

Pestizide am Fallbeispiel Elbe

Analytische Verfahren, Ermittlung der Belastung und Bewertung im Hinblick auf Qualitätsziele und -kriterien

Dissertationsschrift zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Umweltwissenschaften der Universität Lüneburg

vorgelegt von

Jürgen Gandraß

Hamburg

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Ruck

(Institut für Ökologie und Umweltchemie, Universität Lüneburg)

2. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Ebinghaus

(Institut für Küstenforschung, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH)

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Wolfgang Ruck

Prof. Dr. Ralf Ebinghaus

Prof. Dr. Werner Härdtle

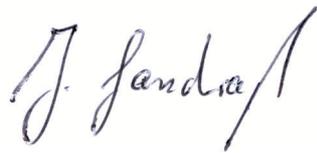
Prof. Dr. Mirjam Steffensky

Tag der Disputation: 22.12.2005

Hamburg 2005

Ich versichere, dass ich die eingereichte Dissertation „**Pestizide am Fallbeispiel Elbe – Analytische Verfahren, Ermittlung der Belastung und Bewertung im Hinblick auf Qualitätsziele und –kriterien**“ selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst habe.

Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autorinnen oder Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Gandraß'. The signature is written in a cursive style with a large, sweeping initial 'J'.

Jürgen Gandraß

Hamburg, den 22. Dezember 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Eintrag und Verhalten von Pestiziden in Oberflächengewässern	5
2.1	Begriffsbestimmungen – Pestizide, Pflanzenschutzmittel und Biozide	5
2.2	Einsatz und wirtschaftliche Bedeutung von Pestiziden	5
2.3	Zulassung und Verbot von Pestiziden.....	6
2.4	Gewässerschutz und Pestizide	7
2.5	Haupteintragspfade und Transport in Oberflächengewässern.....	8
3	Bewertung der Pestizidbelastung in Bezug auf unterschiedliche Schutzgüter	13
4	Chemisch-analytische Verfahren.....	19
4.1	Methoden zur Anreicherung, Trennung und Detektion von Pestiziden in Oberflächengewässern	19
4.2	Kriterien für die Entwicklung der chemisch-analytischen Verfahren	20
4.3	'Non-target'-Analytik (SOP 1: LLE, Fraktionierung, GC-MS).....	24
4.4	'Target'-Analytik.....	26
4.4.1	Bestimmung von N/P-Pestiziden in Wasser (SOP 2: SPE, GC-NPD)	26
4.4.2	Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP 3: SPE, HPLC-DAD)	28
4.4.3	Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP 4: SPE, GC-MS ²).....	30
4.4.4	Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP 5: SPE, LC-MS/MS)	35
4.5	Leistungscharakteristika der Analyseverfahren im Vergleich.....	37
5	Fallbeispiel Elbe	43
5.1	Das Einzugsgebiet der Elbe	43
5.2	Kriterien für die Auswahl der untersuchten Wirkstoffe	43
5.3	Messprogramme	45
5.4	Historische Entwicklung der Belastung	46
5.5	Stoffspektrum – örtliche und zeitliche Variabilität.....	54
5.6	Bewertung im Hinblick auf Qualitätsziele und –kriterien	58

6	Diskussion und Ausblick.....	67
7	Zusammenfassung.....	71
8	Literaturverzeichnis	75
	Danksagung.....	85
	Anhang	87
Anhang I:	Abschätzung des in der Wasserphase gelöst und an SPM gebunden vorliegenden Anteils von Substanzen in Oberflächengewässern	88
Anhang II:	Arbeitsvorschriften.....	90
	SOP 1 (LLE, Fraktionierung, GC-MS).....	90
	SOP 2 (SPE, GC-NPD).....	92
	SOP 3 (SPE, HPLC-DAD).....	94
	SOP 4 (SPE, GC-MS ²).....	95
	SOP 5 (SPE, LC-MS/MS).....	99
	SOP 6 (Kalibrier- und Dotierlösungen).....	102
	SOP 7 (Reinigung von Glasgeräten).....	102

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Wirkstoffmengen in Kilotonnen, die 2002 im Geltungsbereich des Pflanzenschutzgesetzes in Deutschland abgegeben wurden.....	6
Abb. 2-2:	Gewässerschutzrelevante Regelungen für Pestizide in der EU und in Deutschland	8
Abb. 2-3:	Einträge von Pestiziden in Oberflächengewässer und Transportprozesse.....	9
Abb. 2-4:	Gelöst vorliegender Anteil von Substanzen in Oberflächengewässern in Abhängigkeit des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten.....	11
Abb. 4.1:	Bewertung der Belastung der Elbe mit Pestiziden für das Schutzgut "aquatische Lebensgemeinschaft" im Zeitraum 1994-1996. QC/QO-Werte und analytische Bestimmungsgrenzen.	22
Abb. 4-2:	Analysenschema GC-MS Screening-Verfahren.....	24
Abb. 4-3:	Wiederfindungsraten für Pestizide und weitere Substanzen für die Fraktionierung (SOP 1)	26
Abb. 4-4:	Analysenschema GC-NPD-Verfahren	27
Abb. 4-5:	Analysenschema HPLC-DAD-Verfahren	29
Abb. 4-6:	Analysenschema GC-MS ² -Verfahren	30
Abb. 4-7:	Wiederfindungsraten aus Aufstockversuchen von Elbe-Wasserproben (GC-MS ² , TPI 'on-column').....	34
Abb. 4-8:	Analysenschema LC-MS/MS-Verfahren	35
Abb. 5-1:	Das Einzugsgebiet der Elbe mit Stromkilometrierung der Elbe	44
Abb. 5-2:	Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) einer Elbe-Wasserprobe bei Brunsbüttel (19.7.1989, SOP 1, Zentrifugat, Extraktion bei pH 11, Fraktion 4).....	47
Abb. 5-3:	Untere Elbe-Längsprofil 10.7.1990 (SOP 2, SPE, GC-NPD)	49
Abb. 5-4:	Mittlere Elbe-Längsprofil 23.-24.7.1991 (SOP 2, SPE, GC-NPD)	49
Abb. 5-5:	Pestizide in der mittleren Elbe 1990 – 2002 (kumulative Konzentrationen für Dimethoat, Parathion-methyl, Atrazin und Simazin). 1990-1996 Hohnstorf (km 569, SOP 2, SPE, GC-NPD). 1997-2002 Boizenburg (km 559, Daten ARGE Elbe).	50
Abb. 5-6:	Ermittlung der Abflusswerte für die Frachtenberechnung von Stichproben	51
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).....	53
Abb. 5-8:	Stoffspektrum in Schmilka und Wittenberge 1994-1996 (SOP 2, SPE, GC-NPD; SOP 3, SPE, HPLC-DAD; ergänzt durch Daten der DVGW).....	55
Abb. 5-9:	Elbe-Längsprofil 10.-12.5.1994 (SOP 2, SPE, GC-NPD). Ausgewählte Wirkstoffe.	56
Abb. 5-10:	Elbe-Längsprofil 11.-13.9.1995 (SOP 2, SPE, GC-NPD). Ausgewählte Wirkstoffe.	56

Abb. 5-11:	Elbe-Längsprofil 7.-9.9.1998 (SOP 4, SPE, GC-MS ²). Ausgewählte Triazin-Herbizide und ihre Metaboliten.	57
Abb. 5-12:	Elbe-Längsprofil 7.-9.9.1998 (SOP 4, SPE, GC-MS ²). Pestizide mit Positivbefunden und Konzentrationen größer als QC/QO-Werte.	63
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.....	64

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Modellierte Wirkstoffkonzentrationen in der Elbe bei Schnackenburg für Monate mit hohem Stoffeintrag	10
Tab. 2-2:	SPM/Wasser-Verteilungskoeffizienten und gelöste Anteile in der Wasserphase für ausgewählte Pestizide und schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe im Elbeästuar	12
Tab. 3-1:	Qualitätskriterien und Qualitätsziele für Pestizide und das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“	14
Tab. 4-1:	Typen und Eigenschaften von Massenspektrometern (MS)	23
Tab. 4-2:	Analysierte Parameter: N/P-Pestizide (SPE, GC-NPD)	27
Tab. 4-3:	Analysierte Parameter: Pestizide (SPE, HPLC-DAD)	29
Tab. 4-4:	Analysierte Parameter: Pestizide (SPE, GC-MS ²)	31
Tab. 4-5:	Erhöhte Wiederfindungsraten durch Matrixeffekte bei der Bestimmung von Pestiziden in Wasser und Boden (Übersicht aus der Literatur)	33
Tab. 4-6:	Analysierte Parameter: Pestizide (SPE, LC-MS/MS)	36
Tab. 4-7:	Vergleich der Leistungscharakteristika der Analyseverfahren ('target'-Analytik: SOP 1 – 5)	38
Tab. 4-8:	Übersicht der Analyseverfahren: Analyte und Bestimmungsgrenzen	39
Tab. 5-1:	Beprobungen und Messreihen	45
Tab. 5-2:	Gelöst und an SPM gebunden vorliegende Pestizide in der Elbe bei Brunsbüttel (km 697) im Zeitraum April 1989 bis Januar 1990	48
Tab. 5-3:	Bewertung der Belastung der Elbe mit Pestiziden im Hinblick auf die Schutzgüter „Trinkwasser“ und „aquatische Lebensgemeinschaft“ für den Zeitraum 1994-1996	59
Tab. 5-4:	Prioritäre und nicht-prioritäre Pestizide in der Elbe für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ im Zeitraum 1994-1996	61
Tab. 5-5:	Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe in Deutschland für das Jahr 2002. (Messdaten für Pestizide außer schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe: ARGE Elbe, 2002a)	64

Anhang

Tab. All-1:	Substanzspezifische MS-Parameter (SIM) (Screening, GC-MS)	92
Tab. All-2:	Substanzspezifische MS ² -Parameter (GC-MS ²)	97
Tab. All-3:	Substanzspezifische MS/MS-Parameter (LC-MS/MS)	100

Verzeichnis der Abkürzungen

APCI	Chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck ('atmospheric pressure chemical ionisation')
API	Ionisierung bei Atmosphärendruck ('atmospheric pressure ionisation'), Oberbegriff u.a. für ESI und APCI
API 3000	'Triple-stage quadrupole' MS der Fa. Applied Biosystems/MDS Sciex
AQL	aquatische Lebensgemeinschaft (Schutzgut)
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BG	Bestimmungsgrenze
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CAD	Stoßaktivierte Dissoziation ('collision-activated dissociation')
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
<i>CE</i>	'Collision energy' (Parameter API 3000)
ChemG	Chemikaliengesetz
CI	Chemische Ionisierung
<i>CXP</i>	'Collision cell exit potential' (Parameter API 3000)
DAD	Diodenarraydetektor ('diode array detector')
DCM	Dichlormethan
<i>DP</i>	'Declustering potential' (Parameter API 3000)
DT50	'disappearance time' (Zeit nach der 50% der Wirkstoffmenge transformiert bzw. nicht nachweisbar ist)
EC	European Community
ECD	Elektroneneinfangdetektor ('electron-capture detector')
EG	Europäische Gemeinschaft
EI	Elektronenstoßionisierung ('electron impact ionisation')
<i>EP</i>	'Entrance potential' (Parameter API 3000)
EQS	Umweltqualitätsstandard ('environmental quality standard')
ESI	Elektrospray-Ionisierung ('electrospray ionisation')
EU	Europäische Union
<i>f_{oc}</i>	Massenanteil organischer Kohlenstoff
<i>FP</i>	'Focusing potential' (Parameter API 3000)
FPD	Flammenphotometrischer Detektor ('flame-photometric detector')
FT-ICR MS	Fourier-Transform-Ionencyclotron-MS
GC	Gaschromatographie

Abkürzungsverzeichnis

GCQ	'Ion trap' MS der Fa. ThermoQuest
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie ('high performance liquid chromatography')
ID	Innendurchmesser
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR	Internationale Kommission zum Schutze des Rheins
IVA	Industrieverband Agrar e.V.
K_d	Verteilungskoeffizient z.B. SPM/Wasser ('distribution coefficient')
K_E	Kollisionsenergie (Parameter GCQ Ion Trap)
K_{OC}	Verteilungskonstante bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt
K_{OW}	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
Kp	Kenterpunkt
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC	Flüssigchromatographie ('liquid chromatography')
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion ('liquid-liquid extraction')
m/z	Masse/Ladung-Verhältnis
MS	Massenspektrometrie, Massenspektrometer
MS ²	CAD mit einem Massenanalysator/Ionenfalle
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie (CAD mit zwei Massenanalysatoren)
NCI	Negative chemische Ionisierung ('negative chemical ionisation')
n.n.	nicht nachweisbar
NOEC	"höchste Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wurde" ('no observed effect concentration')
NP	'normal-phase' (Trennprinzip in der LC)
NPD	Stickstoff-/Phosphorselektiver Detektor (<i>auch</i> : Thermionischer Detektor, TID)
NW	Niedrigwasser
90-Perz.	90-Perzentil
PAH	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe ('polycyclic aromatic hydrocarbons')
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCI	Positive chemische Ionisierung ('positive chemical ionisation')
PflSchG	Pflanzenschutzgesetz
PFTBA	Perfluortributylamin
POPs	Persistente organische Schadstoffe ('persistent organic pollutants')
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTFE	Polytetrafluorethylen
Q	Quadrupol (Massenanalysator)
q	Quadrupol (Stoßzelle)

QC	Qualitätskriterium (~ien) ('quality criteria')
QO	Qualitätsziel(e) ('quality objectives')
RAM	'restricted access medium' (Säulenpackungsmaterial in der LC)
RHmV	Rückstands-Höchstmengenverordnung
RP	'reversed-phase' (Trennprinzip in der LC)
SIM	'Selected Ion Monitoring'
S/N	Signal/Rausch-Verhältnis ('signal/noise ratio')
SEC	Größenausschluss-Chromatographie ('size exclusion chromatography')
SOP	Standardarbeitsanweisung ('standard operation procedure')
SLI	'splitless'-Injektor (Verdampfungsinjektor in der GC)
SPE	Festphasenanreicherung ('solid-phase extraction')
SPM	Schwebstoff ('suspended particulate matter')
TCA	Trichloressigsäure
TIC	Totalionenstrom-Chromatogramm ('total ion chromatogram')
TM	Trockenmasse
TOF MS	Flugzeit-MS ('time-of-flight' MS)
TPI	Temperaturprogrammierbarer Injektor (Injektor in der GC)
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
WDDE	Wasserdampfdestillation/Extraktion
WFR	Wiederfindungsrate
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	EG-Wasserrahmenrichtlinie
Zentrif.	Zentrifugat

1 Einleitung und Problemstellung

Pestizide, Agrarproduktion und Gewässerschutz

Seit 1940 wurden, beginnend mit der Entwicklung persistenter chlorierter Insektizide, zunehmend große Mengen von Pestiziden in der Landwirtschaft eingesetzt. Negative Folgen für die Umwelt wurden erstmals zu Beginn der 60er Jahre beobachtet. So wurde der Rückgang von Fischadler-Populationen in den USA auf die Anreicherung von DDT über die Nahrungskette zurückgeführt. In der Folge wurden die Produktion und die Anwendung von Wirkstoffen aus der Gruppe der persistenten chlorierten Pestizide in vielen Ländern eingeschränkt bzw. verboten. Zeitgleich nahm der Einsatz neuer, weniger persistenter Wirkstoffe zu. Der Einsatz von Pestiziden hat eine hohe wirtschaftliche Bedeutung (Umsatz weltweit 26,6 Milliarden Euro; IVA, 2003) und ist ein zentraler Bestandteil der Agrarproduktion auf hohem Ertragsniveau.

Auf europäischer Ebene wurden in den 70er Jahren EU-Richtlinien geschaffen zur Einschränkung bzw. des Verbots des Inverkehrbringens und der Anwendung gefährlicher Stoffe generell und von Pflanzenschutzmitteln im Besonderen (79/117/EEC, 1979). Nahezu zeitgleich wurde damit begonnen, auf der Grundlage der "Gewässerschutzrichtlinie" 76/464/EEC (1976) Grenzwerte für Einleitungen in Gewässer sowie Qualitätsziele für prioritäre Stoffe festzulegen.

Als wesentliche Instrumente zur Koordinierung des Gewässerschutzes auf Flusseinzugsgebietsebene etablierten sich Kommissionen wie die IKSR (1963, Internationale Kommission zum Schutze des Rheins) und die IKSE (1990, Internationale Kommission zum Schutz der Elbe).

Einen neuen Impetus auf europäischer Ebene gab die im Jahr 2000 verabschiedete europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL; 2000/60/EC, 2000). Sie erweitert die bestehenden Ansätze im europäischen Rahmen um neue Instrumente, um den "guten chemischen und ökologischen Zustand" von Gewässern sicherzustellen. Wichtige Konzepte sind ein länderübergreifendes Flusseinzugsgebiets-Management sowie ein kombinierter Ansatz für Punktquellen und diffuse Quellen.

Fallbeispiel Elbe – Ermittlung der Belastung und Bewertung

In Deutschland sind 239 und in der Tschechischen Republik 352 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zugelassen (BVL, 2005; Státní rostlinolékařská správa, 2005). Im Allgemeinen ist nicht bekannt welche Wirkstoffe im Elbeeinzugsgebiet appliziert werden und welche Mengen direkt oder indirekt (z.B. durch 'runoff' oder atmosphärische Deposition) in das aquatische System gelangen.

Im Einzugsgebiet der Elbe obliegt es der 1990 gegründeten IKSE, Monitoring-Programme zu koordinieren und prioritäre Stoffe zu definieren. Unter dem Dach der IKSE erfolgt auch die internationale Koordinierung der Umsetzung der Ende 2000 in Kraft getretenen WRRL.

Verglichen mit der Zahl zugelassener Pestizide werden in der Elbe und ihren Nebenflüssen meist nur wenige Pestizidwirkstoffe in nationalen und internationalen Messprogrammen erfasst. In das Messprogramm 2005 der IKSE wurden die Wirkstoffe Diuron und Isoproturon (prioritäre Stoffe der WRRL) neu aufgenommen. Damit umfasst das internationale Messprogramm neun

chlorierte Pestizide, zwei Phosphorsäureester-Insektizide, zwei Triazin- und zwei Phenylharnstoff-Herbizide (IKSE, 2005). Im deutschen nationalen Messprogramm 2005, das von der Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe) koordiniert wird, werden an ausgewählten Messstellen bis zu fünf weitere Wirkstoffe untersucht (ARGE Elbe, 2005). Auf Bundesland-Ebene gibt es zum Teil zusätzliche Messprogramme, beispielsweise in Niedersachsen (Schäfer, 2003).

Gemeinsames Ziel der IKSE, ARGE Elbe und der WRRL ist es, einen guten ökologischen sowie chemischen Zustand des Gewässers sicherzustellen bzw. herbeizuführen. Die Bewertung und Definition prioritärer Stoffe orientiert sich hierbei an unterschiedlichen Schutzgütern/Nutzungsarten wie die aquatische Lebensgemeinschaft, Trinkwassergewinnung, Fischerei und Fischkonsum. Einhergehend mit der Definition prioritärer Stoffe ist die Aufgabe Schutzgut-spezifische Qualitätskriterien (QC, 'quality criteria') bzw. Qualitätsziele (QO, 'quality objectives') abzuleiten. Bezogen auf ein Flusseinzugsgebiet, handelt es sich bei einem prioritären Stoff um eine Substanz, die aufgrund ihres Eintrages und ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften im aquatischen System in Konzentrationen auftritt, die die aufgrund toxikologischer Daten definierten QO-Werte überschreitet.

Aufgrund der Vielzahl der zugelassenen Wirkstoffe, der schlechten Datenlage über regional und nach Wirkstoffen differenzierten Anwendungsmengen und -zeiten erweist sich die Konzeption und Durchführung effektiver und kostengünstiger Monitoring- und Bewertungs-Strategien als anspruchsvolle Aufgabe.

Besondere Herausforderungen sind die Ableitung von QC/QO-Werten für einzelne Wirkstoffe und Schutzgüter, die wissenschaftlich fundierte Definition prioritärer Stoffe, die Konzeption geeigneter Probennahme-Strategien sowie die Entwicklung leistungsfähiger instrumenteller analytischer Verfahren, die ein breites Spektrum von Wirkstoffen abdecken und hierfür die Überprüfung der Einhaltung bzw. Überschreitung von QC/QO-Werten erlauben.

Problemstellung und Struktur der Arbeit

Für das Elbeeinzugsgebiet waren vor der Wiedervereinigung Deutschlands keine Daten bezüglich der Belastung der Elbe mit Pestiziden vorhanden bzw. zugänglich. Erst nach der Wiedervereinigung wurden u.a. aufgrund eigener Ergebnisse ausgewählte Pestizidwirkstoffe in das nationale Messprogramm der ARGE Elbe aufgenommen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung chemisch-analytischer Verfahren zur Bestimmung von Pestiziden in Oberflächengewässern, deren Anwendung zur Ermittlung des vorliegenden Stoffspektrums und die Bewertung hinsichtlich von QC/QO-Werten für unterschiedliche Schutzgüter in der Elbe.

Die entwickelten Analyseverfahren im Einzelnen sind:

- ein Screening-Verfahren ('non-target'), mit dem erste Ergebnisse für die Pestizid-Belastung im Elbeästuar erzielt wurden und das die getrennte Bestimmung der Schwebstoff-gebundenen und in der Wasserphase gelöst vorliegenden Anteile erlaubt,
- robuste Routineverfahren mit unterschiedlichen Probenaufarbeitungs- und Detektionsverfahren zur Ermittlung des Stoffspektrums und der Belastung aus Stichproben, Monatsmischproben und Elbe-Längsprofilen,

- Verfahren zur Bestimmung von Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten, an die besondere Anforderungen bezüglich niedriger Bestimmungsgrenzen (ng/L- bzw. sub-ng/L-Bereich) gestellt werden.

Wesentliche Teile der Arbeiten wurden im Rahmen von vom Umweltbundesamt geförderten Forschungsprojekten durchgeführt:

- FuE 102 04 363: Vorkommen und Verhalten organischer und anorganischer Mikroverunreinigungen in der mittleren und unteren Elbe (Knauth et al., 1993)
- FuE 102 05 216: Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit ökosystemrelevanten Organika. Teil I: Schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in Sedimenten und Pestizide in der Wasserphase (Gandraß et al., 1998)
- FuE 293 24 216: Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit ökosystemrelevanten Organika. Teil II: Pestizide mit niedrigen Effektkonzentrationen im aquatischen Bereich – Entwicklung eines Ion Trap GC/MS² Verfahrens (Gandraß et al., 1999)

Bei der Belastung der Elbe und ihrer Nebenflüsse mit seit längerem verbotenen, persistenten, unpolaren chlorierten Pestiziden handelt es sich um eine historische Kontamination. Hinsichtlich der Gewässergüte spielt diese Stoffgruppe nach wie vor eine Rolle (Belastung von Schwebstoffen und Sedimenten) und wird weiterhin in nationalen und internationalen Messprogrammen erfasst. Auf eigene Arbeiten zu dieser Stoffgruppe wird an dieser Stelle lediglich verwiesen (Sturm & Gandraß, 1988; Gandraß & Zoll, 1996; Gandraß et al., 1998). Die vorliegende Arbeit ist fokussiert auf vergleichsweise polare Pestizide, die aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit i.d.R. zum stark überwiegenden Anteil in der Wasserphase vorliegen.

Teile der Arbeit sind publiziert bzw. es wird auf eigene Veröffentlichungen Bezug genommen (Sturm et al., 1990; Gandraß et al., 1995; Gandraß, 1998; Headley et al., 1998).

Insbesondere für eine vergleichende Diskussion der Leistungsfähigkeit chemisch-analytischer Methoden (Kapitel 4.5) bzw. zur Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe (Kapitel 5.6) wurden neben eigenen Ergebnissen die folgenden Arbeiten herangezogen:

- eine von Frau Christina Roos erstellte Dissertation (Roos, 2003; Gandraß & Roos, 2005), die sie unter meiner fachlichen Betreuung in meiner Arbeitsgruppe am GKSS-Forschungszentrum Geesthacht erstellt hat, sowie
- von der DVGW¹ entwickelte Analyseverfahren, die im Rahmen eines Unterauftrages des Projektes UBA FuE 102 05 216 eingesetzt wurden (Gandraß et al., 1998; Pietsch et al. 1995).

Die selbst entwickelten Analyseverfahren ermöglichten 1989 eine erstmalige Identifizierung und Quantifizierung von Pestiziden in hohen Konzentrationen (unterer µg/L-Bereich) im Elbeästuar, nach der Wiedervereinigung deren Rückverfolgung zu industriellen Punktquellen in der ehemaligen DDR (Stichproben und Längsprofile), eine Erfassung der historischen Entwicklung der Belastungssituation in den 90er Jahren, die Zunahme an Bedeutung aus diffusen Quellen im Vergleich zu Punktquellen sowie die Ermittlung des Stoffspektrums und der zeitlichen und örtlichen Variabilität innerhalb eines Zeitraumes von drei Jahren (Monatsmischproben und

¹ DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, Außenstelle Dresden

Zeitreihen an unterschiedlichen Querschnitten der Elbe sowie Längsprofile). Aufgrund der fortschreitenden Diskussion und der damit zwischenzeitlich verbesserten Datenlage wurden für die untersuchten Analyte aktuelle, international verfügbare QC/QO-Werte neu zusammengestellt (Kapitel 3). Auf dieser Basis wurde eine Neubewertung von Messreihen vorgenommen, die eine hinreichende zeitliche Messdatendichte aufweisen (Kapitel 5). In diesem Zusammenhang wird aufgrund eigener Ergebnisse die Problematik der Definition prioritärer Stoffe und die Entwicklung kosteneffektiver Monitoring-Strategien diskutiert.

2 Eintrag und Verhalten von Pestiziden in Oberflächengewässern

Dieses Kapitel dient als kurze Einführung zum Thema Pestizide und Gewässerschutz. Nach einer kurzen Betrachtung zum Einsatz von Pestiziden und deren wirtschaftlicher Bedeutung wird auf gesetzliche Regelungen eingegangen, die direkt oder indirekt den Gewässerschutz betreffen. Hierzu gehört auch die Entwicklung des Stoffspektrums zugelassener bzw. verbotener Pestizide im Elbeinzugsgebiet. Das Kapitel wird abgeschlossen mit einem Überblick zu möglichen Quellen, Haupteintragspfaden in Oberflächengewässer und Transportprozessen. Dies schließt eine Abschätzung zum Vorliegen von Pestiziden im Wasserkörper in gelöster Form bzw. gebunden an Schwebstoffe (SPM) ein. Ergänzend werden Ergebnisse anderer Autoren aus Modellrechnungen über Pestizideinträge aus diffusen Quellen in die Oberflächengewässer Deutschlands vorgestellt.

2.1 Begriffsbestimmungen – Pestizide, Pflanzenschutzmittel und Biozide

In der europäischen und nationalen Gesetzgebung wird zwischen den Begriffen Pestizide, Pflanzenschutzmittel und Biozide unterschieden (Commission of the EC, 2002; 91/414/EEC, 1991; 98/8/EC, 1998; Commission of the EC, 2001):

- *Pestizide* ('pesticides') leitet sich aus dem englischen 'pests' (Schadorganismen) ab und ist der Oberbegriff für alle Stoffe, die Schädlinge abtöten und in der Landwirtschaft oder für andere Zwecke eingesetzt werden.
- *Pflanzenschutzmittel* (PSM, 'plant protection products') sind Stoffe¹, um Pflanzen oder Pflanzenerzeugnisse vor schädlichen Organismen² zu schützen.
- *Biozide* ('biocides') sind Stoffe, die eingesetzt werden, um die Wirkung unerwünschter oder schädlicher Organismen zunichte zu machen oder fernzuhalten. Sie werden in nichtlandwirtschaftlichen Bereichen z.B. als Holzschutzmittel, zur Desinfektion oder als Antifouling-Mittel eingesetzt.

Diese Definitionen entsprechen auch mehr oder weniger dem internationalen Sprachgebrauch und beziehen sich sowohl auf die Wirkstoffe als auch deren Zubereitungen. Sofern nicht auf einschlägige gesetzliche Regelungen Bezug genommen wird, wird im Folgenden der Begriff Pestizide verwendet.

2.2 Einsatz und wirtschaftliche Bedeutung von Pestiziden

Der Weltmarkt für PSM hatte im Jahr 2002 einen Umsatz von 26,6 Milliarden Euro (IVA, 2003). In der EU wurden 1998 ca. 322 Kilotonnen (kt) Pestizidwirkstoffe verkauft (EUROSTAT, 2003). Im Vergleich hierzu wurden in Deutschland im Jahr 2002 34,7 kt PSM-Wirkstoffe im Inland abgegeben und weitere 75,0 kt exportiert (BVL, 2003). Der größte Anteil der Inlandsabgabe waren Herbizide, gefolgt von Fungiziden und weiteren Wirkstoffklassen (Abb. 2-1).

¹ inklusive Wachstumsregler (91/414/EEC, 1991)

² tierischer oder pflanzlicher Art sowie Viren, Bakterien und andere Krankheitserreger (91/414/EEC, 1991)

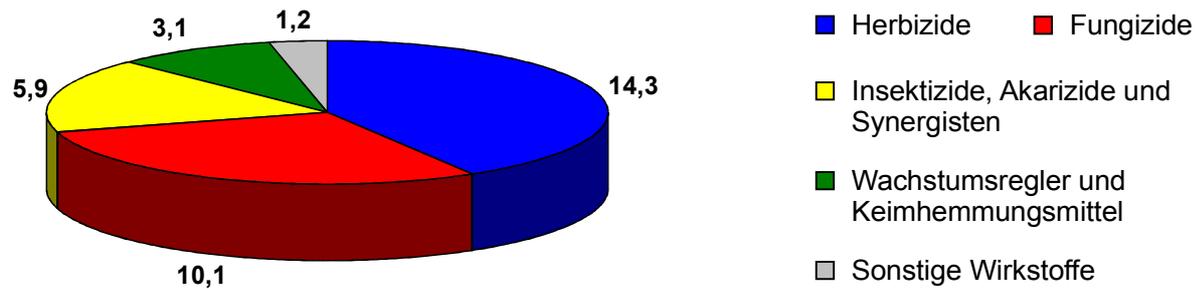


Abb. 2-1: Wirkstoffmengen in Kilotonnen, die 2002 im Geltungsbereich des Pflanzenschutzgesetzes in Deutschland abgegeben wurden (Daten aus BVL, 2003)

Über den Einsatz von PSM in Deutschland sind keine Angaben für Wirkstoffe bzw. PSM-Produkte offiziell verfügbar, die bezüglich individueller Wirkstoffe, Produkte, Regionen oder der eingesetzten Mengen differenziert sind. Von Seiten der PSM-Hersteller in Deutschland werden aus verkaufspolitischen Gründen nur aggregierte Daten (nach Substanz- bzw. Wirkstoffklassen für Gesamt-Deutschland) zur Verfügung gestellt (Bach et al., 2000). Im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten Projektes wurde für das Anbaujahr 1993/94 eine repräsentative Umfrage bei ca. 3500 landwirtschaftlichen Betrieben in Deutschland durchgeführt (Produkt und Markt, 1997). Für die Modellrechnungen über Einträge von PSM in Oberflächengewässer im Rahmen des Projektes standen die spezifizierten Daten zur Verfügung, sind aber nur in aggregierter Form publiziert worden, um Marketing-relevante Informationen von Herstellerfirmen nicht offen zu legen.

2.3 Zulassung und Verbot von Pestiziden

Pflanzenschutzmittel

In den 70er Jahren wurden EU-Richtlinien geschaffen zur Einschränkung bzw. des Verbots des Inverkehrbringens und der Anwendung gefährlicher Stoffe generell (76/769/EEC, 1976) und von PSM im Besonderen (79/117/EEC, 1979). Bei den PSM betraf dies zunächst die persistenten chlorierten PSM wie DDT, technisches HCH, Aldrin oder Heptachlor, die heute zu den POPs ('persistent organic pollutants') zählen und nach wie vor von globalem Interesse sind (Stockholm Konvention, 2001).

Vor Inkrafttreten der EU-Richtlinie 91/414/EEC (1991) war die Zulassung von PSM alleinige Zuständigkeit der EU-Mitgliedsstaaten. Zum damaligen Zeitpunkt waren insgesamt mehr als 850 Wirkstoffe national zugelassen (Commission of the EC, 2003). Für Länder im Elbe-Einzugsgebiet lagen folgende Zulassungsdaten vor, wobei die drei Listen sich hinsichtlich der zugelassenen Wirkstoffe deutlich unterschieden:

- BRD 1989: 234 Wirkstoffe (BBA, 1989); 1993: 242 Wirkstoffe (Verschwele, 2003),
- DDR 1988: 245 Wirkstoffe (Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, 1988),
- Tschechien 1994: 370 Wirkstoffe (Minerstvo zemědělství České republiky, 1994).

Die EU-Richtlinie 91/414/EEC regelt die Zulassung und das Inverkehrbringen von PSM über eine "Positiv-Liste" (Annex I). Neue Wirkstoffe benötigen prinzipiell die "EU-Zulassung", d.h. die Aufnahme in Annex I der Richtlinie, bevor eine nationale Zulassung erfolgen kann. Für

existierende Wirkstoffe war ein Übergangszeitraum von 12 Jahren bis 2003 vorgesehen, in dem die Hersteller die Unterlagen einreichen und das Überprüfungsverfahren beantragen konnten.

Bis Mai 2003 ergab sich folgender Stand (Commission of the EC, DG Health and Consumer Protection, 2003):

- Existierende Wirkstoffe: beantragt 90 Wirkstoffe, davon 29 in Annex I aufgenommen und 21 abgelehnt
- Neue Wirkstoffe: beantragt 90 Wirkstoffe, davon 28 in Annex I aufgenommen und zwei abgelehnt

Die EU-Kommission beabsichtigt, alle Wirkstoffe, für die Unterlagen eingereicht wurden, vor Ende 2008 zu prüfen, sodass die Harmonisierung der erlaubten PSM-Wirkstoffe in der EU bis dahin abgeschlossen werden kann (Commission of the EC, 2003). Im Juli 2003 wurden bereits 320 Wirkstoffe vom europäischen Markt genommen, die im Rahmen der EU-Wirkstoffprüfung nicht von ihren Herstellern verteidigt wurden (2076/2002/EC, 2002). Im Februar 2004 wurde entschieden, dass weitere 106 Wirkstoffe nicht in Annex I der Richtlinie 91/414/EEC aufgenommen werden. Formulierungen mit diesen Wirkstoffen mussten zum 31. März 2004 vom Markt genommen werden, wobei es allerdings für einige Wirkstoffe zeitlich begrenzte nationale Ausnahmeregelungen gibt (2004/129/EC, 2004). In Deutschland sind zur Zeit 239 Wirkstoffe zugelassen (Stand 1.1.2005; BVL, 2005).

Biozide

In der EU-Richtlinie 98/8/EC (1998) ist die Zulassung von Bioziden ebenfalls (wie bei PSM) über eine "Positiv-Liste" geregelt. Das nationale Zulassungsverfahren von Bioziden ist über die Neufassung des Chemikaliengesetzes (ChemG) geregelt (Biozidgesetz, 2002; ChemG, 2002). Alte Biozid-Produkte können vorläufig ohne Zulassung weiter vermarktet werden und die Bewertung alter Wirkstoffe soll innerhalb von zehn Jahren abgeschlossen sein (BAuA 2003).

2.4 Gewässerschutz und Pestizide

In den 70er Jahren wurde damit begonnen, auf der Grundlage der "Gewässerschutzrichtlinie" 76/464/EEC (1976) Grenzwerte für Einleitungen in Gewässer sowie Qualitätsziele für prioritäre Stoffe festzulegen. Die im Jahr 2000 verabschiedete europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL; 2000/60/EC, 2000) erweitert diesen Ansatz um neue Instrumente, um den "guten chemischen und ökologischen Zustand" von Gewässern sicherzustellen. Wichtige Konzepte sind ein länderübergreifendes Flusseinzugsgebiets-Management sowie ein kombinierter Ansatz für Punktquellen und diffuse Quellen.

Ein wichtiges Instrument ist die Festlegung einer Liste "prioritärer Stoffe" bzw. "prioritärer gefährlicher Stoffe", die im Wesentlichen auf einer Bewertung der (möglichen) Exposition und der toxischen Wirkungen basiert (Gandrass & Eberhardt, 2001). Die Liste umfasst zur Zeit 33 Stoffe- bzw. Stoffgruppen, darunter auch Pestizide (2455/2001/EC, 2001). Entsprechende Maßnahmen zielen auf die schrittweise Reduzierung prioritärer Stoffe bzw. auf die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen oder Verlusten prioritärer gefährlicher Stoffe. Es wurde mit der nationalen Umsetzung der EU-WRRL begonnen und bis

Ende 2003 sollten Qualitätsziele für die prioritären Stoffe erarbeitet und der EU-Kommission vorgelegt werden.

