle auch in BVV 512, vgl. 10.4.2, Tab. K-9) sowie mit 1,1-Dichlor-

2,2-dimethoxyethan eines der Acetale (vgl. BVV 512, 515) vertreten.

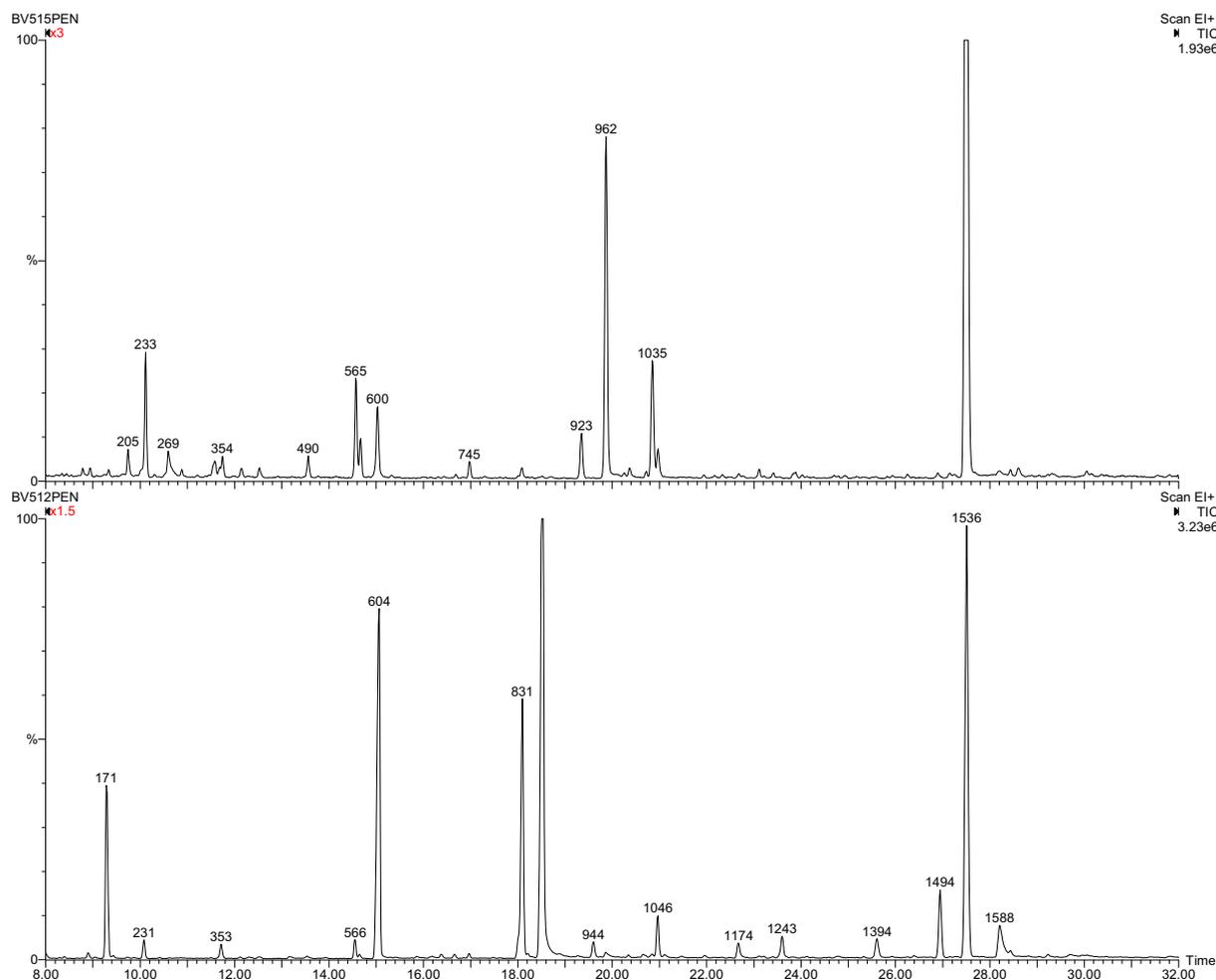
**BVV 473** (Tiefe 6,96-9,96): Das ähnlich wie BVV 515 gemessen an den Verhältnissen in Bitterfeld-Wolfen hier nicht so extrem kontaminierte Grundwasser (Chlorbenzole, Chloraniline) enthielt *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff, der auch in BVV 512 und 515 vorkam (vgl. Anh. 10.4.2, Tab. K-9) und *N,N*-Diphenyl-*O*-ethylcarbammat, das nirgends sonst im Grundwasser, jedoch im Flusswasser aufgetreten war. In Beziehung zu den enthaltenen höher chlorierten Benzolen ist die auffällige HCH-Kontamination zu sehen (s. u.).

Im Grundwasser des Brunnens BVV 512 (ca. 12 m tief) wurden erneut Dichlorethylacetale (vgl. SAFIRA-Brunnen B 05 BH) sowie 2,2-Dichlorethanol identifiziert (Abb. 3-108).



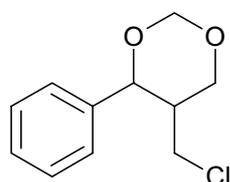
**Abb. 3-108** Chlorethylacetale im Grundwasser  
 (BVV-Brunnen)

Die Gehalte der Acetale (1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyethan > 1,1-Dichlor-2-methoxy-2-ethoxyethan > 1,1-Dichlor-2,2-diethoxyethan, vgl. Abb. 3-109 unten, Nr. 604, 831, 1046) lagen in der Größenordnung von Chlorbenzol und Trichlorethan, die von Dichlorethanol noch erheblich darüber. In dem wie BVV 512 relativ flach (ca. 8 m) verfilterten Brunnen BVV 515 traten die drei Acetale im umgekehrten Mengenverhältnis auf (1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyethan < 1,1-Dichlor-2-methoxy-2-ethoxyethan < 1,1-Dichlor-2,2-diethoxyethan), 2,2-Dichlorethanol fehlte. BVV 473 (ca. 8 m) enthielt in Spuren 1,1-Dichlor-2,2-diethoxyethan. Das 1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyethan konnte darüber hinaus in BVV 513 (ca. 18 m) und in Spuren im tiefsten Brunnen BVV 511 (ca. 30 m) nachgewiesen werden. Bis-Acetale und Monochlorethylacetale, wie im Grundwasser bei der SAFIRA-Pilotanlage (Abb. 3-104) anwesend, lagen im Wasser der BVV-Brunnen nicht vor. Obwohl sich demnach die Chlorethylacetalmuster der beiden Areale deutlich unterscheiden, stammen die Substanzen aus den gleichen chemischen Prozessen.



