

## 5 Fallbeispiel Elbe

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die chemischen Analyseverfahren vorgestellt wurden, soll nun die Interpretation der Messdaten hinsichtlich der Belastung der Elbe mit Pestiziden im Vordergrund stehen. Zunächst werden das Untersuchungsobjekt (das Elbeeinzugsgebiet), die Kriterien für die Auswahl der untersuchten Wirkstoffe und die durchgeführten Messprogramme vorgestellt. Danach wird der Trend für Elbe-typische Hauptkomponenten aufgezeigt. Diese Wirkstoffe wurden erstmalig 1989 bei Screening-Untersuchungen im Elbeästuar in Konzentrationen festgestellt, die auf nicht-landwirtschaftliche Einträge schließen ließen und anschließend die Elbe stromaufwärts "zurückverfolgt". Für Zeiträume, für die eine adäquate Datenbasis zur Verfügung steht wird die zeitliche und räumliche Variabilität des auftretenden Stoffspektrums untersucht sowie eine Bewertung bezüglich der Schutzgüter „aquatische Lebensgemeinschaft“ und „Trinkwasser“ vorgenommen.

### 5.1 Das Einzugsgebiet der Elbe

Die Elbe ist mit einer Länge von 1091,47 km und ihrem Einzugsgebiet (Abb. 5-1) von 148268 km<sup>2</sup> nach Donau und Rhein eines der größten Flussgebiete Westeuropas. Anteilig entfallen 65,4 % des Einzugsgebietes auf Deutschland und 33,8 % auf Tschechien; die Anteile Österreichs und Polens liegen zusammen unter 1 % (IKSE, 1994). Von besonderer Bedeutung für die Einträge von Pestiziden und Nährstoffen ist die landwirtschaftliche Nutzfläche (Ackerland und Grünland), die ca. 56 % des Einzugsgebietes beträgt (Stand 1989, IKSE 1994).

In den folgenden Kapiteln wird für die Kennzeichnung von Probennahmestellen in der Elbe die deutsche Stromkilometrierung verwendet (Grenze Tschechien: km 0). Der Eindeutigkeit wegen wird der Elbe (Labe) in Tschechien eine negative Stromkilometrierung beginnend mit km 0 an der Grenze zu Deutschland stromaufwärts zugeordnet (Abb. 5-1). Des Weiteren werden die Definitionen „obere Elbe“ (Elbequelle bis Schloss Hirschstein, km 96,0), „mittlere Elbe“ (Schloss Hirschstein bis zum Wehr Geesthacht, km 585,9) und „untere Elbe“ (Wehr Geesthacht bis Cuxhaven, km 727,7) verwendet (vergl. IKSE, 1994).

### 5.2 Kriterien für die Auswahl der untersuchten Wirkstoffe

Die Kriterien für die Auswahl der untersuchten Pestizide richteten sich nach dem Kenntnisstand zur Zeit der Entwicklung der chemisch-analytischen Verfahren (Kapitel 4) bzw. der Durchführung der Messprogramme (Kapitel 5.3).

Die 'target'-Analytik für Pestizide im Rahmen des Screening-Verfahrens (SOP 1) umfasste die im Rahmen des 'non-target'-Screenings gefundenen Hauptkomponenten sowie weitere Wirkstoffe, deren Auswahl sich nach zwei wesentlichen Kriterien richtete. Dies war zum einen, dass sie Kandidaten für die Liste I (Commission of the EC, 1982) der europäischen Gewässerschutzrichtlinie (76/464/EEC, 1976) waren und zum anderen unzersetzt gaschromatographierbar waren. Monitoring-Daten der Elbe für Pestizide waren zum damaligen Zeitpunkt nicht verfügbar.

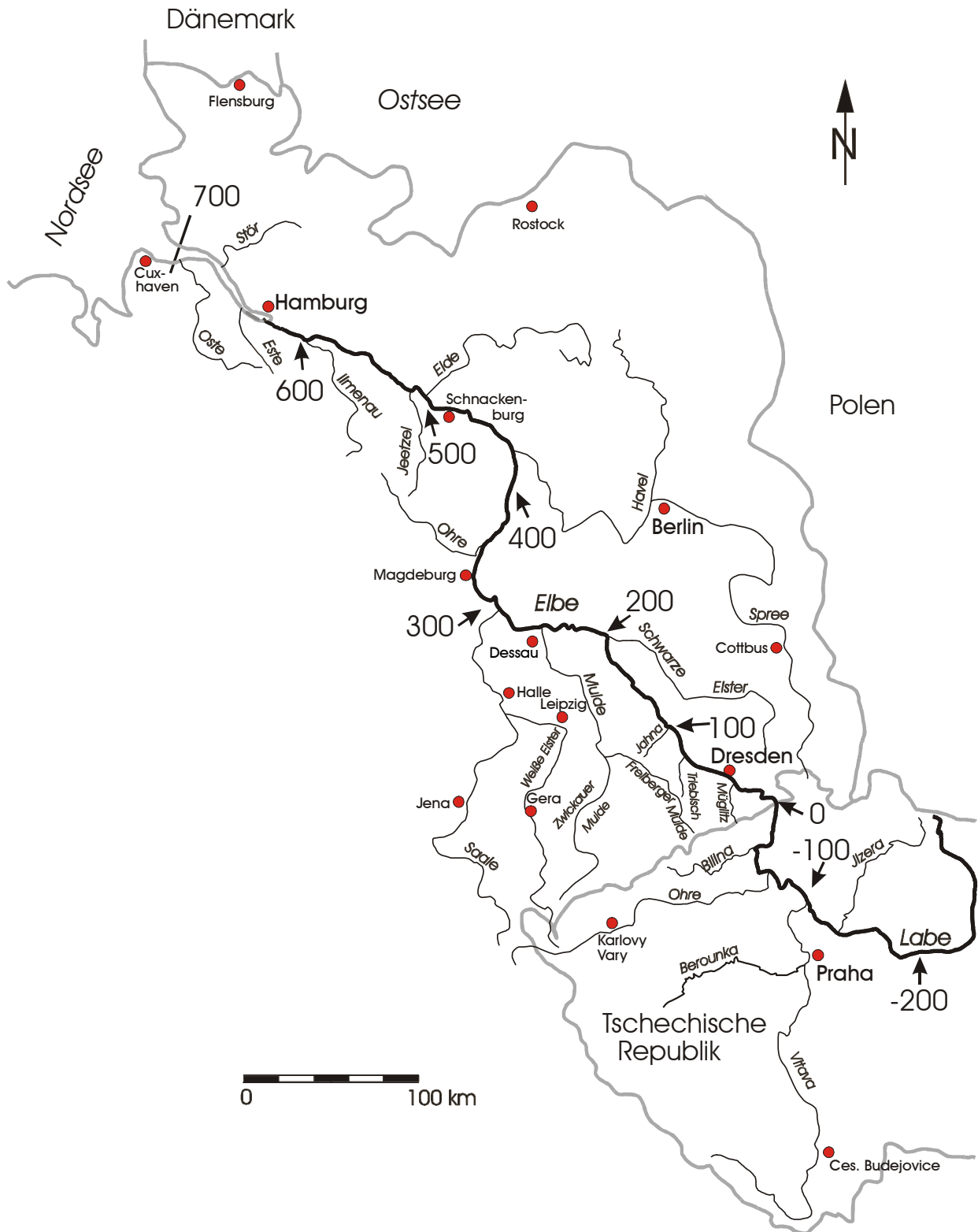


Abb. 5-1: Das Einzugsgebiet der Elbe mit Stromkilometrierung der Elbe

Die Auswahl von Wirkstoffen für die im Anschluss entwickelten Routine-Verfahren (SOP 2 und SOP 3) erfolgte u.a. nach folgenden Kriterien:

- Positivbefunde bei den Screening-Untersuchungen (SOP 1)
- Zulassung und/oder in der DDR, BRD bzw. Tschechien

- Produktion im Elbe-Einzugsgebiet
- Positivbefunde in Grundwasser und Oberflächengewässern in Deutschland
- Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes zum Vollzug der Trinkwasserverordnung (BGA, 1989)

Für die Entwicklung von Verfahren zur 'target'-Analytik von Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ (AQL) war das Hauptkriterium naturgemäß ein niedriger QC bzw. QO-Wert. Die Datenlage für das Schutzgut AQL im Hinblick auf Pestizide zum Zeitpunkt der Entwicklung der Analyseverfahren (SOP 4 und SOP 5) war jedoch deutlich eingeschränkter als zum jetzigen Zeitpunkt (Kapitel 3, Tab. 3-1). Aus diesem Grund wurden in aquatischen Tests ermittelte Effektkonzentrationen (Mohaupt, 1997) als Auswahlkriterium mit herangezogen. Des Weiteren wurde eine Auswahl Elbe-typischer Wirkstoffe, die in vorhergehenden Messreihen aufgefallen waren mit einbezogen, auch wenn für diese Substanzen keine bzw. vergleichsweise hohe QC/QO-Werte oder Effektkonzentrationen vorlagen.

### 5.3 Messprogramme

Die in dieser Arbeit verwendeten Analysedaten entstammen einer Auswahl von Messreihen, der im Rahmen vom Umweltbundesamt geförderte Forschungsprojekte sowie weitere Arbeiten zugrunde liegen (siehe Kapitel 1). Sie sind in Tabelle 5-1 zusammenfassend dargestellt. Zur Orientierung sind die Elbe-Stromkilometer der Orte der Probennahme mit aufgeführt (vergl. Abb. 5-1).

Tab. 5-1: Beprobungen und Messreihen

Zeitraum	Ort	Probennahme	Analysenverfahren
04/89 - 03/90	Brunsbüttel km 697	Stichproben (3-monatlich) <sup>a</sup>	SOP 1
07/90 - 12/96	Hohnstorf km 569	Stichproben (14-tägig) <sup>b</sup>	SOP 2, SOP 3
04/94 - 12/96	Wittenberge km 455	Monatsmischproben <sup>c</sup>	SOP 2, SOP 3, DVGW
01/94 - 12/96	Magdeburg km 330	Monatsmischproben <sup>c</sup>	DVGW
01/94 - 12/96	Barby km 295	Monatsmischproben <sup>c</sup>	DVGW
01/94 - 12/96	Torgau km 155	Monatsmischproben <sup>c</sup>	DVGW
01/94 - 12/96	Dresden km 60	Monatsmischproben <sup>c</sup>	DVGW
04/94 - 12/96	Schmilka km 0	Monatsmischproben <sup>c</sup>	SOP 2, SOP 3, DVGW
07/90	Untere Elbe	Längsprofil <sup>d</sup>	SOP 2
03/91	Mittlere Elbe	Längsprofil <sup>b, e</sup>	SOP 2
07/91	Mittlere Elbe	Längsprofil <sup>b, e</sup>	SOP 2
05/94	Gesamte Elbe	Längsprofil <sup>d, f</sup>	SOP 2
09/95	Gesamte Elbe	Längsprofil <sup>d, f</sup>	SOP 2
9/98	Gesamte Elbe	Längsprofil <sup>d, f</sup>	SOP 4
08/01	Gesamte Elbe	Längsprofil <sup>d, g</sup>	SOP 5

Tab. 5-1 (Forts.): Beprobungen und Messreihen

---

### Legende

---

**SOP:** Standardarbeitsanweisung (siehe Anhang); **DVGW:** vom DVGW-Technologiezentrum Wasser, Außenstelle Dresden analysierte Parameter (siehe Tab. 4-8, Daten aus Gandraß et al., 1998)

- <sup>a</sup> SPM/Wasser-Trennung von 200-400 L Probenvolumen (Durchlaufzentrifuge) zur getrennten Untersuchung von gelösten und SPM-gebundenen Anteilen (Sturm et al., 1990)
  - <sup>b</sup> Edelstahlschöpfer (Eigenkonstruktion) mit Glasflaschen, Entnahme ca. 0,5 m unterhalb der Wasseroberfläche
  - <sup>c</sup> Tägliche Entnahme von Proben, in Aluminiumflaschen eingefroren gelagert, zu Monatsmischproben vereinigt
  - <sup>d</sup> Hubschrauberbeprobung, Acrylglas-Schöpfgestell mit 2 L-Weithals-Glasflaschen mit Schliffstopfen, Beprobung Strommitte
  - <sup>e</sup> Mischproben von rechter und linker Uferseite (50/50, v/v)
  - <sup>f</sup> Mittlere Elbe und unterer Bereich der oberen Elbe: Mischproben von rechter und linker Uferseite (50/50, v/v)
  - <sup>g</sup> Mittlere Elbe und obere Elbe: Einzelproben von rechter und/oder linker Uferseite
- 

### 5.4 Historische Entwicklung der Belastung

#### *Hauptkomponenten zu Beginn der 90er Jahre – Eintragsquellen und zeitlicher Trend bis 2002*

Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen sind Screening-Untersuchungen (SOP1, LLE, Fraktionierung, GC-MS) an Proben aus dem Elbe-Ästuar in den Jahren 1989-1990. In deren Verlauf wurden erstmals überraschend hohe Konzentrationen an Atrazin, Dimethoat und Simazin festgestellt, deren Erklärung durch Einträge aus der Landwirtschaft unwahrscheinlich war. Als Beispiel für die 'non-target'-Analyse ist das Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) einer Fraktion dargestellt, in denen die drei Wirkstoffe die Hauptkomponenten darstellen (Abb. 5-2).

