

**ERFASSUNG UND BEURTEILUNG
DER BELASTUNG DER ELBE MIT SCHADSTOFFEN**

**TEILPROJEKT 2:
SCHWERMETALLE – SCHWERMETALLSPEZIES
BMBF-FORSCHUNGSVORHABEN: 02-WT 9355/4**

***ZUSAMMENFASSENDE AUS- UND BEWERTUNG
DER LÄNGSPROFILUNTERSUCHUNGEN IN DER ELBE***

**Abschlußbericht
Für den Zeitraum vom 1.9.1993 bis 30.9.1997**



ERFASSUNG UND BEURTEILUNG
DER BELASTUNG DER ELBE MIT SCHADSTOFFEN

TEILPROJEKT 2: SCHWERMETALLE – SCHWERMETALLSPEZIES

***ZUSAMMENFASSENDEN AUS- UND BEWERTUNG
DER LÄNGSPROFILUNTERSUCHUNGEN IN DER ELBE***

BMBF-FORSCHUNGSVORHABEN: 02-WT 9355/4

Endbericht Dezember 1997

Projektleiter: A. Prange

unter

Mitarbeit von:

A. Aulinger

E. Bössow

R. Jablonski

P. Krause

R. Niedergesäß

A. Schäfer

W. v. Tümpling jr.

H. Böddeker

B. Erbslöh

E. Jantzen

P. Leonhardt

R. Pepelnik

M. Schirmacher

Institut für Physikalische und Chemische Analytik

**GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH • Geesthacht
Dezember 1997**

| Inhalt | Seitenzahl |
|---|-------------------|
| Verzeichnis der Abbildungen..... | VI |
| Verzeichnis der Tabellen..... | XI |
| Danksagung..... | XIII |
| Vorwort..... | XV |
| 1 Einleitung und Problemstellung..... | 1 |
| 2 Das Elbstromtal..... | 3 |
| 3 Material und Methoden - Systematische Untersuchungen und Ergebnisse zur Probennahme und Element- und Elementspeziesanalytik..... | 19 |
| 3.1 Probennahme..... | 19 |
| 3.2 Durchführung der Probennahme..... | 24 |
| 3.2.1 Filtrate und Schwebstoffe der Elbe | 24 |
| 3.2.2 Elbe-Sedimente | 26 |
| 3.3 Systematische Untersuchungen zur Probennahme..... | 27 |
| 3.3.1 Untersuchung der Schwankungen der Schwebstoffkonzentrationen | 27 |
| 3.3.2 Prüfung auf vorhandene Zusammenhänge zwischen zwei benachbarten Probennahmestellen im Längsprofil der Elbe | 32 |
| 3.4 Element- und Elementspeziesanalysen..... | 37 |
| 3.4.1 Filtrate | 38 |
| 3.4.2 Schwebstoffe und Sedimente | 40 |
| 3.4.3 Methodenabgleich der Analysen von Sediment-, Schwebstoff- und Filtratproben am Beispiel ausgewählter Elemente | 49 |
| 3.4.4 Elementspeziesanalytik | 54 |
| 3.4.5 Analytische Qualitätssicherung | 57 |
| 4 Ergebnisse und Diskussion der Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen im Längsprofil der Elbe..... | 61 |
| 4.1 Gewässergüteparameter..... | 61 |
| 4.2 Elementkonzentrationen in der Elbe im Oktober 1993, Mai 1994, September 1995 und April 1996..... | 72 |
| 4.2.1 Elbwasserfiltrate | 72 |
| 4.2.1.1 Saale-beeinflußte Elementkonzentrationsprofile | 72 |
| 4.2.1.2 Individuell geprägte Elementkonzentrationsprofile | 74 |

| Inhalt | Seitenzahl |
|---|-------------------|
| 4.2.2 Schwebstoffe | 90 |
| 4.2.2.1 Geogen beeinflusste Elemente | 90 |
| 4.2.2.2 Anthropogen beeinflusste Elemente | 91 |
| 4.2.3 Sedimente | 112 |
| 4.2.3.1 Geogen beeinflusste Elemente | 112 |
| 4.2.3.2 Anthropogen beeinflusste Elemente | 113 |
| 4.3 Verteilung von im Wasser gelösten und partikulär gebundenen Element-Anteilen | 122 |
| 4.3.1 Auf das Wasservolumen bezogene Konzentrationen von im Wasser gelösten und partikulär gebundenen Elementen | 122 |
| 4.3.1.1 Längsprofile der gelösten und partikulären Anteile | 122 |
| 4.3.1.2 Längsprofile der prozentualen partikulären Anteile (1995) | 135 |
| 4.3.1.3 Medianwerte der prozentualen partikulären Anteile (1995) | 146 |
| 4.3.2 Mathematisch beschreibbare Zusammenhänge zwischen im Wasser gelösten und partikulär gebundenen Elementen | 148 |
| 4.3.2.1 Verteilungskoeffizienten in der Elbe | 148 |
| 4.3.2.2 Multivariate lineare Regression – PLS-Modellierung | 151 |
| 4.4 Normierte Konzentrationsprofile für Schwebstoffe und Sedimente im Vergleich | 154 |
| 4.4.1 Normierung auf ein Referenzelement | 154 |
| 4.4.1.1 Referenzelement Scandium | 154 |
| 4.4.2 Gegenüberstellung von unnormierten und Sc-normierten Längsprofilen | 155 |
| 4.4.3 Resumé | 157 |
| 4.5 Organometallspezies des Sn, Hg und Pb in Oberflächensedimenten im Längsprofil der Elbe | 167 |
| 4.5.1 Konzentrationsprofile der Organometallspezies | 169 |
| 4.5.1.1 Zinnorganyle | 169 |
| 4.5.1.2 Quecksilberorganyle | 172 |
| 4.5.1.3 Bleiorganyle | 172 |
| 5 Elementmusterverteilungen bei Filtraten, Schwebstoffen und Sedimenten im Elbelängsschnitt..... | 175 |
| 5.1 Elementmusterverteilungen bei den Filtraten | 175 |
| 5.1.1 Ähnlichkeiten der Elemente | 175 |
| 5.1.2 Ähnlichkeiten der Probennahmestellen | 176 |

| Inhalt | Seitenzahl |
|---|-------------------|
| 5.2 Elementmusterverteilungen bei den Schwebstoffen | 187 |
| 5.2.1 Ähnlichkeiten der Elemente | 187 |
| 5.2.2 Ähnlichkeiten der Probennahmestellen | 188 |
| 5.3 Elementmusterverteilungen bei den Oberflächensedimenten | 199 |
| 5.3.1 Ähnlichkeiten der Elemente | 199 |
| 5.3.2 Ähnlichkeiten der Probennahmestellen | 199 |
| 6 Bewertung der Ergebnisse..... | 207 |
| 6.1 Vergleich der Elementkonzentrationen der Filtrate mit Standardwerten... | 208 |
| 6.1.1 Vergleich mit Trinkwassergrenzwerten | 208 |
| 6.1.2 Vergleich mit typischen Elementgehalten anderer Fließgewässer | 209 |
| 6.2 Vergleich der Elementkonzentrationen der Schwebstoffe mit neuen und alten geogenen Referenzwerten..... | 212 |
| 6.2.1 Vergleich mit den Elbe-relevanten geogenen Hintergrundwerten | 212 |
| 6.2.2 Vergleich mit dem Internationalen Tongesteinstandard | 212 |
| 6.3 Vergleich der Elementkonzentrationen der Sedimente mit neuen und alten geogenen Referenzwerten | 218 |
| 6.3.1 Vergleich mit den Elbe-relevanten geogenen Hintergrundwerten | 218 |
| 6.3.2 Vergleich mit dem Internationalen Tongesteinstandard | 218 |
| 7 Empfehlungen für die Umsetzung in die Praxis..... | 223 |
| 8 Zusammenfassung | 226 |
| Literaturverzeichnis | 230 |

Inhaltsverzeichnis des Anhangs **Band 2/3**
Grafische Darstellung der Längsprofile - Filtrate, Schwebstoffe, Sedimente -

| | | Seitenzahl |
|------------|---|----------------------|
| 1 | Vorwort | 5 |
| 2 | Probennahmeorte | 7 |
| 3 | Abflußdaten | 11 |
| 4 | Elbelängsprofilgrafiken | 15 |
| 4.1 | Elbelängsprofilgrafiken der untersuchten Gewässergüteparameter | 15 |
| | Erläuterungen zu den Grafiken | 16 |
| | Temperatur | 17 |
| | pH-Wert | 21 |
| | elektrische Leitfähigkeit | 25 |
| | Schwebstoffgehalt | 29 |
| | Sauerstoff | 33 |
| | Gesamt-Stickstoff | 37 |
| | Gesamt-Phosphor | 41 |
| | adsorbierbare org. Halogenide | 45 |
| 4.2 | Elbelängsprofilgrafiken der untersuchten Elemente für die Filtrat-, Schwebstoff- und Sedimentbeprobungen sowie die Sc-normierten Konzentrationen | 49 |
| | Erläuterungen zu den Grafiken | 50 |
| | Element | Formelzeichen |
| | Aluminium | Al |
| | Antimon | Sb |
| | Arsen | As |
| | Barium | Ba |
| | Beryllium | Be |
| | Bismut | Bi |
| | Blei | Pb |
| | Bor | B |
| | Brom | Br |
| | Cadmium | Cd |
| | Calcium | Ca |
| | Cäsium | Cs |
| | Cer | Ce |
| | Chrom | Cr |
| | Cobalt | Co |
| | Dysprosium | Dy |
| | Eisen | Fe |
| | Erbium | Er |
| | Europium | Eu |

| Inhaltsverzeichnis des Anhangs | Band 2/3 | Seitenzahl |
|---------------------------------------|----------------------|-------------------|
| Element | Formelzeichen | |
| Gadolinium | Gd | 195 |
| Gallium | Ga | 201 |
| Germanium | Ge | 209 |
| Gold | Au | 217 |
| Hafnium | Hf | 223 |
| Holmium | Ho | 229 |
| Kalium | K | 235 |
| Kupfer | Cu | 243 |
| Lanthan | La | 251 |
| Lithium | Li | 259 |
| Lutetium | Lu | 267 |
| Magnesium | Mg | 273 |
| Mangan | Mn | 281 |
| Molybdän | Mo | 289 |
| Natrium | Na | 297 |
| Neodym | Nd | 305 |
| Nickel | Ni | 313 |
| Niob | Nb | 321 |
| Phosphor | P | 327 |
| Praseodym | Pr | 335 |
| Quecksilber | Hg | 343 |
| Rubidium | Rb | 349 |
| Samarium | Sm | 357 |
| Scandium | Sc | 363 |
| Schwefel | S | 367 |
| Selen | Se | 375 |
| Silber | Ag | 381 |
| Strontium | Sr | 387 |
| Tantal | Ta | 395 |
| Terbium | Tb | 401 |
| Thallium | Tl | 407 |
| Thorium | Th | 415 |
| Thulium | Tm | 421 |
| Titan | Ti | 427 |
| Uran | U | 435 |
| Vanadium | V | 443 |
| Wolfram | W | 451 |
| Ytterbium | Yb | 459 |
| Yttrium | Y | 465 |
| Zink | Zn | 473 |
| Zinn | Sn | 481 |
| Zirkonium | Zr | 487 |
| 5 Danksagung | | 495 |

| Verzeichnis der Abbildungen | | Seitenzahl |
|------------------------------------|---|-------------------|
| 2.1 | Höhenprofil im Längsschnitt der Elbe | 3 |
| 2.2 | Das Einzugsgebiet der Elbe | 4 |
| 2.3 | Elbequelle im Riesengebirge in 1384 m | 8 |
| 2.4 | Stausee bei Spindler Mühle | 8 |
| 2.5 | Chemiekombinat Synthesia mit Klärwerk, Absetzbecken und Einleiter | 9 |
| 2.6 | Zusammenfluß von Elbe, Moldau und Moldaukanal bei Melnik | 9 |
| 2.7 | Wehr Strekov mit Burg Schreckenstein bei Ústí nad Labem | 10 |
| 2.8 | Mündung der Bilina (Einleitung der Spolchemie) in Ústí nad Labem | 10 |
| 2.9 | Decín nahe der deutsch/tschechischen Grenze | 11 |
| 2.10 | Festung Königstein im Elbsandsteingebirge | 11 |
| 2.11 | Elbe in Dresden | 12 |
| 2.12 | Mündung der Schwarzen Elster | 12 |
| 2.13 | Mündung der Mulde | 13 |
| 2.14 | Mündung der Saale | 13 |
| 2.15 | Elbe in Magdeburg | 14 |
| 2.16 | Havelberg mit Havel, Stichkanal und Gnevsdorfer Vorfluter | 14 |
| 2.17 | Wehrgruppe Quitzöbel | 15 |
| 2.18 | Mündung der Havel über den Gnevsdorfer Vorfluter | 15 |
| 2.19 | Wehr Geesthacht | 16 |
| 2.20 | Süderelbe mit Köhlbrandbrücke im Hamburger Hafen | 16 |
| 2.21 | Brunsbüttel mit Schleusenanlagen zum Nord-Ostsee-Kanal | 17 |
| 2.22 | Kugelbake bei Cuxhaven, Mündung der Elbe in die Deutsche Bucht | 17 |
| 3.1 | Abflüsse der Elbe und einiger Nebenflüsse | 21 |
| 3.2 | Karte der Probennahmepositionen | 23 |
| 3.3 | Probennahme aus dem Helikopter im Hamburger Hafen | 24 |
| 3.4 | Sedimentprobennahme mit modifiziertem Flachgreifer | 25 |
| 3.5 | Probennahmen für systematische Untersuchungen | 27 |
| 3.6 | Schwankungen des Schwebstoffgehaltes bei Schmilka | 28 |
| 3.7 | Schwankungen des Schwebstoffgehaltes bei Roßlau | 28 |
| 3.8 | Schwankungen des Schwebstoffgehaltes in der Muldemündung | 29 |
| 3.9 | Schwankungen des Schwebstoffgehaltes bei Breitenhagen | 29 |
| 3.10 | Vergleich der Zn-Beladung bei Beprobung vom Hubschrauber und Schiff | 30 |
| 3.11 | Vergleich der Al-Beladung bei Beprobung vom Hubschrauber und Schiff | 31 |
| 3.12 | Methodenvergleich von Strontiumanalysen in Elbwasserfiltraten | 39 |
| 3.13 | Methodenvergleich von Bariumanalysen in Elbwasserfiltraten | 39 |
| 3.14 | Vergleich der Aufschlußmethoden vom Sediment MESS-1 | 44 |
| 3.15 | Vergleich der Aufschlußmethoden vom Elbsediment ES 40 | 45 |
| 3.16 | Vergleich der Aufschlußmethoden der Sedimente MESS-1 und ES 40 | 46 |
| 3.17 | Methodenvergleich von Mangananalysen in Elbe-Sedimenten | 50 |

| Verzeichnis der Abbildungen | Seitenzahl |
|---|-------------------|
| 3.18 Methodenvergleich von Zinkanalysen in Elbe-Sedimenten | 51 |
| 3.19 Methodenvergleich von Kaliumanalysen in Elbe-Schwebstoffen | 52 |
| 3.20 Methodenvergleich von Nickelanalysen in Elbe-Schwebstoffen | 52 |
| 3.21 Fließdiagramm zur Probenvorbereitung für Speziesanalysen | 54 |
| 3.22 GC-ICP-MS-Kopplung zur Bestimmung von Organometallspezies | 55 |
| 3.23 Ergebnisse der Ringanalyse von schwebstoffbürtigem Sediment | 59 |
| 4.1 Wassertemperaturen 1995 /1996 | 64 |
| 4.2 pH-Werte 1994 / 1995 | 65 |
| 4.3 Elektrische Leitfähigkeiten 1993 / 1996 | 66 |
| 4.4 Schwebstoffgehalte 1995 /1996 | 67 |
| 4.5 Sauerstoffgehalte 1993 / 1995 | 68 |
| 4.6 Stickstoffgehalte 1995 /1996 | 69 |
| 4.7 Phosphorgehalte 1995 /1996 | 70 |
| 4.8 Gehalte an adsorbierbaren organischen Halogeniden 1993 / 1996 | 71 |
| 4.9 Natrium-Konzentrationen in Filtraten 1993 / 1996 | 76 |
| 4.10 Uran-Konzentrationen in Filtraten 1994 / 1996 | 77 |
| 4.11 Lithium-Konzentrationen in Filtraten 1993 / 1994 | 78 |
| 4.12 Kupfer-Konzentrationen in Filtraten 1994 / 1996 | 79 |
| 4.13a Zink-Konzentrationen in Filtraten 1993 / 1995 | 80 |
| 4.13b Zink-Konzentrationen in Filtraten 1994 / 1996 | 81 |
| 4.14 Cadmium-Konzentrationen in Filtraten 1995 / 1996 | 82 |
| 4.15 Antimon-Konzentrationen in Filtraten 1995 / 1996 | 83 |
| 4.16a Arsen-Konzentrationen in Filtraten 1993 / 1995 | 84 |
| 4.16b Arsen-Konzentrationen in Filtraten 1994 /1996 | 85 |
| 4.17a Nickel-Konzentrationen in Filtraten 1993 / 1995 | 86 |
| 4.17b Nickel-Konzentrationen in Filtraten 1994 / 1996 | 87 |
| 4.18 Wolfram-Konzentrationen in Filtraten 1993 / 1996 | 88 |
| 4.19 Cer-Konzentrationen in Filtraten 1995 | 89 |
| 4.20 Rubidium-Konzentrationen im Schwebstoff 1995/ 1996 | 95 |
| 4.21 Hafnium-Konzentrationen im Schwebstoff 1994/ 1996 | 96 |
| 4.22 Cer-Konzentrationen im Schwebstoff 1995/ 1996 | 97 |
| 4.23a Quecksilber-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1995 | 98 |
| 4.23b Quecksilber-Konzentrationen im Schwebstoff 1994/ 1996 | 99 |
| 4.24a Uran-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1994 | 100 |
| 4.24b Uran-Konzentrationen im Schwebstoff 1995/ 1996 | 101 |
| 4.25 Silber-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1996 | 102 |
| 4.26 Antimon-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1996 | 103 |
| 4.27 Chrom-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1996 | 104 |
| 4.28 Arsen-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1996 | 105 |

| Verzeichnis der Abbildungen | Seitenzahl |
|--|-------------------|
| 4.29 Blei-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1996 | 106 |
| 4.30 Zink-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1996 | 107 |
| 4.31 Cadmium-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1996 | 108 |
| 4.32 Zinn-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1996 | 109 |
| 4.33 Cobalt-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1995 | 110 |
| 4.34 Wolfram-Konzentrationen im Schwebstoff 1993/ 1994 | 111 |
| 4.35 Rubidium-Konzentrationen im Sediment 1992/ 1995 | 115 |
| 4.36 Lanthan-Konzentrationen im Sediment 1992/ 1995 | 116 |
| 4.37 Magnesium-Konzentrationen im Sediment 1992/ 1995 | 117 |
| 4.38 Quecksilber-Konzentrationen im Sediment 1992/ 1995 | 118 |
| 4.39 Silber-Konzentrationen im Sediment 1992/ 1995 | 119 |
| 4.40 Cadmium-Konzentrationen im Sediment 1992/ 1995 | 120 |
| 4.41 Uran-Konzentrationen im Sediment 1992/ 1995 | 121 |
| 4.42a gelöste und partikuläre Anteile von Arsen: 1993, 1995 | 124 |
| 4.42b gelöste und partikuläre Anteile von Arsen: 1994, 1996 | 125 |
| 4.43a gelöste und partikuläre Anteile von Kupfer: 1993, 1995 | 126 |
| 4.43b gelöste und partikuläre Anteile von Kupfer: 1994, 1996 | 127 |
| 4.44a gelöste und partikuläre Anteile von Zink: 1993, 1995 | 128 |
| 4.44b gelöste und partikuläre Anteile von Zink: 1994, 1996 | 129 |
| 4.45a gelöste und partikuläre Anteile von Blei: 1993, 1995 | 130 |
| 4.45b gelöste und partikuläre Anteile von Blei: 1994, 1996 | 131 |
| 4.46 gelöste und partikuläre Anteile von Uran und Antimon: 1995 | 132 |
| 4.47 gelöste und partikuläre Anteile von Vanadium und Cadmium: 1995 | 133 |
| 4.48 gelöste und partikuläre Anteile von Eisen und Cer: 1995 | 134 |
| 4.49 Prozentuale partikuläre Anteile von Uran und Antimon: 1995 | 136 |
| 4.50 Prozentuale partikuläre Anteile von Arsen und Nickel: 1995 | 137 |
| 4.51 Prozentuale partikuläre Anteile von Barium und Rubidium: 1995 | 138 |
| 4.52 Prozentuale partikuläre Anteile von Phosphor und Kupfer: 1995 | 139 |
| 4.53 Prozentuale partikuläre Anteile von Wolfram und Vanadium: 1995 | 140 |
| 4.54 Prozentuale partikuläre Anteile von Zink und Cobalt: 1995 | 141 |
| 4.55 Prozentuale partikuläre Anteile von Beryllium und Cadmium: 1995 | 142 |
| 4.56 Prozentuale partikuläre Anteile von Cäsium und Mangan: 1995 | 143 |
| 4.57 Prozentuale partikuläre Anteile von Titan und Blei: 1995 | 144 |
| 4.58 Prozentuale partikuläre Anteile von Eisen und Cer: 1995 | 145 |
| 4.59 Prozentuale partikuläre Anteile der Elemente: 1995 | 147 |
| 4.60 Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten der Elbe 1993, 1994, 1995 | 150 |
| 4.61 Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten im Elbelängsprofil Oktober '93 | 150 |
| 4.62 Vergleich der gemessenen Elementkonzentrationen im Schwebstoff- längsprofil der Elbe mit modellierten Ergebnissen für September 1995 | 152 |

| Verzeichnis der Abbildungen | Seitenzahl |
|--|-------------------|
| 4.63 Streudiagramme von Li, Al, Rb, Cs zu Scandium | 158 |
| 4.64 Streudiagramme von V, Ti, Th, Fe zu Scandium | 159 |
| 4.65a Sc-Konzentrationen in den Schwebstoffen der Elbe | 160 |
| 4.65b Sc-Konzentrationen in den Sedimenten der Elbe | 160 |
| 4.66a Al-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten der Elbe | 161 |
| 4.66b Sc-normierte Al-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 161 |
| 4.67 Sc-normierte V-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 162 |
| 4.68 Sc-normierte Cs-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 162 |
| 4.69 Sc-normierte Eu-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 163 |
| 4.70 Sc-normierte Ta-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 163 |
| 4.71a Zn-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten der Elbe | 164 |
| 4.71b Sc-normierte Zn-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 164 |
| 4.72a Hg-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten der Elbe | 165 |
| 4.72b Sc-normierte Hg-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 165 |
| 4.73a Pb-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 166 |
| 4.73b Sc-normierte Pb-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten | 166 |
| 4.74 Tetrabutylzinn in Oberflächensedimenten der Elbe 1992 | 170 |
| 4.75 Tributylzinn in Oberflächensedimenten der Elbe 1992 | 170 |
| 4.76 Dibutylzinn in Oberflächensedimenten der Elbe 1992 | 171 |
| 4.77 Monobutylzinn in Oberflächensedimenten der Elbe 1992 | 171 |
| 4.78 Methylquecksilber in Oberflächensedimenten der Elbe 1992 | 173 |
| 4.79 Methylethylblei in Oberflächensedimenten der Elbe | 173 |
| 5.1 Dendrogramm der Elemente in den Filtraten 1993 | 179 |
| 5.2 Dendrogramm der Elemente in den Filtraten 1994 | 180 |
| 5.3 Dendrogramm der Elemente in den Filtraten 1995 | 181 |
| 5.4 Dendrogramm der Elemente in den Filtraten 1996 | 182 |
| 5.5 Elementgruppen der Elbwasser-Filtrate | 183 |
| 5.6 Elementmuster der Filtrate 1993, 1994 | 184 |
| 5.7 Elementmuster der Filtrate 1995, 1996 | 185 |
| 5.8 Elbabschnitte mit unterschiedlichen Elementmustern in den Filtraten | 186 |
| 5.9 Dendrogramm der Elemente in den Schwebstoffen 1993 | 191 |
| 5.10 Dendrogramm der Elemente in den Schwebstoffen 1994 | 192 |
| 5.11 Dendrogramm der Elemente in den Schwebstoffen 1995 | 193 |
| 5.12 Dendrogramm der Elemente in den Schwebstoffen 1996 | 194 |
| 5.13 Elementgruppen der Elbe-Schwebstoffe | 195 |
| 5.14 Elementmuster der Schwebstoffe 1993, 1994 | 196 |
| 5.15 Elementmuster der Schwebstoffe 1995, 1996 | 197 |
| 5.16 Elbabschnitte mit unterschiedlichen Elementmustern in den Schwebstoffen | 198 |
| 5.17 Dendrogramm der Elemente in den Sedimenten 1992 | 202 |

| Verzeichnis der Abbildungen | Seitenzahl |
|---|-------------------|
| 5.18 Dendrogramm der Elemente in den Sedimenten 1995 | 203 |
| 5.19 Elementgruppen der Elbe-Sedimente | 204 |
| 5.20 Elementmuster der Sedimente 1992, 1995 | 205 |
| 5.21 Elbabschnitte mit unterschiedlichen Elementmustern in den Sedimenten | 206 |
| 6.1 Verhältnis der Medianwerte der Elementkonzentrationen in Elbwasserfiltraten zu den Trinkwasser-Grenzwerten | 210 |
| 6.2 Verhältnisse der Mediane der Elementkonzentrationen der Elbeschwebstoffe im Vergleich zu den elbspezifischen geogenen Hintergrundwerten | 215 |
| 6.3 Verhältnisse der Mediane der Elementkonzentrationen der Elbeschwebstoffe im Vergleich zum Internationalen Tongesteinstandard | 217 |
| 6.4 Verhältnisse der Mediane der Elementkonzentrationen in den Elbsedimenten im Vergleich zu den elbspezifischen geogenen Hintergrundwerten | 220 |
| 6.5 Verhältnisse der Mediane der Elementkonzentrationen der Elbsedimente im Vergleich zum Internationalen Tongesteinstandard | 222 |

| Verzeichnis der Tabellen | Seitenzahl |
|--|-------------------|
| 2.1 Stauobjekte in Tschechien | 5 |
| 3.1 Wasser-Abflüsse während der Kampagnen | 21 |
| 3.2 Probennahmeorte | 22 |
| 3.3 Zusammenhang aufeinanderfolgender Probennahmeorte für die Elementkonzentrationen in den Filtraten | 34 |
| 3.4 Zusammenhang aufeinanderfolgender Probennahmeorte für die Elementkonzentrationen in den Schwebstoffen | 35 |
| 3.5 Zusammenhang aufeinanderfolgender Probennahmeorte für die Elementkonzentrationen in den Sedimenten | 36 |
| 3.6 Methodenvergleich für das Elbsediment ES 40 | 47 |
| 3.7 Wiederfindungsraten verschiedener Aufschlußprozeduren | 48 |
| 3.8 Genauigkeit und Richtigkeit der Natriumtetraethylborat-Methode | 56 |
| 3.9 Ringanalyse von schwebstoffbürtigem Sediment (1995) | 58 |
| 3.10 Ringanalyse (1997) Bodenprobe 1 | 60 |
| 3.11 Ringanalyse (1997) Bodenprobe 2 | 60 |
| 4.1 Toxizitäten von Tributylzinn | 168 |
| 6.1 Vergleich von Medianwerten der Elementkonzentrationen in Elbwasserfiltraten mit Trinkwasser-Grenzwerten | 208 |
| 6.2 Vergleich der Medianwerte der Elementkonzentrationen in Elbwasser und Fließgewässern | 211 |
| 6.3 Vergleich der elbspezif. geogenen Hintergrundwerte mit den Medianwerten der Elementkonzentrationen der Elbe-Schwebstoffe | 214 |
| 6.4 Vergleich der Elementgehalte der Elbe-Schwebstoffe mit denen des Internationalen Tongesteinstandards | 216 |
| 6.5 Vergleich der Medianwerte der Elementkonzentrationen der Elbsedimente mit denen der elbspezif. geogenen Hintergrundwerte | 219 |
| 6.6 Vergleich der Mediane der Elementkonzentrationen der Elbsedimente mit denen des Internationalen Tongesteinstandards | 221 |

Danksagung

Für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen, die im Rahmen des Projekts "Elbe 2000" durchgeführt wurden, bedanken wir uns beim Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF).

Ein besonderer Dank gilt Ing. Jaroslav Kinkor, Abteilungsleiter im Umweltministerium der tschechischen Republik, Dr. Pavel Punchochar, ehem. Direktor des Wasserforschungsinstituts VÚV in Prag, Ing. Thomas Vanek, Generaldirektor der Povodí Labe in Hradec Králové und Ing. Petr Hudler, Generaldirektor der Povodí Vltavy in Prag dafür, daß sie uns alle "Türen und Tore" für eine erfolgreiche deutsch / tschechische Zusammenarbeit eröffnet und alle Projektbeteiligten ständig unterstützend begleitet haben.

Ein weiteres herzliches Dankeschön gebührt Dr. Josef Schindler sowie Dr. Petr Lochowski und ihren Mitarbeitern vom Wasserforschungsinstitut in Prag sowie Dr. Karal Trejtnar und Ing. Jiri Medek und ihren Mitarbeitern von der Povodí Labe, die uns während allen praktischen Arbeiten tatkräftig unterstützt haben und mit denen wir unzählige wertvolle Fachgespräche geführt haben.

Auf deutscher Seite danken wir für die enge Zusammenarbeit mit der Wassergütestelle Elbe der ARGE ELBE, insbesondere Herrn Prof. Dr Reincke und seinen Mitarbeitern, von denen Herr Gerd Burghardt, der uns tatkräftig bei der Probennahme mit dem Hubschrauber unterstützte, besonders genannt sei.

Für weitere gute Zusammenarbeiten und tatkräftige Unterstützungen möchten wir uns ebenso bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Gewässerforschung Magdeburg des UFZ-(Umweltforschungszentrums) Leipzig-Halle, der Bezirksregierung Lüneburg, Außenstelle Stade (Wasserwirtschaft/Wasserrecht), und des Staatlichen Amtes für Umweltschutz (STAU) in Magdeburg, der Herren Dr. Kurt Friese, Ing. Horst-Dieter Franke und Dipl. Chem. Erwin Becker bedanken.

Ein ganz besonderes Dankeschön gehört "unserem" Piloten Uwe Lahrmann von der Fa. Helicopter Service Wasserthal GmbH in Hamburg, der uns mit dem Hubschrauber vom Typ Bell 206L mit dem Kennzeichen "Delta Alpha Hotel Bravo Bravo" (D-AHBB) stets sicher entlang der schönen Elbe geflogen hat und immer für das Gelingen der Probennahmen vom Hubschrauber aus sein "Äußerstes" gab. Auch allen hilfreichen und einsatzfreudigen Helicopter Service Technikern gebührt unserer herzliches Dankeschön.

Für die Erteilung der für die Probennahmen erforderlichen Genehmigungen bedanken wir uns bei den deutschen und tschechischen Verkehrs- und Umweltschutzministerien bzw. -behörden.

Vorwort

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes "Elbe 2000" wird das Teilprojekt zur "Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schwermetallen und Schwermetallverbindungen" vom GKSS-Forschungszentrum wahrgenommen. Ziel des Projektes ist es, Grundlagen für die Fortschreibung eines internationalen Meß- und Untersuchungsprogrammes für eine zukünftige, zielgerichtete und wirtschaftliche Flußüberwachung zu erarbeiten und anhand der Ergebnisse effektive Sanierungsmaßnahmen anzustoßen. Längsprofiluntersuchungen zu Konzentrationen der Schwermetalle, des Arsens und einiger Schwermetallspezies in Sedimenten, Schwebstoffen und in der gelösten Phase entlang der gesamten Elbe und die Ermittlung von Elbe-relevanten Hintergrundwerten aus drei verschiedenen Elbregionen bilden die zwei wesentlichen Schwerpunkte des Projektes.

Nach der Wiedervereinigung Deutschlands sollte erstmals eine zusammenhängende Schadstoffforschung initiiert und realisiert werden, die **die gesamte Elbe, grenzüberschreitend von der Quelle im Riesengebirge bis zur Mündung bei Cuxhaven** erfaßt. Dies konnte nur in einem internationalen Netzwerk zwischen wissenschaftlichen und behördlichen Institutionen zum Erfolg führen. Beteiligt waren neben dem GKSS-Forschungszentrum als Federführer das UFZ Halle/Leipzig, die Universität Hamburg, die Universität Heidelberg und die Wassergütestelle Elbe in Hamburg, sowie die Bezirksregierung Lüneburg, Außenstelle Stade (Wasserwirtschaft/Wasserrecht), und das Staatliche Amt für Umweltschutz in Magdeburg auf deutscher Seite. Auf tschechischer Seite waren das Institut für Wasserforschung und der Wasserwirtschaftliche Betrieb der Elbe, die Povodí Labe, und das tschechische Umweltministerium eingebunden.

Jeweils im Herbst der Jahre 1992 und 1995 wurden rezente Sedimente entlang des Flusses entnommen. In den Jahren 1993 bis 1996 wurden vier komplette Längsprofilkampagnen zu unterschiedlichen Abflußsituationen und Jahreszeiten zur Entnahme von Schwebstoff- und Wasserproben durchgeführt, wobei ein Hubschrauber zur Probennahme eingesetzt wurde. Während die Sedimente das "Langzeitgedächtnis" bezüglich der Schwermetallbelastungen widerspiegeln, geben die Schwebstoff- und Filtrat-Untersuchungen Auskunft über den aktuellen Stand der Gewässerbelastung bezüglich gelöster und an Schwebstoffe (frisches Sediment) gebundene Schwermetalle. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen von Elementen und Elementspezies im Längsschnitt der Elbe von der Quelle bis zur Mündung ermöglichen somit **erstmalig einen zusammenhängenden Überblick** über den Belastungszustand der verschiedenen Kompartimente des gesamten Elbestromes.

Auf der Suche nach bisher nicht bekannten bzw. wenig beachteten "**Elbe-typischen Elementen**" wurde **erstmalig ein Elementscreening** von bis zu 60 Elementen realisiert. Dies

wurde durch Kombination verschiedener atom- und kernspektrometrischer Methoden wie der Totalreflexions-Röntgen-Fluoreszenz-Spektrometrie (TXRF), der Induktiv gekoppelten Plasma - Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES), der Induktiv gekoppelten Plasma - Massenspektrometrie (ICP-MS) und der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) erreicht, wie sie in dieser Kombination in Deutschland nur am Institut für Physikalische und Chemische Analytik des GKSS-Forschungszentrums vorgehalten und betrieben wird.

Neben den wissenschaftlichen Inhalten und der Tatsache, daß erste Ergebnisse und Empfehlungen aus diesem Projekt bereits innerhalb der Laufzeit von Dritten übernommen und genutzt werden, insbesondere den Überwachungsbehörden an der Elbe, sind weitere **Aspekte** hervorzuheben, **die das Projekt begleiteten** und besondere Aufmerksamkeit erhielten:

- Zum 5jährigen Jubiläum der IKSE 1995 in Prag wurde zu einem Vortrag eingeladen, auf dem die ersten Ergebnisse aus diesem Projekt präsentiert wurden.
- Im Rahmen dieser Elbeforschung wurden durch die IKSE Arbeitsgruppe-F, die ARGE ELBE und das GKSS-Elbebüro Workshops organisiert und durchgeführt, die viele Behördenvertreter und Forschergruppen zu ausführlichen Fachgesprächen im GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht zusammenführten.
- Ein großes Interesse der Öffentlichkeit an den erzielten Ergebnissen und der guten Zusammenarbeit der GKSS mit den Behörden, speziell der Wassergütestelle Elbe in Hamburg, wurde durch mehrere Rundfunk-, Fernseh- und Zeitungsbeiträge zu dem Forschungsprojekt deutlich.

Der Abschlußbericht zu diesem Projekt ist in drei Ergebnisbänden dokumentiert. Der vorliegende Band 1/3 erläutert und diskutiert die Längsprofiluntersuchungen von Filtraten, Schwebstoffen und rezenten Sedimenten entlang der gesamten Elbe von der Quelle bis zur Mündung aus den Jahren 1992 bis 1996 an ausgewählten Elementen bzw. Elementgruppen. Band 2/3 ist ein Anhang zu Band 1/3 und ergänzt diesen durch eine Zusammenstellung von Kurzbeschreibungen und Längsprofilgrafiken für alle untersuchten Parameter. Er dient gewissermaßen als Nachschlagewerk für die Elementuntersuchungen aus den Jahren 1992 bis 1996. Der Band 3/3 liefert die Ergebnisse der Untersuchungen zu geogenen Hintergrundwerten für die Elbe und ihre zeitliche Belastungsentwicklung, speziell der letzten 30 bis 60 Jahre.