**Abb. 3-109** GC/MS-Chromatogramme (Ausschnitt) der Wasserproben BVV 515 (oben) und BVV 512 (unten). Peak-Nr. 1536, interner Standard. Zur Substanzzuordnung vgl. Anhang K.4.2, Tab. K-9

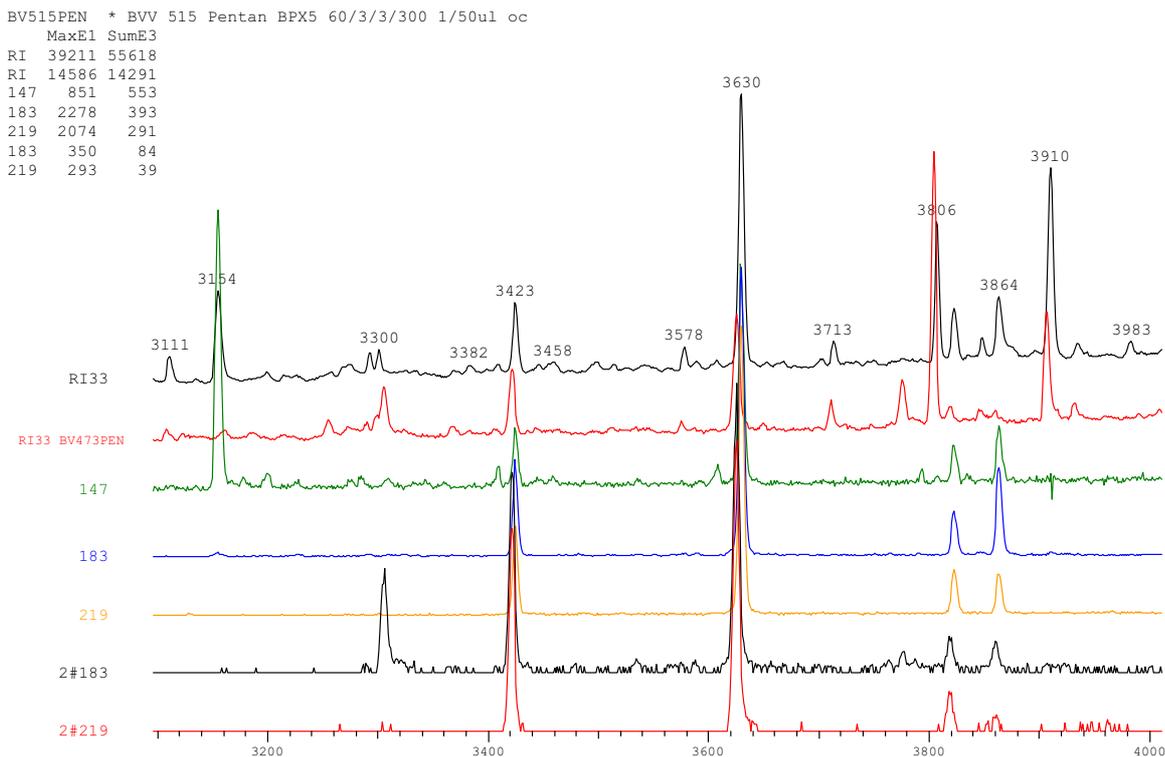
Neben der neuen Schadstoffgruppe der chlorierten Ethylacetale, die auf Dichloracetaldehyd-Chemie zurückzuführen sind, konnte 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan, ein Formaldehydacetal (Abb. 3-110) im Grundwasser BVV 515 identifiziert (Abb. 3-111, Nr. 3154) werden. Die Substanz, deren Kohlenstoffgerüst und Funktionalisierung dem 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan aus dem Sediment der Mulde und des Spittelwassers (vgl. Abb. 3-103) entspricht, war als Umweltkontaminante bisher unbekannt. Technisch ist 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan (u. a. ein mögliches Vorprodukt zur Synthese von 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan) aus Styrol, Formaldehyd und Salzsäure durch Prins-Reaktion unter speziellen Bedingungen darstellbar (Cervený et. al 1980) und wahrscheinlich haben entsprechende, in Bitterfeld-Wolfen durchgeführte Verfahren zur Emission beider Substanzen geführt.



**Abb. 3-110** 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan

Im Gegensatz zum Grundwasser bei der SAFIRA-Pilotanlage südlich der BVV-Brunnen, das u. a. deutlich mit Substanzen der DDT-Gruppe jedoch nicht erkennbar mit HCH belastet war (vgl. Anhang K.4.2, Tab. K-8), trat in den BVV-Wässern aus der DDT-Gruppe lediglich 4,4'-Dichlorbenzophenon als Spurenkomponente auf. Eine HCH-Kontamination des Grundwassers konnte bei BVV 515 ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -HCH) und auf niedrigerem Konzentrationsniveau bei BVV 473 (Pentachlorcyclohexan,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -HCH) beobachtet werden (vgl. Abb. 3-111), wobei die HCH-Muster der Brunnen sehr ähnlich sind und genau dem des Wassers (OW57 s. u.) nicht jedoch dem des Sediments aus dem Spittelwasser entsprechen. Die übrigen untersuchten BVV-Brunnen wiesen keine erkennbare HCH-Belastung auf.

SafWolf-Brunnen: Die eng benachbarten Brunnen SafWolf 1, 1A und 1B sind, ca. 1 km nördlich von BVV 473 und 2,5 km von der Mulde entfernt, in Tiefen von ca 25, 10 und 3 m unter der Geländeoberfläche verfiltert (vgl. Anhang K.1, Tab. K-3). Damit bot sich die Gelegenheit, an diesem Standort die Tiefenverteilung organischer Substanzen im Grundwasser aufzunehmen.



**Abb. 3-111** GC/MS-Chromatogramme (Ausschnitt) der Wasserproben BVV 515 und BVV 473 (1-7 von oben: 1-2 Totalionenstrom, 3-7 m/z 147, 183, 219, 183, 219; 1, 3-5 BVV 515; 2, 6-7 BVV 473; Nr. 3154 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan, 3305 Pentachlorcyclohexan, 3423  $\alpha$ -HCH, 3630  $\gamma$ -HCH, 3806 Di-iso-butylphthalat, 3820  $\delta$ -HCH, 3864  $\epsilon$ -HCH, 3910 *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff)