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden für die drei Wirkstoffe und weitere Pestizide 'target'-Analysen (SOP 1) durchgeführt. Die für die Wasserphase (Zentrifugat) und Schwebstoff (SPM) erhaltenen Konzentrationen sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. In den Stichproben traten die drei Pestizide episodenhaft in hohen Konzentrationen auf. Die maximalen Konzentrationen betragen für die Wasserphase 1,1 µg/L (Atrazin), 2,7 µg/L (Dimethoat) und 2,1 µg/L (Simazin). Des Weiteren wurden vereinzelt Chloridazon, Diazinon, Omethoat und Parathion-methyl im unteren ng/L-Bereich festgestellt.

Da das Screening-Verfahren wegen der aufwendigen Probenvorbereitung recht arbeitsintensiv ist, wurde ein Routineverfahren (SOP 2, SPE, GC-NPD) entwickelt, um die auffälligen Wirkstoffe und weitere Stickstoff-/Phosphor-Pestizide (N/P-Pestizide) zeitlich und räumlich besser aufgelöst untersuchen zu können.

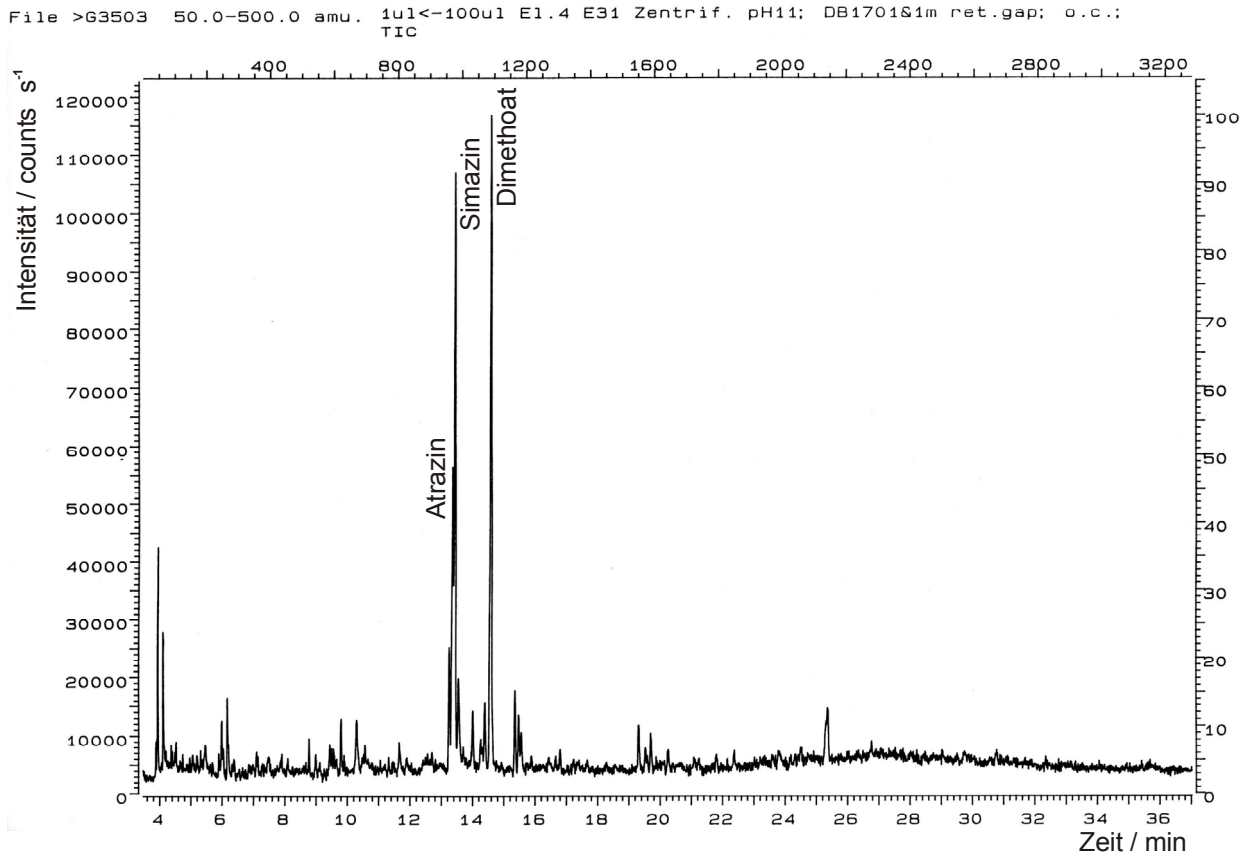


Abb. 5-2: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) einer Elbe-Wasserprobe bei Brunsbüttel (19.7.1989, 11:07, Strom-km 697, Kenterpunkt Niedrigwasser, SOP 1, Zentrifugat, Extraktion bei pH 11, Fraktion 4)

Zunächst wurde im Juli 1990 ein Untereibe-Längsprofil durchgeführt, in dem sich hohe und relativ konstante Konzentrationen an Atrazin, Dimethoat und Simazin im Süßwasserbereich der Untereibe feststellen ließen (Abb. 5-3). Während der Probennahme lag der Abfluss der Elbe bei Neu-Darchau (km 536) im Bereich von 320 m<sup>3</sup>/s. Nach Abschätzungen der ARGE Elbe (1984) ergibt sich für einen Wasserkörper unter diesen Bedingungen und unter Berücksichtigung der Tidebewegung eine Laufzeit von etwa 35 Tagen zwischen Geesthacht (km 586) und Brunsbüttel (km 697). Dies impliziert hohe, über den entsprechenden Zeitraum andauernde Einträge in die Elbe. Stromabwärts von Brunsbüttel war ein Konzentrationsabfall feststellbar, entsprechend der Vermischung mit Seewasser.

Um die Herkunft der Einträge zurückzuverfolgen wurde u.a. ein Mittelreibe-Längsprofil im Juli 1991 durchgeführt. Neben den drei bereits bekannten Hauptkomponenten Atrazin, Dimethoat und Simazin wurde nun ebenfalls Parathion-methyl nachgewiesen (Abb. 5-4), das erstmalig im Rahmen der Screening-Untersuchungen im Elbeästuar in vergleichsweise geringen Konzentrationen (11 ng/L) aufgetreten war (siehe Tab. 5-2).

Die mit Abstand höchsten Konzentrationen an Dimethoat, Parathion-methyl und Simazin wurden in der Mulde kurz vor der Einmündung in die Elbe gemessen. Stromabwärts in der Elbe fanden sich bezogen auf den Gesamtverlauf vergleichsweise erhöhte Konzentrationen dieser drei Pestizide. Atrazin trat im gesamten Verlauf der mittleren Elbe bis hin zur tschechischen

## 5 Fallbeispiel Elbe

Tab. 5-2: Gelöst und an SPM gebunden vorliegende Pestizide in der Elbe bei Brunsbüttel (km 697) im Zeitraum April 1989 bis Januar 1990 (SOP 1, LLE, Fraktionierung, GC-MS)

Tidephase Uhrzeit	10.04.1989		19.07.1989		17.10.1989		15.01.1990		13.03.1990	
	Kp NW		Kp NW		Kp NW		Kp NW		Kp NW	
	13:40		11:07		11:18		12:50		11:25	
	Zentrif.	SPM	Zentrif.	SPM	Zentrif.	SPM	Zentrif.	SPM	Zentrif.	SPM
	ng/L	µg/kg <sub>TM</sub>	ng L <sup>-1</sup>	µg kg <sub>TM</sub> <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	µg kg <sub>TM</sub> <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	µg kg <sub>TM</sub> <sup>-1</sup>	ng L <sup>-1</sup>	µg kg <sub>TM</sub> <sup>-1</sup>
Atrazin	200	< 3	1100	13	770	5	244	-	730	8
Azinphos-ethyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Azinphos-methyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Chloridazon	n.n.	n.n.	13	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	14	n.n.
Coumaphos	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Demeto-S-methylsulphon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Diazinon	n.n.	n.n.	1,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Dichlorvos	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Dimethoat	n.n.	n.n.	2700	7,7	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Endrinaldehyd	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Etrimfos	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Fenithrothion	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Linuron	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Malathion	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Methamidophos	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-	n.n.
Mevinphos	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Monolinuron	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Omethoat	n.n.	n.n.	23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	13	n.n.
Parathion-ethyl	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Parathion-methyl	n.n.	n.n.	11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Propanil	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Propetamophos	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Simazin	693	< 2	2100	17	760	11	610	-	1800	16
2,4,5-T-isobutyl-ester	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
2,4,5-T-methyl-ester	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
2,4,5-T-isoctyl-ester	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Triazophos	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.
Trifluralin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.

**Kp NW:** Kenterpunkt Niedrigwasser; **Zentrif.:** Zentrifugat; **SPM:** Schwebstoff ('suspended particulate matter'); **TM:** Trockenmasse; **n.n.:** nicht nachweisbar

Grenze auf. Die Einträge von Dimethoat, Parathion-methyl und Simazin aus der Mulde wurden durch weitere Untersuchungen bestätigt. Die höchsten Konzentrationen wurden in der Mulde kurz vor der Einmündung in die Elbe am 12.7.1990 festgestellt: Dimethoat (200 µg/L), Parathion-methyl (92 µg/L) und Simazin (70 µg/L).

An dieser Stelle sei erwähnt, dass alle vier Pestizide in der DDR zugelassen waren und dass sie im VEB Chemiekombinat Bitterfeld (VEB CKB) produziert wurden (Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, 1988). Die Vermutung, dass die hohen Konzentrationen an Pestiziden in der Mulde durch Einleitungen von Produktionsabwässern des VEB CKB bedingt waren, liegt nahe.