1 Einleitung und Problemstellung

Die Elbe ist immer noch eines der mit Schwermetallen, Arsen und Schwermetallspezies am höchsten belasteten Fließgewässer Europas. Die Wasserqualität der Elbe hat heute den Stand wie der Rhein vor schätzungsweise etwa 10 Jahren. Obwohl, insbesondere nach der Wiedervereinigung Deutschlands, bereits eine Reihe von einschneidenden Aktivitäten zu einer deutlichen Verbesserung dieser Situation geführt haben, stellen anthropogene und xenobiotische Einzelstoffe nach wie vor ein sehr schwerwiegendes Problem für den Gütezustand der Elbe dar, da sie sowohl die Nutzung der Elbe z.B. für die Trinkwassergewinnung erheblich beeinträchtigen als auch in ökologischer und ökotoxikologischer Hinsicht zu schweren Schäden an der Biozönose geführt haben und immer noch führen. Punktuelle Einleitungen, insbesondere auf tschechischem Gebiet, stellen gegenwärtig immer noch ein Problem dar. Allgemein gesehen sind die punktuellen Einleitungen aber in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen. Diffuse Einleitungen treten zunehmend in den Vordergrund der Problematik.

Um zukünftig die Bekämpfung der Verunreinigung der Elbe wirksamer und ihre Überwachung effektiver gestalten zu können, ist zunächst eine umfangreiche aktuelle Bestandsaufnahme von zusammenhängenden Konzentrationslängsprofilen über die gesamte Elbe unerlässlich. Veränderungen der Elementverteilungen untereinander geben Hinweise auf unnatürliche Einflüsse auf das Ökosystem der Elbe. Ein modernes Monitoring-Konzept sollte daher diese Komplexität berücksichtigen. Voraussetzung dazu ist zunächst die Erfassung von Konzentrationsprofilen und Elementverteilungsmustern ("Fingerprints") in Sedimenten, Schwebstoffen und gelöster Phase im gesamten Elbelängsprofil von der Quelle bis zur Mündung. Die Ergebnisse der Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen sind auf der Basis regional ermittelter, Elbe-spezifischer geogener Hintergrundwerte zu bewerten.

Ziel des Projektes ist es, Grundlagen für die Fortschreibung eines internationalen Meß- und Untersuchungsprogrammes für eine zukünftige, zielgerichtete und wirtschaftliche Flußüberwachung zu erarbeiten und anhand der Ergebnisse effektive Sanierungsmaßnahmen anzustoßen.

Die folgenden Hypothesen bzw. Fragestellungen bilden die Grundlage für die Untersuchungen und das Erreichen der Ziele :

- 1.) **Längsprofiluntersuchungen** über die gesamte Elbe **von der Quelle bis zur Mündung** mit ausreichend hoher Ortsauflösung bieten eine **neue Qualität der Elbe-Überwachung**. Kann die Überwachung mit Dauermeßstationen durch derartige Längsprofiluntersuchungen zumindest aus der Sicht der Schwermetalluntersuchungen optimiert werden ?

- 2.) Schwermetalle und andere Stoffe werden in unterschiedlichem Ausmaß über die **Schwebstoff- und Wasserphase** transportiert. Gibt es einen Zusammenhang zwischen beiden Phasen und wenn ja, welchen? Läßt sich der Überwachungsaufwand optimieren, indem der Gesamtgehalt oder nur eine der beiden Phasen routinemäßig untersucht wird ?
- 3.) Gegenwärtig werden in den Schwebstoffen und Sedimenten routinemäßig die sog. "Klärschlammelemente" untersucht. Ist die **Auswahl der Elementpalette** noch aktuell? Gibt es besonders Elbe-typische Elemente, die zukünftig in der Elbeüberwachung Berücksichtigung finden sollten ?
- 4.) In den verschiedenen Kompartimenten entlang des Elbestroms gibt es **Elementverteilungsmuster, die charakteristisch für bestimmte Elbregionen** sind. Ihre Eignung als Indikatoren für Belastungsveränderungen für bestimmte Elbabschnitte soll geprüft werden. Gibt es trotz der derzeitigen Veränderungen entlang der Elbe bereits stabile Elementmuster in definierten Elbabschnitten ?
- 5.) Auf welche Weise können die Stoffkonzentrationen in **verschiedenen Sedimenten und Schwebstoffen miteinander verglichen** werden? Sind Normierungen ein geeignetes Hilfsmittel ?

Aufbauend auf diesen Untersuchungen können die derzeitigen Meß- und Untersuchungsprogramme an der Elbe optimiert werden, um die Veränderungen der Gewässerqualität effektiver zu kontrollieren und zu dokumentieren und gezielt Vermeidungs- und Minimierungsstrategien zu entwickeln.

2 Das Elbstromtal

Die Elbe ist mit einer Länge von 1091 km und einem Gesamteinzugsgebiet von 148268 km² eines der größten Flußgebiete Mitteleuropas. Die **Abb. 2.2** zeigt das Einzugsgebiet der Elbe. In diesem Gebiet leben 24,74 Mill. Einwohner. Vom gesamten Einzugsgebiet liegen 96932 km² oder 65,4 % in Deutschland, 50176 km² oder 33,8 % in Tschechien und 0,8 % in Österreich und Polen. Die Länge der Elbe auf tschechischem Gebiet beträgt 368 km und auf deutschem Gebiet 727 km (IKSE (1995)), davon liegen an der gemeinsamen Staatsgrenze 3,4 km.

Die Elbe läßt sich nach Simon (1993) hydrologisch betrachtet in drei Abschnitte unterteilen: einen staugeregelten, einen freifließenden und einen durch die Tide beeinflussten Abschnitt.

Gemäß der Entscheidung der IKSE am 21./22. 9. 1992 wurde die Unterteilung der Elbe in Ober-, Mittel- und Unterlauf wie folgt vorgenommen:

obere Elbe: von der Quelle bis zum Übergang ins Norddeutsche Flachland (Elbe-km 96,0)

mittlere Elbe: vom Schloß Hirschstein (km 96,0) bis zum Wehr Geesthacht (Elbe-km 585,9)

untere Elbe: vom Wehr Geesthacht (km 585,9) bis zur Seegrenze (Elbe-km 727,7).

Das Gefälle der Elbe sinkt von 6,7 % auf den ersten 9 km auf unter 0,1 % unterhalb von Opatovice (tsch. Elbe-km 262) ab. **Abb. 2.1** zeigt das Höhenprofil im Längsschnitt der Elbe.

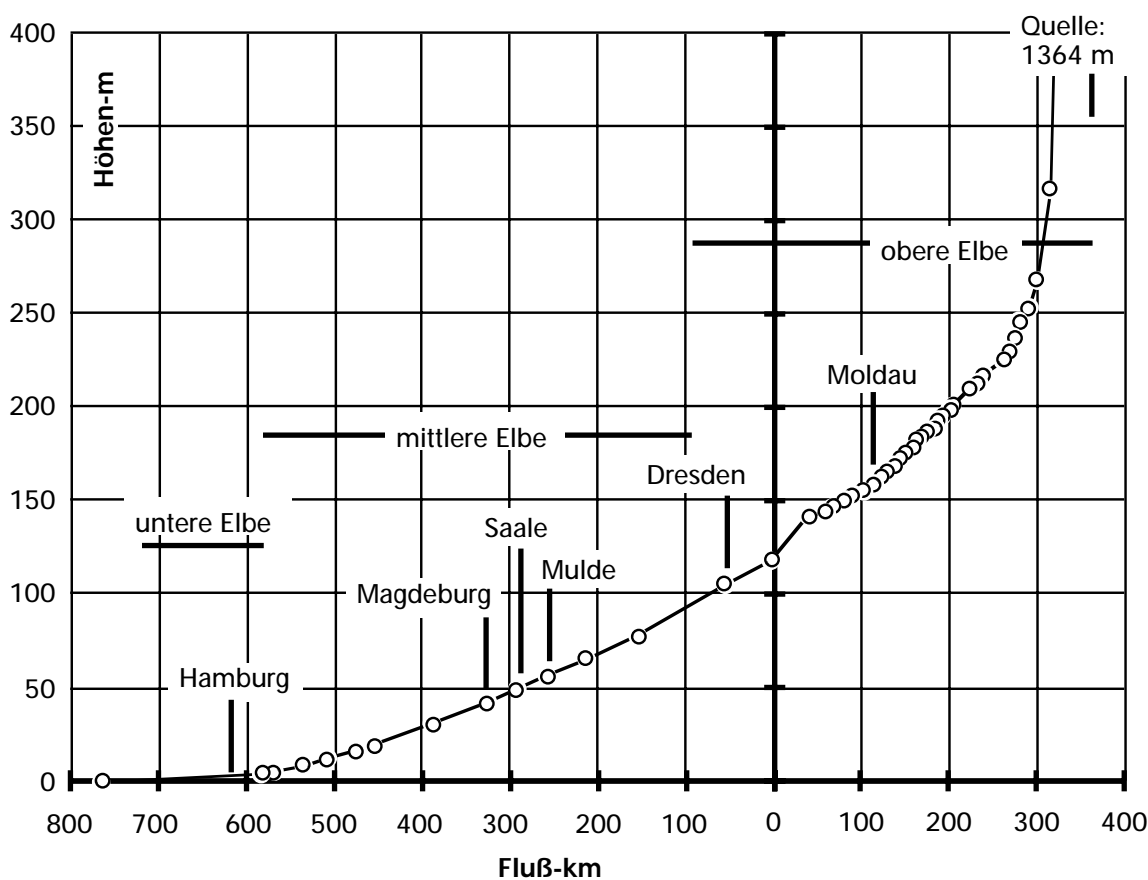


Abb. 2.1: Höhenprofil im Längsschnitt der Elbe

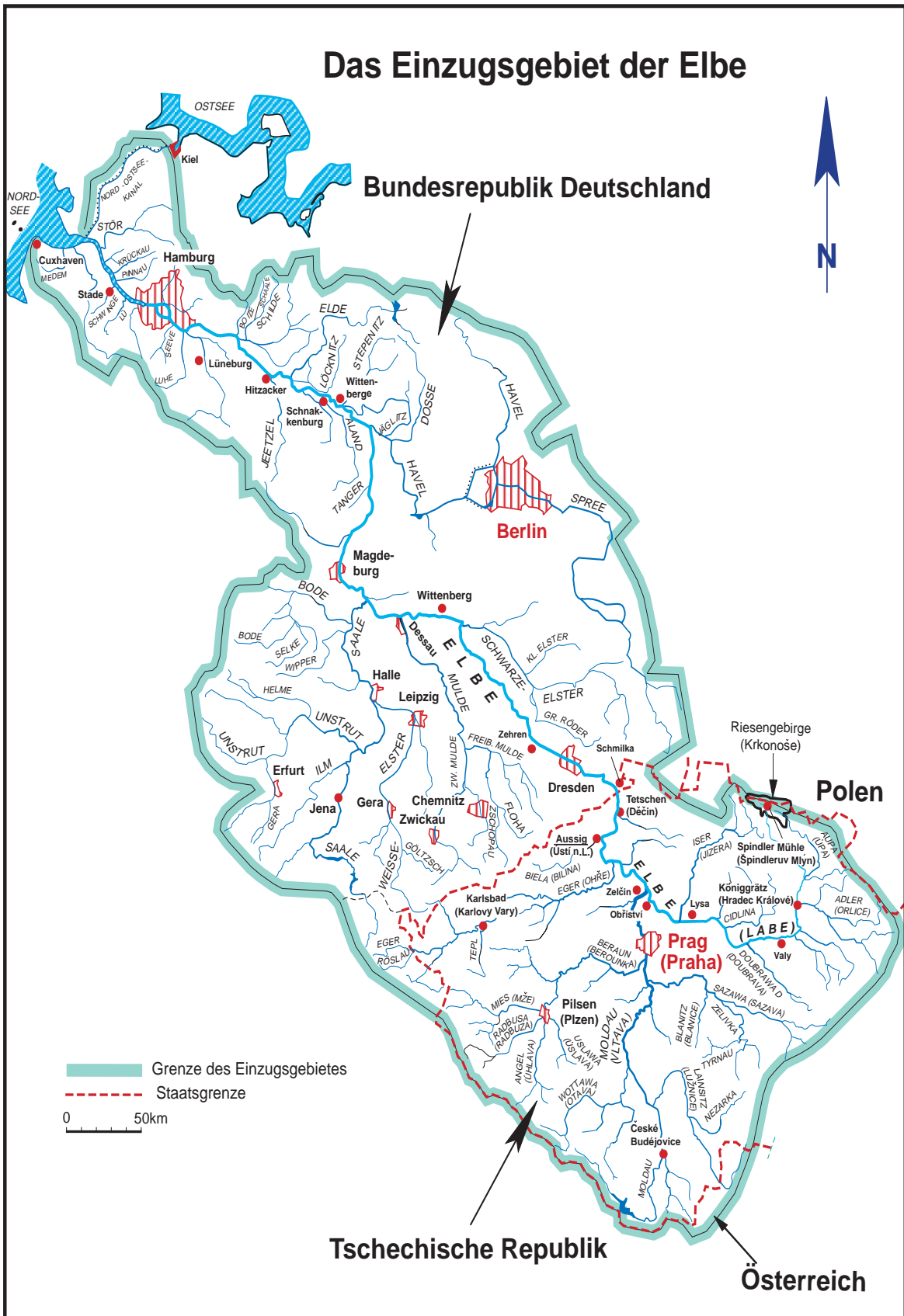


Abb. 2.2: Das Einzugsgebiet der Elbe (Karte: Wassergütestelle Elbe)

Tab. 2.1: Stauobjekte an der Elbe in Tschechien (persönl. Mitteilung M. Máslo)

| Nr. | Fluß-kilometer | Ort | Nr. | Fluß-kilometer | Ort |
|-----|----------------|--------------------|-----|----------------|------------------------|
| 1 | 40,4 | Strekov | 34 | 296,2 | Hermanice |
| 2 | 60,1 | Lovosice | 35 | 301,8 | Stanovice |
| 3 | 68,3 | Ceské Kopisty | 36 | 305,2 | Zirec |
| 4 | 82,3 | Roudnice n. Lab. | 37 | 310,4 | Dvur Králové n.Lab. |
| 5 | 91,6 | Stetí | 38 | 310,7 | Dvur Králové n.Lab. |
| 6 | 103,2 | Dolní Berkovice | 39 | 311,6 | Dvur Králové n.Lab. |
| 7 | 116,2 | Obrístiví | 40 | 312,2 | Dvur Králové n.Lab. |
| 8 | 123,0 | Lobkovice | 41 | 315,0 | Verdek |
| 9 | 130,2 | Kostelec n. Lab. | 42 | 316,7 | Les Království |
| 10 | 137,9 | Brandys n. Lab. | 43 | 316,8 | Les Království |
| 11 | 145,0 | Celákovice | 44 | 324,3 | Debrné |
| 12 | 150,7 | Lysá n. Lab. | 45 | 326,8 | Olesnice-Vestrev |
| 13 | 160,2 | Hradistko | 46 | 328,8 | Hostinné - KRPA |
| 14 | 164,0 | Kostomlátky | 47 | 329,8 | Hostinné - KRPA |
| 15 | 169,0 | Nymburk | 48 | 331,8 | Hostinné - KRPA |
| 16 | 177,2 | Podebrady | 49 | 332,4 | Hostinné - PUS |
| 17 | 184,4 | Velky Osek | 50 | 334,0 | Dobrá Mysl |
| 18 | 189,2 | Klavary | 51 | 337,5 | Klásterská Lhota |
| 19 | 193,2 | Kolín | 52 | 341,3 | Kuncice |
| 20 | 201,7 | Veletov | 53 | 342,3 | Dolní Braná |
| 21 | 205,3 | Tynec n. Lab. | 54 | 343,9 | Vrchlabí - Harta |
| 22 | 224,6 | Prelouc | 55 | 345,2 | Vrchlabí - AZNP |
| 23 | 234,2 | Srnojedy | 56 | 346,0 | Vrchlabí - Kablo |
| 24 | 240,8 | Pardubice | 57 | 346,9 | Vrchlabí-Wasserkraftw. |
| 25 | 262,5 | Opatovice n. Lab. | 58 | 347,9 | Vrchlabí - VODOK |
| 26 | 268,4 | Hradec Králové | 59 | 349,5 | Vrchlabí - TESLA |
| 27 | 274,3 | Predmerice n. Lab. | 60 | 350,9 | Herlíkovice |
| 28 | 281,8 | Smirice | 61 | 351,8 | Herlíkovice |
| 29 | 287,9 | Jaromer - Josefov | 62 | 358,7 | Krausovy boudy |
| 30 | 290,5 | Jaromer II | 63 | 359,0 | Labská |
| 31 | 291,2 | Jaromer I | 64 | 359,1 | Labská |
| 32 | 291,6 | Jaromer - Juta | 65 | 359,9 | Labská |
| 33 | 293,6 | Jaromer - Horenice | | | |

An der deutsch/tschechischen Grenze beträgt der Abfluß im Mittel 314 m³/s (9,9 Mrd. m³/a), bei der Mündung in die Nordsee liegt der mittlere Abfluß bei 877 m³/s (27,7 Mrd. m³/a). Die Einzugsgebiete der drei Hauptnebenflüsse Moldau (28090 km²), Havel (24096 km²) und Saale (24079 km²) ergeben 51,4 % des Gesamteinzugsgebiets. Ihre mittleren Abflüsse sind 150 m³/s für die Moldau und je 115 m³/s für die Saale und die Havel. Die Elbe zählt zu den Strömen des Regen-Schnee-Typs. Das Abflußverhalten wird vorwiegend durch Winter- und Frühjahrshochwässer geprägt. Beim Pegel Barby (Elbe-km 295,5) liegen die mittleren Monatsdurchflüsse im März und April bei 877 und 893 m³/s und sinken im August und September auf 359 und 338 m³/s ab.

Die kumulative Fließzeit von Jaromer bis zur deutsch/tschechischen Grenze (287 km) beträgt 63 Stunden, die von der Staatsgrenze bis Geesthacht (586 km) 193 Stunden und die

von Geesthacht bis Cuxhaven (142 km) unter Berücksichtigung der Tide 26 Tage.

Die Elbe und ihre Nebenflüsse werden in starkem Maße zur Entnahme von Trinkwasser (Uferfiltrat), Betriebswasser und Bewässerungswasser genutzt. Bedingt durch die noch unzureichende Wassergüte infolge ungereinigter Abwässer ist die Trinkwassernutzung durch Uferfiltrat nur mit umfangreicher Aufbereitung möglich. Im Einzugsgebiet der Elbe wurden 1989 auf tschechischem Gebiet 1969 Mill. m³/a Oberflächenwasser genutzt, davon 506 Mill. m³/a für Trinkwasseraufbereitung und auf dem Gebiet der DDR insgesamt 8244 Mill. m³/a, davon 1890 Mill. m³/a für Trinkwasserzwecke. Durch die wirtschaftlichen Veränderungen in den neuen Bundesländern ging der Trinkwasserbedarf der Industrie bis 1992 um 49 % zurück. Während in Niedersachsen, Schleswig-Holstein und Hamburg keine Trinkwassernutzung aus Uferfiltrat erfolgt, bestehen in Sachsen und Sachsen-Anhalt 13 Uferfiltratfassungen zur Trinkwasserentnahme. Dabei wurden 1992 83,8 Mill. m³/a gefördert und 1,8 Mill. Einwohner versorgt. Die Belastung der Elbe mit Schwermetallen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Stickstoffverbindungen und weiteren Schadstoffen beeinträchtigt nach wie vor die Nutzung des Wassers für die Trinkwasserversorgung durch Uferfiltrat.

Die Elbe und ihre Auen weisen gegenüber vergleichbaren europäischen Strömen zahlreiche Abschnitte großer Naturnähe aus. Das Einzugsgebiet ist ein Lebensraum für eine typische und reichhaltige Flora und Fauna, die auf weitgehend intakte Flußökosysteme angewiesen sind. Sie bieten einen einmaligen Lebensraum für eine große Anzahl bedrohter Tier- und Pflanzenarten. Für viele Vogelarten besitzen die Flußauen sogar überregionale Bedeutung. Aus diesem Grunde wurden zahlreiche Gebiete unter Schutz gestellt. In Tschechien liegen in den Elbauen drei groß- und viele kleinflächige Schutzgebiete. In Deutschland bestanden 1994 144 Schutzgebiete in den Elbauen (IKSE (1995)).

In der Tschechischen Republik wurden seit 1991 bis Ende 1995 im Einzugsgebiet der Elbe 26 Kläranlagen mit einer Kapazität von über 20 TEGW (tausend Einwohnergleichwerten) fertiggestellt und in Betrieb genommen. Die Inbetriebnahme der biologischen Gemeinschaftskläranlage Pardubice (Stadt und Chemiebetrieb Synthestia) mit einer Kapazität von 745 TEGW im Juni 1994 stellte einen wesentlichen Schritt zur Sanierung eines der größten Schwerpunkte der Elbbebelastung in Tschechien dar. Davor wurden die Abwässer der Stadt und ein Großteil der Abwässer des Chemiebetriebs ohne Behandlung der Elbe zugeleitet.

In Deutschland wurden seit 1991 bis Ende 1995 im Einzugsgebiet der Elbe ebenfalls 26 Kläranlagen mit einer Kapazität von über 20 TEGW fertiggestellt und in Betrieb genommen. Wesentlichen Einfluß auf die Verbesserung der Wasserqualität der Elbe hat der Betrieb der biologischen Kläranlage Dresden-Kaditz seit Juli 1993. Die seit 1986 unbehandelt in die Elbe eingeleiteten Abwässer von 1100 TEGW wurden auf 700 TEGW reduziert und werden nun biologisch behandelt (IKSE (1995)).

Von weiteren 1991 im Einzugsgebiet der Elbe geplanten Kläranlagen mit einer Abwasser-

last von über 50 TEGW sind bereits 1995 in Tschechien drei und in Deutschland 19 in Betrieb gegangen. In Deutschland wurden darüber hinaus 51 weitere Kläranlagen mit einer Abwasserlast von über 20 TEGW fertiggestellt und in Betrieb genommen.

Parallel zu den Sanierungsmaßnahmen bei den kommunalen und industriellen Abwasserleitungen ist auch eine Reduzierung der Stoffbelastung durch die Landwirtschaft erforderlich.

Im Rahmen des Meßprogrammes der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe der Länder Brandenburg, Hamburg, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Schleswig-Holstein (ARGE ELBE) wird die Wassergüte der Elbe von Schmilka bis zur Nordsee regelmäßig und systematisch überwacht. In Tschechien übernimmt diese Aufgabe die Povodí Labe a.s.. Das ARGE-ELBE-Meßprogramm gliedert sich in Wasser-, Schwebstoff-/Sediment- und Biota-Untersuchungen. Im Rahmen des internationalen Meßprogramms werden am Elbestrom 12 Dauermeßstationen betrieben.

Während der Meßkampagnen wurden entlang der Elbe Fotos aufgenommen, die einen kleinen, sicher unvollständigen Eindruck geben über die wechselnden Landschaften, Städte, Industrieanlagen, die die Elbe auf ihrem Weg von der Quelle bis zur Elbmündung durchläuft. Die Elbequelle liegt im Riesengebirge (Tschechische Republik) in einer Höhe von 1384 m (**Abb. 2.3**). Auf dem Gebiet der tschechischen Republik zeigt sie sich zunächst als staugeregelte Elbe (Labe) mit insgesamt 65 Wehren, Staustufen und Talsperren (s. **Tab. 2.1**). Schon 9 km unterhalb der Quelle liegt die erste Talsperre bei Spindler Mühle (**Abb. 2.4**). Nach Verlassen des Riesengebirges durchfließt die Elbe ab Jaromer bis Lovosice das Böhmisches Kreidebecken und bis Decín das Böhmisches Mittelgebirge. Bei Pardubice liegt der Chemiebetrieb VCHZ Synthestia (**Abb. 2.5**). Unterhalb von Lysa mündet die Iser (Jizera), bei Melnik die bedeutende Moldau (Vltava) (**Abb. 2.6**) und später noch die Eger (Ohre) in die Elbe. Bei Strekov (**Abb. 2.7**) liegt das letzte Wehr auf tschechischem Gebiet. Bis zum Wehr in Geesthacht ist die Elbe über eine Strecke von fast 600 km nun als freifließend zu betrachten. In Ústí nad Labem mündet die hochbelastete Biela (Bilina) (**Abb. 2.8**) in die Elbe, die als Vorfluter des chemischen Betriebes "Spolchemie" genutzt wird. Ab Decín (**Abb. 2.9**) durchströmt die Elbe bis Pirna das Elbsandsteingebirge mit der Festung Königstein (**Abb. 2.10**). Die Elbe fließt weiter durch Dresden (**Abb. 2.11**) und erreicht zwischen Meißen und Riesa das Mittel- und Norddeutsche Tiefland. Dort münden wichtige Nebenflüsse: die Schwarze Elster (**Abb. 2.12**), die Mulde (**Abb. 2.13**) und die Saale (**Abb. 2.14**). Die Elbe strömt weiter durch Magdeburg (**Abb. 2.15**). Bei Havelberg (**Abb. 2.16**) und der Wehrgruppe Quitzöbel (**Abb. 2.17**) fließt das Wasser der Havel über den Gnevsdorfer Vorfluter in die Elbe (**Abb. 2.18**). Unterhalb des Geesthachter Wehrs (**Abb. 2.19**) beginnt die Tideelbe. Sie speist den Hamburger Hafen (**Abb. 2.20**). In Brunsbüttel zweigt der Nord-Ostsee-Kanal ab (**Abb. 2.21**). Bei der Kugelbake in Cuxhaven (**Abb. 2.22**) wurde die Seegrenze zur Einmündung in die Nordsee festgelegt.



Abb. 2.3: Die symbolische Elbequelle im Riesengebirge in einer Höhe von 1384 m (tschechische Elbe-km 370)



Abb. 2.4: Der Stausee bei Spindler Mühle (tschechische Elbe-km 359)



Abb. 2.5: Chemiekombinat Synthesia bei Pardubice mit neuem Klärwerk, Absetzbecken und Einleitungen in die Elbe (tschechische Elbe-km 233)



Abb. 2.6: Der Zusammenfluß von Elbe (links), Moldau (mitte) und Moldaukanal (rechts) bei Melník (tschechische Elbe-km 109)



Abb. 2.7: Wehr Střekov mit Burg Schreckenstein bei Ústí nad Labem
(tschechische Elbe-km 40), letzte Staustufe im tschechischen Elbabschnitt



Abb. 2.8: Mündung der Bilina gefärbt durch Einleitung der Spolchemie in die Elbe
in Ústí nad Labem (tschechische Elbe-km 38)



Abb. 2.9: Decin in der Nähe der deutsch/tschechischen Grenze
(tschechische Elbe-km 14)



Abb. 2.10: Die Festung Königstein im Elbsandsteingebirge



Abb. 2.11: Die Elbe durchläuft das Zentrum von Dresden (Elbe-km 56)



Abb. 2.12: Die Mündung der Schwarzen Elster in die Elbe (Elbe-km 198)



Abb. 2.13: Die Mündung der Mulde in die Elbe (Elbe-km 260)



Abb. 2.14: Die Mündung der Saale (Elbe-km 291)



Abb. 2.15: Die Elbe in Magdeburg (Elbe-km 318)



Abb. 2.16: Havelberg mit Havel und Stichkanal in die Elbe für die Schifffahrt; die Elbe ist am oberen Bildrand links zu erkennen. Das Wasser der Havel fließt über den Gnevsdorfer Vorfluter (Bild mitte oben) in die Elbe; dieser verläuft einige km parallel zur Elbe.



Abb. 2.17: Die Wehrgruppe Quitzöbel zwischen Elbe und Gnevsdorfer Vorfluter



Abb. 2.18: Mündung der Havel über den Gnevsdorfer Vorfluter (Elbe-km 438)



Abb. 2.19: Die einzige Staustufe auf deutschem Gebiet: das Wehr Geesthacht; unterhalb dieses Wehrs beginnt die Tide-beeinflußte Zone der Elbe. Am rechten Bildrand ist die alte Fischaufstiegstreppe zu erkennen (Elbe-km 586).



Abb. 2.20: Die Süderelbe mit Köhlbrandbrücke im Bereich des Hamburger Hafens



Abb. 2.21: Brunsbüttel mit Schleusenanlagen zum Nord-Ostsee-Kanal (Elbe-km 693)



Abb. 2.22: An der Kugelbake bei Cuxhaven mündet die Elbe in die Deutsche Bucht (Elbe-km 727).

3 Material und Methoden –

Systematische Untersuchungen und Ergebnisse zur Probennahme und Element- und Elementspeziesanalytik

3.1 Probennahme

Zur Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen wurden insgesamt sechs komplette Längsprofilprobennahmen zu unterschiedlichen Abflusssituationen und Jahreszeiten durchgeführt, vier Kampagnen für Elbwasserproben und zwei für Sedimentproben. Die Untersuchungen spiegeln den aktuellen Stand der Gewässerbelastung bezüglich gelöster Schwermetalle und der Schwebstoffe (frisches Sediment) einerseits und der Oberflächensedimente andererseits wider. Zur Charakterisierung des Wasserkörpers wurden zudem für die entsprechenden Probennahmezeiträume einige wichtige Gewässergüteparameter wie z.B. Sauerstoff, pH-Wert, Leitfähigkeit und einige Nährstoffe bestimmt.

Für jeweils bis zu 110 Probennahmen der Elbwasserproben wurden mit Oktober 1993, Mai 1994, September 1995 und April 1996 zwei Jahreszeiten (Frühjahr und Herbst) mit unterschiedlichen Wasserabflüssen ausgewählt. Die Längsprofilbeprobungen der **Schwebstoffe** und **Filtrate** begannen im Oktober 1993 mit einem relativ niedrigen Wasserabfluß von $366 \text{ m}^3/\text{s}$, die im Mai 1994 bei einem deutlich höheren Abfluß von $1048 \text{ m}^3/\text{s}$ (Pegelstände Neu-Darchau), sowie im September 1995 ($987 \text{ m}^3/\text{s}$) und im April 1996 ($1050 \text{ m}^3/\text{s}$) wiederholt wurden. Die Wasserführungen weiterer wichtiger Pegelstände sowie der Haupt-Nebenflüsse sind für die vier Probennahmezeiträume in **Tabelle 3.1 (Abb. 3.1)** dargestellt. Während sich die Abflüsse bei Neu-Darchau von 1994, 1995 und 1996 wenig unterschieden, waren sie in der mittleren Elbe nur 1994 und 1995 ähnlich, 1996 aber wesentlich höher. Die Wasserführung im Herbst 1995 war außergewöhnlich hoch. Die Probennahme traf zufällig mit einer kleinen Hochwasserwelle zusammen.

Die Auswahl der Probennahmestellen erfolgte in enger Übereinstimmung mit den anderen Projektpartnern (Universität Heidelberg), der Povodí Labe und VÚV T.G.M. (CR), sowie den zuständigen Landesbehörden, der an der Elbe liegenden Bundesländer und der Wassergütestelle der ARGE ELBE. Dabei wurden die Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse sowie die bereits bekannten Hauptverschmutzungsgebiete berücksichtigt. Nach den Einmündungen größerer Nebenflüsse wurden zwischen Schmilka und Geesthacht jeweils am linken und rechten Ufer der Elbe Proben genommen, um den Grad der unterschiedlichen Durchmischung zu erfassen. Die Lage der Probennahmestellen an der Elbe einschließlich der Mündungen der Haupt-Nebenflüsse sind in der Elbekarte (**Abb. 3.2**) markiert, wobei die 31 Probennahmestellen zwischen Scharhörnriff (nach der Elbmündung) und Hamburg (Seemannshöft) nicht alle eingezeichnet sind. Die genauen Bezeichnungen der Probennahmeorte finden sich in **Tabelle 3.2**.

Die Probennahme der **Sedimente** erfolgte im Oktober 1992 und 1995. Ab Horenice bis zur Mündung wurden jedesmal 81 Oberflächensedimentproben genommen. Im tschechischen Elbabschnitt fand die Beprobung jeweils auf einer Uferseite statt. Von der deutsch-tschechischen Grenze bis zur Mündung wurde jeweils von Land aus von der rechten und der linken Seite beprobt. Die Wahl der Probennahmestelle erfolgte unter Berücksichtigung möglicher Einleiter und oberhalb von Anomalien wie Schiffsanlegestellen, Wehre, etc..

