

#### 4. Zusammenfassung

Chlorierte Kohlenwasserstoffe werden entsprechend ihrer spezifischen Eigenschaften in den verschiedensten Bereichen eingesetzt. Niedermolekulare Chlorkohlenwasserstoffe mit gut fettlösenden Eigenschaften werden als Lösemittel, z.B. zur Metallentfettung, chemischen Reinigung, Extraktion und als Verdünnungsflüssigkeit in der Lack- und Farbenindustrie eingesetzt. Auch in den im Haushalt verwendeten Chemikalien sind häufig Chlorkohlenwasserstoffverbindungen enthalten (z.B. Pinselreiniger, Fleckwasser u.ä.). Entsprechend ihrer weit verbreiteten Anwendung werden diese Stoffe nicht nur aus chemischen Betrieben, sondern auch aus einer Vielzahl von kleinen Quellen (z.B. Haushalten) in die Umwelt emittiert. Aufgrund der sehr hohen Nachweisgenauigkeit, die mit der modernen Spurenanalytik erreicht wird, ist es heute möglich, diese Stoffe in nahezu allen Oberflächengewässern nachzuweisen und damit zu überwachen.

Höher chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen werden entsprechend ihrer insektiziden, bakteriziden, fungiziden und herbiziden Wirkung als Pestizide im Bereich Pflanzenschutz, Holzschutz und zur Insektenvernichtung eingesetzt. Die Pestizide sind zum Teil schwer abbaubar und reichern sich in hohem Maße, z.B. in Meeresorganismen, an. Derartige Eigenschaften haben bereits für einige dieser Stoffe zu völligen Anwendungsverböten (z.B. für DDT) und Anwendungsbeschränkungen geführt. Wegen der gravierenden Umweltbelastungen, die sich aus den persistenten Pestiziden ergeben, ist man heute bestrebt, nur noch Pflanzenschutzmittel einzusetzen, die zwar biologisch wirksam sind, aber innerhalb kurzer Zeit sich zersetzen. Im technischen Bereich werden seit ca. 1935 polychlorierte Biphenyle eingesetzt. Nachdem sich gezeigt hat, daß polychlorierte Biphenyle sich kaum abbauen und inzwischen in nahezu allen Meeresorganismen diese Verbindungen angereichert sind, wurden Anwendungsbeschränkungen erlassen. Polychlorierte Biphenyle dürfen in der Bundesrepublik nur noch in geschlossenen Systemen (Transformatorenöl, Hydraulikflüssigkeit im Bergbau) eingesetzt werden. Chlorierte Phenole werden als Schädlingsbekämpfungsmittel, Holzschutzmittel und Desinfektionsmittel eingesetzt. Zahlreiche dieser chlorierten Pestizide stehen im Verdacht, bei Warmblütern, also auch beim Menschen, schwere gesundheitliche Schäden hervorzurufen. In Tierversuchen konnte bei hohen Schadstoffbelastungen häufig eine organschädigende, z.T. krebsfördernde Wirkung nachgewiesen werden. In das Licht der Öffentlichkeit sind diese Chemikalien, insbesondere durch spektakuläre Vergiftungsfälle, gerückt.

Die Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE ELBE) hat 1980 bis 1982 eine systematische Untersuchung über die Belastung der Elbe mit chlorierten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Aus der Vielzahl der möglichen Chlorkohlenwasserstoffverbindungen wurden für die vorliegende Untersuchung die typischen, umweltrelevanten Chlorkohlenwasserstoffe zugrunde gelegt. Das Untersuchungsprogramm umfaßte

niedermolekulare Chlorkohlenwasserstoffe (hierzu gehören Lösemittel)  
chlorierte Pestizide und polychlorierte Biphenyle  
chlorierte Phenole