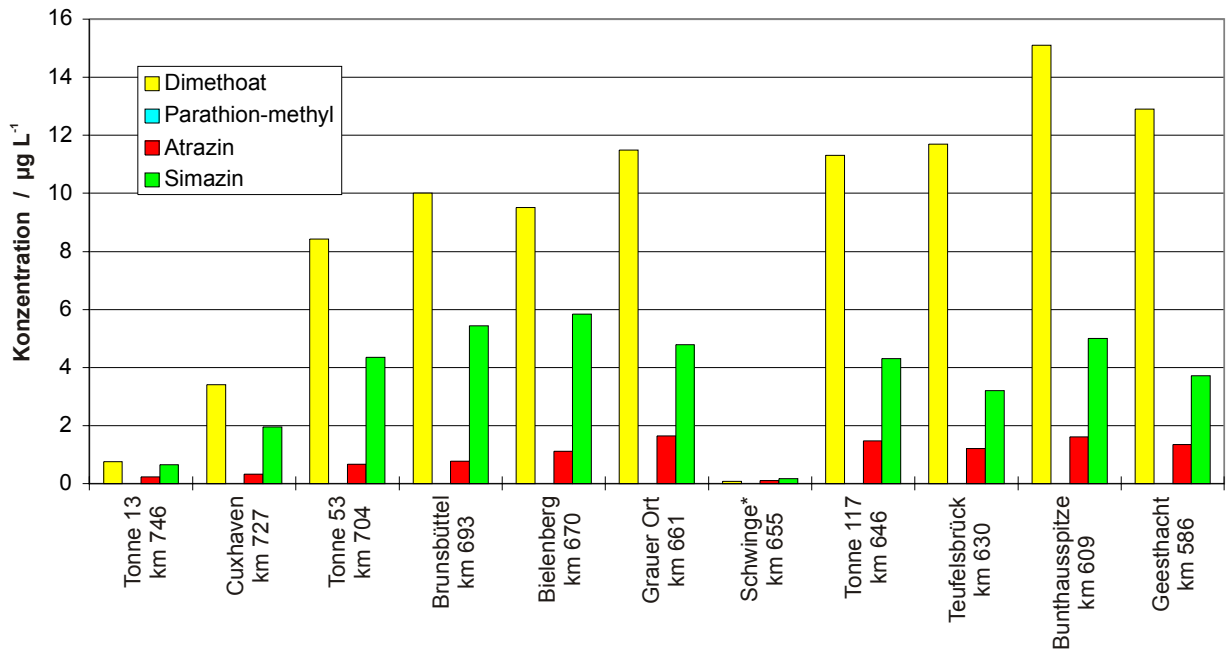


Abb. 5-3: Unterelbe-Längsprofil 10.7.1990 (SOP 2, SPE, GC-NPD). \* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe.

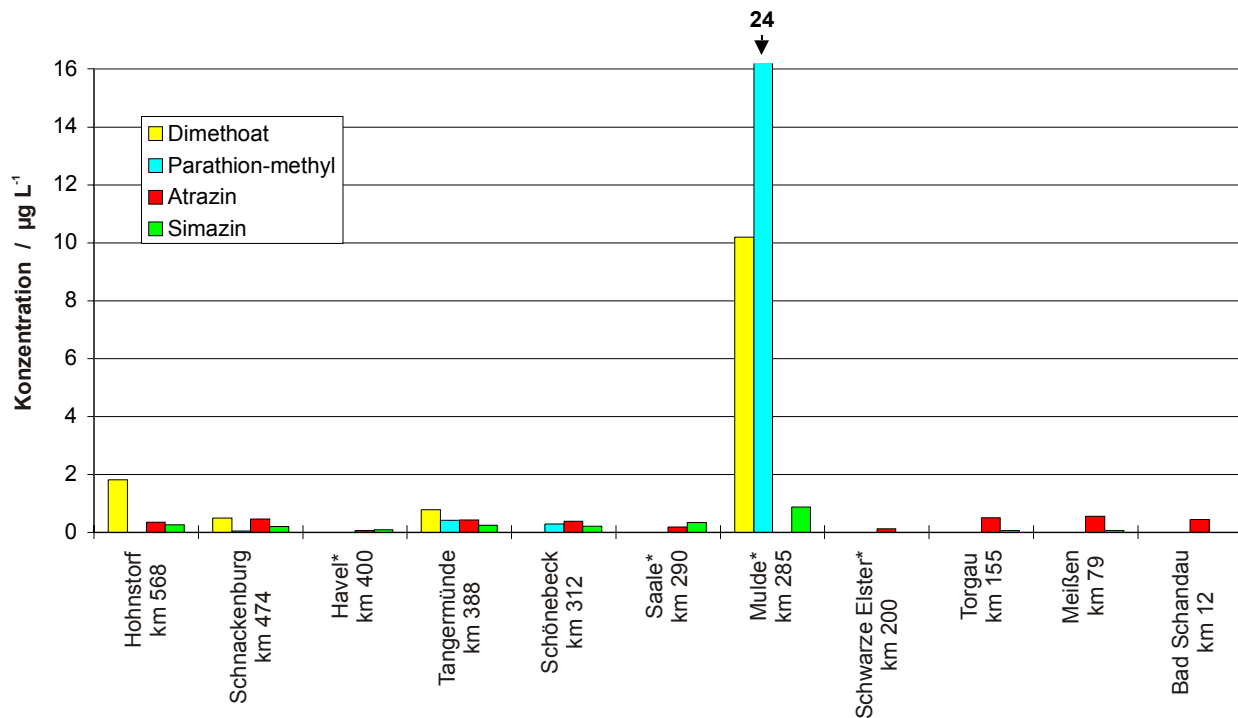


Abb. 5-4: Mittelelbe-Längsprofil 23.-24.7.1991 (SOP 2, SPE, GC-NPD). \* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe.

Um einen zeitlich differenzierten Einblick in die Pestizidbelastung der Elbe zu gewinnen, wurde im Juli 1990 eine Messreihe mit 14-tägiger Beprobung in Hohnstorf (km 569) gestartet. Der Verlauf der festgestellten Konzentrationen ist für die vier Hauptkomponenten Atrazin, Dimethoat, Parathion-methyl und Simazin aus Abbildung 5-5 ersichtlich.

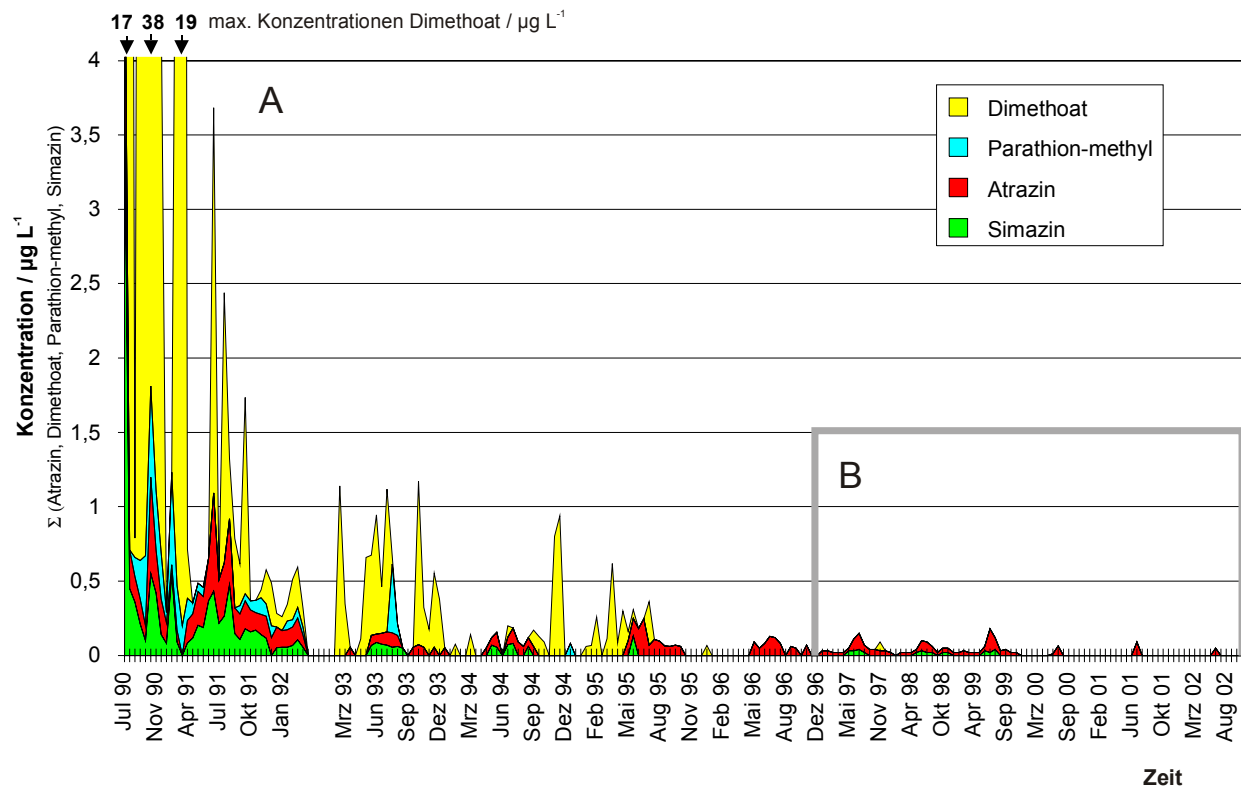


Abb. 5-5: Pestizide in der mittleren Elbe 1990 – 2002 (kumulative Konzentrationen für vier Wirkstoffe: (A) Hohnstorf (Strom-km 569, SOP 2, SPE, GC-NPD), B: Boizenburg (Strom-km 559, Daten aus ARGE Elbe 1997, 1998, 1999, 2000, 2001 und 2002a)

Die mit Abstand höchsten Konzentrationen wurden für Dimethoat im Zeitraum Sommer 1989 bis Frühjahr 1990 beobachtet (maximale Konzentration 38  $\mu\text{g/L}$ ). Dimethoat zeigte auch im weiteren Verlauf ein episodenhaftes Auftreten mit zeitlich begrenzten hohen Konzentrationen, erklärbar durch 'Batch'-Produktion im VEB Chemiekombinat Bitterfeld an der Mulde bzw. nachfolgend durch Sanierungsarbeiten nach teilweiser Stilllegung des Betriebes. Die beobachteten Konzentrationen für die restlichen Pestizide waren deutlich geringer mit maximalen Konzentrationen für Atrazin (1,3  $\mu\text{g/L}$ , Juli 1990), Parathion-methyl (0,62  $\mu\text{g/L}$ , Januar 1991) und Simazin (3,7  $\mu\text{g/L}$ , Juli 1990). Die Konzentrationen überschritten Qualitätsziele für die aquatische Lebensgemeinschaft (vergl. Kapitel 3) um mehr als eine Größenordnung, bei Dimethoat sogar um mehr als drei Größenordnungen. Beginnend in 1991 lässt sich für Atrazin und Simazin eine saisonale Verteilung feststellen, mit jeweils höchsten Konzentrationen während der Vegetationsperiode. Dies deutet auf Einträge aus der Landwirtschaft hin.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich das Konzentrationsniveau der betrachteten Pestizide im unteren Bereich der mittleren Elbe ab Mitte der 90er Jahre deutlich unter den Trinkwassergrenzwert (0,1  $\mu\text{g/L}$ ) bewegt hat, wobei dieser nur vereinzelt überschritten wird. Dies entspricht dem Konzentrationsbereich eines größeren Spektrums an Pestiziden, das im Zeitraum 1994-1996 zeitlich und örtlich differenziert untersucht wurde (Kapitel 5.5 und 5.6).



*Frachtenberechnung – Versuch der räumlichen Differenzierung von Atrazin-Einträgen*

Für Atrazin besteht in der BRD seit 1991 ein Anwendungsverbot, allerdings ist es in Tschechien nach wie vor als Wirkstoff in Pflanzenschutz-Produkten zugelassen (Státní rostlinolékařská správa, 2005). Da Atrazin nach 1991 in der Elbe auf deutschem Gebiet nach wie vor feststellbar war und ist, stellt sich die Frage, inwieweit die auftretenden Konzentrationen allein durch Einträge von Atrazin im tschechischen Teil des Elbe-Einzugsgebietes erklärbar sind. Für die folgenden Betrachtungen wurden Frachtberechnungen für den Zeitraum 1994-1996 durchgeführt. Für den Untersuchungszeitraum liegen Messreihen an drei Querschnitten vor: Monatsmischproben in Schmilka und Wittenberge sowie 14-tägige Stichproben in Hohnstorf.

Beim verwendeten Analyseverfahren (Daten: SOP 2, SPE, GC-NPD) war die Bestimmungsgrenze auf  $0,05 \mu\text{g/L}$  festgesetzt worden. Nach Vorliegen des gesamten Datensatzes stellte sich heraus, dass bis auf zwei Proben in Wittenberge und vier Proben in Hohnstorf Atrazin eindeutig identifiziert wurde, die Konzentrationen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Hierbei waren die Signal-Rausch-Verhältnisse häufig besser als erwartet, was eine semi-quantitative Auswertung erlaubte. Aus diesem Grund wurden auch Konzentrationen unterhalb der festgesetzten Bestimmungsgrenze in die Frachtbetrachtungen einbezogen, auch wenn diese eine größere Messunsicherheit aufweisen können.