Tab. 3.1: Abflüsse an verschiedenen Pegeln der Elbe und ausgewählter Nebenflüsse

| Fluß | Pegel | Elbe* km | Wasserabfluß** | | | |
|------------|-----------------|-------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | | $m^3 s^{-1}$ Okt.1993 | $m^3 s^{-1}$ Mai1994 | $m^3 s^{-1}$ Sep.1995 | $m^3 s^{-1}$ Apr.1996 |
| Elbe | Labská | 358,1 | 0,9 | 18,3 | 1,9 | 25 |
| Elbe | Jaromer | 286,7 | 15,6 | 45,4 | 12,8 | 57,4 |
| Elbe | Hradec Králové | 267,1 | 20,0 | 47,6 | | |
| Adler | Tyniste | | 3,6 | 11,2 | 13,2 | 44,8 |
| Elbe | Prelouc | 223,6 | 25,0 | 57,5 | 43 | 122 |
| Elbe | Lysá | 149,9 | 26,0 | 56,0 | 49 | 131 |
| Iser | Bakov | 141,0 | 9,5 | 20,3 | ca. 9,3 | 140 |
| Elbe | Brandys n. Lab. | 137,1 | 33,0 | 76,0 | 76 | 227 |
| Moldau | Vranany | 109,3 | 71,0 | 117 | 190 | 251 |
| Elbe | Melník | 108,6 | 100 | 210 | 250 | 460 |
| Eger | Louny | 64,8 | 19,0 | 47,0 | 33 | 41 |
| Elbe | Ústí n. Lab. | 38,7 | 113 | 257 | 277 | 531 |
| Bilina | Trmice | 38,3 | 9,8 | 10,4 | 8,7 | 14,7 |
| Elbe | Decín | 13,8 | 120 | 278 | 287 | 567 |
| Elbe | Hrensko | 0,5 | 129 | 285 | 290 | 553 |
| Elbe | Dresden | 55,6 | 132 | 290 | 313 | 570 |
| Elbe | Magdeburg | 326,7 | 250 | 602 | 649 | 766 |
| S. Elster | Löben | 198,5 | 12,1 | 25,0 | 18,1 | |
| Ver. Mulde | Bad Dübén | 259,6 | 17,0 | 72,0 | 77,4 | |
| Saale | Calbe | 290,7 | 59,6 | 150 | 126 | |
| Havel | Rathenow | 438,0 | 69,0 | 164 | | |
| Elbe | Wittenberge | 454,8 | 362 | 868 | | |
| Elbe | Neu Darchau | 536,4 | 366 | 1048 | 987 | 1050 |

* nach Simon (1994)

** Daten der zuständigen Landesbehörden

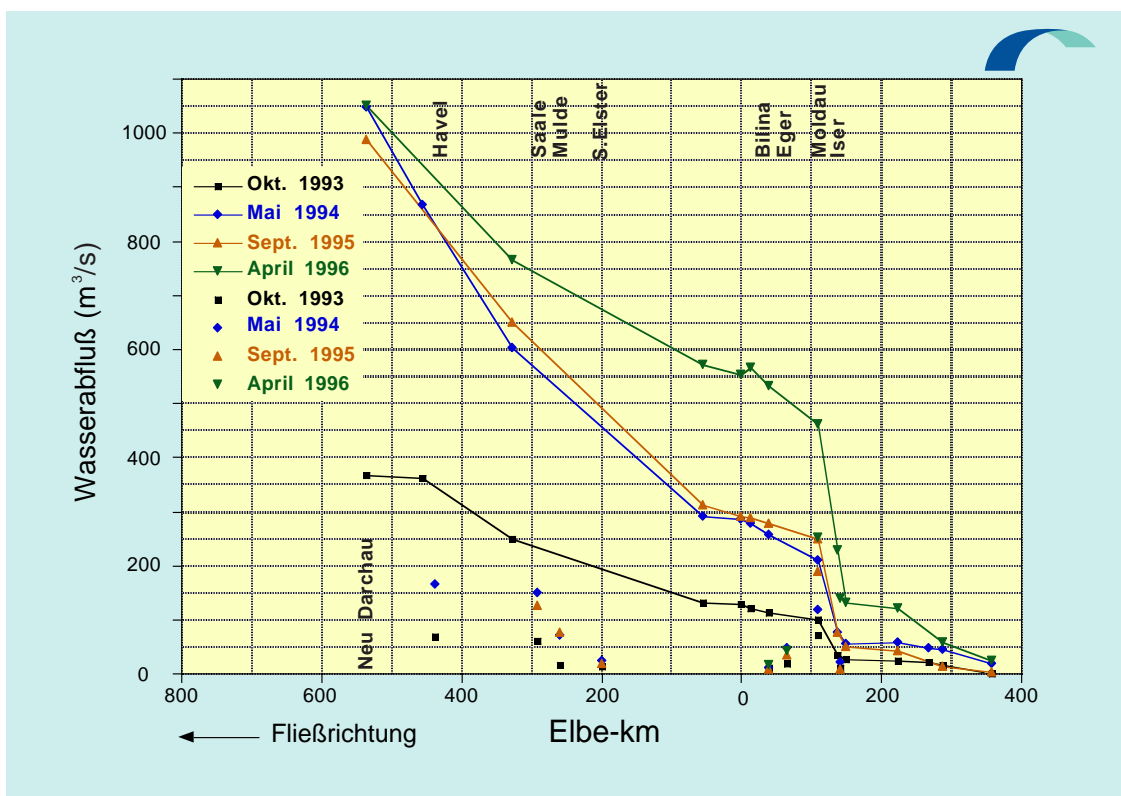


Abb. 3.1: Abflüsse der Elbe und einiger Nebenflüsse für die vier Hubschrauberkampagnen

Tab. 3.2: Probennahmeorte im Längsprofil der Elbe und in den Mündungen einiger wichtiger Nebenflüsse

| Bezeichnung | Elbe km | Bezeichnung | Elbe km |
|--------------------------------------|-------------|---------------------------|---------|
| Pramen Labe | 369,9 | Tangermünde links | 389,0 |
| Spindler Mühle | 361,4 | Tangermünde rechts | 389,0 |
| Klásterská Lhota | 337,2 | Sandau links | 416,2 |
| Verdek | 313,9 | Sandau rechts | 416,2 |
| Horenice | 292,3 | <i>Havel / Kanalmünd.</i> | 438,0 |
| Opatovice | 262,3 | Hinzdorf links | 449,0 |
| chem. Fabrik "Synthesia" (Einleiter) | 233,0 | Hinzdorf rechts | 449,0 |
| Valy | 227,5 | Wahrenberg links | 459,7 |
| Klavary | 188,4 | Wahrenberg rechts | 459,7 |
| Lysá | 150,9 | Schnackenburg links | 475,0 |
| <i>Iser / Jizera</i> | 141,1 | Schnackenburg rechts | 475,0 |
| Obrístiví | 115,9 | Dömitz links | 503,8 |
| <i>Moldau / Vltava</i> | 109,3 | Dömitz rechts | 503,8 |
| Dol. Berkovice links | 104,3 | Neu Darchau links | 536,2 |
| Dol. Berkovice rechts | 104,3 | Neu Darchau rechts | 536,2 |
| <i>Ohre / Eger</i> | 64,8 | Lauenburg links | 567,5 |
| Vanov links | 41,3 | Lauenburg rechts | 568,2 |
| Vanov rechts | 41,3 | Geesthacht | 585,5 |
| <i>Bilina</i> | 38,3 | Elbstorf | 589,0 |
| Dobkovice links | 20,0 | Zollenspieker | 598,7 |
| <i>Staatsgrenze</i> | <u>20,0</u> | Bunthaus Spitze | 609,0 |
| Schmilka links | 4,0 | Alte Harb. Elbbrücke | 614,9 |
| Schmilka rechts | 4,0 | Billwerder Inseln | 615,3 |
| <i>Müglitz</i> | 39,2 | Köhlbrandbrücke | 622,6 |
| Pillnitz links | 43,0 | Hafenstraße | 623,5 |
| Pillnitz rechts | 43,0 | Neumühlen | 626,7 |
| Scharfenberg links | 76,2 | Seemannshöft | 628,8 |
| Scharfenberg rechts | 76,2 | Nienstedten | 632,1 |
| <i>Triebisch</i> | 82,2 | Blankenese | 636,1 |
| Zehren links | 89,7 | Schulau | 641,0 |
| Zehren rechts | 89,7 | <i>Lühe</i> | 645,5 |
| <i>Jahna</i> | 107,1 | Lühemündung | 645,5 |
| Strehla links | 116,0 | Tonne 112 | 650,0 |
| Strehla rechts | 116,0 | Tonne 107 | 653,0 |
| Belgern links | 140,3 | <i>Schwinge</i> | 655,0 |
| Belgern rechts | 140,3 | Schwingemündung | 655,0 |
| Torgau links | 156,0 | <i>Pinnau</i> | 660,3 |
| Torgau rechts | 156,0 | Grauerort | 660,5 |
| Pretzsch links | 184,7 | Tonne 96 rot | 662,7 |
| Pretzsch rechts | 184,7 | <i>Krückau</i> | 664,7 |
| <i>Schwarze Elster</i> | 198,5 | Tonne 91 grün | 665,0 |
| Wittenberg links | 214,0 | Bielenberg Leuchtf. | 670,0 |
| Wittenberg rechts | 214,0 | Glückstadt | 675,5 |
| Coswig links | 236,0 | <i>Stör</i> | 678,3 |
| Coswig rechts | 236,0 | Hollerwettern | 681,4 |
| Roßlau links | 257,6 | Pegel Brockdorf | 684,0 |
| Roßlau rechts | 258,6 | St. Magarethen | 689,0 |
| <i>Mulde</i> | 259,6 | Brunsbüttel Elbehafen | 693,0 |
| Breitenhagen links | 287,2 | Tonne 57 | 698,0 |
| Breitenhagen rechts | 287,2 | Tonne 53 | 704,0 |
| <i>Saale</i> | 290,7 | <i>Oste</i> | 707,0 |
| Schönebeck links | 311,5 | Otterndorf | 710,0 |
| Schönebeck rechts | 311,5 | Glameyer | 716,1 |
| Magdeburg links | 318,1 | Neufeld | 721,6 |
| Magdeburg rechts | 318,1 | Kugelbake Cuxhaven | 727,0 |
| Hohenwarthe links | 338,5 | Lt. Vogelsand | 746,3 |
| Hohenwarthe rechts | 338,5 | Scharhörnriff | 757,0 |

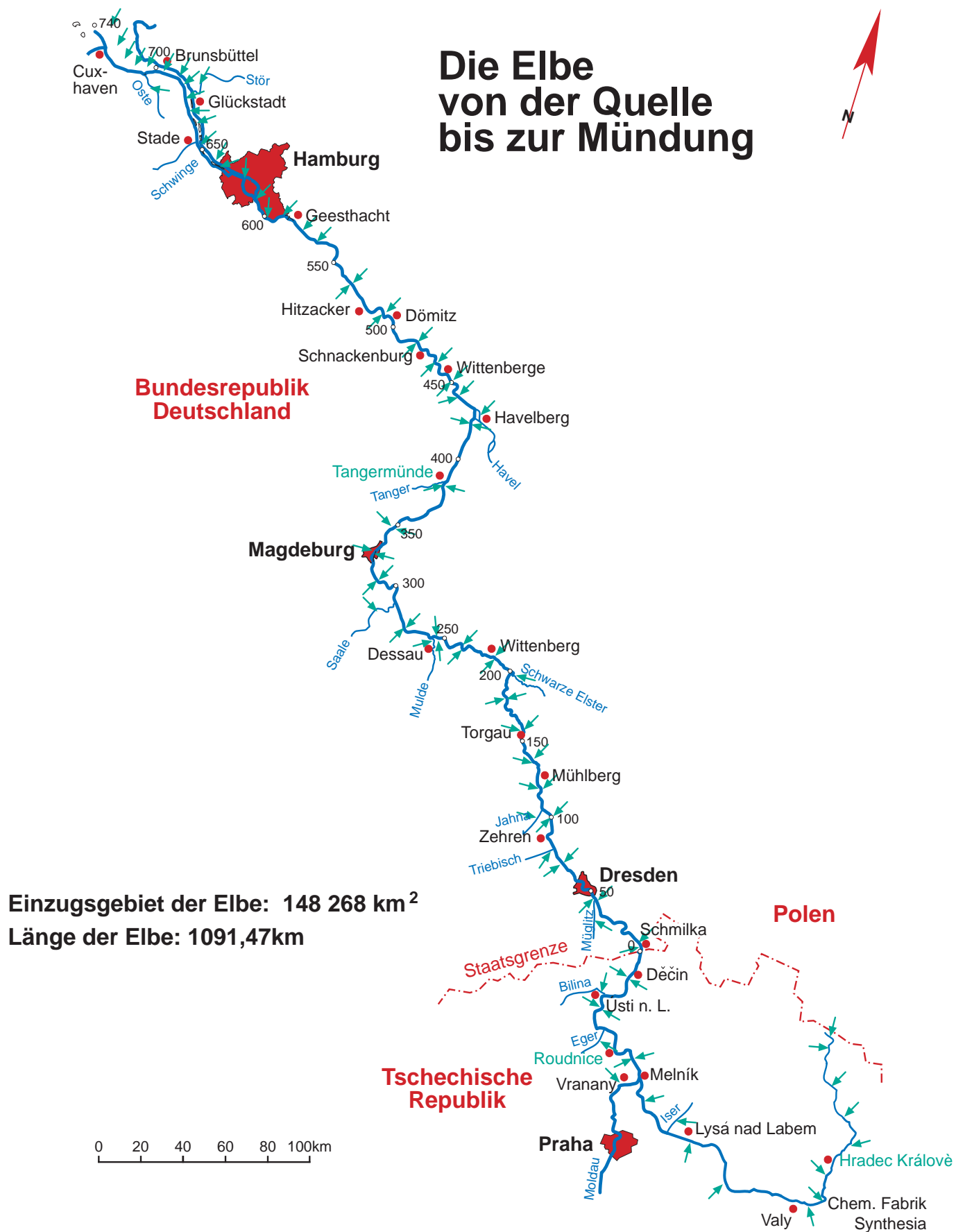


Abb.3.2: Karte der Probennahmepositionen (Karte: Wassergütestelle Elbe)

3.2 Durchführung der Probennahme

3.2.1 Filtrate und Schwebstoffe der Elbe

Aus ökonomischen und logistischen Gründen wurden die vier Längsprofilbeprobungen der Wasserphase zeit- und kostensparend mit einem Helikopter durchgeführt, eine Technik, die bereits seit 1978 im Tidebereich durch die ARGE ELBE eingesetzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Probennahme mit dem Helikopter erstmals über das gesamte Längsprofil der Elbe von der Mündung bis zur Quelle erweitert und diese Art der Beprobung dabei systematisch untersucht. Der Einsatz des Hubschraubers ist ökonomisch bei großer Anzahl der Probennahmestellen in Hinblick auf Personaleinsatz und Zeitbedarf. Er ist flexibel bezüglich der Erreichbarkeit der Probennahmeorte, d.h. unabhängig von der örtlichen Infrastruktur (Ufer) und von besonderen Situationen (Eisgang, Überflutungen), und ermöglicht eine einheitliche und zusammenhängende Probennahme, wobei selbst große Probensätze schnell den Untersuchungslaboratorien zugeführt werden können (Haltbarkeitsproblem). Dadurch war es möglich, innerhalb von drei Tagen bis zu 110 Proben entlang des gesamten Flußverlaufes zu nehmen und deren unverzügliche Filtration bzw. Messung der Gewässergüteparameter in verschiedenen Laboratorien zu gewährleisten.

Die Probennahmen erfolgten stromaufwärts beginnend am Scharhörnriff (Tonne 5) im Tidebereich tidesynchron bei vollem Ebbstrom.

Die Probennahme wurde mit Acrylglasschöpfungsgestellen der Wassergütestelle Elbe der ARGE



Abb. 3.3: Probennahme aus dem Helikopter im Bereich des Hamburger Hafens

ELBE durchgeführt. Diese haben Platz für die diversen Probenflaschen, die für die simultane Probennahme für die Bestimmung der Schwermetalle sowie der Gewässergüteparameter notwendig sind.

Für die Erfassung der Schwermetalle wurden 2-L-Polyethylenflaschen verwendet. Sie wurden gereinigt und mit angesäuertem Reinstwasser für eine Woche konditioniert. Vor den Probennahmen wurden die Flaschen nochmals mit Reinstwasser gespült.

Die Bestimmung von Temperatur, elektrischer Leitfähigkeit, Gesamt-Phosphor und Gesamt-Stickstoff erfolgte aus 5-L-Kautex[®]-Behältern. Für die Bestimmung der Gehalte von adsorbierbaren organischen Halogeniden (AOX) und Sauerstoff wurden 250-mL- bzw. 100-mL-Glasflaschen verwendet. Die Proben wurden jeweils nahe der Wasseroberfläche aus einer Tiefe von 0,5 - 1 m genommen. **Abb. 3.3** zeigt eine Probennahme im Bereich des Hamburger Hafens.

Die Proben wurden innerhalb weniger Stunden nach der Probennahme mittels Druckfiltration über 0,4- μm -Nucleopore-Filter in gelöste und Schwebstoff-Phase getrennt. Um dies zu gewährleisten wurde an drei Orten Filtrierstationen betrieben: im GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, im Institut für Gewässerforschung Magdeburg und bei Povodí Labe in Hradec Králové. Die Filtrate wurden mit HNO_3 angesäuert und bei 4°C bis zur Analyse aufbewahrt. Die Schwebstofffilter wurden für die verschiedenen Analyseverfahren, die mit und ohne Aufschluß arbeiten, halbiert, getrocknet und gewogen.



Abb. 3.4: Sedimentprobennahme mit dem modifizierten Flachgreifer

3.2.2 Elbe-Sedimente

Entlang der Elbe wurden in zwei Kampagnen auch je 81 Sedimentproben genommen. In der Regel wurde ein modifizierter Flachgreifer in Form eines Rechens zur Probennahme verwendet (**Abb. 3.4**). An zwei schwer zugänglichen Ufern wurde von Brücken ein Van-Veen-Greifer benutzt. Um gleiche Bedingungen bei der Probennahme einzuhalten, wurden jeweils nur die oberen 2 cm des Sedimentes beprobt. Dadurch sollten Proben jeweils gleichen Alters gewonnen werden, die den aktuellen Stand der Belastung der Elbsedimente wiedergeben. An jedem Probennahmeort wurden Oberflächensedimentproben von verschiedenen Stellen innerhalb einer 50 m breiten Fläche genommen und in einem Teflongefäß (35 x 35 x 35 cm) mit einem Teflonstab zu einer Mischprobe homogenisiert. Die Mischproben wurden in gereinigte 500-mL-Polyethylengefäße gefüllt und gekühlt bei einer Temperatur von 4 °C transportiert. Anschließend wurden die Proben tiefgefroren und bis zur Probenaufarbeitung bei -40 °C gelagert.

Die Gewinnung der < 20- μ m-Fraktion aus der Gesamtprobe erfolgte nach Ackermann (1983). Dafür wurden die tiefgekühlten Proben zunächst gefriergetrocknet. Nach erfolgter Homogenisierung im Achatmörser wurde eine Teilprobe von 15 - 20 g eingewogen (je nach Feinkornanteil, in Einzelfällen auch bis zu 150 g) und in Kunststoffsieben der Maschenweite 600 μ m und 200 μ m trocken gesiebt. Die anschließende Naßsiegung mit Reinstwasser erfolgte im Ultraschallbad mit Polypropylengazen der Maschenweiten 63 und 20 μ m. Die so erhaltenen Fraktionen wurden eine halbe Stunde lang zentrifugiert, der Überstand dekantiert und anschließend erneut gefriergetrocknet. Zur Lagerung wurden die Proben in Polystyrolgefäße überführt und tiefgefroren. Die weitere Behandlung der gefriergetrockneten Sedimente erfolgte analog zu den Schwebstoffen (s. Kap. 3.4.2).

3.3 Systematische Untersuchungen zur Probennahme

Für eine Beurteilung der Eignung des Hubschraubers zur Probennahme und für eine Abschätzung des Gesamtfehlers sowie für eine korrekte Aus- und Bewertung der Meßergebnisse der Längsprofilkampagnen ist es notwendig, die Repräsentativität der Probenahmen zu untersuchen (Pitard (1989), Einax (1995)). Dies gilt einerseits in Bezug auf zeitliche und örtliche Schwankungen der Schwebstoffkonzentrationen und andererseits für die Anzahl der Probenahmestellen im Längsprofil der gesamten Elbe und deren Beziehungen zueinander.

3.3.1 Untersuchung der Schwankungen der Schwebstoffkonzentrationen

Zur Erfassung kurzzeitiger und kleinräumiger Schwankungen der Schwebstoffkonzentrationen an den einzelnen Probenahmestellen wurden stellvertretend an den Probenahmestellen Schmilka, Roßlau, in der Muldemündung sowie bei Breitenhagen systematische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden sowohl zeitgleich mehrere Proben an den jeweiligen Uferseiten gezogen als auch zeitlich versetzt in einem Zeitintervall von bis zu 15 Minuten. Das Schema der Vorgehensweise ist in **Abb. 3.5** dargestellt.

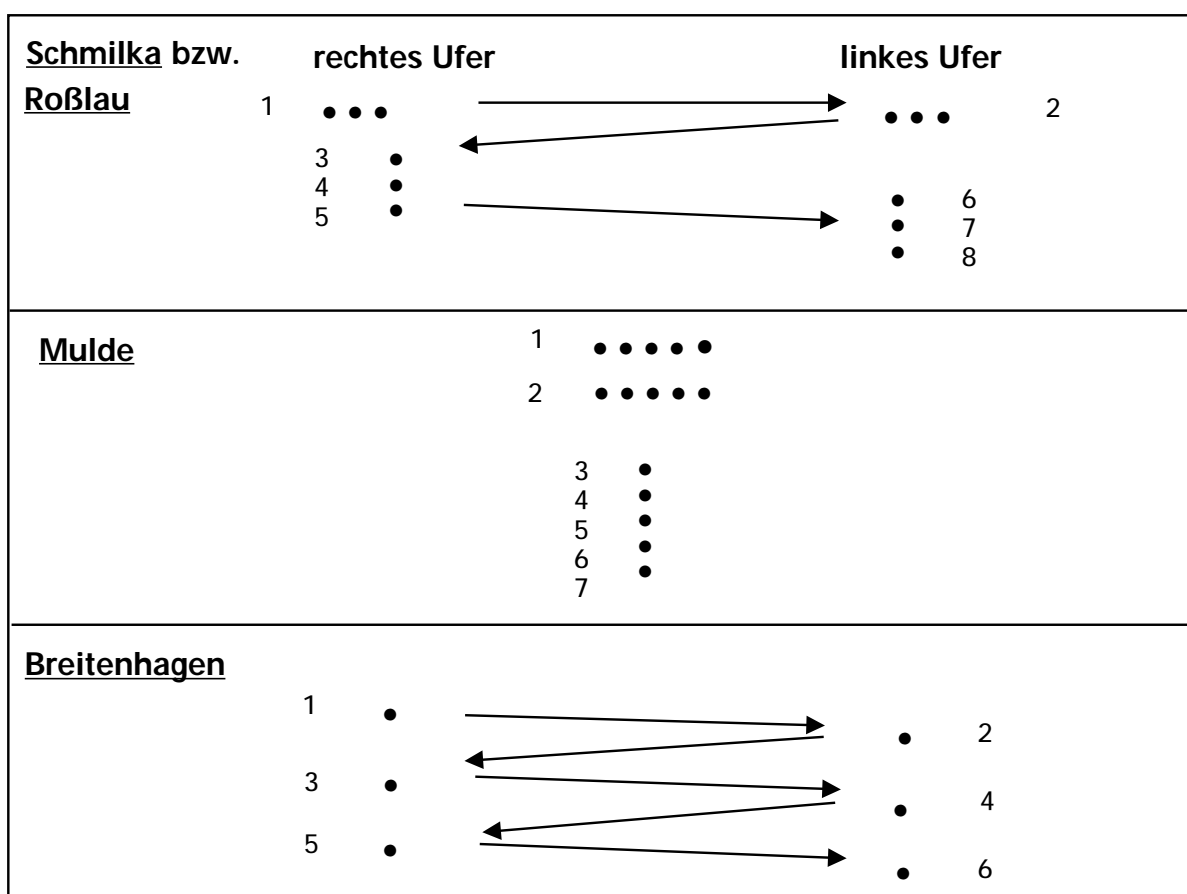


Abb. 3.5: Probennahmeplan für systematische Untersuchungen zur Schwebstoffprobenahme (• : Probennahme, nebeneinander: zeitgleich; untereinander: zeitlich versetzt)

Die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen zeigen die **Abb. 3.6** bis **3.9**.

Bei den *zeitgleichen Parallelprobenahmen* in der Muldemündung (**Abb. 3.8**) und bei Roßlau (**Abb. 3.7**) konnten nur geringfügige kleinräumige Schwankungen der Schwebstoffkonzentrationen im Bereich von 5 bis 10 % nachgewiesen werden. Demgegenüber traten aber Schwankungen von bis zu 100 % bei den beiden Parallelprobenahmen bei Schmilka (**Abb. 3.6**) auf. Die Ursachen für dieses Verhalten konnten nicht eindeutig geklärt werden. Es wird vermutet, daß turbulente Strömungen eine Ursache für diese Erscheinung sind. Die Schifffahrt mit der Anlegestelle am Grenzübergang bei Schmilka kann ebenfalls zu

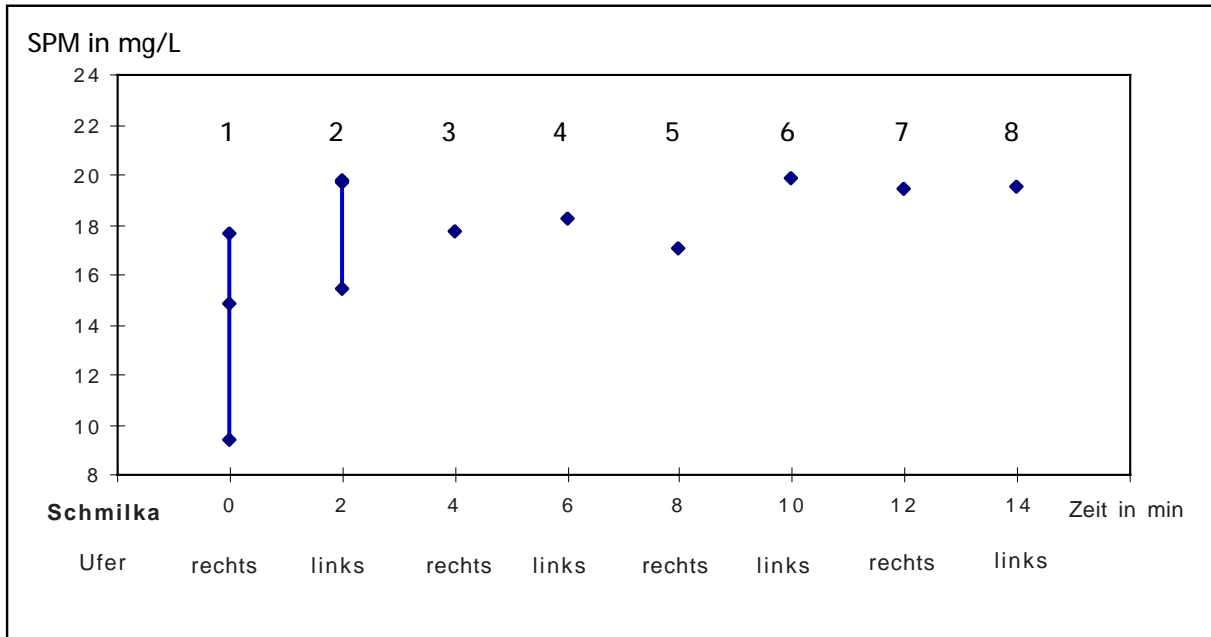


Abb. 3.6: Kurzzeitige Schwankungen des Schwebstoffgehaltes in der Elbe bei Schmilka (21.11.95)

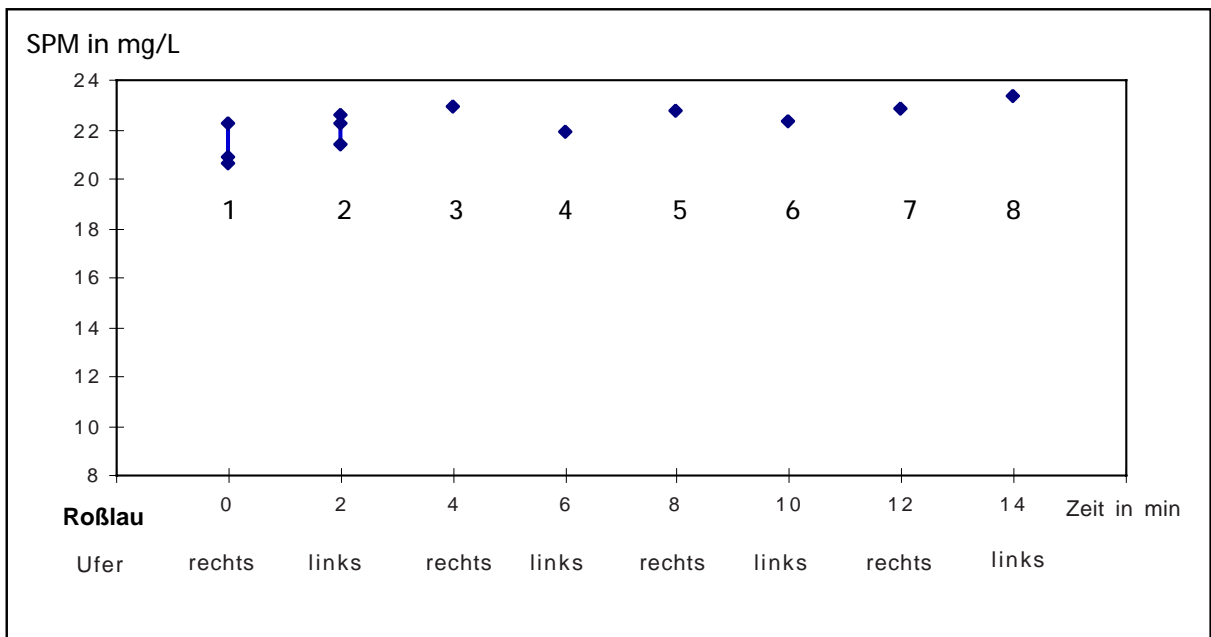


Abb. 3.7: Kurzzeitige Schwankungen des Schwebstoffgehaltes in der Elbe bei Roßlau

diesen kleinräumigen Schwankungen geführt haben.

Die *Kurzzeituntersuchungen* – aufeinander folgende Probennahmen im Zeitraum von ca. 15 Minuten – an den Probennahmestellen bei Roßlau (**Abb. 3.7**) ergaben Schwankungen der Schwebstoffgehalte im Wasser von ca. 8 %. Gleiches galt für die Untersuchung in der Muldemündung (**Abb. 3.8**). Hier wurden bei den ersten beiden Probennahmen mehrere Behälter gleichzeitig gefüllt. Bei den Probennahmestellen bei Schmilka und Breitenhagen (**Abb. 3.9**) traten jedoch größere Abweichungen auf. Sie betragen bis zu 23 %. An den

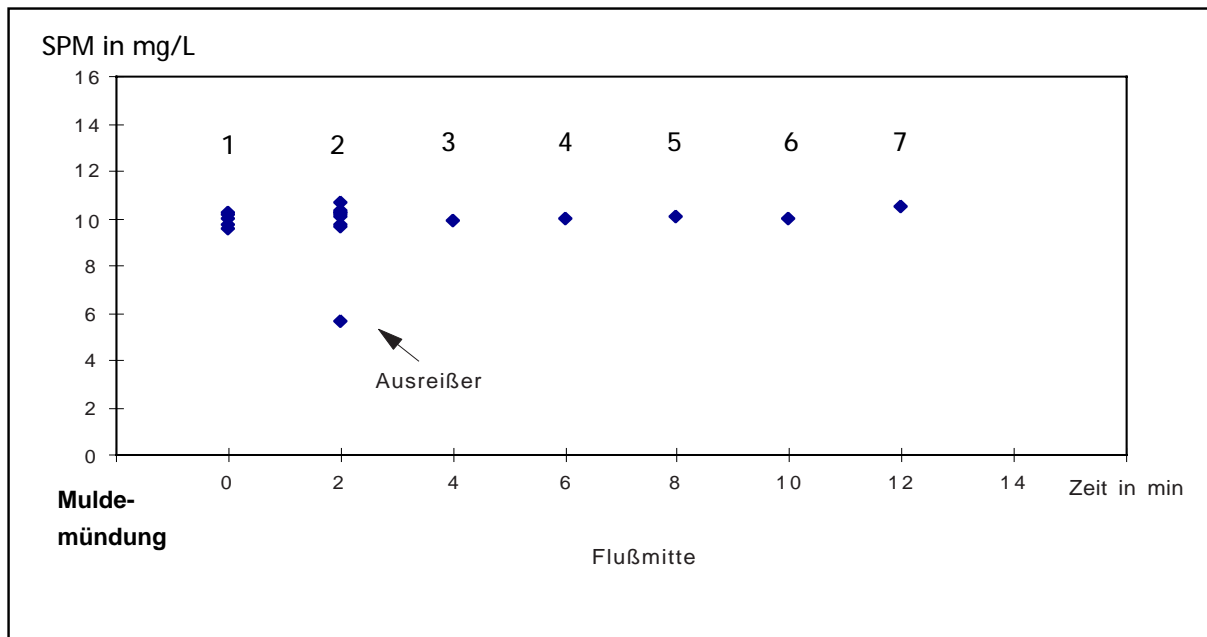


Abb. 3.8: Kurzzeitige Schwankungen des Schwebstoffgehaltes in der Muldemündung (21.11.95)

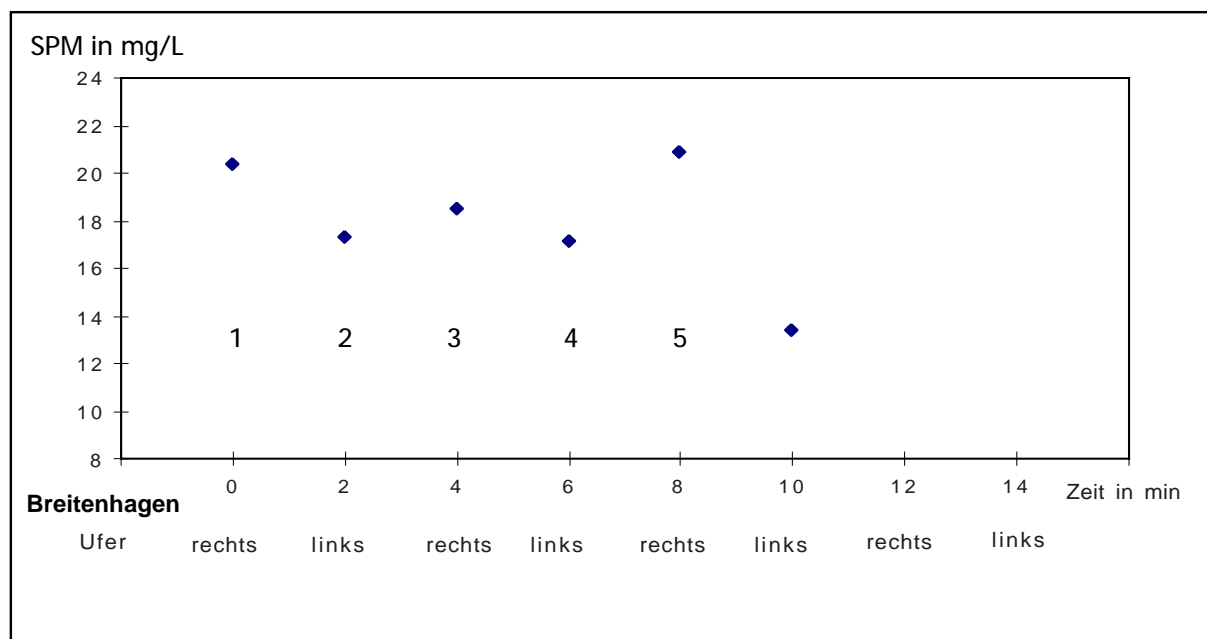


Abb. 3.9: Kurzzeitige Schwankungen des Schwebstoffgehaltes in der Elbe bei Breitenhagen (21.11.95)

Probennahmestellen in Schmilka (Abb. 3.6) sind die Ursachen auch hier zum einen in der Schiffsanlegestelle am Grenzübergang als auch in dem Zufluß der Kaminize, ca. 2 km stromaufwärts, zu suchen. Auch bei den Probennahmestellen bei Breitenhagen (Abb. 3.9), die 30 km flußabwärts der Muldemündung liegt, fand nur eine Teilvermischung zwischen dem Mulde- und dem Elbewasser statt, so daß auch hier aufgrund der unterschiedlichen Schwebstoffgehalte starke Schwankungen nachweisbar waren.

Beim Vergleich der Schwebstoffkonzentrationen der linken und rechten Ufer der Probennahmestelle bei Roßlau konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Die Variationen betragen 4 %. Nebenflüsse wie die Schwarze Elster haben sich nach ca. 60 km vollständig mit der Elbe vermischt. Bei Schmilka und bei Breitenhagen erfolgte, wie bereits oben erwähnt, noch keine vollständige Durchmischung mit den Nebenflüssen. Die Schwebstoffkonzentrationen der linken und rechten Ufer unterscheiden sich deshalb bis zu 25 %.

Systematische Untersuchungen in der Tideelbe ergaben, daß bei Beachtung der Tidephase eine repräsentative Probennahme vom Hubschrauber aus möglich ist. Abb. 3.10 zeigt den Vergleich der Zinkbeladung des Schwebstoffs in der Tideelbe. Die anthropogen beeinflussten Zn-Konzentrationen nehmen aufgrund der Verdünnung mit Nordseewasser in Fließrichtung ab und erreichen jeweils beim Kenterpunkt Ebbe (KE) ein Maximum und zum Kenterpunkt Flut (KF) ein Minimum. Bei vollem Ebbstrom ist die Elbe so gut durchmischt, daß die vom Hubschrauber aus etwa 1m Tiefe genommenen Proben gut dem Mittelwert

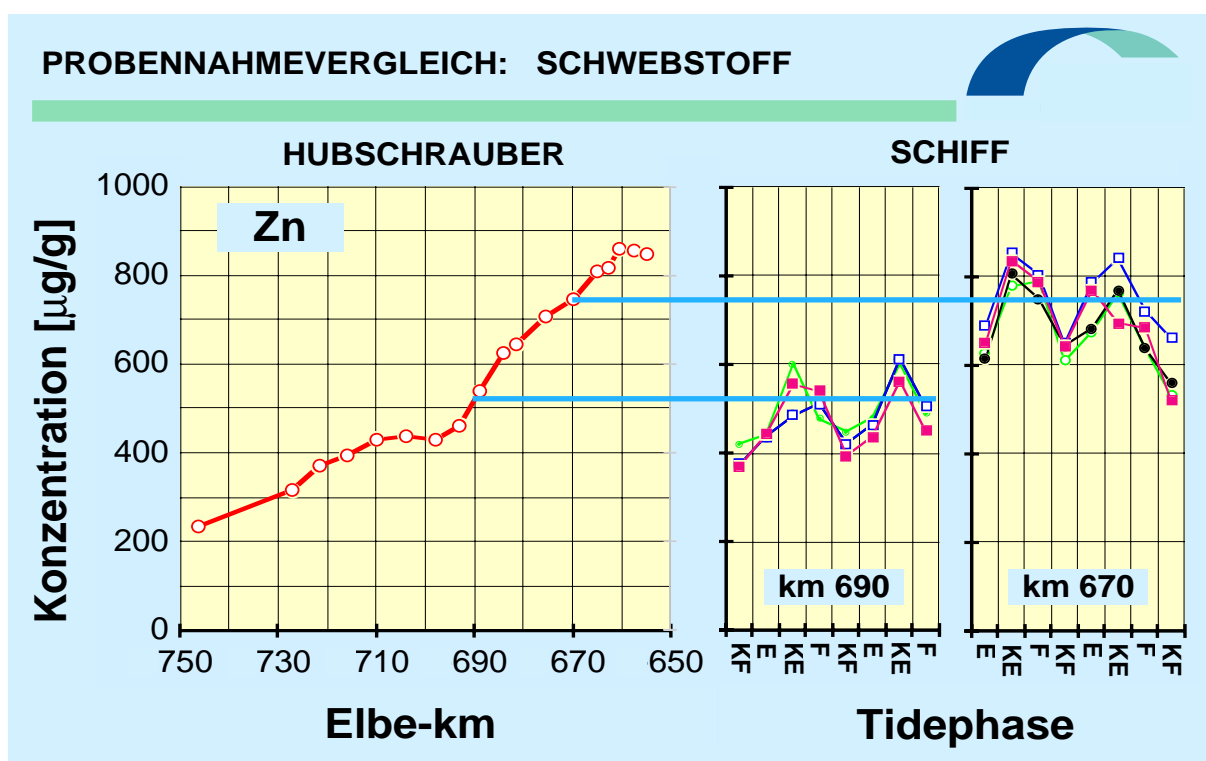


Abb. 3.10: Vergleich der Konzentrationen von Zink im Schwebstoff in der Tideelbe bei Beprobung vom Hubschrauber (bei vollem Ebbstrom) und vom Schiff aus

der vom Schiff aus verschiedenen Tiefen, an verschiedenen Positionen und zu unterschiedlichen Tidephasen genommenen Proben selbst während zwei voller Tiden entsprechen. Auch bei den geogen beeinflussten Schwebstoffbeladungen mit Aluminium (s. **Abb. 3.11**) lassen sich mit den vom Hubschrauber aus genommenen Proben wieder gut mittlere Werte der verschiedenen vom Schiff aus genommenen Proben gewinnen. Die Al-Konzentrationen steigen im Ästuar leicht an und erreichen ein Maximum in der Trübungszone. Sie variieren weniger während der Tidephasen und zeigen höhere Werte bei den Kenterpunkten Flut (KF) und niedrige bei den Kenterpunkten Ebbe (KE).