Wesentliche im Hinblick auf Pestizide gewässerschutzrelevante Regelungen in Deutschland und deren Bezug zu EU-Richtlinien sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

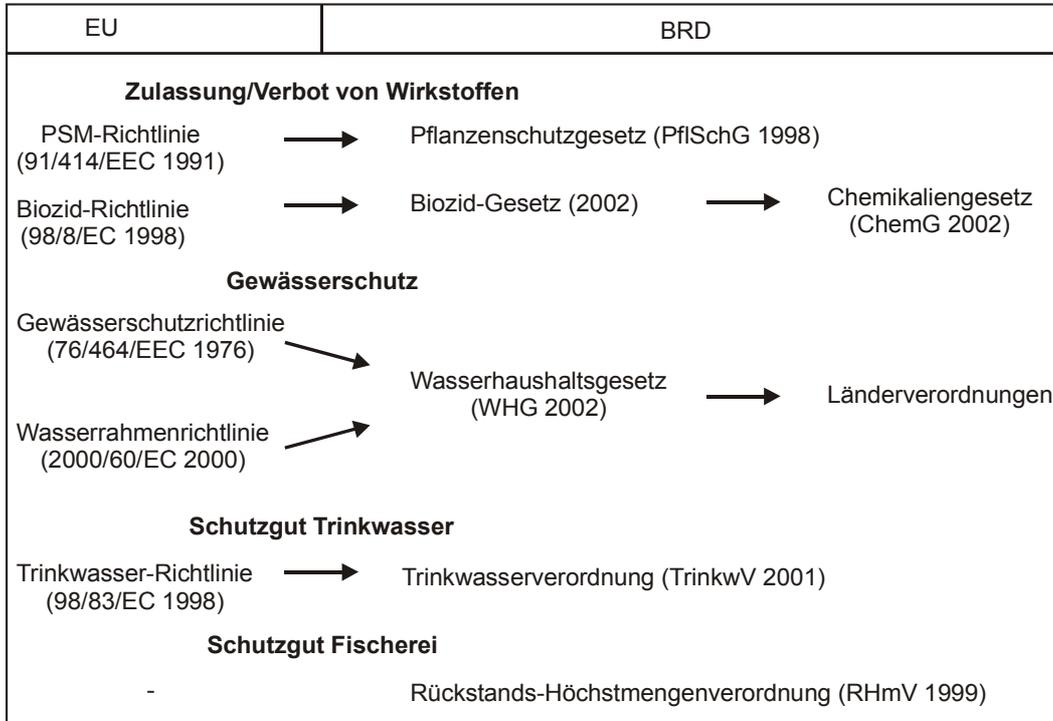


Abb. 2-2: Gewässerschutzrelevante Regelungen für Pestizide in der EU und in Deutschland

Außer den bereits diskutierten Regelungen zur Zulassung von Wirkstoffen (Kapitel 2.3) sind auch Regelungen zu Grenzwerten für die Schutzgüter Trinkwasser und Fischerei von Bedeutung. Im Hinblick auf den Gewässerschutz spielen sie eine indirekte Rolle, primär haben sie das Ziel, eine gesundheitliche Gefährdung des Menschen auszuschließen. Daneben gibt es eine Reihe weiterer Bestimmungen wie Länderregelungen zu Gewässerrandstreifen, die einen direkten oder indirekten Einfluss auf Pestizid-Einträge in Oberflächengewässer haben. Das Prinzip der "Schutzgüter" und daraus abgeleiteter Qualitätskriterien wird in Kapitel 3 näher erläutert, wobei insbesondere auf das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaft eingegangen wird.

2.5 Haupteintragspfade und Transport in Oberflächengewässern

Haupteintragspfade

Mögliche Quellen für Einträge von Pestiziden in Oberflächengewässer sind Applikation in der Land- und Forstwirtschaft, Einsatz von Total-Herbiziden beispielsweise auf Gleisanlagen der Deutschen Bahn oder im privaten Bereich sowie Abwässer von Betrieben die Pestizide herstellen. Je nach Art der Anwendung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe gelangen diese auf unterschiedliche Weise ins Gewässer. Wesentliche Transport- und Verteilungsprozesse für Pestizide in Bezug auf Oberflächengewässer sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

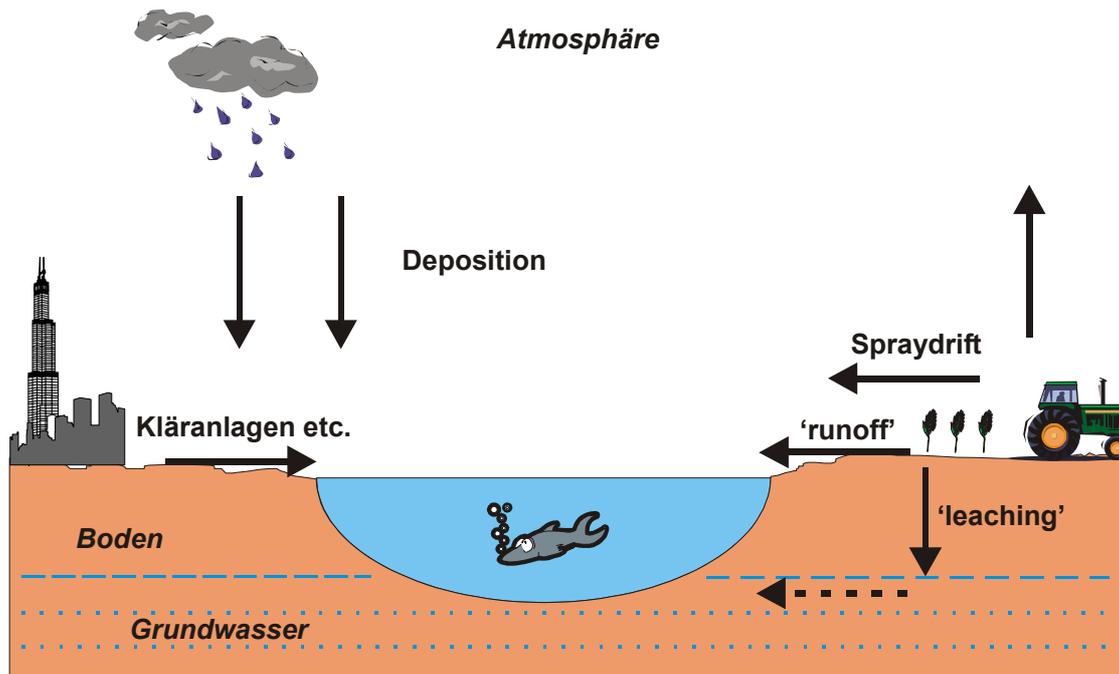


Abb. 2-3: Einträge von Pestiziden in Oberflächengewässer und Transportprozesse

Bei Einträgen kann man zwischen diffusen und Punktquellen unterscheiden. Typische diffuse Einträge sind beispielsweise 'runoff' (Transport in der gelösten Phase) und Erosion (Partikelgebundener Transport). Typische Punktquellen sind Einleitungen aus Kläranlagen. Zum einen können durch Reinigung von Spritzgeräten und Verpackungen Pestizide über landwirtschaftliche Hofabwässer in Kläranlagen gelangen. Durch sachgerechte Reinigung und Entsorgung, beispielsweise der Reinigung von Spritzgeräten auf dem Feld, kann die Belastung der Hofabwässer bis zu 90% gesenkt werden (Mohaupt et al., 1997). Des Weiteren können Herbizide, die auf versiegelten Flächen eingesetzt werden, durch 'runoff' in Kläranlagen und damit in Oberflächengewässer gelangen. So wurde beispielsweise im Einzugsgebiet der Maas (Holland) für das Jahr 1995 abgeschätzt, dass für das Herbizid Diuron Einträge durch 'runoff' von versiegelten Flächen neben atmosphärischer Deposition und Einträgen aus der Landwirtschaft der wesentliche Eintragspfad waren (Verstappen, 1999).

Aus berechneten Frachten und dazugehörigen Abflusswerten an unterschiedlichen Querschnitten eines Fließgewässers kann zwischen Einträgen aus diffusen und aus Punktquellen unterschieden werden (Immissionsmethode, Behrendt, 1993). Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass diffuse Einträge mit Niederschlagsmengen und damit auch mit Abflüssen korrelieren. Immissionsanalysen wurden bisher beispielsweise für das Rheineinzugsgebiet durchgeführt: Nährstoffe (Behrendt, 1993), Schwermetalle (Vink & Behrendt) sowie Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) (Gandrass et al., 2001). Inkonsistente Datensätze, in denen Konzentrationen öfter unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen liegen, sind hierfür wenig geeignet. Dies ist häufig bei Monitoring-Daten für Pestizide in Fließgewässern der Fall. Eigene Modellierungen für Einträge aus diffusen und Punktquellen in Oberflächengewässer liegen nur für PCB und PAH vor (Gandrass et al., 2001). Deshalb werden an dieser Stelle Ergebnisse anderer Autoren für deutsche Flussgebiete zusammenfassend vorgestellt.

Bach et al. (2000) modellierten diffuse Einträge von 42 Pestiziden aus der Landwirtschaft in deutsche Oberflächengewässer. Hierbei handelte es sich um die im Jahr 1994 zugelassenen landwirtschaftlichen Wirkstoffe mit den höchsten Verkaufsmengen. Als Eintragspfade berücksichtigt wurden 'runoff', Drainage¹ und Spraydrift (vergl. Abb. 2-3). Als wesentliche Eingangsdaten wurden flächenspezifische Aufwandmengen aus der Landwirtschaft eingesetzt (Produkt und Markt, 1997; vergl. Kapitel 2.2). Wichtige Wirkstoff-spezifische Parameter waren die Sorptionskonstanten bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt im Boden (K_{OC}) sowie die Persistenz der Wirkstoffe im Boden (DT50²). Als mittlerer Werkstoffeintrag in deutsche Oberflächengewässer für das Bezugsjahr 1993/94 wurden 14 Tonnen (Summe 42 Pestizide, Vertrauensbereich 2 - 42 Tonnen) berechnet. Für das Elbeeinzugsgebiet wurden diffuse Einträge von 5,5 Tonnen für das Bezugsjahr 1993/94 abgeschätzt (Summe 42 Pestizide, mittlere Schätzung, Erwartungswert). Für Wirkstoffe, für die Qualitätsziele vorliegen, ergaben sich die in Tabelle 2-1 dargestellten mittleren Wirkstoffkonzentrationen für die Elbe am Querschnitt Schnackenburg (Elbe-km 475, vergl. Abb.5-1). Die Ergebnisse beziehen sich auf Monate mit hohem Werkstoffeintrag entsprechend den Applikationsperioden der einzelnen Pestizide.

Tab. 2-1: *Modellierte Wirkstoffkonzentrationen in der Elbe bei Schnackenburg für Monate mit hohem Werkstoffeintrag (Bach et al., 2000)*

Wirkstoff	Konzentration µg/L	Wirkstoff	Konzentration µg/L	Wirkstoff	Konzentration µg/L
Bentazon	0.07	Isoproturon	0.1	Metolachlor	0.05
Chloridazon	0.04	Linuron	0.0	Parathion-ethyl	0.0
Chlortoluron	0.005	MCPA	0.02	Parathion-methyl	0.0
2,4-D	0.007	Mecoprop-P	0.02	Prometryn	0.0
Dichlorprop-P	0.08	Metazachlor	0.01	Terbuthylazin	0.08
Dimethoat	0.0	Metabenzthiazuron	0.006	Trifluralin	0.0002
Endosulfan	0.0				

Transport in Oberflächengewässern

Für das weitere Verhalten und den Transport in Fließgewässern ist neben der Persistenz, der Henry-Konstanten (Austausch Wasser/Atmosphäre) und weiteren physikalisch-chemischen Parametern die Verteilung zwischen Wasserphase und Schwebstoff (SPM) bzw. Wasser und Sediment entscheidend. Persistente unpolare chlorierte Pestizide reichern sich beispielsweise in SPM und Sedimenten an, während gut wasserlösliche Wirkstoffe überwiegend gelöst in der Wasserphase transportiert werden.

Im Folgenden soll eine Abschätzung vorgenommen werden, inwieweit Substanzen in Abhängigkeit ihres Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) an SPM gebunden bzw. in

¹ drainierte Flächen mit hohem Grundwasserstand

² DT50 – 'disappearance time'. Die Zeit, in der 50% des Wirkstoffs (bio)transformiert ist bzw. analytisch nicht mehr nachzuweisen ist.

der Wasserphase gelöst vorliegen. Dies hat direkte Konsequenzen für den Transport bzw. den Verbleib von Pestiziden im Fließgewässer sowie für die Entscheidung, ob die Wasserphase und/oder SPM untersucht werden muss.

Die Abschätzung des gelösten Anteils (f_{gel}) basiert auf einem für Elbe-Schwebstoffe typischen organischen Kohlenstoffgehalt (f_{OC}) von 10% und folgender Gleichung (Annahmen und Herleitung siehe Anhang I):

$$(1) f_{gel} = \frac{1}{1 + 0,63 \cdot 10^{-6} \cdot K_{OW} \cdot f_{OC} \cdot c_{SPM}}$$

Unter Annahme unterschiedlicher SPM-Gehalte (c_{SPM}) erhält man die in Abbildung 2-3 dargestellten Zusammenhänge.

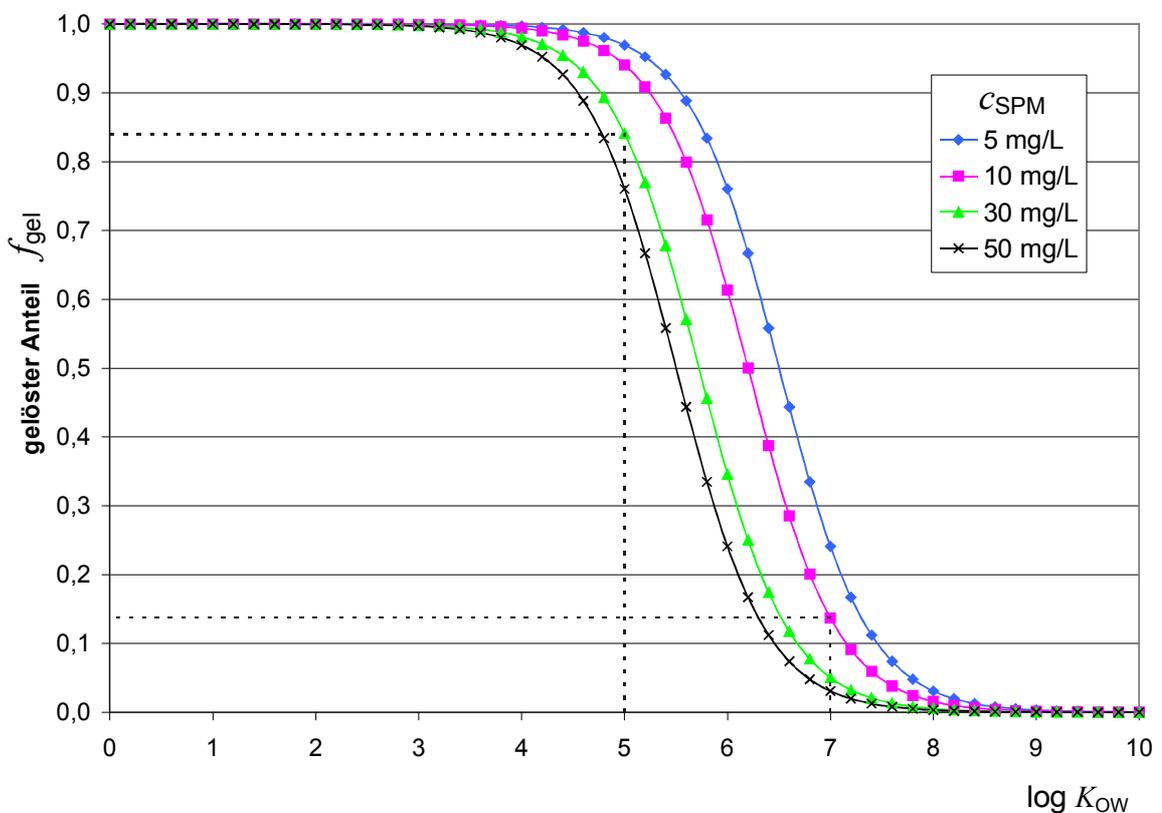


Abb. 2-4: Gelöst vorliegender Anteil von Substanzen in Oberflächengewässern in Abhängigkeit des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten

In Übereinstimmung mit Adriaanse et al. (1995) ergeben sich folgende Schlussfolgerungen in Bezug auf die zu untersuchende Phase (Wasser und/oder SPM bzw. Sediment):

- $\log K_{OW} > 7$ Untersuchung von SPM bzw. Sediment
- $5 < \log K_{OW} < 7$ Untersuchung der Wasserphase und SPM bzw. Sediment
- $\log K_{OW} < 5$ Untersuchung der Wasserphase

Zu berücksichtigen ist, dass für die Abschätzung für Fließgewässer typische SPM-Gehalte im Bereich von 10 – 30 mg/L angenommen sind. Höhere SPM-Gehalte, wie sie beispielsweise in der Mischungszone (Brackwasser) im Ästuarbereich vorgekommen, können zu einer Verschiebung der Verteilung hin zu den SPM-gebundenen Anteilen führen. Zudem wird eine Gleichge-

wichtsverteilung vorausgesetzt. Trotzdem ist die Abschätzung hilfreich und sollte in den überwiegenden Fällen grob zutreffen. Dies wird bestätigt durch einen Vergleich von in der Wasserphase gelösten Anteile einiger Pestizide und schwerflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe, berechnet aus Messdaten, mit den Ergebnissen einer Abschätzung nach Gleichung (1) über den Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (Tab. 2-2).

Tab. 2-2: SPM/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_d) und gelöste Anteile (f_{gel}) in der Wasserphase für ausgewählte Pestizide und schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe im Elbeästuar

Analyte	log K_{OW}	c_{part}	c_{gel}	K_d	f_{gel}	f_{gel}	
		Messwerte	Messwerte	berechnet	berechnet	aus K_{OW}	
		$\mu\text{g}/\text{kg}_{TM}$	ng/L	L/kg	aus Messwerten	abgeschätzt	
					%	%	
Dimethoat	^a	0,8	8	2700	3,0 E+00	> 99	> 99
Simazin	^a	2,1	17	2100	8,1 E+00	> 99	> 99
Atrazin	^a	2,6	13	1100	1,2 E+01	> 99	> 99
Lindan	^b	3,7	3,5	22,4	1,6 E+01	99	99
Hexachlorbenzol	^b	5,8	18	1,81	9,9 E+03	75	59
PCB 138	^b	6,7	6,5	0,1	6,5 E+04	31	15

Probe 19.7.1989, Brunsbüttel, Elbe km 697, Kenterpunkt Niedrigwasser

c_{part} – Konzentration in der partikulären Phase; c_{gel} – Konzentration in der Wasserphase

$c_{SPM} = 34,3 \text{ mg/L}$; $f_{OC} = 0,052$

^a Messdaten siehe Kapitel 5.4, Tab. 5-2

^b Messdaten aus Knauth et al. (1993)

Erläuterung siehe Text

Schwebstoffe weisen unterschiedliche Beschaffenheiten wie Oberfläche und Zusammensetzung auf. Sie können aus Tonmineralien, Detritus und Biofilmen bestehen. Eigene Untersuchungen zur Sorptionskinetik an Elbe-Biofilmen (Headley et al, 1998) zeigten, dass Biofilme hohe Verteilungs- und Geschwindigkeitskonstanten für Pestizide aufweisen und damit hervorragende Sorptionsmatrizes für diese Stoffe in Oberflächengewässern sind. Für Atrazin und Lindan wurden Verteilungskonstanten (K_d) im Bereich $1 - 4 \times 10^4 \text{ L/kg}$ berechnet, die drei Größenordnungen über den K_d -Werten für Schwebstoffe im Elbeästuar (vergl. Tab. 2-2) lagen. Zudem zeigten sich hohe Geschwindigkeitskonstanten für die Sorption der untersuchte Pestizide. Für Atrazin und Lindan lagen diese im Bereich von $1,4 - 6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

3 Bewertung der Pestizidbelastung in Bezug auf unterschiedliche Schutzgüter

Bei der Beurteilung der Gewässergüte von Fließgewässern werden chemische, ökologische sowie auch morphologische Aspekte berücksichtigt (vergl. Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), 2000/60/EC, 2000). Zur Bewertung der chemischen Belastung sind stoffbezogene Qualitätskriterien notwendig. Diese werden seit den 90er Jahren für unterschiedliche Schutzgüter für eine zunehmende Anzahl von Stoffen, u.a. Pestizide, ermittelt. Dies erfolgt in Deutschland insbesondere durch die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) und durch Flusseinzugsgebiets-Kommissionen wie der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) oder der Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE). Auf europäischer Ebene sind die Gewässerschutzrichtlinie (76/464/EEC, 1976) und die WRRL und ihre Tochter-Direktiven sowie deren nationale Umsetzung als wesentliche Instrumente zu nennen.

Stoffbezogene Qualitätskriterien sind international mit einer Vielzahl von Begriffen belegt. Im Folgenden soll zwischen den Begriffen *Qualitätskriterien* ('quality criteria', QC) und *Qualitätszielen* ('quality objectives', QO) unterschieden werden. QC sind aus naturwissenschaftlichen Erkenntnissen abgeleitete Anforderungen zur Erreichung eines Schutzzieles, als Basis zur Festlegung von QO und Qualitätsstandards sowie auch für stoffrechtliche Regelungen. QO sind umweltpolitisch festgelegte Orientierungswerte bezüglich eines Schutzgutes und eines bestimmten Gebietes. Sofern diese zu erreichenden oder einzuhaltenden Werte rechtlich verbindlich sind, werden sie auch als *Qualitätsstandards* bezeichnet (vergl. Schudoma, 2000; Claussen et al., 2000).

Übliche Schutzgüter, für die QC- bzw. QO-Daten ermittelt werden, sind die aquatische Lebensgemeinschaft (AQL), Trinkwassergewinnung und Fischerei. Die Wertefestlegung basiert i.d.R. auf dem empfindlichsten Schutzgut. Einen internationalen Vergleich von Ableitungsmethoden für QC gibt Schudoma (2000). Die toxikologische Grundlage zur Ableitung von QC für das Schutzgut AQL sind NOEC-Werte aus (sub)chronischen Biotests für unterschiedliche trophische Ebenen. Bei unzureichender Datenlage werden akute Wirkungsdaten mit herangezogen, was größere Ausgleichs-/Sicherheitsfaktoren bei der Festlegung von QC zur Folge hat.

Für die Bewertung der Belastung der Elbe im Hinblick auf das Schutzgut „Trinkwasser“ wird der Grenzwert der EG-Trinkwasserrichtlinie (98/83/EC, 1998) herangezogen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg/L je Pestizidwirkstoff pragmatisch festgelegt ist. Ihm liegen keine toxikologischen Bewertungen der Einzelstoffe zugrunde. Insbesondere aus diesem Grund wurde die Übernahme des Trinkwassergrenzwertes für Pestizide als Qualitätsziel für Oberflächengewässer in Deutschland schon Anfang der 90er Jahre äußerst kontrovers diskutiert (Irmer et al., 1994).

Das Schutzgut „Fischerei bzw. Fischkonsum“ bleibt unberücksichtigt, weil für die hier betrachteten Substanzen im Gegensatz zu beispielsweise chlorierten unpolaren Wirkstoffen die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) gering sind und/oder keine Höchstmengen für Fisch/Fischerzeugnisse (RHmV, 1999) festgelegt wurden. Wasserbezogene QC für das Schutzgut „Fischkonsum“ werden i.d.R. aus toxikologisch zulässigen Höchstmengen im Nahrungsmittel und BCF-Werten ermittelt.

Eine Übersicht von QC/QO-Werten für die in dieser Arbeit analysierten Pestizide hinsichtlich des Schutzgutes AQL gibt Tabelle 3-1. Von der IKSE, IKSR und LAWA waren insgesamt für

3 Bewertung der Pestizidbelastung in Bezug auf unterschiedliche Schutzgüter

Tab. 3-1: Qualitätskriterien und Qualitätsziele für Pestizide und das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“

Wirkstoff	QC, QO ^a µg L ⁻¹	Gebiet / Referenz	Bezeichnung	Schutzgut	Bezug
Alachlor	0,2 (0,035)	Jahnel 2001 Lepper 2002	QC (EQS)	FRESH FRESH	90-Perz. AA
Aldicarb-sulfon	1 ^b	CAN	GL	FRESH	MAX
Ametryn	0,5	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
Anilazin	0,085	NL	EQS	SURF	MPC
Atrazin	0,1 2,9 2 ^c 0,34 1,8	IKSR 2000 NL UK 76/464 Lepper 2002 CAN	ZV EQS EQS (EQS) GL	FRESH SURF FRESH FRESH FRESH	90-Perz. MPC AA AA MAX
Azinphos-ethyl	0,011 0,01	NL EEC 76/464	EQS QC	SURF SURF	MPC
Azinphos-methyl	0,001 0,01 0,012 0,01 0,01	IKSR 2000 LAWA NL UK 76/464 EEC 76/464	ZV ZV EQS EQS QC	FRESH FRESH SURF FRESH SURF	90-Perz. 90-Perz. MPC AA
Bentazon	1 70 64 500	IKSR 1995a LAWA NL UK 76/464	ZV ZV EQS EQS	FRESH FRESH SURF FRESH	90-Perz. 90-Perz. MPC AA
Bromacil	0,6 5	LAWA CAN	ZV GL	FRESH FRESH	90-Perz. MAX
Bromoxynil	5	CAN	GL	FRESH	MAX
Carbaryl	0,06 0,23 0,2	Jahnel 2001 NL CAN	QC EQS GL	FRESH SURF FRESH	90-Perz. MPC MAX
Carbofuran	0,015 0,1 0,91 1,8	IKSR 1997c Jahnel 2001 NL CAN	QC QC EQS GL	FRESH FRESH SURF FRESH	90-Perz. 90-Perz. MPC MAX
Chlorfenvinfos	0,002 0,01	NL Lepper 2002	EQS (EQS)	SURF FRESH	MPC AA
Chloridazon	10 73	LAWA NL	ZV EQS	FRESH SURF	90-Perz. MPC
Chlorpyrifos	0,003 0,00046 0,0035 0,041	NL Lepper 2002 CAN USA	EQS (EQS) GL QC	SURF FRESH FRESH FRESH	MPC AA MAX CC
Chlortoluron	1 0,4	IKSR 1995b LAWA	QC ZV	FRESH FRESH	90-Perz. 90-Perz.
Coumaphos	0,07 0,0007	BRD 76/464 NL	QO EQS	FRESH SURF	AA MPC
Cyanazin	0,19 2	NL CAN	EQS GL	SURF FRESH	MPC MAX

Tab. 3-1 (Forts.): Qualitätskriterien und Qualitätsziele für Pestizide und das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“

Wirkstoff	QC, QO ^a µg L ⁻¹	Gebiet / Referenz	Bezeich- nung	Schutz- gut	Bezug
2,4-D	0,7	IKSR 1997b	ZV	FRESH	90-Perz.
	2,4	IKSR 1995b	QC	FRESH	90-Perz.
	2	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	10	NL	EQS	SURF	MPC
	4	CAN	GL	FRESH	MAX
Deltamethrin	0,0003	NL	EQS	SURF	MPC
	0,0004	CAN	GL	FRESH	MAX
Diazinon	0,02	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,037	NL	EQS	SURF	MPC
Dicamba	10	CAN	GL	FRESH	MAX
Dichlorprop	10	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	40	NL	EQS	SURF	MPC
Dichlorvos	0,0007	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,0006	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,0007	NL	EQS	SURF	MPC
	0,001	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
	0,001	EEC 76/464	QC	SURF	
Dimethoat	0,01	IKSE 1997	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,2	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	23	NL	EQS	SURF	MPC
	1	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
	6,2	CAN	GL	FRESH	MAX
Dinoseb	0,03	NL	EQS	SURF	MPC
	0,05	CAN	GL	FRESH	MAX
Dinoterb	0,034	IKSR 1997c	QC	FRESH	90-Perz.
	0,3	Jahnel 2001	QC	FRESH	90-Perz.
	0,03	NL	EQS	SURF	MPC
Diuron	0,006	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,001	IKSR 1995b	QC	FRESH	90-Perz.
	0,05	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,43	NL	EQS	SURF	MPC
	0,046	Lepper 2002	(EQS)	FRESH	AA
DNOC	10	Jahnel 2001	QC	FRESH	90-Perz.
	21	NL	EQS	SURF	MPC
Etrimfos	0,004	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
Fenitrothion	0,001	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,009	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,009	NL	EQS	SURF	MPC
	0,01	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
	0,01	EEC 76/464	QC	SURF	
Fluroxypyr	10	Jahnel 2001	QC	FRESH	90-Perz.
loxynil	0,1	Jahnel 2001	QC	FRESH	90-Perz.
Isoproturon	0,2	IKSR 1997b	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,32	IKSR 1995b	QC	FRESH	90-Perz.
	0,3	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,32	NL	EQS	SURF	MPC
	0,32	Lepper 2002	(EQS)	FRESH	AA

3 Bewertung der Pestizidbelastung in Bezug auf unterschiedliche Schutzgüter

Tab. 3-1 (Forts.): Qualitätskriterien und Qualitätsziele für Pestizide und das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“

Wirkstoff	QC, QO ^a µg L ⁻¹	Gebiet / Referenz	Bezeich- nung	Schutz- gut	Bezug
Linuron	0,3	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,25	NL	EQS	SURF	MPC
	2	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
	7	CAN	GL	FRESH	MAX
Malathion	0,02	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,02	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,013	NL	EQS	SURF	MPC
	0,01	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
	0,01	EEC 76/464	QC	SURF	
MCPA	200	IKSR 1995b	QC	FRESH	90-Perz.
	2	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	2	NL	EQS	SURF	MPC
	2,6	CAN	GL	FRESH	MAX
Mecoprop	0,3 ^d	IKSR 1997b	ZV	FRESH	90-Perz.
	330 ^d	IKSR 1995b	QC	FRESH	90-Perz.
	50	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	4	NL	EQS	SURF	MPC
	20	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
Metalaxyl	78	Jahnel 2001	QC	FRESH	90-Perz.
Metamitron	0,1	Jahnel 2001	QC	FRESH	90-Perz.
	10	NL	EQS	SURF	MPC
Metazachlor	0,4	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	34	NL	EQS	SURF	MPC
Methabenzthiazuron	2	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	1,8	NL	EQS	SURF	MPC
Metobromuron	10	NL	EQS	SURF	MPC
Metolachlor	0,2	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,2	NL	EQS	SURF	MPC
	7,8	CAN	GL	FRESH	MAX
Metribuzin	1	CAN	GL	FRESH	MAX
Mevinphos	0,0002	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,0002	BRD 76/464	QO	FRESH	AA
	0,002	NL	EQS	SURF	MPC
	0,02	UK 76/464	EQS	FRESH	MAX
Omethoat	0,01	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
Oxamyl	1,8	NL	EQS	SURF	MPC
Parathion-ethyl	0,0002	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,005	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,002	NL	EQS	SURF	MPC
	0,01	EEC 76/464	QC	SURF	
	0,013	USA	QC	FRESH	CC
Parathion-methyl	0,01	IKSE 1997	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,01	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,02	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,011	NL	EQS	SURF	MPC
	0,01	EEC 76/464	QC	SURF	

Tab. 3-1 (Forts.): Qualitätskriterien und Qualitätsziele für Pestizide und das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“

Wirkstoff	QC, QO ^a µg L ⁻¹	Gebiet / Referenz	Bezeich- nung	Schutz- gut	Bezug
Pirimicarb	0,09	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,09	NL	EQS	SURF	MPC
Prometryn	0,01	IKSR 1997c	QC	FRESH	90-Perz.
	0,5	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
Propachlor	0,2	Jahnel 2001	QC	FRESH	90-Perz.
	1,3	NL	EQS	SURF	MPC
Propoxur	0,01	NL	EQS	SURF	MPC
Pyrazophos	0,0006	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,04	NL	EQS	SURF	MPC
Simazin	0,06	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,1	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,14	NL	EQS	SURF	MPC
	2 ^c	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
	1	EEC 76/464	QC	SURF	
	10	CAN	GL	FRESH	MAX
2,4,5-T	9	NL	EQS	SURF	MPC
	1 ^e	EEC 76/464	QC	SURF	
2,4,5-T-isobutyl-ester	1 ^e	EEC 76/464	QC	SURF	
2,4,5-T-methyl-ester	1 ^e	EEC 76/464	QC	SURF	
2,4,5-T-isooctylester	1 ^e	EEC 76/464	QC	SURF	
Terbuthylazin	0,33	IKSR 1995b	QC	FRESH	90-Perz.
	0,5	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
Terbutryn	0,032	IKSR 1997a	QC	FRESH	90-Perz.
	0,1	Jahnel 2001	QC	FRESH	90-Perz.
Triallat	1,9	NL	EQS	SURF	MPC
	0,24	CAN	GL	FRESH	MAX
Triazophos	0,03	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,03	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,03	BRD 76/464	QO	FRESH	AA
	0,032	NL	EQS	SURF	MPC
	0,005	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
Trifluralin	0,002	IKSR 2000	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,03	LAWA	ZV	FRESH	90-Perz.
	0,037	NL	EQS	SURF	MPC
	0,1	UK 76/464	EQS	FRESH	AA
	0,1	EEC 76/464	QC	SURF	
	0,03	Lepper 2002	(EQS)	FRESH	AA
	0,2	CAN	GL	FRESH	MAX

3 Bewertung der Pestizidbelastung in Bezug auf unterschiedliche Schutzgüter

Tab. 3-1 (Forts.): Qualitätskriterien und Qualitätsziele für Pestizide und das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“

Legende

IKSE: Internationale Kommission zum Schutz der Elbe

IKSR: Internationale Kommission zum Schutze des Rheins

LAWA: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Deutschland (LAWA, 2001)

BRD 76/464: Deutschland, Verordnung der Bundesländer für Qualitätsziele für gefährliche Stoffe der EG-Gewässerschutzrichtlinie 76/464/EEC (BRD 76/464/EEC, 2001)

Jahnel et al. (2001): Vorschläge für Zielvorgaben, abgeleitet nach den Leitlinien der IKSR.

NL: Niederlande (Crommentuijn et al., 2000)

UK 76/464: Großbritannien, Qualitätsstandards für gefährliche Stoffe der EG-Gewässerschutzrichtlinie 76/464/EEC (UK Environment Agency, 2002)

EEC 76/464: Europäische Gemeinschaft, Vorschläge für Qualitätsziele für gefährliche Stoffe der EG-Gewässerschutzrichtlinie 76/464/EEC (Bro-Rasmussen et al., 1994)

Lepper (2002): Europäische Gemeinschaft, Vorschläge für Qualitätsstandards für prioritäre Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie.

CAN: Kanada (CCME, 2002)

USA: United States of America (U.S. EPA, 2002)

QC: Qualitätskriterium (quality criterion); **QO:** Qualitätsziel (quality objective);

EQS: environmental quality standard; **GL:** guideline; **ZV:** Zielvorgabe

FRESH: Süßwasser (fresh water); **SURF:** Oberflächenwasser (surface water)

90-Perz.: 90-Perzentil; **AA:** annual average; **CC:** continuous concentration; **MAX:** maximum value; **MPC:** maximum permissible concentration

^a Werte in Fettdruck: Zur Bewertung herangezogene QC/QO

^b Σ (Aldicarb, Aldicarb-sulfoxid, Aldicarb-sulfon); ^c Σ (Atrazin, Simazin); ^d Mecoprop-P;

^e Σ (2,4,5-T inkl. Ester, Salze)

lediglich 36 Wirkstoffe QC/QO-Werte verfügbar. Durch Ausdehnung der Recherche auf international verfügbare Daten konnten für insgesamt 65 der 106 Analyte (vergl. Tab. 4-8) QC/QO-Werte zusammengestellt werden.