Untersucht wurde jeweils die Belastung des unfiltrierten Elbwassers im gesamten Streckenabschnitt von Schnackenburg bis Scharhörn, die Belastung der Elbsedimente im gesamten Streckenabschnitt von Schnackenburg bis Scharhörn und als "Bio-Indikator" die Belastung der Elbbrassen im Streckenabschnitt zwischen Schnackenburg und Glückstadt. Die entsprechenden Untersuchungsergebnisse sind im vorstehenden Bericht erläutert und dargestellt. Zusammenfassend ergibt sich aus den Befunden folgende Beurteilung:

a) Belastung des Elbwassers

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß bereits im oberen Elbabschnitt zwischen Schnackenburg und Geesthacht eine deutliche Belastung des Elbwassers insbesondere mit den niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffen CHLOROFORM, 1-1-2-2 TETRACHLORETHAN, TRICHLORETHYLEN, PERCHLORETHYLEN und TETRACHLORKOHLENSTOFF vorliegt. Die im Elbwasser festgestellten Konzentrationen für diese einzelnen Stoffe liegen überwiegend in der Größenordnung zwischen 0,1 und 5 µg/l. Bei extremen Bedingungen (0°C Wassertemperatur, starker Eisgang) wurden für die leicht flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe deutlich erhöhte Konzentrationen von z.B. 12 µg/l für CHLOROFORM und 37,6 µg/l für 1-1-2-2 TETRACHLORETHAN gemessen. Das durch die Vorbelastung geprägte Niveau wirkt sich bis in die Tideelbe aus. Bei Lauenburg, Geesthacht, Hamburg und Stade-Bützfleth wurden für die verschiedenen niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffe unterschiedlich ausgeprägte Konzentrationserhöhungen, die auf Einleitungen zurückzuführen sind, festgestellt.

Die chlorierten Pestizide  $\alpha$ -HEXACHLORCYCLOHEXAN,  $\beta$ -HEXACHLORCYCLOHEXAN,  $\gamma$ -HEXACHLORCYCLOHEXAN und HEXACHLORBENZOL sowie die polychlorierten Biphenyle wurden regelmäßig im unfiltrierten Elbwasser festgestellt. Die Konzentrationen schwankten überwiegend zwischen 0,001 und 0,05 µg/l. Vereinzelt

wurden Konzentrationen bis zu 0,1 µg/l gemessen. Auch bei diesen Stoffen wird das großräumige Belastungsniveau der Elbe durch die Höhe der Vorbelastung geprägt. Vereinzelt wurden Konzentrationserhöhungen im Bereich Gorleben, im Bereich Hamburg und im Bereich Stade gemessen. Die zu den chlorierten Pestiziden zählenden Stoffe HEPTACHLOR, ALDRIN, ENDRIN, DDT, DDD, DDE und ENDOSULFAN wurden nur vereinzelt in Konzentrationen > 0,001 µg/l im unfiltrierten Elbwasser nachgewiesen.

Bei einer Bewertung der Befunde ist zu beachten, daß die Nachweisgrenze für diese Stoffe mit 0,001 µg/l sehr niedrig liegt und somit bereits geringste Spuren erfaßt werden. Eine Konzentration von 1 Nanogramm pro Liter (=0,001 µg/l) im Elbwasser ergibt sich bereits bei einem mittleren Oberwasserabfluß der Elbe von rd. 700 m<sup>3</sup>/s, wenn über 24 Stunden verteilt insgesamt eine Menge von nur 60 Gramm eines derartigen Stoffes eingeleitet wird.

b) Belastung des Elbsedimentes

Die Bestimmung der Chlorkohlenwasserstoffkonzentrationen erfolgte an den Gesamtproben, d.h. ohne Abtrennung der Feinkornfraktion. Um den Charakter des Sediments aufzuzeigen, wurden jeweils die Korngrößenverteilungen und der Glühverlust bestimmt.