Für die Monatsmischproben an den Querschnitten Schmilka (km 0) und Wittenberge (km 455) wurden die Monatsmittelwerte der Abflüsse am Pegel Schöna (km 2) bzw. am Pegel Wittenberge herangezogen. Für die Stichproben in Hohnstorf (km 569) wurden Tagesabflusswerte am Pegel Neu-Darchau (km 536) zugrundegelegt. Für die Hohnstorf-Messreihe wurde für die jeweilige Stichprobe die Konzentration mit dem aus den Tageswerten ermittelten Abfluss multipliziert, um die Teilfrachten zu ermitteln (siehe Abb. 5.6).

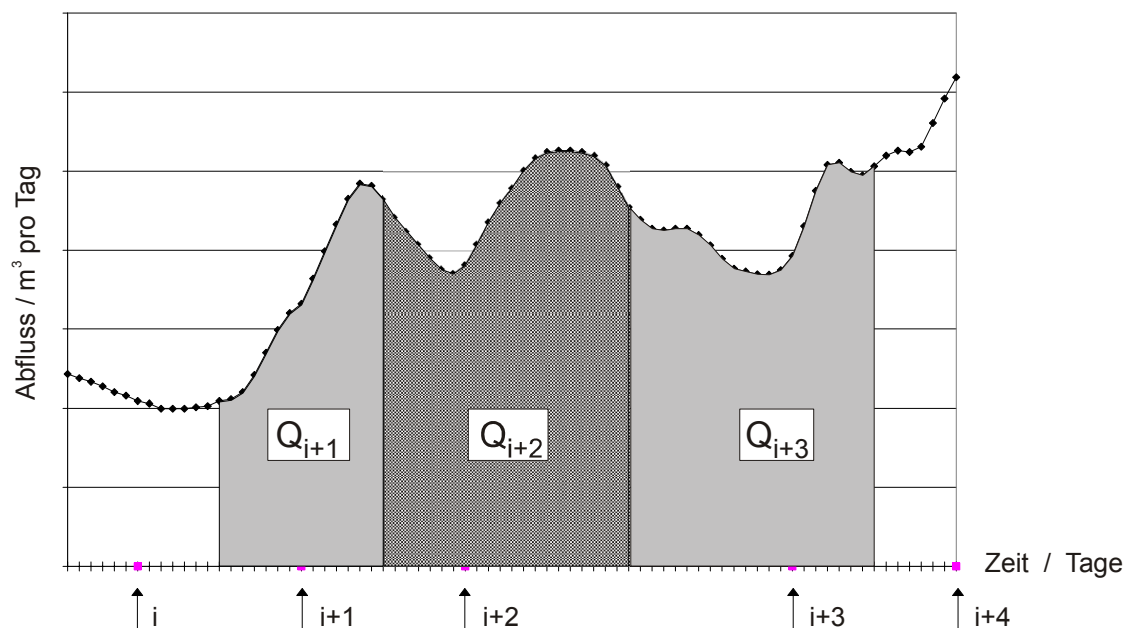


Abb. 5-6: Ermittlung der Abflusswerte für die Frachtenberechnung von Stichproben (Stichproben durch Pfeile gekennzeichnet)

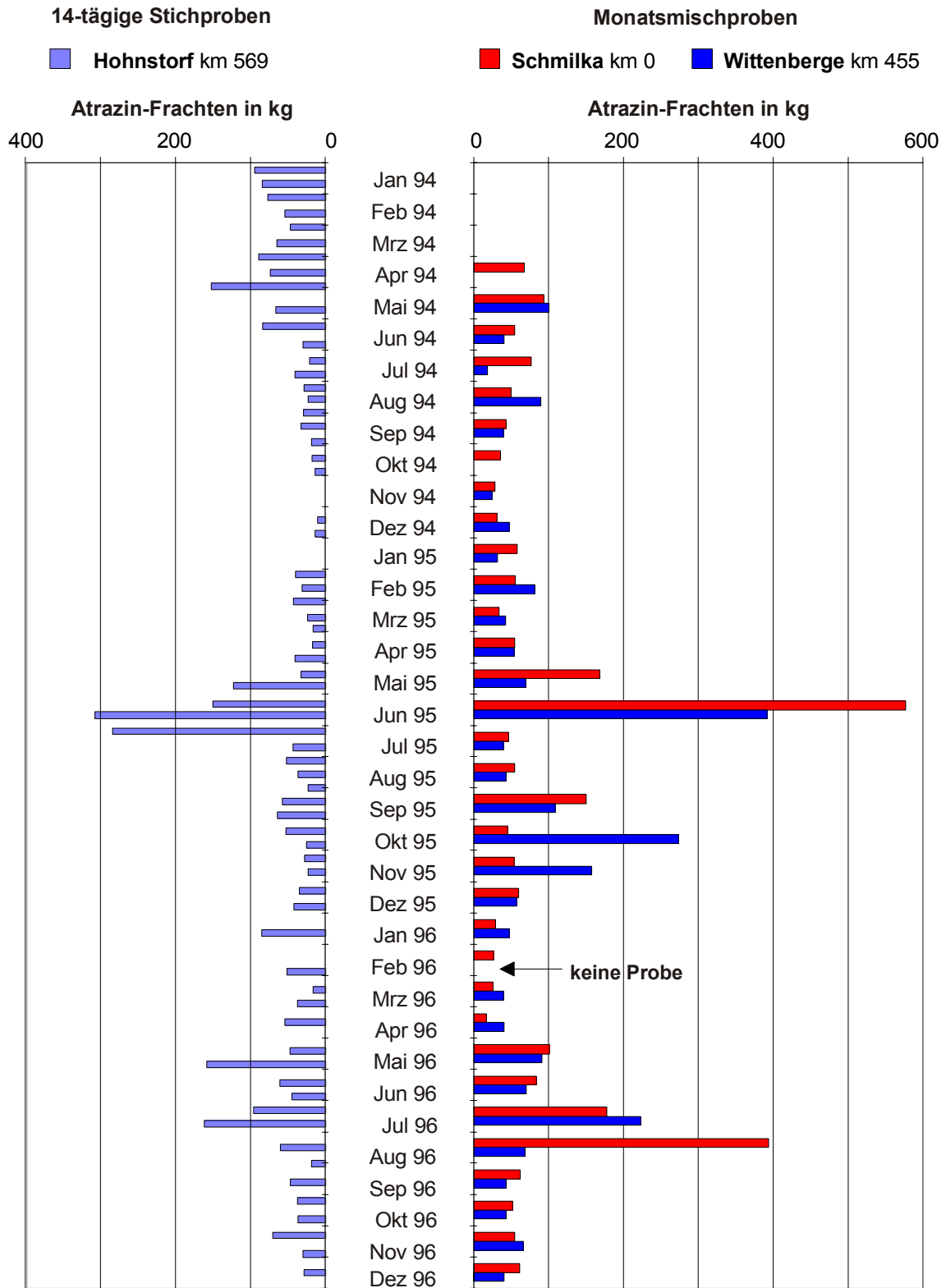
Hierbei liegt die Annahme zugrunde, dass die in den Stichproben ermittelten Konzentrationen repräsentativ für den Zeitraum zwischen den Stichproben waren. Dies führt möglicherweise zu einer größeren Ungenauigkeit der berechneten Einzelfrachten. Für die Ermittlung von Jahresfrachten sollten sich die Fehler jedoch zumindest teilweise ausgleichen.

Die ermittelten Teilfrachten für die drei Querschnitte sowie die ermittelten Jahresfrachten sind Abbildung 5-7 zu entnehmen. Dabei zeigt sich eine gewisse Korrelation zwischen den aus den Monatsmischproben für Schmilka und Wittenberge berechneten Teilfrachten. Es sind jedoch auch Abweichungen (z.B. August 1996) zu verzeichnen, die sich durch die Fließzeit der Wasserkörper zwischen Schmilka und Wittenberge (ca. 5-7 Tage je nach Abfluss) nicht erklären lassen. Dies deutet auf Verluste bzw. Einträge zwischen den beiden Untersuchungsquerschnitten hin. Verluste sind grundsätzlich durch einen Abbau von Atrazin bzw. durch Sorption an Sedimente möglich, wobei letzteres wegen der guten Wasserlöslichkeit von Atrazin keine wesentliche Rolle spielen dürfte. Der SPM-gebundene Anteil ist i.d.R. kleiner 1% (Kapitel 2.5, Tab. 2-2).

Die aus den Stichproben für Hohnstorf ermittelten Teilfrachten zeigen eine überraschend gute Korrelation mit den Teilfrachten, die aus Monatsmischproben für Wittenberge berechnet wurden. Dies deutet daraufhin, dass für Atrazin keine kurzfristigen, d.h. innerhalb von Stunden oder Tagen auftretenden, starken Konzentrationsschwankungen vorlagen. Eine Berechnung von Frachten aus 14-tägigen Stichproben ist sicherlich ungeeignet für Stoffe mit starken kurzfristigen Konzentrationsschwankungen.

Für den Untersuchungszeitraum 1994-1996 ergaben sich für die Querschnitte Schmilka (3 Tonnen), Wittenberge (2,5 Tonnen) und Hohnstorf (3,4 Tonnen) vergleichbar hohe Frachten an Atrazin, wobei die Schwankungen der Jahresfrachten größer sind. Hieraus lässt sich schließen, dass zumindest erhebliche Anteile der Atrazin-Frachten im deutschen Teil der Elbe durch Einträge in Tschechien bedingt waren. Dass nennenswerte Einträge auch im deutschen Teil des Elbe-Einzugsgebietes im Untersuchungszeitraum vorlagen, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Hierauf deuten auch Ergebnisse aus Längsprofil-Untersuchungen unter Einschluss einiger Nebenflüsse kurz vor der Einmündung in die Elbe. Hierbei wurden im Zeitraum 1994-1996 die folgenden maximalen Konzentrationen festgestellt: Schwarze Elster (60 ng/L), Mulde (90 ng/L), Saale (110 ng/L), Havel (< 50 ng/L) und Schwinge (< 50 ng/L).

Atrazin-Einträge im tschechischen Teil des Elbe-Einzugsgebietes spielen nach wie vor eine Rolle. Dies belegt eine Gesamtfracht an 670 kg Atrazin für das Jahr 2001 am Querschnitt Schmilka, berechnet aus Daten der ARGE Elbe (ARGE Elbe, 2001).



	1994 (ab April)		1995		1996 (ohne Februar)		1994-1996	
	Fracht / kg	Abfluss / m <sup>3</sup>	Fracht / kg	Abfluss / m <sup>3</sup>	Fracht / kg	Abfluss / m <sup>3</sup>	Fracht / kg	Abfluss / m <sup>3</sup>
<b>Schmilka</b>	480	4,7 E+09	1400	1,3 E+10	1100	1,0 E+10	2980	2,7 E+10
<b>Wittenberge</b>	360	1,5 E+10	1400	2,8 E+10	780	1,9 E+10	2540	6,2 E+10
<b>Hohnstorf</b>	710	1,6 E+10	1600	2,9 E+10	1100	2,0 E+10	3410	6,4 E+10

Abb. 5-7: Atrazin-Frachten in der Elbe bei Schmilka, Wittenberge und Hohnstorf in den Jahren 1994, 1995 und 1996 (SOP 2, SPE, GC-NPD)

### 5.5 Stoffspektrum – örtliche und zeitliche Variabilität

Für Einträge von Pestiziden in Oberflächengewässer, die in der Landwirtschaft eingesetzt werden, ist zu erwarten, dass sie eine hohe zeitliche Variabilität aufweisen. Wesentliche Faktoren sind u.a. Applikationsperioden sowie Wetterbedingungen bezüglich Spraydrift, 'runoff' (Transport in der gelösten Phase) und Erosion (Partikel-gebundener Transport) (vergl. Kapitel 2.5). Demzufolge ist neben der zeitlichen auch eine räumliche Variabilität des Auftretens von Pestiziden im Elbeinzugsgebiet zu erwarten.

Dies soll anhand der Elbe-Querschnitte Schmilka (Grenze Tschechien) und Wittenberge (mittlere Elbe) für den Zeitraum 1994-1996 diskutiert werden. Zwischen den beiden Querschnitten liegt eine Fließstrecke von 455 km, wobei sich der mittlere Abfluss im Wesentlichen bedingt durch die Nebenflüsse Schwarze Elster, Mulde, Saale und Havel mehr als verdoppelt (Hydrologische Angaben aus: IKSE, 1994).