Eine sich verbessernde toxikologische Datenbasis führt zur Überprüfung und gegebenenfalls zur Neufestlegung von QC bzw. QO. Dies und die Tatsache, dass sich die Konzepte unterschiedlicher Institutionen zur Ableitung von QC/QO-Werten unterscheiden, führt für einzelne Wirkstoffe zu zum Teil um mehr als eine Größenordnung voneinander abweichenden QC/QO-Werten (siehe Tabelle 3-1). Die Auswahl von QC/QO-Werten für die Bewertung im Hinblick auf das Schutzgut AQL (fettgedruckte Werte in Tab. 3-1) erfolgte u.a. nach folgenden Gesichtspunkten in der Reihenfolge abnehmender Priorität: (i) QO > QC, (ii) BRD > Europa > Sonst; (iii) IKSE > IKSR > LAWA. Die Bewertung der Analysenergebnisse erfolgt in Kapitel 5.6.

4 Chemisch-analytische Verfahren

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über gebräuchliche Methoden und den Trend in der Spurenanalytik von Pestiziden in Oberflächengewässern gegeben. Es werden die Kriterien dargestellt, aufgrund derer die chemisch-analytischen Verfahren entwickelt wurden. Diese und die mit dem jeweiligen Verfahren bestimmbaren Parameter werden vorgestellt, wobei auf wesentliche Ergebnisse der Optimierung und Besonderheiten eingegangen wird. Die entsprechenden Arbeitsvorschriften (SOP) sind im Anhang wiedergegeben. Es folgt eine vergleichende und zusammenfassende Diskussion der Leistungscharakteristika der einzelnen Verfahren.

4.1 Methoden zur Anreicherung, Trennung und Detektion von Pestiziden in Oberflächengewässern

Die Trennung durch chromatographische Methoden und anschließende Detektion ist die übliche Vorgehensweise zur Bestimmung von Pestiziden in Oberflächengewässern. Gaschromatographie (GC) und Flüssigchromatographie (LC) sind die Methoden der Wahl, wobei polarere und/oder thermolabile Analyte ohne vorhergehende Derivatisierung nicht gaschromatographisch getrennt werden können.

Klassische Pestizide, persistente chlorierte Insektizide und Phosphorsäureester-Insektizide, die unpolar bzw. mäßig polar sind, eine hohe thermische Stabilität sowie eine hinreichende Flüchtigkeit aufweisen, wurden seit Anfang der 70er Jahre zunehmend mit GC-Verfahren analysiert (Barceló & Hennion, 1997; Geerdink et al., 2000). Hierbei wurden vorrangig selektive Detektoren eingesetzt, die noch heute in der Routineanalytik Anwendung finden: Elektroneneinfangdetektor (ECD), Thermionischer Detektor (NPD) oder Flammenphotometrischer Detektor (FPD). Zudem werden instrumentell aufwendigere und kostenintensivere Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplungen (GC-MS) eingesetzt.

Die meisten Carbamat-Insektizide, einige Phenylharnstoff-Herbizide, Phenoxy-carbonsäure-Herbizide sowie weitere polare Wirkstoffe können ohne vorhergehende Derivatisierung nicht mit der GC analysiert werden. Hierfür werden LC-Verfahren eingesetzt, wobei die Detektion meist mittels Diodenarraydetektor (DAD, im UV-Bereich) oder Fluoreszenzdetektor erfolgt (Barceló & Hennion, 1997). Seit der Entwicklung leistungsfähiger LC-MS-Kopplungen ('atmospheric pressure ionisation', API) gewinnen LC-MS-Techniken zunehmend an Bedeutung (Hogenboom et al., 2001; Hogendoorn & van Zoonen, 2000).

Ursprünglich war die Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE, 'liquid-liquid extraction') die Methode der Wahl zur Anreicherung wässriger Proben. Durch die Entwicklung leistungsfähiger Sorbentien ist die Festphasenanreicherung ('solid-phase extraction', SPE) heute die gebräuchlichste Anreicherungsmethode (Hennion, 1999). Sie ist weniger arbeitsintensiv und benötigt deutlich verringerte Lösungsmittelmengen im Vergleich zur LLE.

Hinsichtlich weiterer, weniger häufig angewandeter Methoden zur Anreicherung, Trennung und Detektion einschließlich immunchemischer Methoden wird auf die bereits zitierten Arbeiten sowie auf Übersichtsartikel von Balinova (1996), Martín-Esteban et al. (1998) und Sherma (2001) verwiesen. Generell zu beobachten ist der Trend hin zu sogenannten "Multimethoden", die die gleichzeitige Bestimmung einer möglichst großen Anzahl unterschiedlicher Analyte erlauben sollen.

4.2 Kriterien für die Entwicklung der chemisch-analytischen Verfahren

Wesentliche Teile der Arbeiten zur Entwicklung chemisch-analytischer Verfahren und deren Anwendung zur Ermittlung der Belastung der Elbe mit Pestiziden wurden im Rahmen von vom Umweltbundesamt geförderten Forschungsprojekten durchgeführt (siehe Kapitel 1). Nachfolgend sollen die Kriterien vorgestellt werden, die für die Entwicklung und Optimierung der einzelnen Verfahren vorrangig waren. Bezüglich der Kriterien zur Auswahl der untersuchten Wirkstoffe wird auf Kapitel 5.2 verwiesen.

Unterschieden wird zwischen 'target'- und 'non-target'-Analyseverfahren. In der 'target'-Analytik werden ausgewählte Analyte identifiziert und quantifiziert, i.d.R. unter Benutzung von Kalibrierlösungen, die eben diese Analyte enthalten. Im Gegensatz dazu strebt die 'non-target'-Analytik die Identifizierung und gegebenenfalls nachfolgend die Quantifizierung nicht im voraus bekannter Probeninhaltsstoffe an. Massenspektrometrische Verfahren eignen sich hierfür, da Massenspektren strukturelevante Informationen liefern. Beim Einsatz von GC-MS-Methoden in Verbindung mit Elektronenstoßionisierung (EI) gelingt für übliche Umweltkontaminanten häufig eine Identifizierung über Spektrendatenbanken, wobei eine nachträgliche Absicherung ratsam ist. Im Gegensatz dazu sind LC-MS-(MS)-Spektren, die mit API ('atmospheric pressure ionisation') erhalten wurden, deutlich schwieriger zu interpretieren. Spektrendatenbanken stehen hier i.d.R. nicht zur Verfügung.

'Non-target'-Analytik (Screening)

Es sollte ein Screening-Verfahren (Kapitel 4.3) entwickelt werden, das die getrennte Erfassung von an Schwebstoffen (SPM) gebundenen und in der Wasserphase gelöst vorliegenden Stoffen erlaubt. Hierbei sollte die Probenvorbereitung so ausgerichtet sein, dass ein möglichst großes Spektrum unterschiedlicher Substanzen hinsichtlich ihrer chemischen Struktur und auch ihrer Polarität erfasst wird. Die Identifizierung/Quantifizierung sollte mittels GC-MS erfolgen, was das Polaritätsspektrum analysierbarer Substanzen hinsichtlich polarer Verbindungen deutlich einschränkte. Ein LC-MS-System stand zum damaligen Zeitpunkt nicht zur Verfügung. Die 'non-target'-Analyse unbekannter Verbindungen sollte im 'scan'-Modus erfolgen. Gleichzeitig sollte das Verfahren die 'target'-Analyse ausgewählter Stoffgruppen im SIM-Modus ('selected ion monitoring') erlauben.

Das Ziel war, einen Überblick über das vorliegende Stoffspektrum in der Elbe, d.h. Hauptkomponenten und ausgewählte Stoffgruppen, zu erlangen und nachfolgend Routineverfahren zur Quantifizierung ausgewählter Substanzklassen zu entwickeln.

'Target'-Analytik (Routineverfahren)

Zur Bestimmung von Pestiziden in der Wasserphase sollten Routineverfahren entwickelt werden, um das Stoffspektrum und die Belastung aus größeren Messreihen zu ermitteln. Angestrebt wurden daher möglichst einfach zu handhabende Verfahren, die die Bestimmung der Pestizide möglichst in Konzentrationsbereichen bis unterhalb des Trinkwassergrenzwertes von 0,1 µg/L je Einzelwirkstoff erlauben. Die Analyseverfahren im Einzelnen sind:

- SPE, GC-NPD (Kapitel 4.4.1)
- SPE, HPLC-DAD (Kapitel 4.4.2)

- DVGW-Analyseverfahren¹ zur Bestimmung polarer Pestizide, aliphatischer Chlorcarbon-säuren und Nitrofen (Analyte und Bestimmungsgrenzen siehe Tabelle 4-8)

'Target'-Analytik für Wirkstoffe mit niedrigen QC/QO-Werten

Ausgangspunkt und Motivation für die Entwicklung von im Vergleich zu den Routineverfahren deutlich nachweisstärkeren Verfahren war die Tatsache, dass mit den Routineverfahren viele Wirkstoffe nicht im Bereich ihrer QC/QO-Werte (Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“, AQL) identifiziert bzw. quantifiziert werden konnten. Um dies zu veranschaulichen sind in Abbildung 4-1 die zusammengefassten Positivbefunde für Pestizide im Untersuchungszeitraum 1994 - 1996 den QC/QO-Werten und den Bestimmungsgrenzen der eingesetzten Routineverfahren gegenübergestellt (Daten siehe Kapitel 5.6, Tab. 5-3). Es ist ersichtlich, dass eine Beurteilung hinsichtlich des Schutzgutes AQL für viele Pestizide aufgrund unzureichender Bestimmungsgrenzen nicht möglich war (vergl. Kapitel 5.6, Tab. 5-4).

Aus den QC/QO-Werten ergibt sich, dass die anzustrebenden Bestimmungsgrenzen für eine Reihe von Wirkstoffen im unteren ng/L- bzw. sub-ng/L-Bereich liegen müssen. Insbesondere, um die Anreicherung einer größeren Anzahl von Proben zeitnah zur Probennahme realisieren zu können, sollte die Probenvorbereitung möglichst wenig aufwendig sein. Die Anreicherung sollte möglichst über SPE erfolgen und es sollten keine Cleanup- oder Derivatisierungsschritte erforderlich sein.

Aufgrund des hohen Matrixgehaltes in Oberflächengewässern im Vergleich zu beispielweise Trinkwasser oder Grundwasser, ist für die angestrebten Bestimmungsgrenzen eine hinreichende Trennleistung (GC oder LC) erforderlich. Des Weiteren bestehen hohe Anforderungen an die Spezifität und Empfindlichkeit der Detektion. Hier kommen i.d.R. nur massenspektrometrische Methoden zur Detektion in Frage. Einige Eigenschaften der wichtigsten Typen von Massenspektrometern sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Alle sind prinzipiell mit chromatographischen Trennmethoden (GC, LC) zu koppeln.

Für die Analytik von Pestiziden, die typischerweise kleiner 350 Da sind, ist der mögliche Massenbereich kein Kriterium. Entscheidend sind vielmehr Spezifität und Empfindlichkeit. Die gebräuchlichsten Massenanalysatoren sind Quadrupole und Ion Traps (Ionenfalle, Quistor). Sie weisen im SIM-Modus ('selected ion monitoring') vergleichbare Empfindlichkeiten und die gleiche Auflösung wie Quadrupole auf, während im 'scan'-Modus Ion Traps deutlich empfindlicher sind. Ion Traps wie auch FT-ICR-MS sind "Ionenspeicher", die es erlauben aus gespeicherten Ionen beispielsweise durch stoßinduzierte Dissoziation (CAD) Fragment-Ionen zu erzeugen. Diese Vorgehensweise wird als MS² bezeichnet, bei mehrfacher Wiederholung als MSⁿ. Es können also mit einem Massenanalysator Massenübergänge ('parent ion' → 'product ion') zur Detektion verwendet werden. Hiermit wird die gleiche Spezifitätssteigerung erzielt wie bei Tandem-Massenspektrometern (MS/MS) auf Quadrupol-Basis (QqQ), in denen drei Quadrupole "hintereinandergeschaltet" werden. Der erste und der letzte Quadrupol dienen als

¹ Vom DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, Außenstelle Dresden entwickelte Analyseverfahren, die im Rahmen eines Unterauftrages des Projektes UBA FuE 102 05 216 eingesetzt wurden (Gandraß et al., 1998; Pietsch et al. 1995).

4 Chemisch-analytische Verfahren

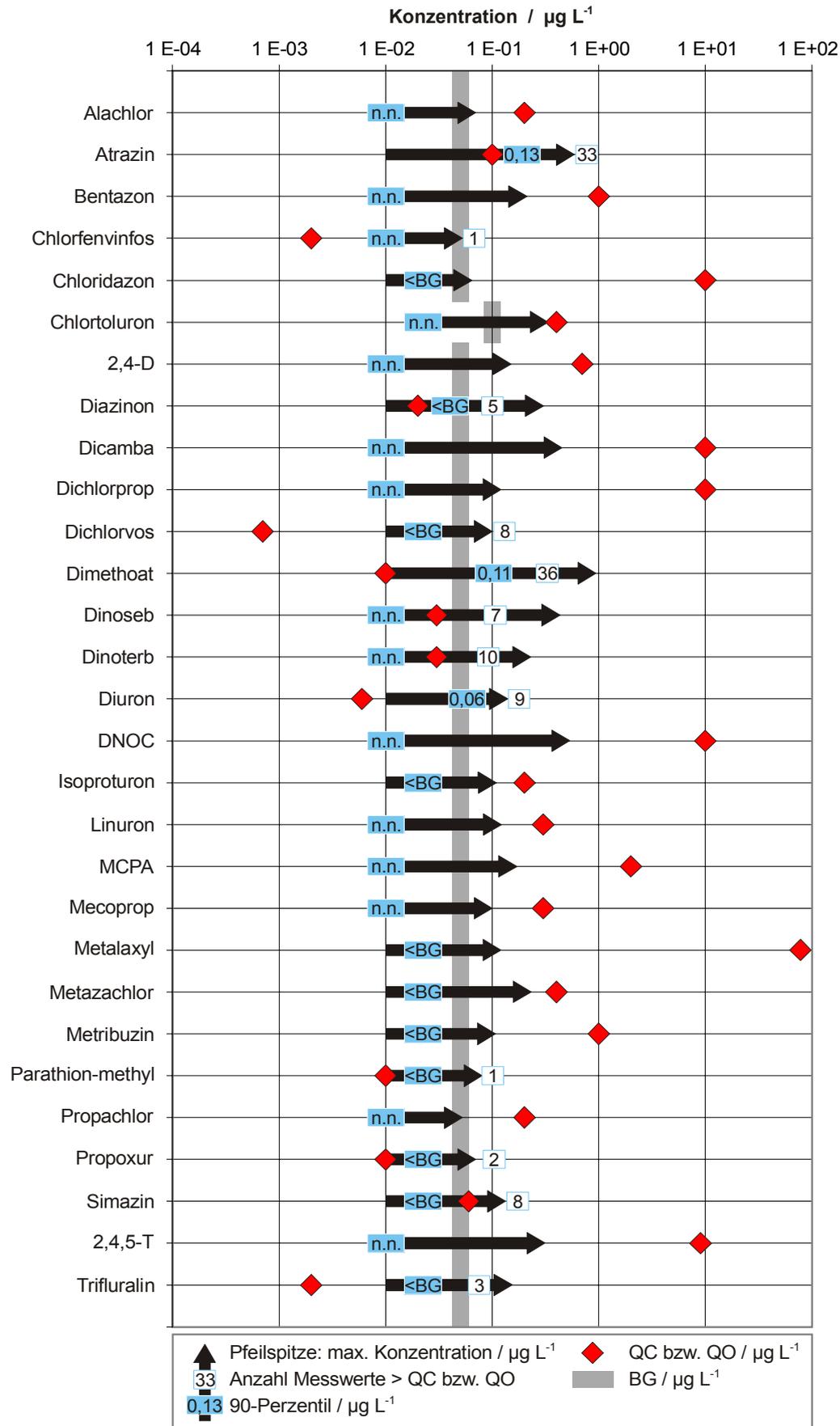


Abb. 4.1: Bewertung der Belastung der Elbe mit Pestiziden für das Schutzgut "aquatische Lebensgemeinschaft" im Zeitraum 1994-1996. QC/QO-Werte und analytische Bestimmungsgrenzen.

Tab. 4-1: Typen und Eigenschaften von Massenspektrometern (MS)

Massenanalysator	Massenbereich ^a	Auflösung	Kosten	Spezifitätssteigerung	Kosten
Quadrupol MS	bis 4.000	1 Da	+	MS/MS	++
Ion Trap MS	bis 2.000	1 Da	+	MS ⁿ	+
Doppelfokussierendes Sektorfeld MS	15.000 - 100.000 ^c	10.000 - 100.000 ^{b, c}	+++		
TOF MS	> 10.000	10.000 - 20.000 ^b	++	Quadrupol/TOF-MS bzw. (TOF/TOF-MS)	+++ (+)
FT-ICR MS	> 10.000 ^d	100.000 - 1.000.000 ^{b, e}	++++	FT-ICR-MS ⁿ	++++

TOF MS: Flugzeit-MS ('time-of-flight MS); **FT-ICR MS:** Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-MS

^a Zum Teil größere Moleküle messbar bei Verwendung von Ionisierungsverfahren, wie 'electrospray ionisation' (ESI), die mehrfachgeladene Ionen erzeugen (z.B. FT-ICR MS: > 300.000 Da)

^b Auflösung = $m/\Delta m$

^c Verringerte Empfindlichkeit im oberen Bereich

^d Verringerte Auflösung in höheren Massenbereichen

Massenanalysator (Q), der mittlere als Stoßzelle (q). Teurere Massenanalysatoren bzw. Kopplungen mit größeren Massenbereichen und höheren Auflösungen werden häufig für die Analyse größerer Biomoleküle eingesetzt und weniger im Bereich der klassischen Umweltanalytik. FT-ICR MS-Geräte sind aufgrund ihres hohen Preises wenig vertreten und haben wegen ihrer hohen Auflösung ihre Berechtigung für spezielle Anwendungen wie z.B. der Strukturaufklärung. Nach diesem Exkurs in die Massenspektrometrie zurück zu den Kriterien für die Entwicklung empfindlicher und spezifischer Analyseverfahren für Pestizide in Oberflächengewässern. Es wurden zeitlich aufeinanderfolgend zwei Analyseverfahren entwickelt:

- SPE, GC-MS² (Ion Trap, Kapitel 4.4.3)
- SPE, LC-MS/MS (QqQ, Kapitel 4.4.4)

Das erste Verfahren, das im Rahmen eines Umweltbundesamt-Projektes entwickelt wurde, sollte hinreichend robust sein und einen vertretbaren Zeit- und Kostenaufwand aufweisen, um auch in Routine-Laboratorien durchgeführt werden zu können. Wegen der vergleichsweise hohen Spezifität und Empfindlichkeit im MS²-Modus und dem vergleichsweise niedrigen Anschaffungspreis fiel die Wahl auf ein Ion Trap MS mit GC-Kopplung und Elektronenstoßionisierung (EI) sowie chemischer Ionisierung (CI).

Wegen nicht zufriedenstellender Messunsicherheiten dieses Verfahrens für eine quantitative Bestimmung vieler Wirkstoffe (siehe Kapitel 4.4.3) und um auch polarere bzw. thermolabile Pestizide erfassen zu können, die nicht gaschromatographierbar sind, wurde ein weiteres Verfahren entwickelt. Bei diesem wurde ein Tandem-Massenspektrometer (QqQ) mit LC-Kopplung und Atmosphärendruckionisierung (API) eingesetzt, das 'electrospray ionisation' (ESI) und 'atmospheric chemical ionisation' (APCI) erlaubt.

4.3 'Non-target'-Analytik (SOP 1: LLE, Fraktionierung, GC-MS)

Verfahrensentwicklung

Das Verfahren sollte die Identifizierung von Hauptkomponenten im 'scan'-Modus ('non-target'-Analyse) und die Quantifizierung ausgewählter Stoffgruppen im SIM-Modus ('target'-Analyse) getrennt für Schwebstoff (SPM) und die Wasserphase erlauben (weitere Kriterien siehe Kapitel 4.2). Das Analysenverfahren ist schematisch in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Arbeitsvorschrift (SOP 1) findet sich im Anhang.

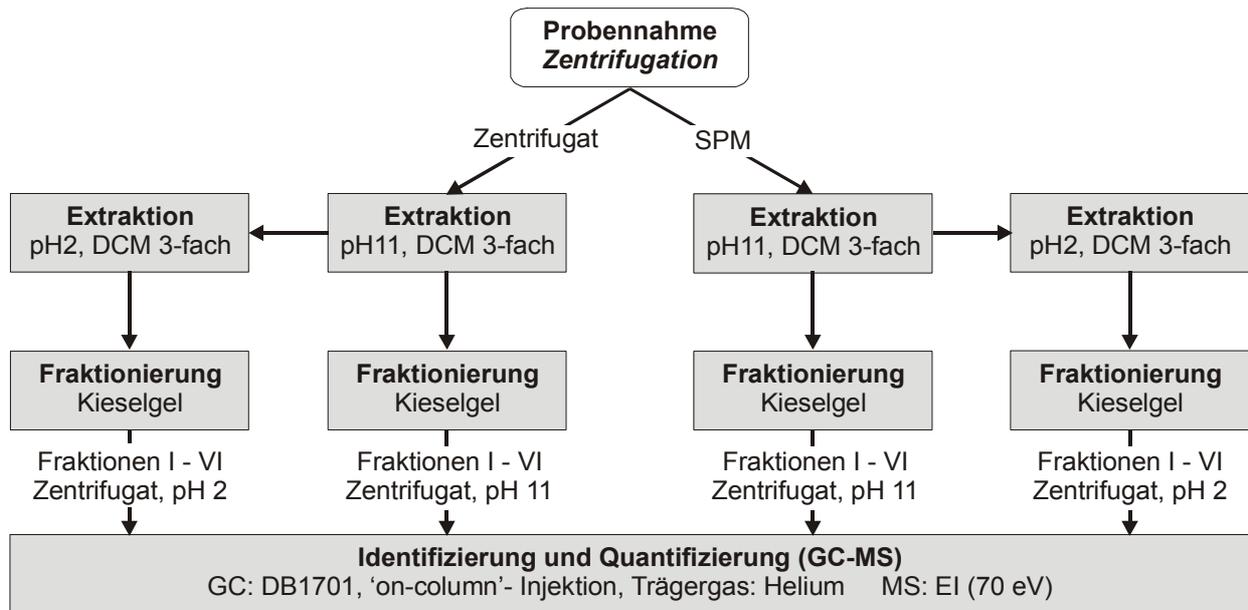


Abb. 4-2: Analysenschema GC-MS Screening-Verfahren

Die SPM/Wasser-Trennung erfolgt mittels Durchlaufzentrifugation, um ausreichende Mengen an SPM für die Analyse zu gewinnen. Zentrifugat und SPM werden mit Dichlormethan (DCM) bei unterschiedlichen pH-Werten mehrfach sequentiell extrahiert. Diese Vorgehensweise orientierte sich an der U.S. EPA Methode 625 (U.S. EPA, 1984), die für die Bestimmung von Substanzen aus der Liste der U.S. EPA 'priority pollutants' (U.S. EPA, 1979) in industriellem und kommunalen Abwasser ausgelegt ist. Andere Autoren verwendeten ähnliche oder leicht abgewandelte Verfahren für die Bestimmung von Pestiziden in Abwasser, Trink- und Grundwasser (Pelizzari et al, 1985; Rivera et al., 1987; Webb, 1978) oder adaptierten das Verfahren für die Anwendung auf Klärschlamm-, Boden- und Sedimentproben (Webb, 1978; Bishop, 1980; Kiang & Grob, 1986; Lopez-Avila, 1981; Lopez-Avila et al., 1983). Eine ausreichend empfindliche Identifizierung/Bestimmung in den DCM-Extrakten war wie vorhergesehen wegen der großen Menge extrahierter Probeninhaltsstoffe nicht möglich. Eine Fraktionierung birgt grundsätzlich die Gefahr der Diskriminierung von Probeninhaltsstoffen durch irreversible Adsorption oder Zersetzung, war aber nicht vermeidbar. Es wurde eine Fraktionierung an Kieselgel eingeführt, wobei sich die Abfolge und Zusammensetzung der Elutionsmittel an der Lösungsmittelstärke in Bezug auf Kieselgel (Snyder & Kirkland, 1979) orientierte.

Das Verfahren im 'scan'-Modus erlaubte die Identifizierung von Hauptkomponenten im oberen ng/L-Bereich in Zentrifugat und im oberen $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TM}}$ -Bereich in SPM. Hierbei wurden in Proben aus dem Elbeästuar Pestizide identifiziert und anschließend unter Einschluss weiterer

Wirkstoffe über eine 'target'-Analytik quantifiziert (Kapitel 5.4). Daraufhin wurden für untersuchte Analyte Routineverfahren entwickelt: für Pestizide SOP 2 (Kapitel 4.4.1) und SOP 3 (Kapitel 4.4.2) sowie ein Verfahren zur Bestimmung von Chlorphenolen, welche in den sauren Extrakten von Wasserproben (Zentrifugat) festgestellt wurden. Die Eignung des Verfahrens für ein recht breites Spektrum an Substanzen wurde weiter dadurch bestätigt, dass Ergebnisse für schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in SPM ('target'-Analyse) gut mit den Ergebnissen einer Routinemethode (WDDE¹, GC-ECD²) übereinstimmten.

Leistungscharakteristika und Besonderheiten der 'target'-Analyse für Pestizide

Die Kriterien für die Auswahl der Analyte sind in Kapitel 5.2 beschrieben. Die analysierten Wirkstoffe und MS-Parameter der 'target'-Analyse sind SOP 1 (siehe Anhang) zu entnehmen. Die Bestimmungsgrenzen wurden in einer Reihe von Proben individuell über das Signal/Rausch-Verhältnis ('signal/noise ratio', S/N = 10) bestimmt und lagen im Bereich 0,2 – 40 ng/L bzw. 0,7 – 40 µg/kg_{TM} (siehe Kapitel 4.5, Tab. 4-8).

Im Folgenden soll kurz auf wesentliche Probleme und deren Abhilfe eingegangen werden, die während der Entwicklung/Optimierung des Verfahrens auftraten:

- Zeitweise auftretende Diskriminierungen einer Reihe von Analyten war auf die Verwendung älterer Chargen von DCM zurückzuführen. DCM neigt bei längerer Lagerung insbesondere unter dem Einfluss von Licht und Luftfeuchtigkeit zur Bildung von Radikalen. Dies kann zur Zersetzung von Analyten während des Extraktionsschrittes, in den Extrakten selbst und während der Fraktionierung führen. DCM sollte daher nach Herstellung nicht länger als sechs Monate in Gebinden unter Ausschluss von Licht und Luftfeuchtigkeit gelagert werden. Entscheidend ist ferner, nach erfolgter Extraktion die DCM-Extrakte umgehend einzuengen und mit Natriumsulfat zu trocknen (siehe SOP 1).
- Bei der Fraktionierung traten Blindwertprobleme ab der vierten Fraktion auf. Versuche mit größeren Mengen Kieselgel zeigten, dass durch Methanol aus dem Kieselgel Material ausgewaschen wurde, das bei starkem Einengen sichtbar auspolymerisierte. Das Problem wurde durch eine in SOP 1 beschriebene Vorreinigung des Kieselgels beseitigt.
- Wiederfindungsraten wurden im Wesentlichen durch die Fraktionierung beeinträchtigt. Einige Phosphorsäureester-Pestizide (Demeton-O, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Disulfoton, Fenthion und Thiometon) wurden nach der Fraktionierung reproduzierbar nicht wiedergefunden (Abb. 4-3). Zusätzliche Versuche ergaben, dass sich diese Substanzen in Methanol, das bei der Fraktionierung verwendet wird, bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden vollständig zersetzen. Sie sind bei der 'target'-Analyse nach SOP 1 nicht bestimmbar.

¹ ECD: Elektroneneinfangdetektor

² WDDE: Wasserdampfdestillation/Extraktion

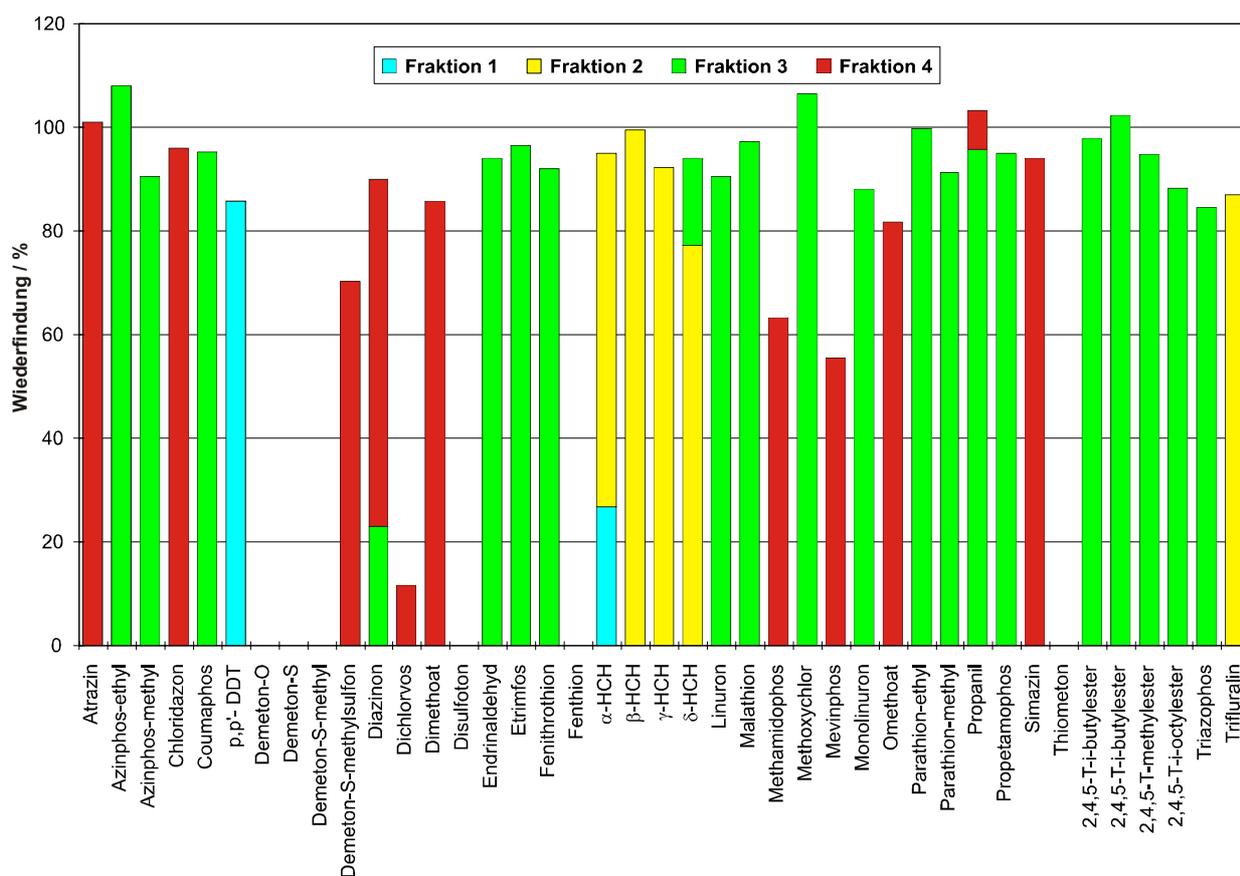


Abb. 4-3: Wiederfindungsraten für Pestizide und weitere Substanzen für die Fraktionierung (SOP 1, Dotierung ca. 20 ng je Einzelsubstanz, entsprechend ca. 7 ng/L im Zentrifugat)

4.4 'Target'-Analytik

Die folgenden Verfahren wurden für die 'target'-Analyse von Pestiziden in der Wasserphase entwickelt. "Moderne" Pestizide, abgesehen von Pyrethroiden, sind relativ gut wasserlöslich im Vergleich zu klassischen schwerflüchtigen chlorierten Pestiziden. Sie haben i.d.R. $\log K_{OW}$ -Werte < 5 und liegen deshalb in Oberflächengewässern überwiegend gelöst in der Wasserphase vor (siehe Kapitel 2.5, Abb. 2-4). Bei allen folgenden Verfahren erfolgte die Probenanreicherung über Festphasenextraktion (SPE). Die Bestimmung wurde mit GC-NPD (Kapitel 4.4.1), HPLC-DAD (Kapitel 4.4.2), GC-MS² (Kapitel 4.4.3) bzw. LC-MS/MS (Kapitel 4.4.3) durchgeführt.

4.4.1 Bestimmung von N/P-Pestiziden in Wasser (SOP2: SPE, GC-NPD)

Verfahrensentwicklung

Das Verfahren sollte die Bestimmung ausgewählter Stickstoff-/Phosphor-Pestizide (N/P-Pestizide) in der Wasserphase erlauben (weitere Kriterien siehe Kapitel 4.2). Das Analyseverfahren ist schematisch in Abbildung 4-4 dargestellt, die analysierten Wirkstoffe nach Stoffgruppen gegliedert in Tabelle 4-2 (Kriterien zur Auswahl der Analyte siehe Kapitel 5.2). Die Arbeitsvorschrift (SOP 2) befindet sich im Anhang.

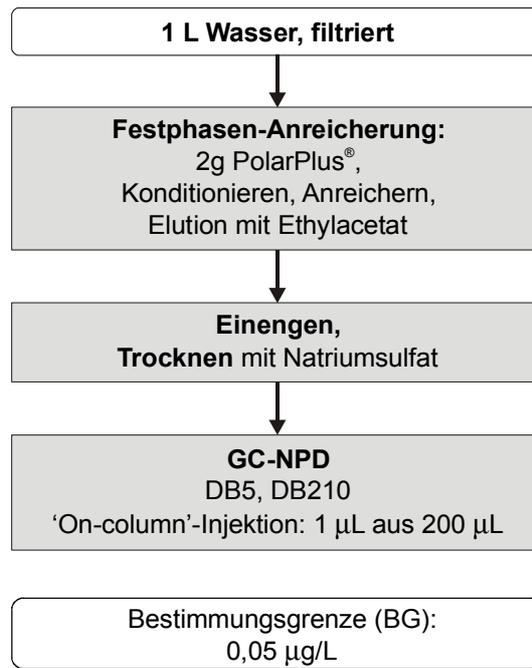


Abb. 4-4: Analysenschema GC-NPD-Verfahren

Tab. 4-2: Analytierte Parameter: N/P-Pestizide (SPE, GC-NPD)

Triazine	Phosphorsäure- ester	Carbamate	Acetamide, ~anilide		Sonstige	
Atrazin	Azinphos-ethyl	Carbaryl	Alachlor	Isoproturon	Phenylharnstoffe	
Cyanazin	Chlorfenvinfos	Pirimicarb	Dimethachlor	Linuron		
Propazin	Chlorpyrifos	Propham	Metazachlor	Metobromuron		
Sebuthylazin	Diazinon	Propoxur	Metolachlor	Monolinuron	Dinitroaniline	
Simazin	Dichlorvos	Prosulfocarb	Propachlor	Pendimethalin		
Terbuthylazin	Dimethoat	Triallat		Trifluralin	Triazinone	
Desethylatrazin	Methidathion			Metamitron		
Desethylterbutylazin	Parathion-ethyl			Metribuzin	Triazole	
Desisopropylatrazin	Parathion-methyl			Epoxiconazol		
				Triadimenol	Aminosäurederivat	
				Metalaxyl		
				Dichlobenil		Benzonitril
				Chloridazon		Pyridazinon
				Bromacil		Uracil

Bei Voruntersuchungen zeigte sich, dass die Auswahl eines geeigneten SPE-Materials kritisch ist. Es wurden C₁₈-modifizierte Kieselgele unterschiedlicher Hersteller getestet. Hierbei zeigten sich für einzelne Wirkstoffe stark variierende Wiederfindungsraten, wobei sogar deutliche Unterschiede für unterschiedliche Chargen desselben Anbieters auftraten. Hinsichtlich des Durchbruchvolumens bei der Probenaufgabe erwiesen sich u.a. die Metaboliten von Triazin-Herbiziden als kritisch. Als geeignetes SPE-Material erwies sich PolarPlus® C₁₈ Bakerbond, von der eine größere Menge gekauft wurde. Alle nachfolgenden Analysen auch die mit in den

folgenden Kapiteln beschriebenen Verfahren wurden mit derselben Charge des SPE-Materials durchgeführt.

Leistungscharakteristika und Besonderheiten des Verfahrens

Bei der Bestimmung mittels GC-NPD erfolgt die Probenaufgabe 'cool on-column' in Verbindung mit einer deaktivierten unbelegten Vorsäule ('retention gap'), um auch leicht thermolabile Wirkstoffe beispielsweise aus der Gruppe der Phenylharnstoffe und Carbamate erfassen zu können. Das 'retention gap' erlaubt eine automatische Injektion auf enge Kapillarsäulen und gewährleistet eine Rekonzentrierung der Analyte zu Beginn der chromatischen Trennung. Zudem verhinderte es die Ablagerung von nicht verdampfenden Probeninhaltsstoffen am Anfang der Trennsäule.