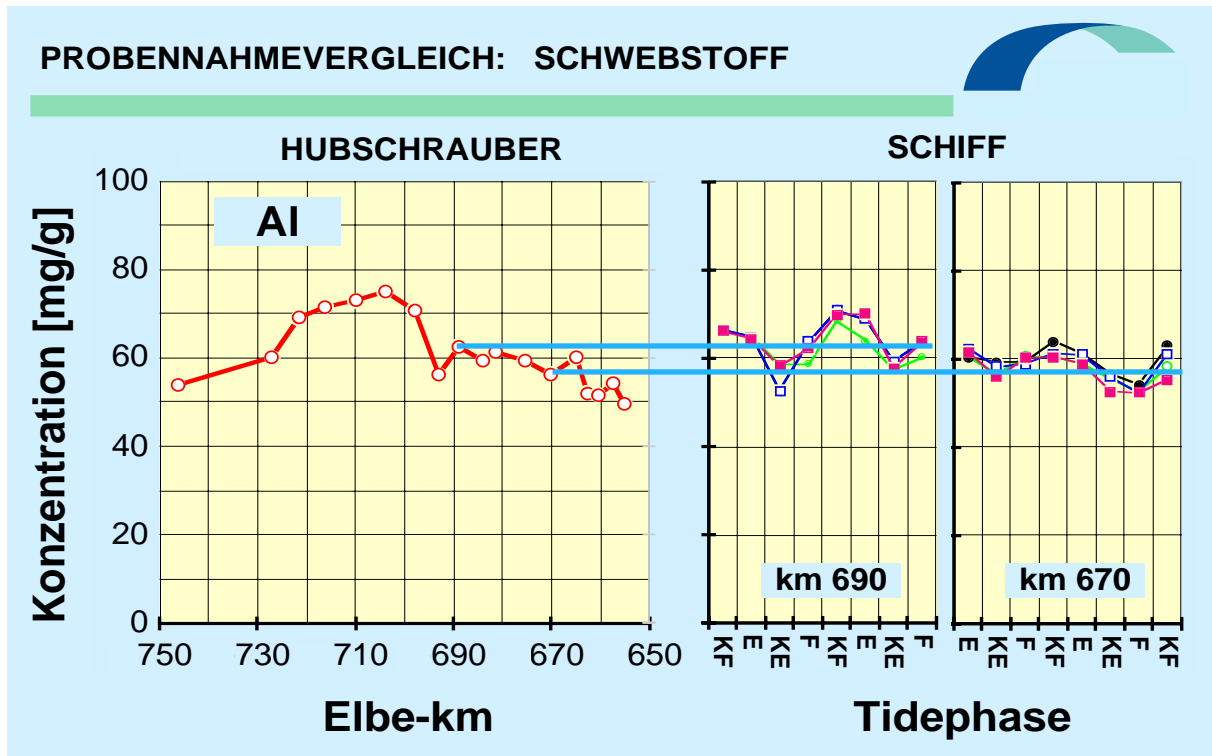


Abb. 3.11: Vergleich der Konzentrationen von Aluminium im Schwebstoff in der Tideelbe bei Beprobung vom Hubschrauber (bei vollem Ebbstrom) und vom Schiff aus

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Probennahme mit Hilfe eines Hubschraubers für die Aufnahme eines Längsprofils zur Bestimmung der aktuellen Belastungssituation geeignet ist. Eine separate Beprobung der beiden Ufer ist aufgrund der unterschiedlichen Durchmischung der Zuflüsse unterhalb der Moldau bis zum Wehr Geesthacht für die richtige Aus- und Bewertung sinnvoll und notwendig.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei Schmilka lassen vermuten, daß die Positionierung der Dauermeßstation der ARGE ELBE am rechten Elbufer bei Schmilka nicht optimal ist. (Dies zeigen die unterschiedlichen Schwebstoffgehalte am linken und rechten Ufer im Oktober 1993 und Mai 1994 an dieser Probennahmestelle.) Hier wird eine weitergehende Untersuchung empfohlen.

3.3.2 Prüfung auf vorhandene Zusammenhänge zwischen zwei benachbarten Probennahmestellen im Längsprofil der Elbe

Längs der Elbe können die verschiedenen Konzentrationswerte zufällig streuen oder durch natürliche oder anthropogene Einflüsse bedingt systematisch variieren. Um systematische Konzentrationsänderungen aufzudecken und die Ursachen dafür zu ermitteln, müssen benachbarte Probennahmepunkte einen räumlichen Zusammenhang aufweisen. Dies kann u. a. mit Hilfe einer Autokorrelationsanalyse getestet werden. Dabei wird die untersuchte Ortsreihe mit derjenigen korreliert, die sich aus der ursprünglichen durch Verschiebung um einen Probennahmepunkt ergibt. Wegen der möglicherweise vorhandenen Ausreißer sollte ein verteilungsunabhängiger Korrelationskoeffizient verwendet werden. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde der Spearman'sche Rangkorrelationskoeffizient (SPSS Professional Statistics (1994)) auf dem 95 %-Niveau getestet.

Für die untersuchten Längsprofile der Elbe wurde ein Probennahmeabstand von etwa 30 km zwischen zwei aufeinanderfolgenden Probennahmestellen realisiert. Es zeigt sich, daß dieser Abstand bei den Filtrat- und Schwebstoffuntersuchungen in der Regel ausreicht, um räumliche Zusammenhänge aufzudecken. Nur auf den obersten etwa 200 km im tschechischen Elbabschnitt variieren die Konzentrationen für viele Elemente so unregelmäßig, daß im allgemeinen keine Verknüpfungen zwischen benachbarten Probennahmestellen nachzuweisen sind. Dies liegt wohl zum einen an den vielen Staustufen in diesem Abschnitt, die den Stofftransport stark beeinträchtigen, und zum anderen an der noch sehr geringen Wasserführung der Elbe, so daß bereits kleine Zuflüsse zu starken Konzentrationsschwankungen führen können.

In der **Tabelle 3.3** sind die einzelnen Ergebnisse der Autokorrelationsanalysen für die **Filtrate** zusammengestellt. Dabei wurden die Proben von der linken bzw. rechten Seite des Flusses getrennt untersucht. Nur die Elemente, deren Konzentrationen im Elbewasser nahe der Nachweisgrenze liegen und deshalb einen größeren Analysefehler aufweisen, zeigen gelegentlich keine örtlichen Zusammenhänge.

Auch bei den **Elbeschwebstoffen (Tab. 3.4)** findet man meist Abhängigkeiten zwischen den Elementgehalten benachbarter Probennahmestellen. Die Ausnahmen liegen wie bei den Filtraten zum größten Teil vermutlich darin begründet, daß die analytischen Fehler die geringen örtlichen Variationen überdecken.

Insgesamt ergibt sich demnach für die vom Hubschrauber aus gezogenen Proben, daß **ab etwa Klavary ein Probennahmeabstand von ca. 30 km ausreichend ist**, um die wesentlichen Ursachen für die Elementkonzentrationsänderungen in den Filtraten und in den Schwebstoffen erfassen zu können. Im tschechischen Elbabschnitt sollte die Anzahl der Probennahmestellen um 8 -10 weitere erhöht werden.

Anders liegt der Befund bei den **Sedimenten**, die durch geringere zeitliche und örtliche Kopplung längs der Elbe naturgemäß inhomogener verteilt sind als die Schwebstoffe. Dies zeigt sich besonders bei den im Oktober 1992 gewonnenen Proben. Selbst bei Beschränkung auf den deutschen Teil der Elbe lassen sich hier nur bei etwa der Hälfte der Elemente lineare Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen benachbarter Probennahmestellen nachweisen (**Tab. 3.5**). Vor allem für viele nur geogen beeinflusste Elemente variieren die Gehalte im Elbelängsprofil ohne erkennbare Systematik. Häufig, z. B. bei den Lanthanoiden, sind die Schwankungen allerdings so klein, daß sie allein durch Zufälligkeiten bei der Probennahme, bei der Fraktionierung und bei der Elementanalytik erklärt werden können. Die größeren, unregelmäßigen Konzentrationsschwankungen bei einigen anderen Elementen, wie z. B. Mn, Na, Hf und Zr müßten durch engere Beprobung verständlicher gemacht werden. Bei den vor allem anthropogen beeinflussten Elementen, wie z. B. Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se, Sn, Zn u. a. sind die Belastungen meist so hoch, daß der Probennahmeabstand von etwa 30 km ausreicht, um örtliche Zusammenhänge zu erkennen.

Bei den Sedimenten vom Oktober 1995 ergeben sich auch für viele geogen beeinflusste Elemente räumliche Zusammenhänge benachbarter Probennahmepunkte, wie die Autokorrelationsanalyse zeigt (**Tab. 3.5**). Dies ist etwas verwunderlich, da die gleichen Probennahmepunkte gewählt wurden und auch die gleichen Methoden für die Elementkonzentrationsbestimmungen verwendet wurden. Vielleicht sind 1995 die Sedimente durch eine andere Wasserabflußsituation homogener abgelagert worden als 1992.

Zusammenfassend ergibt sich bei den Sedimenten, daß zwar für die stark belasteten Elemente die Probennahmedichte ausreicht, um Quellen und Senken aufzuzeigen, daß aber eine engere Beprobung einige Konzentrationsschwankungen noch verständlicher machen würde.

Tab. 3.3: Zusammenhang zwischen aufeinanderfolgenden Probennahmestellen für die Elementkonzentrationen in den **Filtraten**

| Element | 1993 | | 1994 | | 1995 | | 1996 | |
|---------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | links | rechts | links | rechts | links | rechts | links | rechts |
| Al | gelb | grün | grün | grün | grün | gelb | grün | grün |
| As | grün | grün | grün | grün | grün | gelb | rot | rot |
| B | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Ba | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Be | weiß | weiß | weiß | weiß | rot | gelb | weiß | weiß |
| Ca | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Cd | weiß | weiß | gelb | gelb | rot | rot | rot | rot |
| Ce | weiß | weiß | weiß | weiß | rot | gelb | gelb | grün |
| Co | grün | grün | grün | grün | grün | grün | gelb | grün |
| Cr | grün | grün | grün | grün | grün | grün | rot | rot |
| Cs | grün | grün | grün | gelb | grün | grün | gelb | gelb |
| Cu | grün | grün | rot | gelb | gelb | rot | grün | gelb |
| Eu | weiß | weiß | weiß | weiß | grün | grün | weiß | weiß |
| Fe | gelb | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Ga | weiß | weiß | weiß | weiß | rot | rot | weiß | weiß |
| Ge | weiß | weiß | weiß | weiß | grün | gelb | weiß | weiß |
| K | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| La | weiß | weiß | weiß | weiß | rot | rot | gelb | grün |
| Li | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Mg | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Mn | grün | gelb | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Mo | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Na | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Nd | weiß | weiß | weiß | weiß | rot | grün | weiß | weiß |
| Ni | grün | grün | gelb | rot | grün | grün | grün | grün |
| P | weiß | weiß | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Pb | weiß | weiß | rot | rot | rot | rot | grün | grün |
| Rb | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| S | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Sb | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Sr | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Ti | grün | grün | grün | grün | gelb | grün | rot | gelb |
| Tl | weiß | weiß | weiß | weiß | grün | grün | weiß | weiß |
| U | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| V | weiß | weiß | grün | grün | grün | grün | weiß | weiß |
| W | grün | grün | grün | grün | grün | gelb | rot | grün |
| Y | weiß | weiß | weiß | weiß | grün | grün | grün | grün |
| Zn | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün | grün |
| Zr | weiß | weiß | weiß | weiß | gelb | gelb | rot | gelb |

Zusammenhang zwischen aufeinanderfolgenden Probennahmestellen



(hoch) signifikant
wahrscheinlich
nicht feststellbar
Elementkonzentrationen nicht bestimmt

Tab. 3.4: Zusammenhang zwischen aufeinanderfolgenden Probennahmestellen für die Elementkonzentrationen in den Schwebstoffen

| Element | 1993 | | 1994 | | 1995 | | 1996 | |
|---------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | links | rechts | links | rechts | links | rechts | links | rechts |
| Ag | | | | | | | | |
| Al | | | | | | | | |
| As | | | | | | | | |
| Au | | | | | | | | |
| B | | | | | | | | |
| Ba | | | | | | | | |
| Be | | | | | | | | |
| Bi | | | | | | | | |
| Br | | | | | | | | |
| Ca | | | | | | | | |
| Cd | | | | | | | | |
| Ce | | | | | | | | |
| Co | | | | | | | | |
| Cr | | | | | | | | |
| Cs | | | | | | | | |
| Cu | | | | | | | | |
| Dy | | | | | | | | |
| Er | | | | | | | | |
| Eu | | | | | | | | |
| Fe | | | | | | | | |
| Ga | | | | | | | | |
| Gd | | | | | | | | |
| Ge | | | | | | | | |
| Hf | | | | | | | | |
| Hg | | | | | | | | |
| Ho | | | | | | | | |
| K | | | | | | | | |
| La | | | | | | | | |
| Li | | | | | | | | |
| Lu | | | | | | | | |
| Mg | | | | | | | | |
| Mn | | | | | | | | |
| Mo | | | | | | | | |
| Na | | | | | | | | |
| Nb | | | | | | | | |
| Nd | | | | | | | | |
| Ni | | | | | | | | |
| P | | | | | | | | |
| Pb | | | | | | | | |
| Pr | | | | | | | | |
| Rb | | | | | | | | |
| S | | | | | | | | |
| Sb | | | | | | | | |
| Sc | | | | | | | | |
| Se | | | | | | | | |
| Sm | | | | | | | | |
| Sn | | | | | | | | |
| Sr | | | | | | | | |
| Ta | | | | | | | | |
| Tb | | | | | | | | |
| Th | | | | | | | | |
| Ti | | | | | | | | |
| Tl | | | | | | | | |
| Tm | | | | | | | | |
| U | | | | | | | | |
| V | | | | | | | | |
| W | | | | | | | | |
| Y | | | | | | | | |
| Yb | | | | | | | | |
| Zn | | | | | | | | |
| Zr | | | | | | | | |

Zusammenhang zwischen aufeinanderfolgenden Probennahmestellen



hoch signifikant
wahrscheinlich
nicht feststellbar
Elementkonzentrationen nicht bestimmt

Tab. 3.5: Zusammenhang zwischen aufeinanderfolgenden Probennahmestellen für die Elementkonzentrationen in den Sedimenten

| Element | 1992 | | 1995 | |
|---------|-------|--------|-------|--------|
| | links | rechts | links | rechts |
| Ag | | | | |
| Al | | | | |
| As | | | | |
| Au | | | | |
| B | | | | |
| Ba | | | | |
| Be | | | | |
| Bi | | | | |
| Br | | | | |
| Ca | | | | |
| Cd | | | | |
| Ce | | | | |
| Co | | | | |
| Cr | | | | |
| Cs | | | | |
| Cu | | | | |
| Dy | | | | |
| Er | | | | |
| Eu | | | | |
| Fe | | | | |
| Ga | | | | |
| Gd | | | | |
| Ge | | | | |
| Hf | | | | |
| Hg | | | | |
| Ho | | | | |
| K | | | | |
| La | | | | |
| Li | | | | |
| Lu | | | | |
| Mg | | | | |
| Mn | | | | |
| Mo | | | | |
| Na | | | | |
| Nb | | | | |
| Nd | | | | |
| Ni | | | | |
| P | | | | |
| Pb | | | | |
| Pr | | | | |
| Rb | | | | |
| S | | | | |
| Sb | | | | |
| Sc | | | | |
| Se | | | | |
| Sm | | | | |
| Sn | | | | |
| Sr | | | | |
| Ta | | | | |
| Tb | | | | |
| Te | | | | |
| Th | | | | |
| Ti | | | | |
| Tl | | | | |
| Tm | | | | |
| U | | | | |
| V | | | | |
| W | | | | |
| Y | | | | |
| Yb | | | | |
| Zn | | | | |
| Zr | | | | |

Zusammenhang zwischen aufeinanderfolgenden Probennahmestellen



hoch signifikant
wahrscheinlich
nicht feststellbar
Elementkonzentrationen nicht bestimmt

3.4 Element- und Elementspeziesanalysen

Zur Beurteilung der Qualität der Analyseergebnisse ist eine Absicherung der Rohdaten eine der wichtigsten Voraussetzungen. Im GKSS-Forschungszentrum stehen vier unterschiedliche Meßmethoden zur Verfügung: Totalreflektions-Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (TRFA), Inductively Coupled Plasma-Optische Emissions-Spektrometrie (ICP-OES), Inductively Coupled Plasma-Massen-Spektrometrie (ICP-MS) und Instrumentelle Neutronen-Aktivierungs-Analyse (INAA). Die Analysenprinzipien sind z.B. in Pepelnik et al. (1994) und Krause et al. (1995) kurz erläutert und in Nölte (1993) und Prange (1993) jeweils genauer beschrieben. Voruntersuchungen ergaben, daß für die im Projekt bearbeiteten Proben alle vier Meßmethoden mit entsprechender Probenaufarbeitung gut geeignet sind, für die mit der betreffenden Methode erfaßbaren Elemente richtige Analyseergebnisse zu liefern.

Für die **TRF-Analysen** wurde ein EXTRA II Spektrometer der Firma Atomika Instruments eingesetzt. Es besteht aus einem gesteuerten HF-Generator, Mo- und/oder W-Anoden-Röntgenröhren und einem QX2000 Analysensystem der Firma Link Analytical mit einem 80 mm² Si(Li)-Detektor mit einer Energieauflösung von 155 eV bei 5,9 keV. Die Röntgenröhre wird bei einer Spannung von 50 kV mit einer der Zählrate angepaßten Stromstärke zwischen 5 und 38 mA betrieben. Die Probenlösungen werden zur Quantifizierung mit einem internen Standard, für diese Proben mit einer Co-Standardlösung versetzt. Von den flüssigen Proben werden wenige µL auf einen gereinigten, polierten Quarzprobenträger aufgetropft, eingetrocknet und automatisch gemessen. Für eine Messung werden je nach vorliegender Konzentration 30 - 50 Minuten benötigt. Je nach Ordnungszahl der Elemente werden K- und/oder L-Röntgenlinien zur Elementbestimmung herangezogen.

Die **ICP-OES-Analysen** wurden an einem Perkin-Elmer OPTIMA 3000 mit Echelle Spektrometer und SCD (Segmented-array Charge-coupled device Detector) durchgeführt. Der Echelle-Polychromator bildet den Spektralbereich von 167 bis 782 nm zweidimensional auf die Oberfläche von zwei Siliciumdetektoren ab. Das Instrument wurde unter Normalbedingungen mit einem Argongasfluß von 15 L/min, Hilfgasfluß 1 L/min und Zerstäubergasfluß 0,9 - 1,1 L/min betrieben. Als HF-Leistung wurden 1100 W eingesetzt. Die Probenlösungszufuhr der peristaltischen Pumpe wurde auf 1 mL/min eingestellt. Die Meßzeit für die Impulsregistrierung variiert automatisch zwischen 2 und 20 Sekunden. Für die quantitative Auswertung der Spektrallinien wurden die Peakhöhen verwendet. Für die Analyse jedes Elements wurden möglichst zwei Linien benutzt. Die Messungen wurden mindestens dreimal wiederholt.

Für die **ICP-MS-Messungen** wurde ein Perkin-Elmer Sciex ELAN 5000 mit Quadrupolmassenfilter und CEM (channel electron multiplier) eingesetzt. Das Plasma wurde mit 15 und 0,8 L/min und einer HF-Leistung von 1000 W betrieben. Der Zerstäubergasfluß wurde zwischen 0,8 und 1,1 L/min optimiert. Zur Probenlösungszufuhr wurden eine peristaltische

Pumpe und ein Cross-Flow-Zerstäuber bei einer Flußrate von 1,2 mL/min verwendet. Um mögliche Störungen durch Molekülinterferenzen besser zu erkennen, wurden für die Analysen jedes Elements möglichst zwei Isotopenmassen benutzt. Die Messungen wurden mindestens dreimal wiederholt.

Für die Kalibrierung der ICP-Messungen wurden Multielementstandardlösungen mit drei unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Die Elementgehalte der Lösungen wurde den Konzentrationen der Elbeproben angepaßt. Dabei wurden Lösungen mit insgesamt 58 Elementen angesetzt.

Die **INA**-Analyse wurde am Forschungsreaktor Geesthacht (FRG 1) durchgeführt. Dazu wurden trockene Proben in Polyethylenkapseln oder Aluminium-ummantelten Quarzgefäßen im Neutronenfluß von $2 - 5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$ bestrahlt. Der Neutronenfluß wurde über Fe-, Ni- und Au-Folien, die mit den Proben bestrahlt wurden, bestimmt. Entsprechend den Halbwertszeiten der untersuchten Radioisotope wurden die Proben zwischen 1 Minute und drei Tagen aktiviert. Nach unterschiedlich langer Abklingzeit wurden sie mit Hilfe eines Probenwechslers, eines HPGe-Detektors, Vielkanal-Analysators und eines speziellen Computerauswerteprogramms gammaspektroskopisch analysiert.

Für die TRFA, ICP-OES und ICP-MS müssen im Prinzip flüssige Proben vorliegen, d.h. feste Proben müssen aufgeschlossen werden. Bei der INAA dagegen werden feste Proben untersucht.

3.4.1 Filtrate

Die Elementkonzentrationen in den angesäuerten Filtraten wurden in der Regel direkt ohne weitere Probenvorbereitung bestimmt.

Die Proben der ersten Kampagne im Oktober 1993 wurden alle sowohl mit der TRFA als auch mit der ICP-MS und der ICP-OES analysiert. Für fast alle Elemente gab es gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der ICP-Methoden und der TRFA, so daß die Filtratproben der weiteren Kampagnen in ihrer Gesamtheit nur mit den beiden ICP-Spektrometern untersucht wurden. Zehn über den gesamten Elbeverlauf verteilte Proben wurden auch im Rahmen der weiteren Kampagnen exemplarisch zur Kontrolle mit der TRFA analysiert. Ein Vergleich der beiden ICP-Verfahren für Strontium und Barium ist in **Abb. 3.12** und **Abb. 3.13** dargestellt. Eine Untersuchung über die Repräsentativität der Filtratkonzentrationen an einem Probennahmeort wurde bereits in Reus et al. (1993) vorgestellt.

Schwieriger ist die Analyse der Proben im unteren Tidebereich der Elbe (unterhalb von der Station Grauerort). Dort wird der Salzgehalt der Filtrate, durch die Mischung von Oberwas-

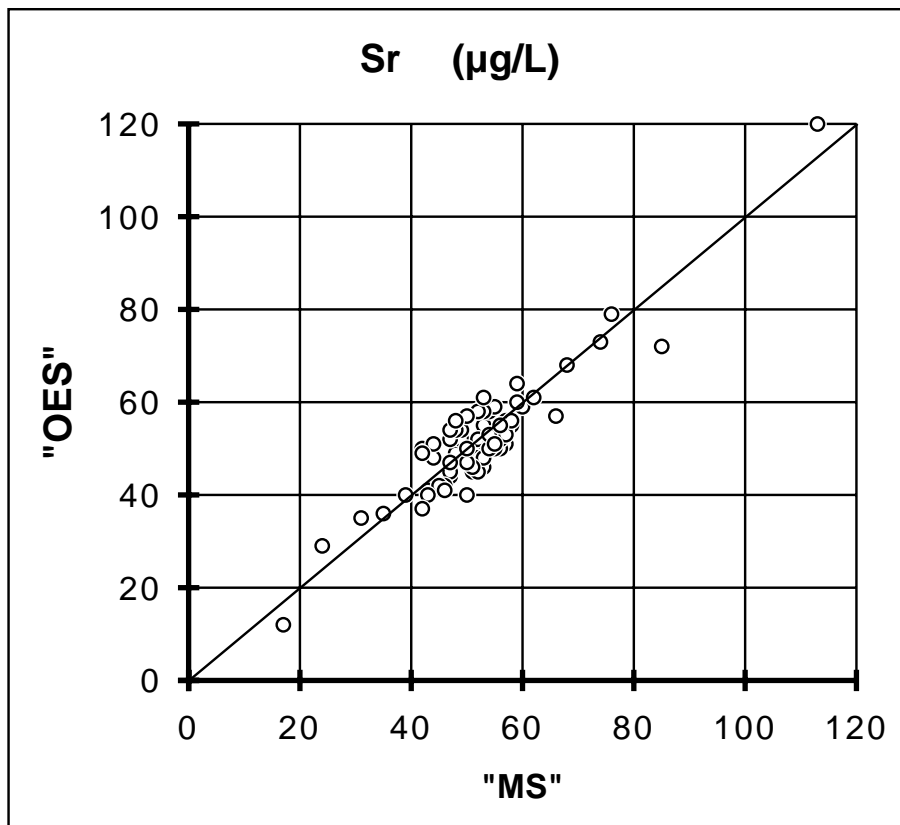


Abb. 3.12: Methodenvergleich für das Element Strontium im Filtrat

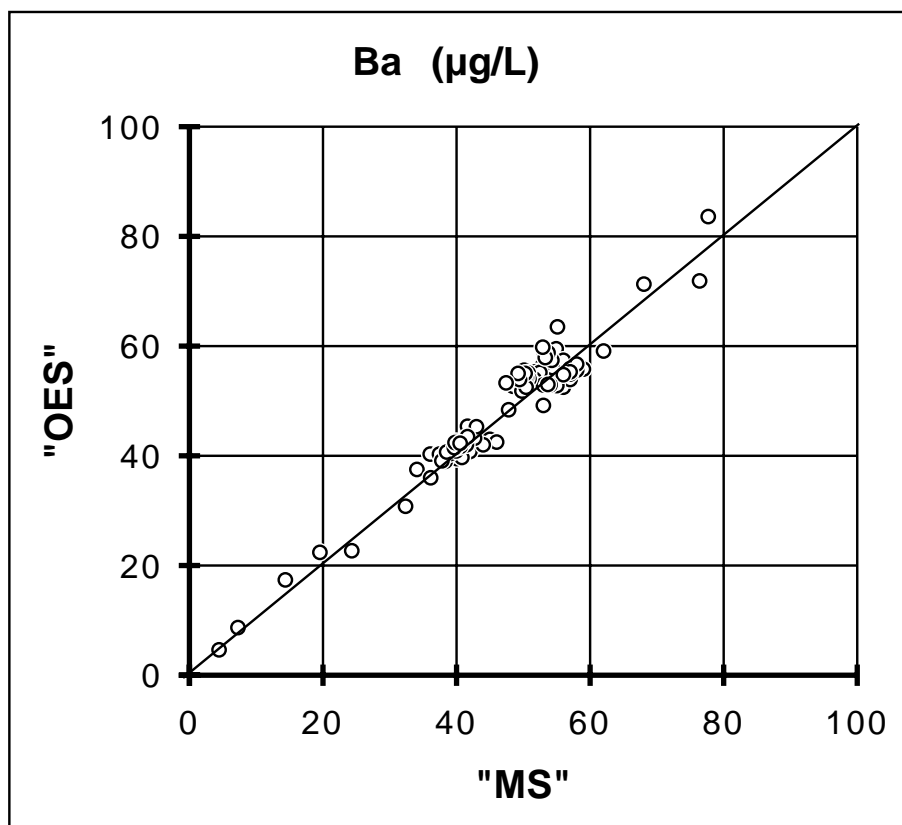


Abb. 3.13: Methodenvergleich für das Element Barium im Filtrat

ser mit Nordseewasser so hoch, daß bei der Analyse mit der ICP-MS und ICP-OES Matrix-Effekte auftreten. Daher wurden im Tidebereich unterhalb von Nienstedten ausgewählte Proben nach dem von Prange et al. (1993) beschriebenen Carbamatverfahren bearbeitet. Dabei werden die Metalle mit Natriumdibenzylthiocarbamat (NaDBDTC) in hydrophobe Komplexe überführt und auf Chromosorb[®]-Säulen angereichert. Die Salzmatrix verbleibt dagegen im wäßrigen Durchlauf, wodurch die Trennung erfolgt. Die Carbamatkomplexe werden anschließend mit einem Chloroform/Ethanol-Gemisch von der Säule eluiert, direkt auf einen Probenträger aufgetropft und mit Hilfe der TRFA analysiert. Mit diesem Verfahren lassen sich die Elemente Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, U und mit Einschränkungen auch V und Se in den salzhaltigen Filtraten bestimmen.

3.4.2 Schwebstoffe und Sedimente

Für die Bestimmung von Elementmustern ist die vollständige Erfassung der Elementgehalte notwendig, da durch unvollständige, eventuell sogar von Probenmatrix zu Probenmatrix variierende Extraktionsraten, wie sie z.B. beim Königswasseraufschluß nach DIN 38414-S7 auftreten können, die Interpretation der Daten verfälscht oder sogar unmöglich gemacht werden würde.

Zur Bestimmung von 62 Elementen in Schwebstoffen und Sedimenten wurde ein geeignetes Aufschlußverfahren entwickelt, da drei der angewandten analytischen Methoden eine Überführung der Probe in gelöste Form erfordern.

Bei der Entwicklung eines geeigneten Verfahrens sowie zum Vergleich der erhaltenen Daten wurden vier verschiedene Aufschlüsse untersucht (Krause et al. (1995)):

- 1.) Königswasseraufschluß in Anlehnung an DIN 38414-S7,
- 2.) Druckaufschluß mit Salpetersäure (HNO₃)/Flußsäure (HF) in Teflon-Druckbomben,
- 3.) HNO₃/HF Druckaufschluß in Teflon-Druckbomben mit Abrauchen und Wiederaufnahme in Salzsäure (HCl) und
- 4.) HNO₃/HF-Druckaufschluß unter Mikrowelleninduktion mit Abrauchen und Wiederaufnahme in Salzsäure (HCl).

Diese Untersuchungen wurden anhand von zertifizierten Referenzsedimenten (MESS-1 und NIST 1645) sowie drei ausgewählten Sedimenten (< 20 µm-Fraktion) der Elbe, die sich durch ihre Belastung sowie durch den unterschiedlichen prozentualen Anteil der < 20 µm-Fraktion am Gesamtsediment unterscheiden, durchgeführt.

Die Aufschlußlösungen wurden mit unterschiedlichen Analysenprinzipien, der ICP-MS und ICP-OES sowie mit der TRFA, gemessen. Im Vergleich dazu wurden die gleichen Proben, in ihrer festen Form, mit der zerstörungsfreien INAA analysiert (Niedergesäß et al. (1993)).

Die **Sediment**proben aus der Elbe (ES 40 bei Breitenhagen) wurden entsprechend dem Verfahren nach Ackermann (1983) korngößenfraktioniert. Für die Untersuchungen ist die Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ verwendet worden. Daneben wurden die Standardreferenzmaterialien MESS-1, ein Sediment aus einem kanadischen Ästuar, sowie das NIST-1645-Flußsediment ohne weitere Fraktionierung untersucht.

1) Der Königswasseraufschluß wurde in Anlehnung an die ausführlich beschriebene DINorm (1983) 38414 - S 7, allerdings mit geringerer Einwaage, durchgeführt.

2) Der Aufschluß mit HNO_3/HF (im Verhältnis 3:1) in Druckbomben wurde von Kotz et al. (1972), Mitarbeitern von Tölg, entwickelt und wird z.B. auch in den Laboren der ARGE ELBE verwendet. Da mit diesem Aufschluß nicht in jedem Fall klare Aufschlußlösungen erhalten wurden, kamen zwei weitere Aufschlußverfahren zur Anwendung.

3) Für den Druckaufschluß in PTFE-Druckbomben wurde zunächst eine Säure-Mischung von HNO_3/HF im Verhältnis 2:1 verwendet. Nach 12 Stunden Heizen unter Druck und nachfolgendem Abkühlen wurden die Lösungen bis zur Trockne eingedampft. Die Rückstände wurden in 2 mL 6-molarer HCl wieder aufgenommen und unter Zugabe von weiteren 2 mL Reinstwasser für 20 min erhitzt und dann auf ein Volumen von 25 mL aufgefüllt. Alle Säuren wurden vor Verwendung durch Subboiling-Destillation gereinigt.

4) Für den Aufschluß wurde das Mikrowellensystem von Milestone (Intec Laborgeräte Vertriebs-GmbH, Uhlingen) mit Hochdruck-Teflon-PFA-Gefäßen (50 mL, 200 bar) verwendet. Zu den Proben wurde die gleiche Säuremischung wie in 3) gegeben und folgende Mikrowellenprogramme angewendet: 250 W für 2 min, 0 Watt für 30 s, 500 W für 3 min, 0 W für 30 s, 600 W für 3 min, 0 W für 30 s, 700 W für 2 min, 0 W für 30 s, 800 W für 2 min und 250 W für 5 min. Nach Abkühlen der Gefäße erfolgte ein Eindampfen der Lösungen bis zur Trockne mit den Systemeinstellungen 150 W für 75 min. Abschließend wurden eventuell vorhandene Fluoride nach Zugabe von 2 mL HCl und 2 mL Reinstwasser unter Erwärmung mit 250 W für 20 min in Lösung gebracht und die Aufschlüsse mit Reinstwasser auf 25 mL aufgefüllt.

Für alle Verfahren wurden drei Parallelaufschlüsse mit jeweils 70 - 150 mg Sediment durchgeführt. Die Aufschlußlösungen wurden dann mit ICP-MS, ICP-OES und TRFA untersucht. Für die INAA-Messungen wurde das Sediment direkt eingewogen und zerstörungsfrei analysiert.

Der Vergleich dieser Untersuchungen findet sich in den **Abb. 3.14 - 3.16** sowie in **Tab 3.6**. In **Abb. 3.14** sind die Resultate der ICP-MS und INAA für die Hauptbestandteile in MESS-1, dem am schwersten aufschließbaren Sediment, dargestellt. Aus dem Königswasseraufschluß erhält man für die Elemente Na, Al, K, Ca und Ti Wiederfindungsraten $< 75 \%$. Der HNO_3/HF -Aufschluß zeigt für alle Elemente bis auf Aluminium und Natrium zufriedenstellende Wiederfindungsraten ($> 85 \%$). Ähnliche Ergebnisse werden auch für andere Sedi-

mente erhalten, was anhand von **Abb. 3.15** und **3.16** am Beispiel des Elbsediments ES 40 deutlich wird.

In den **Abb. 3.14 - 3.16** werden auch die auffälligsten Elemente in der Gruppe der Neben- und Spurenbestandteile dargestellt. Es werden wieder die Ergebnisse für MESS-1 und ES 40 verglichen. Die Analysen der anderen Sedimente lieferten ähnliche Ergebnisse. Es ist festzustellen, daß der Königswasseraufschluß für alle aufgeführten Elemente außer Blei zu schlechten Wiederfindungsraten führte. Der HNO_3/HF -Druckaufschluß brachte ebenfalls Probleme, nämlich bei den Elementen Rubidium und Strontium. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß der HNO_3/HF -Aufschluß keine klaren Lösungen ergab. Die TRFA hat bei der Analyse feiner Suspensionen weniger Probleme als die ICP-Methoden, so daß für diese Elemente höhere Wiederfindungsraten als bei den ICP-Analysen erzielt wurden. Dies zeigt deutlich, daß bei einem unvollständigen Aufschluß die Wahl der Analysenmethode einen entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis hat. So ergeben sich z.B. für Rubidium und Strontium bessere Wiederfindungsraten mit der TRFA als mit der ICP-MS.

Aus den beiden Druck-Aufschlüssen mit $\text{HNO}_3/\text{HF} + \text{HCl}$, die sich nur in der Art der Erhitzung unterscheiden, konnten alle Elemente mit Ausnahme des Zirconiums quantitativ bestimmt werden. Für alle anderen 52 Elemente wurde eine gute Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten bzw. mit denen der INAA erzielt.