Das Stoffspektrum an beiden Querschnitten ist nach Jahren differenziert in Abbildung 5-8 dargestellt. Enthalten sind alle Pestizide mit Positivbefunden. Zu beachten ist, dass die Bestimmungsgrenzen der eingesetzten Analyseverfahren meist bei 0,05 µg/L lagen (vergl. Tab. 4-8). Mit empfindlicheren Verfahren hätte sich im unteren Konzentrationsbereich ein differenzierteres Bild ergeben. Trotzdem ist festzustellen, dass das Stoffspektrum als auch die Maximalkonzentrationen der Monatsmischproben der beiden Querschnitte Schmilka und Wittenberge untereinander als auch über die Zeit stark variierten. Dieses Verhalten bestätigte sich im Verlauf von Elbelängsprofilen (Abb. 5-9 und 5-10). So wurde beispielsweise Diazinon in der oberen Elbe im Längsprofil Mai 1994 in Konzentrationen von 0,3 µg/L nachgewiesen, was einer 50-fachen Überschreitung des Qualitätsziels von 0,006 µ/L entspricht. Weitere Einträge von Diazinon fanden über die Mulde und die Saale auf niedrigerem Konzentrationsniveau statt. In der unteren Elbe war Diazinon nicht mehr nachweisbar. Ein differenzierteres Bild ergibt sich mit einem empfindlicheren Analyseverfahren (Elbelängsprofil August 2001, Kapitel 5.6, Abb. 5-13). Ein ähnliches, räumlich begrenztes Auftreten von Positivbefunden zeigten bis auf Atrazin alle weiteren Pestizide in den Längsprofilen Mai 1994 und September 1995. Die Variabilität der auftretenden Konzentrationen wird am Beispiel gängiger Triazin-Herbizide und ihrer Metaboliten deutlich (Abb. 5-11). Hierbei variierten die im Elbeverlauf aufgetretenen Konzentrationen eines Analyten um ein bis zwei Größenordnungen. Im Vergleich zur Elbe sind für die Nebenflüsse häufigere und extremere Belastungssituationen vorstellbar, bedingt beispielsweise durch episodenhafte Einträge nach Applikationen in der Landwirtschaft bei vergleichsweise geringem Abfluss (vergl. Alachlor in der Iser, Kapitel 5.6, Abb. 5-13).

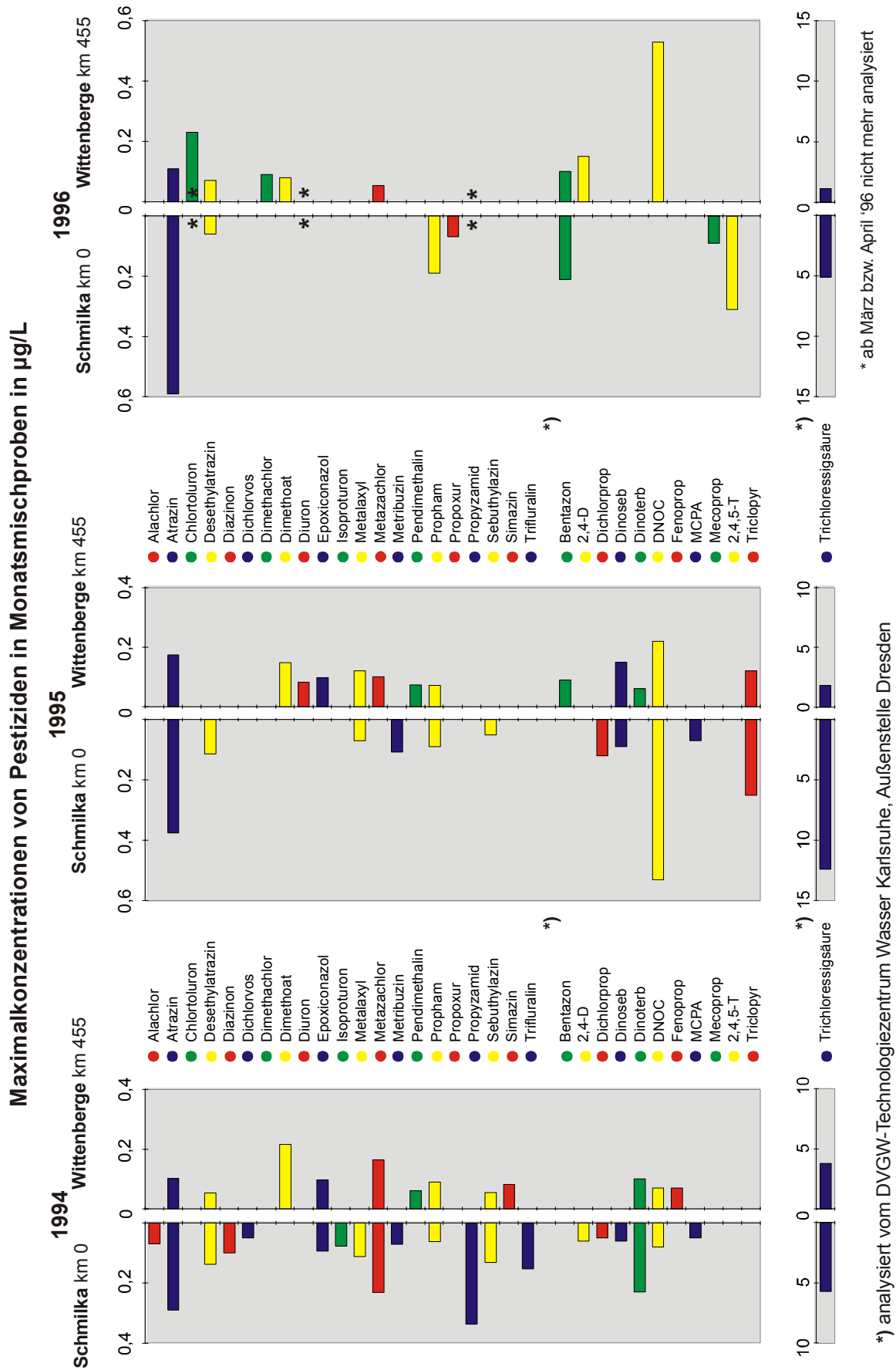


Abb. 5-8: Stoffspektrum in Schmilka und Wittenberge 1994-1996 (SOP 2, SPE, GC-NPD; SOP 3, SPE, HPLC-DAD; DVGW-Parameter: Daten aus Gandraß et al., 1998)

## 5 Fallbeispiel Elbe

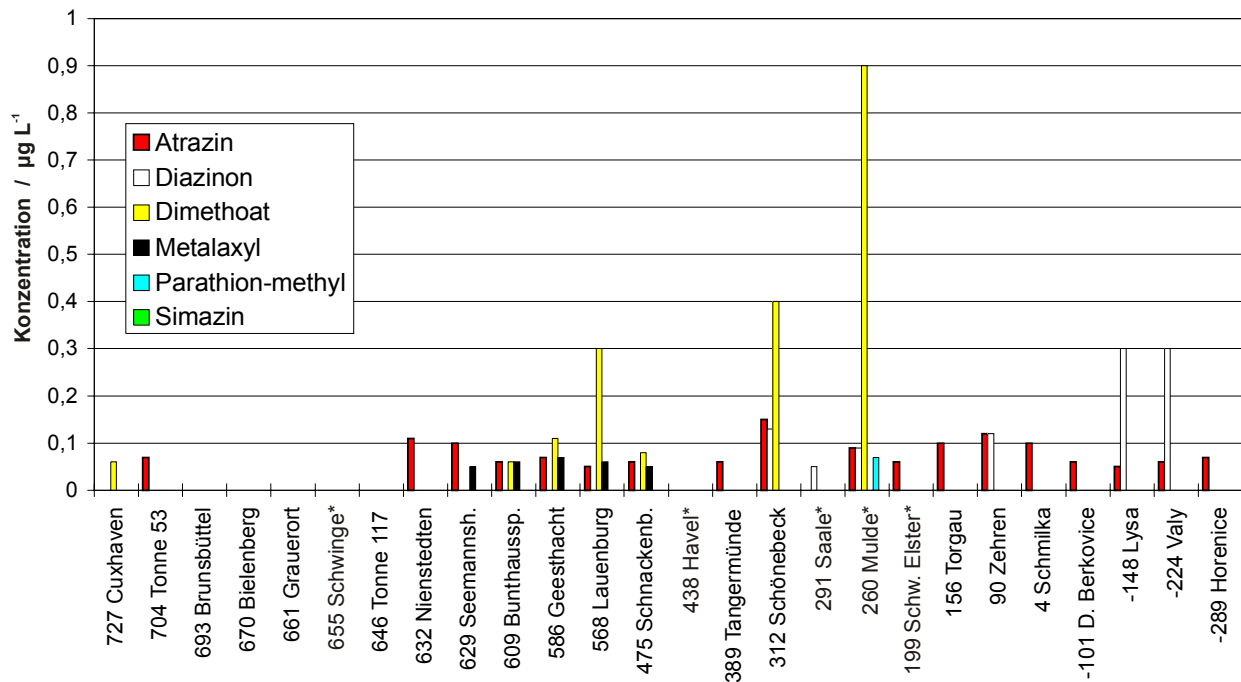


Abb. 5-9: Elbe-Längsprofil 10.-12.5.1994 (SOP 2, SPE, GC-NPD). Ausgewählte Wirkstoffe.  
\* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe. Ortsangaben mit Elbe-Stromkilometern.

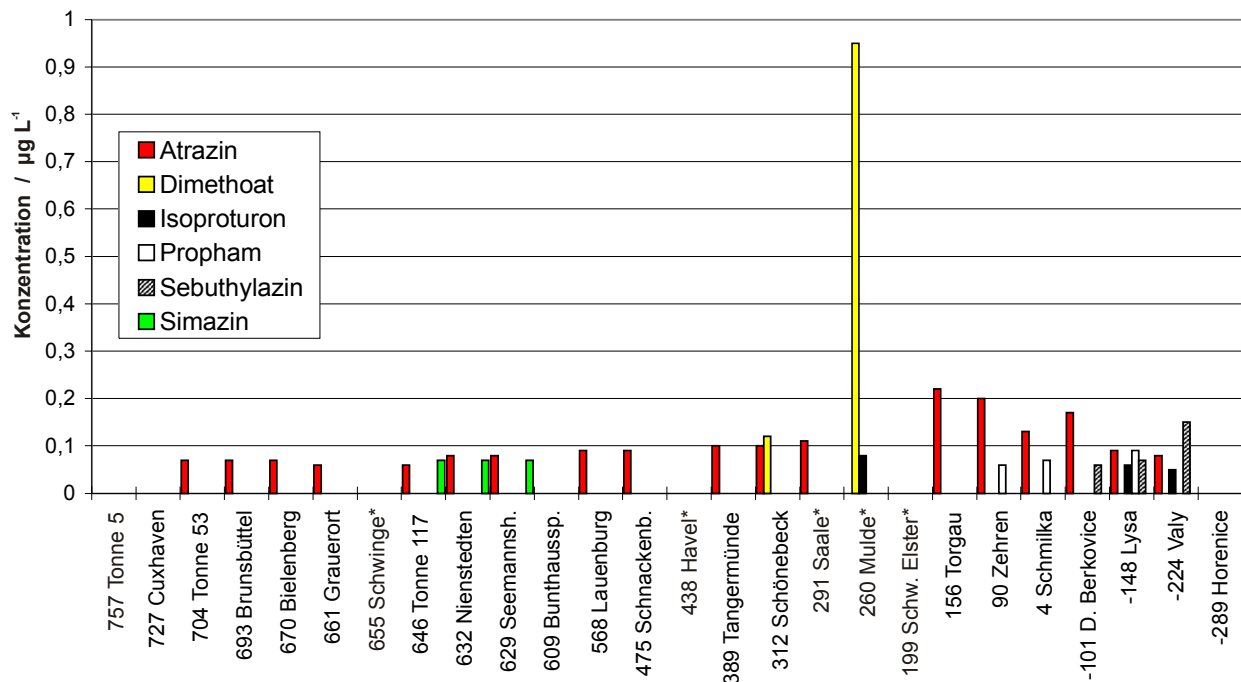


Abb. 5-10: Elbe-Längsprofil 11.-13.9.1995 (SOP 2, SPE, GC-NPD). Ausgewählte Wirkstoffe.  
\* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe. Ortsangaben mit Elbe-Stromkilometern.