Der verwendete NP-Detektor (Thermionischer Detektor) weist eine relativ hohe Spezifität für Stickstoff- als auch Phosphor-Verbindungen auf (Selektivitätsfaktoren $\geq 10^4$ gegenüber Kohlenwasserstoffen; Oehme, 1982). Um Falsch-Positiv-Befunde der Analyte durch andere, ko-eluierende N/P-haltige Probeninhaltsstoffe weitestgehend auszuschließen erfolgt die Analyse mit zwei Kapillarsäulen unterschiedlichen Trennverhaltens. Kriterium für die Identifizierung/Quantifizierung ist die Übereinstimmung der Retentionszeiten in Bezug auf die jeweilige externe Kalibrierung unter Einhaltung enger Retentionszeitfenster.

Die Wiederfindungsraten für das Gesamtverfahren (0,1 µg/L Dotierung der Wasserprobe) waren > 90% mit Ausnahme von Dimethoat (80%), Diazinon (70%), Metalaxyl (50%) und Desisopropylatrazin (50%). Ursprüngliche Zielanalyte (Ametryn, Simetryn und Hexazinon) konnten mit dem Verfahren nicht bestimmt werden (Wiederfindungen < 20%).

Die Bestimmungsgrenzen (S/N = 10) für alle Wirkstoffe lagen unter 0,05 µg/L und wurden für die Auswertung einheitlich auf 0,05 µg/L festgesetzt.

4.4.2 Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP3: SPE, HPLC-DAD)

Verfahrensentwicklung

Verschiedene Pestizide sind aufgrund ihrer größeren Polarität bzw. Thermolabilität nicht über gaschromatographische Verfahren bestimmbar. Deshalb wurde in Ergänzung zum im vorangegangenen Kapitel beschriebenen GC-NPD-Verfahren (SOP 2) ein flüssigchromatographisches (HPLC) Verfahren entwickelt, bei dem die Bestimmung mit einem Diodenarray-detektor (DAD) im UV-Bereich erfolgt. Das Analyseverfahren ist schematisch in Abbildung 4-5 dargestellt, die analysierten Wirkstoffe nach Stoffgruppen gegliedert in Tabelle 4-3. Die Arbeitsvorschrift (SOP 3) befindet sich im Anhang.

Bei Voruntersuchungen zeigte sich, dass bei der SPE mitangereicherte Wasserinhaltsstoffe bei der sicheren Bestimmung von Pestiziden mit dem DAD stören. Durch Verwendung von Acetonitril anstatt Ethylacetat (SOP 2) für die Elution bei der SPE, konnte der Anteil mitextrahierter, störender Probenbestandteile deutlich verringert werden.

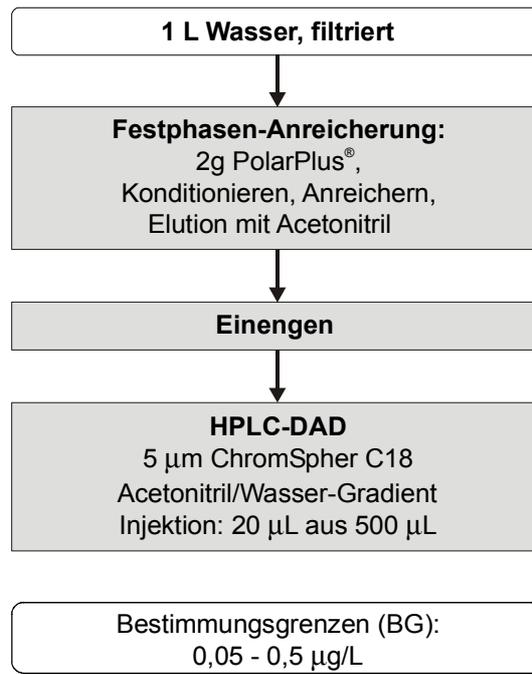


Abb. 4-5: Analysenschema HPLC-DAD-Verfahren

Tab. 4-3: Analytierte Parameter: Pestizide (SPE, HPLC-DAD)

Phenylharnstoffe	Carbamate	Triazine	Phosphorsäureester	Sonstige	
Bromuron	Pirimicarb	Ametryn	Chlorpyrifos	Alachlor	} Acetamide, ~anilide
Chlortoluron	Propham	Atrazin	Diazinon	Dimethachlor	
Diuron	Propoxur	Prometryn	Parathion-methyl	Propachlor	
Fenuron	Prosulfocarb	Simazin		Propyzamid	Benzamid
Isoproturon		Desethylatrazin		Proximpham	Oximcarbamate
Methabenzthiazuron				Deltamethrin	Pyrethroid
Metobromuron				Chloridazon	Pyridazinon
Monuron				Metamitron	Triazinon
				Triadimefon	Triazol
				Bromacil	Uracil

Leistungscharakteristika und Besonderheiten des Verfahrens

Aufgrund der relativ geringen Spezifität des Detektionsverfahrens mussten an die Auswertung der Chromatogramme (Retentionszeitabweichungen) und UV-Spektren (Spektrinkorrelationsfaktoren und Wellenlängenabweichungen der Extinktionsmaxima) strenge Kriterien festgelegt werden (siehe SOP 3).

Die Wiederfindungsraten für das Gesamtverfahren (Dotierung 0,1 und 1 µg/L) waren > 90% mit Ausnahme von Triadimenol (60%). Ursprüngliche Zielanalyte wiesen geringe (Lenacil, 40%) bzw. gar keine Wiederfindung (Metalaxyl, 0%) auf und können mit dem Verfahren nicht bestimmt werden. Für die meisten Analyte wurde eine Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/L ermittelt. Für eine Reihe von Wirkstoffen mussten höhere Bestimmungsgrenzen (bis zu 0,5 µg/L,

siehe Tab. 4-8) festgesetzt werden, um die Identifizierung/Quantifizierung nach den oben genannten Kriterien zu gewährleisten.

4.4.3 Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP 4: SPE, GC-MS²)

Verfahrensentwicklung

Das Verfahren sollte die sichere, d.h. hochspezifische, Identifizierung und Quantifizierung von Pestiziden im unteren ng/L- bzw. sub-ng/L-Bereich erlauben, um eine Bewertung der Pestizidbelastung in Oberflächengewässern bezüglich Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten vornehmen zu können (vergl. Abb. 4-1). Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 4-6 dargestellt, die analysierten Wirkstoffe nach Stoffgruppen gegliedert in Tabelle 4-4 (Kriterien zur Auswahl der Analyte siehe Kapitel 5.2). Die Arbeitsvorschrift (SOP 4) befindet sich im Anhang.

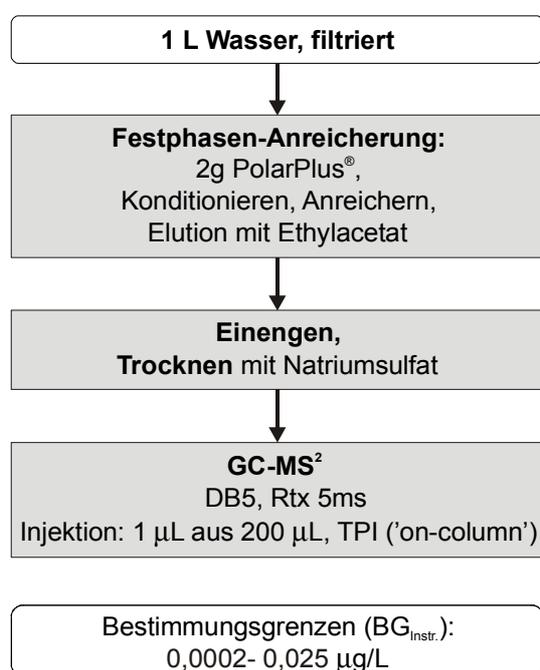


Abb. 4-6: Analysenschema GC-MS²-Verfahren

Das Verfahren sollte mit vertretbarem Kostenaufwand auch in Routinelaboratorien durchführbar sein. Aus diesem Grund und um gleichzeitig eine hinreichende Spezifität für die Identifizierung und Quantifizierung in niedrigen Konzentrationsbereichen zu erzielen, wurde für die Bestimmung ein Ion Trap MS² mit GC-Kopplung eingesetzt (Kriterien für diese Auswahl siehe Kapitel 4.2). Die vergleichsweise hohe Spezifität wird im MS²-Modus durch die Detektion substanzspezifischer Massenübergänge ('parent ion' → 'product ion') analog zum LC-MS/MS-Verfahren in Kapitel 4.4.4 erzielt. Während der Verfahrensentwicklung aufgetretene Probleme führten dazu, dass eine abschließende Validierung nicht erfolgen konnte. Das Verfahren ermöglicht nur die semi-quantitative wenn auch für die meisten Analyte nachweisstarke und sichere Bestimmung. Die folgende Darstellung ist deshalb im Vergleich zu den bisher diskutierten Verfahren ausführlicher.

Tab. 4-4: *Analysierte Parameter: Pestizide (SPE, GC-MS²)*

Triazine	Phosphorsäure-ester	Carbamate	Acetamide, ~anilide	Sonstige
Anilazin	Azinphos-ethyl	Benfuracarb	Alachlor	Diflubenzuron } Phenylharnstoffe
Atrazin	Azinphos-methyl	Carbaryl	Dimethachlor	Isoproturon } Phenylharnstoffe
Prometryn	Chlorfenvinphos	Carbofuran	Metazachlor	Pendimethalin } Dinitroaniline
Propazin	Chlorpyrifos	Fenoxycarb	Propachlor	Trifluralin } Dinitroaniline
Sebuthylazin	Diazinon	Propham		Metamitron } Triazinone
Simazin	Dichlorvos	Propoxur		Metribuzin } Triazinone
Terbuthylazin	Dimethoat	Prosulfocarb		Epoxiconazol } Triazole
Terbutryn	Etrifos	Triallat		Triadimenol } Triazole
Desethylatrazin	Fenitrothion			Bifenthrin } Pyrethroide
Desethylterbuthylazin	Isofenphos			Tau-Fluvalinat } Pyrethroide
Desisopropylatrazin	Malathion			Dichlobenil } Benzonitril
	Methidathion			Chloridazon } Pyridazinon
	Mevinphos			Bifenox } Nitrophenylether
	Parathion-ethyl			Fludioxonil } Pyrrolnitrilderivat
	Parathion-methyl			
	Pyrazophos			
	Triazophos			

Die Anreicherung erfolgte durch SPE entsprechend des GC-NPD-Verfahrens (SOP 2, Kapitel 4.4.1), wobei mit dem gleichen Anreicherungsfaktor gearbeitet wurde (1 µL injiziert, entsprechend 5 mL Ausgangsprobe). Ein ebenfalls getestetes SPE-Material (LiChrolut EN, Fa. Merck; Styrol-Divinylbenzol-Copolymer) war ebenfalls geeignet, zeigte aber keine Vorteile gegenüber dem bisher verwendeten C₁₈-modifiziertem Kieselgel.

Wiederholpräzision, instrumentelle Bestimmungsgrenzen und linearer Bereich

Die über alle Analyte gemittelte Wiederholpräzision (Kalibrierlösungen) lag bei Verwendung des 'splitless'-Injektors (SLI) bei 6,4 – 7,8 % (EI, MS², berechnet aus Messsequenzen an unterschiedlichen Tagen, n = 24 – 56). Nach Optimierung des temperaturprogrammierbaren Injektors (TPI) und der Injektionsbedingungen des automatischen Probengebers wurden im 'on-column' Modus Wiederholpräzisionen im Bereich von 3 - 4 % (EI, MS², gemittelt über alle Analyte) erzielt. Sowohl unter Verwendung des SLI als auch des TPI wurden im MS-Modus bessere Wiederholpräzisionen als im MS²-Modus erzielt, was darauf hin deutet, dass nicht nur die Probenaufgabe und das chromatographische System sondern auch die Ion Trap einen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Analysen hat.

Mit Kalibrierlösungen ermittelte instrumentelle Bestimmungsgrenzen (EI, MS²) lagen im Bereich von 1 – 130 pg. Bei der hypothetischen Umrechnung auf das Gesamtverfahren ergibt sich ein Bereich von 0,2 – 25 ng/L (siehe Tab. 4-8):

- BG_{Instr} ≤ 1 ng/L 27 Wirkstoffe
- 1 ng/L < BG_{Instr} ≤ 10 ng/L 20 Wirkstoffe
- BG_{Instr} > 10 ng/L 7 Substanzen

Die vergleichsweise hohen instrumentellen Bestimmungsgrenzen einiger Analyte lassen sich durch Eigenschaften der Ion Trap erklären. Bei der Optimierung der Massenübergänge (CAD) waren einige 'product ions' so hochenergetisch, dass sie trotz Optimierung weiterer Parameter ('excitation time', q -Wert; vergl. SOP 4, Anhang, Tab. All-2) nicht effektiv in der Ion Trap gespeichert werden konnten.

Im Vergleich zur Elektronenstoßionisierung (EI) wurde ebenfalls die chemische Ionisierung (CI) getestet. Nach Optimierung der MS²-Parameter unter CI-Bedingungen ergaben sich für die meisten Analyte im Vergleich zur EI schlechtere instrumentelle Bestimmungsgrenzen, so dass die EI beibehalten wurde.

Die GC-MS²-Methode wurde für einen Kalibrierbereich von 1 – 3000 pg (entsprechend 0,2 – 600 ng/L) ausgelegt. Die in Elbwasserproben mit dem Verfahren semiquantitativ festgestellten Konzentrationen lagen im Bereich von 0,2 – 170 ng/L, was die Notwendigkeit eines großen Kalibrierbereiches bestätigte. Im Vergleich zu anderen Detektoren weist die Ion Trap einen geringen linearen Bereich auf. Für alle Analyte ließ sich der gesamte Kalibrierbereich weder durch eine lineare noch durch eine quadratische Kalibrierfunktion hinreichend genau erfassen. Demzufolge mussten für die Quantifizierung sechs Kalibrierlevel verwendet werden, aus denen für vier unterschiedliche Konzentrationsbereiche jeweils Kalibrierfunktionen berechnet wurden.

Matrixeffekte und Messunsicherheiten

Für eine Vielzahl der untersuchten Wirkstoffe ergaben sich in Aufstockversuchen stark überhöhte Wiederfindungsraten (WFR) für das Gesamtverfahren. Ursächlich hierfür waren aus den Wasserproben angereicherte Matrixbestandteile als auch aus dem SPE-Material stammende Substanzen. Dieser Effekt war beim GC-NPD-Verfahren (Kapitel 4.4.1), dem dieselbe Probenvorbereitung mit gleichem Anreicherungsfaktor zugrunde liegt, nicht beobachtet worden.

Aus Aufstockversuchen ergab sich, dass bei der Verwendung des TPI, insbesondere im 'on-column'-Modus die WFR bestimmter Pestizide weniger stark überhöht waren als bei Verwendung des SLI. Des Weiteren zeigte sich, dass die bereits beim GC-NPD-Verfahren eingeführte Vorgehensweise, nach jeder Messsequenz das 'retention gap' zu kürzen bzw. zu erneuern, notwendig war um Matrix-bedingte Signalüberhöhungen zu begrenzen (siehe auch Abb. 4-7). Dies deutet daraufhin, dass die Probenaufgabe und das chromatographische System zumindest mitverantwortlich für die auftretenden Signalüberhöhungen sind. Diese Effekte sind als 'matrix-enhanced chromatographic response' bekannt, wenn auch in der überwiegenden Zahl von Veröffentlichungen zur Analyse von Pestiziden in Wasser nicht darauf eingegangen wird. Einige Beispiele für überhöhte WFR bei der Analyse von Pestiziden in Wasser und Boden sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Hierbei ist anzumerken, dass die Dotierungen meist höher lagen als bei den eigenen Untersuchungen (30 – 100 ng/L).

Hajslovà et al. (1998) untersuchten Matrixeffekte in der Pestizidrückstandsanalytik von Lebensmitteln eingehender. Eine Literaturrecherche über den Zeitraum 1988-1997 für sieben als im Hinblick auf Matrixeffekte besonders kritisch angesehene Wirkstoffe kam zu dem Ergebnis, dass für die Wirkstoffe Acephat, Methamidophos, Omethoat und Iprodion alle eingesetzten Verfahren überhöhte WFR aufwiesen, für die Wirkstoffe Dimethoat, Malathion und Methidathion

Tab. 4-5: Erhöhte Wiederfindungsraten durch Matrixeffekte bei der Bestimmung von Pestiziden in Wasser und Boden (Übersicht aus der Literatur)

Autor	Wirkstoffklassen	Anzahl Wirkstoffe	Matrix	Anreicherung	Cleanup	Injektor	Detektion	WFR, Beispiele
Hernández et al. (1993)	u.a. Chlor-Pestizide, Phosphorsäureester	37	Grundwasser	LLE (DCM)	-	SLI	GC/NPD, GC/ECD	Fenthion 94-183%, Phosalon 121-155%, Phosmet 124-134% (Dotierung 1 µg/L)
Baez et al. (1997)	u.a. Triazine, Phosphorsäureester	22	Laborwasser	SPE (RP-C ₁₈)	-	SLI	GC/NPD	Mevinphos 259% Phosmet 141% Triadimefon 149% (Dotierung 100 ng/L)
Tanabe et al. (1996)	u.a. Triazine, Chloracetamide	29	Flusswasser	SPE (SDVB)	-	SLI	GC-MS (Quadrupol)	ACN 128% Simetryn 120% (Dotierung 500 ng/L)
Papadopoulou-Mourkidou et al. (1997)	u.a. Triazine, Phosphorsäureester, Chlor-Pestizide	95	Boden	Schüttel-extraktion (Acetontril/Wasser)	Flüssig-Flüssig-Verteilung	SLI	GC-MS (Ion Trap)	Coumaphos 149%, Mevinphos 156%, Tetrachlorvinphos 175% (Dotierung 100 ppb)

WFR: Wiederfindungsrate; LLE: Flüssig-Flüssig-Extraktion; SPE: Festphasenanreicherung

RP-C₁₈: 'reversed phase', C₁₈-modifiziertes Kieselgel; SDVB: Styroldivinylbenzol-Copolymer

≥ 50% der eingesetzten Verfahren. Die für die jeweiligen Pestizide höchsten WFR lagen im Bereich 165 – 244%.

Ursächlich für Matrix-bedingte, erhöhte Wiederfindungsraten können zumindest zwei Effekte sein:

- Aktive Stellen im chromatographischen System (GC-Säule, insbesondere aber der Glas-Liner des SLI) werden durch Matrixbestandteile „abgesättigt“ und dadurch die Adsorption der Analyte an diesen Stellen reduziert.
- Die katalytische Zersetzung von thermolabilen Analyten an Oberflächen wird durch die Anwesenheit von Matrix reduziert.

Ion Trap-Geräte der "zweiten Generation", zu der auch das verwendete Gerät gehört, weisen eine 'pre-scan'-Funktion auf, um die Anzahl der in die Ion Trap gelangenden und zu speichernen Ionen zu steuern und eine "Überladung" der Ion Trap zu vermeiden. Hierdurch soll die Möglichkeit von Ionen-Molekül-Reaktionen ('self-CI') vermieden werden, die zu unerwünschten Effekten im EI-Modus wie Protonierung des Molekül-Ions, zusätzliche Fragment-Ionen bzw. Addukte oder Veränderung der Intensitätsverhältnisse signifikanter Ionen führen können. (vergl. March 1997; March 1998). Typische Effekte für 'self-CI' wurden während der Untersuchungen nicht festgestellt. Trotzdem konnte ein Einfluss der Probenmatrix auf die Speicherung der Analytionen in der Ion Trap und die im MS²-Modus ablaufenden CAD-Prozesse prinzipiell nicht ausgeschlossen werden.

Wiederfindungsraten aus Aufstockversuchen von Elbe-Wasserproben unter Verwendung des TPI im 'on-column'-Modus sind in Abbildung 4-7 beispielhaft dargestellt. Vor der Messsequenz zur Untersuchung der Probe DT3 wurde versehentlich das 'retention gap' nicht ausreichend gekürzt, was deutliche, zusätzliche Signalerhöhungen und schlechtere Reproduzierbarkeiten bewirkte.

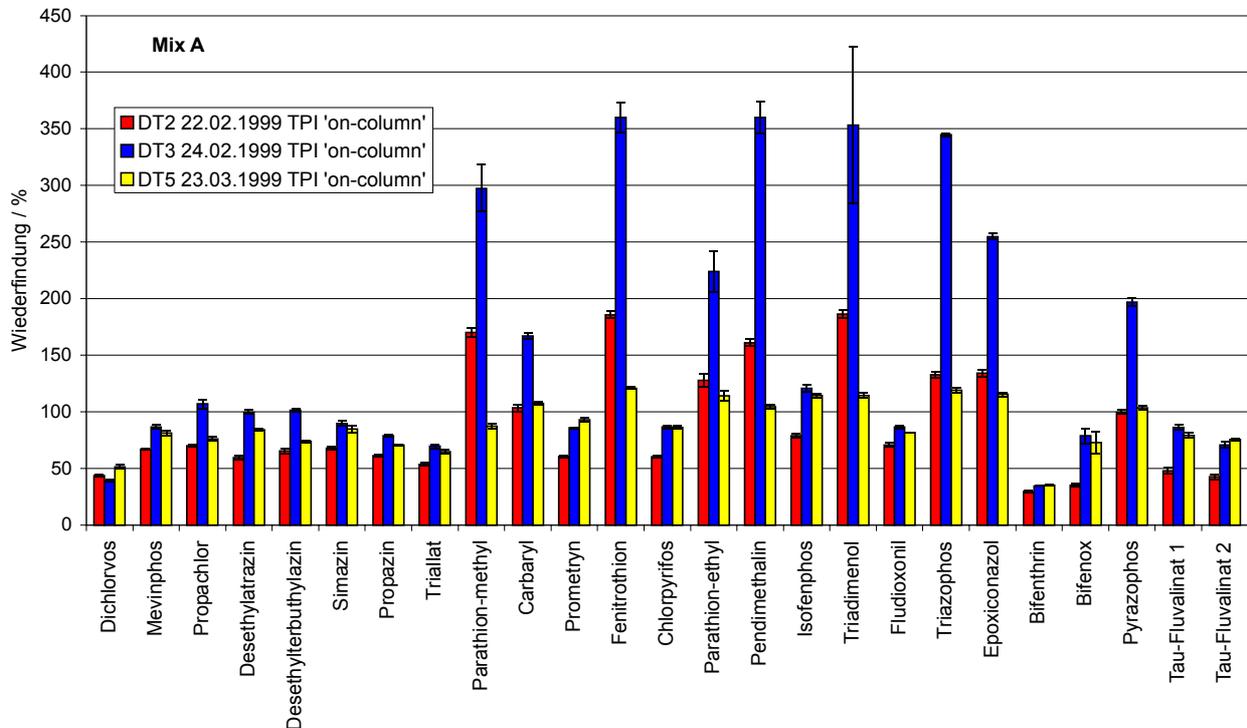


Abb. 4-7: Wiederfindungsraten aus Aufstockversuchen von Elbe-Wasserproben (GC-MS², TPI 'on-column', Dotierung Mix A 100 ng/L). Die dargestellten Fehlerbalken sind die Standardabweichungen aus den Ergebnissen der 3fach-Injektionen.

Gerätespezifische Besonderheiten und Probleme

In der ersten Projektphase wurden nach der Optimierung der GC- und MS-Parameter zufriedenstellende Wiederholpräzisionen für die Bestimmung von 2 Kalibrierlösungen erzielt:

- EI, MS: 5% (gemittelt über alle Analyte, 6 bzw. 4 Sequenzen an unterschiedlichen Tagen mit insgesamt 39 bzw. 24 Injektionen, Injektion 1 µL splitless, entsprechend 2,5 ng)
- EI, MS²: 6,4% (gemittelt über alle Analyte, 5 bzw. 6 Sequenzen an unterschiedlichen Tagen mit insgesamt 38 bzw. 49 Injektionen, Injektion 1 µL splitless, entsprechend 2,5 ng)

Im Anschluss daran stellten sich nicht akzeptable Wiederholpräzisionen im Bereich von 25% (EI, MS) und 32% (EI, MS²) ein (jeweils gemittelt über mehrere Messsequenzen, gleiche Bedingungen wie oben). Erst der komplette Austausch der Ion Trap inklusive Elektronik brachte Abhilfe und die bereits erzielten Wiederholpräzisionen ließen sich reproduzieren. Nach Ende der Projektlaufzeit stellten sich erneut nicht akzeptable Wiederholpräzisionen ein. Reparaturversuche bleiben erfolglos, die Verfahrensentwicklung und Validierung wurden nicht abgeschlossen und das Gerät wurde veräußert.

4.4.4 Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP 5: SPE, LC-MS/MS)¹

Verfahrensentwicklung

Das Verfahren sollte die sichere, d.h. hochspezifische, Identifizierung und Quantifizierung von Pestiziden im unteren ng/L- bzw. sub-ng/L-Bereich erlauben, um eine Bewertung der Pestizidbelastung in Oberflächengewässern bezüglich Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten vornehmen zu können (vergl. Abb. 4-1). Das GC-MS²-Verfahren (Kapitel 4.4.3) war ausreichend nachweisstark und erlaubte die sichere Identifizierung der überwiegenden Anzahl der Wirkstoffe im geforderten Konzentrationsniveau. Es war aufgrund von Matrixeffekten jedoch hinsichtlich vieler Analyte nur für semi-quantitative Bestimmungen geeignet. Aus diesem Grund sollte ein Verfahren entwickelt werden, dass bei vergleichbarer Spezifität und Nachweisstärke die Bestimmung mit akzeptablen Messunsicherheiten erlaubt. Um das untersuchte Stoffspektrum um polarere und thermolabile Wirkstoffe erweitern zu können, die nicht gaschromatographierbar sind, wurde die Bestimmung mit einem Tandem-Massenspektrometer (QqQ) und LC-Kopplung vorgenommen. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 4-8 dargestellt. Die analysierten Wirkstoffe, die ein breites Polaritätsspektrum ($\log K_{ow}$ –1 bis 5) aufweisen, sind nach Stoffgruppen gegliedert aus Tabelle 4-8 ersichtlich. Die Arbeitsvorschrift (SOP 5) befindet sich im Anhang.

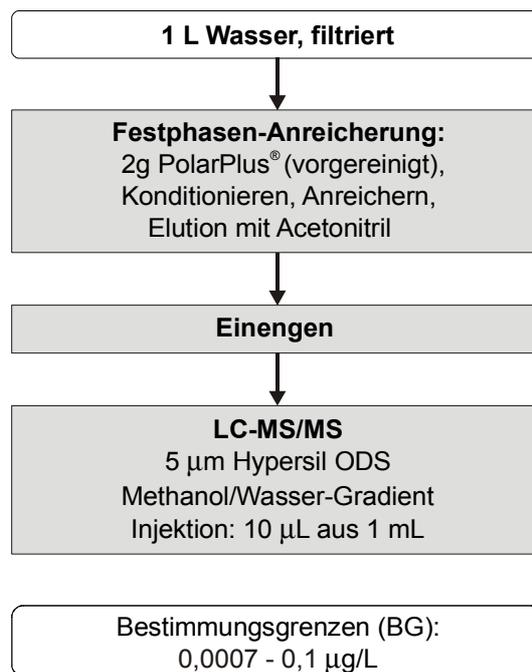


Abb. 4-8: Analysenschema LC-MS/MS-Verfahren

Die Anreicherung erfolgte durch SPE entsprechend des HPLC-DAD-Verfahrens (SOP 3, Kapitel 4.4.1). Abweichend von SOP 3 wurde das SPE-Material mit Acetonitril und Methanol vorgereinigt. Das SPE-Material Lichrolut EN (Fa. Merck), das bereits beim GC-MS²-Verfahren

¹ Die Verfahrensentwicklung und Validierung fand unter meiner fachlichen Betreuung in meiner Arbeitsgruppe im Rahmen einer Dissertation statt (Roos, 2003; Gandraß & Roos; 2005).

Tab. 4-6: *Analysierte Parameter: Pestizide (SPE, LC-MS/MS)*

Phosphorsäure-ester	Triazine	Sonstige	
Azinphos-methyl	Atrazin	Alachlor	Acetanilid
Diazinon	Propazin	Carbaryl	Carbamat
Dichlorvos	Terbuthylazin	Aldicarb-sulfon	} Oximcarbamate
Dimethoat	Desethylatrazin	Oxamyl	
Etrimfos	Desethylterbuthylazin	Diuron	} Phenylharnstoffe
Fenitrothion	Desisopropylatrazin	Teflubenzuron	
Mevinphos	Irgarol *	Triasulfuron	Triazinylharnstoff
Parathion-ethyl		Bromacil	Uracil
Parathion-methyl		Imidacloprid	Pyridinderivat
Pyrazophos			

* Biozid (Antifouling-Mittel)

(Kapitel 4.4.3) getestet wurde, sowie HR-P (Macherey & Nagel), ebenfalls ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, brachten keine Vorteile gegenüber dem bisher eingesetzten SPE-Material.

Bei einem Vergleich zwischen 'electrospray ionisation' (ESI) und 'atmospheric pressure chemical ionisation' (APCI) zeigte sich bei Aufstockung von Extrakten von Elbe-Wasserproben für beide Ionisierungsmethoden eine Matrixabhängigkeit. Bei ESI waren dies für die Mehrzahl der Analyte Signal-unterdrückende Effekte, während bei APCI i.d.R. Signal-erhöhende Effekte vorlagen. Die Matrixeffekte waren bei APCI generell weniger stark ausgeprägt als bei ESI. Die Empfindlichkeit der Messung war jedoch bei ESI für alle Analyte bis auf Desisopropylatrazin deutlich höher (bis um den Faktor 23) als APCI. Aus diesem Grunde wurde für die Verfahrensentwicklung die ESI gewählt.

Matrix-bedingte Signalsuppression bei ESI ist ein häufig auftretendes Phänomen. Es beruht auf der Konkurrenz der Analyte und den Matrixbestandteilen um begrenzt vorhandene Überschussladungen in den Tröpfchen des Sprays der ESI-Quelle, bevor sie als ionische Spezies durch "Coulomb-Explosion" in die Gasphase übertreten (Enke, 1997). Um die auftretenden Matrix-Effekte zu begrenzen wurde der ursprünglicher Anreicherungsfaktor um den Faktor fünf gesenkt (Einengung des Extraktes auf 1 mL anstelle auf 200 µL, 10 µl injiziert entsprechend 10 mL Ausgangsprobe).

Leistungscharakteristika und Besonderheiten des Verfahrens

Die Bestimmungsgrenzen des Gesamtverfahrens bei Auswertung des 1. Massenübergangs (siehe SOP 5) liegen für die einzelnen Analyte im Bereich 0,7 – 20 ng/L (siehe Tab. 4-8), mit Ausnahme von Parathion-methyl und Fenitrothion (100 ng/L). Der Arbeitsbereich des Gesamtverfahrens ist für alle Analyte bis ≥ 80 ng/L linear (ausgenommen Mevinphos-Isomere: bis 20 bzw. 60 ng/L). Die Wiederfindungsraten der Messung (Verluste durch Signalsuppression aufgrund von Matrixeffekten) liegen im Bereich 65 – 100%, die Wiederfindungsraten der Anreicherung für drei Viertel der untersuchten Analyte im Bereich 70 - 110%. Für Aldicarb-sulfon, Carbaryl, Dichlorvos, Oxamyl und Triasulfuron ist die Wiederfindungsrate bzw.

die Präzision des Gesamtverfahrens so schlecht, dass nur semi-quantitative Bestimmungen möglich sind.

Zur "internen Qualitätskontrolle" werden alle Proben mit deuterierten Standardsubstanzen (Atrazin-D5, Diazinon-D10) vor der Aufarbeitung dotiert. Deren Wiederfindungsraten über das Gesamtverfahren dienen als Kontrolle der Probenvorbereitung bzw. möglicherweise variierender Matrixeffekte.

Die Ergebnisse werden bezüglich der Wiederfindung über das Gesamtverfahren, ermittelt aus parallel durchgeführten Aufstockversuchen, korrigiert. Für eine Längsprofil-Beprobung der Gesamtelbe mit 31 Stationen, mit stark variierenden Matrixbestandteilen, lag die erweiterte Messunsicherheit ($k = 2$) für die Analyte im Bereich 14 – 27% (ausgenommen Irgarol, 41%).

4.5 Leistungseigenschaften der Analyseverfahren im Vergleich

Im Folgenden soll die Leistungsfähigkeit der entwickelten Verfahren und deren Eignung für die Analyse von Pestiziden in Oberflächengewässern zusammenfassend diskutiert werden. Ein Überblick über die entwickelten und eingesetzten Verfahren und deren Leistungseigenschaften gibt Tabelle 4-7. Eine zusammenfassende Darstellung der Bestimmungsgrenzen für alle mit den Verfahren analysierten Wirkstoffe findet sich am Ende des Kapitels.

Das Screening-Verfahren (SOP 1) wurde entwickelt, um eine 'non-target'-Analyse von Hauptkomponenten zu ermöglichen und wurde auch erfolgreich für diesen Zweck eingesetzt. Aufgrund des hohen Arbeitsaufwandes der Probenextraktion und Fraktionierung ist es für den Einsatz als 'target'-Analytik wenig geeignet. Alle weiteren Verfahren wurden speziell für die 'target'-Analyse von Pestiziden in Oberflächengewässern entwickelt. Die Routineverfahren SOP 2 und SOP 3 gestatteten die Bestimmung eines breiten Spektrums von Pestiziden in größeren Messreihen in Konzentrationen unterhalb des Trinkwassergrenzwertes, abgesehen von einigen Analyten, die mit SOP 3 bestimmt wurden. Die Spezifität des Verfahrens SOP 3 ist sehr gering, was eine vergleichsweise hohe Unsicherheit bezüglich Falsch-Positiv-Befunden mit sich bringt. Es ist aus heutiger Sicht geeignet für Proben mit geringen Matrixgehalten wie Trinkwasser, aber weniger geeignet für Oberflächenwasserproben. Um die Belastungssituation von Oberflächengewässern mit Pestiziden mit niedrigen QC/QO-Werten bezüglich des Schutzgutes „aquatische Lebensgemeinschaft“ (AQL) bewerten zu können, sind Analyseverfahren mit Bestimmungsgrenzen für viele Analyte im unteren ng/L- bzw. sub-ng/L-Bereich erforderlich. Das Verfahren SOP 4 ist aufgrund seiner hohen Spezifität und niedrigen instrumentellen Bestimmungsgrenzen prinzipiell geeignet. Aufgrund starker, variierender Signalüberhöhungen (Matrixeffekte) sind für eine Reihe von Wirkstoffen jedoch nur semi-quantitative Bestimmungen möglich. Dies schränkt die Einsatzfähigkeit des Verfahrens auf Screening-Untersuchungen ein, bei denen das Auftreten von Pestiziden und deren Konzentrationsbereich hinreichende Aussagen sind. Das Verfahren SOP 5 weist eine vergleichbare hohe Spezifität auf in Verbindung mit Bestimmungsgrenzen, die für die meisten untersuchten Analyte unterhalb der jeweiligen QC/QO-Werte liegen. Ein Matrixeinfluss ist hier ebenfalls gegeben, im Vergleich zu SOP 4 aber deutlich geringer ausgeprägt, weniger stark von der Variabilität der Matrix innerhalb von Probenserien abhängig und für fast alle untersuchten Analyte unter Erzielung niedriger Messunsicherheiten über Gesamtwiederfindungsraten aus parallel durchgeführten Aufstockversuchen korrigierbar.

4 Chemisch-analytische Verfahren

Tab. 4-7: Vergleich der Leistungscharakteristika der Analyseverfahren ('target'-Analytik: SOP 1 – 5)

SOP	Verfahren	Anreicherungs- faktor ^a	Polaritätsbereich Analyte ^b	BG / ng L ⁻¹	Spezifität ^c	Linearität	Matrixeffekte
1	LLE, Fraktionierung, GC-MS	30 mL Zentrifugat 30 mg _{TM} SPM	+	0,2-40 0,7-40 µg/kg _{TM}	+++	+++	
2	SPE, GC-NPD	5 mL Wasser	+	50	++	+++	
3	SPE, HPLC-DAD	40 mL Wasser	+++	50-500	+	+++	X ^e
4	SPE, GC-MS ²	5 mL Wasser	+	(0,2-25) ^d	++++	+	XX ^f
5	SPE, LC-MS/MS	10 mL Wasser	+++	0,7-100	++++	+++	X ^g

^a Aliquot der Probe, das zur Bestimmung verwendet wird (gegeben durch Probenvolumen/-masse und endgültiges Extraktvolumen, aus dem ein entsprechender Volumenanteil injiziert wird).