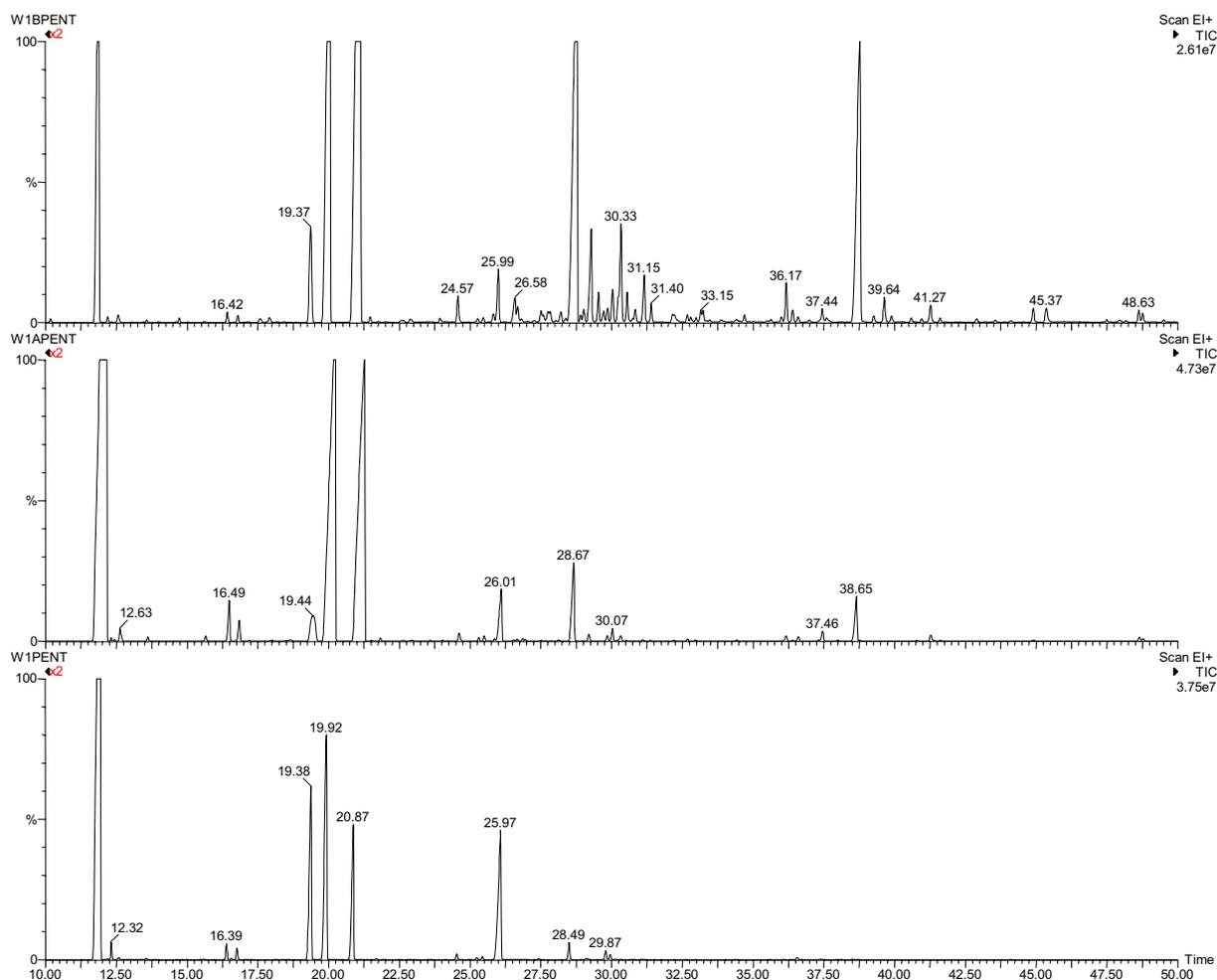
Das aus diesen Brunnen erhaltene, klare, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Grundwasser zeichnete sich durch – auch für anaerobes Grundwasser – extrem hohe Schwefelgehalte aus (der beim Einengen der Extrakte kristallin ausfiel). Die Wässer wiesen ausserordentlich hohe Verunreinigungen mit Chlor-, Dichlor-, Trichlor- und Tetrachlorbenzolen sowie Chloranilinen auf. Darüber hinaus identifizierte Neben- und Spurenverunreinigungen sind im Anhang K.4.2 aufgeführt (Tab. K-10, aus der fast unübersehbaren Zahl der Spurenkontaminanten dieser Wässer ist hier lediglich eine Auswahl berücksichtigt), wobei ergänzend halbquantitative Abschätzungen der Konzentration vieler Komponenten angegeben sind. Abb. 3-112 verdeutlicht die Veränderung der Wasserbelastung durch weniger polare Schadstoffe mit zunehmender Tiefe. Die Hauptkomponenten waren hier Mono- bis Tetrachlorbenzole (Abb. 3-112 oben: SafWolf 1B/02, Filter 2,60-5,60 m unter Geländeoberkante).

Chlor- und Dichlorbenzolgehalte stiegen zunächst mit zunehmender Tiefe an (Abb. 3-112 Mitte: SafWolf 1A/01, Filter 8,00-11,00 m unter Geländeoberkante), während bei Tri- und Tetrachlorbenzolen eine Abnahme der Konzentration zu beobachten war. In großer Tiefe (Abb. 3-112 unten: SafWolf 1/00, Filter 24,00-27,00 m unter Geländeoberkante) herrschte Chlorbenzol neben 1,3-Dichlorbenzol vor; die Gehalte der übrigen Chlorbenzole waren deutlich gesunken. Wie Abb. 3-112 entnommen werden kann, zeigten viele weitere Substanzen

(vgl. Anhang K.4.2, Tab. K-10) ein vergleichbares Tiefenprofil.

Bei polaren organischen Wasserinhaltsstoffen, für die Abb. 3-113 eine entsprechende Darstellung liefert, lagen im einzelnen kompliziertere Konzentrationsverläufe vor. Die Hauptkomponenten Phenol (Id.-Nr. 17.71),  $\beta$ -Naphthol (45.37), *p*-Nitrophenol (45.80) und *p*-Nitroanilin (49.37) im oberflächennahen Grundwasser sowie Alkylphenole nahmen mit der Tiefe schnell ab. Anilin (18.03) zeigte ein Konzentrationsmaximum in der mittleren Tiefe und Chloraniline (25.99, 29.87, 30.07) waren in hoher Konzentration bis in die grösste Tiefe vorgedrungen.

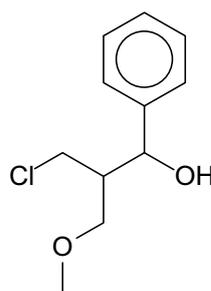
Genauere quantitative Bestimmungen dürften hier ein detailliertes, konsistentes Bild des Konzentrationsverlaufs vieler Wasserinhaltsstoffe liefern. Das Substanzmuster der Hauptkomponenten (Chlorbenzole, Chloraniline) der SafWolf-Brunnen wurde, im vergleichsweise damit geringer belasteten Grundwasser des ca. 1 km entfernten Brunnens BVV 473 ebenfalls festgestellt; das dort charakteristische HCH-Muster konnte in den mit HCH kaum kontaminierten SafWolf-Brunnen nicht bestätigt werden. Die übrigen chlorphenolbelasteten BVV-Brunnen wiesen keine Ähnlichkeit des Belastungsprofils mit den SafWolf-Brunnen auf. Bemerkenswert war jedoch eine Serie von *N,N'*-Dialkyl-*N,N'*-diphenylharnstoffderivaten, von denen die Hauptkompo-



**Abb. 3-112** GC/MS-Chromatogramme (Ausschnitt) von Pentanextrakten der Wasserproben SafWolf 1B, 1A, 1 (von oben). Zur Substanzzuordnung vgl. Anhang K.4.2, Tab. K-10

nente *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff auch im Wasser aus BVV 473, 512 und 515 vorhanden war.

Im Wasser der Brunnen SafWolf 1B und 1A wurden im Spurenbereich verschiedene unbekannte Chlorverbindungen gefunden, deren Strukturaufklärung bisher nicht abgeschlossen ist. In wesentlich größerer Menge lagen die beiden Diastereomeren einer Verbindung vor (Abb. 3-112, 3-113, Id.-Nr. 48.60), die strukturell zu dem im Grundwasser BVV 515 identifizierten 5-Chlor-methyl-4-phenyl-1,3-dioxan (Abb. 3-110) gehört. Die als 1-Hydroxy-1-phenyl-2-methoxymethyl-3-chlorpropan charakterisierte Substanz (Abb. 3-114) unterscheidet sich lediglich durch den Austausch eines Chloratoms gegen eine OH-Gruppe von dem im Sediment von Mulde und Spittelwasser identifizierten 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan (Abb. 3-103).