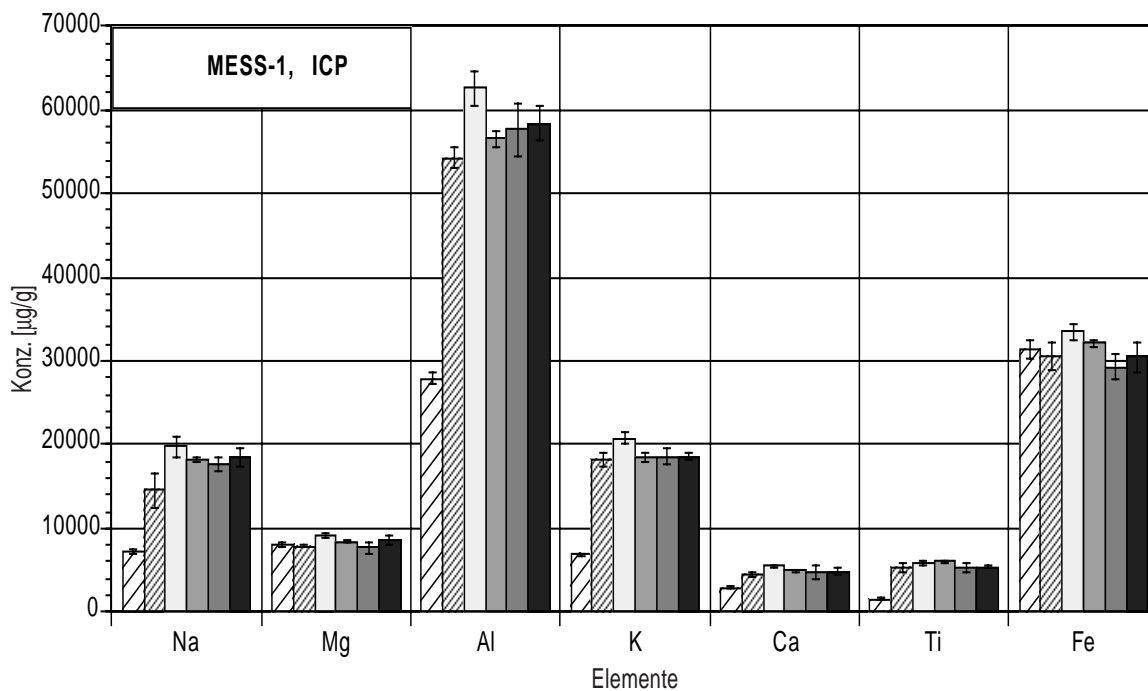
In **Tabelle 3.6** sind die Ergebnisse des ausgewählten Aufschlußverfahrens für alle gemessenen Elemente im ES 40 für die unterschiedlichen Analysenprinzipien dargestellt. Für fast alle Elemente erhält man gute Übereinstimmungen für die verschiedenen Prinzipien, mit Ausnahme von Zirconium und in einigen Proben auch Ytterbium, Dysprosium und Lutetium. Da dafür kein zertifizierter Wert vorhanden ist, konnte bisher noch keine endgültige Entscheidung über den "richtigen" Wert getroffen werden. Anhand der Tabelle geht ebenfalls hervor, daß sich einige Elemente nur mit jeweils einem der angewandten Analyseverfahren bestimmen lassen.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig den **Vorteil des Total-Aufschlusses**. Wegen der beträchtlich verringerten Aufschlußzeit sowie des verminderten Kontaminationsrisikos bei der Verwendung von Kunststoffdruckgefäßen anstelle von Stahl-Druckmänteln ist der **Mikrowellen-induzierte-Druckaufschluß unter Verwendung von HNO_3/HF mit Eindampfen und anschließender Aufnahme mit HCl für weitere Analysen zu bevorzugen**.

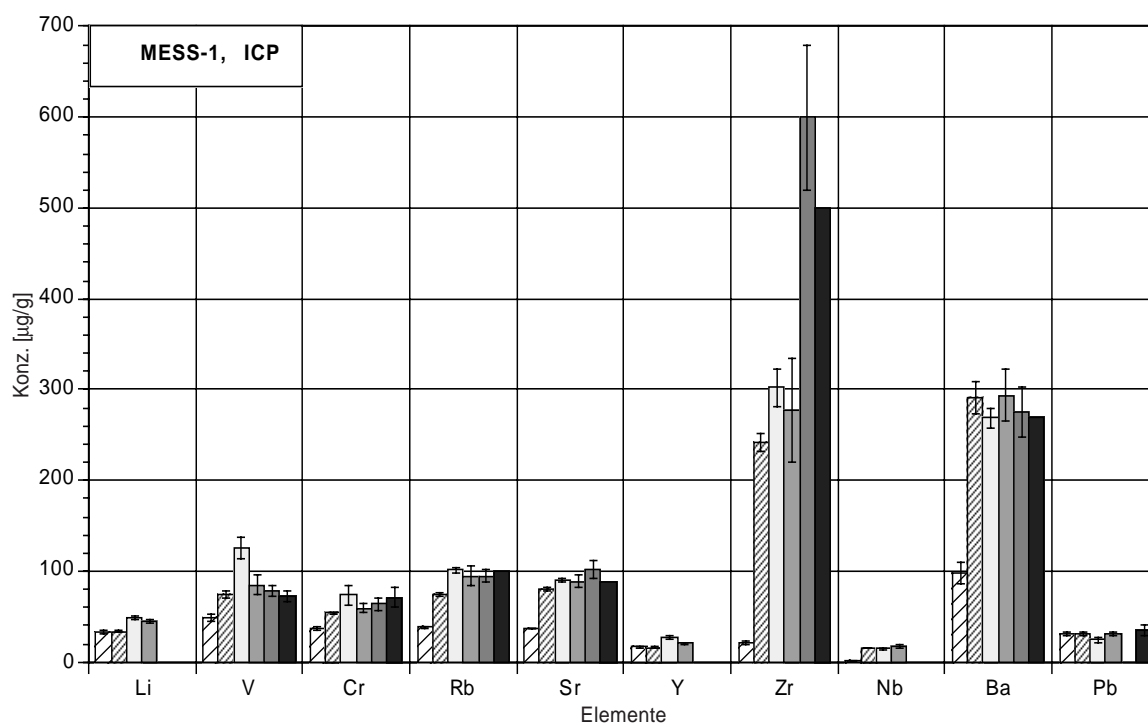
Insgesamt **lassen sich 62 Elemente** mit Hilfe der vier Analyseverfahren mit guter Richtigkeit **bestimmen**. Ein zusammenfassender Überblick über den Vergleich der Aufschlußprozeduren der unterschiedlichen Sedimente ist für alle Elemente in **Tabelle 3.7** dargestellt. Die Tabelle zeigt auch für welche Elemente die hier dargestellten Gesamtgehalte in den Sedimenten nach einem Totalaufschluß mit den Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen, die den

Königswasseraufschluß anwenden, zu vergleichen sind. Für mehrere Elemente läßt sich mit dem Königswasseraufschluß nicht der Gesamtgehalt bestimmen.

Für den Aufschluß der **Schwebstoffe** wurde nach diesen Untersuchungen das gleiche Verfahren angewendet. Auch wenn sich die Schwebstoffe in Matrix und Kohlenstoffgehalt von den Sedimenten unterscheiden können, war zu erwarten, daß der oben genannte Total-Aufschluß auch hier zu guten Wiederfindungsraten führt. Dies wird im nächsten Kapitel durch den Methoden-Abgleich für die verschiedenen Kompartimente vorgestellt.



Königswasser
 Druck-HNO₃/HF
 Druck-HNO₃/HF+HCl
 Mikrowelle-HNO₃/HF+HCl
 INAA
 Referenz



Königswasser
 Druck-HNO₃/HF
 Druck-HNO₃/HF+HCl
 Mikrowelle-HNO₃/HF+HCl
 INAA
 Referenz

Abb. 3.14: Vergleich der ICP-Ergebnisse verschiedener Aufschlußprozeduren mit Ergebnissen der INAA und Referenzwerten für Hauptkomponenten und Spurenelemente in MESS-1, Fehlerbalken: Standardabweichung der gesamten Prozedur (Aufschluß und Analyse)

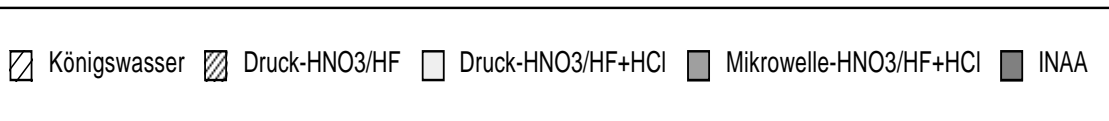
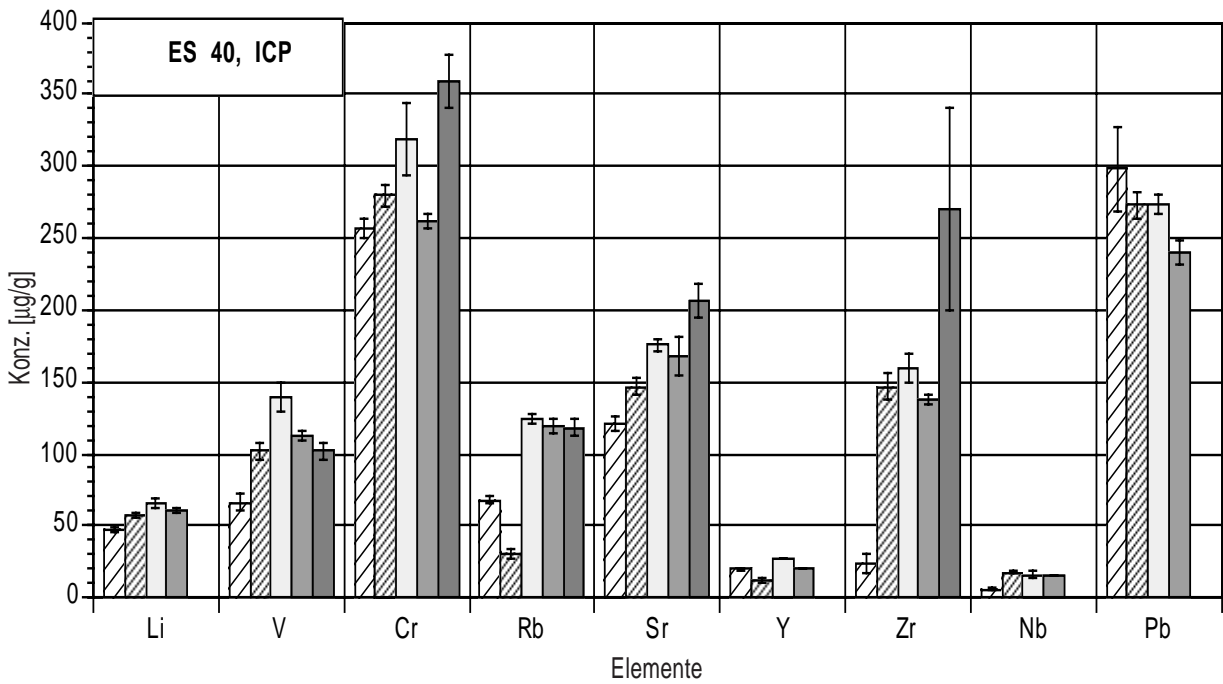
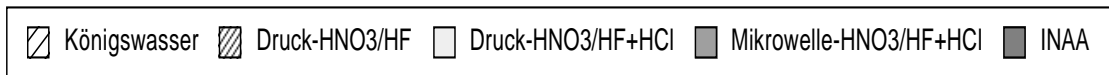
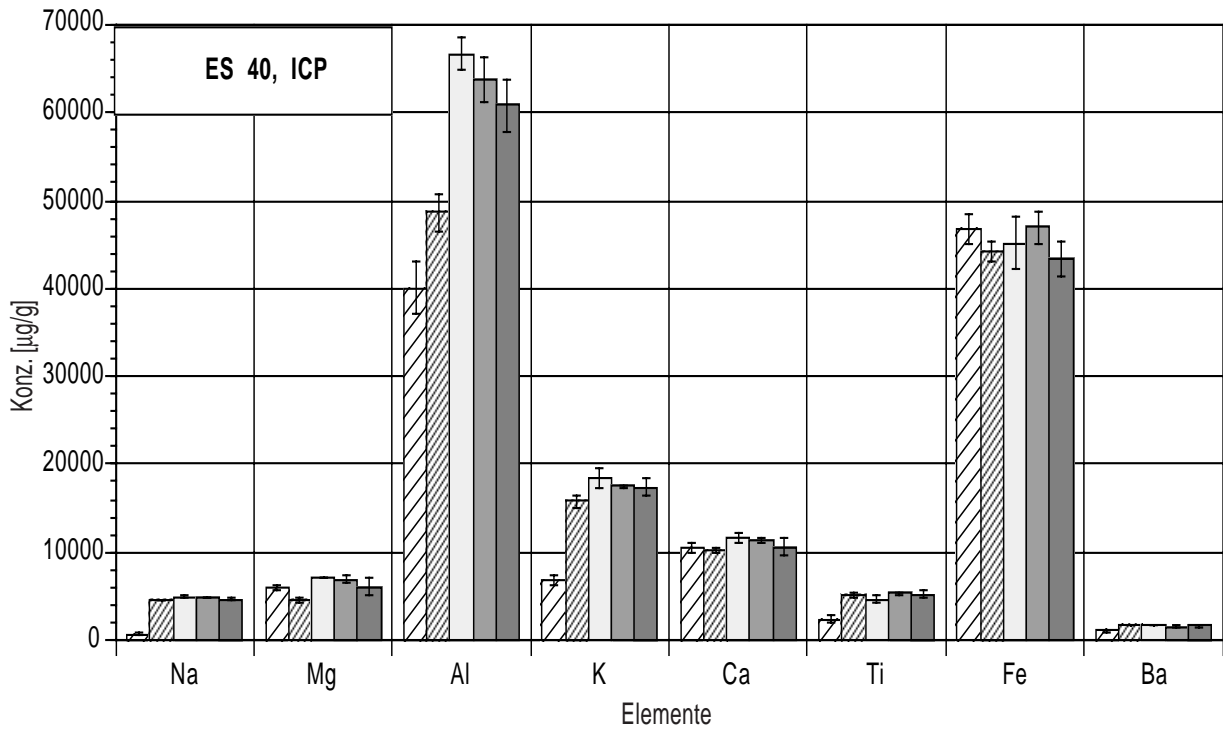


Abb. 3.15: Vergleich der ICP-Ergebnisse verschiedener Aufschlußprozeduren mit Ergebnissen der INAA für Hauptkomponenten und Spurenelemente in ES 40, Fehlerbalken: Standardabweichung der gesamten Prozedur (Aufschluß und Analyse)

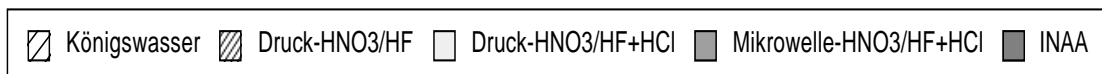
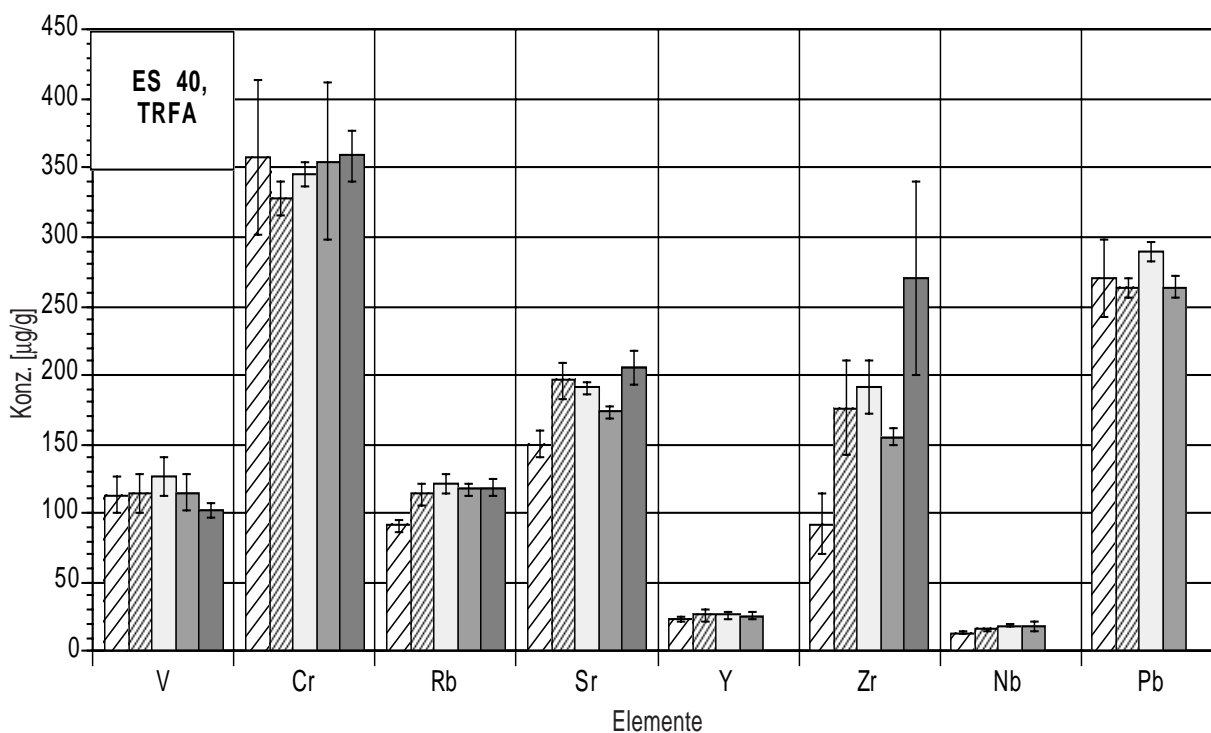
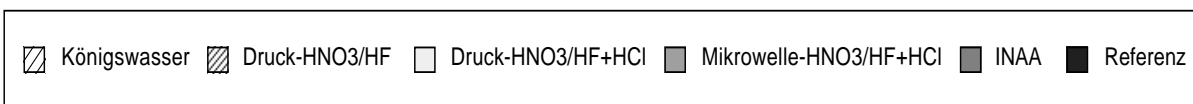
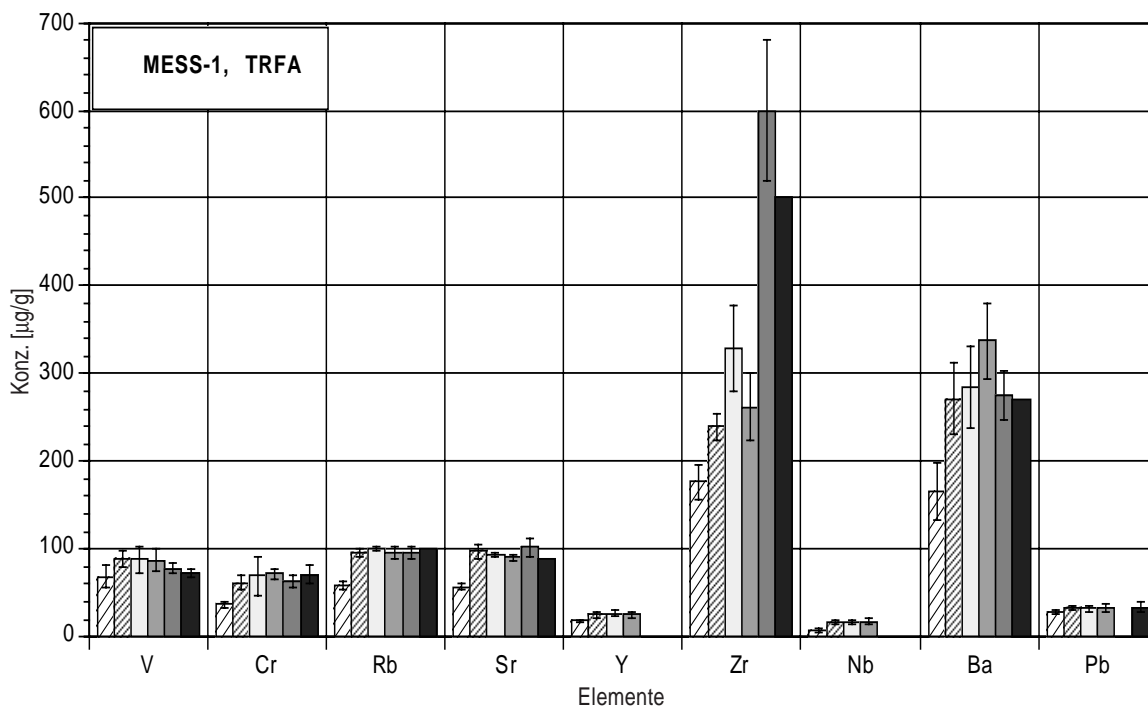


Abb. 3.16: Vergleich der TRFA-Ergebnisse verschiedener Aufschlußprozeduren mit Ergebnissen der INAA und Referenzwerten für Spurenelemente in MESS-1 und ES-40, Fehlerbalken: Standardabweichung der gesamten Prozedur (Aufschluß und Analyse)

Tab. 3.6: Elementgehalte des Elbsediments ES 40 nach Druckaufschluß und Mikrowellenanregung, bestimmt mit TRFA und ICP-Methoden im Vergleich zu INAA-Ergebnissen

| Ord. Z. | ES 40 Element | TRFA | | | ICP | | | INAA | | |
|------------|------------------|-------|---|-----|-------|---|-------|-------|---|-------|
| | | mg/kg | | | mg/kg | | | mg/kg | | |
| 3 | Li | | | | 60,4 | ± | 1,5 | | | |
| 4 | Be | | | | 4,31 | ± | 0,09 | | | |
| 11 | Na | | | | 4810 | ± | 75 | 4620 | ± | 230 |
| 12 | Mg | | | | 6875 | ± | 350 | 6000 | ± | 1000 |
| 13 | Al | | | | 63800 | ± | 2590 | 60800 | ± | 3000 |
| 15 | P | | | | 5050 | ± | 260 | | | |
| 16 | S | 4203 | ± | 183 | 4870 | ± | 249 | | | |
| 19 | K | 17816 | ± | 148 | 17500 | ± | 199 | 17400 | ± | 900 |
| 20 | Ca | 11510 | ± | 85 | 11350 | ± | 393 | 10500 | ± | 1000 |
| 21 | Sc | | | | 8,87 | ± | 0,69 | 10,3 | ± | 0,5 |
| 22 | Ti | 4640 | ± | 170 | 5250 | ± | 127 | 5200 | ± | 500 |
| 23 | V | 115 | ± | 13 | 113 | ± | 3 | 102 | ± | 6 |
| 24 | Cr | 355 | ± | 57 | 262 | ± | 5 | 359 | ± | 18 |
| 25 | Mn | 1083 | ± | 16 | 1145 | ± | 65 | 1090 | ± | 50 |
| 26 | Fe | 42967 | ± | 378 | 46950 | ± | 1909 | 43460 | ± | 2000 |
| 27 | Co | | | | | | | 23,5 | ± | 1,2 |
| 28 | Ni | 93 | ± | 4 | 83 | ± | 3 | 81 | ± | 9 |
| 29 | Cu | 296 | ± | 4 | 278 | ± | 7 | 265 | ± | 70 |
| 30 | Zn | 1736 | ± | 10 | 1553 | ± | 89 | 1740 | ± | 90 |
| 31 | Ga | 15,9 | ± | 2,3 | 15,0 | ± | 0,8 | 18,5 | ± | 2,5 |
| 32 | Ge | | | | 2,56 | ± | 0,08 | | | |
| 33 | As | 204 | ± | 4 | 170 | ± | 4 | 204 | ± | 10 |
| 34 | Se | 4 | ± | 0,8 | | | | 3,6 | ± | 0,5 |
| 35 | Br | | | | | | | 9,7 | ± | 0,5 |
| 37 | Rb | 117 | ± | 4 | 120 | ± | 5 | 118 | ± | 6 |
| 38 | Sr | 173 | ± | 4 | 168 | ± | 14 | 206 | ± | 12 |
| 39 | Y | 25,8 | ± | 3 | 20,1 | ± | 0,3 | | | |
| 40 | Zr | 155 | ± | 6 | 138 | ± | 3 | 270 | ± | 70 |
| 41 | Nb | 18,5 | ± | 3,5 | 15,6 | ± | 0,3 | | | |
| 42 | Mo | | | | 3,99 | ± | 0,17 | 2,9 | ± | 1,5 |
| 47 | Ag | 11,1 | ± | 4,4 | | | | 12,0 | ± | 0,6 |
| 48 | Cd | 15,2 | ± | 5,6 | 14,5 | ± | 0,5 | 13,9 | ± | 1,0 |
| 49 | In | | | | | | | 0,42 | ± | 0,05 |
| 51 | Sb | | | | | | | 8,43 | ± | 0,43 |
| 52 | Te | | | | 0,26 | ± | 0,06 | | | |
| 55 | Cs | | | | 14,1 | ± | 0,4 | 14,0 | ± | 0,7 |
| 56 | Ba | 1669 | ± | 76 | 1530 | ± | 34 | 1570 | ± | 90 |
| 57 | La | | | | 38,2 | ± | 1,4 | 42,0 | ± | 2,1 |
| 58 | Ce | | | | 75,9 | ± | 2,3 | 77,9 | ± | 4,0 |
| 59 | Pr | | | | 8,57 | ± | 0,31 | | | |
| 60 | Nd | | | | 32,2 | ± | 0,8 | 34,4 | ± | 4,3 |
| 62 | Sm | | | | 5,95 | ± | 0,21 | 7,4 | ± | 0,4 |
| 63 | Eu | | | | 1,58 | ± | 0,07 | 1,55 | ± | 0,08 |
| 64 | Gd | | | | 6,17 | ± | 0,19 | | | |
| 65 | Tb | | | | 0,860 | ± | 0,030 | 0,92 | ± | 0,05 |
| 66 | Dy | | | | 4,32 | ± | 0,10 | 5,6 | ± | 0,8 |
| 67 | Ho | | | | 0,694 | ± | 0,015 | | | |
| 68 | Er | | | | 2,11 | ± | 0,04 | | | |
| 69 | Tm | | | | 0,273 | ± | 0,010 | | | |
| 70 | Yb | | | | 2,02 | ± | 0,01 | 3,2 | ± | 0,5 |
| 71 | Lu | | | | 0,286 | ± | 0,02 | 0,42 | ± | 0,05 |
| 72 | Hf | | | | | | | 7,1 | ± | 0,4 |
| 73 | Ta | | | | 1,33 | ± | 0,03 | 1,67 | ± | 0,15 |
| 74 | W | 28,7 | ± | 5,1 | 29 | ± | 0,9 | 30,3 | ± | 1,5 |
| 79 | Au | | | | | | | 0,048 | ± | 0,003 |
| 80 | Hg | | | | | | | 7,9 | ± | 0,4 |
| 81 | Tl | | | | 1,73 | ± | 0,07 | | | |
| 82 | Pb | 264 | ± | 8 | 240 | ± | 8 | | | |
| 83 | Bi | | | | 5,03 | ± | 0,2 | | | |
| 90 | Th | | | | 9,87 | ± | 0,9 | 11,3 | ± | 0,6 |
| 92 | U | 32,0 | ± | 4,7 | 29,8 | ± | 0,7 | 31,1 | ± | 1,6 |

Tab. 3.7: Ergebnisse mit Wiederfindungsraten besser als 85% verschiedener Aufschluß-prozeduren und Sedimentproben und Anwendung von ICP-Methoden oder TRFA im Vergleich zur INAA

| | Wiederfindungsrate > 85 % | | Königswasser HCl/HNO ₃ (3:1) | | Druckaufschluß HNO ₃ /HF (3:1) | Druckaufschluß HNO ₃ /HF + HCl (2:1+2) | Mikrowelle HNO ₃ /HF + HCl (2:1+2) | INAA |
|---------|---------------------------|--------|---|--------------|---|---|---|---------------------|
| Ord. Z. | Element | MESS-1 | NIST 1645 | Elb-Sediment | Alle Sediment-Typen | Alle Sediment-Typen | Alle Sediment-Typen | Alle Sediment-Typen |
| 3 | Li | | | | • | • | • | |
| 4 | Be | | | | • | • | • | |
| 11 | Na | | | | | • | • | • |
| 12 | Mg | • | • | • | • | • | • | • |
| 13 | Al | | | | | • | • | • |
| 15 | P | | | | • | • | • | |
| 16 | S | • | • | • | • | • | • | |
| 17 | Cl | | | | | | | • |
| 19 | K | | | | • | • | • | • |
| 20 | Ca | | • | • | • | • | • | • |
| 21 | Sc | | | | • | • | • | • |
| 22 | Ti | | | | • | • | • | • |
| 23 | V | | • | • | • | • | • | • |
| 24 | Cr | | • | | (•) | • | • | • |
| 25 | Mn | • | • | • | • | • | • | • |
| 26 | Fe | • | • | • | • | • | • | • |
| 27 | Co | | | | • | • | • | • |
| 28 | Ni | • | • | • | • | • | • | • |
| 29 | Cu | • | • | • | • | • | • | (•) |
| 30 | Zn | • | • | • | • | • | • | • |
| 31 | Ga | • | • | • | • | • | • | • |
| 33 | As | • | • | • | • | • | • | • |
| 34 | Se | | | | | | | • |
| 35 | Br | | | | | | | • |
| 37 | Rb | | | | | • | • | • |
| 38 | Sr | | | | | • | • | • |
| 39 | Y | | | | | • | • | |
| 40 | Zr | | | | | | | • |
| 41 | Nb | | | | • | • | • | |
| 42 | Mo | | | • | • | • | • | • |
| 47 | Ag | | | | | | | • |
| 48 | Cd | • | • | • | • | • | • | |
| 49 | In | | | | | | | • |
| 51 | Sb | | | | • | • | • | • |
| 53 | I | | | | | | | • |
| 55 | Cs | | | | • | • | • | • |
| 56 | Ba | | | | • | • | • | • |
| 57 | La | • | | | | • | • | • |
| 58 | Ce | • | | | | • | • | • |
| 59 | Pr | • | • | • | • | • | • | • |
| 60 | Nd | • | • | | • | • | • | • |
| 62 | Sm | • | • | • | • | • | • | • |
| 63 | Eu | • | • | • | • | • | • | • |
| 64 | Gd | • | • | • | • | • | • | • |
| 65 | Tb | • | • | • | • | • | • | • |
| 66 | Dy | • | • | • | • | • | • | • |
| 67 | Ho | • | • | • | • | • | • | |
| 68 | Er | • | • | • | • | • | • | |
| 69 | Tm | • | • | • | • | • | • | |
| 70 | Yb | • | • | • | • | • | • | • |
| 71 | Lu | • | • | • | • | • | • | • |
| 72 | Hf | | | | • | • | • | • |
| 73 | Ta | | | | | • | • | • |
| 74 | W | | | | • | • | • | • |
| 79 | Au | | | | | | | • |
| 80 | Hg | | | | | | | • |
| 81 | Tl | | | | • | • | • | |
| 82 | Pb | • | • | • | • | • | • | |
| 83 | Bi | | | | • | • | • | |
| 90 | Th | | | | • | • | • | • |
| 92 | U | | | | • | • | • | • |

3.4.3 Methodenabgleich der Analysen von Sediment-, Schwebstoff- und Filtratproben am Beispiel ausgewählter Elemente

Wie erwähnt, sind alle vier Meßverfahren (ICP-OES, ICP-MS, TRFA und INAA) prinzipiell mit der entsprechenden Probenaufarbeitung im allgemeinen gut geeignet, für die mit der jeweiligen Methode erfaßbaren Elemente richtige Analyseergebnisse zu liefern.

Anhand der bisherigen Untersuchungen konnte jedoch zunächst nicht erkannt werden, ob und inwieweit bei der einen oder anderen Methode die sich mitunter von Probe zu Probe stark ändernde Matrix das Analyseergebnis beeinflussen kann. Matrixeinflüsse lassen sich durch den Einsatz mehrerer Analysemethoden leichter aufdecken, da die verschiedenen Verfahren unterschiedliche Matrixabhängigkeiten zeigen.

Die routinemäßige Anwendung mehrerer Analyseverfahren erhöht die Qualität und Richtigkeit der Analysen, da nach dem Vergleich der Probenmeßergebnisse der unterschiedlichen Methoden, methodisch bedingte Fehler weitestgehend ausgeschlossen werden können.

Zusätzlich standen nicht für alle Elemente Referenzmaterialien mit zertifizierten Werten für die verschiedenen Umweltmatrizes Wasser, Schwebstoff und Sedimente zur Verfügung. Ein Methodenvergleich unter Verwendung der im Projekt bearbeiteten Proben war deshalb auch aus dieser Sicht unbedingt notwendig. Nur so kann eine möglichst große Richtigkeit der Analyseergebnisse erreicht werden.

Für die Auswertung eines Methodenvergleiches sind in der Literatur verschiedene statistische Verfahren beschrieben.

So ermöglicht die grafische Darstellung der Meßergebnisse verschiedener Methoden in Form von Biplots systematische Abweichungen bzw. starke Streuungen zwischen den Methoden zu erkennen. Dabei kann nur eine semiquantitative Bewertung der Unterschiede erfolgen.

Zur statistischen Prüfung signifikanter Unterschiede zwischen zwei Methoden ist der erweiterte t-Test nach Doerffel (1992) geeignet. Er beruht auf der Grundlage, daß bei Äquivalenz der beiden Meßserien, die Differenzen der beiden Analysenwerte einer Probe regellos um den Wert Null schwanken.

Zur statistischen Prüfung signifikanter Unterschiede von mehr als zwei Methoden kann die zweifache Varianzanalyse, detailliert beschrieben bei Storm (1986), durchgeführt werden.

Die Analyseergebnisse der verschiedenen Methoden zeigten für die meisten Elemente keine signifikanten Unterschiede ($P = 0,95$). Bei einigen Elementen wurden jedoch mit den verschiedenen Analyseverfahren unterschiedliche Konzentrationen bestimmt. Die Ursache hierfür konnte nur teilweise aufgedeckt werden.

Exemplarisch seien hier einige Beispiele dargestellt.

Bei den Elbe-Sedimentanalysen zeigt der Biplot für das Element **Mangan** (Methodenvergleich von ICP-OES ; ICP-MS ; TRFA gegenüber INAA) (**Abb. 3.17**), daß keine methodisch bedingten systematischen Abweichungen bestehen. Die Meßergebnisse streuen regellos um die Gerade mit dem Anstieg = 1. Die zweifache Varianzanalyse bestätigt den Augenschein quantitativ, daß keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Methoden bestehen, die das bevorzugte Anwenden einer Methode rechtfertigen würden.

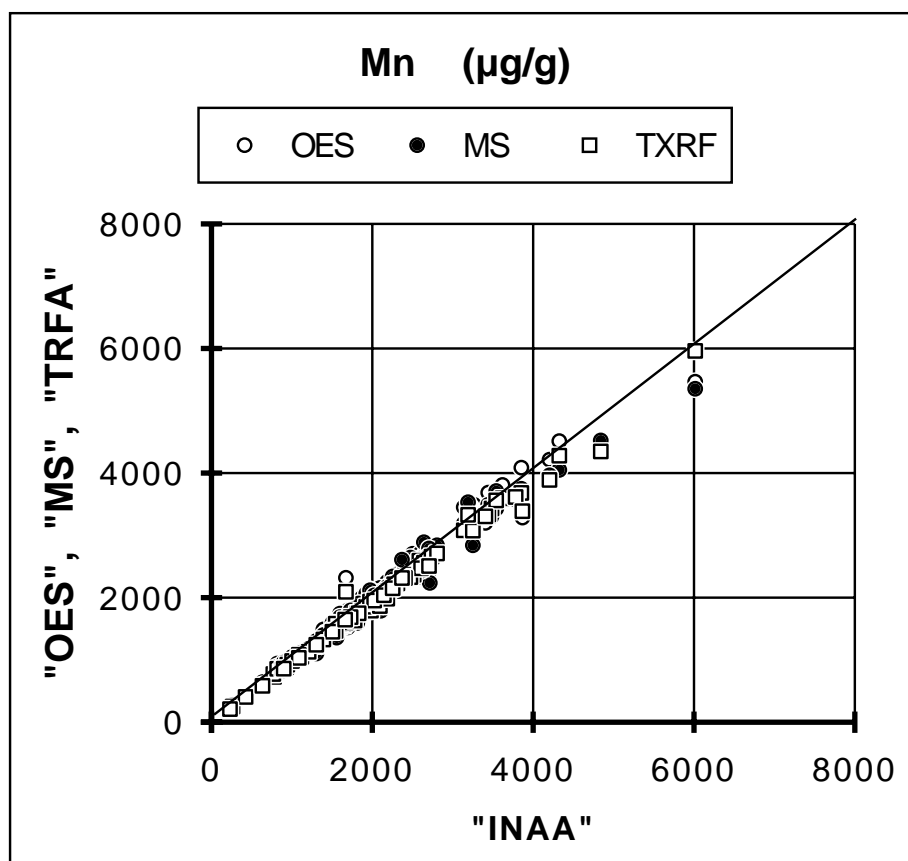


Abb. 3.17: Methodenvergleich für das Element Mangan im Sediment

Etwas weniger gut stimmen die Analysenergebnisse von **Zink** im Elbsediment überein. Schon aus der grafischen Darstellung (**Abb. 3.18**) ist ersichtlich, daß zwischen den Methoden zum Teil systematische Abweichungen existieren. Mittels der zweifachen Varianzanalyse konnte weiterhin festgestellt werden, daß sich die Meßergebnisse der verschiedenen Methoden signifikant unterscheiden. So liegen z.B. die ICP-MS-Werte fast immer deutlich unter den entsprechenden INAA-Werten, während die ICP-OES-Werte häufig höher ausfallen. Die Aufschlußlösungen waren für die ICP-MS bezüglich der Zn-Konzentrationen zu wenig verdünnt. Bei Gehalten über 0,8 mg/L treten am Detektor des Massenspektrometers durch zu hohe Zählraten Minderbefunde auf. Zwischen den Ergebnissen der TRFA und INAA bestehen dagegen keine signifikanten Unterschiede, wie es **Abb. 3.18** und ein erweiterter t-Test bestätigen. Die Meßergebnisse der TRFA und der INAA sind deshalb wegen der guten Übereinstimmung der Zinkgehalte in den Sedimenten für die weitere Auswertung zu bevorzugen.