^b +: geringer Polaritätsbereich, bei SOP 1, SOP 2 und SOP 4 beschränkt auf unpolare bis mittelpolare, thermostabile gaschromatographierbare Substanzen. +++: großer Polaritätsbereich, bei SOP 3 und SOP 5 im Wesentlichen beschränkt durch die Auslegung der SPE (Sorbens, Elutionsmittel).

^c Gegeben durch die Trennleistung des chromatographischen Systems und vor allem durch die Spezifität der Detektion. +: geringe Spezifität und vergleichsweise hohe Unsicherheit bei der Identifizierung/Quantifizierung, bei SOP 3 bedingt durch koeluiierende im UV absorbierende Probeninhaltsstoffe. ++: mittlere Spezifität, bei SOP 2 gegeben durch hohe Selektivität des Detektors bezüglich N/P-Verbindungen, der guten Trennleistung und der Absicherung über zwei analytische Säulen unterschiedlichen Trennverhaltens. +++: hohe Spezifität, bei SOP 1 gegeben durch gute Trennleistung (Fraktionierung und GC-Säule) in Verbindung mit guter Spezifität des Detektors (charakteristische *m/z* und deren Intensitätsverhältnisse). ++++: sehr hohe Spezifität: bei SOP 4 und SOP 5 bedingt durch hohe Spezifität der Detektion (Struktur-charakteristische Massenübergänge).

^d Instrumentelle BG (Methode nicht validiert, nur semi-quantitative Angaben möglich).

^e Möglichkeit der Signalerhöhung bzw. von Falschpositivbefunden (geringe Spezifität) durch koeluiierende UV-absorbierende Probeninhaltsstoffe.

^f Signalerhöhungen durch Probenmatrix für einige Analyte bis maximal 80% (für diese Analyte nur semi-quantitative Angaben möglich).

^g Signalsuppression durch Probenmatrix für einige Analyte bis maximal 35% (innerhalb einer Probenreihe reproduzierbar und daher korrigierbar über Gesamtwiederfindungsraten).

Für das Ziel, Multi-Analyt-Verfahren zu entwickeln, die ein möglichst breites Spektrum an Pestiziden unterschiedlicher Stoffgruppen abdecken, ist das Verfahren SOP 5 am besten geeignet. Die bereits analysierten Wirkstoffe weisen einen breiten Polaritätsbereich ($\log K_{ow} -1$ bis 5) auf. Das Spektrum untersuchbarer Wirkstoffe ist im Wesentlichen durch die Auslegung des Anreicherungsschrittes über SPE bedingt.

In der folgenden Tabelle 4-8 sind zusammenfassend die Bestimmungsgrenzen der Verfahren SOP 1 – 5 dargestellt. Enthalten sind zusätzlich die Bestimmungsgrenzen von Analyseverfahren, die vom DVGW Wassertechnologiezentrum Karlsruhe, Außenstelle Dresden im Rahmen eines Unterauftrages durchgeführt und zur Bewertung in Kapitel 5 mit herangezogen wurden.

Tab. 4-8: Übersicht der Analyseverfahren: Analyte und Bestimmungsgrenzen

Analyt	LLE, Frakt.	SPE	SPE	SPE, Deriv.	SPE	SPE
	GC-MS SOP 1 Zentrifugat/SPM BG ng L ⁻¹ / µg kg _{TM} ⁻¹	GC-NPD SOP 2 Wasser BG ng L ⁻¹	HPLC-DAD SOP 3 Wasser BG ng L ⁻¹	GC-MS DVGW Wasser BG ng L ⁻¹	GC-MS ² SOP 4 Wasser BG _{Instr.} ^a ng L ⁻¹	LC-MS/MS SOP 5 Wasser BG _{Instr.} ^b / BG ng L ⁻¹ / ng L ⁻¹
Alachlor		50	250		0,2	3 / 5
Aldicarb-sulfon						2 / (15) ^c
Ametryn			250			
Anilazin					0,2	
Atrazin	1-3 / 1-10	50	50		2,5	0,5 / 2
Azinphos-ethyl	1-10 / 3-10	50			10	
Azinphos-methyl	3-10 / 3-10				5	1 / 1
Benfuracarb					5	
Bentazon				50		
Bifenox					5	
Bifenthrin					0,6	
Bromacil		50	250			2 / 5
Bromoxynil				50		
Bromuron			50			
Carbaryl		50			5	0,6 / (2) ^c
Carbofuran					1	
Chlorfenvinfos		50			1	
Chloridazon	2-40 / 3-40	50	100		25	
Chlorpyrifos		50	500		5	
Chlortoluron			100			
Coumaphos	2-20 / 3-20					
Cyanazin		50				
2,4-D				50		
Dalapon ^d						
Deltamethrin			250			
Dementon-S-methylsulfon	3-10 / 1-10					
Desethylatrazin		50	50		2,5	0,5 / 2
Desethylterbuthylazin		50			2,5	0,3 / 1
Desisopropylatrazin		50			5	2 / 7
Diazinon	0,7-10 / 3-7	50	500		2,5	0,3 / 2
Dicamba				50		
Dichlobenil		50			0,2	
Dichlorprop				50		
Dichlorvos	1-7 / 1-3	50			1	0,4 / (7) ^c
Dimethachlor		50	250		0,2	

4 Chemisch-analytische Verfahren

Tab. 4-8 (Forts.): Übersicht der Analyseverfahren: Analyte und Bestimmungsgrenzen

Analyt	LLE, Frakt.	SPE	SPE	SPE, Deriv.	SPE	SPE
	GC-MS SOP 1 Zentrifugat/SPM BG ng L ⁻¹ / µg kg _{TM} ⁻¹	GC-NPD SOP 2 Wasser BG ng L ⁻¹	HPLC-DAD SOP 3 Wasser BG ng L ⁻¹	GC-MS DVGW Wasser BG ng L ⁻¹	GC-MS ² SOP 4 Wasser BG _{Instr.} ^a ng L ⁻¹	LC-MS/MS SOP 5 Wasser BG _{Instr.} ^b / BG ng L ⁻¹ / ng L ⁻¹
Dimethoat	0,7-4 / 3	50			25	0,3 / 0,7
Dinoseb				50		
Dinoterb				50		
Diuron			50			3 / 7
DNOC				50		
Endrinaldehyd	3-40 / 7-40					
Epoxiconazol		50			2,5	
Etrimfos	1-3 / 0,7-3				1	0,2 / 1
Fenitrothion	1-10 / 3-10				5	10 / 100
Fenoprop				50		
Fenoxycarb					5	
Fenuron			50			
Fludioxonil					1	
Fluroxypyr				50		
Imidacloprid						0,5 / 2
Ioxynil				50		
Irgarol						0,4 / 1
Isofenphos					1	
Isoproturon		50	50		25	
Linuron	10-70 / 3-40	50				
Malathion	0,2-0,3 / 0,7-3				0,6	
MCPA				50		
Mecoprop				50		
Metalaxyl		50				
Metamitron		50	50		5	
Metazachlor		50			0,2	
Methabenzthiazuron			50			
Methamidophos	2-10 / 3-13					
Methidathion		50			1	
Metobromuron		50	50			
Metolachlor		50				
Metribuzin		50			1	
Mevinphos	0,7-0,3 / 1-3				1	0,2 / 3
Monolinuron	2-10 / 2-3	50				
Monuron			50			

Tab. 4-8 (Forts.): Übersicht der Analyseverfahren: Analyte und Bestimmungsgrenzen

Analyt	LLE, Frakt.	SPE	SPE	SPE, Deriv.	SPE	SPE
	GC-MS SOP 1 Zentrifugat/SPM BG ng L ⁻¹ / µg kg _{TM} ⁻¹	GC-NPD SOP 2 Wasser BG ng L ⁻¹	HPLC-DAD SOP 3 Wasser BG ng L ⁻¹	GC-MS DVGW Wasser BG ng L ⁻¹	GC-MS ² SOP 4 Wasser BG _{Instr.} ^a ng L ⁻¹	LC-MS/MS SOP 5 Wasser BG _{Instr.} ^b / BG ng L ⁻¹ / ng L ⁻¹
Nitrofen ^e						
Omethoat	1-3 / 1-7					
Oxamyl						1 / (3) ^c
Parathion-ethyl	2 / 1-3	50			25	6 / 20
Parathion-methyl	0,7-7 / 0,7-3	50	250		5	20 / 100
Pendimethalin		50			1	
Pirimicarb		50	100			
Prometryn			50		1	
Propanil	0,7-4 / 1-3					
Propachlor		50	250		2,5	
Propazin		50			1	0,6 / 2
Propetamophos	1-3 / 0,7-3					
Propham		50	50		1	
Propoxur		50	50		1	
Propyzamid			250			
Prosulfocarb		50	250		5	
Proximpham			50			
Pyrazophos					1	0,5 / 1
Sebuthylazin		50			1	
Simazin	1-3 / 3-7	50	50		2,5	
2,4,5-T				50		
2,4,5-T-isobutyl-ester	2-40 / 7-40					
2,4,5-T-methyl-ester	1-2 / 0,7-3					
2,4,5-T-isoctylester	1-20 / 3-10					
Tau-Fluvalinat					15	
Teflubenzuron						3 / 10
Terbuthylazin		50			1	0,7 / 1
Terbutryn					5	
Triadimefon			250			
Triadimenol		50			25	
Triallat		50			0,2	
Triasulfuron						0,4 / (7) ^c
Triazophos	2-20 / 3-7				5	
Trichloressigsäure ^d						
Triclopyr				50		

4 Chemisch-analytische Verfahren

Tab. 4-8 (Forts.): Übersicht der Analyseverfahren: Analyte und Bestimmungsgrenzen

Analyt	LLE, Frakt. GC-MS SOP 1 Zentrifugat/SPM BG ng L ⁻¹ / µg kg _{TM} ⁻¹	SPE GC-NPD SOP 2 Wasser BG ng L ⁻¹	SPE HPLC-DAD SOP 3 Wasser BG ng L ⁻¹	SPE, Deriv. GC-MS DVGW Wasser BG ng L ⁻¹	SPE GC-MS ² SOP 4 Wasser BG _{Instr.} ^a ng L ⁻¹	SPE LC-MS/MS SOP 5 Wasser BG _{Instr.} ^b / BG ng L ⁻¹ / ng L ⁻¹
Trifluralin	0,3-3 / 1-3	50			0,6	

LLE: Flüssig-Flüssig-Extraktion, **SPE:** Festphasenanreicherung, **Deriv.:** Derivatisierung, **Frakt.:** Fraktionierung

SOP: Standardarbeitsanweisung für das Analyseverfahren (siehe Anhang), **SPM:** Schwebstoff, **TM:** Trockenmasse

DVGW: Im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes (Gandraß et al., 1998; Pietsch et al., 1995) vom DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (Außenstelle Dresden) analysierte Parameter

^a Hypothetische Umrechnung der absoluten instrumentellen Bestimmungsgrenzen (BG_{Instr.}, in pg) auf das Gesamtverfahren (1 L Probe, Anreicherung auf 200 µL Extraktvolumen, 1 µL injiziert)

^b Hypothetische Umrechnung der absoluten instrumentellen Bestimmungsgrenzen (BG_{Instr.}, in pg) auf das Gesamtverfahren (1 L Probe, Anreicherung auf 1 mL Extraktvolumen, 10 µL injiziert)

^c Aufgrund geringer Reproduzierbarkeit nur halbquantitative Angaben möglich

^d DVGW: LLE, Derivatisierung, GC-ECD, BG 100 ng/L

^e DVGW: LLE, GC-ECD, BG 20 ng/L

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 km² 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.

- 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)	^a SOP 1
07/90 - 12/96	Hohnstorf km 569	Stichproben (14-tägig)	^b SOP 2, SOP 3
04/94 - 12/96	Wittenberge km 455	Monatsmischproben	^c SOP 2, SOP 3, DVGW
01/94 - 12/96	Magdeburg km 330	Monatsmischproben	^c DVGW
01/94 - 12/96	Barby km 295	Monatsmischproben	^c DVGW
01/94 - 12/96	Torgau km 155	Monatsmischproben	^c DVGW
01/94 - 12/96	Dresden km 60	Monatsmischproben	^c DVGW
04/94 - 12/96	Schmilka km 0	Monatsmischproben	^c SOP 2, SOP 3, DVGW
07/90	Untere Elbe	Längsprofil	^d SOP 2
03/91	Mittlere Elbe	Längsprofil	^{b, e} SOP 2
07/91	Mittlere Elbe	Längsprofil	^{b, e} SOP 2
05/94	Gesamte Elbe	Längsprofil	^{d, f} SOP 2
09/95	Gesamte Elbe	Längsprofil	^{d, f} SOP 2
9/98	Gesamte Elbe	Längsprofil	^{d, f} SOP 4
08/01	Gesamte Elbe	Längsprofil	^{d, g} 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)

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

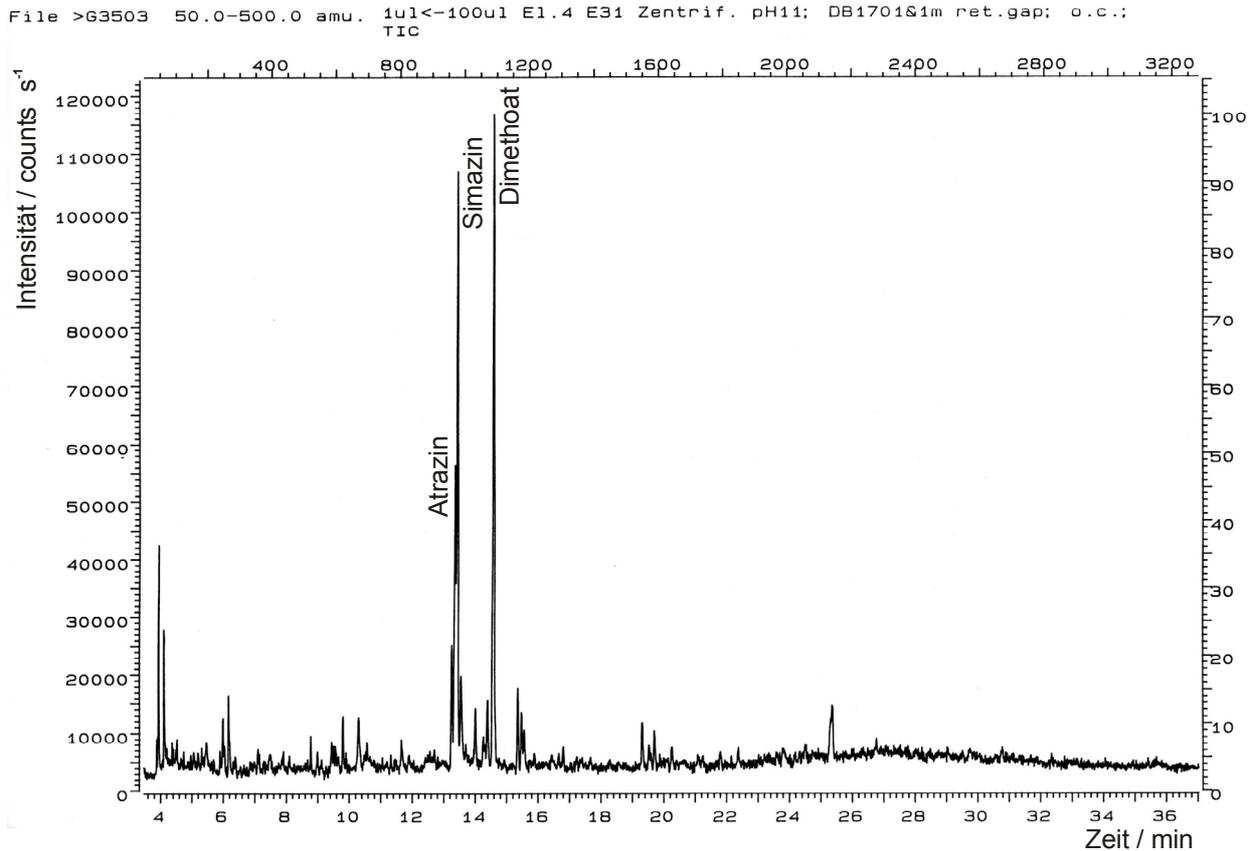


Abb. 5-2: Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) einer Elbe-Wasserprobe bei Brunsbüttel (19.7.1989, 11:07, Strom-km 697, Kenterpunkt Niedrigwasser, SOP 1, Zentrifugat, Extraktion bei pH 11, Fraktion 4)

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 m³/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 _{TM}	ng L ⁻¹	µg kg _{TM} ⁻¹	ng L ⁻¹	µg kg _{TM} ⁻¹	ng L ⁻¹	µg kg _{TM} ⁻¹	ng L ⁻¹	µg kg _{TM} ⁻¹
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.

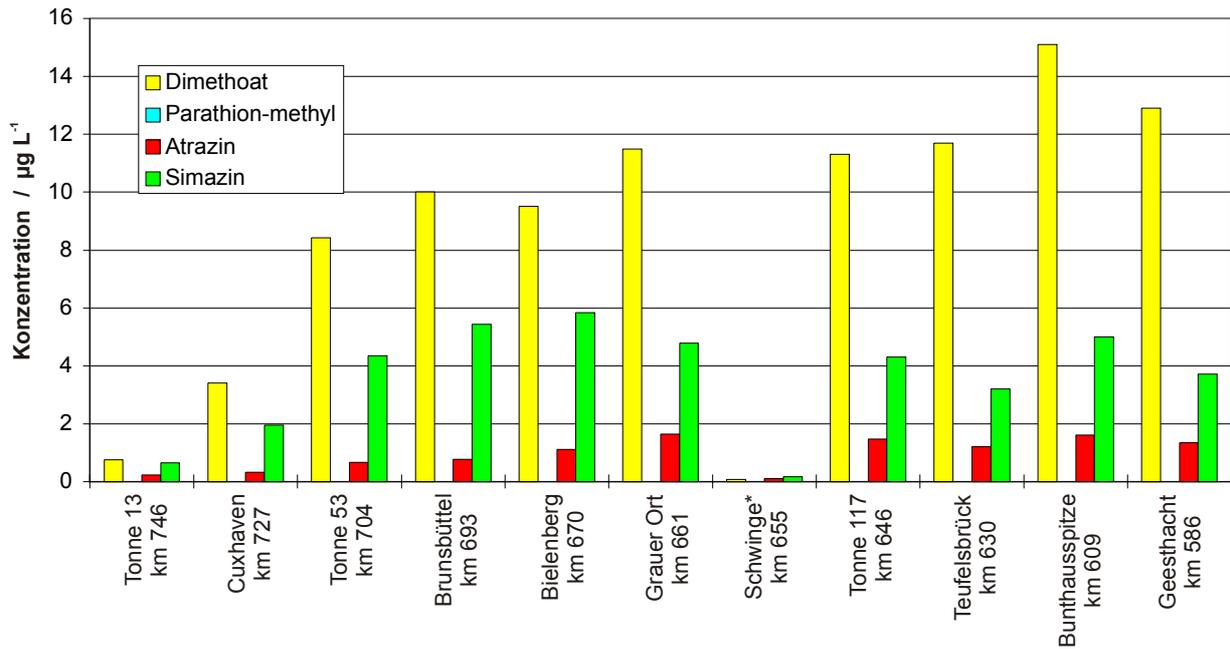


Abb. 5-3: Unterelbe-Längsprofil 10.7.1990 (SOP 2, SPE, GC-NPD). * Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe.

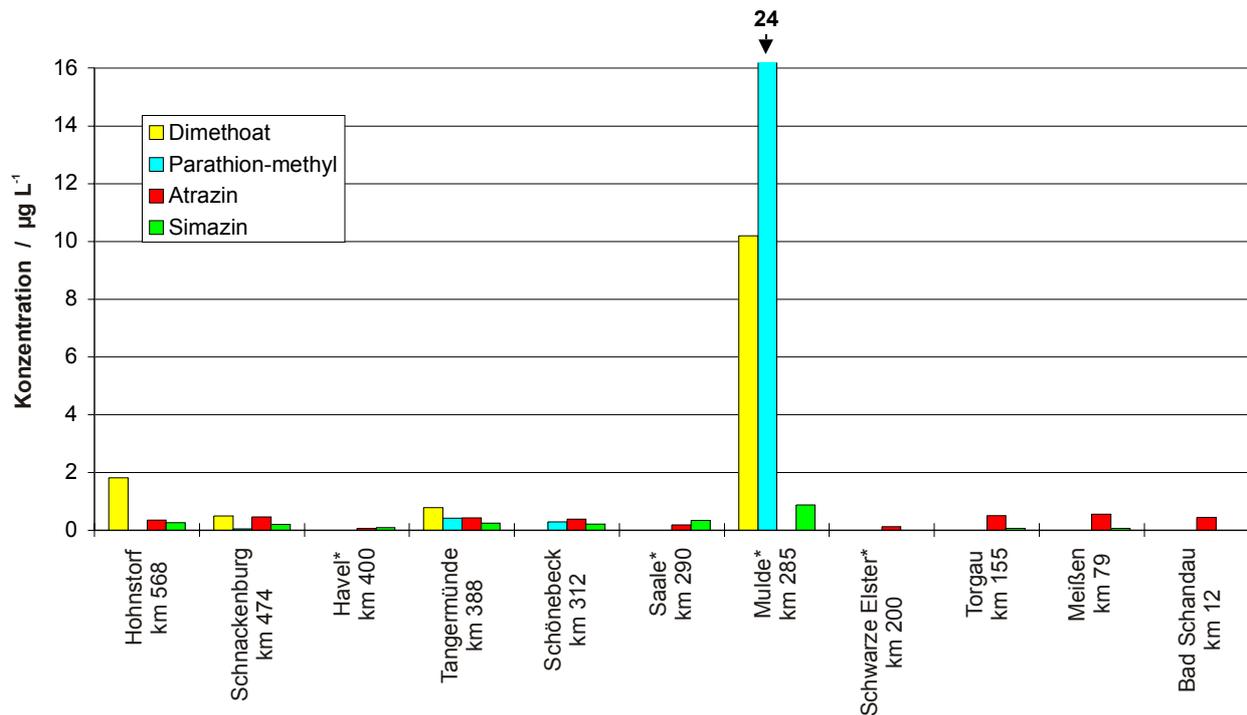


Abb. 5-4: Mittelbe-Längsprofil 23.-24.7.1991 (SOP 2, SPE, GC-NPD). * Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe.

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.

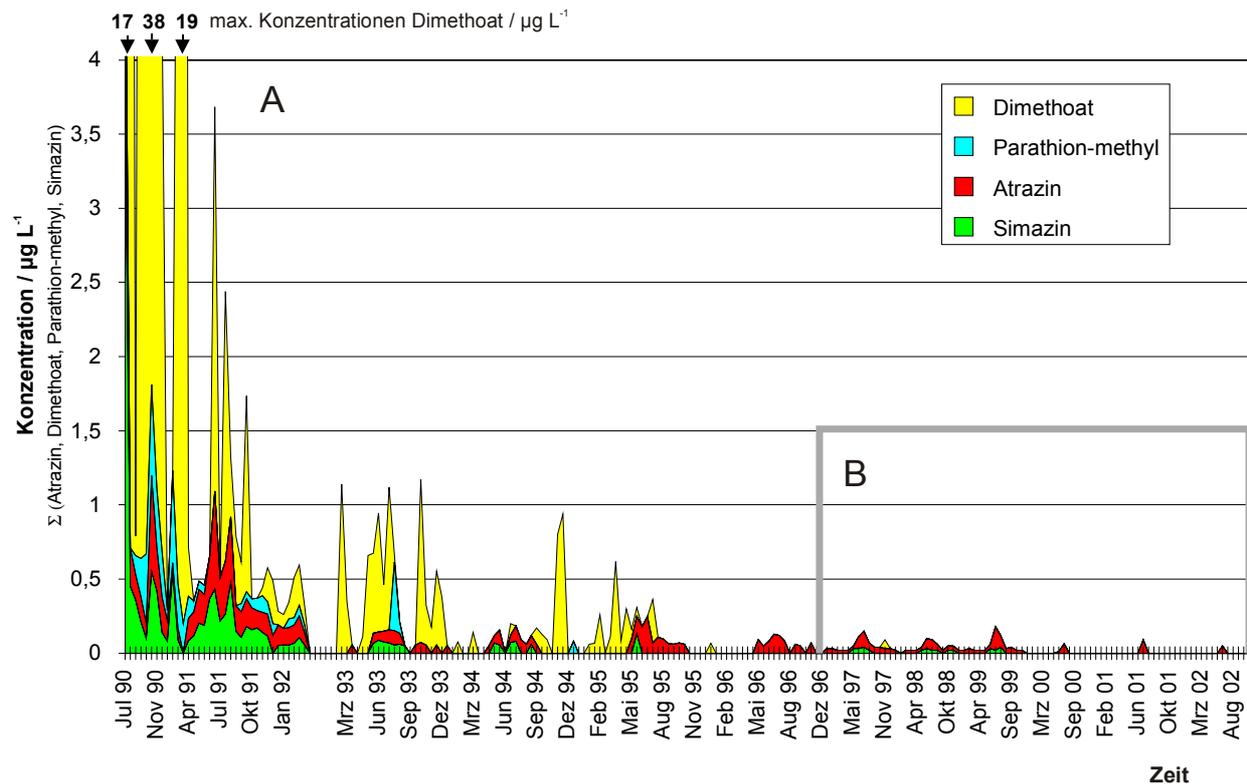


Abb. 5-5: Pestizide in der mittleren Elbe 1990 – 2002 (kumulative Konzentrationen für vier Wirkstoffe: (A) Hohnstorf (Strom-km 569, SOP 2, SPE, GC-NPD), B: Boizenburg (Strom-km 559, Daten aus ARGE Elbe 1997, 1998, 1999, 2000, 2001 und 2002a)

Die mit Abstand höchsten Konzentrationen wurden für Dimethoat im Zeitraum Sommer 1989 bis Frühjahr 1990 beobachtet (maximale Konzentration 38 µg/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 µg/L, Juli 1990), Parathion-methyl (0,62 µg/L, Januar 1991) und Simazin (3,7 µg/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 µg/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).

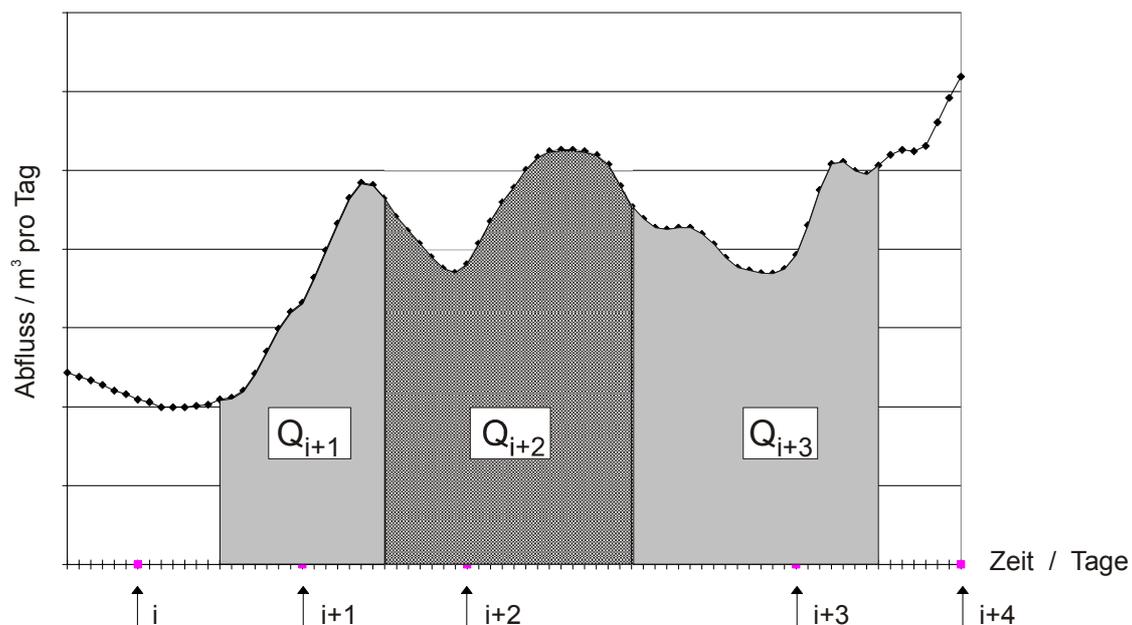


Abb. 5-6: Ermittlung der Abflusswerte für die Frachtenberechnung von Stichproben (Stichproben durch Pfeile gekennzeichnet)

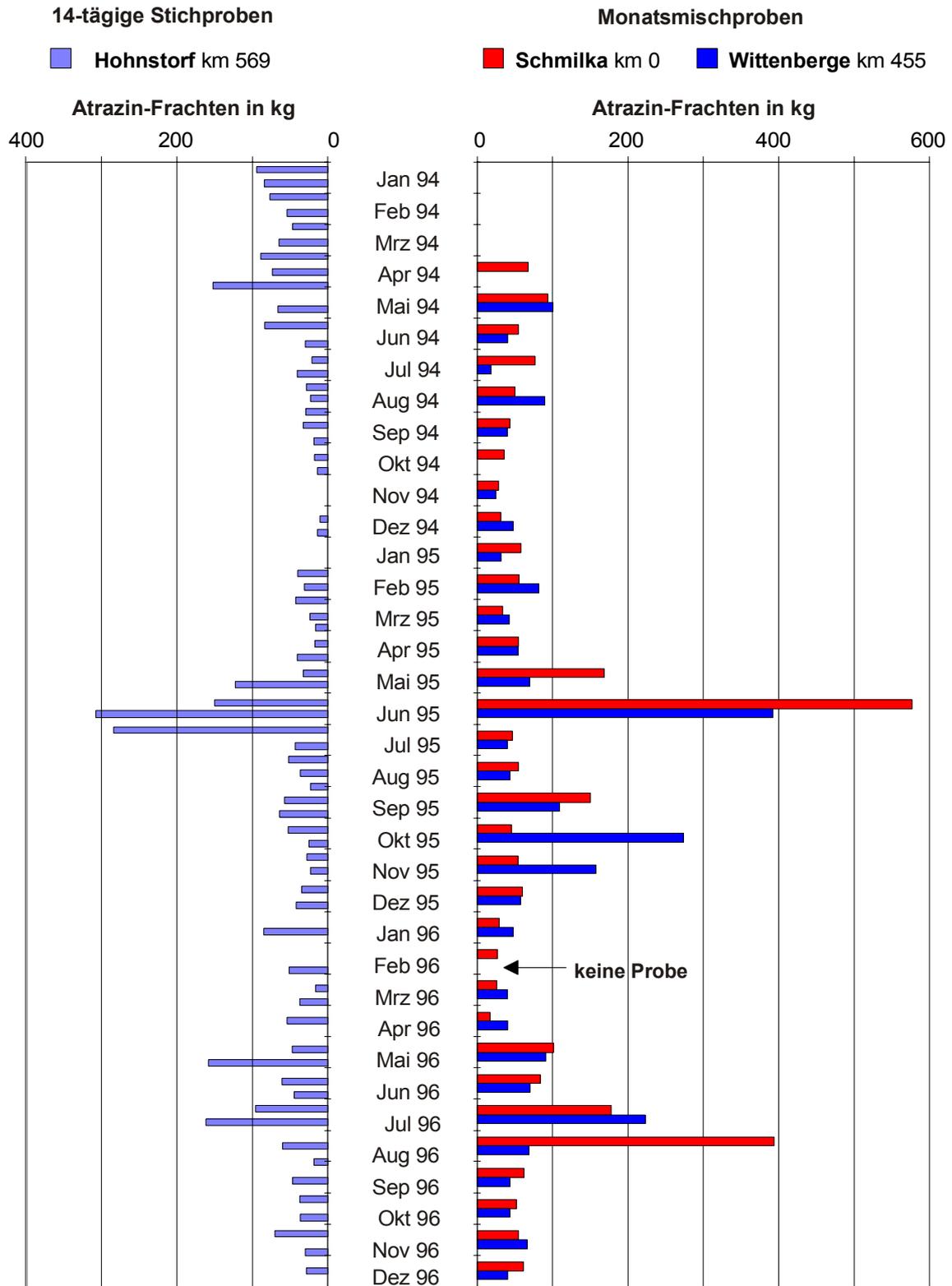
Hierbei liegt die Annahme zugrunde, dass die in den Stichproben ermittelten Konzentrationen repräsentativ für den Zeitraum zwischen den Stichproben waren. Dies führt möglicherweise zu einer größeren Ungenauigkeit der berechneten Einzelfrachten. Für die Ermittlung von Jahresfrachten sollten sich die Fehler 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 ³	Fracht / kg	Abfluss / m ³	Fracht / kg	Abfluss / m ³	Fracht / kg	Abfluss / m ³
Schmilka	480	4,7 E+09	1400	1,3 E+10	1100	1,0 E+10	2980	2,7 E+10
Wittenberge	360	1,5 E+10	1400	2,8 E+10	780	1,9 E+10	2540	6,2 E+10
Hohnstorf	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).