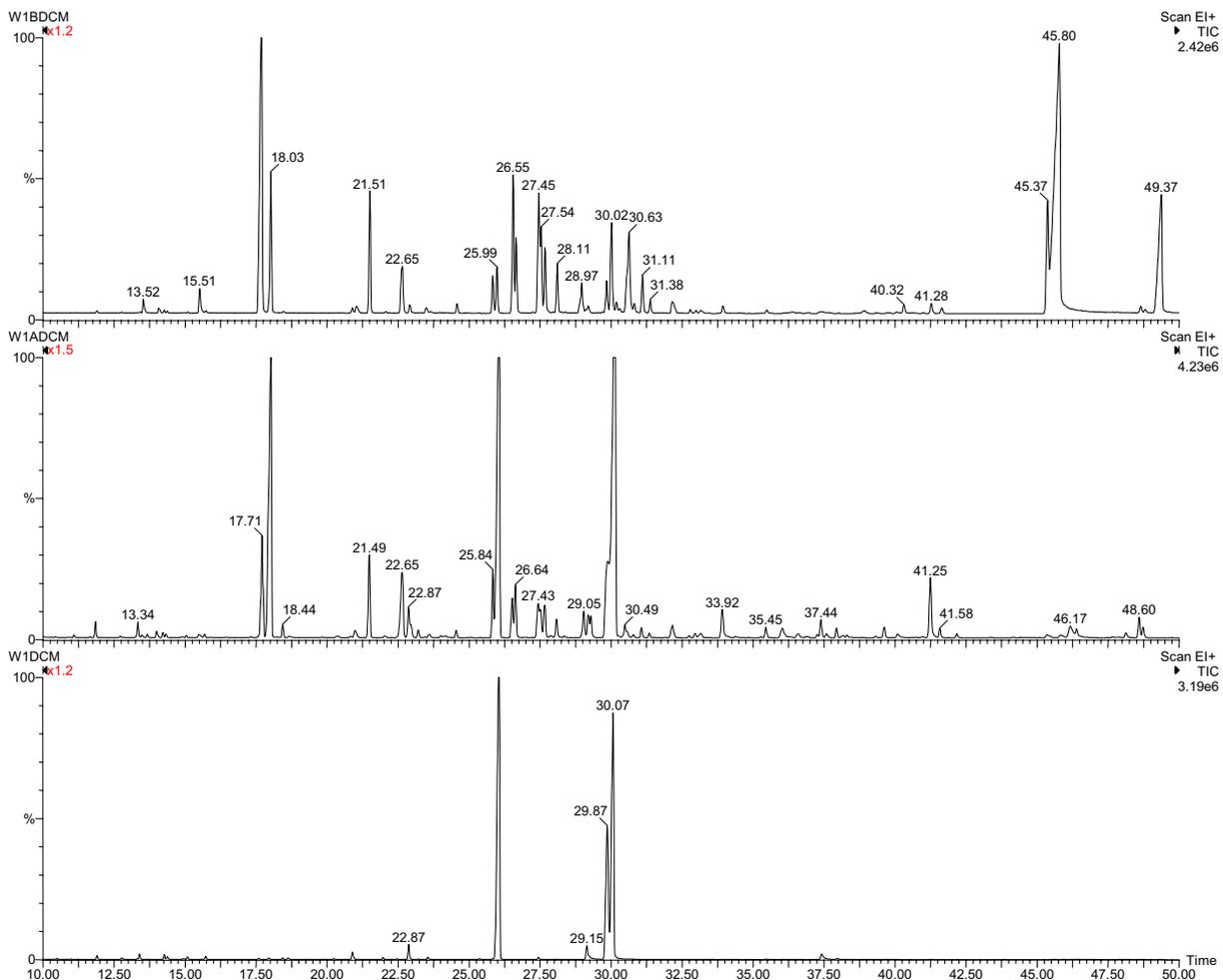
**Abb. 3-114** 1-Hydroxy-1-phenyl-2-methoxymethyl-3-chlorpropan

telbare Flutfolgen, die die Wasserqualität negativ beeinflussen, können durch den verstärkten Sickerwasserzufluss aus kontaminierten Flächen nach Rückgang der Flut sowie durch Erosion flussnaher - möglicherweise nicht bekannter - Altlasten hervorgerufen werden. Langfristig wirksam wäre der verstärkte Zustrom kontaminierten Grundwassers infolge dauerhaft veränderter hydrologischer Gradienten im Untergrund.

### 3.10.3.3 Oberflächenwasser

Akute Auswirkungen des Hochwassers auf die Wasserqualität betroffener Gewässer lassen sich nur während oder kurzfristig nach der Überflutung untersuchen. Mit-

Im Vergleich zu kurzzeitigen Störungen eines Gewässerzustands während Überschwemmungen haben naturgemäss langfristig wirkende Verschlechterungen der Schadstoffsituation des Oberflächenwassers unter ökologischen Gesichtspunkten problematischere Auswirkungen.



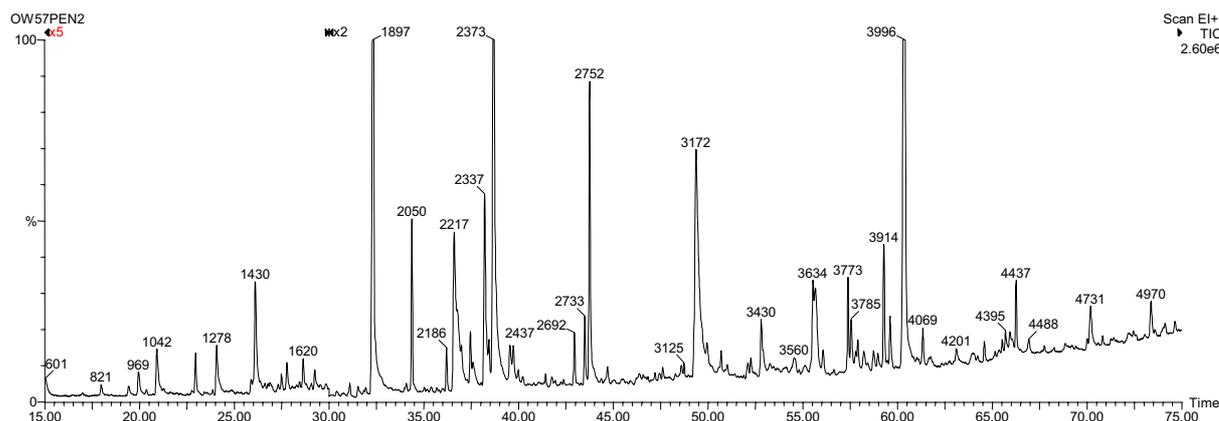
**Abb. 3-113** GC/MS-Chromatogramme (Ausschnitt) von Dichlormethanextrakten der Wasserproben SafWolf 1B, 1A, 1 (von oben). Zur Substanzzuordnung vgl. Anhang K.4.2, Tab. K-10. Die beiden Signalgruppen im Retentionszeitbereich 25 - 32 min sind überwiegend auf C<sub>2</sub>-Alkyl- und C<sub>3</sub>-Alkylphenole zurückzuführen.

gen. Das entlang der Mulde, aus dem Spittelwasser und der Elbe entnommene Flusswasser (Abb. 3-100) wies große Unterschiede der Belastung durch organische Schadstoffe auf. Sofern die bei dieser Untersuchung, die quasi eine Momentaufnahme der Wasserbelastung zum Zeitpunkt der Probenahme liefert, festgestellten Substanzen mit Flutereignissen in Verbindung gebracht werden können, handelt es sich um mittel- bis langfristig wirksame Flutfolgen. In Abstromrichtung der Gewässer betrachtet, ergab sich folgende Charakterisierung der Kontamination durch organische Substanzen (Entfernungen Luftlinie, Details vgl. Anhang K.4.3, Tab. K-11).