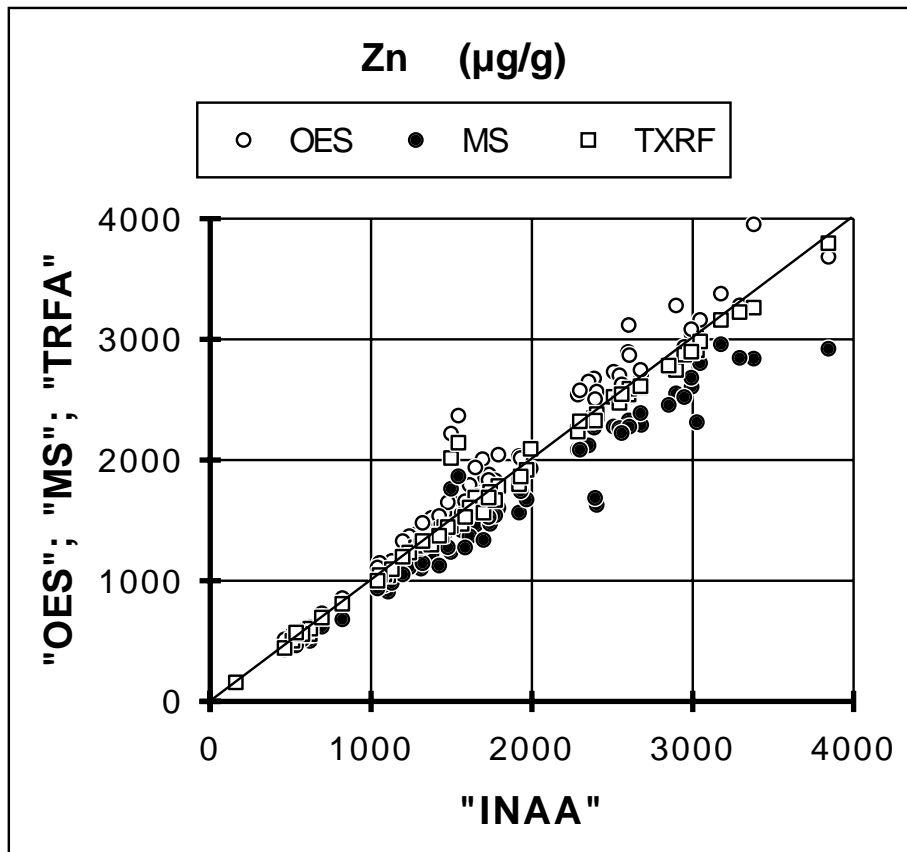


Abb. 3.18: Methodenvergleich für das Element Zink im Sediment

Bei den Analysen der **Schwebstoffe** war generell eine größere Streuung der Meßergebnisse zu verzeichnen als bei denen der Sedimente. Dies wird meist bereits aus der grafischen Darstellung der Gehalte ersichtlich z.B. bei den **Kaliumkonzentrationen** (Abb. 3.19). Die zweifache Varianzanalyse weist jedoch die Abweichungen als rein zufällige Streuungen aus. Neben unterschiedlichen Wiederholpräzisionen der verschiedenen Analysemethoden spielt bei den Schwebstoffen sicher die relativ große Inhomogenität des Probenmaterials eine entscheidende Rolle. Bei ähnlichen Präzisionen ist deshalb keine bestimmte Meßmethode zu bevorzugen.

Bei den Schwebstoffuntersuchungen ergaben sich zunächst bei der Analyse von **Nickel** Schwierigkeiten. Die zum Teil starken Streuungen zwischen den verschiedenen Methoden bei ein und der selben Schwebstoffprobe ließen vermuten, daß während der Probenaufarbeitung Ni-Kontaminationen aufgetreten waren (Abb. 3.20). Da für die Sedimente keine ähnlich großen Streuungen gefunden wurden, wurde die Ursache schließlich in der Filtrationsapparatur lokalisiert, bei der für die Gaszufuhr anfangs Nickel-beschichtete Steckverbindungen benutzt wurden. Nach dem Austausch gegen nickelfreie Kunststoffkupplungen konnten die Ni-Kontaminationen beseitigt werden.

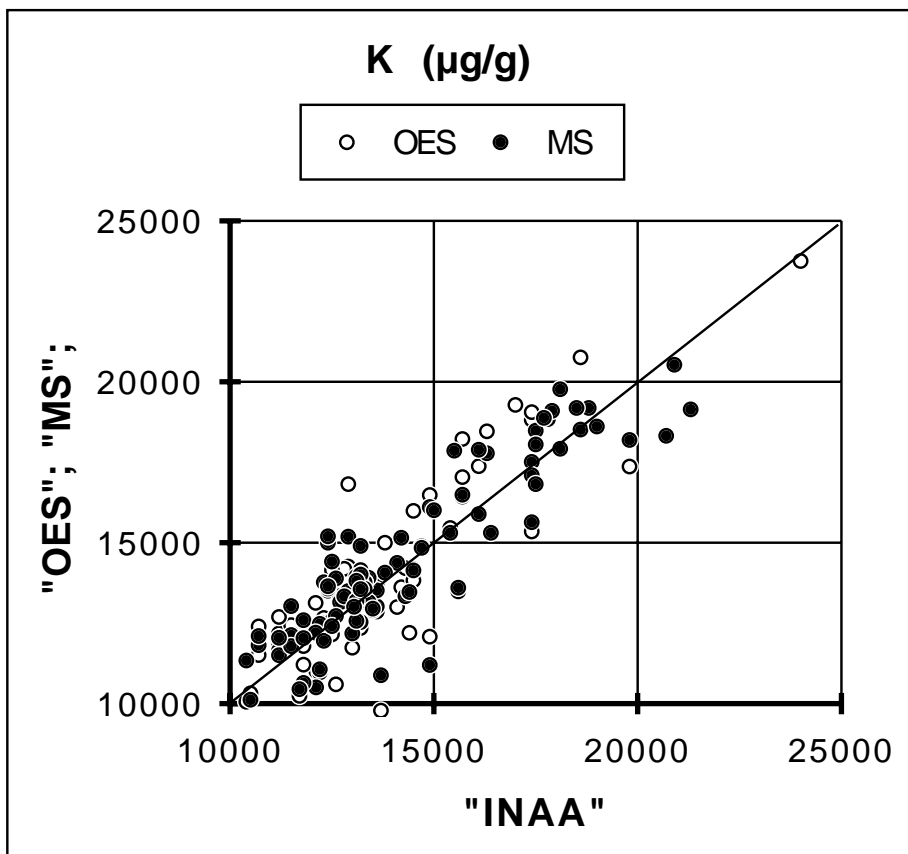


Abb. 3.19: Methodenvergleich für das Element Kalium im Schwebstoff

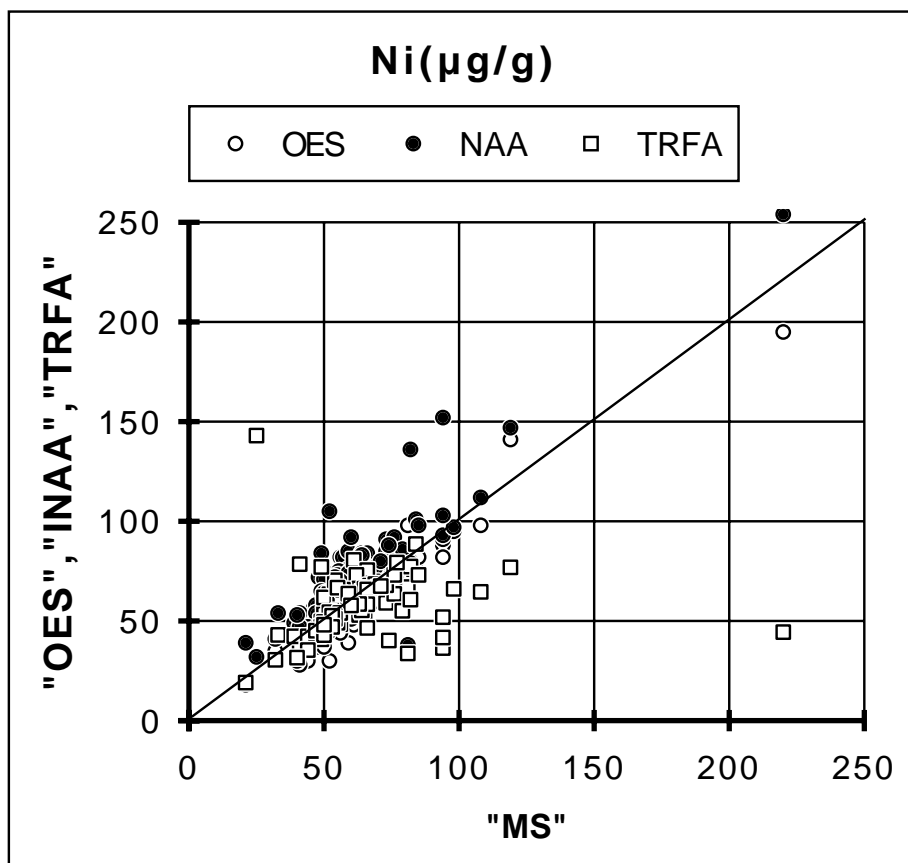


Abb. 3.20: Methodenvergleich für das Element Nickel im Schwebstoff

Die Schwebstoff- und Sedimentproben aller Probennahmekampagnen wurden mit den vier verschiedenen Meßverfahren untersucht und die Analysendaten kritisch verglichen. Bei den Ergebnissen einiger Elemente vor allem von Zr und Hf stellte sich heraus, daß selbst der Totalaufschluß nicht in der Lage war, diese Elemente vollständig in Lösung zu bringen. Der sorgfältige Vergleich der Resultate der Elementgehalte der aufgeschlossenen Proben mit denen der zerstörungsfreien INAA zeigte, daß bei einigen Minderbefunde und bei anderen Störungen z.B. durch Interferenzen festzustellen waren. Bei dem Methodenvergleich wurde deshalb oft auf die Ergebnisse der INAA zurückgegriffen. Neben den Problemen des Totalaufschlusses wurden bei den ICP-MS-Analysen auch Störungen durch Molekül-Isotopen-Interferenzen festgestellt, die für einige Elemente nicht korrigiert werden konnten. Für jedes Element und jede einzelne Schwebstoff- und Sedimentprobe wurden die Analysenwerte der verschiedenen Meßverfahren kritisch verglichen.

Wegen des relativ hohen Arbeitsaufwandes bei der Vorbereitung von **Filtrat**proben für die INAA, den häufig sehr niedrigen Konzentrationen und damit verbundenen langen Meßzeiten bei der TRFA, wurden für die Multielementbestimmung in den Filtraten routinemäßig nur die ICP-OES und die ICP-MS eingesetzt. Für eine ganze Reihe von Elementen lieferten die ICP-OES und die ICP-MS gut übereinstimmende Konzentrationswerte, sodaß beide Methoden gleichberechtigt eingesetzt werden können. Die ICP-OES reagiert generell weniger empfindlich auf Matrixeinflüsse z.B. bei salzhaltigen Proben. Die ICP-MS dagegen besitzt eine höhere Nachweisstärke und ist daher für die Bestimmung von Spurenstoffen besser geeignet. Exemplarisch wurden bereits auf Seite 39 die Analyseergebnisse der beiden Methoden für die Elemente Strontium und Barium in **Abb. 3.12** und **Abb. 3.13** dargestellt.

3.4.4 Elementspeziesanalytik

Für die Bestimmung der Organometallspezies wurden die gleichen Sedimentproben wie für die Elementanalytik verwendet.

Probenvorbereitung

Für die Speziesanalytik wurden die Proben aufgetaut und ohne weitere Behandlung der Probenaufarbeitung unterzogen. Eine Gefriertrocknung der Sedimente kommt nicht in Betracht, da dies zu einer Verflüchtigung von Organometallverbindungen, wie Methylquecksilber oder Tetraäthylzinn führt (Jantzen (1992)). Um die Organometallspezies detektieren zu können, müssen sie aus dem Sediment extrahiert und chromatographisch getrennt werden. Das Fließdiagramm in **Abb. 3.21** gibt das Vorgehen kurz wieder. Das feuchte Sedi-

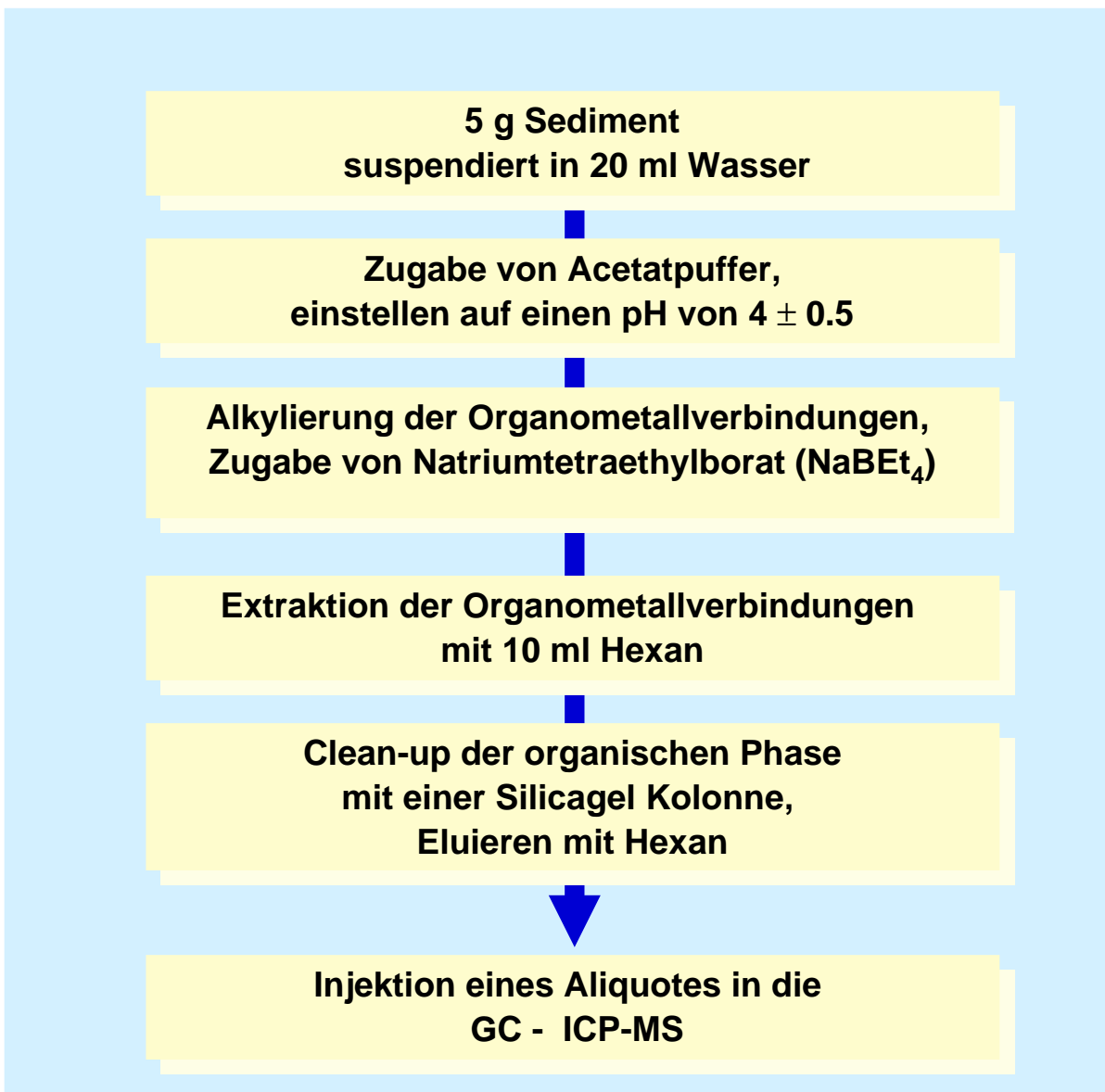


Abb. 3.21: Fließdiagramm zur Probenvorbereitung der Natriumtetraethylborat-Methode für die Bestimmung von Organometallverbindungen in Sedimenten

ment (5 g Trockensubstanz) wird mit Wasser zu einer Suspension verdünnt (auf 20 mL) und auf pH 4 gepuffert, mit 10 mL Hexan versetzt und mit vier Portionen zu 100 µL einer 10%-igen wäßrigen Natriumtetraethylborat-Lösung versetzt. Tetrapropylzinn wird als interner Standard benutzt. Der Hexanextrakt wird abgetrennt und über Kieselgel gereinigt. Die Ausbeuten der Extraktion liegen zwischen 70 % und 85 % (Jantzen, Wilken (1991), Jantzen, Prange (1995)).

Bestimmung und Identifizierung

1 µL des Hexan-Extraktes wird auf eine 30-m-Quarz-Kapillarsäule eines Gaschromatographen gegeben und nach Spezies getrennt. Der Gaschromatograph ist über ein geheiztes Quarzrohr mit einem ICP-MS-Gerät gekoppelt. Die chromatographisch getrennten Spezies werden anhand ihrer Retentionszeiten und ihrer Isotope identifiziert. Im Plasma des ICP werden sie ionisiert und die Metallionen massenspektrometrisch detektiert. Die für die simultane Bestimmung der Organometallspezies neuentwickelte Kopplung ist in **Abb. 3.22** dargestellt. Mit dieser Gerätekopplung können verschiedene Organometallspezies on-line und simultan, sehr empfindlich nachgewiesen werden (Prange, Jantzen (1995)).

Quantifizierung

Für die Quantifizierung wurde eine externe Kalibrierung eingesetzt. Standards mit 3 Konzentrationslevels wurden vorbereitet und hiermit unbelastetes Sediment entsprechend gespiked. Zur Überprüfung der Blindwerte wurden parallel Blindproben analysiert.

Analytische Charakterisierung

Die absoluten Nachweisgrenzen der GC-ICP-MS Kopplung liegen für Zinn bei 50 fg, für Blei bei 100 fg und für Quecksilber bei 500 fg (Prange, Jantzen (1995)). Die experimentellen Nachweisgrenzen bezogen auf das Elbsediment betragen für Zinn 100 ng/kg TS, für Blei

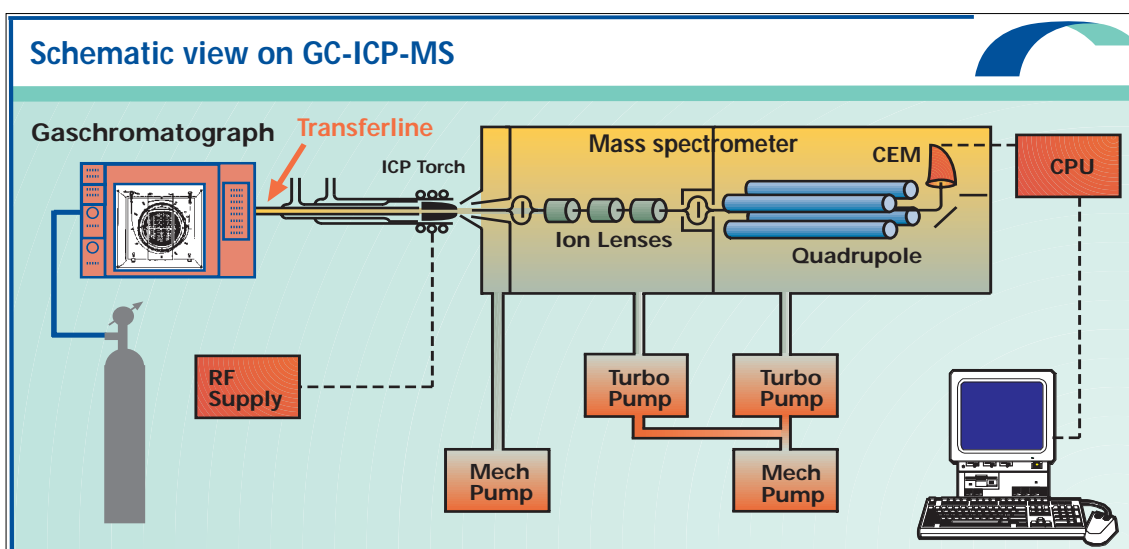


Abb. 3.22: Schematische Darstellung des GC-ICP-MS-Kopplung zur simultanen Bestimmung von Organometallspezies

200 ng/kg TS und für Quecksilber 1 µg/kg TS. Diese Berechnung basiert auf einer Sedimente-inwaage von 10 g Trockengewicht, Extraktion mit 10 mL Hexan, einer Injektion von 1 µL und einer 100%igen Wiederfindung (Jantzen, Prange (1995)). Das Verfahren wurde mit gespikten Blindsedimenten kalibriert. Zur Kontrolle der Analysen der Butylzinnspezies konnten zusätzlich Standardreferenzmaterialien herangezogen werden. Die Ergebnisse hiervon sind in **Tabelle 3.8** wiedergegeben (Kuballa et al. (1995)).

Für bleiorganische Verbindungen sind keine Referenzmaterialien verfügbar. Für Quecksilber ist erst seit kurzer Zeit ein Sediment der IAEA (Internat. Atomic Energy Agency) mit zertifiziertem Methylquecksilbergehalt erhältlich, so daß hier noch Untersuchungen folgen werden.

Tab. 3.8: Genauigkeit und Richtigkeit der Natriumtetraethylborat-Methode im Vergleich mit zertifizierten Werten von zwei Standardreferenzmaterialien (PACS-1, marines Sediment; CRM-462, Küstensediment) nach Kuballa et al. (1995).

| | Monobutylzinn [µg/kg TS] | Dibutylzinn [µg/kg TS] | Tributylzinn [µg/kg TS] |
|--|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| PACS-1 | | | |
| zertifiziert | 280±170 | 1160±180 | 1270±220 |
| NaBEt ₄ -Methode ^a | 520±150 | 1310±210 | 1150±200 |
| CRM-462 | | | |
| zertifiziert | n.z. | 128±16 | 70±14 |
| NaBEt ₄ -Methode ^a | 102±38 | 105±19 | 61±9 |

n.z.: nicht zertifiziert

^a Mittelwert ± Standardabweichung von drei Proben

3.4.5 Analytische Qualitätssicherung

Bei der beschriebenen Analytik wurden hohe Anforderungen an die Qualitätssicherung gestellt. Die Analyseergebnisse wurden jeweils mehrfach abgesichert:

- alle bestimmten Konzentrationen wurden wie beschrieben **mit** denen der **anderen Analysemethoden verglichen**
- jedes Analyseverfahren wurde durch häufigen Einsatz von zertifizierten **Referenzmaterialien** (CRM) und
- zusätzlich durch die Teilnahme an **Ringanalysen** überprüft.

Bei den Aufschlüssen der Schwebstoffe und Sedimente wurde je Aufschlußring (6 Ringpositionen) ein Referenzmaterial aufgeschlossen und eine Blindwertprüfung der Reinigungsaufschlüsse durchgeführt.

Bei der INAA wurde als jede 5. - 10. Probe ein Referenzmaterial eingesetzt.

Zur Überprüfung der Elbe-Filtratproben wurden die CRM's 1643c, 1643d (trace elements in water) von NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) und SLRS-3 (river water), CASS-1, CASS-2 (near-shore seawater) und NASS-2 (ocean water) vom National Research Council Canada verwendet. Für die Schwebstoff- und Sedimentanalysen wurden die CRM's 1645 (river sediment), 1648 (urban particulate matter) von NIST, MESS-1, MESS-2 (marine sediment) vom National Research Council Canada und GBW 07306 (stream sediment), GBW 07313 (marine sediment) vom National Research Centre for CRM's in China angewandt. Während in den CRM's MESS-1 und MESS-2 nur wenige Elementgehalte verglichen werden können, sind in den chinesischen Sedimenten 46 - 50 Elemente zertifiziert. Die Übereinstimmung der Ergebnisse der Referenzmaterialien mit den zertifizierten Werten war insgesamt recht gut.

Neben diesen ständigen qualitätssichernden Maßnahmen wurden die Analyseverfahren auch durch Ringversuche überprüft. 1995 wurde an einem Ringversuch über Schwermetallanalysen von Elbsedimenten teilgenommen, der vom Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt organisiert wurde. Bei diesem Ringversuch waren die Elementgehalte von As, Pb, Cd, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Hg und Zn in schwebstoffbürtigem Sediment der Elbe zu bestimmen. 29 Labore haben je 2 g gefriergetrocknetes und gesiebtes Sediment auf verschiedene Weise aufgeschlossen und mit unterschiedlichen Verfahren analysiert. Bei der INAA wurden die Probe direkt ohne Aufschluß untersucht. Für die TRFA, die ICP-OES und ICP-MS wurden die Proben nach einem Totalaufschluß analysiert. Die anderen Labore arbeiteten überwiegend mit einem Königswasseraufschluß. Eine Übersicht der GKSS-Ergebnisse im Vergleich zum Mittelwert der 29 Labore ist in **Tab. 3.9** und in **Abb. 3.23** wiedergegeben. Die Ergebnisse der INAA wurden bei der Mittelwertbestimmung der Ringanalyse nicht berücksichtigt.

Der Vergleichsvariationskoeffizient der ermittelten Konzentrationen der Elemente Pb, Cd,

Tab. 3.9: Ergebnisse der Ringanalyse von schwebstoffbürtigem Sediment (29 Labore)
(organisiert vom Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, 1995)

| Element | Konz. Mittelwert | Stand. Abweich. | rel. Stand. Abw. | Konz. TRFA | Abw. vom Mittelw. | Konz. ICP-MS | Abw. vom Mittelw. | Konz. ICP-OES | Abw. vom Mittelw. | Konz. INAA | Abw. vom Mittelw. |
|---------|------------------|-----------------|------------------|------------|-------------------|--------------|-------------------|---------------|-------------------|------------|-------------------|
| | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % |
| As | 25,9 | 6,4 | 25 | 31,4 | 21 | 32,9 | 27 | | | 29,3 | 13 |
| Pb | 113 | 9 | 8,0 | 128 | 13 | 106 | -6,2 | 116 | 2,7 | | |
| Cd | 6,02 | 0,54 | 9,0 | 5,98 | -0,7 | 6,2 | 3,0 | | | 5,38 | -11 |
| Cr | 118 | 14 | 12 | 130 | 10 | 134 | 14 | 132 | 12 | 146 | 24 |
| Fe | 42291 | 2382 | 5,6 | 44460 | 5,1 | 41550 | -1,8 | 44050 | 4,2 | 44830 | 6,0 |
| Cu | 112 | 6 | 5,4 | 114 | 1,8 | 111 | -0,9 | 114 | 1,8 | | |
| Mn | 2004 | 112 | 5,6 | 1995 | -0,4 | 2026 | 1,1 | 2098 | 4,7 | 2071 | 3,3 |
| Ni | 65,4 | 6,0 | 9,2 | 75,3 | 15 | 72,3 | 11 | 74,5 | 14 | 64,7 | -1,1 |
| Hg | 3,9 | 0,4 | 10 | 3,87 | -0,8 | | | | | 3,6 | -7,7 |
| Zn | 1120 | 48 | 4,3 | 1173 | 4,7 | 1181 | 5,4 | 1176 | 5,0 | 1167 | 4,2 |

Cu, Fe, Mn und Zn aller Laboratorien betrug 4 bis 9 %, der für die Elemente Hg und Cr 10 und 12 %. Bei Arsen wurde eine größere Streuung von 25 % ermittelt. Die in unserem Labor bestimmten Resultate für Fe, Cu, Mn, Hg und Zn zeigten gute Übereinstimmung mit den Labor-Mittelwerten. Die Abweichungen betragen weniger als 8 %. Nur bei den Analysen von Cd und Pb wichen die Ergebnisse einzelner Verfahren um 11 und 13 % vom Mittelwert ab. Die Ni-Werte lagen mit Ausnahme der Werte der INAA um 11 bis 15 % über dem Mittelwert. Bei Arsen und Chrom lagen die von uns bestimmten Werte über dem Mittelwert der anderen Laboratorien. Bei Arsen ergaben sich z. B. Mehrbefunde von 13 bis 27 %. Die gute Übereinstimmung mit den Werten der INAA, für die kein Aufschluß erforderlich ist, legt nahe, daß diese Mehrbefunde auf unvollständige Aufschlüsse anderer Labore zurückzuführen sind.

1997 wurde ein weiterer Ringversuch über Schwermetallgehalte von zwei Bodenproben innerhalb des Verbundprojektes "geogene Hintergrundbelastung im Elbeeinzugsgebiet" vom Institut für Analytische Chemie der Universität Leipzig (Werner et al. (1997)) organisiert und ausgewertet. An diesem Ringversuch nahmen 11 Institutionen teil. Das Institut für Physikalische und Chemische Analytik des GKSS-Forschungszentrum beteiligte sich als einziges Institut mit vier verschiedenen Multielement-Analyseverfahren und der Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) für Quecksilber daran. Bei der Auswertung des Ringversuchs wurden nur die Ergebnisse der ICP-OES, ICP-MS und Kaltdampf-AAS direkt berücksichtigt. Die Bestimmung der Elementgehalte sollte aus dem Königswasser-löslichen Anteil entsprechend der DIN 38414, Teil 7 erfolgen. Die statistische Auswertung wurde von der Universität Leipzig nach DIN ISO 5725 durchgeführt. Ein Vergleich mit Vollaufschlüssen der Bodenproben wurde nicht diskutiert. Die Ergebnisse aller 11 Labore sind in den Abb.

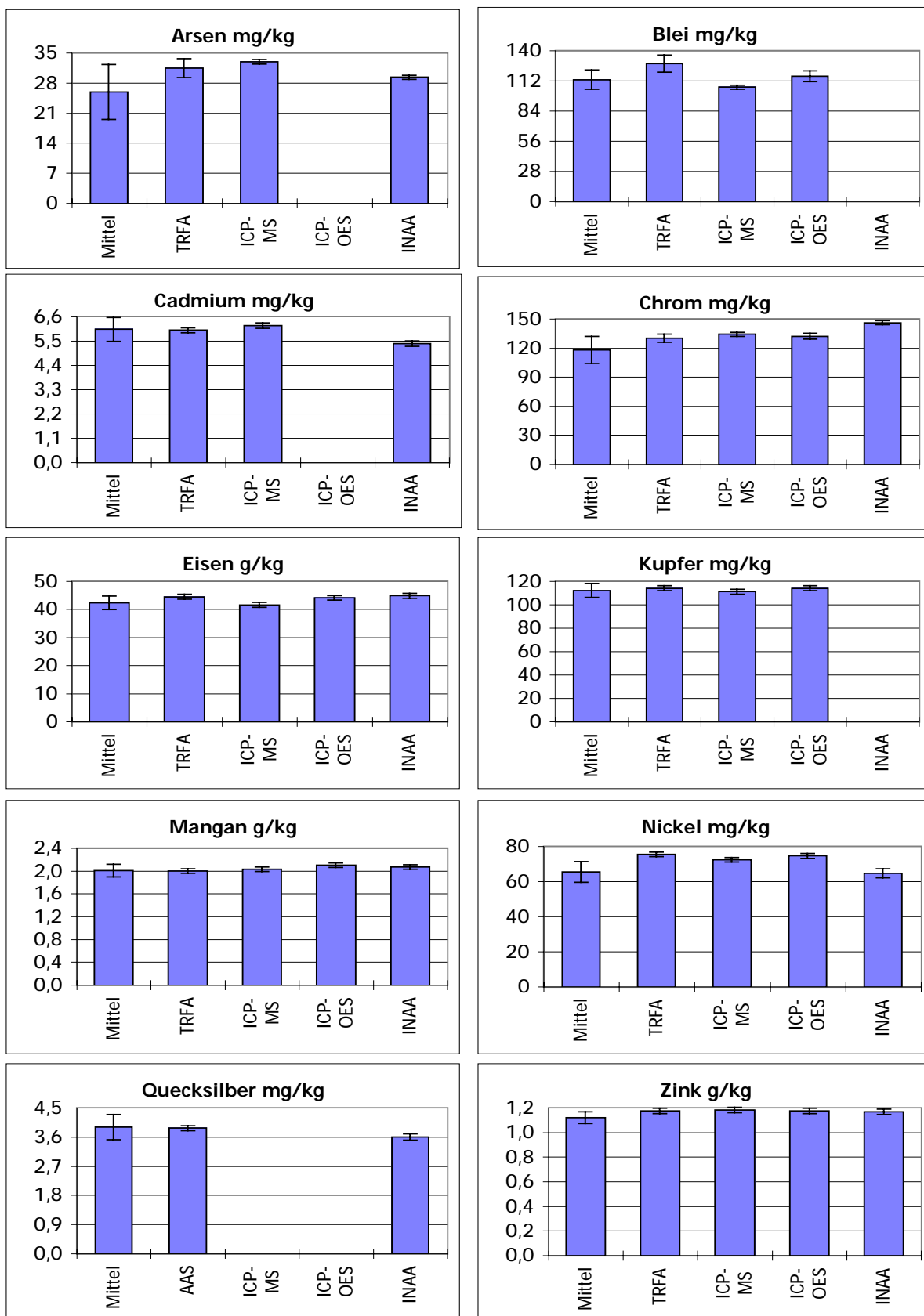


Abb. 3.23: Ergebnisse der Ringanalyse von schwebstoffbürtigem Sediment (29 Labore)
(Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, 1995)

4.10 - 4.31 im Band 3 dargestellt. Eine Übersicht der GKSS-Ergebnisse im Vergleich zum Mittelwert der Labore ist in den **Tab. 3.10** und **3.11** wiedergegeben. Der große Unterschied der mit der INAA bestimmten Chromgehalte zu den niedrigeren der mit Königswasser aufgeschlossenen Proben liegt sicher an dem unvollständigen Aufschluß. Dies zeigten auch schon die Ergebnisse der Aufschlußuntersuchungen (s. Kap. 3.4.2). Auch die mit INAA und ICP-MS bestimmten Mangangehalte liegen über den Mittelwerten, stimmen aber untereinander gut überein.