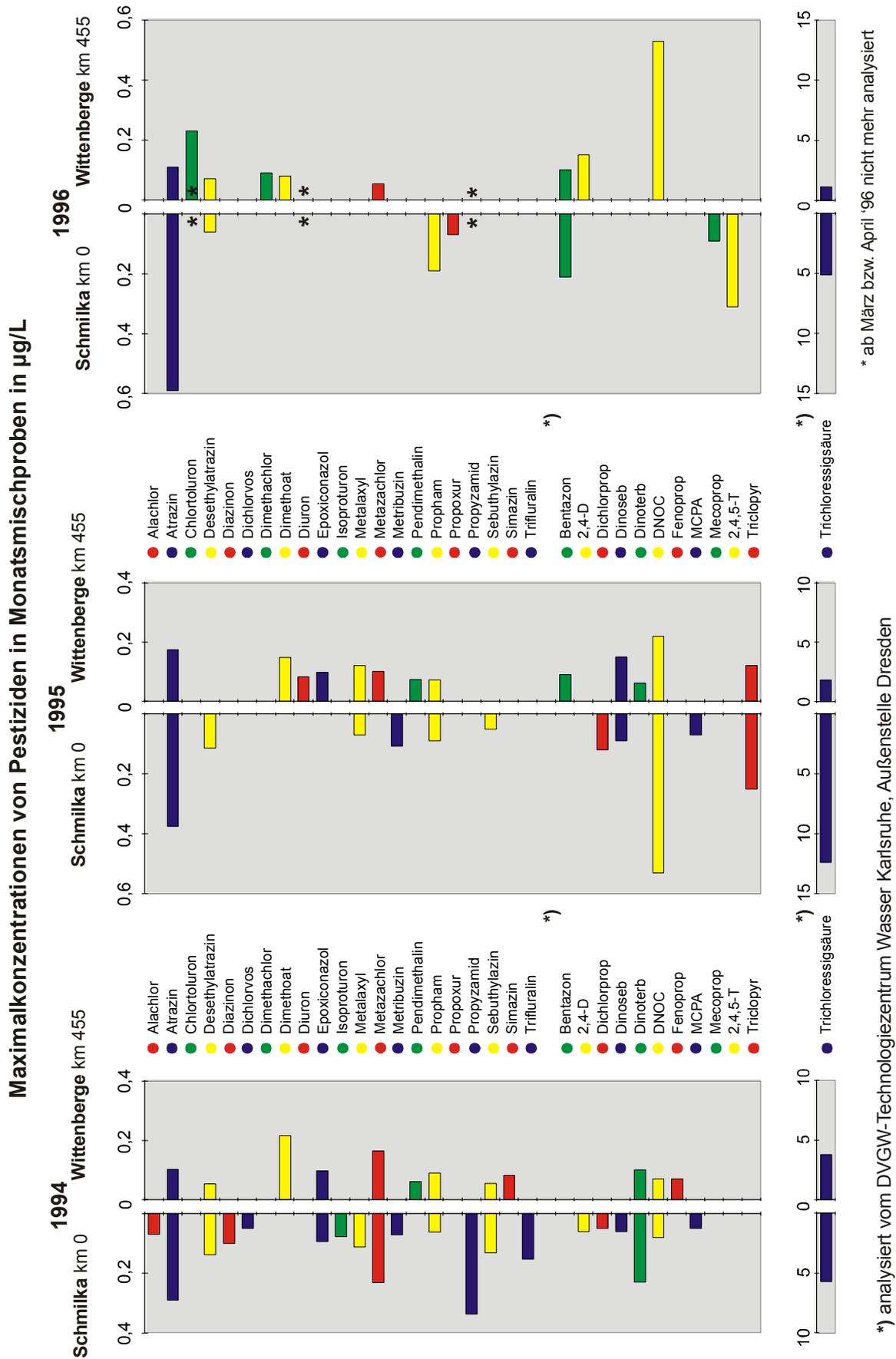


Abb. 5-8: Stoffspektrum in Schmilka und Wittenberge 1994-1996 (SOP 2, SPE, GC-NPD; SOP 3, SPE, HPLC-DAD; DVGW-Parameter: Daten aus Gandraß et al., 1998)

5 Fallbeispiel Elbe

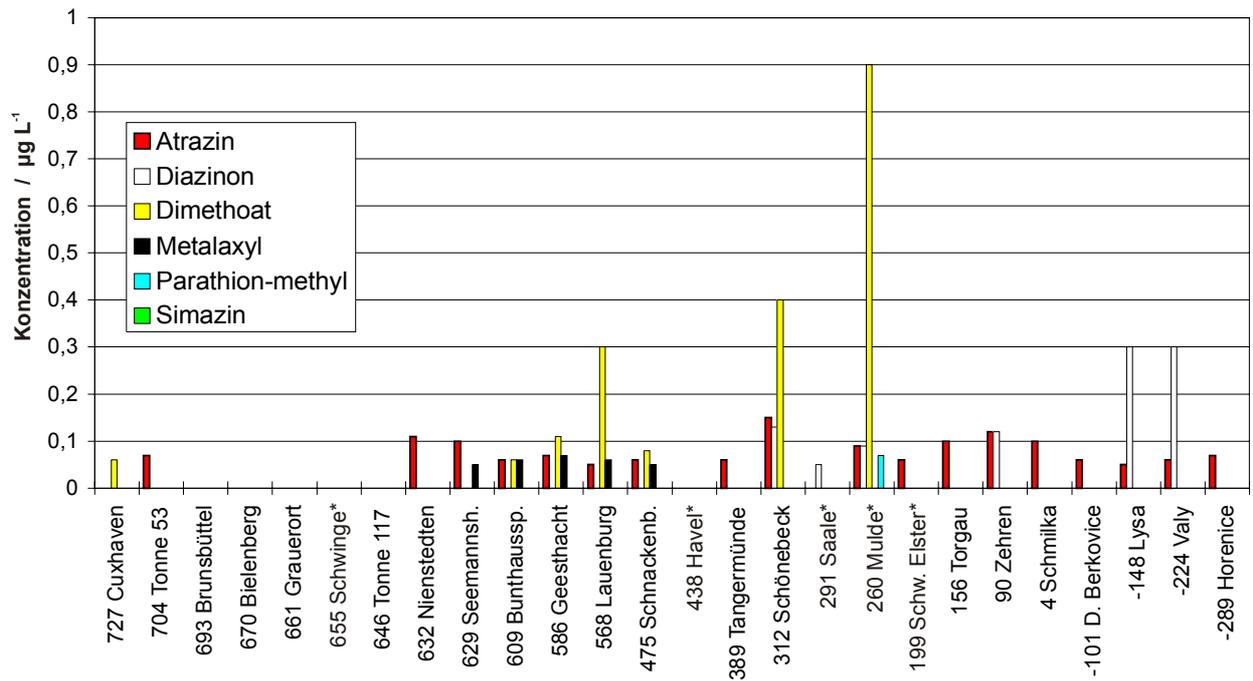


Abb. 5-9: Elbe-Längsprofil 10.-12.5.1994 (SOP 2, SPE, GC-NPD). Ausgewählte Wirkstoffe.
* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe. Ortsangaben mit Elbe-Stromkilometern.

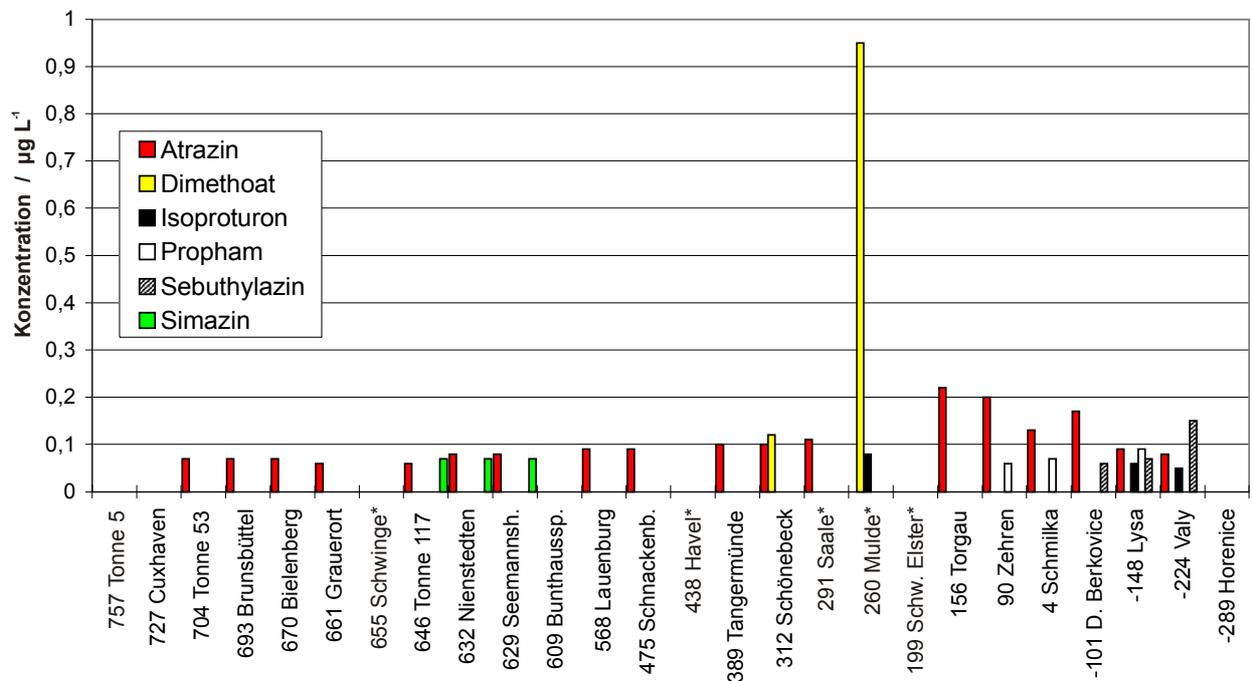


Abb. 5-10: Elbe-Längsprofil 11.-13.9.1995 (SOP 2, SPE, GC-NPD). Ausgewählte Wirkstoffe.
* Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe. Ortsangaben mit Elbe-Stromkilometern.

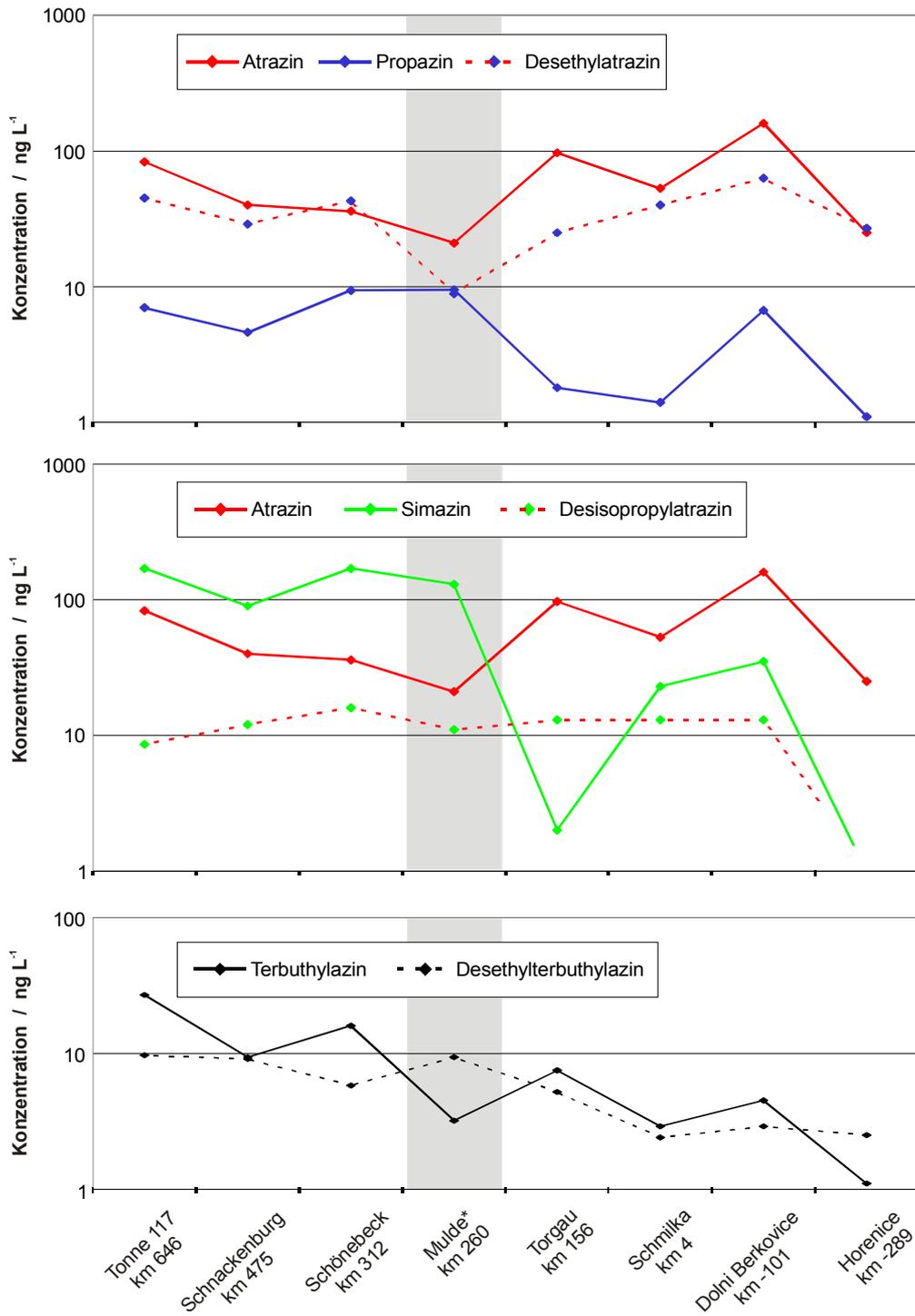


Abb. 5-11: Elbe-Längsprofil 7.-9.9.1998 (SOP 4, SPE, GC-MS²). Ausgewählte Triazin-Herbizide und ihre Metaboliten. Angaben semiquantitativ wegen höherer Messunsicherheiten aufgrund von Matrixeffekten. * Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die Elbe. Ortsangaben mit Elbe-Stromkilometern.

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-Perzentil¹ 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.

¹ 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 Stichproben¹
- Monatsmischproben an den Querschnitten Schmilka und Wittenberge
- Monatsmischproben an den Querschnitten Dresden, Torgau, Barby und Magdeburg²
- 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_{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

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

² 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_{max} : maximale beobachtete Konzentration

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

^a SPE, GC-NPD (SOP 2)

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

^c 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
Atrazin	a	Chlorfenvinfos	Azinphos-ethyl	Desethylatrazin	Alachlor
Dimethoat	b	Diazinon	Chlorpyrifos	Desisopropylatrazin	Bentazon
Diuron	c	Dichlorvos	Deltamethrin	Dimethachlor	Chloridazon
		Dinoseb	Parathion-ethyl	Epoxiconazol	Chlortoluron
		Dinoterb		Fenoprop	2,4-D
		Parathion-methyl		Pendimethalin	Dicamba
		Propoxur		Propham	Dichlorprop
		Trifluralin		Propyzamid	DNOC
				Sebuthylazin	Isoproturon
				Trichloressigsäure	Linuron
				Triclopyr	MCPA
				Bromuron	Mecoprop
				Dalapon	Metalaxyl
				Desethylterbuthylazin	Metazachlor
				Dichlobenil	Metribuzin
				Fenuron	Propachlor
				Methidathion	Simazin
				Monolinuron	2,4,5-T
				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

^a prioritär für die obere Elbe

^b prioritär für die Elbe unterhalb der Muldemündung

^c 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.

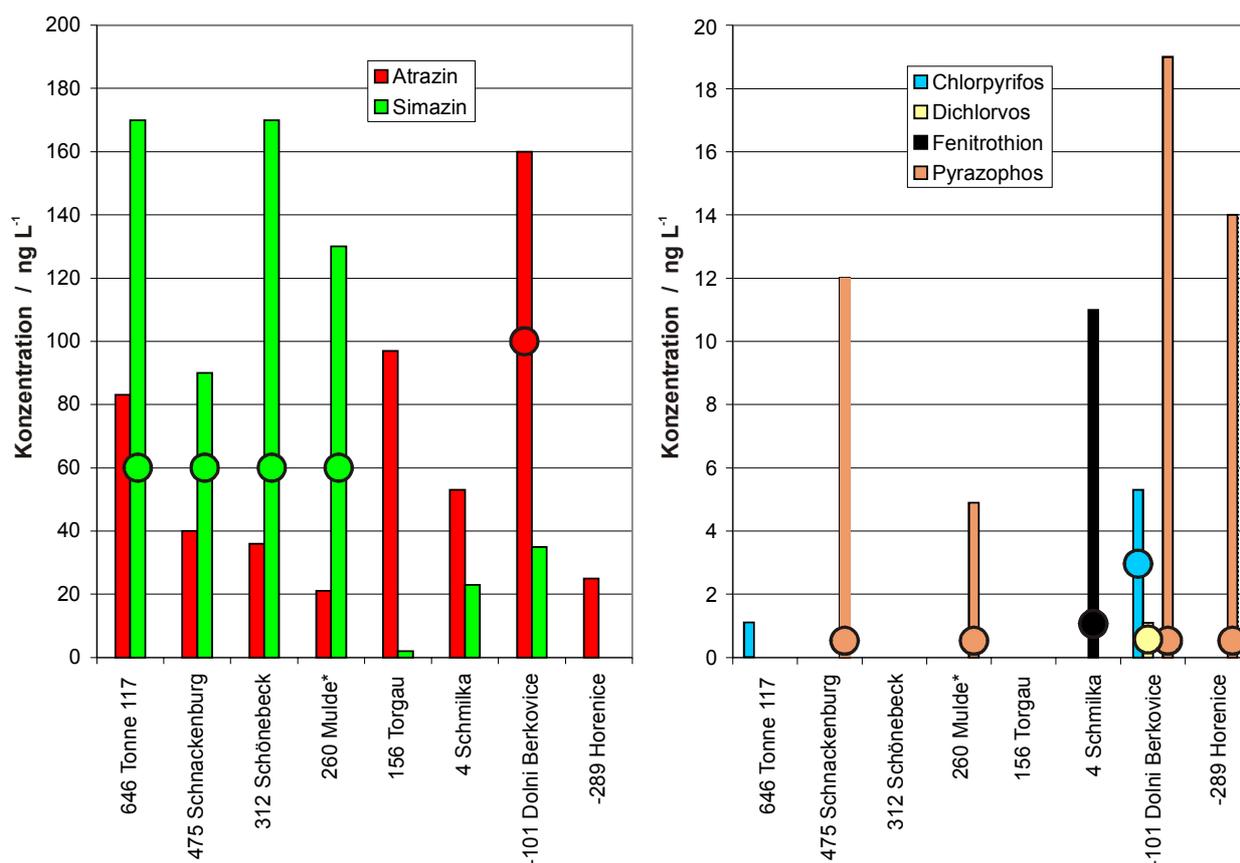


Abb. 5-12: Elbe-Längsprofil 7.-9.9.1998 (SOP 4, SPE, GC-MS²). Pestizide mit Positivbefunden und Konzentrationen größer als QC/QO-Werte (gefüllte Kreise in der Abbildung). Angaben semiquantitativ wegen höherer Messunsicherheiten aufgrund von Matrixeffekten. * Nebenfluss kurz vor der Einmündung in die 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

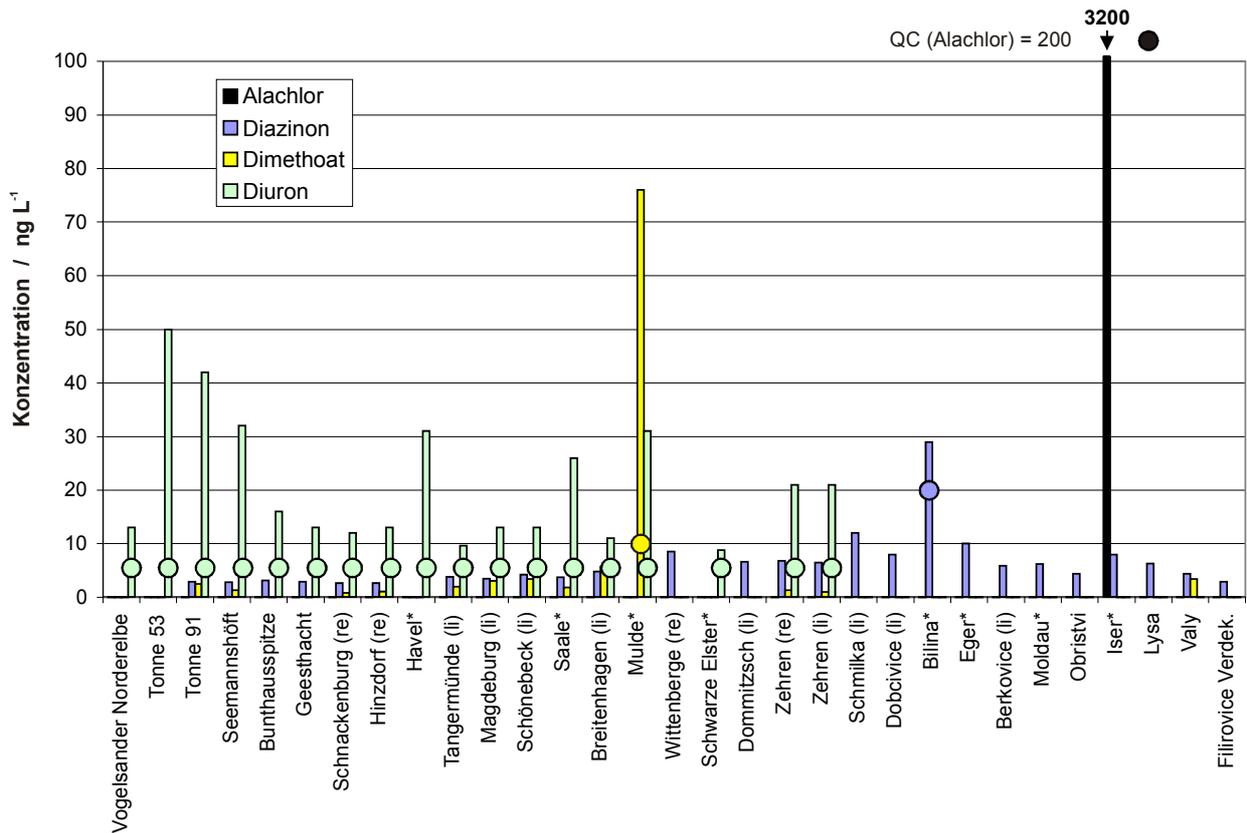


Abb. 5-13: Elbe-Längsprofil 20.-22.8.2001 (SOP 5, SPE, LC-MS/MS) Pestizide mit Positivbefunden und Konzentrationen größer als QC/QO-Werte (gefüllte Kreise in der Abbildung).

* 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 ^a		Untere Elbe ^b		Nebenflüsse der mittleren Elbe ^c	
		Messwerte	90-Perz. ^d ng/L	Messwerte	90-Perz. ^d ng/L	Messwerte	90-Perz. ^d 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

^a einschließlich der Messstellen Schmilka und Zehren

^b Messstellen Zollenspieker und Seemannshöft

^c Schwarze Elster, Mulde, Saale und Havel jeweils kurz vor der Einmündung in die Elbe

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

6 Diskussion und Ausblick

Die Entwicklung der chemischen Analyseverfahren war an den entsprechenden Fragestellungen ausgerichtet (Kriterien siehe Kapitel 4.2). Ein Screening-Verfahren erlaubte die erstmalige Bestimmung von Pestiziden im Elbeästuar. Daraufhin wurden Routineverfahren entwickelt, um das in der Elbe vorliegende Stoffspektrum und dessen zeitliche und räumliche Variabilität zu untersuchen. Hierbei konnten auch die im Elbeästuar aufgefallenen Hauptkomponenten stromaufwärts „zurückverfolgt“ werden und teilweise Einleitungen über die Mulde und mit hoher Wahrscheinlichkeit einer Punktquelle (Abwässer eines chemischen Betriebes) zugeordnet werden.

Die zeitlich und räumlich hoch aufgelösten Daten der Untersuchungen im Zeitraum 1994-1996 wurden in ASCII-codierter Form dem Bund/Länder-Messprogramm zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden mit dem Umweltbundesamt (Auftraggeber mehrerer Forschungsprojekte) eingehend diskutiert und in der Arbeitsgruppe M der ARGE Elbe vorgestellt. Eine Bewertung der Pestizidbelastung für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ (AQL) war wegen fehlender QC/QO-Daten und zum Teil unzureichender Bestimmungsgrenzen der damaligen Analyseverfahren nur eingeschränkt möglich (Kapitel 5.6). Von den 76 untersuchten Analyten wurden Atrazin, Dimethoat und Diuron als prioritäre Pestizide für die Elbe im Untersuchungszeitraum eingestuft. 33 Pestizide wurden als eindeutig nicht-prioritär eingestuft. Acht Pestizide mit Positivbefunden wurden als eventuell prioritär eingestuft. Für 25 Pestizide liegen nach jetzigem Kenntnisstand nach wie vor keine QC/QO-Daten vor.

Der Fokus richtete sich daraufhin auf die Entwicklung chemischer Analyseverfahren zur sicheren Identifizierung und Quantifizierung von Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten. Es wurden zwei Verfahren entwickelt, mit denen in Elbe-Längsprofilen Wirkstoffe im unteren ng/L-Bereich in Konzentrationen oberhalb von QC/QO-Werten nachgewiesen wurden. Eines der beiden Verfahren war aufgrund von Signalsuppressionen für eine Reihe von Analyten nur für semiquantitative Bestimmungen einsetzbar.

Im Folgenden soll ein Ausblick gegeben werden. Hierbei soll für das Fallbeispiel Elbe hinterfragt werden, inwieweit eine Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe möglich ist und welche Anforderungen hierfür an Untersuchungsstrategien und insbesondere an chemische Analyseverfahren zu stellen sind.

Ausblick – Chemische Analyseverfahren

Aufgrund eigener Messdaten und der Ergebnisse von Untersuchungsprogrammen der IKSE und der ARGE Elbe wird deutlich, dass sich seit Mitte der 90er Jahre die Konzentrationen der untersuchten Pestizide in der überwiegenden Zahl der Fälle unter den Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg/L bewegt haben (Kapitel 5.6). Damit rücken Wirkstoffe mit niedrigen QC/QO-Werten für das Schutzgut (AQL) in den Mittelpunkt des Interesses, womit es erforderlich wird, entsprechend nachweisstarke Analyseverfahren zu entwickeln und einzusetzen, um eine Bewertung überhaupt zu ermöglichen. Aufgrund des niedrigen Konzentrationsniveaus ist eine hohe Spezifität des Analyseverfahrens erforderlich. Am geeignetsten hierfür ist der Einsatz massenspektrometrischer Verfahren, wobei eine sehr hohe Spezifität bei niedriger Auflösung durch Tandem-Massenspektrometer auf Quadrupolbasis erreicht werden kann. Generell sind Multi-

Analyt-Verfahren anzustreben, die ein breites Spektrum relevanter Wirkstoffe simultan bestimmen können. Da die meisten der heute zugelassenen Pestizide, abgesehen von Pyrethroiden, relativ gut wasserlöslich sind, konzentriert sich die Untersuchung dieser Wirkstoffe auf die Wasserphase (vergl. Kapitel 2.5). Der Einsatz einer LC-MS/MS-Kopplung bietet den Vorteil bezüglich der Polarität und weiterer Stoffeigenschaften ein breites Spektrum an Wirkstoffen abdecken zu können. Die im Vergleich zur GC geringere Trennleistung der LC kann wegen der hohen Spezifität der MS/MS-Bestimmung in Kauf genommen werden. Der Anreicherungsschritt sollte bezüglich Zeit- und Arbeitsaufwand möglichst einfach handhabbar sein, womit die SPE die Methode der Wahl ist.

Den genannten Anforderungen entspricht am besten das entwickelte und validierte LC-MS/MS-Verfahren (Kapitel 4.4.4, SOP 5). Die bei diesem Verfahren auftretenden Signalsuppressionen durch Matrixeffekte, bei einzelnen Analyten bis zu 35%, erfordern eine Korrektur der Messwerte durch in parallel aus Aufstockversuchen ermittelten Wiederfindungsraten für das Gesamtverfahren, was einen erheblichen zusätzlichen Aufwand bedingt. Geringere Aufkonzentrierungsfaktoren in der Probenanreicherung würden die Signalsuppression erniedrigen aber entsprechend auch die Bestimmungsgrenzen erhöhen, was bezüglich der QC/QO-Werte einer Reihe von Wirkstoffen nicht akzeptabel ist. LC-MS/MS-Geräte auf Quadrupolbasis der neuesten Generation sind um ca. eine Größenordnung nachweisstärker als das verwendete Gerät. Damit würden sich voraussichtlich bei Beibehaltung der Bestimmungsgrenzen des Verfahrens die Matrixeffekte soweit reduzieren, dass eine Korrektur bezüglich der Wiederfindungsraten des Gesamtverfahrens entfallen könnte.

Prinzipiell wäre eine anzustrebende Verringerung des Matrixeffektes durch Abtrennung eines erheblichen Anteils der störenden Matrixkomponenten durch einen zwischengeschalteten Cleanup-Schritt wünschenswert. Aufgrund des breiten Polaritätsspektrums der Analyte sind Trennprinzipien die auf der Polarität der Substanzen beruhen ('normal-phase' (NP)- und 'reversed-phase' (RP)-Chromatographie) nicht anwendbar. Prinzipiell möglich wäre eine Abtrennung höhermolekularer Probeninhaltsstoffe über Größenausschluss-Chromatographie (SEC). Des Weiteren wäre der Einsatz von 'restricted access medium' (RAM)-Materialien für eine Säulen-chromatographische Trennung möglich (Hogendoorn, 2000). RAM-Säulen vereinigen die RP- und SEC-Trennprinzipien, wobei größere Moleküle von der Wechselwirkung mit der stationären Phase (RP) ausgeschlossen werden und somit zuerst von der Säule eluieren. Gleichzeitig erfolgt eine chromatographische Auftrennung der kleinen Moleküle (u.a. Analyte). Eine LC-MS/MS-Kopplung unter Verwendung einer RAM-Säule würde somit quasi einen Cleanup-Schritt für höhermolekulare Probeninhaltsstoffe beinhalten.

Für den Einsatz von Multi-Analyt-Verfahren in größeren Messreihen wäre es weiterhin von Vorteil, die 'off-line'-SPE durch eine automatisierte 'on-line'-SPE zu ersetzen, wie es bereits von Koal et al. (2003) realisiert wurde. Hierdurch wäre ein größerer Probendurchsatz bei geringerem Arbeitsaufwand möglich.

Ausblick – Untersuchungsstrategien und Bewertung

Die notwendige Voraussetzung für eine Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe und von Oberflächengewässern im Allgemeinen bilden zum einen Messreihen mit adäquaten Daten-

sätzen (Konzentrationsdaten) zum anderen toxikologisch begründete Qualitätsziele für Pestizide.

In Bezug auf verfügbare QC/QO-Werte (AQL) besteht nach wie vor ein großes Defizit (Kapitel 3). Für 106 Analyte der vorliegenden Arbeit waren lediglich für 36 Wirkstoffe QC/QO-Werte verfügbar die in Deutschland von der IKSE, IKSR und LAWA festgelegt wurden. Durch Ausdehnung der Recherche auf aktuelle, international verfügbare Daten konnten für insgesamt 65 der 106 Analyte QC/QO-Werte zusammengestellt werden. An diesem Beispiel wird deutlich, dass wegen fehlender QC/QO-Werte eine Bewertung für das Schutzgut AQL für einen Großteil der Wirkstoffe nicht möglich ist.

Um eine Bewertung durch einen Vergleich von 90-Perzentilen von Konzentrationsdaten mit Qualitätszielen vornehmen zu können, analog zur Vorgehensweise der IKSE, IKSR und LAWA, ist eine repräsentative Erfassung der auftretenden Konzentrationen notwendig. Wie die Untersuchungen gezeigt haben ist von einer hohen zeitlichen und räumlichen Variabilität von in der Elbe auftretenden Pestizide auszugehen (Kapitel 5.6). Dies ist erklärbar durch episodenhafte, kurzzeitige, lokale Einträge aus der Landwirtschaft und anderen Quellen. Bei 14-tägigen bzw. 28-tägigen Stichproben, wie sie an den meisten Messstellen der IKSE und ARGE-Elbe erfolgen, ist nicht davon auszugehen, dass episodenhafte Einträge repräsentativ erfasst werden. In eigenen Messprogrammen wurden daher Monatsmischproben an zwei Querschnitten über drei Jahre genommen. Hierzu wurden Tages-Stichproben genommen, die in Aluminiumflaschen eingefroren gelagert wurden und nach dem Auftauen vor der Analyse zu Monatsmischproben vereinigt wurden. Dies sollte eine repräsentative Beprobung weitestgehend sicherstellen. Hierbei ist bezüglich der Stabilität der Analyte Vorsicht geboten. Die ursprünglichen Zielanalyte 2,4-DB und MCPB waren bei dieser Vorgehensweise nicht stabil und konnten nicht analysiert werden (Gandraß et al., 1988).

Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt ist das zu untersuchende Stoffspektrum. In Deutschland sind zur Zeit 239 und in Tschechien 352 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zugelassen (Kapitel 1). Zudem hat sich das Spektrum zugelassener Pestizide gerade in den letzten Jahren deutlich gewandelt (Kapitel 2.3). Ein entsprechend großes Stoffspektrum im Rahmen eines Monitoring-Programms zu analysieren bedeutet auch bei Einsatz von Multi-Analyt-Verfahren einen extrem hohen Kostenaufwand, der nicht ohne Weiteres zu rechtfertigen ist. Demzufolge wäre es sinnvoll, das zu untersuchende Stoffspektrum deutlich einzuengen und Monitoring-Programme auf für das Flusseinzugsgebiet relevante Wirkstoffe zu begrenzen.

Ein interessanter Ansatz (het harmonicamodel, das „Quetschkommoden-Modell“) wurde 1999 auf nationaler Ebene in Holland unternommen (RIZA, 2000). Der Name versinnbildlicht eine Strategie, um eine flexible Anpassung von Monitoring-Programmen „für die sich schnell wechselnde Stoffgruppe von Pflanzenschutzmitteln“ vornehmen zu können. Es wurden neben anderen Analyten 345 Pestizide in Wasser und 232 Pestizide in SPM untersucht. Die Beprobungen wurden 21 mal in typischen Applikationsperioden von Pestiziden an sieben ausgewählten Stellen durchgeführt, um Einträge von Pestiziden in die wichtigsten holländischen Oberflächengewässer aber auch Einträge aus dem Rheineinzugsgebiet zu berücksichtigen. Für 81 Pestizide wurden ein- bzw. mehrfache Positivbefunde festgestellt. Von 20 in SPM festgestellten Pestiziden, wurden bis auf unpolare klassische chlorierte Insektizide und Pyrethroide sowie den Wirkstoff Abamectin alle Substanzen ebenfalls in der Wasserphase festgestellt, was

die Vorgehensweise der eigenen Untersuchungen bestätigt. Von den 81 Wirkstoffen mit Positivbefunden wurden 46 Substanzen für weitergehende Untersuchungen ausgewählt. Kriterien hierfür waren die Überschreitung von Qualitätszielen und eine Anzahl von mindestens fünf Positivbefunden. Im Monitoring-Programm von RIZA waren zu diesem Zeitpunkt interessanterweise 26 der 46 als möglicherweise relevant eingestuften Pestizide nicht enthalten. Umgekehrt waren 39 Analyte des Monitoring-Programms nach diesen Untersuchungen nicht relevant!

Ein Blick auf die Ergebnisse des Monitoring-Programms der ARGE Elbe für das Jahr 2002 (Kapitel 5.6, Tab. 5-5) zeigt, dass von 15 in der Wasserphase untersuchten Pestiziden einzig und allein Atrazin als prioritärer Stoff für die mittlere Elbe bezüglich der Schutzgüter AQL und Trinkwasser einzustufen war. Für vier Wirkstoffe ist eine Beurteilung wegen fehlender QC/QO-Werte für das Schutzgut AQL nach meinem Kenntnisstand nicht möglich. Für zwei Pestizide war aufgrund unzureichender analytischer Bestimmungsgrenzen an einigen Messstellen kein Vergleich der 90-Perzentile mit QC/QO-Werten möglich.

Eine Anpassung des Monitoring-Programms für Pestizide in der Elbe nach dem RIZA-Ansatz wäre begrüßenswert. Eigene Untersuchungen von Elbe-Längsprofilen 1998 und 2001 (Kapitel 5.6) bestätigen die zumindest zeitweise Überschreitung von QC/QO-Werten von Pestiziden, die in den Monitoring-Programmen der ARGE-ELBE und der IKSE nicht erfasst werden.

Eine prinzipiell mögliche weitere Vorgehensweise zur Auswahl eventuell für die Elbe relevanter Wirkstoffe für nachfolgende Untersuchungen ist die Modellierung von Pestizideinträgen in die Elbe. Bach et al. (2000) verglichen aus der Modellierung von diffusen Einträgen aus der Landwirtschaft für das Bezugsjahr 1993/94 berechnete Konzentrationen für Monate mit hohem Werkstoffeintrag mit verfügbaren Qualitätszielen (Kapitel 2.5, Tab. 2-1). Für die modellierten Pestizide ließ sich feststellen, dass die für das Bezugsjahr berechnete Konzentration von Isoproturon in der Elbe am Querschnitt Schnackenburg im Bereich des Trinkwassergrenzwertes lag. Bezüglich der insgesamt 19 Pestizide waren für vier Wirkstoffe mit niedrigen QC/QO-Werten für das Schutzgut AQL die Modellierungsergebnisse zu ungenau für eine Überprüfung. Für alle weiteren Pestizide lagen die berechneten Konzentrationen unterhalb der QC/QO-Werte. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die Autoren 42 Pestizide mit den höchsten Verkaufsmengen modellierten, aber für das Elbeeinzugsgebiet berechnete Monatskonzentrationen nur für 19 Pestizide publizierten, für die von der LAWA Qualitätsziele vorlagen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden chemische Analyseverfahren zur Bestimmung von Pestiziden in Oberflächengewässern entwickelt und eingesetzt, um am Fallbeispiel Elbe die Belastung zu ermitteln und eine Bewertung durch Vergleich mit Qualitätskriterien (QC) und Qualitätszielen (QO) für die Schutzgüter „Trinkwasser“ und „aquatische Lebensgemeinschaft“ (AQL) vorzunehmen. Betrachtet man das Elbeeinzugsgebiet, so kommt ein breites Stoffspektrum von Wirkstoffen in Frage, das aus der Anwendung in der Landwirtschaft und aus anderen diffusen, aber auch Punktquellen, in das Gewässer gelangen kann. Zum jetzigen Zeitpunkt sind in Deutschland 239 und in Tschechien 352 Wirkstoffe zugelassen. Das Spektrum zugelassener Wirkstoffe befindet sich im stetigen Wandel und veränderte sich in den letzten Jahren stark durch Harmonisierungsbestrebungen der gesetzlichen Regelungen auf europäischer Ebene.

Im Vergleich dazu umfasste das untersuchte Stoffspektrum insgesamt 106 Analyte. Hiervon wurden 82 Substanzen mit selbst entwickelten Analyseverfahren bestimmt. Zur Bewertung mit herangezogenen wurden weitere Analysenergebnisse des DVGW Technologiezentrums Wasser, Karlsruhe, Außenstelle Dresden, die in einem vom Umweltbundesamt geförderten Projekt im Rahmen eines Unterauftrags erzielt wurden. Insbesondere zur Diskussion der Leistungscharakteristika und Weiterentwicklung von Analyseverfahren, wurden weiterhin Ergebnisse einer von mir fachlich betreuten und in meiner Arbeitsgruppe angefertigten Dissertation verwendet.

Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich auf die Wasserphase, d.h. gelöst im Wasserkörper vorliegende Wirkstoffe. Dieses ist insofern berechtigt, da abgesehen von klassischen, inzwischen verbotenen, unpolaren chlorierten Pestiziden und Pyrethroiden, die Wirkstoffe nur zu einem geringen Anteil an Schwebstoffe (SPM) bzw. Sediment gebunden vorliegen.

Die entwickelten Analyseverfahren ermöglichten 1989 eine erstmalige Identifizierung und Quantifizierung von Pestiziden in hohen Konzentrationen (unterer $\mu\text{g/L}$ -Bereich) im Elbeästuar, nach der Wiedervereinigung deren Rückverfolgung zu industriellen Punktquellen in der ehemaligen DDR (Stichproben und Längsprofile), eine Erfassung der historischen Entwicklung der Belastungssituation in den 90er Jahren, die Feststellung der zunehmenden Bedeutung von Einträgen aus diffusen Quellen im Vergleich zu Punktquellen sowie die Ermittlung des Stoffspektrums und der zeitlichen und örtlichen Variabilität innerhalb eines Zeitraumes von drei Jahren (Monatsmischproben und Zeitreihen an unterschiedlichen Querschnitten der Elbe sowie Längsprofile).

Ein wesentliches Problem bei der Bewertung der Pestizidbelastung im Hinblick auf das Schutzgut AQL war und ist die Tatsache, dass für viele Wirkstoffe QC/QO-Daten nicht verfügbar sind. Aufgrund der fortschreitenden Diskussion und der damit zwischenzeitlich verbesserten Datenlage wurden für die untersuchten Analyte aktuelle QC/QO-Werte neu zusammengestellt. Für die 106 Analyte der vorliegenden Arbeit waren lediglich für 36 Wirkstoffe QC/QO-Werte verfügbar die in Deutschland von der IKSE, IKSR und LAWA festgelegt wurden. Durch Ausdehnung der Recherche auf aktuelle, international verfügbare Daten konnten für insgesamt 65 der 106 Analyte QC/QO-Werte zusammengestellt werden.

Auf dieser Basis wurde eine Neubewertung von Messreihen vorgenommen, die eine hinreichende zeitliche Messdatendichte aufweisen. Hierbei wurde analog zur Vorgehensweise der IKSE, IKSR und LAWA verfahren und aus den Konzentrationsdaten errechnete 90-Perzentile zur Bewertung herangezogen.

Für den Untersuchungszeitraum 1994 – 1996, für den zeitlich und räumlich hochaufgelöste Daten der Untersuchungen vorliegen, wurden von den 76 untersuchten Analyten Atrazin, Dimethoat und Diuron als prioritäre Pestizide für die Elbe im Untersuchungszeitraum eingestuft. 33 Pestizide wurden als eindeutig nicht-prioritär eingestuft. Acht Pestizide mit Positivbefunden wurden als eventuell prioritär eingestuft. Für 25 Pestizide liegen nach jetzigem Kenntnisstand nach wie vor keine QC/QO-Daten vor. Für einen wesentlichen Anteil der untersuchten Wirkstoffe war eine Bewertung aufgrund unzureichender analytischer Bestimmungsgrenzen zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.

Die Daten wurden in ASCII-codierter Form dem Bund/Länder-Messprogramm zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse wurden mit dem Umweltbundesamt (Auftraggeber mehrerer Forschungsprojekte) eingehend diskutiert und in der Arbeitsgruppe M der ARGE Elbe vorgestellt.

Der Fokus richtete sich im weiteren Verlauf auf die Entwicklung chemischer Analyseverfahren zur sicheren Identifizierung und Quantifizierung von Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten. Es wurden zwei Verfahren entwickelt, mit denen in Elbe-Längsprofilen Wirkstoffe im unteren ng/L- bzw. sub-ng/L-Bereich in Konzentrationen oberhalb von QC/QO-Werten nachgewiesen wurden. Eines der beiden Verfahren war aufgrund von Signalsuppressionen für eine Reihe von Analyten nur für semiquantitative Bestimmungen einsetzbar.

Im Hinblick auf die Anforderungen zur Bewertung der Pestizidbelastung in der Elbe erwies sich eine Festphasenanreicherung (SPE) mit nachfolgender LC-MS/MS-Bestimmung am geeignetsten. Das Verfahren erlaubt ein breites Spektrum an Wirkstoffgruppen stark unterschiedlicher Polarität gleichzeitig zu bestimmen (Multi-Analyt-Verfahren). Nachteilig wirkten sich Signalsuppressionen bedingt durch Matrixeffekte (bei einzelnen Analyten bis zu 35%) aus, die eine Korrektur der Ergebnisse durch über parallel in Aufstockversuchen ermittelte Wiederfindungsraten für das Gesamtverfahren erfordern. Eine Verringerung der Signalsuppression lässt sich prinzipiell unter Beibehaltung der Bestimmungsgrenzen durch den Einsatz eines LC-MS/MS-Gerätes der neusten Generation erzielen. Hiermit wird eine etwa 10-fach höhere Nachweisstärke erzielt, was eine entsprechende Verringerung des Anreicherungs-faktors der Probenvorbereitung erlaubt.

Zwei Routine-Verfahren (SPE, GC-NPD bzw. HPLC-DAD) erwiesen sich als geeignet, um das Stoffspektrum und die Belastung für die meisten Analyte in Konzentrationsbereichen unterhalb des Trinkwassergrenzwertes (0,1 µg/L je Einzelwirkstoff) zu ermitteln. Aus heutiger Sicht ist das HPLC-DAD-Verfahren jedoch für Oberflächenwasser-Proben nur bedingt geeignet, da es aufgrund koeluiender, im UV absorbierender Probeninhaltsstoffe die Gefahr von Falsch-Positiv-Befunden birgt.

Ein Verfahren bei dem ein Ion Trap Massenspektrometer eingesetzt wurde (SPE, GC-MS²) wies eine dem LC-MS/MS-Verfahren vergleichbare hohe Spezifität und Nachweisstärke auf, war wegen stark variierender Matrixeffekte (bis maximal 80% Signalüberhöhung) jedoch für einige Analyte nur semi-quantitativ einsetzbar. Es wurde wegen dieser und anderer gerätetechnischer Probleme nicht weiterentwickelt und validiert.

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass für Pestizide in der Elbe eine hohe zeitliche und räumliche Variabilität der Konzentrationen besteht, erklärbar durch episodenhafte, kurzzeitige Einträge aus der Landwirtschaft, abhängig von Applikationsperioden, Wetterbedingungen und anderen Faktoren. Dies bedeutet, dass bei 28-tägigen bzw. 14-tägigen Stichproben, wie sie i.d.R. in Monitoring-Programmen der IKSE und der ARGE Elbe durchgeführt werden, die Gefahr besteht, bei der Berechnung der 90-Perzentile der Konzentrationsdaten wesentliche kurzfristige und räumlich begrenzte Einträge nicht repräsentativ zu berücksichtigen.

Wesentlich schwerwiegender ist jedoch, dass eine aktuelle Bewertung wegen fehlender QC/QO-Daten, aber auch aus anderen Gründen für die Elbe nicht möglich ist. Ein Blick auf die Ergebnisse des Monitoring-Programms der ARGE Elbe für das Jahr 2002 zeigt, dass von 15 in der Wasserphase untersuchten Pestiziden einzig und allein Atrazin als prioritärer Stoff für die mittlere Elbe bezüglich der Schutzgüter AQL und Trinkwasser einzustufen war. Für vier Wirkstoffe ist eine Beurteilung wegen fehlender QC/QO-Werte für das Schutzgut AQL nach meinem Kenntnisstand nicht möglich. Für zwei Pestizide war aufgrund unzureichender analytischer Bestimmungsgrenzen an einigen Messstellen kein Vergleich der 90-Perzentile mit QC/QO-Werten möglich.

Eine Anpassung des Monitoring-Programms für Pestizide in der Elbe aufgrund der Ergebnisse von durchzuführenden Screening-Untersuchungen zur Auswahl möglicher in der Elbe relevanter Pestizide wäre begrüßenswert. Eigene Untersuchungen von Elbe-Längsprofilen 1998 und 2001 bestätigen die zumindest zeitweise Überschreitung von QC/QO-Werten von Pestiziden, die in den Monitoring-Programmen der ARGE-ELBE und der IKSE nicht erfasst werden.

8 Literaturverzeichnis

- 76/464/EEC (1976): Council Directive of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. Official Journal of the European Communities L 129, 18.5.1976, p. 23-29.
- 76/769/EEC (1976): Council Directive 76/769/EEC of 27 July 1976 on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. Official Journal of the European Communities L 262, 27.09.1976, p. 201-203.
- 79/117/EEC (1979): Council Directive 79/117/EEC of 21 December 1978 prohibiting the placing on the market and use of plant protection products containing certain active substances. Official Journal of the European Communities L 033, 08.02.1979, p. 36 –40.
- 91/414/EEC (1991): Council Directive 91/414/EEC of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market. Official Journal of the European Communities L 320, 19.08.1991, p. 1-32. Last amended by 2003/70/EC.
- 98/8/EC (1998): Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. Official Journal of the European Communities L 123, 24.4.1998, p. 1-56.
- 98/83/EC (1998): Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities L 330, 5.12.1998, p. 32-54.
- 2000/60/EC (2000): Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities L 327, 22.12.2000, p. 1-72.
- 2455/2001/EC (2001): Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 200/60/EC. Official Journal of the European Communities L 331, 15.12.2001, p. 1-5.
- 2076/2002/EC (2002): Commission regulation (EC) No 2076/2002 of 20 November 2002 extending the time period referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC and concerning the non-inclusion of certain active substances in Annex I to that Directive and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing these substances. Official Journal of the European Communities L 319, 23.11.2002, pp 3-15.
- 2004/129/EC (2004): Commission decision of 30 January 2004 concerning the non-inclusion of certain active substances in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing these substances. Official Journal of the European Communities L 37, 10.2.2004, pp 27-31.
- Adriaanse M., Niederländer H.A.G., Stortelder P.B.M. (1995): Monitoring water quality in the future. Volume 1: Chemical monitoring. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM). Zoetermeer, The Netherlands. ISBN 90-802637-1-0.
- Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR (1988): Pflanzenschutzmittelverzeichnis der DDR 1989/1990. Stand März 1988. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin.

- ARGE Elbe (1984): Gewässerökologische Studie Elbe. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Mai 1984.
- ARGE Elbe (1997): Wassergütedaten der Elbe 1997. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (1998): Wassergütedaten der Elbe 1998. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (1999): Wassergütedaten der Elbe 1999. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2000): Wassergütedaten der Elbe 2000. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2001): Wassergütedaten der Elbe 2001. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2002a): Wassergütedaten der Elbe 2002. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2002b): Analysenmethoden 2002. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. PDF-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2005): Messprogramm 2005. Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe. Wassergütestelle Elbe. Hamburg. <http://www.arge-elbe.de>
- Bach M., Huber A., Frede H.-G., Mohaupt V., Zullei-Seibert N. (2000): Schätzung der Einträge von Pflanzenschutzmitteln aus der Landwirtschaft in die Oberflächengewässer Deutschlands. Berichte 3/00. Forschungsbericht 295 24 034, UBA-FB 99-114, im Auftrag des Umweltbundesamtes. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Baez M.E., Rodrigues M., Lastra O., Contreras P. (1997): Solid phase extraction of organophosphorous, triazine, and triazole-derived pesticides from water samples. A critical study. *J. High Resol. Chromatogr.*, 20: 591-595.
- Balinova A. (1996): Strategies for chromatographic analysis of pesticide residues in water. *J. Chromatogr. A*, 754: 125-135.
- Barceló D., Hennion M.-C. (1997): Trace determination of pesticides and their degradation products in water. *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, volume 19. Elsevier Science B.V., Amsterdam. ISBN: 0-444-81842-1.
- BAuA (2003): Leitfaden für Zulassung von Biozid-Produkten. Stand 4.6.2003. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Berlin.
- BBA (1989): Liste der Pflanzenschutzmittel – Wirkstoffe nach Zulassungsstatus. Stand 14.12.1989. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig.
- Behrendt H. (1993): Point and diffuse loads of selected pollutants in the river Rhine and its main tributaries. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria. ISBN 3-7045-0119-0.
- BGA (1989): Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes zum Vollzug der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22. Mai 1986. *Bundesgesundhbl.*, 7: 290-295.

- Biozidgesetz (2002): Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten (Biozidgesetz) vom 20. Juni 2002. Bundesgesetzblatt 2002 Teil I Nr. 40, Bonn, 27. Juni 2002, S. 2076.
- Bishop D.F. (1980): GC/MS methodology for priority organics in municipal waste water treatment. Municipal Environmental Research Laboratory, EPA Cincinnati (OH), EPA-600/2-80-196.
- BRD 76/464/EEC (2001): Verordnung der Bundesländer zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch Programme und Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2001): Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2 - Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer. Oktober 2001, S. 45-46.
- Bro-Rasmussen F., Calow P., Canton J.H., Chambers P.L., Silva Fernandez A., Hoffmann L., Jouany J.M., Klein W., Persoone G., Scoullou M., Tarazona J.V., Vighi M. (1994): EEC water quality objectives for chemicals dangerous to aquatic environments (list 1), Rev. Environ. Contam. Toxicol., 137: 83-110.
- BVL (2003): Meldungen gemäß §19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2002. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Bonn, 8. September 2003.
- BVL (2005): Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel in der Bundesrepublik Deutschland. Stand: 1. Januar 2005. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Bonn.
- CCME (2002): Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life, 1999, updated 2002. Canadian Council of Ministers of the Environment.
http://www.ccme.ca/assets/pdf/e5_002.pdf
- ChemG (2002): Bekanntmachung der Neufassung des Chemikaliengesetzes vom 20. Juni 2002. Bundesgesetzblatt 2002 Teil I Nr. 40, Bonn, 27. Juni 2002, S. 2090 ff.
- Claussen U., Cohors-Fresenborg D., Irmer U., Leonhardt H., Markard C., Mehlhorn B., Möller W., Mohaupt V., Rechenberg J., Schmitz E., Wolter R. (2000): Environmental quality objectives and action targets for water protection – Status report and prospects. Umweltbundesamt Texte 56/00. Umweltbundesamt, Berlin.
- Commission of the EC (1982): List of substances which could belong to List I of Council Directive 76/464/EEC. Communication from the Commission to the Council. Official Journal of the European Communities C 176, 14.07.1982, p. 3 ff.
- Commission of the EC (2001): 'Borderline concerning biocidal products and plant protection products'. Guidance document agreed between the Commission services and the competent authorities of Member States for the biocidal products Directive 98/8/EC and for the plant protection products Directive 91/414/EEC. Commission of the European Communities, Brussels, 30 April 2001.
http://www.europa.eu.int/comm/food/fs/ph_ps/pro/wrkdoc/wrkdoc17_en.html
- Commission of the EC (2002): Communication from the Commission to the Council, the European Parliament and the Economic and Social Committee: Towards a thematic

- strategy of the sustainable use of pesticides. COM(2002) 349 final, Commission of the European Communities, Brussels, 1.7.2002.
- Commission of the EC (2003): Commission close to completion of pesticide review: 110 additional substances to be withdrawn. Press release, DN: IP/03/957, Commission of the European Communities, Brussels, 08 July 2003.
- Commission of the EC, DG Health and Consumer Protection (2003): Overview of the state of main works in DG Health and Consumer Protection E.1 with regard to the implementation of Directive 91/414/EEC. Commission of the European Communities, Health & Consumer Protection Directorate General. Doc. SANCO/629/00 rev. 60 of 7 May 2003.
- Crommentuijn T., Sijm D., de Bruijn J., van Leeuwen K., van de Plassche E. (2000): Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for some organic substances and pesticides. *J. of Environmental Management*, 58: 297-312.
- Enke C.G. (1997): A predictive model for matrix and analyte effects in electrospray ionization of singly-charged ionic analytes. *Anal. Chem.*, 69: 4885-4893.
- EUROSTAT (2003): Sales of pesticides by main type, 1998. Eurostat, Luxembourg.
<http://europa.eu.int/comm/eurostat/Public/datashop/print-catalogue/EN?catalogue=Eurostat>
- Gandraß J., Bormann G., Wilken R.-D. (1995): N-/P-pesticides in the Czech and German part of the river Elbe – Analytical methods and trend of pollution. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 353: 70-74.
- Gandraß J., Zoll M. (1996): Chlorinated hydrocarbons in sediments of the Elbe catchment area – Analytical methods and status of pollution. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 24: 212-217.
- Gandraß J., Bormann G., Wunsch H.-D., Zoll M. (1998): Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit ökosystemrelevanten Organika. Band I: Schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in Sedimenten und Pestizide in der Wasserphase. Bericht UBA FuE 102 05 216. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, April 1998.
- Gandraß J. (1998): Pestizidbelastung der Elbe. *Wasserwirtschaft, Wassertechnik*, Heft 7: 13-15.
- Gandraß J., Zoll M., Caba A. (1999): Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit ökosystemrelevanten Organika. Band II: Pestizide mit niedrigen Effektkonzentrationen im aquatischen Bereich – Entwicklung eines Ion Trap GC/MS² Verfahrens. Bericht UBA FuE 293 24 216. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, Dezember 1999.
- Gandrass J., Eberhardt R. (2001): 'New' substances – substances to watch. In: *Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea*. J. Gandrass, W. Salomons (eds.). Project Report, GKSS Research Centre, February 2001.
- Gandrass J., Behrendt H., Rzepka S., Eberhardt R. (2001): Present and future quality of sediments in the Rhine catchment area – PAHs, PCBs. In: *Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea*. J. Gandrass, W. Salomons (eds.). Project Report, GKSS Research Centre, February 2001.
- Gandrass J., Roos C. (2005): Trace determination of pesticides in river water at low ng/L and sub-ng/L levels by LC-MS/MS. *J. Chromatogr. A.*, (in preparation).

- Geerdink R.B., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.Th. (2000): Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 970: 65-93.
- Hajslová J., Haladová K., Kocourek V., Poustka J., Godula M., Cuhra P., Kempný M. (1998): Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticides. *J. Chromatogr. A*, 800: 283-295.
- Headley J.V., Gandrass J., Kuballa J., Peru K.M., Gong Y. (1998): Rates of sorption and partitioning of contaminants in river biofilm. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3968-3973.
- Hennion M.-C. (1999): Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 856: 3-54.
- Hernández F., Morell I., Lopez F.J. (1993): Multi-residue procedure for the analysis of pesticides in groundwater: Application to samples from the Comunidad Valencia, Spain. *Chromatographia*, 37 (5/6): 303-312.
- Hogenboom A.C., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.Th. (2001): The role of column liquid chromatography-mass spectrometry in environmental trace-level analysis. Determination and identification of pesticides in water. *J. Separation Science*, 24: 331-354.
- Hogendoorn E., van Zoonen P. (2000): Recent and future developments of liquid chromatography in pesticide trace analysis. *J. Chromatogr. A*, 892: 435-453.
- IKSE (1994): Die Elbe und ihr Einzugsgebiet. Internationale Kommission zum Schutz der Elbe. Magdeburg, 15.2.1994. Bearbeitet von M. Simon, Sekretariat der IKSE.
- IKSE (1997): Zielvorgaben der IKSE. Internationale Kommission zum Schutz der Elbe, Magdeburg, 27.10.1997.
- IKSE (2005): Internationales Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005. Internationale Kommission zum Schutz der Elbe. Magdeburg. <http://elise.bafg.de/>
- IKSR (1993): Vereinbarungen der IKSR für Meßprogramme und Sonderuntersuchungen in den Teilbereichen Wasser, Schwebstoff, Sedimente und Organismen. Teil E: Grundprinzipien zur meßtechnischen Überprüfung der Zielvorgaben. P 30E/93 rev. 15.12.1993. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (1995a): Aktionsprogramm Rhein - Stoffdatenblätter für die Zielvorgaben. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz, Dezember 1995.
- IKSR (1995b): Bericht der Ad-hoc-Arbeitsgruppe "Biozide Wirkstoffe" KB 18/95, rev. 2.5.95. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (1997a): Beurteilung der für den Rhein relevanten Pflanzenschutzmittel. A-z IB/97 rev. 21.05.97. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (1997b): Beschlußfassung und Übersicht zu den Zielvorgaben für die neuen Stoffe, A 55/97 rev. 02.06.97. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (1997c): Liste und Status der für den Rhein relevanten Stoffe. A 98/97 rev. 4.09.97. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (2000): Zielvorgaben, Stand 2000. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.

- Irmer U., Markard C., Blondzik K., Gottschalk C., Kussatz C., Rechenberg B., Schudoma D. (1994): Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox., 6 (1): 19-27.
- IVA (2003): Entwicklung des Weltpflanzenschutzmarkts. Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt am Main.
- Jahnel J., Zwiener C., Gremm T.J., Abbt-Braun G., Frimmel F.H., Kussatz C., Schudoma D., Rocker W. (2001): Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und andere Schadstoffe in Oberflächengewässern. Acta hydrochim. Hydrobiol. 29 (4), 246-253.
- Karrickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research, 13: 241-248.
- Kiang P.H., Grob R.L. (1986): Development of a screening method for the determination of 49 priority pollutants in soil. J. Environ. Sci. Health, A21 (1): 15-53.
- Knauth H.-D., Gandraß J., Sturm R. (1993): Vorkommen und Verhalten organischer und anorganischer Mikroverunreinigungen in der mittleren und unteren Elbe. Erich Schmidt Verlag, Berlin. ISBN 3-503-03489-7.
- Koal T., Asperger A., Engewald W. (2003): Simultaneous determination of a wide spectrum of pesticides by means of fast on-line SPE-HPLC-MS-MS – a novel approach. Chromatographia, 57, Suppl.; 93-101.
- LAWA (1997): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band I. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin, Oktober 1997.
- LAWA (2001): Zielvorgaben für Pestizide. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2001): Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2 - Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer. Oktober 2001, S. 41.
- Lepper P. (2002): Towards the Derivation of Quality Standards for Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive. Final Report of the Study. Contract No. B4-3040/2000/30637/MAR/E1: Identification of quality standards for priority substance in the field of water policy. Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, 04 September 2002.
- Lopez-Avila V. (1981): Development of methods for the analysis of extractable organic priority pollutants in municipal and industrial wastewater treatment sludges. In: Advances in the identification & analysis of organic pollutants in water. Volume 2. L.H. Keith (ed.). Ann Arbor Science, Michigan.
- Lopez-Avila V., Northcutt R., Onstot J., Wickham M., Billets S. (1983): Determination of 51 priority organic compounds after extraction from standard reference materials. Anal. Chem., 55: 881-889.
- March E.R. (1997): An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry. J. Mass Spectrom., 32: 351-369.
- March E.R. (1998): Quadrupole ion trap mass spectrometry: theory, simulation, recent developments and applications. Rapid Commun. Mass Spectrom., 12: 1543-1554.

- Martín-Esteban A., Fernández P., Fernández-Alba A., Cámara C. (1998): Analysis of polar pesticides in environmental waters: A review. *Quimica Analítica*, 17: 51-66.
- Minerstvo zemědělství České republiky (1994): Pesticidy – Seznam povolených přípravků na ochranu rostlin. "Verzeichnis zugelassener Pestizide der Tschechischen Republik 1994". Stand 1.1.1994. "Ministerium für Landwirtschaft der Tschechischen Republik".
- Mohaupt (1997): Pestizidwirkstoffe, deren Effektkonzentrationen in aquatischen Tests unterhalb von 1 µg/L bzw. unterhalb von 0,1 µg/L liegen. Persönliche Mitteilung von Dr. V. Mohaupt, Umweltbundesamt, Oktober 1997.
- Mohaupt V., Frede H.-G., Bach M. (1997): Pestizideinträge in Oberflächengewässer aus landwirtschaftlichen Hofabläufen. UBA-Texte 87/97, Umweltbundesamt, Berlin.
- Oehme M. (1982): Gaschromatographische Detektoren. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg.
- Papadopoulou-Mourkidou E., Pastsias J., Kotoplou A. (197): Determination of pesticides in soils by gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, 80 (2): 447-454.
- Pellizzari E.D., Sheldon L.S., Bursey J.T., Michael L.C., Zweidinger, R.A. (1985): Master analytical scheme for organic compounds in water. United States Environmental Protection Agency., EPA/600/4-84/010a, January 1985.
- PflSchG (1998): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz – PflSchG). Bundesgesetzblatt 1998 Teil I, Bonn, 14. Mai 1998, S. 971.
- Pietsch J., Schmidt W., Sacher F., Brauch H.-J. (1995): Pesticides and other organic micro pollutants in the river Elbe. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 353: 75-82.
- Produkt und Markt (1997): Datenbasis Agricultural Panel. Ergebnisse einer Markterhebung bei ca. 3500 landwirtschaftlichen Betrieben zum Pflanzenschutzmittel-Einsatz in der Landwirtschaft. Fa. Produkt und Markt, Wallenhorst (unveröffentl.). Zitiert nach Bach et al., 2000.
- RHmV (1999): Verordnung über Höchstmengen an Rückständen von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Düngemitteln und sonstigen Mitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen (Rückstands-Höchstmengenverordnung – RHmV). Bundesgesetzblatt 1999 Teil I Nr. 49, Bonn, 5. November 1999, S. 2083-2141.
- Rivera J., Ventura F., Caixach J., de Torres M., Figueras A., Guardiola J. (1987): GC/MS, HPLC and FAB mass spectrometric analysis of organic micropollutants in Barcelona's water supply. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 29: 15-35.
- RIZA (2000): Honderden bestrijdingsmiddelen. Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater & zwevend stof gemeeten met het harmonicamodel. (1999). Steketee P., Freriks I., Schrap M. Faasen R. (eds.). RIZA rapport 2000.020, ISBN 90 3695 3146. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, May 2000, The Netherlands.
- Roos C. (2003): Bestimmung von Pestiziden in Flusswasser im ng/L- und sub-ng/L-Bereich mittels Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) – Verfahrensentwicklung, Validierung und Anwendung für die Untersuchung der Elbe. Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie. Bericht GKSS 2003/29, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht.

- Schäfer R. (2003): Pestizide in niedersächsischen Fließgewässern. Herausgeber: Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Universität Lüneburg.
- Schudoma D. (2000): Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern – Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. Umweltbundesamt Texte 24/00. Umweltbundesamt, Berlin.
- Sherma J. (2001): Pesticide residue analysis (1999-2000): A review. J. AOAC Int., 84 (5): 1303-1312.
- Snyder L.R., Kirkland J.J. (1979): Introduction to modern liquid chromatography. P. 367. John Wiley & Sons, New York.
- Státní rostlinolékařská správa (2005): Seznam registrovaných přípravků na ochranu rostlin 2005. "Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel 2005". "Staatliche Pflanzenschutz-Verwaltung", Prag, März 2005. <http://www.srs.cz/>
- Stockholm Konvention (2001): Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. May 2001. http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf
- Sturm R., Gandraß J. (1988): Verhalten von schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen an Schwebstoffen des Elbe-Ästuars. Vom Wasser, 70: 265-280.
- Sturm R., Gandraß J., Milde P., Ermert E.-H. (1990): Trennung von Wasserproben in Schwebstoff und Wasser zur Bestimmung organischer Spurenstoffe in Oberflächengewässern. Z. Wasser- Abwasser-Forsch., 23: 217-220.
- Tanabe A., Mitobe H., Kawata K., Sakai M. (1996): Monitoring of herbicides in river water by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase extraction. J. Chromatogr. A, 754: 159-168.
- TrinkwV 2001 (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt 2001 Teil I Nr. 24, Bonn, 28. Mai 2001, S. 959-980.
- UK Environment Agency (2002): Environmental quality standards (EQS) for List 2 dangerous substances, EC Dangerous Substances Directive (76/464/EEC). United Kingdom Environment Agency, 8.5.2002. http://www.environment-agency.gov.uk/yourenv/eff/water/213902/290690/290939/290981/?version=1&lang=_e
- U.S. EPA (1979): Guidelines establishing test procedure for the analysis of pollutants; proposed regulations. United States Environmental Protection Agency. Federal Register, 44, No. 233: Dec. 3, 19979, 69464-69575.
- U.S. EPA (1984): Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants under the clean water act. United States Environmental Protection Agency. Federal Register, 49, No. 209: Oct. 26, 1984, 43234-43442.
- U.S. EPA (2002): National recommended water quality criteria. EPA-822-R-02-047. United States Environmental Protection Agency, November 2002.
- Verschwele A. (2003): Indicative list of active substances on the market in plant protection products on 25 July 1993 (Article 4 of Council Directive 91/414/EEC) and their present authorizations in the Member States, December 2002. (http://www.europa.eu.int/comm/food/fs/ph_ps/pro/eva/existing/index_en.htm)

- Verstappen G.G.C. (1999): Sources, inputs and concentrations of diuron in the Maas. Presentation at a congress of the German Federal Environmental Agency: "Pesticide Emissions into Water Bodies – Modeling and Measure ". Berlin, 12.-13. January 1999.
- Vink R., Behrendt H. (2001): Present and future quality of sediments in the Rhine catchment area – heavy metals. In: Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea. J. Gandrass, W. Salomons (eds.). Project Report, GKSS Research Centre, February 2001.
- Webb R.G. (1978): Solvent extraction of organic water pollutants. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 5:239-252.
- WHG (2002): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG). 7. Novelle des WHG. Bundesgesetzblatt 2002 Teil I, Bonn, 23. August 2002, S. 3245 ff.

Danksagung

Diese Arbeit ist eine Zusammenfassung aus eigenen Untersuchungen im Bereich der organischen Spurenanalytik am konkreten Beispiel der Substanzklasse der Pestizide und dem Untersuchungsobjekt Elbe. Sie wäre nicht zustande gekommen ohne die hervorragenden Forschungsmöglichkeiten am GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht und auch nicht ohne die finanzielle Förderung von Projekten durch das Umweltbundesamt. An dieser Stelle gilt mein Dank nicht nur dem Umweltbundesamt für die Förderung der Projekte, sondern insbesondere Herrn Dr. Volker Mohaupt und Herrn Dr. Ulrich Irmer für die fruchtbare wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Dem Institut für Ökologie und Umweltchemie der Universität Lüneburg bin ich seit dem Jahr 2000 durch Vorlesungstätigkeiten verbunden. Ausdrücklich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ruck, Leiter des Bereiches Umweltchemie, für seine Betreuung und Ermunterung, diese Arbeit anzufertigen.

Innerhalb des GKSS-Forschungszentrums gilt mein besonderer Dank meinem ehemaligen Abteilungsleiter Prof. Dr. Ralf Ebinghaus für den kreativen Gestaltungsfreiraum für die durchgeführten Untersuchungen und die Betreuung der Arbeit sowie meinem jetzigen Abteilungsleiter Prof. Dr. Andreas Prange für die ausdrückliche Motivation, die Synthese der Untersuchungsergebnisse zum Abschluss zu bringen. Beiden und auch Frau Dr. Renate Sturm, die mich bei meinen Anfängen in der organischen Spurenanalytik an der GKSS fachlich betreut hat, sowie allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern der Abteilungen Umweltchemie und Marine bioanalytische Chemie bedanke ich mich herzlich für die kollegiale Atmosphäre, die gute Zusammenarbeit und die wissenschaftlichen Diskussionen.

Eine Vielzahl von Kollegen haben durch ihre Mitarbeit, sei es bei der Probennahme oder bei praktischen Arbeiten im Labor, zum Erfolg beigetragen. Ihre Beiträge sind den entsprechenden Publikationen und Berichten zu entnehmen. Sie mögen mir verzeihen, dass ich sie an dieser Stelle nicht im Einzelnen erwähne.

Anhang

Anhang I: Abschätzung des in der Wasserphase gelöst und an SPM gebunden vorliegenden Anteils von Substanzen in Oberflächengewässern

Anhang II: Arbeitsvorschriften

SOP 1: Screening von Pestiziden in Wasser und Schwebstoff (LLE, Fraktionierung, GC-MS)

SOP 2: Bestimmung von N/P-Pestiziden in Wasser (SPE, GC-NPD)

SOP 3: Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, HPLC-DAD)

SOP 4: Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, GC-MS²)

SOP 5: Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, LC-MS/MS)

SOP 6: Kalibrier- und Dotierungslösungen

SOP 7: Reinigung von Glasgeräten

Anhang I: Abschätzung des in der Wasserphase gelöst und an SPM gebunden vorliegenden Anteils von Substanzen in Oberflächengewässern

Der SPM/Wasser-Verteilungskoeffizient ist definiert als:

$$(1) \quad K_d (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{c_{\text{part}}}{c_{\text{Wgel}}}$$

c_{part} ($\mu\text{g}/\text{kg}$) – Konzentration in der partikulären Phase

c_{gel} ($\mu\text{g}/\text{L}$) – Konzentration in der Wasserphase. Bei üblichen SPM-Konzentrationen im mg/L -Bereich entspricht dies hinreichend genau c_{Wgel} ($\mu\text{g}/\text{L}$), der Konzentration der gelöst vorliegenden Substanz im Wasserkörper.

Ferner gilt:

$$(2) \quad c_{\text{Wges}} = c_{\text{Wgel}} + c_{\text{Wpart}}$$

c_{Wges} ($\mu\text{g}/\text{L}$) – Gesamtkonzentration im Wasserkörper

c_{Wpart} ($\mu\text{g}/\text{L}$) – Konzentration der partikulär gebundenen Substanz im Wasserkörper

$$(3) \quad f_{\text{gel}} = \frac{c_{\text{Wgel}}}{c_{\text{Wgel}} + c_{\text{Wpart}}}$$

f_{gel} – Massenanteil der gelösten Substanz bezogen auf die insgesamt im Wasserkörper vorliegenden Masse der Substanz

$$(4) \quad c_{\text{Wpart}} = c_{\text{part}} \cdot c_{\text{SPM}} \cdot 10^{-6}$$

c_{SPM} – Schwebstoffkonzentration (mg/L)

Aus den Gleichungen (1), (3) und (4) erhält man:

$$(5) \quad f_{\text{gel}} = \frac{c_{\text{Wgel}}}{c_{\text{Wgel}} + c_{\text{Wpart}}} = \frac{\frac{c_{\text{part}}}{K_d}}{\frac{c_{\text{part}}}{K_d} + c_{\text{part}} \cdot c_{\text{SPM}} \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{1 + K_d \cdot c_{\text{SPM}} \cdot 10^{-6}}$$

$$(6) \quad K_{\text{OC}} = \frac{K_d}{f_{\text{OC}}}$$

f_{OC} – Massenanteil organischer Kohlenstoff in SPM

Aus den Gleichungen (5) und (6) erhält man:

$$(7) \quad f_{\text{gel}} = \frac{1}{1 + K_{\text{OC}} \cdot f_{\text{OC}} \cdot c_{\text{SPM}} \cdot 10^{-6}}$$

Karickhoff et al. (1979) ermittelte aus Adsorptionsversuchen mit Teich- und Fluss-Sedimenten folgenden empirischen Zusammenhang:

$$(8) \quad K_{\text{OC}} = 0,63 \cdot K_{\text{OW}}$$

K_{OW} – Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient

Aus den Gleichungen (7) und (8) erhält man letztlich:

$$(9) \quad f_{gel} = \frac{1}{1 + 0,63 \cdot 10^{-6} \cdot K_{OW} \cdot f_{OC} \cdot c_{SPM}}$$

Hieraus lässt sich bei Kenntnis des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer Substanz unter Annahme für ein Gewässer typischer SPM-Gehalte mit entsprechendem organischen Kohlenstoffgehalt eine Abschätzung der gelöst und SPM-gebundenen Anteile vornehmen.

Der Ableitung liegt zu Grunde, dass es sich um eine Gleichgewichtsverteilung handelt, was bei Fließgewässern nicht grundsätzlich gegeben ist.

