

2. Charakterisierung des Untersuchungsgebietes und der zu untersuchenden Schadstoffe

2.1. Untersuchungsgebiet

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts bildete der Salzige See zusammen mit dem Süßen See das „blaue Augenpaar“ des Mansfelder Landes, das sich zwischen den östlichen Ausläufern des Harzes, dem Hornburger Sattel und dem Halle-Hettstedter Gebirgsrücken erstreckt [17]. Das Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees mit einer Fläche von etwa 410 km² lässt sich in mehrere Teileinzugsbereiche untergliedern (s. Abb. 2-1, s. Anhänge II und III).

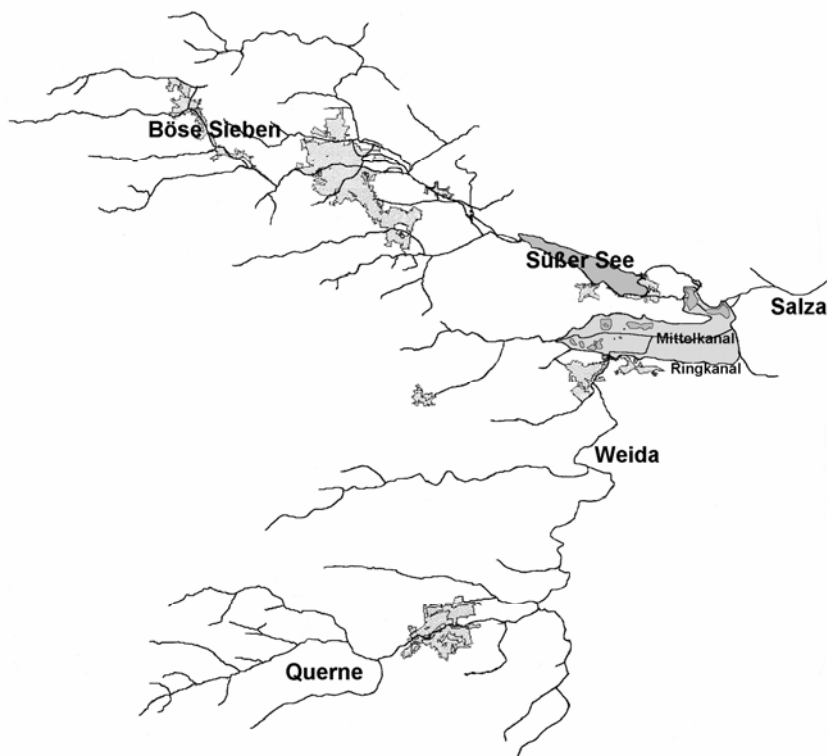


Abb. 2-1: Teileinzugsgebiete des ehemaligen Salzigen Sees

Das Einzugsgebiet des Flusses „Böse Sieben“ ist durch jahrhundertelange Bergbauaktivitäten und intensive Landwirtschaft geprägt. Die vorherrschenden klimatischen Bedingungen (mitteldeutsches Trockengebiet) und die Bodenbeschaffenheit begünstigen durch Boden-erosion die starke Nährstoff- und Sedimentbelastung der Gewässer [7, 11, 18 – 21]. Die „Böse Sieben“ mündet am nordwestlichen Ufer des Süßen Sees, dessen Hänge seit Jahrzehnten zum Obstbau genutzt werden und der seinerseits dem Eintrag von

Agrarchemikalien unterliegt. Der Süße See nimmt die Funktion einer Stoffsenke ein, so dass bei einer Flutung nur sehr geringe Stofffrachten in den Salzigen See gelangen würden.