Tab. 3.10: Ergebnisse der Ringanalyse von Bodenprobe 1

(Auswertung durch das Institut für Analytische Chemie, Universität Leipzig, 1997)

| Element | Konz. Mittelwert | Stand. Abweich. | rel. Stand. Abw. | Konz. TRFA | Abw. vom Mittelw. | Konz. ICP-MS | Abw. vom Mittelw. | Konz. ICP-OES | Abw. vom Mittelw. | Konz. INAA | Abw. vom Mittelw. |
|---------|------------------|-----------------|------------------|------------|-------------------|--------------|-------------------|---------------|-------------------|------------|-------------------|
| | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % |
| As | 13,6 | 1,8 | 13 | 10,9 | -20 | 13,7 | 1,1 | 14,9 | 9,4 | 18,8 | 38 |
| Pb | 28,1 | 2,4 | 8,4 | 29,3 | 4,3 | 29,4 | 4,6 | 28,3 | 0,6 | | |
| Cd | 0,30 | 0,06 | 20 | | | 0,33 | 10 | 0,39 | 30 | | |
| Co | 10,9 | 0,6 | 5,5 | | | 10,4 | -4,3 | 11,0 | 0,9 | 11,0 | 0,9 |
| Cr | 47,0 | 2,2 | 4,6 | 41,3 | -12 | 50,4 | 7,2 | 46,9 | -0,1 | 87 | 84 |
| Fe | 27700 | 1400 | 5,1 | 27000 | -2,5 | | | 26000 | -6,1 | 28800 | 4,0 |
| Cu | 26,3 | 1,7 | 6,3 | 25,5 | -3,0 | 25,4 | -3,4 | 25,9 | -1,6 | | |
| Mn | 576 | 42 | 7,3 | 551 | -4,3 | 656 | 14 | 555 | -3,6 | 650 | 13 |
| Ni | 31,7 | 1,9 | 6,0 | 32,0 | 0,9 | 32,3 | 1,7 | 32,2 | 1,6 | 33,0 | 4,1 |
| Zn | 74 | 5 | 6,8 | 70 | -5,4 | 73 | -1,4 | 74 | 0,0 | 75 | 1,2 |

Tab. 3.11: Ergebnisse der Ringanalyse von Bodenprobe 2

(Auswertung durch das Institut für Analytische Chemie, Universität Leipzig, 1997)

| Element | Konz. Mittelwert | Stand. Abweich. | rel. Stand. Abw. | Konz. TRFA | Abw. vom Mittelw. | Konz. ICP-MS | Abw. vom Mittelw. | Konz. ICP-OES | Abw. vom Mittelw. | Konz. INAA | Abw. vom Mittelw. |
|---------|------------------|-----------------|------------------|------------|-------------------|--------------|-------------------|---------------|-------------------|------------|-------------------|
| | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % | mg/kg | % |
| As | 46,5 | 5,4 | 12 | 40,1 | -14 | 45,0 | -3,3 | 48,4 | 4,2 | 52,5 | 13 |
| Pb | 92 | 8 | 8,2 | 88 | -4,5 | 98 | 6,2 | 88 | -4,5 | | |
| Cd | 1,60 | 0,14 | 8,8 | | | 1,58 | -1,3 | 1,8 | 13 | | |
| Co | 19,1 | 1,1 | 6,0 | | | 18,3 | -4,1 | 19,6 | 2,7 | 19,1 | 0,1 |
| Cr | 49,4 | 5,3 | 11 | 45,4 | -8,0 | 53,4 | 8,2 | 47,4 | -4,0 | 86,1 | 74 |
| Fe | 36200 | 600 | 1,7 | 34200 | -5,5 | | | 34100 | -5,8 | 39000 | 7,7 |
| Cu | 176 | 11 | 6,0 | 171 | -2,7 | 174 | -1,0 | 176 | 0,2 | | |
| Mn | 759 | 32 | 4,2 | 764 | 0,6 | 953 | 25 | 747 | -1,6 | 900 | 19 |
| Ni | 33,4 | 2,9 | 8,7 | 35,3 | 5,7 | 33,8 | 1,3 | 33,0 | -1,3 | 36,4 | 9,0 |
| Zn | 211 | 14 | 6,8 | 203 | -4,0 | 204 | -3,7 | 211 | -0,1 | 222 | 5,0 |

4 Ergebnisse und Diskussion der Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentuntersuchungen im Längsprofil der Elbe

Im Rahmen dieses Forschungsprojekts wurden erstmalig Längsprofile des gesamten Elbstroms untersucht. Dabei wurden zu unterschiedlichen Jahreszeiten und Abflüssen in sechs Kampagnen neben Gewässergüteparametern Konzentrationsprofile von über 60 Elementen bestimmt.

4.1 Gewässergüteparameter

Neben der Erfassung der Elementkonzentrationen dient die gleichzeitige Bestimmung von Gewässergüteparametern, wie Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Schwebstoffgehalt, Sauerstoffgehalt, die Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen und der Gehalt an Adsorbierbaren Organischen Halogeniden (AOX) im Oktober 1993, Mai 1994, September 1995 und April 1996 der zusätzlichen Charakterisierung des zugehörigen Wasserkörpers. Die entsprechenden Elbe-Längsprofile sind im **Anhang** in den **Abb. 3a - 10b** dargestellt. Im Anhang finden sich auch Medianwerte für die verschiedenen Gewässergüteparameter der einzelnen Kampagnen.

Die **Temperatur**profile verlaufen einander ähnlich (s. **Anhang Abb. 3a** und **3b**). Die niedrigsten Temperaturen lagen jeweils im Quellbereich, im Riesengebirge. Das höchste Temperaturniveau wurde im September 1995 mit über 17 °C erreicht, das niedrigste im April 1996 mit etwa 12 °C (**Abb. 4.1**). Während im Frühjahr 1996 die Temperaturen unterhalb Hamburgs zur Nordsee hin stark abfielen, blieben sie im Herbst 1995 im Tidebereich nahezu konstant.

Die Längsprofile der **pH-Werte** zeigen in der Regel von der Quelle in Richtung Mündung ansteigende Verläufe (s. **Anhang Abb. 4a** und **4b**). Im Quellgebiet wurden pH-Werte unter 6 bestimmt. Aufgrund der verstärkten biologischen Aktivität und dem damit verbundenen Verbrauch von Kohlendioxid waren die pH-Werte im Frühjahr höher als im Herbst. So stiegen z. B. im Mai 1994 die Werte bis maximal 9, im September 1995 aber nur bis 8 an (**Abb. 4.2**). Direkt unterhalb der Abwassereinleitung der Synthestia-Werke wurden extrem niedrige pH-Werte von etwa 2,8 in der Elbe gefunden.

Die Elbelängsprofile der elektrischen **Leitfähigkeit** werden bei den vier Kampagnen vor allem durch den Saalezufluß und durch den Nordseewassereintrag geprägt (s. **Anhang Abb. 5a** und **5b**). Die Einmündung der Saale erhöht durch ihre relativ hohe Salzfracht zunächst besonders die Leitfähigkeit auf der linken Uferseite der Elbe; erst nach über 100 km führt die Vermischung des Wasserkörpers zum gleichen, angehobenen Niveau auf beiden Uferseiten. Da die Salzkonzentration der Saale im Untersuchungszeitraum beträchtlich abgenommen hat, fällt der Leitfähigkeitssprung im Jahr 1996 wesentlich geringer aus als noch 1993 (**Abb. 4.3**). Durch die kräftige Vermischung mit dem salzigen Nordseewasser gibt es in der Tideelbe eine äußerst raschen

und hohen Anstieg der Leitfähigkeit. Der genaue Ort des steilen Anstiegs hängt vom Oberwasserabfluß und von der genauen Phase der Tide ab. Zusätzlich zu Saale und Nordsee erhöhen auch noch die Synthesia-Werke im lokalen Maßstab die Leitfähigkeit der Elbe.

Die **Schwebstoffgehalte** in der Elbe schwanken um mehr als zwei Größenordnungen (s. **Anhang Abb. 6a** und **6b**). Im Tidebereich unterhalb Hamburgs fallen für alle Kampagnen die besonders hohen Gehalte der Trübungszone auf; sie erreichen bis zu 330 mg/L. Die Trübungszone entsteht durch hydrodynamische Effekte beim Zusammentreffen des salzigen Nordseewassers mit dem Süßwasser der Elbe. Ihre Lage und Ausprägung kann mit der Stärke des Wasserabflusses schwanken. Im tschechischen Teil der Elbe dagegen sind die Schwebstoffgehalte im allgemeinen sehr niedrig (unter 10 mg/L) (**Abb. 4.4**). Besonders im Frühjahr können aber Hochwasser aufgrund von starken Regenfällen und Schneeschmelze durch Bodenerosionen und Resuspension von abgelagertem Material zu extremen Schwebstoffgehalten führen, was **Abb. 4.4** für die Kampagne vom April 1996 veranschaulicht. Im mittleren Teil der Elbe ist die Variation der Schwebstoffmenge nicht allein auf verschiedene Wasserabflüsse und Jahreszeiten zurückzuführen. Dies beweisen die Gehalte der Proben vom Mai 1994 und April 1996, die bei gleichem Abflußwert von 1050 m³/s (Neu Darchau) genommen wurden. Möglicherweise deutet sich 1996 eine – durch den Bau neuer Klärwerke bewirkte – Reduzierung in der Einleitung von zusätzlichem, zivilisatorisch bedingtem, schwebefähigem Material an.

Die **Sauerstoffkonzentrationen** lagen bei den vier Kampagnen fast immer deutlich über dem fishkritischen Wert von 4 mg/L O₂ (s. **Anhang Abb. 7a** und **7b**). Nur im Oktober 1993 wurden bei Lysa (Tschechien) noch bedenklich niedrige Gehalte von 3,0 mg/L gemessen (**Abb. 4.5**). Dieses Sauerstoff-Loch wurde aber bei den späteren Kampagnen nicht wiedergefunden. Weitläufig lagen die Sauerstoffkonzentrationen über 8 mg/L und stiegen mit Ausnahme von 1995 (**Abb. 4.5**) im Flußverlauf an. Im Bereich der Trübungszone bzw. kurz davor, unterhalb des Hamburger Hafens, konnte bei allen Beprobungen ein deutliches Absinken der Sauerstoffgehalte beobachtet werden, das durch ein vermehrtes Absterben von Algen entsteht, verursacht durch ein Ungleichgewicht zwischen Produktion und Abbau aufgrund der erhöhten Wassertiefe und dadurch bedingte verminderte Lichtverhältnisse (Schröder (1997)). Die Werte unterschritten dort aber nie 6,0 mg/L. In den Frühjahren lagen die Sauerstoffkonzentrationen wahrscheinlich aufgrund der höheren biologischen Aktivität im allgemeinen über denen vom Herbst. Im Mai 1994 wurden im Elbabschnitt von Dresden bis Stade besonders hohe Sauerstoffwerte gemessen, sodaß die Sauerstoffsättigung die 100%-Marke weit überschritt.

Der Gehalt an **Gesamt-Stickstoff** lag nur im Quellbereich bei der natürlichen Grundbelastung der Elbe von weniger als 2 mg/L (ARGE ELBE (1991)) (s. **Anhang Abb. 8a** und **8b**). Unterhalb der Synthesia-Werke wurden bei allen Beprobungen relativ gleichmäßige Werte um 6 mg/L gemessen (**Abb. 4.6**). Dies liegt wohl daran, daß Stickstoff vor allem aus diffusen Quellen in die

Elbe gelangt, wenn auch die Synthesia-Werke und meist auch die Chemiewerke an der Bilina die Elbe noch zusätzlich punktuell belasten.

Auch der Gehalt an **Gesamt-Phosphor** lag meist nur im Quellbereich bei der natürlichen Grundbelastung der Elbe von weniger als 0,05 mg/L (ARGE ELBE (1991)) (s. **Anhang Abb. 9a** und **9b**). Sonst bewegten sich die Werte im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0,2 bis 0,5 mg/L. Ähnlich wie beim Stickstoff bringen neben diffusen Quellen die Synthesia-Werke extrem mit Phosphor belastetes Wasser in die Elbe (**Abb. 4.7**). Im April 1996 wurden anders als bei den übrigen Beprobungen im Elbabschnitt von Dresden bis Schnackenburg sehr starke Konzentrationschwankungen gefunden, die von 0,02 bis zu 1 mg/L reichten (**Abb. 4.7**). Die niedrigen Werte wurden dabei in Nähe der Einmündungen der Nebenflüsse Mulde, Saale und Havel beobachtet.

Die Konzentrationen von **Adsorbierbaren Organischen Halogeniden (AOX)** haben sich im Untersuchungszeitraum deutlich verringert (s. **Anhang Abb. 10a** und **10b**), was sicher auf den Bau und die Inbetriebnahme von vielen Klärwerken zurückzuführen ist. Im Oktober 1993 wurden im Bereich zwischen Meißen und Riesa Maximalwerte um 110 µg Cl/L und bei Geesthacht Werte um 40 µg Cl/L gemessen (**Abb. 4.8**). Im April 1996 dagegen wurden im Bereich der Staatsgrenze Maximalwerte von 75 µg Cl/L und bei Geesthacht Werte um 25 µg Cl/L ermittelt (**Abb. 4.8**). Allerdings wurden 1996 beim Werk Synthesia immer noch 540 µg Cl/L gefunden. Auch die Bilina leitet weiterhin stark mit AOX belastetes Wasser in die Elbe ein.

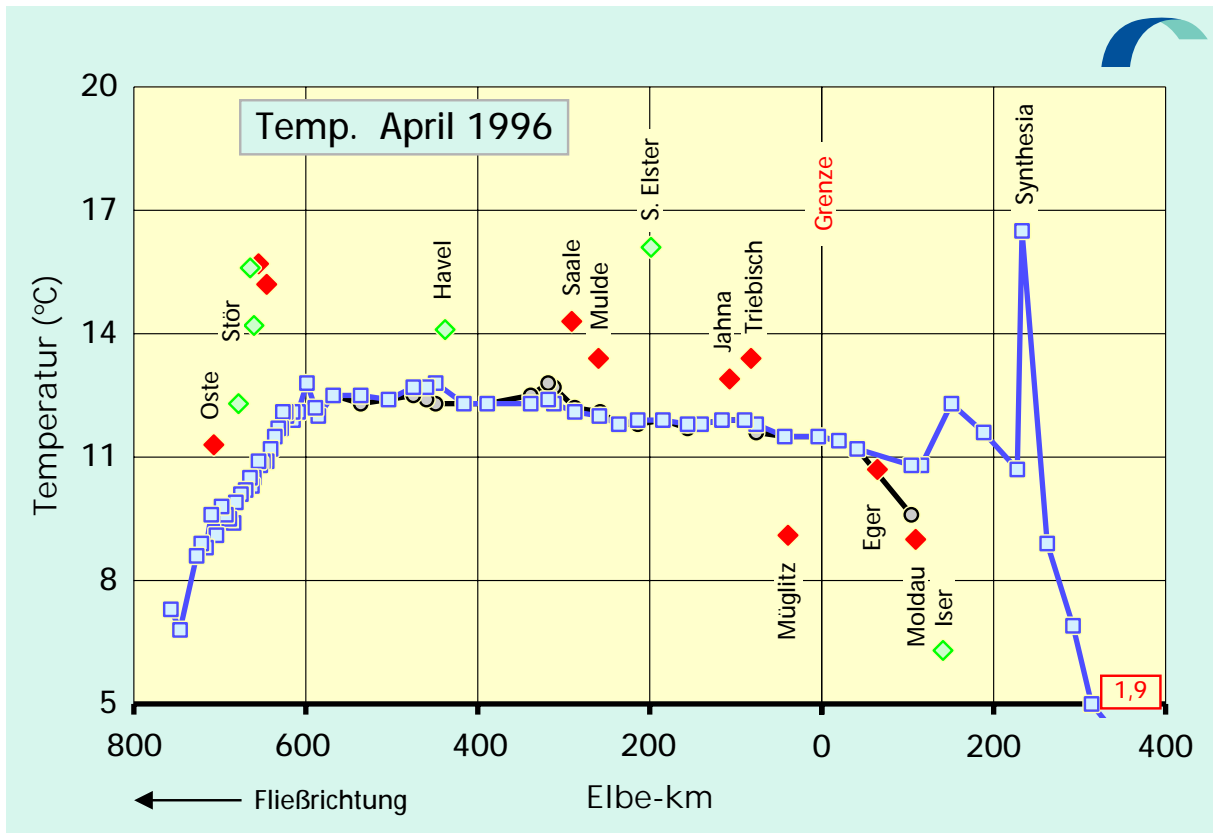
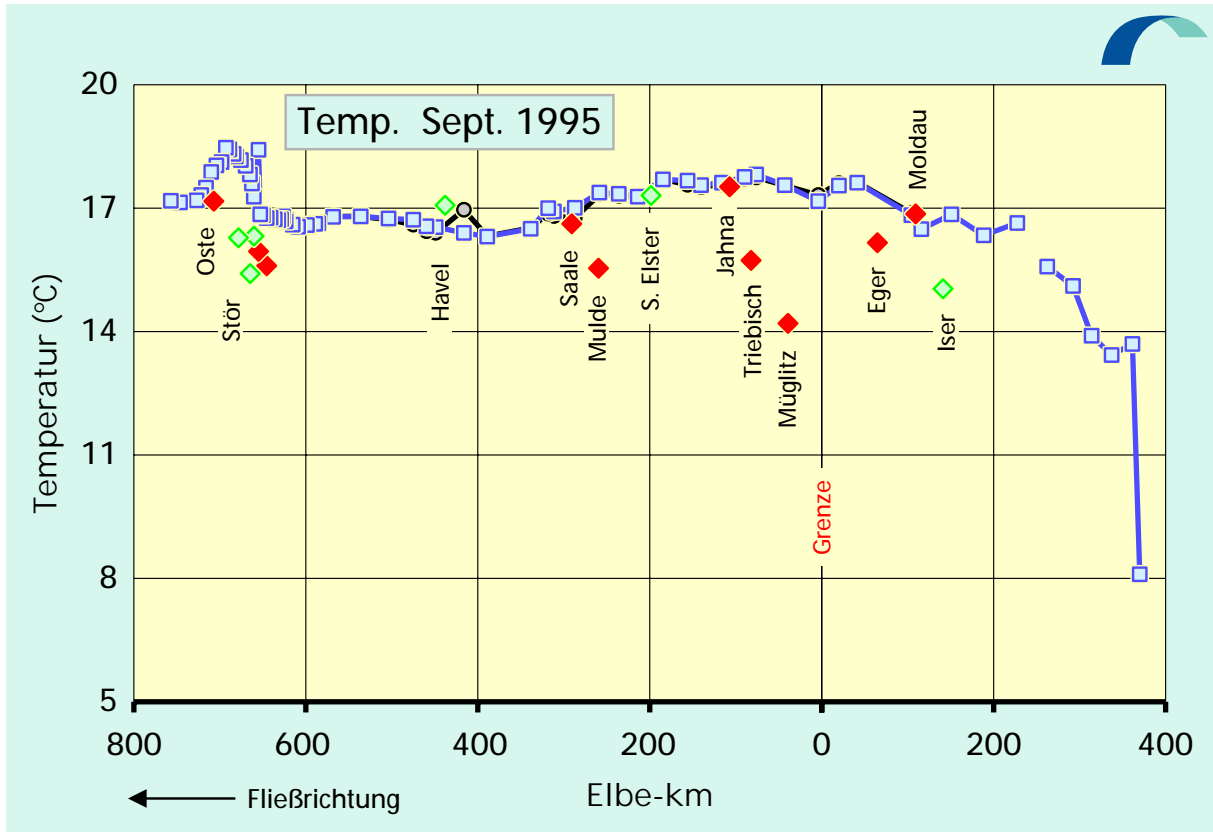


Abb. 4.1: Wassertemperaturen der Elbe von der Mündung bis zur Quelle:

September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

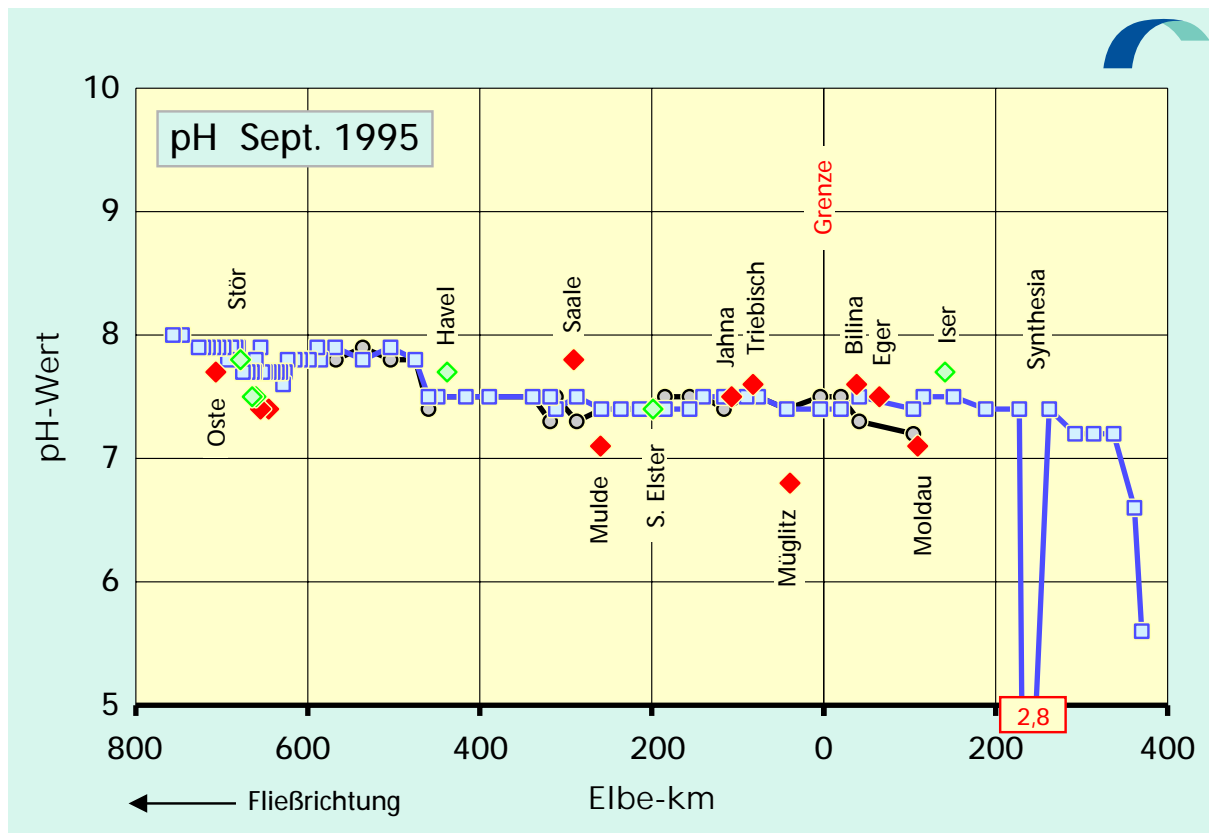
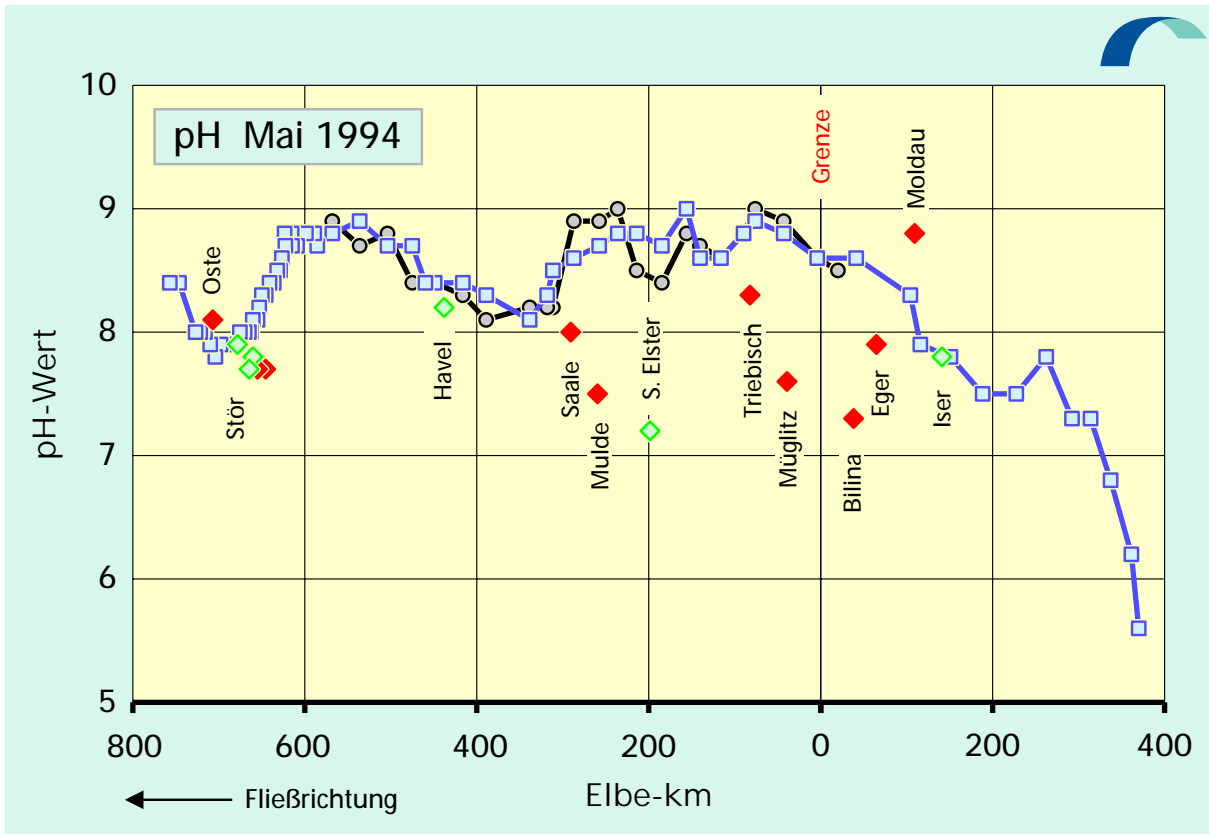


Abb. 4.2: pH-Werte der Elbe von der Mündung bis zur Quelle:
 Mai 1994 / September 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

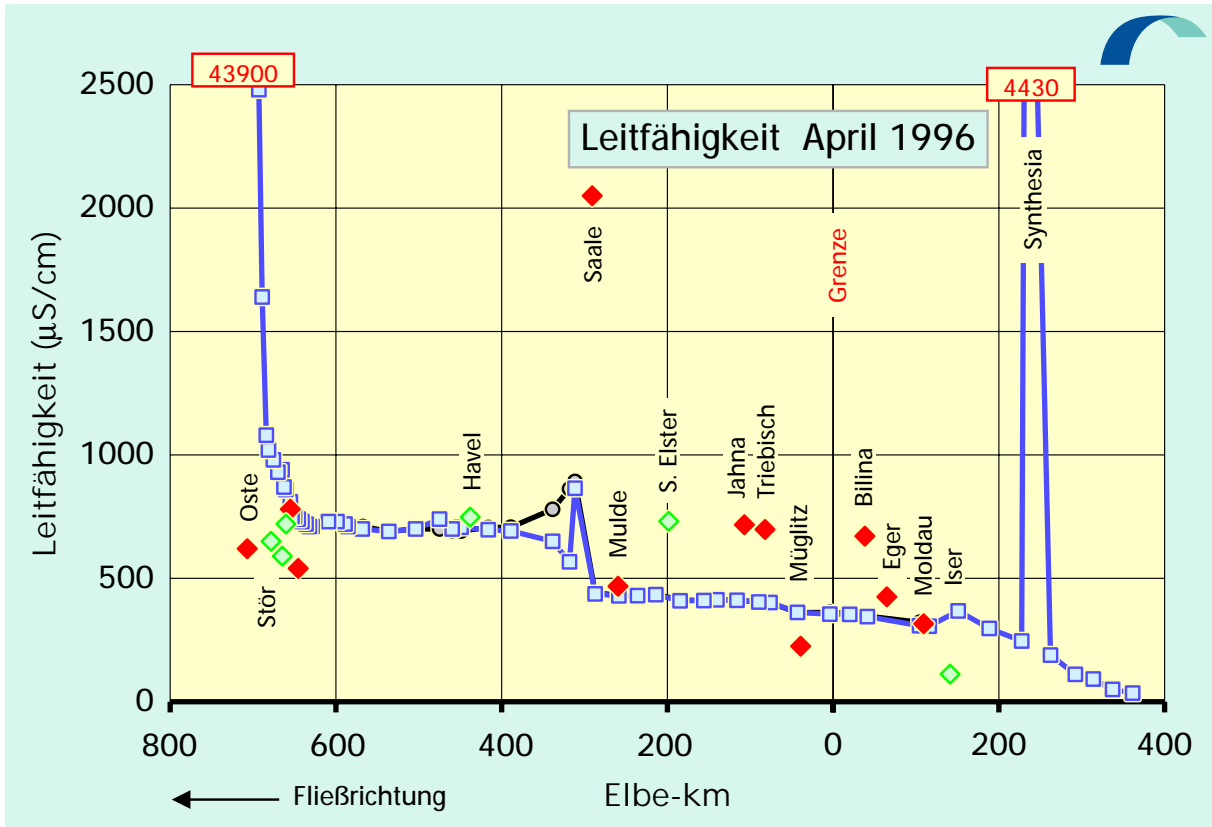
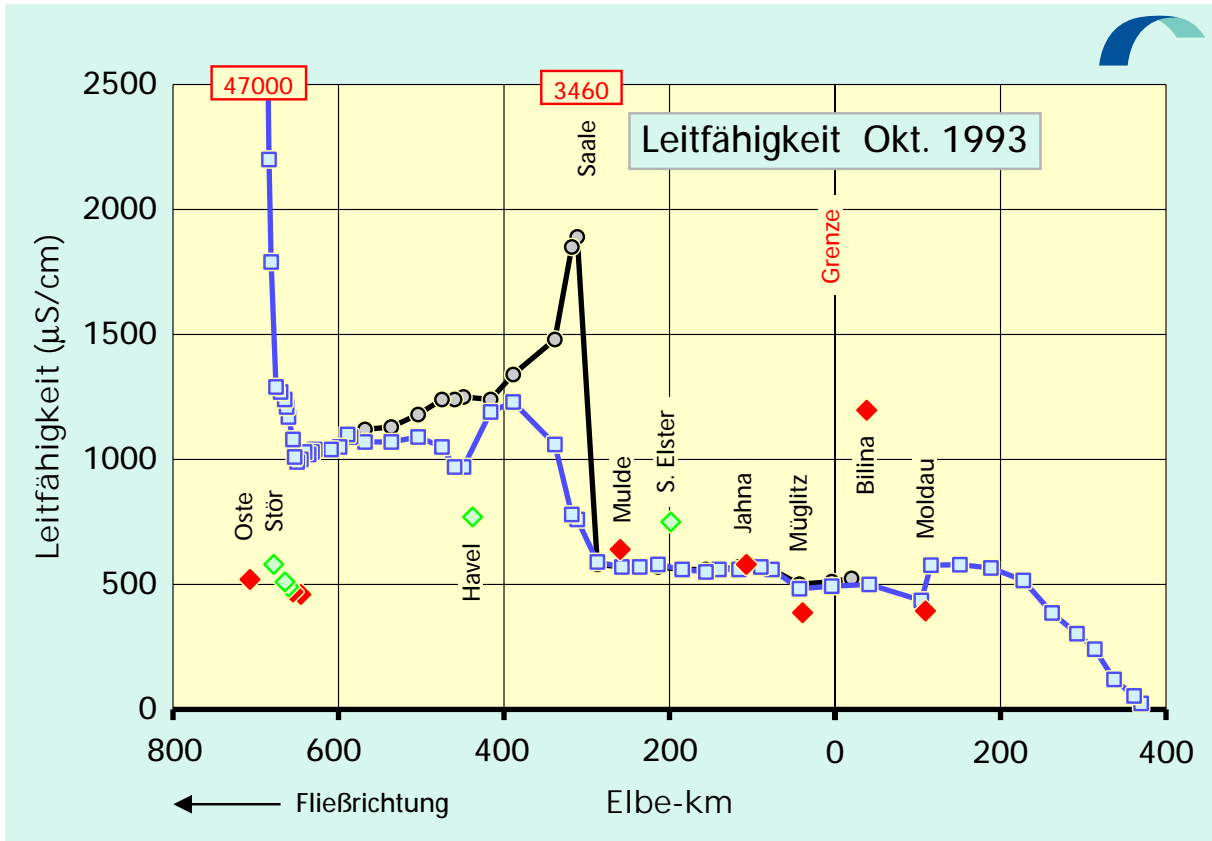


Abb. 4.3: Elektrische Leitfähigkeiten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle:

Oktobre 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

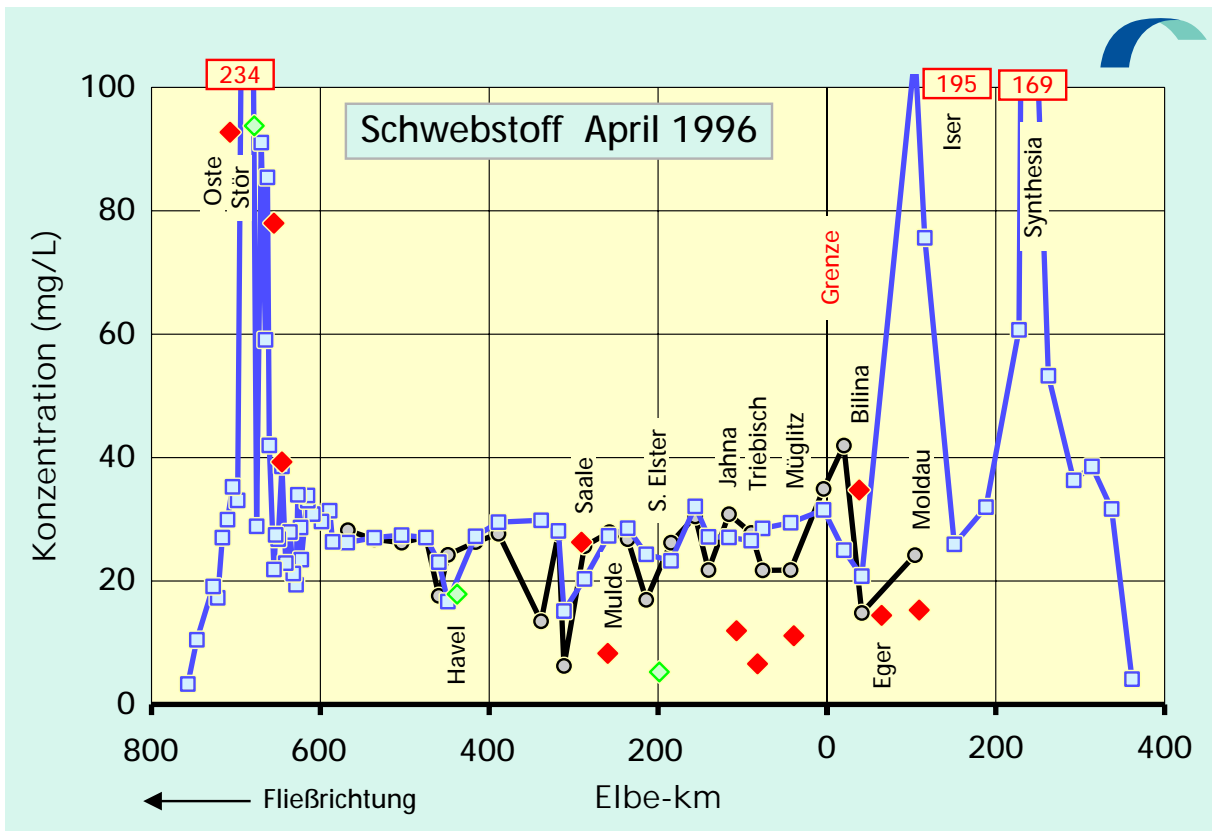
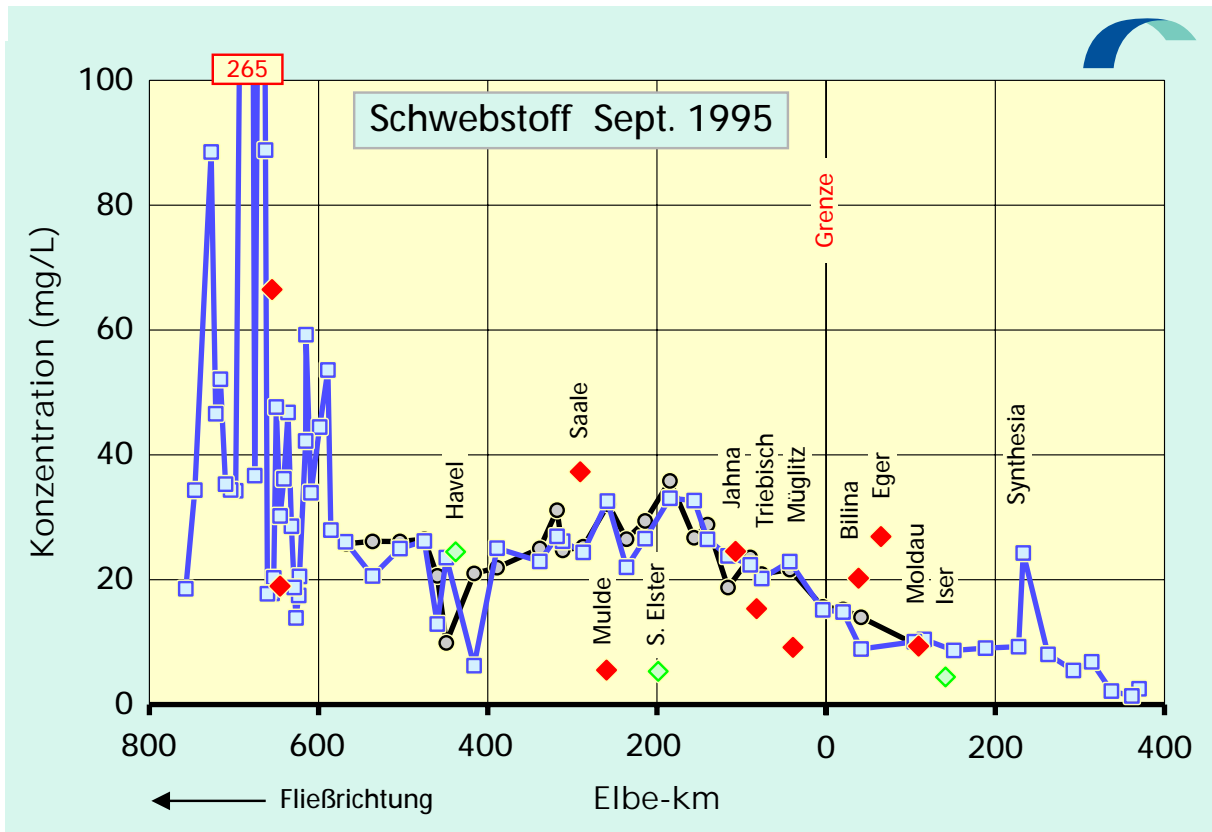