Die Belastung der Elbsedimente mit chlorierten Kohlenwasserstoffen ist einerseits von der Höhe der Belastung, z.B. des Elbwassers, und andererseits von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Verbindungen abhängig. So weisen beispielsweise die niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffe (z.B. Lösungsmittel), die in der Regel im Verhältnis zu den chlorierten Pestiziden eine vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, nur ein geringes Bestreben auf, sich an Schwebstoffe anzulagern. Chlorierte Pestizide hingegen mit einer sehr geringen Wasserlöslichkeit (z.B. DDT) werden in starkem Maße an Schwebstoffe adsorbiert. Die Belastung der Elbsedimente wird also jeweils bestimmt durch die Höhe der Belastung im Wasser und durch die unterschiedlichen Adsorptions-Eigenschaften der Chlorkohlenwasserstoffe.

Von den niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffen wurden die vielfach als Lösungsmittel eingesetzten Verbindungen CHLOROFORM, TETRACHLORKOHLNSTOFF, TRICHLORETHYLEN und PERCHLORURETHYLEN großräumig in Konzentrationen von bis zu 3 µg/kg TS nachgewiesen. An einzelnen Probeentnahmestellen wurden auch deutlich höhere Konzentrationen festgestellt, die vermutlich auf örtliche Einleitungen hindeuten. Bemerkenswert ist, daß diese örtlichen Verschmutzungen nur räumlich sehr eng begrenzt vorliegen und nicht auf größere Gebiete ausstrahlen. Die Belastung der

Elbsedimente mit 1-1-1 TRICHLORETHAN lag im großräumigen Mittel etwa bei 0,2 µg/kg TS. Im Bereich unmittelbar unterhalb Schnackenburg und im Hamburger Bereich wurden Werte bis in die Größenordnung von rd. 1 µg/kg TS gemessen. Für 1-1-1-2 TETRACHLORETHAN lagen die Werte im gesamten Längsprofil überwiegend unter der Nachweisgrenze von 0,1 µg/kg TS. Nur im Hamburger Bereich wurden an drei Probeentnahmestellen Werte zwischen 0,5 und 1 µg/kg TS gemessen. Für alle übrigen im Rahmen des ARGE ELBE-Meßprogramms mituntersuchten niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffe ergaben sich überwiegend Befunde unterhalb der Nachweisgrenze. Bemerkenswert ist, daß chlorierte Pestizide, wie DIELDRIN, ENDRIN, HEPTACHLOR und ENDOSULFAN, die im unfiltrierten Elbwasser nur vereinzelt und dann in äußerst geringen Konzentrationen (<0,005 µg/l) nachgewiesen werden konnten, in den Elbsedimenten häufig in Konzentrationen über der Nachweisgrenze von 0,5 µg/kg TS festgestellt wurden. Die Belastung der Elbsedimente mit DIELDRIN und ENDRIN lag im Streckenabschnitt zwischen Schnackenburg und Hamburg in der Größenordnung von 1 bis 3 µg/kg TS. Unterhalb Hamburgs wurden überwiegend Werte unterhalb der Nachweisgrenze von 0,5 µg/kg TS gemessen. An einzelnen Probeentnahmestellen wurden auch deutlich erhöhte Werte festgestellt. HEPTACHLOR und ENDOSULFAN lagen in den Elbsedimenten im Streckenabschnitt zwischen Schnackenburg und Hamburg überwiegend zwischen 1 und 10 µg/kg TS vor. Unterhalb von Hamburg lagen die Werte überwiegend unter der Nachweisgrenze von 0,5 µg/kg TS.