Östlich dieses Gebietes liegt der Bindersee (s. Abb. 1-1). Dieser wird durch 2 Zuflüsse aus dem Süßen See gespeist, dem Rollsdorfer Mühlgraben im Nordosten und dem Wilden Graben im Südosten. An den Bindersee schließt sich, verbunden durch einen Graben, der Kernersee an. Dieser fließt an seinem nördlichen Ufer in einen Graben ab, der in die Salza mündet. Beide Seen befinden sich im nördlichen Teil des ehemaligen Sees, der durch eine Landzunge, genannt „Teufelsspitze“, vom wesentlich größeren südlichen Teil des Sees getrennt war. Die im südlichen Teil des Seebeckens verbliebenen Gewässer, z. B. die Teufe, der Tausendsee und das Hellerloch, sind Standgewässer ohne Zu- und Abfluss [8]. Die derzeit im Seebecken vorhandenen Standgewässer haben zusammen ein Volumen von etwa 2,35 Mio m³ Wasser.

Südlich und südwestlich des ehemaligen Salzigen Sees erstreckt sich das Teileinzugsgebiet der Querne bzw. Weida, die durch relativ dünn besiedeltes Gebiet mit überwiegend landwirtschaftlicher Nutzung fließen. Die Weida mündet im Süden des Seebeckens in den Ringkanal, der ebenso wie der Mittelkanal und der Schmiergraben zur Entwässerung der Flächen dient. Nach der Mündung des Mittelkanals in den Ringkanal im Osten des Seebeckens wird das Wasser am Pumpwerk Wansleben gehoben und in die Salza geleitet. Diese fließt aus dem Einzugsgebiet des ehemaligen Salzigen Sees heraus und mündet bei Salzmünde in die Saale.

Die Teufe ist ein wassergefüllter Erdfall im südwestlichen Teil des ehemaligen Seebeckens, der durch die Erdbeben in den 1890er Jahren entstand. Das „Altlastengebiet Teufe“ umfasst 3 Altstandorte bzw. -ablagerungen: den Standort der ehemaligen Mineralölfabrik Bunge & Corte, die Altablagerung Schmiere und die ehemalige Hausmülldeponie der Gemeinde Röblingen. Die Mineralölfabrik grenzte im Bereich der Teufe an das südliche Seeufer des Salzigen Sees. Daneben grenzt die Altablagerung Schmiere an das südliche Ufer der Teufe. Es handelt sich hierbei um einen Komplex von Ablagerungen unterschiedlicher Zusammensetzung: Aschen und Schlacken aus dem Produktionsbetrieb der Mineralölfabrik sowie Hausmüll, Erdaushub und Bauschutt, die in den 1980er Jahren abgekippt wurden. Des Weiteren wurden flüssige Abprodukte bzw. schadstoffhaltige Abwässer der Mineralölfabrik direkt in die Teufe geleitet bzw. in ufernahen Bassins versickert. Die ehemalige Deponie, auf der Hausmüll und Bauschutt abgelagert wurden, schließt unmittelbar östlich an die Schmiere an. Beide Altablagerungen sind inzwischen abgedeckt und begrünt [22].

2.2. Begründung der Schadstoffauswahl

Die zur Untersuchung der Gewässer ausgewählten ökologisch relevanten Substanzen wurden bereits in früheren Studien [11, 14] bzw. bei eigenen Screeninganalysen des Untersuchungsgebietes in den Jahren 2001 und 2002 identifiziert und können als Leitschadstoffe angesehen werden. Die Notwendigkeit ihrer Überwachung ergibt sich auch aus den Qualitätszielen für Oberflächengewässer, die vom Land Sachsen-Anhalt nach Vorgaben der Europäischen Union festgelegt wurden (s. Anhang I).