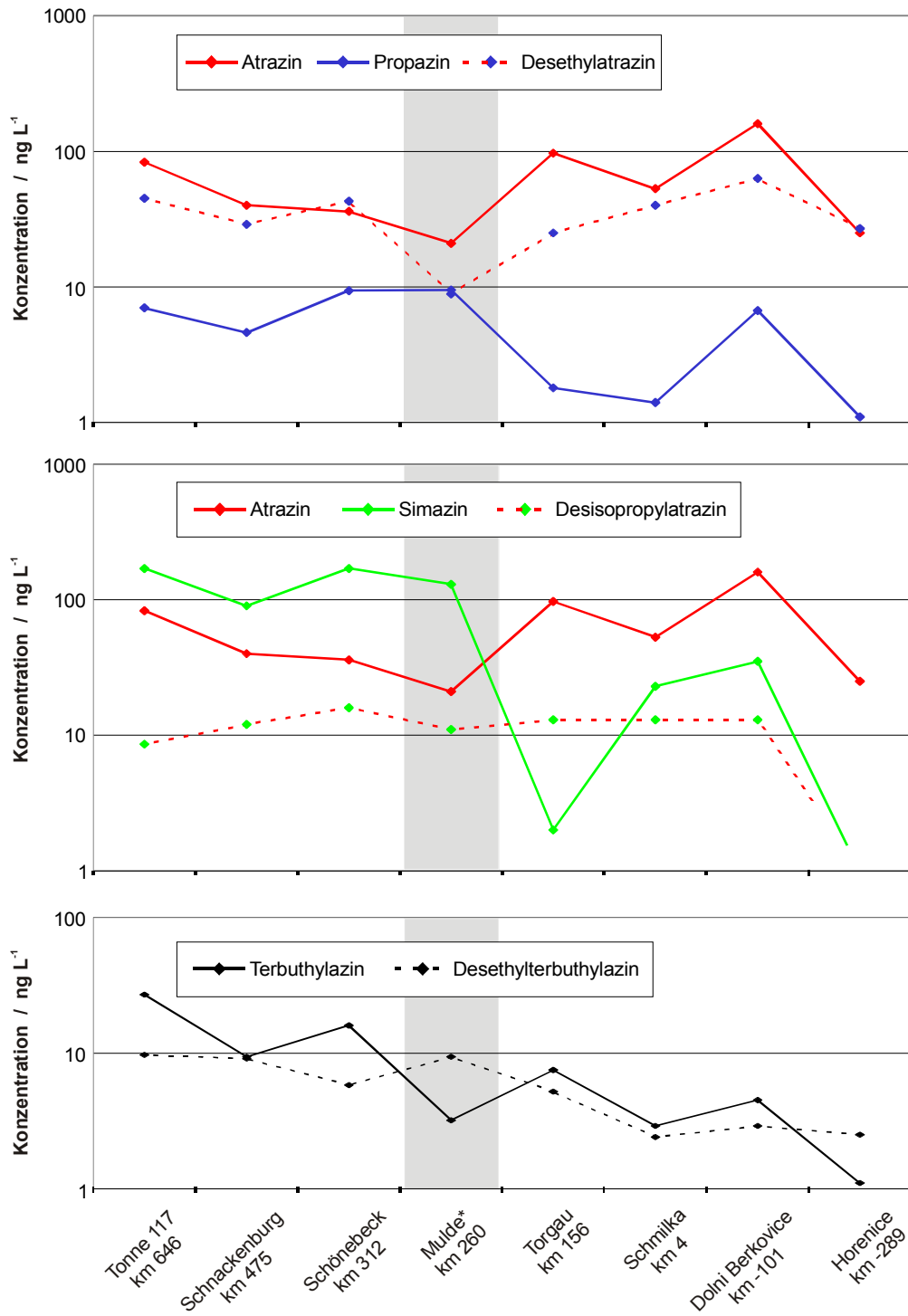


Abb. 5-11: Elbe-Längsprofil 7.-9.9.1998 (SOP 4, SPE, GC-MS<sup>2</sup>). Ausgewählte Triazin-Herbizide und ihre Metaboliten. Angaben semiquantitativ wegen höherer Messunsicherheiten aufgrund von Matrixeffekten. \* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe. Ortsangaben mit Elbe-Stromkilometern.

### 5.6 Bewertung im Hinblick auf Qualitätsziele und –kriterien

Die Vorgehensweise bei der Bewertung der Gewässergüte durch stoffbezogene Qualitätskriterien (QC) und Qualitätsziele (QO) ist in Kapitel 3 dargestellt. Zur folgenden Bewertung wird für das Schutzgut „Trinkwasser“ der Trinkwassergrenzwert (0,1 µg/L je Pestizid) und für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ (AQL) eine in Kapitel 3 getroffene Auswahl verfügbarer QC/QO-Werte verwendet (Tab. 3-1).

Für den Vergleich von Messwerten mit Zielvorgaben wird in Deutschland von der IKSE, IKSR und LAWA das 90-Perzentil<sup>1</sup> herangezogen, wobei als Datenbasis  $n > 10$  (Messwerte) erforderlich sind. (IKSE, 1997; IKSR, 1993; LAWA, 1997). Entsprechend wird auch bei der folgenden Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe verfahren. Die Verwendung von 90-Perzentilen schließt vereinzelt vorkommende Spitzenwerte von der Bewertung aus. Insbesondere für Pestizide, die eine hohe zeitliche und räumliche Variabilität in der Elbe aufweisen (Kapitel 5.5) ist eine adäquate Datenbasis erforderlich, um eine Bewertung vornehmen zu können. Demzufolge konzentriert sich die Bewertung auf den Zeitraum 1994-1996, in dem für ein breites Spektrum an Wirkstoffen eine hohe, räumlich differenzierte Dichte eigener Messdaten vorliegt. Ergänzt wird die Bewertung durch eine Betrachtung des zeitlichen Trends von Hauptkomponenten aus ehemaligen Punktquellen, sowie Auffälligkeiten aus Elbe-Längsprofilen nach 1996.

#### *Bewertung für den Zeitraum 1989-1993*

Der für die Bewertung notwendige Vergleich mit Qualitätszielen ist nur bedingt möglich, da abgesehen von der Messreihe in Hohnstorf (unterer Bereich der mittleren Elbe, Kapitel 5.4), keine entsprechenden Datensätze vorlagen, um 90-Perzentile zu berechnen. Die Qualitätsziele von in den Messreihen aufgetretenen Hauptkomponenten sind: Atrazin (0,1 µg/L), Dimethoat (0,01 µg/L), Parathion-methyl (0,01 µg/L) und Simazin (0,06 µg/L). Im Vergleich hierzu betragen die 90-Perzentile für die Messreihe in Hohnstorf im Zeitraum 1990-1993: Atrazin (0,32 µg/L), Dimethoat (10 µg/L), Parathion-methyl (0,36 µg/L) und Simazin 0,44 µg/L). Für alle vier Pestizide wurden die Qualitätsziele überschritten, bei Dimethoat um drei Größenordnungen. Die Qualitätsziele wurden in einer weiteren Messreihe im Elbeästuar (Brunsbüttel) sowie in Längsprofilen der unteren und mittleren Elbe häufiger, z.T. deutlich überschritten (vergl. Kapitel 5.4). Für drei Wirkstoffe wurden die höchsten Konzentrationen in der Mulde festgestellt (12.7.1990): Dimethoat (200 µg/L), Parathion-methyl (92 µg/L) und Simazin (70 µg/L). Für Atrazin wurden die folgenden maximalen Konzentrationen festgestellt: Brunsbüttel 1989 (1,1 µg/L), untere Elbe 1990 (1,6 µg/L) und mittlere Elbe 1991 (1,1 µg/L, Mittelelbe-Längsprofil März 1991, unterhalb der Einmündung der Mulde). Des Weiteren auffällig war Diazinon (QO 0,02 µg/L), das in der Hohnstorf-Messreihe mit einem 90-Perzentil von 0,087 µg/L auftrat.

Für den Zeitraum 1989 – 1993 waren die Pestizide Atrazin, Dimethoat, Parathion-methyl und Simazin zumindest als Elbe-relevante Stoffe einzustufen: Dimethoat, Parathion-methyl und Simazin für die Elbe unterhalb der Muldemündung und Atrazin für die gesamte untere und mittlere Elbe.

---

<sup>1</sup> Das 90-Perzentil einer Stichprobe ist der Wert, der von 90% der Werte der Stichprobe unterschritten und von 10% der Werte überschritten wird.



*Bewertung für den Zeitraum 1994-1996*

Für die Bewertung der Belastung der Elbe mit Pestiziden im Zeitraum 1994-1996 werden die folgenden Messreihen herangezogen (vergl. Kapitel 5.3):

- Messreihe in Hohnstorf mit 14-tägigen Stichproben<sup>1</sup>
- Monatsmischproben an den Querschnitten Schmilka und Wittenberge
- Monatsmischproben an den Querschnitten Dresden, Torgau, Barby und Magdeburg<sup>2</sup>
- Elbelängsprofile, wobei die Daten für die Nebenflüsse und eine Probe nahe einer Abwassereinleitung eines chemischen Betriebes nicht verwendet wurden.

Das untersuchte Stoffspektrum umfasste 73 Pestizide bzw. Metabolite, wovon 40 Substanzen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen auftraten (Positivbefunde). Die aggregierten Daten für die Positivbefunde sind in Tabelle 5-3 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 5-3: *Bewertung der Belastung der Elbe mit Pestiziden im Hinblick auf die Schutzgüter „Trinkwasser“ und „aquatische Lebensgemeinschaft“ für den Zeitraum 1994-1996*

Analyte		BG / $\mu\text{g L}^{-1}$	Messwerte	$C_{\text{max}}$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	90-Perzentil	Messwerte $\geq$ BG	Messwerte $> 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	QC bzw. QO (AQL) / $\mu\text{g L}^{-1}$	Messwerte $>$ QC bzw. QO (AQL)	Räumliche und zeitliche Differenzierung von Positivbefunden
Alachlor	a	0,05	131	0,07	n.n.	1	0	0,2	0	'94, Schmilka
Atrazin	a	0,05	177	0,59	0,13	95	33	0,1	33	'94-'96, Gesamt-Elbe
Bentazon	c	0,05	207	0,21	n.n.	18	1	1	0	'94-'96, obere und mittlere Elbe
Chlorfenvinfos	a	0,05	177	0,05	n.n.	1	0	0,002	1	'95, untere Elbe
Chloridazon	a	0,05	177	0,06	<BG	1	0	10	0	'95, Hohnstorf
Chlortoluron	b	0,10	73	0,34	n.n.	4	4	0,4	0	'96, mittlere Elbe
2,4-D	c	0,05	206	0,15	n.n.	10	3	0,7	0	'94, '96, Gesamt-Elbe
Desethylatrazin	a	0,05	168	0,14	<BG	10	2		-	'94-'96, Gesamt-Elbe
Desisopropylatrazin	a	0,05	168	0,06	<BG	1	0		-	'94, Hohnstorf
Diazinon	a	0,05	177	0,30	<BG	5	4	0,02	5	'94, obere und mittlere Elbe
Dicamba	c	0,05	207	0,45	n.n.	8	3	10	0	'94-'95, Gesamt-Elbe
Dichlorprop	c	0,05	208	0,12	n.n.	5	2	10	0	'94-'95, obere und untere Elbe
Dichlorvos	a	0,05	173	0,10	<BG	8	0	0,0007	8	'94-'95, obere und mittlere Elbe
Dimethachlor	a	0,05	116	0,09	<BG	4	0		-	'96, Wittenberge
Dimethoat	a	0,05	176	0,94	0,11	36	18	0,01	36	'94-'95, ('96: 1 Positivbefund), Elbe unterhalb Muldemündung
Dinoseb	c	0,05	174	0,43	n.n.	7	3	0,03	7	'94-'95, obere und mittlere Elbe
Dinoterb	c	0,05	207	0,23	n.n.	10	3	0,03	10	'94-'95, obere und mittlere Elbe
Diuron	b	0,05	72	0,14	0,06	9	1	0,006	9	'95, mittlere Elbe
DNOC	c	0,05	194	0,53	n.n.	13	8	10	0	'94-'96, obere und mittlere Elbe
Epoxiconazol	a	0,05	131	0,10	<BG	8	0		-	'94-'95, obere und mittlere Elbe