Auch DDT und seine Metaboliten DDD und DDE, die im unfiltrierten Elbwasser nur noch vereinzelt in Spuren in der Größenordnung der Nachweisgrenze festgestellt wurden, sind in den Elbsedimenten deutlich angereichert. Während o,p'-DDT nur in Konzentrationen zwischen 1 und 3 µg/kg TS gemessen wurde, lag die Belastung mit p,p'-DDT häufig in der Größenordnung zwischen 5 und 20 µg/kg TS. Vereinzelt wurden auch deutlich höhere Konzentrationen gemessen. Eine vergleichbare Größenordnung der Belastung (5 bis 20 µg/kg TS) ergab sich für die Metaboliten o,p'-DDD und p,p'-DDD. Sehr viel höher ist die festgestellte Belastung für p,p'-DDE. Hier wurden Konzentrationen zwischen 10 und 70 µg/kg TS gemessen. Insgesamt haben die Untersuchungen gezeigt, daß DDT und seine Metaboliten in den Elbsedimenten im Streckenabschnitt zwischen Schnackenburg und Hamburg in höheren Konzentrationen vorliegt, als im Streckenabschnitt zwischen Hamburg und Scharhörn.

Von den Isomeren des HEXACHLORCYCLOHEXANS wurde  $\alpha$ -HCH und insbesondere  $\gamma$ -HCH häufig in den Sedimentproben nachgewiesen. Die großräumige Belastung für  $\alpha$ -HCH lag überwiegend zwischen 1 und 3 µg/kg TS. Vereinzelt wurden Werte bis zu 100 µg/kg TS festgestellt.  $\gamma$ -HCH lag häufig in Konzentrationen zwischen 1 und 20 µg/kg TS vor. Vereinzelt wurden auch deutlich höhere Konzentrationen festgestellt. Im Bereich

Hamburgs ist in den Sedimenten ein Belastungsschwerpunkt zu erkennen. Zusammenfassend haben die Untersuchungen ergeben, daß die Belastung der Elbsedimente im Streckenabschnitt zwischen Schnackenburg und Hamburg mit  $\alpha$ -HCH und  $\gamma$ -HCH deutlich höher ist, als im Streckenabschnitt zwischen Hamburg und Scharhörn. Die Belastung der Elbsedimente mit  $\beta$ -HCH liegt unter der Nachweisgrenze von  $0,1 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ . Der Gehalt an  $\delta$ - und  $\epsilon$ -HCH in den Elbsedimenten wurde nicht bestimmt.

HEXACHLORBENZOL zählt zu den sehr persistenten Chlorkohlenwasserstoffen, die die Eigenschaft haben, sich an Schwebstoffe anzulagern. Das Belastungsniveau der Elbsedimente liegt großräumig in der Größenordnung von 10 bis  $100 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ . In einzelnen Proben wurden Konzentrationen bis zu rd.  $600 \mu\text{g}/\text{kg TS}$  gemessen. Neben vereinzelt erhöhten Werten im Streckenabschnitt zwischen Schnackenburg und Geesthacht sind Belastungsschwerpunkte im Bereich Hamburg und im Bereich Bützfleth erkennbar. Diese erhöhten Belastungen liegen jedoch in einem nur eng begrenzten Raum vor und haben offensichtlich nicht zu einer großräumigen Anhebung des Belastungsniveaus geführt.

Besonders hochgradig sind die Elbsedimente mit Polychlorbiphenylen belastet. Die im Streckenabschnitt zwischen Schnackenburg und Hamburg gemessenen Konzentrationen lagen überwiegend in der Größenordnung zwischen 100 und  $1000 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ . Im Streckenabschnitt zwischen Hamburg und Scharhörn hingegen wurden deutlich niedrigere Belastungen zwischen 50 und  $250 \mu\text{g}/\text{kg TS}$  gemessen. Die hochgradige Anreicherung von polychlorierten Biphenylen in den Elbsedimenten zeigt ein Vergleich zu den im unfiltrierten Elbwasser gemessenen Werten, die im Mittel in der Größenordnung bei  $0,02 \mu\text{g}/\text{l}$  lagen.