VM81MW (Mulde, östlich Wolfen ca. 3 km nach dem Damm des Muldestausees): Das Wasser der Mulde war an dieser Beprobungsstelle (wie das früher in der Nähe entnommene Sediment) vergleichsweise gering mit organischen Schadstoffen kontaminiert. Eine Ausnahme bildeten Chlorpropylphosphate, sowie geringer konzentrierte Alkyl- und Alkoxyalkylphosphate. Andere unerwartete Hauptkomponenten waren  $\beta$ -Cyclocitral und 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol. In geringerer Menge traten 4-Oxoisophoron, Tonalid (AHTN), Gala-

xolid (HHCB), Galaxolidon (Franke et al. 1999) sowie ein weiteres, noch unidentifiziertes Oxidationsprodukt polycyclischer Moschusduftstoffe auf. Hinzuweisen ist auf *N,N*-Diethyl-*m*-toluamid (DEET), *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff, Carbamazepin, 2,4,6-Tris(*N,N*-bis(methoxymethyl)amino)-1,3,5-triazin (Hexamethoxymethylmelamin, ein Melamin-Formaldehyd Kondensationsprodukt) und das Triazinherbizid Terbutylazin, während das flussabwärts in großer Menge gefundene Prometrin nicht vorkam.

OW56 (Spittelwasser in Jessnitz, ca. 600 m südl. Schachtgraben, ca. 3,3 km nördlich der SafWolf-Brunnen): Die Wasserprobe aus dem Spittelwasser enthielt überwiegend andere organische Substanzen als das Muldewasser am Beprobungspunkt VM81MW.  $\beta$ -Cyclocitral, 4-Oxoisophoron, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol und 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutytrat, insbesondere aber Chlorpropylphosphate wurden nicht beobachtet. Es bestand eine erkennbare Kontamination mit Chlorbenzolen, HCH-Isomeren, den Triazinherbiziden Simazin und besonders Prometrin; Terbutylazin trat



**Abb. 3-115** GC/MS-Chromatogramm des Pentanextrakts der Wasserprobe OW57  
 Ausschnitt 15 - 75 min, 15 - 30 min 5×, 30 - 75 min 2× verstärkt. Zur Substanzzuordnung vgl. Anhang K.4.3, Tab. K-11.

nicht auf. Coffein, das häufiger in Gewässern gefunden wird, wurde ebenfalls beobachtet.

OW57 (Spittelwasser, ca. 450 m nördl. Schachtgraben): An diesem, nur ca. 1 km von der flussaufwärts gelegenen Probenahmestelle entfernten Ort war das Spittelwasser ausserordentlich belastet. Viele zusätzliche organische Substanzen waren in extremer Menge in das Gewässer gelangt, so dass, wie auch das ca. 1 km flussabwärts beprobte, hochkontaminierte Sediment (VM23SP) zeigte, in diesem Gebiet äußerst wirksame Schadstoffquellen angenommen werden müssen. Einen Eindruck des im Wasser vorliegenden Substanzgemischs, in dem die Konzentrationen gewöhnlich immer sichtbarer, biogener Verbindungen vernachlässigbar waren, vermittelt Abb. 3-115.

Hauptkomponenten unter den Wasserinhaltsstoffen (Abb. 3-115) waren stickstoffhaltige Chloraromaten wie Chloraniline (Nr. 1430: 2-Chloranilin, 2217: 2,4-Dichloranilin) und Chlornitrobenzole (Nr. 1897: 2-Chlornitrobenzol, 2337: 2,5-Dichlornitrobenzol, 2373: 3,4-Dichlornitrobenzol). Das Triazinherbizid Prometrin (Nr. 3996) war zwar schon flussaufwärts im Spittelwasser nachgewiesen worden, doch stieg seine Menge hier um Größenordnungen an. Entsprechendes gilt für 2-Methylthiobenzothiazol (Nr. 3172), HCH-Isomere (Nr. 3430:  $\alpha$ -HCH), Chlorpropylphosphate (Nr. 3634: Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat, 4970: Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat), *N,N*-Diphenyl-O-ethylcarbamate (Nr. 3785), *N,N*-Diethyl-*N,N*-diphenylharnstoff (Nr. 3914), flüchtige OHV (Nr. 601 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 821: Pentachlorethan), Chlorbenzole (Nr. 969: 1,4-Dichlorbenzol, 1042: 1,2-Dichlorbenzol, 1620: 1,2,4-Trichlorbenzol) sowie Tetrabutylzinn (Nr. 3125). Gleichfalls zu Hauptkomponenten zählen verschiedene unbekannte, zum Teil chlorierte Substanzen (Nr. 2050, 2692, 2752, 3773, 4201) deren Strukturauflösung zum Projektende nicht abgeschlossen ist. In früheren Untersuchungen zur Kontamination der Unteren Mulde mit organischen Schadstoffen waren verschiedene Cyanoethylaniline identifiziert worden (Franke et al 1995b).

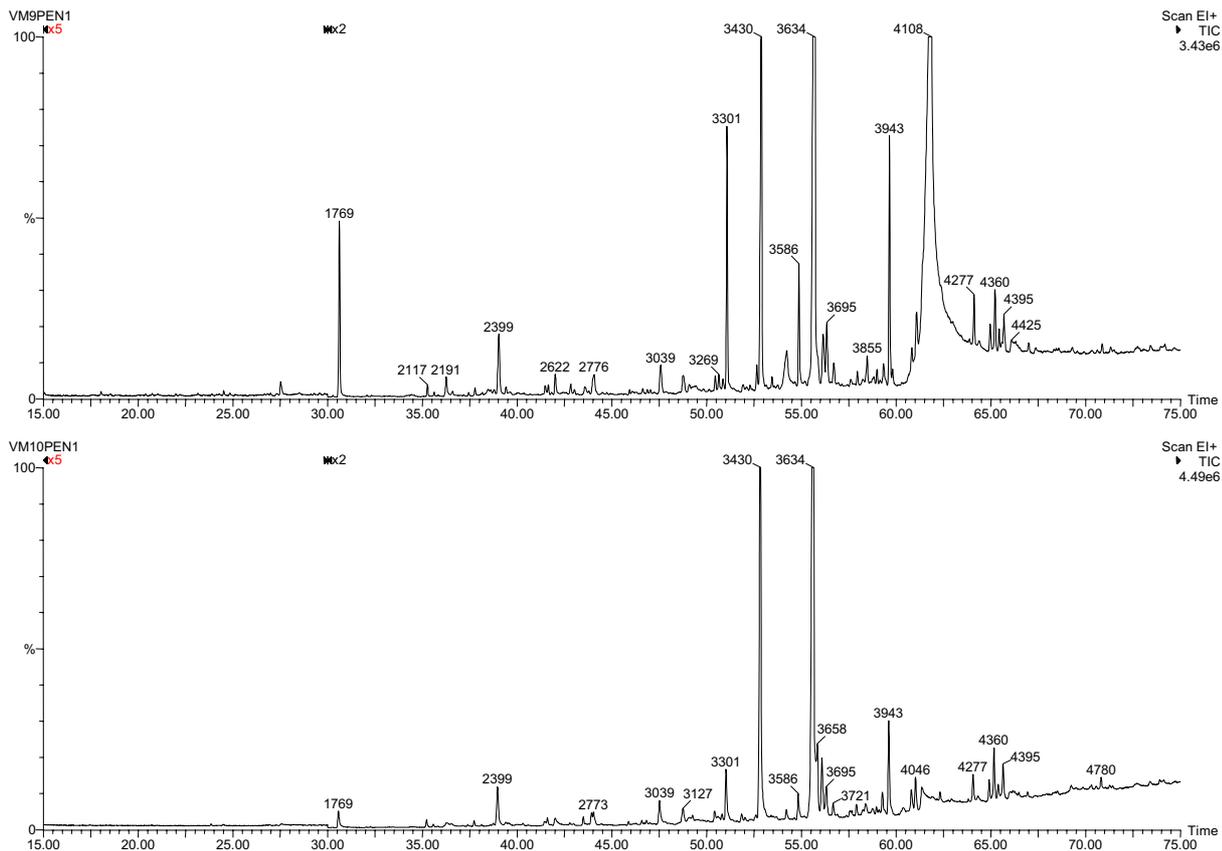
Eine neue, als N-2-Cyanoethyl-N-(2-phenyl)ethylanilin (Nr. 4731) charakterisierte Substanz aus dieser Gruppe wurde im Spittelwasser gefunden.