<sup>1</sup> Nur Wirkstoffe, die nach SOP 2 und SOP 3 analysiert wurden (siehe Tab. 4-2 und 4-3)

<sup>2</sup> Nur Wirkstoffe, die vom DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, Außenstelle Dresden analysiert wurden (siehe Tab. 4-8)

## 5 Fallbeispiel Elbe

Tab. 5-3 (Forts.): Bewertung der Belastung der Elbe mit Pestiziden im Hinblick auf die Schutzgüter „Trinkwasser“ und „aquatische Lebensgemeinschaft“ für den Zeitraum 1994-1996

Analyte		BG / $\mu\text{g L}^{-1}$	Messwerte	$C_{\text{max}}$ / $\mu\text{g L}^{-1}$	90-Perzentil	Messwerte $\geq$ BG	Messwerte $>$ 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	QC bzw. QO (AQL) / $\mu\text{g L}^{-1}$	Messwerte $>$ QC bzw. QO (AQL)	Räumliche und zeitliche Differenzierung von Positivbefunden
Fenoprop	c	0,05	207	0.12	n.n.	3	1	-	0	'94, mittlere Elbe
Isoproturon	a	0,05	131	0.11	<BG	7	1	0.2	0	'94-96, obere und mittlere Elbe
Linuron	a	0,05	177	0.12	n.n.	1	1	0.3	0	'95, obere Elbe
MCPA	c	0,05	207	0.17	n.n.	13	2	2	0	'94-'95, obere und mittlere Elbe
Mecoprop	c	0,05	207	0.10	n.n.	6	0	0.3	0	'94-'96, obere und mittlere Elbe
Metalaxyl	a	0,05	177	0.12	<BG	17	2	78	0	'94-'95, Gesamt-Elbe
Metazachlor	a	0,05	177	0.23	<BG	9	2	0.4	0	'94-'96, obere und mittlere Elbe
Metribuzin	a	0,05	177	0.11	<BG	3	1	1	0	'94-'95, obere und untere Elbe
Parathion-methyl	a	0,05	177	0.08	<BG	1	0	0.01	1	'94, mittlere Elbe
Pendimethalin	a	0,05	177	0.07	<BG	2	0	-	-	'94-'95, Wittenberge
Propachlor	a	0,05	131	0.05	n.n.	2	0	0.2	0	'95, obere Elbe
Propham	a	0,05	131	0.19	0.06	25	1	-	-	'94-96, obere und mittlere Elbe
Propoxur	a	0,05	131	0.07	<BG	2	0	0.01	2	'96, Schmilka
Propyzamid	b	0,25	74	0.34	n.n.	1	1	-	-	'94, Schmilka
Sebuthylazin	a	0,05	177	0.15	<BG	12	4	-	-	'94-95, obere und mittlere Elbe
Simazin	a	0,05	177	0.13	<BG	10	1	0.06	8	'94-95, mittlere und untere Elbe
2,4,5-T	c	0,05	207	0.31	n.n.	3	1	9	0	'94, '96, Schmilka und Dresden
Trichloressigsäure	c	0,10	216	16	3.8	194	183	-	-	'94-'96, Gesamt-Elbe
Triclopyr	c	0,05	194	0.30	n.n.	6	5	-	-	'95, obere und mittlere Elbe
Trifluralin	a	0,05	131	0.15	<BG	3	1	0.002	3	'94, Schmilka

**BG:** Bestimmungsgrenze; **n.n.:** nicht nachweisbar;  $C_{\text{max}}$ : maximale beobachtete Konzentration

**QC:** Qualitätskriterium; **QO:** Qualitätsziel; **AQL:** Schutzgut "aquatische Lebensgemeinschaft"

<sup>a</sup> SPE, GC-NPD (SOP 2)

<sup>b</sup> SPE, HPLC-DAD (SOP 3), nicht analysiert in Längsprofilen sowie sonstigen Messreihen ab April 1996

<sup>c</sup> Vom DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, Außenstelle Dresden analysierte Wirkstoffe (vergl. Tab. 4-5)

Insgesamt 28 Analyte traten in Konzentrationen oberhalb des Trinkwassergrenzwertes für Pestizide auf. Abgesehen von Atrazin, Dimethoat und Trichloressigsäure (TCA) wurde für die restlichen Pestizide der Trinkwassergrenzwert nur selten überschritten (90-Perzentile  $<$  0,1  $\mu\text{g/L}$ ). Im Hinblick auf die Trinkwassergewinnung durch Uferfiltration und der damit verbundenen Verweilzeiten in der Grundwasserpassage sollten die untersuchten Pestizide, außer Atrazin in der oberen Elbe, Dimethoat in der Elbe unterhalb der Muldemündung und TCA, im Untersuchungszeitraum 1994-1996 grundsätzlich kein Problem dargestellt haben. Für Ametryn, Deltamethrin, Propyzamid und Triadimefon, die nach SOP 3 (SPE, HPLC-DAD) analysiert wurden, war eine Bewertung für das Schutzgut „Trinkwasser“ wegen unzureichender Bestimmungsgrenzen (0,25  $\mu\text{g/L}$ ) nicht möglich. An dieser Stelle sei nochmals darauf

hingewiesen, dass der Trinkwassergrenzwert pragmatisch für alle Pestizide einheitlich festgelegt wurde und ihm somit keine toxikologische Bewertung der Einzelstoffe zugrunde liegt. Die Bewertung hinsichtlich des Schutzgutes AQL gestaltet sich aus zwei Gründen komplexer. Zum einen standen nur für 48 der 73 Analyte QC/QO-Werte zur Verfügung (vergl. auch Kapitel 3, Tab. 3-1), zum anderen lagen für eine Reihe von Wirkstoffen die Bestimmungsgrenzen weit oberhalb der QC/QO-Werte (siehe auch Kapitel 4, Abb. 4-1). Hinsichtlich der Einstufung als im Untersuchungszeitraum für die Elbe prioritäre Pestizide wurden analog zur Betrachtung des Schutzgutes „Trinkwasser“ die 90-Perzentile der Messdaten herangezogen. Eine zusammenfassende Bewertung für das Schutzgut AQL ist Tabelle 5-4 zu entnehmen.

Tab. 5-4: *Prioritäre und nicht-prioritäre Pestizide in der Elbe für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ im Zeitraum 1994-1996*

prioritär 90-Perz. $\geq$ QC/QO		evtl. prioritär BG > QC/QO	Überprüfung nicht möglich BG > QC/QO keine QC/QO		nicht prioritär 90-Perz. < QC/QO
<b>Atrazin</b>	a	<b>Chlorfenvinfos</b>	Azinphos-ethyl	<b>Desethylatrazin</b>	<b>Alachlor</b>
<b>Dimethoat</b>	b	<b>Diazinon</b>	Chlorpyrifos	<b>Desisopropylatrazin</b>	<b>Bentazon</b>
<b>Diuron</b>	c	<b>Dichlorvos</b>	Deltamethrin	<b>Dimethachlor</b>	<b>Chloridazon</b>
		<b>Dinoseb</b>	Parathion-ethyl	<b>Epoxiconazol</b>	<b>Chlortoluron</b>
		<b>Dinoterb</b>		<b>Fenoprop</b>	<b>2,4-D</b>
		<b>Parathion-methyl</b>		<b>Pendimethalin</b>	<b>Dicamba</b>
		<b>Propoxur</b>		<b>Propham</b>	<b>Dichlorprop</b>
		<b>Trifluralin</b>		<b>Propyzamid</b>	<b>DNOC</b>
				<b>Sebuthylazin</b>	<b>Isoproturon</b>
				<b>Trichloressigsäure</b>	<b>Linuron</b>
				<b>Triclopyr</b>	<b>MCPA</b>
				Bromuron	<b>Mecoprop</b>
				Dalapon	<b>Metalaxyl</b>
				Desethylterbuthylazin	<b>Metazachlor</b>
				Dichlobenil	<b>Metribuzin</b>
				Fenuron	<b>Propachlor</b>
				Methidathion	<b>Simazin</b>
				Monolinuron	<b>2,4,5-T</b>
				Monuron	Ametryn
				Nitrofen	Bromacil
				Propazin	Bromoxynil
				Prosulfocarb	Carbaryl
				Proximpham	Cyanazin
				Triadimefon	Fluroxypyr
				Triadimenol	loxynil
					Metamitron
					Methabenzthiazuron
					Metobromuron
					Metolachlor
					Pirimicarb
					Prometryn
					Terbuthylazin
					Triallat

Tab. 5-4 (Forts.): *Prioritäre und nicht-prioritäre Pestizide in der Elbe für das Schutzgut "aquatische Lebensgemeinschaft" im Zeitraum 1994-1996*

---

### Legende

---

**90-Perz.:** 90-Perzentil; **QC/QO:** Qualitätskriterium bzw. Qualitätsziel; **BG:** Bestimmungsgrenze

**Analyte in Fettdruck:** Positivbefunde, d.h. Konzentrationen  $\geq$  BG

<sup>a</sup> prioritär für die obere Elbe

<sup>b</sup> prioritär für die Elbe unterhalb der Muldemündung

<sup>c</sup> prioritär für die mittlere Elbe (Positivbefunde nur 1995)

---

Als für die Elbe eindeutig prioritäre Stoffe (Schutzgut AQL) einzustufende Pestizide erwiesen sich Atrazin für die obere Elbe, Dimethoat für die Elbe unterhalb der Muldemündung und Diuron für die mittlere Elbe (Positivbefunde nur 1995). Für acht Pestizide lag aufgrund der Positivbefunde und der QC/QO-Werte ein begründeter Verdacht vor, dass es sich um prioritäre Stoffe in der Elbe handelt. Dies konnte anhand der 90-Perzentile jedoch nicht verifiziert werden, da die Bestimmungsgrenzen zum Teil weit oberhalb der QC/QO-Werte lagen. Für weitere 29 Pestizide bzw. Metabolite war keine Überprüfung möglich. Der hauptsächliche Grund waren hierfür fehlende QC/QO-Werte; in acht Fällen handelte es sich um Substanzen ohne Positivbefunde aber Bestimmungsgrenzen oberhalb der QC/QO-Werte. Als eindeutig nicht-prioritäre Stoffe (90-Perzentil  $<$  QC/QO) waren 33 Pestizide einzustufen.

Die aufgezeigte Problematik unzureichender Bestimmungsgrenzen war Motivation und Anlass zur Entwicklung empfindlicher Verfahren zur Bestimmung von Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten (siehe auch Kapitel 4.2, Abb. 4-1).

### *Bewertung für den Zeitraum nach 1996*

Im Zeitraum nach 1996 wurden zwei Verfahren (SOP 4 und SOP 5) mit niedrigeren Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen entwickelt. Zur Erprobung der Praxistauglichkeit bzw. zur Validierung des Verfahrens wurden Elbelängsprofil-Untersuchungen durchgeführt. Die Datenbasis reicht für eine Bewertung nicht aus. Dennoch sollen beispielhaft Positivbefunde mit Konzentrationen oberhalb von QC/QO-Werten vorgestellt werden (Abb. 5-12 und 5-13).