Unter dem Begriff **Mineralölkohlenwasserstoffe** werden die Bestandteile komplexer Kohlenwasserstoffgemische zusammengefasst, die aus Erdöl, Steinkohlen- oder Braunkohlenteer durch Destillation, Aufarbeitung mit selektiven Lösungsmitteln oder Hydrierung gewonnen werden, wie Benzine, Petroleum, Gasöle, Heiz- und Schmieröle [23]. Etwa 90 bis 95 % der erfassten Unfälle mit wassergefährdenden Stoffen sind auf solche mit Mineralöl bzw. Mineralölprodukten zurückzuführen. Mineralölkohlenwasserstoffe weisen demnach ein erhebliches Gefährdungspotential für Grundwasser und Boden auf. Sie sind daher der Wassergefährdungsklasse 3 zugeordnet. Durch Sorption an die Bodenmatrix, hauptsächlich an Huminstoffe und Tonmineralien, werden die Kohlenwasserstoffe teilweise dem Stoffkreislauf entzogen. Solche Sorptionsvorgänge sind jedoch häufig reversibel, da die Schadstoffe z. B. durch nachfließendes Wasser wieder mobilisiert werden können und so ins Grund- und Oberflächenwasser gelangen [24]. Der mikrobiologische Abbau von MKW im Boden erfolgt über einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten durch adaptive Bakterien, Pilze und Enzyme. Durch das Überangebot an Kohlenwasserstoffen steigt die Population der KW-Zersetzer an, wodurch andere Mikroorganismen verdrängt werden [25]. Der Abbau von Kohlenwasserstoffverbindungen hängt in hohem Maße von den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Nährstoffangebot, Sauerstoffverfügbarkeit und pH-Wert ab [26 – 30].

In den Jahren 1890/91 versickerten nach dem Bersten von Ölvorratsbecken große Mengen an Mineralölkohlenwasserstoffen auf dem Gelände der ehemaligen Mineralölfabrik Bunge & Corte in Röblingen am See (s. Kap. 1.1.). Im Rahmen einer Studie im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit wurden im Jahre 1991 in der Umgebung der Teufe beträchtliche Verunreinigungen des Bodens sowie des Grund- und Sickerwassers mit Alkanen, Phenolen, leichtflüchtigen und chlorierten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen (s. Kap. 5.2.1.) [11].

Da neben aliphatischen Kohlenwasserstoffen (KW) eine Reihe anderer umweltrelevanter Verbindungen wie PAK und aromatische Verbindungen in Mineralölen enthalten sind, können n-Alkane als Indikatoren für Kontaminationen mit Mineralölprodukten herangezogen werden. Als Vertreter der n-Alkane werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit n-Docosan, n-Tetracosan, n-Octacosan und n-Dotriacontan untersucht.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen hauptsächlich bei unvollständiger Verbrennung organischen Materials bei Temperaturen oberhalb 700 °C [31]. In der Umwelt sind PAK ubiquitär verbreitet [32]. Seit 1966 ist mehrfach von PAK biogenen Ursprungs berichtet worden [33 – 35]. PAK werden seit 1979 bei der US EPA als „priority pollutants“ behandelt. Die 16 wichtigsten Verbindungen werden als so genannte „EPA–PAK“ zum Parameter Σ PAK zusammengefasst [36]. Ihre umweltchemische Bedeutung liegt im kanzerogenen, teratogenen und mutagenen Potential, vor allem der höher kondensierten Einzelsubstanzen (ab 4 Benzolringen) [37]. Benzo(a)pyren gilt als der gefährlichste Vertreter dieser Verbindungsklasse, da es weit verbreitet und stark carcinogen ist [38]. Mit zunehmendem Kondensationsgrad nimmt die ohnehin geringe Wasserlöslichkeit und damit die Mobilisierbarkeit ab. PAK sind durch eine geringe Flüchtigkeit, eine hohe Sorptions- sowie hohe Bio- und Geoakkumulationstendenz gekennzeichnet. Der Abbau erfolgt zum Teil mikrobiell, Hydrolyse findet unter Umweltbedingungen nicht statt [39 – 41]. Seit 1983 sind Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen und Indeno-1,2,3,cd-pyren in der Liste der laut Trinkwasserverordnung zu überwachenden Substanzen enthalten [42].

Im Untersuchungsgebiet sind besonders Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthen sowie Benzo(a)pyren verbreitet. Diese Substanzen wurden bereits in allen Umweltkompartimenten nachgewiesen [11, 14, 43, 44]. Um ein breites Spektrum der polycyclischen Aromaten zu repräsentieren, wurden zusätzlich zu diesen Verbindungen Benzo(ghi)perylen und Acenaphthen untersucht. Letzteres wurde bei eigenen Analysen im Untersuchungsgebiet nachgewiesen (s. Kap. 5.2.2.).