VM91AB (Mulde, Niesau ca. 4,5 km nach der Mündung des Spittelwassers in die Mulde): Muldeabwärts am Punkt VM91AB war der zu erwartende Einfluss des Spittelwassers auf die Wasserqualität bedingt erkennbar, besonders an erhöhten Gehalten von Prometrin, *N,N*-Diphenyl-O-ethylcarbamate, 2-Methylthiobenzothiazol und flüchtigen OHV. Spuren von N-2-Cyanoethyl-N-(2-phenyl)ethylanilin (s. o.) waren nachzuweisen, während stickstoffhaltige Chloraromaten - eine Hauptbelastung des Spittelwassers - nicht nennenswert auftraten. Demgegenüber hatte die Belastung mit HCH (Abb. 3-116, Nr. 3430:  $\alpha$ -HCH) und Chlorpropylphosphaten (Nr. 3634: Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat) gegenüber dem damit schon stark kontaminierten Spittelwasser nochmals deutlich zugenommen, so dass hier zusätzliche Quellen zu vermuten sind. Das im Grundwasser BVV 515 identifizierte 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan, kam im Muldewasser an dieser Probenahmestelle erstmals vor.

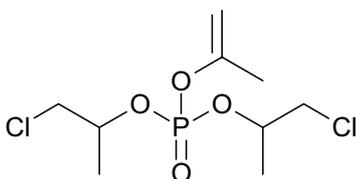
Der oberstromige Einfluss der Mulde zeigte sich durch die schon am Punkt VM81MW auffälligen Gehalte der Substanzen  $\beta$ -Cyclocitral (Nr. 1769) und 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (Nr. 2399) sowie Spuren von DEET.

VM101 (Mulde, Dessau ca. 10 km flussabwärts Niesau): Flussabwärts veränderte sich die Kontamination der Mulde unwesentlich (Abb. 3-116). Insbesondere blieben HCH-Isomere und Chlorpropylphosphate (Nr. 3430:  $\alpha$ -HCH, 3039: Bis(1-chlor-2-propyl)-2-propenylphosphat, 3634: Tris(1-chlor-2-propyl)phosphat) weiterhin überragende Hauptkomponenten der Wasserbelastung. Mit Bis(1-chlor-2-propyl)-2-propenylphosphat (Abb. 3-117) konnte im Muldewasser ein bisher unbekanntes Chlorpropylphosphat identifiziert werden.

Der Einfluss des Muldewassers auf die Elbe wurde mit Hilfe der Wasserproben E256RO (Roßlau, Elbe Strom-



**Abb. 3-116** GC/MS-Chromatogramme der Pentanextrakte der Wasserproben VM91AB (oben) und VM101 (unten). Ausschnitt 15 - 75 min, 15 - 30 min 5×, 30 - 75 min 2× verstärkt, Nr. 3301: n-Hepta-, 3586: n-Octa-, 3855: n-Nonadecan, 3943: Methylpalmitat, 4108: Palmitinsäure. Zur Substanzzuordnung vgl. Anhang K.4.3, Tab. K-11.



**Abb. 3-117** Bis(1-chlor-2-propyl)-2-propenylphosphat

km 256, ca. 2 km vor der Muldemündung) und E268BR (Brambach, Elbe Strom-km 268, ca. 5 km nach der Muldemündung) untersucht und dokumentierte sich besonders durch das Auftreten von  $\alpha$ -HCH und Chlorpropylphosphaten nach dem Zusammenfluss mit der Mulde. Erwähnt sei, dass in der Elbe Bis(dichlorpropyl)ether (vgl. auch Elbsediment), trotz großer Anstrengungen, deren Emission zu senken, nach wie vor leicht detektierbar waren.

### 3.10.4 Diskussion

Die Flutkatastrophe des Sommers 2002 an Elbe und Mulde hatte zu der Besorgnis Anlass gegeben, in der durch Schwermetalle und organische Schadstoffe herausragend belasteten Mulde könnten die Überschwemmungen über die akuten Flutschäden hinaus unbekannte und möglicherweise auch langfristig wirksame Veränderungen der Gefährdung durch Schadstoffe ausgelöst

haben. Das in diesem Zusammenhang wegen der in der Industrieregion Bitterfeld-Wolfen akkumulierten Schadstoffe und Altlasten besonders kritisch zu bewertende Gebiet der Unteren Mulde wurde durch GC/MS Non Target Screening auf organische Substanzen in Grundwasser, Flusswasser und Flusssediment untersucht.

Die hier angewandte Methodik ist geeignet, einen großen Bereich organischer Substanzen zu erfassen. Methodische Grenzen bestehen beim Nachweis sehr flüchtiger Halomethane, Vinylchlorid, Dichlorethen und Dichlorethan, die bei der Probenaufbereitung verloren gehen bzw. durch eingesetzte Lösungsmittel überlagert werden und bei sehr polaren, gut wasserlöslichen organischen Substanzen, die unzureichend extrahiert werden bzw. gaschromatographisch nicht analysierbar sind. Methodische Ergänzungen durch Solid Phase Micro Extraction für flüchtige Substanzen (vgl. AP 8.4) bzw. durch direkte Electrospray-Massenspektrometrie für polare Substanzen stehen zumindest für die Analyse wässriger Systeme zur Verfügung.

Da die für das Non Target Screening eingesetzte GC/MS-Analytik im Rahmen der aufgezeigten methodischen Grenzen organische Substanzen unselektiv, aber substanzspezifisch und mengenproportional detektiert, haben die Analysen eine Fülle von Detailinformationen

auch über bio- und geogene organische Substanzen geliefert, die hier im Einzelnen nicht ausgewertet werden konnten. Um eine Konzentration auf Schadstoffe und neue Substanzen zu ermöglichen, wurde daher in den Ergebnissen weitgehend auf in den entsprechenden Kompartimenten omniprärente organische Substanzen verzichtet (Sterole, langkettige Aldehyde, Methylketone, Carbonsäuren, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe, PAH, Phthalate). Ubiquitäre Phthalate wurden lediglich im Anhang K.4.2 beim Grundwasser aufgeführt, da diese Substanzklasse derzeit erneut in Verdacht gerät, endokrin wirksam zu sein.