c) Belastung des Bio-Indikators Elbbrassen

Von den chlorierten Kohlenwasserstoffen haben insbesondere die chlorierten Pestizide die Eigenschaft, sich im Fettgewebe der Fische anzureichern. Um die Belastungssituation der Elbe zu ermitteln, wurden deshalb ergänzend zu den Untersuchungen des Elbwassers und der Elbsedimente Pestizidbestimmungen am Bio-Indikator "Elbbrassen" durchgeführt. Brassen sind verhältnismäßig standorttreue Fische. Die in den Brassen festgestellten Pestizidkonzentrationen können somit als Maß für die Belastung im Bereich des Fangplatzes angesehen werden. Elbbrassen sind keine hochwertigen Speisefische und dienen deshalb in der Regel nicht dem menschlichen Verzehr. Die Untersuchung der Haupt-Nutzfischarten der Elbe aus lebensmittelrechtlicher Sicht erfolgt durch die zuständigen Veterinärbehörden.

Die festgestellten Befunde zeigen, daß die Stoffe  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, HEXACHLORBENZOL, DDE und DDD in nahezu allen untersuchten Fischen nachgewiesen werden konnten. Demgegenüber wurden die Pestizide ALDRIN, DDT, DIELDRIN, ENDRIN, HEPTACHLOR und HEPTACHLOREPOXID nur vereinzelt in Spuren im Fettgewebe der Elbbrassen festgestellt. Besonders gravierend ist die Belastung der Elbbrassen mit HEXACHLORBENZOL, DDD und DDE. Ein etwas niedrigeres Belastungsniveau wurde für die Isomere des HCH festgestellt. Insgesamt wiesen die aus dem Streckenabschnitt Schnackenburg bis Geesthacht stammenden Elbbrassen in der Regel eine deutlich höhere Belastung auf, als die in der Unterelbe gefangenen Brassen. Lediglich für HEXACHLORBENZOL ist ein Belastungsschwerpunkt in Höhe des Schwarztonnensandes feststellbar. Vergleichbare Befunde wurden auch durch die Veterinäruntersuchungsbehörden bei Elbaalen festgestellt. Überschreitungen der zulässigen Grenzwerte für tierische Lebensmittel wurden insbesondere im Hinblick auf die Belastung mit HEXACHLORBENZOL festgestellt.

Zusammenfassend ist aufgrund der vorliegenden Untersuchungsbefunde festzustellen, daß das Elbwasser in erster Linie mit den niedermolekularen Chlorkohlenwasserstoffen CHLOROFORM, TETRACHLORETHAN, TRICHLORETHYLEN und PERCHLOR-ETHYLEN erheblich belastet ist. Die für die einzelnen Verbindungen im unfiltrierten Elbwasser gemessenen Konzentrationen lagen überwiegend unter den für Trinkwasser geltenden Richtwerten, so daß eine akute Gefahr für Menschen, die z.B. bei einer Freizeitnutzung mit Elbwasser in Berührung kommen, demnach nicht besteht. In den Sedimenten sind diese niedermolekularen Verbindungen nur in geringen Konzentrationen anzutreffen. Die chlorierten Pestizide hingegen liegen in der Regel im Wasser nur in äußerst geringen Konzentrationen vor, sind jedoch in den Sedimenten deutlich angereichert und stellen aufgrund der starken Bio-Akkumulationsfähigkeit eine gravierende Belastung für die Elbfische dar. Eine umfassende naturwissenschaftliche Bewertung der Belastungssituation der Elbe ist streng genommen nicht eindeutig möglich, da einerseits für die vergleichsweise niedrigen Konzentrationen für bestimmte Stoffe Schädwirkungen weder angenommen noch ausgeschlossen werden können und andererseits, insbesondere bei der vorliegenden Vielzahl der unterschiedlichen im Elbwasser enthaltenen Substanzen, eine Aussage über synergistische Effekte praktisch nicht möglich ist. Ziel des Gewässerschutzes muß es deshalb sein, die Belastung des Wassers, der Sedimente und der Fischfauna mit diesen ökosystemfremden Schadstoffen so gering wie möglich zu halten.