Polychlorierte Biphenyle treten in der Umwelt als Gemisch verschiedener Kongenere auf. Bei allen kommerziellen PCB-Produkten handelt es sich um analytisch schwer trennbare Mischungen verschieden chlorierter Biphenyle, in denen etwa 120 der theoretisch 209 möglichen Kongenere enthalten sein können. Der Chlorgehalt liegt in der Regel zwischen 20 und 60 %. Seit auf Grund einer Empfehlung der OECD aus dem Jahr 1973 PCB nur noch in

geschlossenen Systemen angewendet werden sollen, sind Herstellung und Verwendung drastisch zurückgegangen. Durch die Stockholmer Übereinkunft über persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) vom 22. Mai 2001 wurde der Einsatz von PCB weltweit verboten. Dennoch gelangen weiterhin PCB aus Altlasten wie z. B. Farbanstrichen oder aus geschlossenen Systemen in die Umwelt. Die stabilen PCB werden schlecht abgebaut und verbleiben lange Zeit im Ökosystem, wo sie oftmals nicht eliminiert, sondern nur verlagert werden. Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften kommt es zur Akkumulation in höheren Ebenen der Nahrungskette. Obwohl PCB kaum akut toxisch wirken, stellen sie doch ein Gefahrenpotential dar, da bei Verbrennungsprozessen eine Oxidation zu hochtoxischen polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) erfolgt. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass PCB kanzerogen sowie endokrin wirksam sind [45]. So wurde z. B. für Arochlor 1221, ein technisches PCB-Gemisch mit weniger als 40 % Chlorgehalt, ein östrogenes Wirkungspotential festgestellt [46]. Polychlorierte Biphenyle wurden 1997 im Mansfelder Land in Agrarböden und im Weizen nachgewiesen, die Referenzwerte für Böden bzw. die Futtermittelgrenzwerte wurden jedoch deutlich unterschritten [43]. Im Süßen See wurden 1990 keine PCB nachgewiesen [11]. Um einen Überblick über die Verbreitung der PCB im Untersuchungsgebiet zu erhalten, werden in der vorliegenden Arbeit 6 Indikator-PCB (nach BALLSCHMITER) [47] in das Spektrum der Leitsubstanzen aufgenommen (s. Anhang I).

Das Untersuchungsgebiet ist bis heute von landwirtschaftlicher Nutzung sowie Obstanbau geprägt. Dabei kamen und kommen die verschiedensten Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) zum Einsatz.

p,p'-DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan), ein Organochlorpestizid, wurde während des 2. Weltkrieges zur Bekämpfung der Überträger von Malaria und Typhus großflächig ausgebracht. Bis in die 70er Jahre wurde DDT in der Landwirtschaft als Insektizid eingesetzt. DDT ist mit einer Halbwertszeit von 2-15 Jahren sehr persistent, ubiquitär verteilt und schwerlöslich in Wasser. Auf Grund seiner Lipophilie wird es im Fett akkumuliert und dadurch in der Nahrungskette angereichert. Es wird davon ausgegangen, dass eine mit der Bioakkumulation von DDT/DDE in Verbindung stehende Calcium-Stoffwechselstörung für die Reduzierung der Dicke der Eierschalen von Greifvögeln bzw. der Schalen von Perlmuscheln verantwortlich ist [48, 49]. Auf eine Vielzahl von aquatischen Invertebraten und Fischen wirkt es