Als unmittelbare Flutfolge anzusehen sein dürfte, dass hochbelastetes Sediment aus der Unteren Mulde und dem Spittelwasser weitgehend ausgeräumt und auf umliegende Flächen sowie elbabwärts verfrachtet worden ist. Der relativ kleine Fluss Spittelwasser besteht in seinem Verlauf aus einer Folge tiefer Rinnen, in denen kaum Wasserbewegung herrscht, die durch flache bachlaufartige Flussabschnitte verbunden sind. Diese Morphologie legt nahe, dass die tiefen Abschnitte, die am Grund kiesig und nicht durch Sediment aufgefüllt sind, Quellbereiche darstellen, die den Fluss speisen. Bei der Sedimentbeprobung der sandig-kiesigen Flussbetten von Mulde und Spittelwasser konnte lediglich sehr selten noch feinkörniges Material gefunden werden. Von Süden nach Norden der Mulde folgend beschränkte sich die Sedimentbelastung unterhalb des Muldestausees zunächst auf Chlorbenzol, Dichlorbenzole, DDD und DDT, sowie Spuren von Tetrabutylzinn und Bis(alkyl)phenolen (Ökologisch zu beachten sind die Wirkungen von Bis(alkyl)phenolen und Tetrabutylzinn als "Endokrine Disruptors"). Das später hier beprobte Wasser war ebenfalls vergleichsweise wenig belastet. Neben Chlorpropylphosphaten traten unerwartet  $\beta$ -Cyclocitral und 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol als Hauptkomponenten auf. Flussabwärts stieg die Kontamination des Sediments noch vor dem Zusammenfluss mit dem Spittelwasser durch  $\alpha$ -HCH, fast sämtliche Substanzen der DDT-Gruppe, eine Vielzahl von Chloraromaten, Tetrabutylzinn, Alkyl- und Vinylbenzole sowie Alkylsulfonsäurearylester stark an und nahm in größerer Entfernung von Bitterfeld-Wolfen zwischen Raghun und Dessau weiter zu. Im Wasser der Mulde war eine extrem hohe Belastung mit HCH und Chlorpropylphosphaten neben einer Zunahme vieler weiterer Schadstoffe im Flussabschnitt bis Dessau festzustellen.

Die drastische Verschlechterung der Wasser- und Sedimentqualität der Mulde kann nicht allein auf den Zufluss des hochbelasteten Spittelwassers zurückgeführt werden. Sein Einfluss auf das Muldewasser war zwar an erhöhten Gehalten von z.B. Prometrin, *N,N*-Diphenyl-Oethylcarbammat, 2-Methylthiobenzothiazol und flüchtigen OHV nachvollziehbar, kann aber die weit größeren Zunahmen von HCH und Chlorpropylphosphaten nicht erklären. Die Kontaminationen des Mulde- und des Spittelwassersediments gleichen sich weit stärker, der Spittelwasserbeitrag kann z.B. durch 1,1,2,4,4-Pentachlorbu-

ten-1, und 1,1,2,4,4-Pentachlorbutadien verfolgt werden, doch setzt der Anstieg der Sedimentbelastung der Mulde mit vielen chlororganischen Schadstoffen bereits stromaufwärts des Spittelwassers ein.

Das Grundwasser wies teilweise ausserordentlich hohe Belastungen mit nur wenigen, regional sehr unterschiedlich auftretenden organischen Schadstoffen auf. Im Süden (SAFIRA-Pilotanlage) herrschten Chlorbenzole und verwandte Chloraromaten vor, im Bereich der BVV-Brunnen flüchtige Organohalogenverbindungen und Chlorphenole und nördlich davon erneut Chlorbenzole kombiniert mit Alkylphenolen und Chloranilinen. Die ausgeprägte Zunahme der Kontamination von Mulde und Spittelwasser zwischen Jessnitz und Raghun lassen hier den Austritt von Süden aus Wolfen anströmenden, belasteten Grundwässern vermuten. Die starke Heterogenität der Verhältnisse im Grundwasser erschwert es jedoch, basierend auf Stichprobenuntersuchungen zu abschließenden Aussagen über die Beeinflussung der Belastung der Oberflächengewässer zu kommen. Hilfreich können hierbei die isotopengeochemischen Untersuchungen des AP 8.4 sein, die jedoch bisher ebenfalls keine abschließende Beurteilung gestatten. Der belegbare Nachweis von hochwasserinduzierten Veränderungen der Schadstoffsituation im betroffenen Bereich und damit zu prognostizierende Gefährdungsszenarien wird darüber hinaus ohne ein differenziertes hydrogeologisches Modell (AP 8.3) nicht zu erbringen sein.

Ein wesentliches Ziel des Non Target Screenings war es, eine umfassende Übersicht über das Inventar organischer Schadstoffe, das durch infolge der Flutereignisse veränderte hydrologische Bedingungen im Gebiet der Unteren Mulde zu Gefährdungen führen kann, zu erarbeiten. Die Bedeutung teilweise weniger gut untersuchter Substanzen, wie z.B. Alkylsulfonsäurearylester, Alkylarylarnstoffderivate, Chlorthiophene, Chlorpropylphosphate in diesem System für das überwachende Monitoring ist dabei nicht allein durch hohe Konzentrationen begründet (z.B. Prometrin, Chlorpropylphosphate), sondern kann auch in der Funktion liegen, als quellentypische Leitsubstanzen Informationen über Ausbreitungspfade zugänglich zu machen und damit Transportmodelle zu unterstützen. Für das aus der Mulde in die Elbe transportierte Sediment stellt beispielsweise Tetrabutylzinn eine geeignete Leitsubstanz dar. In der Elbe können Bis(dichlorpropyl)ether als Leitsubstanzen dienen und für das Wasser der Mulde  $\alpha$ -HCH und Tris(2-chlorpropyl)phosphat. Für das Spittelwasser erwiesen sich chlorierte Ethene und Butadiene als Markersubstanzen.

Die Beurteilung von Ausbreitungspfaden im Grundwasser wird durch die komplexe Hydrogeologie und die Überlagerung der Emissionen vieler diskreter Quellen mit teils sehr unterschiedlichen, teils identischen Belastungsprofilen in diesem Gebiet erheblich erschwert. Geeignete Leitsubstanzen müssen hier in Detailuntersu-

chungen aus der aufgezeigten großen Zahl identifizierter organischer Substanzen ermittelt werden. In diesem Zusammenhang interessant sind z.B. *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-, *N*-Ethyl-*N'*-methyl-*N,N'*-diphenyl- und *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff. Die drei Substanzen wurden im Wasser der SafWolf-Brunnen in nicht unerheblicher Menge identifiziert. Bei vergleichbaren physikalisch-chemischen Eigenschaften und Konzentrationen wurde jedoch lediglich *N,N'*-Diethyl-*N,N'*-diphenylharnstoff an anderen Orten im Grund- (BVV-Brunnen) und Oberflächenwasser (Mulde, Spittelwasser) detektiert, so dass daraus nicht zuverlässig auf eine Verbindung des Grundwassers am Standort SafWolf mit den BVV-Brunnen sowie der Mulde geschlossen werden kann.