Anhang II: Arbeitsvorschriften

SOP 1

Screening von Pestiziden in Wasser und Schwebstoff (LLE, Fraktionierung, GC-MS)

Geräte und Materialien

- Gaschromatograph HP 5890 gekoppelt mit Massenspektrometer HP 5988 (Fa. Hewlett-Packard); Kapillarsäule DB1701 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm (Fa. J&W Scientific); Vorsäule unbelegt, deaktiviert, 1m x 0,32 mm (Fa. Chrompack).
- Schüttelmaschine Typ LS20 (Fa. Gerhardt)
- Zentrifuge Typ Cryofuge 6-4 mit Rotor 5520 (Fa. Heraeus), 650 mL-Zentrifugengläser mit Aluminiumdeckeln mit PTFE-Einlage (Spezialanfertigung)
- Glassäule für Fraktionierung (100 mm Länge, 6 mm ID, PTFE-Küken)
- Kieselgel 60 (für die Säulen-Chromatographie, 0,063-0,200 mm, Fa. Merck) gereinigt durch Waschen mit destilliertem Wasser, Methanol und Dichlormethan, 12 Stunden ausheizen bei 125°C, deaktivieren (10 % Wasser), 30 min schütteln, vor Gebrauch weitere 12 Stunden stehen lassen.
- Glaswolle extrahiert mit Aceton, Methanol und Dichlormethan.
- 2 mL-Konusgläser mit Skalierung (Fa. Wheaton) Skalierung gravimetrisch überprüft.
- Destilliertes Wasser (Wasser angesäuert mit Schwefelsäure 10 min kochen lassen, mit einer einfachen Destillationsbrücke abdestillieren, die ersten 50 mL verwerfen)
- Hexan, Dichlormethan und Methanol (zur Rückstandsanalyse, Fa. Merck)
- Aceton und 2,2,4,-Trimethylpentan (Isooctan) (nanograde, Fa. Promochem)
- Natriumhydroxid (Plätzchen zur Analyse, Fa. Merck)
- Salzsäure (rauchend 37%, zur Analyse, Fa. Merck)
- Natriumsulfat (zur Analyse, Fa. Merck 6649) ausgeheizt 4 Stunden bei 400°C.
- Kalibrier- und Dotierlösungen (SOP 6) angesetzt aus Reinsubstanzen in Dichlormethan.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7

Durchführung

- *Wasser-Schwebstoff-Trennung*: Apparatur bestehend aus Edelstahltanks die innerhalb weniger Minuten mit einer Unterwasserpumpe gefüllt werden können. Die anschließende Wasser-Schwebstoff-Trennung erfolgt mit Durchlaufzentrifugen. Eine doppelt-kardanische Aufhängung der Zentrifugen ermöglicht den Einsatz auf Schiffen und anderen Geräteträgern. Eine detaillierte Beschreibung ist in Sturm et al. (1990) gegeben.
- *Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE)*: 3 L Zentrifugat oder 10 g feuchter Schwebstoff (SPM) aufgeschlämmt in 250 mL destilliertem Wasser werden sequentiell jeweils drei mal mit Dichlormethan (DCM) extrahiert bei pH 11 und pH 2. Die Einstellung von pH 11 erfolgt mit 6 M Natronlauge, die von pH 2 mit 18%iger Salzsäure. Die Extraktion erfolgt in zwei 1,5 L-Scheidetrichtern (Zentrifugat) bzw. einem 0,5 L Scheidetrichter (SPM) auf der Schüttelmaschine (5 min Zentrifugat, 10 min SPM). Jeder Extraktionsschritt wird mit 50 mL DCM

durchgeführt. 15 min nach Beendigung des Schüttelns erfolgt die Phasentrennung der DCM-Wasser-Emulsion durch Zentrifugation (5 min bei 2000 U/min, 20°C). Die DCM-Phase wird mit einer Kolbenpipette abgenommen und für Zentrifugat und SPM jeweils getrennt für die beiden pH-Werte gesammelt.

- *SPM-Trockenmassenbestimmung:* Die Trockenmassenbestimmung erfolgt nach einer Trocknung von 24 Stunden bei 105°C und Abkühlen im Exsikkator.
- *Einengen der Extrakte:* Die DCM-Extrakte werden am Rotationsverdampfer auf ca. 1 mL eingengt und mit Natriumsulfat getrocknet.
- *Fraktionierung der Extrakte:* Die Packung der Säule erfolgt in der Reihenfolge Glaswolle, 0,9 g Kieselgel, ca. 5 mm Schichthöhe Natriumsulfat, Glaswolle. Vorspülen der Säule mit 10 mL Hexan. Der Probenextrakt wird in Hexan überführt (nach Zugabe von 300 µL Hexan auf 200 µL unter einem Stickstoffstrom einengen und dann mit Hexan auf 500 µL auffüllen).

Die Fraktionierung erfolgt in 6 Fraktionen mit folgender Elutionsreihenfolge:

1. 8 mL Hexan
2. 8 mL Hexan/Dichlormethan 85/15 (v/v)
3. 8 mL Dichlormethan
4. 8 mL Dichlormethan/Methanol 95/5 (v/v)
5. 8 mL Dichlormethan/Methanol 80/20 (v/v)
6. 8 mL Methanol

Bei jedem Elutionsschritt wird zunächst der Inhalt des Probenextrakt-Gläschens auf die Säule gegeben, im Anschluss portionsweise der verbleibende Rest des jeweiligen Eluenten (nach Aufgabe des Probenextraktes wird jeweils direkt anschließend ein 0,5 mL Aliquot des darauffolgenden Elutionsmittels in das Probenextrakt-Gläschen gegeben). Die Säulenpackung darf zu keinem Zeitpunkt trockenlaufen.

- *Einengen der Fraktionen:* Die Fraktionen werden am Rotationsverdampfer auf ca. 1 mL eingengt und in skalierte 2 mL-Konusgläser überführt.

Das Einstellen des Endvolumens von 100 µL erfolgt unter einem Stickstoffstrom:

Eluate 1-3: einengen auf 30 µL und mit Dichlormethan Endvolumen einstellen.

Eluate 4-6: einengen auf 30 µL, Zugabe von 30 µL Isooctan, einengen auf 25 µL und mit Dichlormethan Endvolumen einstellen.

- *GC-MS Bedingungen für die Targetanalytik von Pestiziden:*

'On-column'-Injektion 1 µL, Säulenvordruck 0,3 bar (Helium)

Temperaturprogramm (DB1701):

40°C (2min) / 40°C/min → 160°C (0 min) / 5°C/min → 270°C (10 min)

Interface: 280°C

Elektronenstoßionisierung (EI) bei 70 eV, 'emission current': 300 µA, 'multiplier voltage' ca. 2000 V, 'dwell time' 120 ms. 'Autotune'-Algorithmus: Massenachsen-Kalibrierung sowie Optimierung der Spannungen der Ionenoptik (Kalibriergas: Perfluortributylamin, PFTBA).

Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung.

Tab. AII-1: Substanzspezifische MS-Parameter (SIM)

Substanz	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	Substanz	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>
Atrazin	200,1	215,1	Linuron	61,0	248,0
Azinphos-ethyl	132,1	160,0	Malathion	125,0	173,0
Azinphos-methyl	132,1	160,0	Methamidophos	94,0	141,0
Chloridazon	219,9	220,9	Mevinphos	127,0	192,0
Coumaphos	225,9	362,0	Monolinuron	61,0	214,0
Demeton-O	88,0	171,0	Omethoat	110,0	156,0
Demeton-S	88,0	170,0	Parathion-ethyl	109,0	290,9
Demeton-S-methyl	88,0	142,0	Parathion-methyl	109,0	263,0
Demeton-S-methyl-sulfon	125,0	169,0	Propanil	161,0	163,0
Diazinon	179,1	304,1	Propetamophos	138,0	194,0
Dichlorvos	109,0	185,0	Simazin	186,0	201,0
Dimethoat	87,0	125,0	2,4,5-T-iso-butylester	310,0	312,0
Disulfoton	88,0	274,0	2,4,5-T-methylester	233,0	235,0
Endrinldehyd	345,0	347,0	2,4,5-T-iso-octylester	255,9	368,0
Etrimfos	181,2	292,0	Thiometon	88,0	125,0
Fenitrothion	260,0	277,0	Triazophos	161,0	256,9
Fenthion	125,0	278,0	Trifluralin	264,0	306,1

SOP 2

Bestimmung von N/P-Pestiziden in Wasser (SPE, GC-NPD)Geräte und Materialien

- Gaschromatograph HP 5890 (Fa. Hewlett-Packard) mit stickstoff-/phosphorselektivem Detektor (NPD); Kapillarsäulen DB5 und DB210, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm (Fa. J&W Scientific); Vorsäule unbelegt, deaktiviert, 1m x 0,53 mm (Fa. Chrompack).
- SPE-Apparatur (Spezialanfertigung) aus parallel betriebenen Einheiten bestehend aus Probenreservoir, SPE-Säule (Glass, ID 10 mm) mit poröser Glasfritte und PTFE-Küken verbunden mit einer zentralen Vakuumeinheit (Sammelgefäß, Membranpumpe, Druckmessung).
- PTFE-Fritten (12 mm Durchmesser, Fa. Baker)
- Viskose-Verbandwatte (gereinigt durch Soxhlet-Extraktion mit Aceton und Ethylacetat)
- Modifiziertes Kieselgel (Sorbens): PolarPlus® C₁₈ Bakerbond (LOT G26086, Fa. J.T. Baker). Für Proben vor dem 1.5.1994 wurde LiChroprep® RP-18 (Korngröße 40-63 µm, LOT 790500, Fa. Merck) eingesetzt.
- Patronen mit gekörnter Aktivkohle (ca. 1,5 mm, Fa. Merck) ausgeheizt über Nacht bei 300°C.
- Glasfaserfilter GF/C (Durchmesser 47 mm, Rückhaltevermögen 1,2 µm, Fa. Whatman) ausgeheizt über Nacht bei 250°C.

- 2 mL-Konusgläser mit Skalierung (Fa. Wheaton) Skalierung gravimetrisch überprüft.
- Methanol und Ethylacetat (für die Spurenanalyse, Fa. Merck)
- Aceton und Hexan (zur Rückstandsanalyse, Fa. Promochem)
- Natriumsulfat (zur Analyse, Fa. Merck 6649) ausgeheizt 4 Stunden bei 400°C.
- Milli-Q-Wasser (Wasseraufbereitungsanlage ELIX S und Milli-Q-Plus 185, Fa. Millipore)
- Kalibrier- und Dotierlösungen (SOP 6) angesetzt aus Reinsubstanzen in Ethylacetat.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7

Durchführung

- *Befüllen und Konditionieren der SPE-Säule:* PTFE-Fritte in der SPE-Säule direkt oberhalb der Glassfritte positionieren. 2 g des SPE-Materials (Sorbens) in Methanol aufschlämmen und in die Säule überführen. Bei ca. 700 mbar das Methanol durch das Sorbens saugen, um eine gleichmäßige Packung zu erzielen. Insgesamt 40 mL Methanol portionsweise verwenden. Sobald sich eine gleichmäßige SPE-Packung einstellt, etwas Viskose-Watte in den Überstand positionieren, um ein Aufwirbeln der Packung zu vermeiden. Anschließend insgesamt 40 mL Milli-Q-Wasser portionsweise bei ca. 30 mbar durch die Säulenpackung saugen. Die Säulenpackung darf zu keinem Zeitpunkt trockenlaufen.
- *Dotierung der Probe:* Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten wird die Probe vor der Filtration dotiert.
- *Filtration der Probe:* Direkt vor der Anreicherung wird die Probe über Glasfaserfilter filtriert. Je nach Schwebstoffgehalt der Probe sind 2-4 Filter für ein Probenvolumen von ca. 1,2 L notwendig.
- *Festphasenanreicherung (SPE) der Probe:* 1 L filtrierte Probe bei ca. 150 mbar durch die SPE-Säule saugen. Anschließend mit aufgesteckter Aktivkohle-Patrone 1,5 Stunden lang Luft durch die Säule saugen, um diese zu trocknen. Die Elution erfolgt mit 20 mL Ethylacetat bei 700 mbar. Zunächst 5 mL Ethylacetat aufgeben, in die SPE-Packung saugen, so dass ein geringer Überstand bleibt und 10 Minuten einwirken lassen. Anschließend das restliche Ethylacetat portionsweise durch die Säule saugen. Das Eluat wird in einem 25 mL Spitzkolben gesammelt.
- *Einengen des Eluats:* Das Eluat wird am Rotationsverdampfer bei 100-120 mbar auf ca. 1 mL eingengt und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Überführen in ein skaliertes 2 mL-Konusglas erfolgt über eine mit etwas Viskose-Watte gefüllte Pasteurpipette. Das Volumen wird mit Ethylacetat auf 2 mL eingestellt, anschließend werden insgesamt 200 µL in zwei Microvials überführt. Das im Konusglas verbleibende Eluat wird unter einem Stickstoffstrom auf 180 µL eingengt und anschließend in zwei weitere Microvials überführt.
- *Bestimmung mittels GC-NPD:* Die Proben werden auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität vermessen. Für die automatische 'On-column'-Injektion (1 µL Injektionsvolumen) ist der Einsatz von unbelegten deaktivierten Vorsäulen mit 0,53 mm ID notwendig. Diese dienen gleichzeitig als 'retention gap' und werden nach jeder Messsequenz gekürzt bzw. erneuert.

Temperaturprogramme:

DB1: 60°C	DB210: 60°C
40°C/min → 120°C	40°C/min → 120°C
3°C/min → 180°C	3°C/min → 180°C
5°C/min → 250°C (15 min)	5°C/min → 240°C (25 min)

Sonstige Einstellungen:

Säulenvordruck:	DB1: 70 kPa, DB210: 60 kPa
Wasserstoffdruck:	130 kPa, ca. 3 mL/min
Luft:	290 kPa, ca. 100 mL/min
Make-up:	320 kPa, ca. 30 mL/min
Vent:	50 mL/min

Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung (2 Level, je zwei Injektionen). In Messsequenzen werden Proben durch Kalibrierungen eingeschlossen ('bracketing').

Proben vor dem 1.5.1994 wurden nach obiger SOP mit folgenden Änderungen aufgearbeitet und analysiert: Für die SPE-Packung wurden 1 g LiChroprep® RP-18 verwendet. Das Packen und Konditionieren erfolgte mit 20 mL Methanol und 20 mL Wasser, die Elution mit 10 mL Ethylacetat. Die Starttemperatur für beide Kapillarsäulen betrug 70°C statt 60°C.

SOP 3

Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, HPLC-DAD)

Geräte und Materialien

- Flüssigchromatograph System Gold bestehend aus den Modulen 126 (binäre Pumpe), 507 (Autosampler) und 168 (Diodenarraydetektor) (Fa. Beckman Instruments). Trennsäule (ChromSep®-Kartuschensystem, Fa. Chrompack) bestehend aus 2 Kartuschen 100 mm x 3 mm ID, ChromSpher® C18, 5 µm PartikelØ (Fa. Chrompack) und Kartuschenhalter sowie Vorsäule ChromSep® 'guard column' (10 mm x 2 mm ID, 'reversed phase').
- Transferpettoren® (Fa. Brand), Volumen gravimetrisch überprüft
- Einmalinsulinspritzen (1 mL, Omnifix 40 Solo)
- Spritzenfilter (Nr. B101, 0,5 µm Rückhaltevermögen, Fa. Upchurch)
- Ammoniumacetat (Biochemika Microselect, Fa. Fluka)
- Acetonitril (gradient grade, Fa. Merck)
- Methanol (für die Spurenanalyse, Fa. Merck)
- Milli-Q-Wasser (Wasseraufbereitungsanlage ELIX S und Milli-Q-Plus 185, Fa. Millipore)
- Weitere Materialien zur Filtration der Probe, der Festphasenanreicherung und der Einengung des Eluats siehe SOP 2
- Stammlösungen (SOP 6) der Reinsubstanzen werden in Methanol angesetzt und hieraus konzentrierte Mischungen erstellt. Aus diesen werden durch Verdünnung mit Milli-Q-Wasser Kalibrier- und Dotierlösungen erhalten.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7

Durchführung

- *Filtration der Probe:* Die Filtration erfolgt gemäß SOP 2.
- *Festphasenanreicherung (SPE) der Probe:* Die SPE erfolgt gemäß SOP 2. Abweichend von SOP 2 erfolgt die Elution mit 20 mL Acetonitril.
- *Einengen des Eluats:* Das Eluat wird am Rotationsverdampfer bei 100-120 mbar auf ca. 1 mL eingengt, in ein skaliertes 2 mL-Konusglas überführt und im Stickstoffstrom vorsichtig zur Trockene eingengt. In das Konusglas werden mit Transferpettoren® 100 µL Acetonitril und 400 µL Milli-Q-Wasser gegeben. Der Extrakt wird mit einer 1 mL-Spritze mit aufgestecktem Spritzenfilter in zwei Microvials überführt.
- *Bestimmung mittels HPLC-DAD:*
 Injektionsvolumen 20 µL, Flussrate 0,5 mL/min
 Eluent A: Wasser + 1 mmol/L Ammoniumacetat
 Eluent B: Acetonitril
 Äquilibrierung vor der Messung: 15% B (18 min)
 Gradient: 15% B (5 min) → 55% B (in 35 min) / 55% B → 90% B (in 10 min) / 90% B (10 min) / 90% B → 15% B (in 2 min)
 DAD: Detektion im UV-Bereich, Quantifizierung auf Wellenlängen der Extinktionsmaxima (λ_{\max}), Datenrate 1 Hz. Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung (2 Level, je zwei Injektionen).
 Kriterien für die Identifizierung sind:
 - Retentionszeitabweichung < 0,2 min zwischen Standard- und Probenchromatogramm
 - Spektren-Korrelationsfaktor¹ > 95 für uncharakteristische Spektren und > 90 für charakteristische Spektren
 - Abweichung von λ_{\max} < 3 nm zwischen Standard- und Probenspektrum

SOP 4

Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, GC-MS²)Geräte und Materialien

- GCQ Gaschromatograph (Fa. ThermoQuest) mit 'split/splitless' Injektor und temperaturprogrammierbarem Injektor (TPI)
- CTC A200S Liquid Sampler (Fa. CTC Analytics)
- GCQ Ion Trap Massenspektrometer (ThermoQuest)
- Kapillarsäule DB5 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Fa. J&W Scientific); Kapillarsäule Rtx 5ms 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Fa. Restek); Vorsäule unbelegt, deaktiviert, 1 m x 0,32 mm (Fa. Chrompack); Vorsäule unbelegt, deaktiviert, 1 m x 0,53 mm (Fa. Restek).

¹ Gerätespezifisches Maß für die Übereinstimmung der Spektren (0-100). Der Wert 100 entspricht einer absoluten Übereinstimmung der Spektren.

- Weitere Materialien zur Filtration der Probe, der Festphasenanreicherung und der Einengung des Eluats siehe SOP 2.
- Kalibrier- und Dotierlösungen (SOP 6) angesetzt aus Reinsubstanzen in Ethylacetat.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7.

Durchführung

- *Filtration der Probe*: Die Filtration erfolgt gemäß SOP 2.
- *Festphasenanreicherung (SPE) der Probe*: Die SPE erfolgt gemäß SOP 2.
- *Einengen des Eluats*: Das Einengen erfolgt gemäß SOP 2.
- *Bestimmung mittels GC-MS²*:

Splitless-Injektor (SLI):

Injektion: 1 µL, 'hot needle'; Injektortemperatur: 260°C

DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) & Vorsäule (1 m x 0,32 mm)

Trärgas: Helium, 40 cm/s

Temperaturprogramm: 50°C (1 min) / 30°C/min → 120°C (0 min) / 3°C/min → 180°C (0 min) / 5°C/min → 250°C (20 min) / 30°C/min → 270°C (10 min)

Temperaturprogrammierbarer Injektor (TPI), 'on-column' und 'large volume' Modus:

Injektion: 1 µL; Injektortemperatur: 50°C (3 min) / 180°C/min → 250°C; Spritze: Hamilton 701N, 10 µL, Kanüle 51 mm, ga 26S, Spitzentyp pst AS; 'motor speed' ('syringe up'): 4000 (schnellste Geschwindigkeit)

Rtx 5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) & Vorsäule (1 m x 0,53 mm)

Trärgas: Helium, 40 cm/s

Temperaturprogramm: 40°C (3 min) / 30°C/min → 120°C (0 min) / 3°C/min → 180°C (0 min) / 5°C/min → 250°C (20 min) / 30°C/min → 270°C (10 min)

'Transferline': 275°C; 'ion source': 200°C

Elektronenstoßionisierung (EI), positive Ionisierung

Das Tunen der Ion Trap erfolgt nach einem festgelegten Algorithmus ('Autotune') mittels eines Kalibriergases (Perfluortributylamin, PFTBA). Hierbei werden u.a. die Linsen zwischen externer Ionenquelle und der Ionenfalle, die verschiedenen RF-Spannungen ('waveforms') und die Multiplierspannung optimiert, um für vorgegebene Fragmentationen des Kalibriergases entsprechende Intensitäten sowie eine korrekte Zuordnung der Masse-/Ladungszahlen zu erzielen.

Die Identifizierung erfolgt über 'product ion scans', wobei die folgenden Bereiche ausgewählt werden: ab ca. m/z 100 (bzw. niedriger, falls in Einzelfällen ein 'product ion' mit m/z < 100 zur Quantifizierung herangezogen wird) bis über die m/z des 'parent ion' hinaus, um auch mögliche Protonierungen bzw. Addukte zu erfassen. Zur Quantifizierung werden die in Tabelle All-2 angegebenen m/z ('product ions' Quant.) herangezogen, die aus den 'product ion scans' extrahiert werden.

Tab. All-2: Substanzspezifische MS²-Parameter (EI)

Analyt	Mix	'Parent ion' (<i>m/z</i>)	'Product ions' Quant. (<i>m/z</i>)	<i>K_E</i>	'Excitation time' (ms)	<i>q</i> -Wert
Alachlor	B	188	160	0,7	15	0,225
Anilazin	B	239	143/178	1,3	30	0,45
Atrazin	B	215	173/200	0,8	15	0,225
Azinphos-ethyl	B	160	132	0,5	15	0,225
Azinphos-methyl	B	160	132	0,5	30	0,225
Benfuracarb	B	190	102/144	0,6	15	0,225
Bifenox	A	341	281/311	0,9	15	0,225
Bifenthrin	A	181	153/166	0,7	30	0,225
Carbaryl	A	144	115	1,1	15	0,45
Carbofuran	B	164	122/146/149	0,7	30	0,225
Chlorfenvinphos	B	323	267/295	0,8	15	0,225
Chloridazon	B	221	158/166/193	1,2	15	0,45
Chlorpyrifos	A	314	258/286	0,8	15	0,225
Desethylatrazin	A	187	145/172	0,6	15	0,225
Desethylterbuthylazin	A	186	104/145/169	0,7	30	0,225
Desisopropylatrazin	B	173	145/158	0,65	30	0,225
Diazinon	B	304	162/179	0,85	15	0,225
Dichlobenil	B	171	100/136	1,2	30	0,45
Dichlorvos	A	185	93	0,7	30	0,225
Dimethachlor	B	197	148	0,65	15	0,225
Dimethoat	B	143	109/111/125	0,85	15	0,45
Epoxiconazol	A	192	138/157/165	0,7	15	0,225
Etrimfos	B	292	153/181/263	0,85	15	0,225
Fenitrothion	A	277	260	0,6	15	0,225
Fenoxycarb	B	255	158/186	0,9	30	0,225
Fludioxonil	A	248	127/154/182	0,8	30	0,225
Isofenphos	A	213	121/185	0,6	15	0,225
Isoproturon	B	206	146/191	0,65	22	0,225
Malathion	B	173	127/145	0,55	15	0,225
Metamitron	B	202	174/186	0,55	15	0,225
Metazachlor	B	209	132/160/174	0,65	15	0,225
Methidathion	B	145	85	0,5	30	0,225
Metribuzin	B	198	110/151/128	0,8	30	0,225
Mevinphos	A	192	164	0,6	15	0,225
Parathion-ethyl	A	291	114/142/263	0,6	15	0,225
Parathion-methyl	A	263	109/153/246	0,7	15	0,225
Pendimethalin	A	252	162/191/208	0,7	15	0,225
Prometryn	A	241	166/199/226	0,75	15	0,225
Propachlor	A	176	120/134	0,6	15	0,225
Propazin	A	214	172	0,8	30	0,225
Propham	B	179	137	0,6	15	0,225
Propoxur	B	152	110	0,5	15	0,225
Prosulfocarb	B	251	128/133/218	0,5	30	0,225
Pyrazophos	A	265	210	0,9	15	0,225
Sebuthylazin	B	200	105/122/132	0,8	30	0,225

Tab. AII-2 (Forts.): Substanzspezifische MS²-Parameter (EI)

Analyt	Mix	'Parent ion' (<i>m/z</i>)	'Product ions' Quant. (<i>m/z</i>)	<i>K_E</i>	'Excitation time' (ms)	<i>q</i> -Wert
Simazin	A	201	138/173/186	0,7	15	0,225
Tau-Fluvalinat	A	250	200/215	0,8	15	0,225
Terbuthylazin	B	214	119/132/173	0,8	30	0,225
Terbutryn	B	226	136/153/185	0,85	30	0,225
Triadimenol	A	168	70/112	0,6	15	0,225
Triallat	A	268	184/226	0,8	15	0,225
Triazophos	A	257	162/177	0,7	15	0,225
Trifluralin	B	306	206/264	0,7	15	0,225

CAD-Parameter ('collision-activated dissociation'):

K_E ('RF resonance excitation', Kollisionsenergie), 'excitation time' (Anregungsdauer),

q-Wert (höhere Werte erlauben eine effektivere Speicherung von 'product ions' hoher Energie)

Um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, werden die Proben gegen zwei Reihen von Kalibrierlösungen vermessen (Mix A und B, Zuordnung der Analyte siehe Tab. AII-2). Hierdurch wird erreicht, dass in jeder Zeitperiode i.d.R. nur Massenübergänge eines Analyten analysiert werden.

Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung (6 Level, je 3 Injektionen). In Messsequenzen werden Proben durch Kalibrierungen eingeschlossen ('bracketing'). Wegen der ungenügenden Linearität über den Messbereich werden verschiedene Kalibrierfunktionen für unterschiedliche Messbereiche erstellt, z.B.:

Kalibrierfunktion 1: Level 1-3

Kalibrierfunktion 2: Level 2-4

Kalibrierfunktion 3: Level 3-5

Kalibrierfunktion 4: Level 4-6

Vergleichsmessungen mit chemischer Ionisierung (CI) mit Methan als Reaktandgas: Der CI-Gasfluss wird so eingestellt, dass im PCI Modus (positive chemische Ionisierung) *m/z* 17 (CH₅⁺), 29 (C₂H₅⁺) und 41 (C₃H₅⁺) maximale Intensitäten zeigen ('vacuum fore pressure' ca. 60 mTorr). Zu hoher CI-Gasfluss führt zu Massenpeakverbreiterung und Tailing bzw. zu Masse/Ladungszahlen-Verschiebungen aufgrund von 'space charge effects' (Kontrolle im PFTBA-Kalibrierungsspektrum im PCI und gegebenenfalls NCI Modus).

Routine-Wartungsarbeiten nach ca. 50-60 Injektionen:

- Septumwechsel und Reinigung des Glas-Liners ('splitless'-Injektor)
- Kürzung der Vorsäule bzw. Wechsel
- Reinigung des 'ion volume'
- Überprüfung von Untergrund und Empfindlichkeit

SOP 5

Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, LC-MS/MS)Geräte und Materialien

- Flüssigchromatograph HP 1100 bestehend aus Vakuumentgaser, binärer Pumpe, Autosampler, Säulenofen (Fa. Agilent Technologies).
- 'Triple-stage quadrupole' Massenspektrometer API 3000 mit ESI-Quelle (Turbolonspray®) und APCI-Quelle (Heated Nebulizer®) (Fa. Applied Biosystems/MDS Sciex)
- LC-Säule Hypersil ODS 100 mm x 2,1 mm, 5 µm (Fa. Agilent Technologies); Vorsäule Hypersil ODS 10 mm x 2,1 mm, 5 µm (Fa. Agilent Technologies).
- Materialien zur Festphasenanreicherung siehe SOP 2. Abweichend von SOP 2 wird das Sorbens vorgereinigt (in Acetonitril aufschlämmen, über Glasfaserfilter absaugen, mit Acetonitril und Methanol waschen, trocken saugen und bei Raumtemperatur trocknen).
- Ammoniumacetat (p.a., Fa. Merck)
- Acetonitril und Methanol (LiChrosolv, gradient grade, Fa. Merck)
- Milli-Q-Wasser (Wasseraufbereitungsanlage ELIX S und Milli-Q-Plus 185, Fa. Millipore)
- Kalibrier- und Dotierlösungen (SOP 6): Stammlösungen der Analyte in Acetonitril bzw. Methanol und hieraus hergestellte konzentrierte Mischungen. Kalibrierlösungen werden durch Verdünnung mit dem Anfangsgemisch des Gradienten der LC-Methode erhalten.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7.

Durchführung

- *Filtration und Festphasenanreicherung (SPE) der Probe:* Die Filtration und SPE erfolgt gemäß SOP 2. Vor der SPE wird die Probe mit Atrazin-D5 und Diazinon-D10 dotiert. Abweichend von SOP 2 erfolgt die Elution mit 20 mL Acetonitril.
- *Einengen des Eluats:* Entsprechend SOP 2 erfolgt das Einengen auf 200 µL, jedoch ohne Trocknung mit Natriumsulfat. Anschließend wird durch Zugabe von Milli-Q-Wasser ein Volumen von 1 mL eingestellt. Für die LC-MS/MS-Bestimmung wird ein Aliquot in ein Microvial abgefüllt.
- *Bestimmung mittels LC-MS/MS:*
 Injektionsvolumen 10 µL, Flussrate 150 µL/min, Säulenofen 30°C
 Eluent A: Wasser + 0,63 mmol/L Ammoniumacetat;
 Eluent B: Methanol + 0,63 mmol/L Ammoniumacetat
 Äquilibration vor der Messung: 20% B (13 min)
 Gradient: 20% → 50% B (in 3 min) / 50% B → 90% B (in 30 min) / 90% B (2 min) / 90% B → 100% B (in 1 min) / 100% B (3 min)
 ESI-Quelle: 'ionspray voltage' 4500 V (positive Ionisierung), 'turbo gas temperature' 225°C, 'nebulizer gas flow setting' (*Gas 1*) 8, 'turbo gas flow (*Gas 2*) 6 L/min.
 'collision gas flow setting' (*CAD*) 4, 'curtain gas flow setting' (*CUR*) 11

Tab. AII-3: Substanzspezifische MS/MS-Parameter

Periode Nr.	Analyt	'Precursor ion' (m/z)	'Product ion' (m/z)	'Dwell time' ms	DP V	FP V	EP V	CE V	CXP V	
1	Oxamyl	237,1	72,1	150	12	110	-5	30	4	
		237,1	90,0	150	12	110	-5	13	5	
	Aldicarb-sulfon	240,1	86,0	150	10	150	-6	33	7	
		240,1	148,0	150	10	150	-6	21	9	
		240,1	166,1	150	10	150	-6	21	5	
2	Desisopropylatrazin	174,1	96,0	65	47	200	-11	27	5	
		174,1	104,0	65	47	200	-11	33	6	
	Desethylatrazin	188,1	104,0	65	40	180	-10	37	6	
		188,1	146,0	65	40	180	-10	27	9	
	Dimethoat	230,1	125,0	65	34	180	-5	30	8	
		230,1	199,0	65	34	180	-5	15	13	
	Mevinphos	225,1	127,0	65	36	180	-5	25	8	
		242,1	193,0	65	10	80	-5	16	5	
	Triasulfuron	402,0	141,1	65	44	200	-10	31	9	
		402,0	167,1	65	44	200	-10	26	11	
	Imidacloprid	256,1	175,1	65	42	200	-10	29	12	
		256,1	209,1	65	42	200	-10	23	14	
	3	Desethylterbuthylazin	202,1	104,0	75	41	220	-10	41	8
			202,1	146,0	75	41	220	-10	24	9
204,1			148,0	75	41	220	-10	24	9	
Dichlorvos		221,0	109,0	75	50	235	-9	26	6	
		221,0	127,0	75	50	235	-9	26	8	
Carbaryl		202,1	127,1	75	36	200	-5	43	8	
		202,1	145,0	75	36	200	-5	15	9	
		219,1	145,0	75	17	120	-5	22	10	
Bromacil		261,0	205,0	75	38	190	-10	21	6	
		280,0	207,0	75	6	110	-5	27	6	
4		Diuron	233,0	72,1	40	50	220	-9	41	4
	235,0		72,1	40	50	220	-9	41	4	
	Atrazin	216,1	104,0	40	47	250	-10	41	7	
		216,1	174,1	40	47	250	-10	26	5	
	Parathion-methyl	264,0	125,0	40	53	250	-10	28	7	
		264,0	232,0	40	53	250	-10	25	7	
	Fenitrothion	278,0	125,0	40	55	245	-10	31	8	
		278,0	246,1	40	55	245	-10	25	8	
	Terbuthylazin	230,1	131,9	40	43	200	-10	38	8	
		230,1	174,1	40	43	200	-10	25	5	
	Azinphos-methyl	317,9	132,0	40	32	160	-8	23	8	
		317,9	160,1	40	32	160	-8	12	10	
	Propazin	230,1	146,0	40	50	230	-6	35	8	
		230,1	188,1	40	50	230	-6	27	5	
	Atrazin-D5	221,1	179,2	40	47	250	-10	28	5	
		223,1	181,2	40	47	250	-10	28	5	

Tab. All-3 (Forts.): MS/MS-Parameter

Periode Nr.	Analyt	'Precursor ion' (m/z)	'Product ion' (m/z)	'Dwell time' ms	DP V	FP V	EP V	CE V	CXP V
5	Irgarol	254,1	108,0	55	45	230	-10	44	7
		254,1	198,0	55	45	230	-10	27	5
	Etrimfos	293,0	125,0	55	48	235	-11	36	8
		293,0	265,0	55	48	235	-11	25	8
	Diazinon	305,0	153,0	55	41	180	-9	31	10
		305,0	169,0	55	41	180	-9	31	12
	Alachlor	270,1	162,1	55	30	160	-10	30	10
		287,1	238,1	55	6	90	-5	18	7
	Diazinon-D10	315,1	154,1	55	41	180	-9	33	11
		315,1	170,1	55	41	180	-9	33	11
	Pyrazophos	374,0	194,0	55	61	280	-9	47	13
		374,0	222,1	55	61	280	-9	32	14
	Parathion-ethyl	291,9	236,0	55	52	235	-10	22	7
		291,9	264,0	55	52	235	-10	16	7
6	Teflubenzuron	380,9	141,0	200	56	240	-10	55	10
		380,9	158,0	200	56	240	-10	25	10

DP: 'declustering potential', FP: 'focusing potential', EP: 'entrance potential'

CE: 'collision energy', CXP: 'collision cell exit potential'

Der Massenübergang ('precursor ion' → 'product ion') mit jeweils höchster Intensität wird zur Quantifizierung herangezogen, der zweite und gegebenenfalls weitere Massenübergänge werden zur Absicherung herangezogen. Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung (maximal 7 Level, je zwei Injektionen). In Messsequenzen werden Proben durch Kalibrierungen eingeschlossen ('bracketing'). Die Ergebnisse werden mit Wiederfindungsraten korrigiert, die aus parallel durchgeführten Aufstockversuchen ermittelt werden. Zur Kontrolle der Probenaufarbeitung und variierender Matrixeffekte werden die Wiederfindungen über das Gesamtverfahren der deuterierten Substanzen ausgewertet.

SOP 6

Kalibrier- und Dotierungslösungen

Stammlösungen werden im entsprechenden Lösungsmittel in einer Konzentration von ca. 1 µg/µL angesetzt (ca. 5 mg Einwaage auf ca. 5 mL Lösungsmittel). Aus diesen werden konzentrierte Mischungen hergestellt und hieraus wiederum Verdünnungen für Kalibrier- und Dotierungslösungen durchgeführt.

Sofern volumetrische Zugaben erfolgen, werden diese durch Wägung überprüft. Für Stammlösungen und konzentrierte Mischungen werden Kontrollkarten geführt. Vor und nach jeder Entnahme wird eine Wägung durchgeführt und das Ergebnis auf der Kontrollkarte festgehalten.

Die Zugabe von Dotierungslösungen zu Wasserproben bzw. Extrakten erfolgt volumetrisch mit Glasspritzen (Fa. Hamilton) bzw. mit Transferpettoren® (Fa. Brand), die zuvor gravimetrisch überprüft wurden.

SOP 7

Reinigung von Glasgeräten

Alle verwendeten Glasgeräte werden wie folgt gereinigt:

1. Entfernung von groben Rückständen mit Lösungsmittel bzw. mit heißem Wasser und Netzmittel.
2. Laborspülmaschine bzw. 12stündiges Reinigungsbad (alkalischer Laborreiniger)
3. Spülen mit heißem Wasser und anschließend mehrfach mit entmineralisiertem Wasser
4. nicht-graduierte Glasgefäße: 8stündiges Ausheizen im Trockenschrank bei 250°C
5. graduierte Glasgefäße: trocknen bei 60°C im Trockenschrank
6. Vor Gebrauch mit Lösungsmittel vorspülen.