sehr toxisch, z. B. auf Kellerrasseln, Daphnien, Flusskrebse, Regenbogenforellen und Forellenbarsche. Technisches DDT wird als Gemisch dreier Isomere produziert: p,p'-DDT (85 %), o,p'-DDT und o,o'-DDT. Die Hauptmetaboliten sind p,p'-Dichlordiphenyldichloroethan (p,p'-DDD) und p,p'-Dichlordiphenyldichlorethen (p,p'-DDE) [50]. Die DDX sind wegen ihrer endokrinen Wirksamkeit in den letzten Jahren erneut ins öffentliche Interesse gerückt. Schon seit den 60er Jahren ist die östrogene Wirkung von o,p'-DDT bekannt, inzwischen ist die antiandrogene Wirkung von p,p'-DDE nachgewiesen worden [46, 51]. Im Rahmen der Stockholmer Konvention über persistente organische Schadstoffe vom 22. Mai 2001 wurde die Produktion und der Gebrauch von p,p'-DDT weltweit verboten. Als Leitsubstanz für DDX wurde auf Grund seiner Persistenz und seiner endokrinen Wirkung p,p'-DDE ausgewählt.

Hexachlorbenzol (HCB) wurde zunächst in der Landwirtschaft als Fungizid zum Schutz der Weizensämlinge ausgebracht. In Böden beträgt die Halbwertszeit bis zu 7,5 Jahren. Während es von der Bodenoberfläche schnell verdunstet, wird es in tieferen Bodenschichten fest gebunden. Dennoch ist bedingt durch die große Persistenz eine Kontamination des Grundwassers denkbar. HCB ist schwerlöslich in Wasser, gelangt jedoch durch Oberflächenabfluss gebunden an Bodenpartikel in Oberflächengewässer. Dort wird HCB zügig und annähernd vollständig zu Pentachlorphenol (PCP) und ähnlichen Verbindungen abgebaut. HCB wirkt sich schwach toxisch auf Vögel und Fische aus, in deren Organismen es stark angereichert wird.

Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan, γ -HCH) ist ein Insektizid, das vorwiegend gegen Bodenschädlinge und rindenbewohnende Forstschädlinge eingesetzt wurde. Die insektizide Wirkung des technischen HCH-Gemisches wurde 1933 erkannt, seit Mitte der 40er Jahre wurde es in der Landwirtschaft eingesetzt. Seit 1950 wird anstelle des technischen HCH-Gemisches Lindan als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Technisches HCH enthält 5 weitere Isomere, die jedoch keine insektizide Wirkung aufweisen. Die akute Toxizität von Lindan ist größer als die der anderen Isomere, die chronische Toxizität auf Grund der guten Wasserlöslichkeit dagegen geringer. In Wasser wird Lindan durch mikrobiologische Degradation, Adsorption an Bodenpartikeln oder Aufnahme durch Fische abgereichert. Fotochemischer Abbau findet nicht statt. Lindan ist sehr toxisch gegenüber Wasserlebewesen wie Daphnien, Steinfliegen und verschiedene Fischarten, z. B. Forellen, Barsche, Karpfen. Problematisch wirkt Lindan auch auf Grund seiner hohen Toxizität gegenüber Bienen.

Simazin ist ein selektives Triazin-Herbizid, das hauptsächlich im Maisanbau eingesetzt wird. Vor 1992 wurde es auch in großen Aquarien, Fischzuchtbecken, Schwimmbecken u. ä. angewendet, um Algenbildung zu unterdrücken. Da der Wirkungsmechanismus des Simazins auf dem Unterbinden der Fotosynthese beruht, wirkt es sich auf Tiere nicht toxisch aus. Während simazinresistente Pflanzen den Wirkstoff schnell metabolisieren, wird es von sensitiven Pflanzen unverändert akkumuliert. Im Gegensatz zu vielen Chlorpestiziden ist es relativ kurzlebig mit einer durchschnittlichen Halbwertszeit von 60 Tagen. Simazin wird mäßig an Böden sorbiert, vorwiegend an Lehm. In Böden mit hohem pH-Wert unterliegt Simazin einem deutlichen Abbau durch Mikroorganismen, bei geringem pH-Wert der Hydrolyse. Natürliche UV-Strahlung sowie Volatisation tragen nicht zur Metabolisierung von Simazin in der Umwelt bei. Auf Grund seiner geringen Wasserlöslichkeit ist Simazin wenig mobil, kann aber mit Bodenpartikeln abgewaschen werden und so ins Wasser gelangen.