Sedimente und Oberflächenwasser, insbesondere aber das untersuchte Grundwasser wiesen unbekannte halogenierte Substanzen auf, deren Struktur aufgeklärt werden konnte (vgl. Abb. 3-103, 3-104, 3-105, 3-108, 3-110, 3-114, 3-117). Verschiedene, strukturell verwandte Produkte der Chemie des Styrols (Umsetzung von Styrol mit Formaldehyd) traten im Sediment (1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan, Abb. 3-103) und Grundwasser (5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan, Abb. 3-110; 1-Hydroxy-1-phenyl-2-methoxymethyl-3-chlorpropan, Abb. 3-114) auf. Zwei ebenfalls eng verwandte Serien chlorierter Ethylacetale wurden im Grundwasser bei der SAFIRA-Pilotanlage (Abb. 3-104), sowie neben erheblichen Mengen Dichlorethanol in verschiedenen BVV-Brunnen (Abb. 3-108) identifiziert. Abgesehen vom Risiko unbekannter Gefährdungen, die die derzeit toxikologisch nicht zu bewertenden Substanzen beinhalten, könnten nähere Untersuchungen der Verteilung dieser vergleichsweise polaren Substanzen zu einem besseren Verständnis ablaufender Prozesse führen. Infolge ihrer höheren Wasserlöslichkeit dürften sich die durch die Dichlormethylgruppe gegenüber hydrolytischer Spaltung stabilisierten Acetale gut mit dem Grundwasser ausbreiten, so dass damit möglicherweise charakteristische Tracer für die hydrogeologische Modellierung zur Verfügung ständen. Darüber hinaus könnten ihre Gehalte - die des Dichlorethanol ohnehin - zur Bestimmung von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten hinreichen und damit erweiterte isotopengeochemische Untersuchungen (Quellenzuordnung, Metabolismus) zulassen.

Ein unabhängiger, sehr wichtiger, bisher in keiner der vielen im Grundwassersanierungsgebiet von Bitterfeld-Wolfen durchgeführten Untersuchungen berücksichtigter Forschungsansatz zur Sondierung mikrobieller Aktivität und des damit verknüpften Abbaupotentials kann aufgrund der Chiralität organischer Schadstoffe realisiert werden. Unter den identifizierten neuen Substanzen sind 5-Chlormethyl-4-phenyl-1,3-dioxan, 1,3-Dichlor-1-phenyl-2-methoxymethylpropan, 1-Hydroxy-1-phenyl-2-methoxymethyl-3-chlorpropan sowie die Acetale 1,1-Dichlor-2-methoxy-2-ethoxyethan, 4-(2'-Chlorethyl)-6-(2',2'-dichlorethyl)-3,5,7-trioxanonan und 4,6-Bis(2',2'-dichlorethyl)-3,5,7-trioxanonan chiral. Auch andere

wichtige gebietstypische Schadstoffe wie  $\alpha$ -HCH und Tris(2-chlorpropyl)phosphat besitzen diese Eigenschaft. Da der mikrobielle, enzymatische Abbau Enantiomere differenziert, verändert sich dabei das Enantiomerenverhältnis der ursprünglich als Racemate emittierten chiralen Schadstoffe. Diese Veränderung kann durch enantioselektive Gaschromatographie an chiralen Trennsäulen gemessen werden. Selbst bei ungünstigen analytischen Randbedingungen durch hohe Matrixanteile sind empfindliche Bestimmungen mit Hilfe der Kombination von enantioselektiver Gaschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie möglich (Franke et al. 1998b, 1998d, 1999). Die Resultate der Enantiomerenverhältnisbestimmung ermöglichen es, ebenso wie  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, ablaufende Prozesse zu verstehen. Die voneinander unabhängigen Methoden ergänzen sich von da her ideal.

### 3.10.5 Zusammenfassung

Die Flutkatastrophe des Sommers 2002 verursachte nicht nur akute Schäden im Einzugsgebiet von Elbe und Mulde, sondern führte darüber hinaus zu erhöhten Risiken längerfristig wirksamer Freisetzungen von Schadstoffen. Das in diesem Zusammenhang wegen der in der Industrieregion Bitterfeld-Wolfen akkumulierten Schadstoffe und Altlasten besonders kritisch zu bewertende Gebiet der Unteren Mulde wurde durch GC/MS Non Target Screening auf organische Substanzen in Grundwasser, Flusswasser und Flusssediment stichprobenartig untersucht. Dieses auf die detaillierte qualitative Analyse der Einzelprobe ausgerichtete Vorgehen lieferte neben einer Übersicht vorhandener Schadstoffe im Muldesystem neue Kenntnisse über bisher unerkannte, von Monitoring-Routinen nicht erfasste organische Problemstoffe, die nicht nur unbewertete Risiken beinhalten, sondern auch als Markersubstanzen für infolge der Flut veränderte Ausbreitungspfade dienen können.

Sedimentbeprobungen ergaben als unmittelbare Flutfolge, dass hochbelastetes Sediment aus der Unteren Mulde und dem Spittelwasser weitgehend ausgeräumt und auf umliegende Flächen sowie elbabwärts verfrachtet worden ist. Die Sediment- und Wasserbelastung war zunächst unterhalb des Muldestausees vergleichsweise gering. Flussabwärts stieg die Kontamination des Wassers und Sediments noch vor dem Zusammenfluss mit dem Spittelwasser stark an und nahm in größerer Entfernung von Bitterfeld-Wolfen zwischen Raghun und Dessau weiter zu. Demnach kann die drastische Verschlechterung der Wasser- und Sedimentqualität der Mulde nicht allein auf den Zufluss des hochbelasteten Spittelwassers zurückgeführt werden. Das Grundwasser wies teilweise ausserordentlich hohe Belastungen mit nur wenigen, regional sehr unterschiedlich auftretenden organischen Schadstoffen auf. Die ausgeprägte Zunahme der Kontamination von Mulde und Spittelwasser zwischen Jessnitz und Raghun lassen hier den Aus-

tritt von Süden aus Wolfen anströmender, belasteter Grundwässer vermuten.

Die Beurteilung von Ausbreitungspfaden im Grundwasser wird durch die komplexe Hydrogeologie und die Überlagerung teils sehr unterschiedlicher, teils identischer Belastungsprofile vieler diskreter Quellen erheblich erschwert. Geeignete Leitsubstanzen müssen hier in Detailuntersuchungen aus der aufgezeigten großen Zahl identifizierter organischer Substanzen ermittelt werden. In diesem Zusammenhang u. a. hervorzuheben sind Serien chlorierter Acetale sowie strukturell verwandte, industrielle Produkte der Umsetzung von Styrol mit Formaldehyd. Nähere Untersuchungen der Verteilung dieser vergleichsweise polaren Substanzen könnten im Verbund mit erweiterten isotopengeochemischen Analysen zu einem besseren Verständnis ablaufender Prozesse führen und der Modellierung von Szenarien der Schadstoffausbereitung bei künftigen Flutkatastrophen dienen. Ein unabhängiger, in die gleiche Richtung zielender Forschungsansatz liegt darin, die durch mikrobiellen Abbau chiraler Problemstoffe hervorgerufenen Verschiebungen von Enantiomerenverhältnissen zu verfolgen.