Obwohl bis auf die Pestizide Chlorpyrifos, Diuron und Simazin alle in den Abbildungen 5-12 und 5-13 dargestellten Analyte mit beiden Verfahren erfasst werden konnten, gibt es keine Übereinstimmung von Positivbefunden mit Überschreitungen von QC/QO-Werten in den beiden Längsprofilen. Dies hat mehrere Gründe: im Wesentlichen die zeitliche und räumliche Variabilität des Auftretens einzelner Pestizide (Kapitel 5.5) sowie unterschiedliche Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen der beiden Verfahren (Kapitel 4.5, Tab. 4-8). So waren die Substanzen Alachlor, Atrazin und Diazinon im korrespondierenden Längsprofil ebenfalls bestimmbar, allerdings unterhalb der QC/QO-Werte. Im Fall von Dichlorvos, Fenitrothion und Pyrazophos lagen die Bestimmungsgrenzen des Verfahrens (SOP 5) oberhalb der QC/QO-Werte. Entsprechend war das Verfahren (SOP 4) nicht nachweisstark genug für Dimethoat.

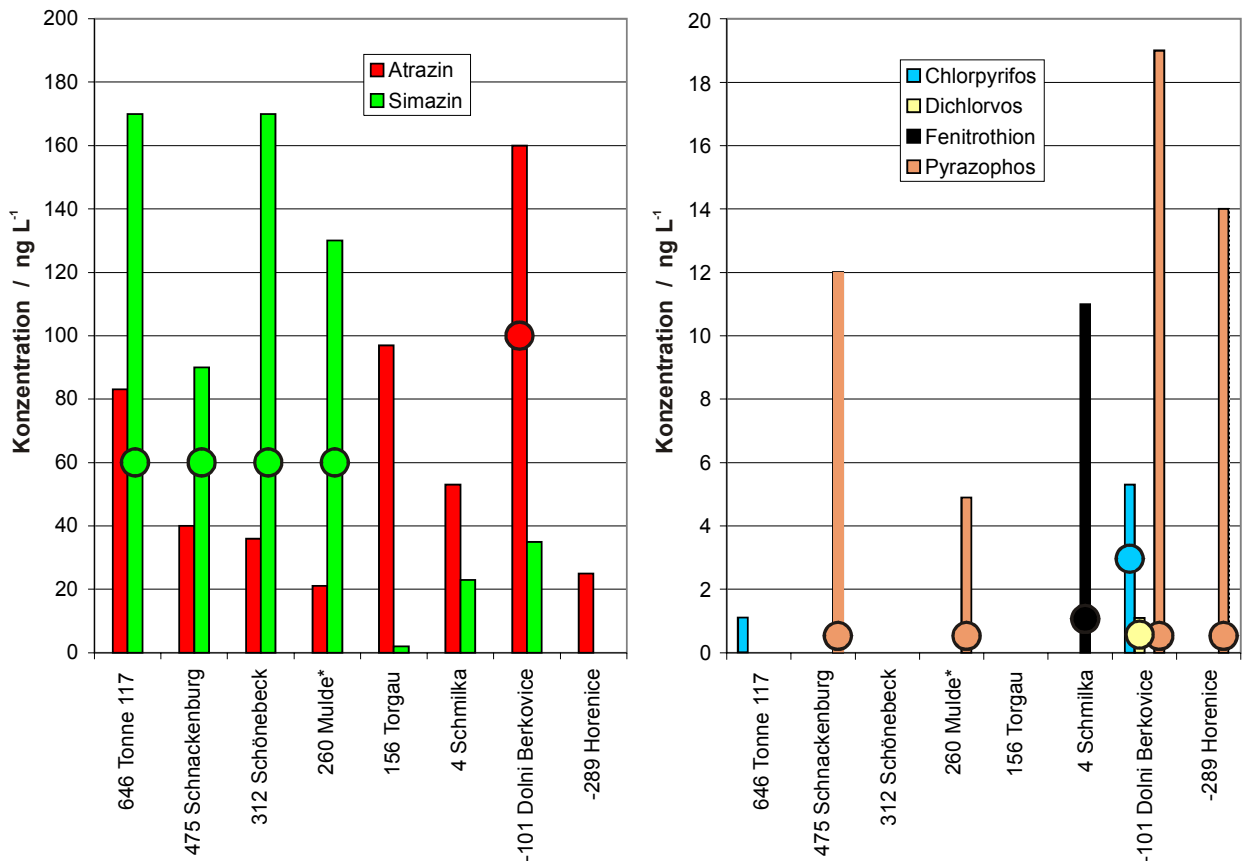


Abb. 5-12: Elbe-Längsprofil 7.-9.9.1998 (SOP 4, SPE, GC-MS<sup>2</sup>). Pestizide mit Positivbefunden und Konzentrationen größer als QC/QO-Werte (gefüllte Kreise in der Abbildung). Angaben semiquantitativ wegen höherer Messunsicherheiten aufgrund von Matrixeffekten. \* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe. Ortsangaben mit Elbe-Stromkilometern.

Zur Ergänzung sollen im Folgenden Messdaten der ARGE Elbe für Pestizide herangezogen werden. Für das Jahr 2002, dem aktuellsten verfügbaren Datensatz, sind alle Messwerte entsprechend der Vorgehensweise in diesem Kapitel aufbereitet worden und in Tabelle 5-5 QC/QO-Werten gegenübergestellt.

Die Daten für die einzelnen Elbeabschnitte wurden von insgesamt acht verschiedenen Laboratorien mit unterschiedlichen Analyseverfahren erhoben. Es wurden Verfahren eingesetzt ähnlich den in Kapitel 4.4.1 (SPE, GC-NPD) und Kapitel 4.4.2 (SPE, HPLC-DAD) beschriebenen, teilweise auch GC-MS-Verfahren (ARGE Elbe, 2002b). Das untersuchte Stoffspektrum variierte zwischen den Messstellen und die Analyseverfahren wiesen unterschiedliche Bestimmungsgrenzen auf.

Aus dem Vergleich der 90-Perzentile der Messdaten mit den QC/QO-Werten ist für das Jahr 2002 als einziger Wirkstoff Atrazin als prioritärer Stoff für die Schutzgüter „aquatische Lebensgemeinschaft“ und „Trinkwasser“ für die mittlere Elbe bis zur tschechischen Grenze einzuordnen. Für Dimethoat und Parathion-methyl lagen die Bestimmungsgrenzen für Daten bestimmter Messstellen oberhalb des Qualitätskriteriums. Von den zehn Pestiziden, die in den Längsprofilen September 1998 (Abb. 5-12) und August 2001 (Abb. 5-13) auffällig waren, wurden lediglich Atrazin und Dimethoat im ARGE Elbe-Messprogramm untersucht.

## 5 Fallbeispiel Elbe

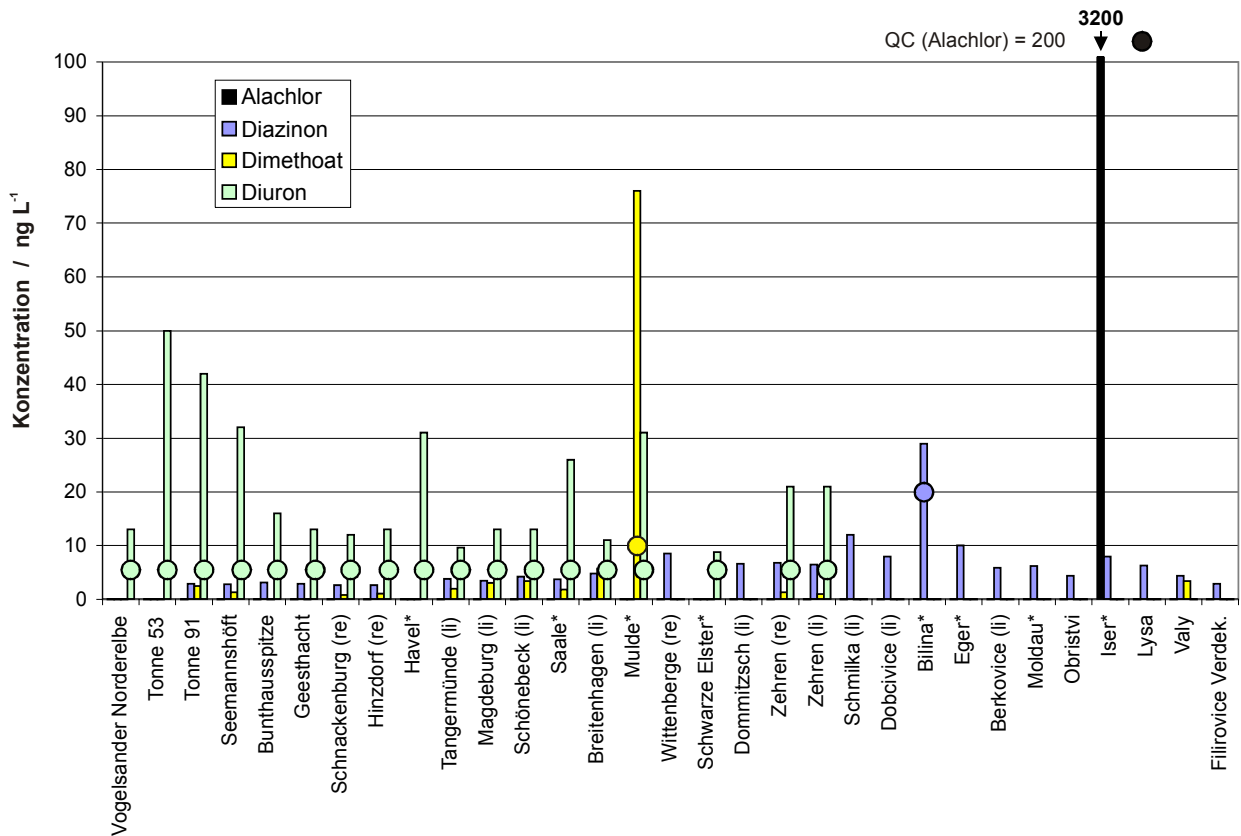


Abb. 5-13: Elbe-Längsprofil 20.-22.8.2001 (SOP 5, SPE, LC-MS/MS) Pestizide mit Positivbefunden und Konzentrationen größer als QC/QO-Werte (gefüllte Kreise in der Abbildung).

\* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe. Ortsangaben mit Elbe-Stromkilometern.

Tab. 5-5: Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe in Deutschland für das Jahr 2002. (Messdaten für Pestizide außer schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe: ARGE Elbe, 2002a)

Analyte	QC/QO ng/L	Mittlere Elbe <sup>a</sup>		Untere Elbe <sup>b</sup>		Nebenflüsse der mittleren Elbe <sup>c</sup>	
		Messwerte	90-Perz. <sup>d</sup> ng/L	Messwerte	90-Perz. <sup>d</sup> ng/L	Messwerte	90-Perz. <sup>d</sup> ng/L
Ametryn	200	268	<20	26	<10	52	<30
Atrazin	100	268	130	26	72	52	16
Desethylatrazin	-	268	40	26	24	51	10
Dimethoat	10	73	<40	26	<20	37	<10
Hexazinon	70	260	33	26	<25 - 29	25	<10
Lenacil	-	110	<20	0		0	
Metazachlor	400	110	59	0		0	
Metolachlor	200	110	<40	0		0	
Parathion-methyl	10	72	<40	26	<20	37	<10
Prometryn	500	268	<14 - <20	26	16	52	<30
Propazin	-	268	<10	26	<10	52	<30
Terbutryn	32	223	<10	0		0	
Terbutylazin	500	236	11	0		0	
Sebuthylazin	-	225	<14	0		0	
Simazin	60	268	10	26	<10 - 14	52	47

Tab. 5-5 (Forts.): *Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe in Deutschland für das Jahr 2002.*  
(Messdaten für Pestizide außer schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe: ARGE  
Elbe, 2002a)

---

Legende

---

**QC:** Qualitätskriterium; **QO:** Qualitätsziel; QC/QO-Werte für das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaft siehe Kapitel 3 (Tab. 3-1) bis auf Hexazinon (LAWA, 2001); **90-Perz.:** 90-Perzentil

<sup>a</sup> einschließlich der Messstellen Schmilka und Zehren

<sup>b</sup> Messstellen Zollenspieker und Seemannshöft

<sup>c</sup> Schwarze Elster, Mulde, Saale und Havel jeweils kurz vor der Einmündung in die Elbe

<sup>d</sup> Angaben mit "kleiner als": der Wirkstoff wurde nicht nachgewiesen bzw. lag in Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze vor

---