Atrazin gehört ebenfalls in die Gruppe der Triazin-Herbizide und wurde insbesondere im Maisanbau eingesetzt. Die Wirkung beruht ebenfalls auf der Hemmung der Fotosynthese. Die Persistenz im Boden ist bei Atrazin größer als beim Simazin. Je nach Beschaffenheit des Bodens beträgt die Halbwertszeit bis zu 100 Tage. Der Abbau des Atrazins erfolgt in erster Linie durch chemische Hydrolyse in sauren oder basischen Böden, in zweiter Linie durch mikrobiologische Metabolisierung. In Böden mit geringen Anteilen an Lehm und organischer Substanz wird Atrazin kaum sorbiert, so dass es schnell zu einer Verlagerung ins Grundwasser kommen kann. Atrazin ist gut wasserlöslich und wird kaum an Sedimenten sorbiert. Aus dem Wasser wird es hauptsächlich durch Hydrolyse und Bioabbau eliminiert, während Volatisation und Bioakkumulation keine Rolle spielen.

Im Gegensatz zu Atrazin, das bei verschiedenen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden konnte, wurde Simazin bereits 1991 im Rahmen der oben angeführten UBA-Studie mit Konzentrationen von 0,89 µg/L im Süßen See sowie 1,43 mg/L im Grundwasser bei Unterrißdorf nachgewiesen [11]. Obwohl die Insektizide p,p'-DDT und Lindan seit 1980 nicht mehr im Gebiet des ehemaligen Salzigen Sees eingesetzt werden, wurden diese Substanzen bzw. ihre Metaboliten 1991 in den Böden des Obstanbaugebietes am Ufer des Süßen Sees aber auch in Böden der umliegenden Ortschaften nachgewiesen (s. Tab. 1-1).

Tab. 1-1: Pflanzenschutzmittel-Belastung des Bodens im Jahre 1990 [11]

Probenahmestelle	Verbindung	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Ufer des Süßen Sees	p,p'-DDT	52
	p,p'-DDD	14
	p,p'-DDE	190
	Lindan	30
Wansleben	p,p'-DDT	59
	p,p'-DDD	10
	p,p'-DDE	12
Röblingen	Lindan	45

Ebenso wurde im Untersuchungsgebiet Hexachlorbenzol (2 bis 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Boden) nachgewiesen. Während die Konzentrationen von Lindan und HCB als Hintergrundbelastung einzuschätzen sind, lag die Konzentration von DDT und Metaboliten zum Teil deutlich über den Hintergrundwerten [52].

Benzophenon-4 (Diphenylketon) entsteht u. a. als industrielles Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmazeutika und Pestiziden. Es gehört zu den chemischen Lichtschutzsubstanzen und findet in vielen Kosmetika Anwendung, z. B. in Sonnenschutzmitteln und Parfüms. Außerdem wird Benzophenon zur Herabsetzung der Lichtempfindlichkeit von Wolle und Pestiziden sowie als UV-Filter in der Farben- und Lackindustrie verwendet. Durch sein breites Anwendungsspektrum ist Benzophenon nahezu ubiquitär verteilt. Es ist wasserunlöslich und biologisch nicht abbaubar. Benzophenon ist sehr giftig für Wasserorganismen. Daher ist es der Wassergefährdungsklasse 2 zugeordnet. Benzophenon gehört zu den endokrin wirksamen Substanzen [53]. Das östrogene Potential dieser Substanz liegt allerdings deutlich unter dem des natürlichen Steroidhormons 17 β -Estradiol. Weiterhin steht es im Verdacht, antiandrogen wirksam zu sein [51]. Bei ersten Screeninganalysen des Untersuchungsgebietes im Rahmen dieser Arbeit wurde Benzophenon in verschiedenen Gewässern nachgewiesen.