Abb. 4.4: Schwebstoff-Konzentrationen der Elbe von der Mündung bis zur Quelle:
September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

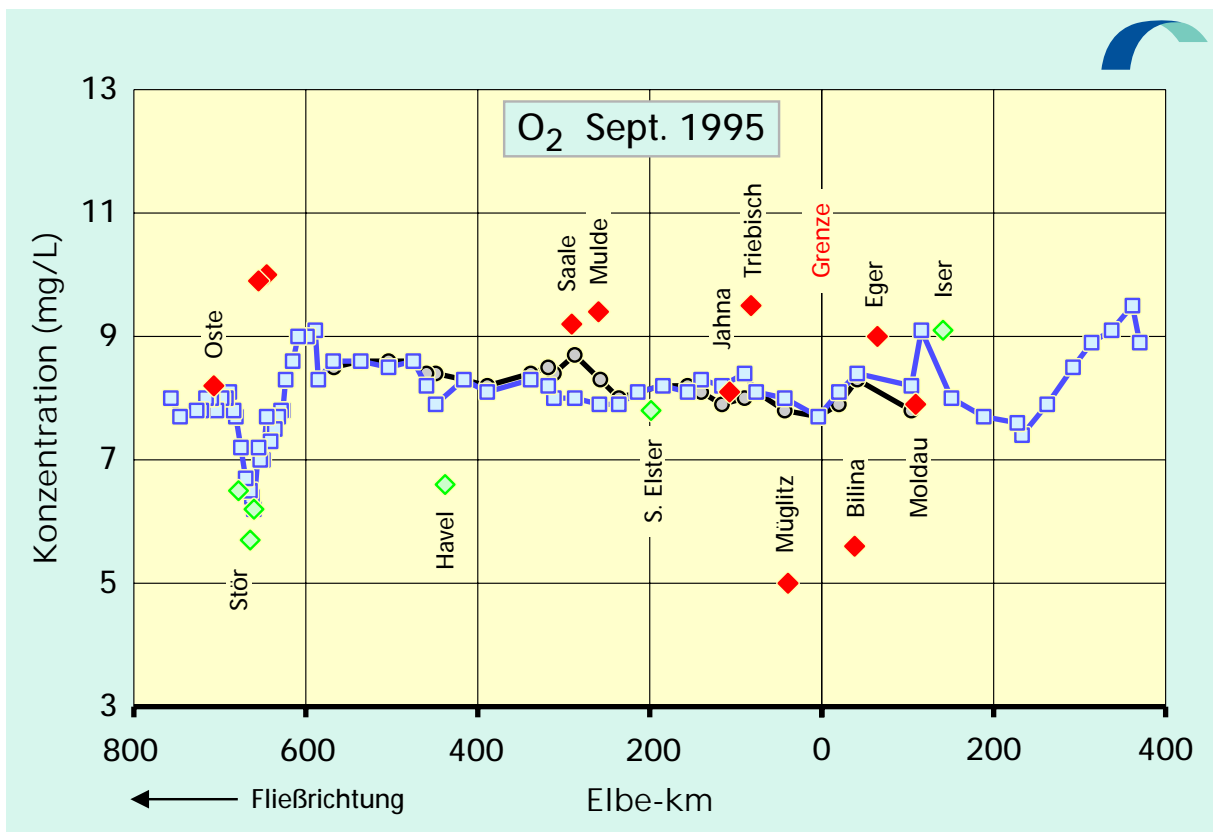
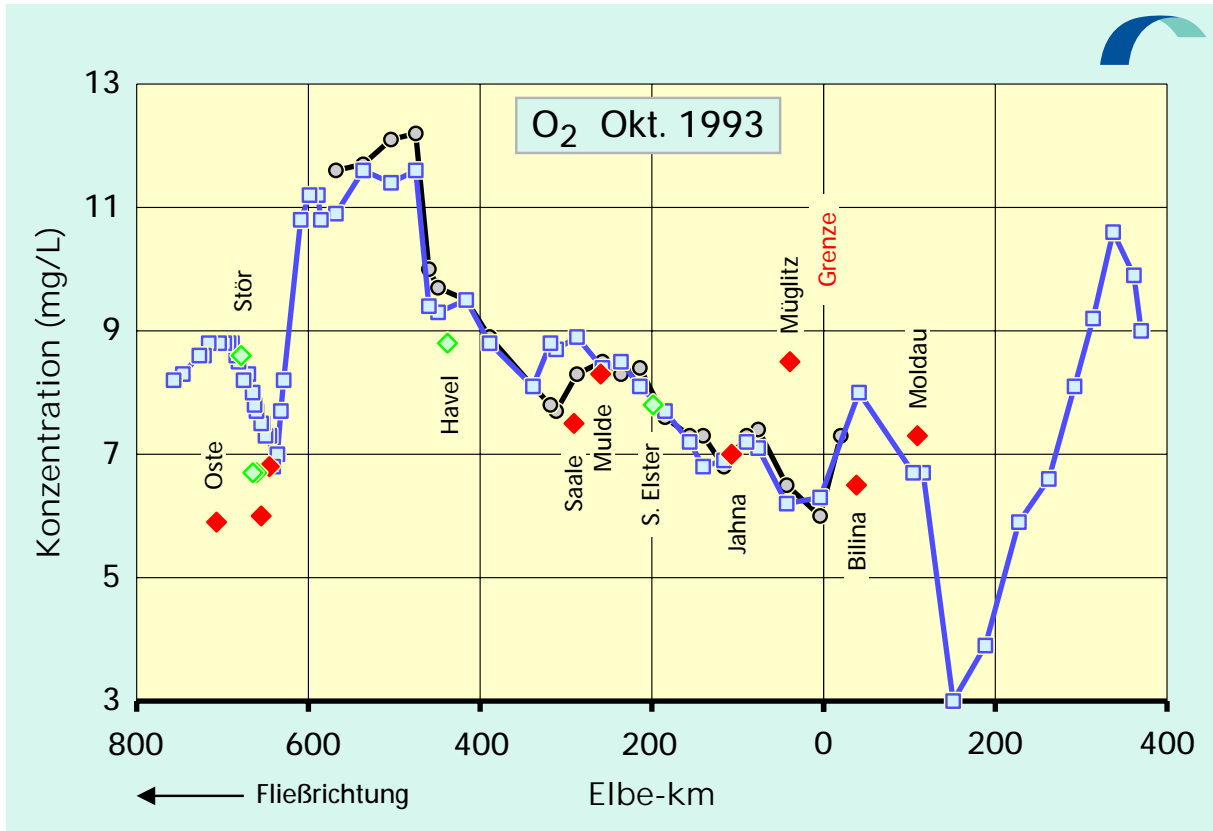


Abb. 4.5: Sauerstoff-Konzentrationen der Elbe von der Mündung bis zur Quelle:
Oktober 1993 / September 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

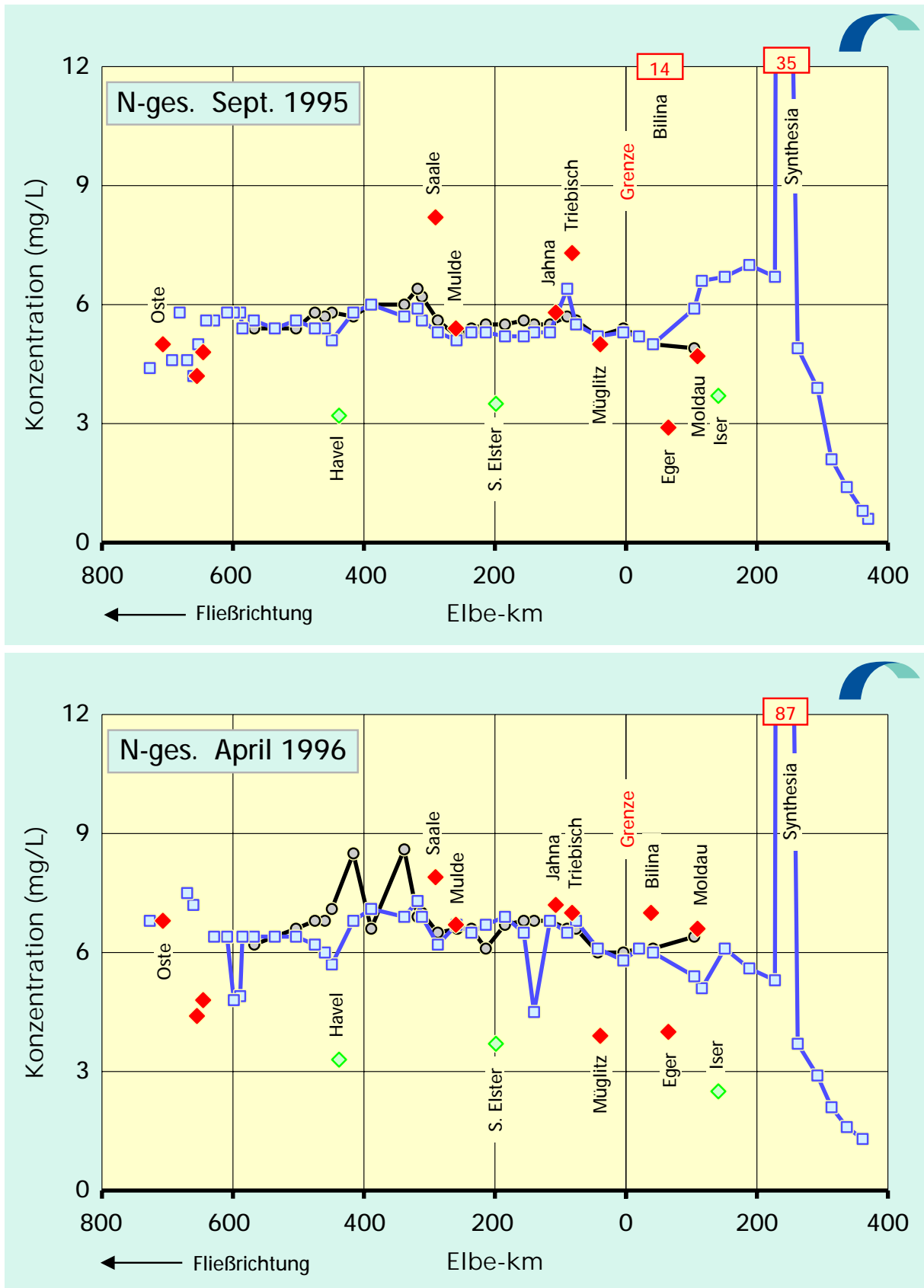


Abb. 4.6: Gesamtstickstoff-Konzentrationen der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

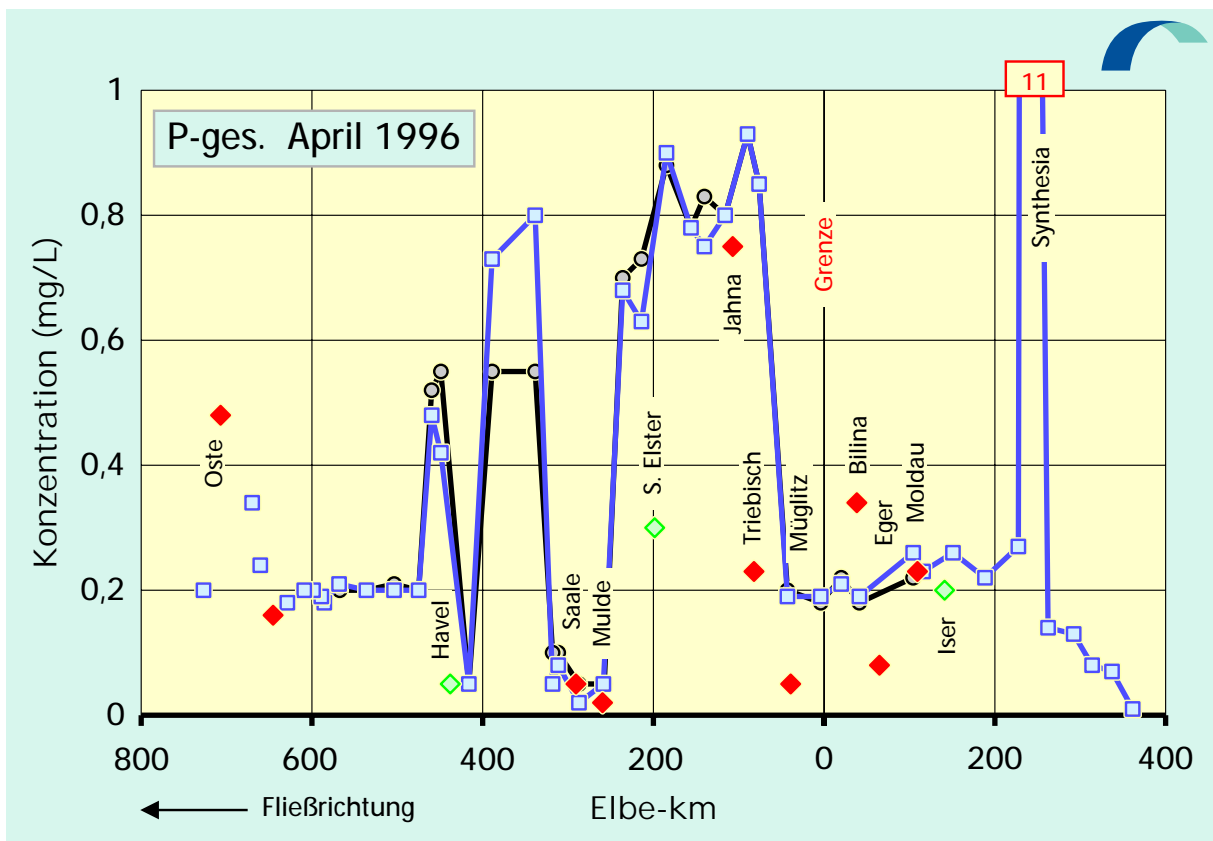
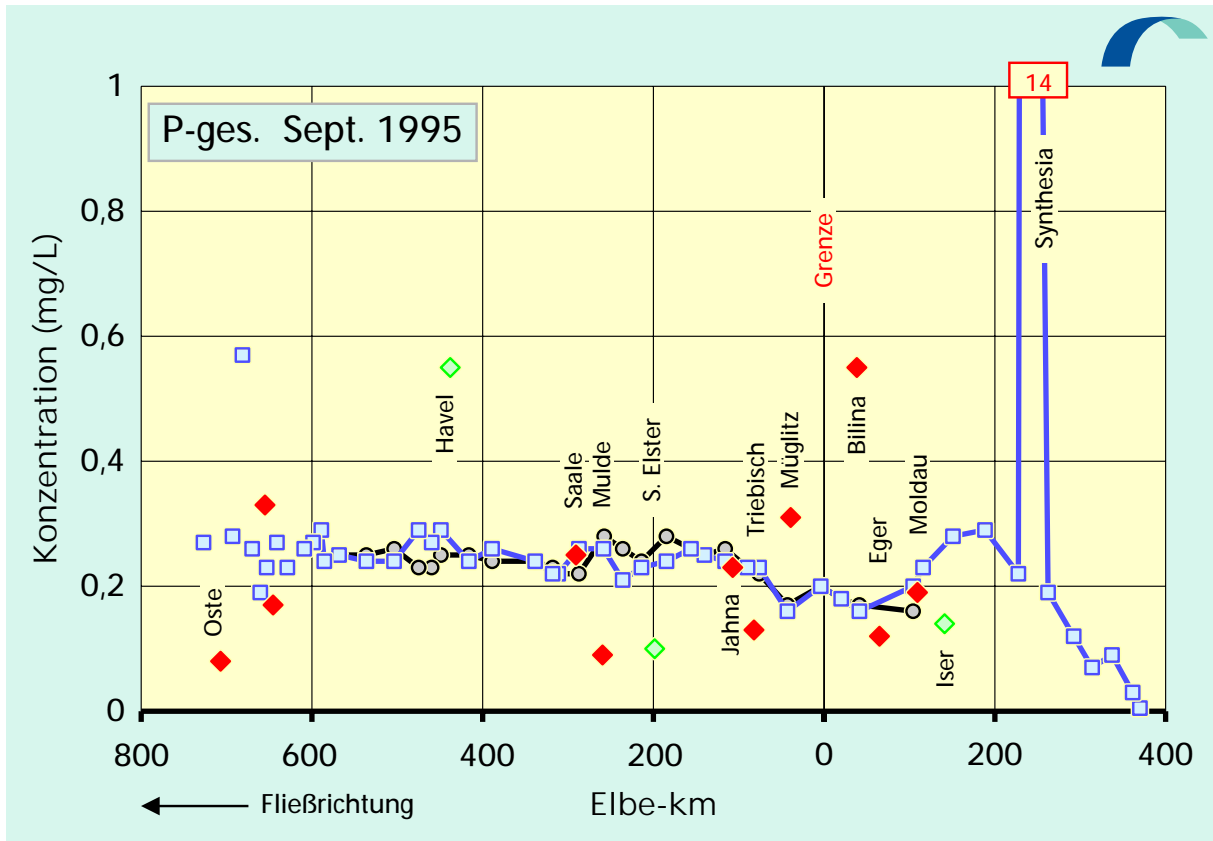


Abb. 4.7: Gesamt-Phosphor-Konzentrationen der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

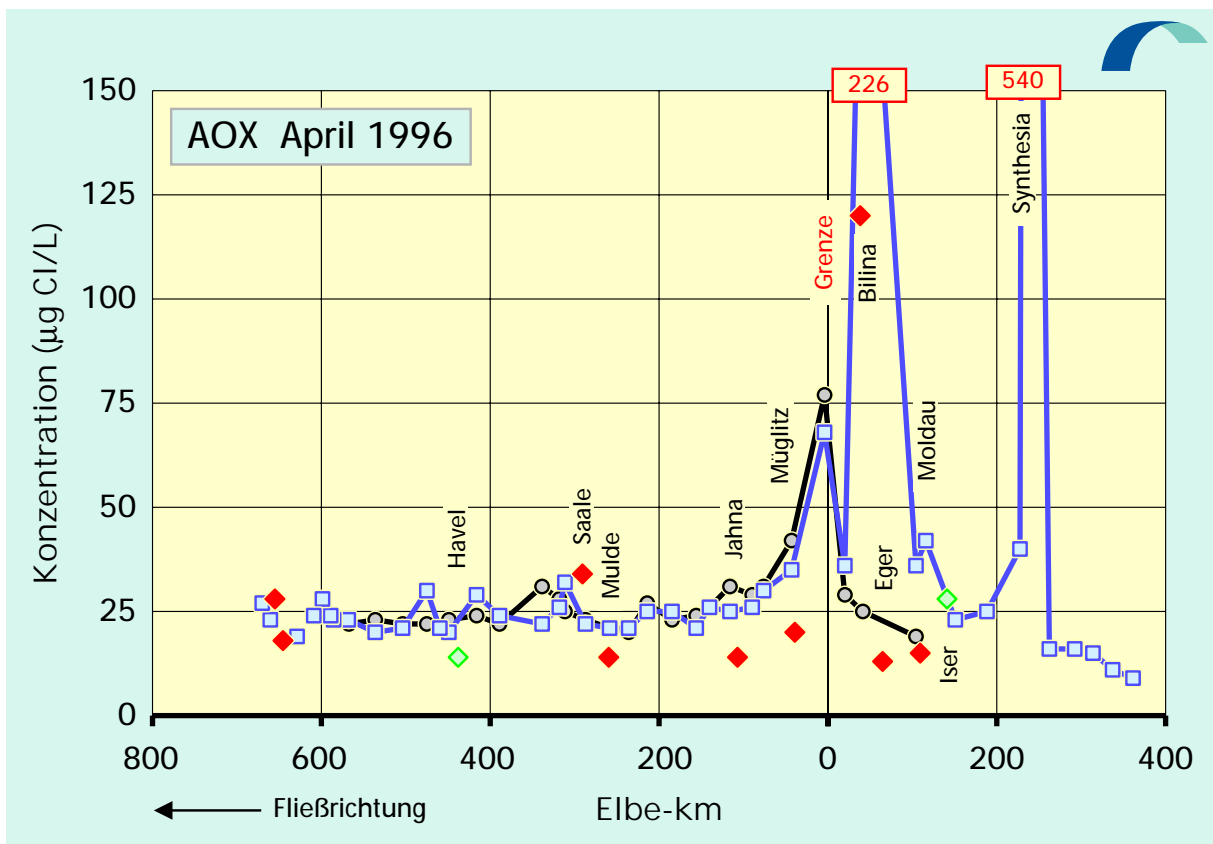
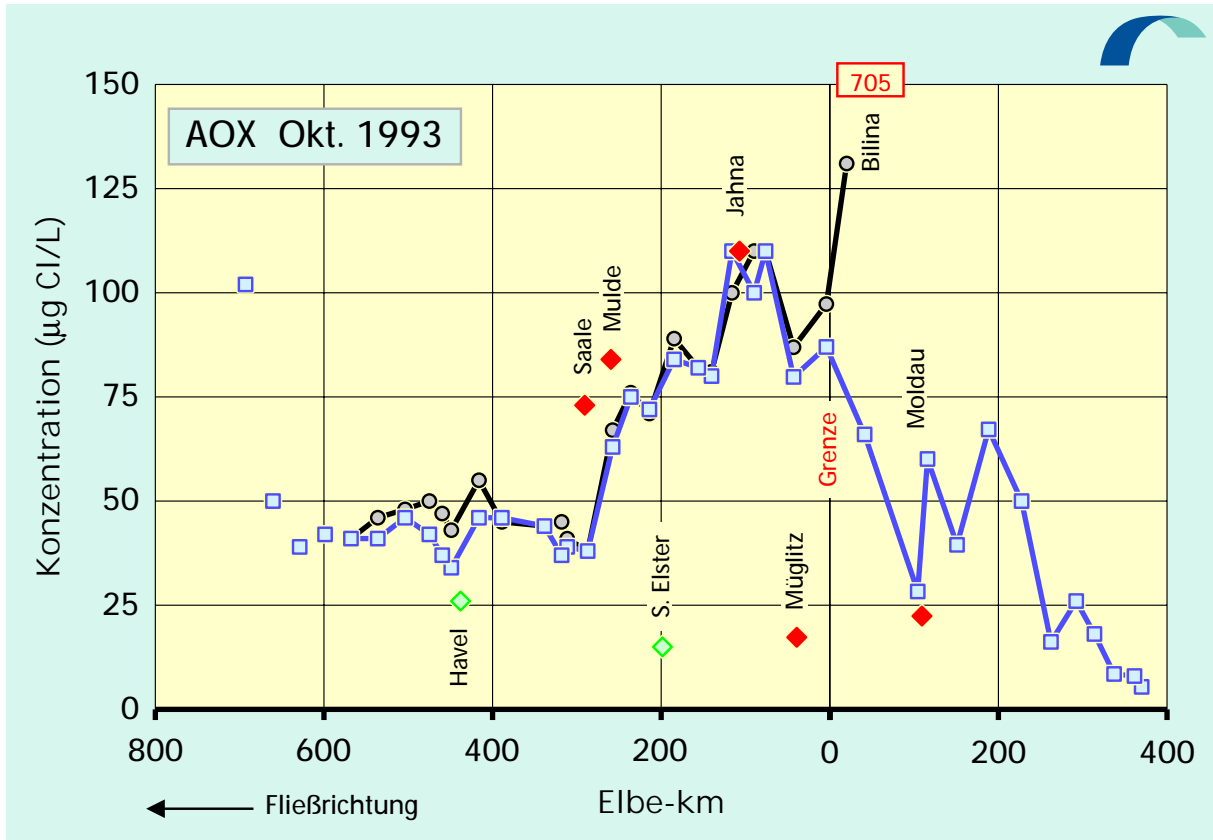


Abb. 4.8: Konzentrationen an adsorbierbaren organischen Halogeniden der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

4.2 Elementkonzentrationen in der Elbe im Oktober 1993, Mai 1994, September 1995 und April 1996

4.2.1 Elbwasserfiltrate

Die Konzentrationslängsprofile aller untersuchten Elemente in den Elbwasserfiltraten der vier Kampagnen sind im Anhang Band 2/3 (nach Elementnamen alphabetisch sortiert) zusammengestellt (s. **Anhang S. 51 - 490, Abb. 11a - 71b**). Dort sind ebenfalls die Medianwerte für jedes Längsprofil und die zeitliche Entwicklung der Elementkonzentrationen für die Elbwasserfiltrate aufgeführt.

Die Elemente Li, B, Na, Mg, S, K, Ca, As, Rb, Sr, Mo, Sb, Ba und U werden überwiegend gelöst in der Elbe transportiert (siehe auch Kap. 4.3.1, Abb. 4.59).

In den Filtraten lassen sich aufgrund der teilweise sehr niedrigen Konzentrationen ($< 0,5 \mu\text{g/L}$) weniger Elemente bestimmen als in den Schwebstoffen. Zwar konnte für einige Elemente die Nachweisempfindlichkeit der eingesetzten Analyseverfahren (ICP-OES bzw. ICP-MS) im Laufe der Zeit gesteigert werden, aber dennoch lagen die Gehalte einer großen Anzahl von Elementen für viele Probennahmestellen unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Dazu gehören die Elemente Sc, Se, (Br), Nb, Ag, Sn, Hf, Ta, Au, Hg, Bi, zum Teil auch Be, (P), V, Cr, Ga, Ge, Y, Zr, Cd, Tl, Pb, Th und die meisten Lanthanoide.

Wegen der zum Teil niedrigen Elementkonzentrationen besteht für die Filtrate zusätzlich die Gefahr einer Kontamination. Speziell beim Filtrationsvorgang können in den Filtraten besonders die Gehalte der Elemente erhöht werden, die in der Elbe vor allem partikulär gebunden vorliegen. Für einige Proben wurden aufgrund des Verdachts auf Kontamination dieser Elemente erhöhte Filtratwerte eliminiert.

Die Verläufe der Konzentrationslängsprofile haben sich im Untersuchungszeitraum für viele Elemente deutlich geändert. Dennoch lassen sich die analysierten Elemente für alle Probennahmekampagnen in zwei Hauptgruppen einteilen. Diese unterscheiden sich vor allem dadurch, ob im wesentlichen die Saale den Konzentrationsverlauf stark beeinflusst oder nicht.

4.2.1.1 Saale-beeinflußte Elementkonzentrationsprofile

Zu der Gruppe von Elementen, die einen Saale-beeinflußten Profilverlauf zeigen, gehören die Alkali- und Erdalkalielemente Na, Mg, K, Ca, Rb, Sr, Ba und Cs, aber auch B, S, Mo und U (s. **Anhang**). Meist liegen diese Elemente fast vollständig gelöst in der Wasserphase vor; sie sind auch für die elektrische Leitfähigkeit (**Abb. 4.3** und **Anhang Abb.5a+b**) des Wassers mitverantwortlich.

Ein besonders typisches Element dieser Gruppe stellt **Natrium** dar (**Anhang Abb.44a+b**). Die **Abb. 4.9** zeigt den Längsprofilverlauf für die Probennahme vom Oktober 1993. Von

1,5 mg/L im Quellbereich steigen die Gehalte bis zum Zufluß der Moldau auf 38 mg/L. Anschließend fallen die Na-Konzentrationen bis zum Saalezufluß (durch die Moldau und andere Nebenflüsse beeinflusst) geringfügig auf etwa 30 mg/L ab. Mit der Saale gelangen dann jedoch sehr große Mengen an Natrium-Salzen in die Elbe, die eine anthropogene Belastung des Flusses darstellen. Im Oktober 1993 brachte die Saale eine Natriumfracht (Gehalt x Abfluß) in die Elbe, die etwa 2,5 mal über der der Elbe lag (Elbe: 30 mg/L bei 280 m³/s Wasserabfluß; Saale: 350 mg/L in 60 m³/s Wasser). Die **Abb. 4.9** läßt erkennen, daß die Saale als linker Nebenfluß die Natriumkonzentration verstärkt auf der linken Elbseite erhöht und zwar über hundert Kilometer. Etwas weiter stromab verdünnt die Havel das Elbwasser in Bezug auf Na zum Teil wieder, besonders auf der rechten Seite der Elbe. Ab etwa Stade steigt dann die Natriumkonzentration durch den Eintrag von Nordseewasser steil an. Im Untersuchungszeitraum bis April 1996 sind die Natriumkonzentrationen in der Elbe über das gesamte Profil sukzessive gefallen, besonders aber unterhalb der Saaleeintrömung (**Abb. 4.9**). Dies ist zum einen auf Verdünnungseffekte durch höhere Wasserabflüsse zurückzuführen, zum anderen aber auch auf eine reduzierte Belastung der Elbe mit Natrium. Der allgemeine Verlauf der Längsprofils setzt sich aber über die verschiedenen Jahre fort.

Ähnliche bis sehr ähnliche Profile wie Natrium zeigen die Elemente Bor, Calcium, Cäsium, Kalium, Magnesium, Molybdän, Rubidium, Schwefel, Strontium und so weit die Profile vorliegen auch Vanadium. Die zeitlichen Veränderungen der Konzentrationen sind jedoch zum Teil recht unterschiedlich. Dies ist besonders auffällig unterhalb der Saalemündung. Während die Filtratgehalte für Natrium, Bor, Molybdän und Rubidium vom Oktober 1993 zum Mai 1994 kräftig und zum September 1995 dann leicht abgenommen haben, sind die Gehalte für die Elemente Magnesium, Strontium, Schwefel, Calcium und Cäsium zunächst vom Oktober 1993 zum Mai 1994 schwach gestiegen und erst im September 1995 dann deutlich gefallen. Zwischen September 1995 und April 1996 haben sich dann die Konzentrationen für alle diese Elemente nur noch geringfügig verändert.

Ein weiteres Element dieser Gruppe ist **Uran**. Uran wird in der Elbe zu über 80 % gelöst transportiert. Höhere Gehalte finden sich nicht nur in der Saale sondern auch in der Mulde. Sie führen zu einem sprunghaften Anstieg der Konzentrationen (**Abb. 4.10**). Von Oktober 1993 bis April 1996 haben die Urangelhalte nur geringfügig abgenommen.

Überraschender Weise zeigte das Alkalienelement **Lithium** nur im Profil vom Mai 1994 eine geringe Beeinflussung durch die Saale (**Abb. 4.11**). In den Jahren 1995 und 1996 war die Belastung der Saale etwa auf das Niveau der Elbe gesunken, während die Gehalte in der Elbe etwa gleich geblieben waren wie 1994. Im Oktober 1993 dagegen war das Elbwasser vor der Saalemündung schon so stark belastet, daß die ebenfalls hoch beladene Saale keine auffällige Konzentrationserhöhung mehr bewirken konnte (**Abb. 4.11**).

Es gibt noch eine Reihe von Elementen, die in mindestens einem der aufgenommenen Längsprofile eine deutliche Erhöhung ihrer Filtratkonzentrationen durch die Saale erkennen lassen. Dazu gehören z. B. Zink und Cobalt ('93 - '96), Nickel ('95/'96), Blei ('95/'96), Kupfer ('94/'96) (**Abb. 4.12**), Mn ('93 - '96), Ti ('93), Fe ('93) u. a.. Die Profile sind aber durch mehrere Einflüsse und nicht nur ausschließlich durch die Saale geprägt.

4.2.1.2 Individuell geprägte Elementkonzentrationsprofile

Die meisten der übrigen analysierten Elemente in den Filtraten zeigen bei ihren Konzentrationsprofilen sehr individuelle Verläufe, so daß sie nur schwer zu Gruppen zusammenzufassen sind. Manchmal verändert sich sogar die Charakteristik des Verlaufs von einem Probennahmejahr zum nächsten. Wegen des sehr unterschiedlichen Verhaltens der Elemente können hier nur wenige im Detail beschrieben werden. Für weitere Informationen wird deshalb auf den Anhang verwiesen.

So zeigt z. B. das Konzentrationsprofil vom **Zink** relativ große zeitliche Veränderungen (**Abb. 4.13a** und **b**). Allerdings wird es im gesamten Untersuchungszeitraum vor allem durch die Beiträge der drei Nebenflüsse Triebisch, Mulde und Saale geprägt. Die Triebisch ist besonders hoch belastet (1995: 1,5 mg/L) und bewirkt deshalb trotz ihrer relativ geringen Wasserführung eine starke Erhöhung der Zinkgehalte in der Elbe. Im Oktober 1993 konnte sie aufgrund zu geringer Wassertiefe leider nicht beprobt werden, aber ihr Einfluß ist deutlich im Längsprofil abzulesen. Die Saale besitzt nur etwa 5mal höhere Gehalte als die Elbe, aber wegen ihrer relativ großen Wasserführung beeinflusst sie die Konzentrationen in der Elbe – zum Teil in Zusammenwirkung mit der Mulde – noch deutlicher als die Triebisch. Im Profil vom September 1995 sind noch weitere Konzentrationsspitzen im Bereich der Havelmündung und im Profil vom April 1996 im Bereich der Mündung der Schwarzen Elster auszumachen. In Tschechien fallen die hohen Konzentrationswerte bei den Synthesia-Werken auf, die aber bereits nach wenigen Kilometern wieder ausgeglichen sind. Im untersuchten Zeitraum ist eine eindeutige Reduzierung der vor allem in der mittleren Elbe gelegenen Belastung für das gelöste Zink nicht auszumachen. Allerdings sollte beachtet werden, daß die Belastung durch den schwebstoffgebundenen Anteil, der beim Zink den gelösten Anteil in der Regel übersteigt, stark abgenommen hat.

Auch die Längsprofile vom Element **Cadmium**, das mit dem Zink chemisch verwandt ist, zeigen eine deutliche Beeinflussung durch die Nebenflüsse Triebisch, Mulde und Saale (**Abb. 4.14**). Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer Punktquellen, die die Profile recht unübersichtlich machen.

Das Element **Antimon** wird in der Wasserphase vor allem gelöst und weniger am Schwebstoff gebundenen transportiert. Im Oktober 1993 fielen die Antimongehalte geringfügig in Fließrichtung ab. In den späteren Probennahmejahren dagegen stiegen die Werte längs des Elbeverlaufes an. Der Anstieg war in den Frühjahren von 1994 und 1996 langsam und

bewirkte etwa eine Konzentrationsverdoppelung für die Filtrate aus dem Mündungsbereich gegenüber denen aus dem Quellgebiet (**Abb. 4.15**). Dagegen stiegen die Gehalte im September 1995 von der Quelle bis Hamburg um etwa das Zehnfache und lagen weit über den Werten der anderen Jahre (**Abb. 4.15**).

Auch **Arsen** liegt in der Elbe zum überwiegenden Teil (> 70 %) gelöst vor. Der Verlauf der Konzentrationen war relativ gleichmäßig (**Abb. 4.16a** und **b**). Die Werte nahmen von der Quelle auf den ersten 200 km zu und fielen dann (1993) wieder ab oder blieben in etwa konstant (1994 - 1996). Für den gesamten Zeitraum wurden in Tschechien bei den Synthesia-Werken und in der Bilina erhöhte Gehalte gefunden. Die zeitliche Entwicklung der Arsenwerte erscheint etwas unklar. Besonders auffällig sind die hohen Arsengehalte in der Unterelbe im September 1995 (> 5 µg/L).

Auch das Element **Nickel** wird in der Elbe mit einem beträchtlichen Anteil gelöst vorgefunden. Sowohl die Gehalte als auch der Verlauf der Längsprofile haben sich im untersuchten Zeitraum deutlich verändert (**Abb. 4.17a** und **b**). Vom Oktober 1993 hin zum Mai 1994 sind die relativ hohen Konzentrationen oberhalb des Saalezuflusses gesunken, so daß in der gesamten Elbe niedrige Nickelgehalte vorlagen. In den darauf folgenden Jahren sind die Konzentrationen wieder stark angestiegen, besonders unterhalb der Saale-/Muldeemündung. So kehrt sich der Längsverlauf der Nickelkonzentration vom Oktober 1993 zum September 1995 genau um.

Als weiteres Beispiel sei hier noch das **Wolfram** herausgestellt. Der gelöste Anteil liegt bei diesem Element meist über 50 %. Das Aussehen der Längsprofile verändert sich von einem Probenjahr zum nächsten beträchtlich, vor allem von 1993 zu 1996 (**Abb. 4.18**). Direkte Ursachen hierfür sind nicht zu erkennen.

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen konnten in den Elbwasserfiltraten von den **Lanthanoiden** nur die Elemente La, Ce, Nd und Eu nachgewiesen werden. Die Gehalte liegen unterhalb von 0,3 µg/L, meist sogar nur wenig über den Nachweisgrenzen (0,01 µg/L). Höhere Konzentrationen wurden an der Quelle, in der Müglitz, der Triebisch und der Schwarzen Elster ermittelt. In ganz hohem Maß leitet die Fa. Synthesia die Lanthanoide in die Elbe ein: Lanthan, **Cer** (s. **Abb. 4.19**) und Neodym im Bereich 50 bis 100 µg/L; Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er und Yb zwischen 1 und 10 µg/L und die übrigen zwischen 0,2 und 1 µg/L.

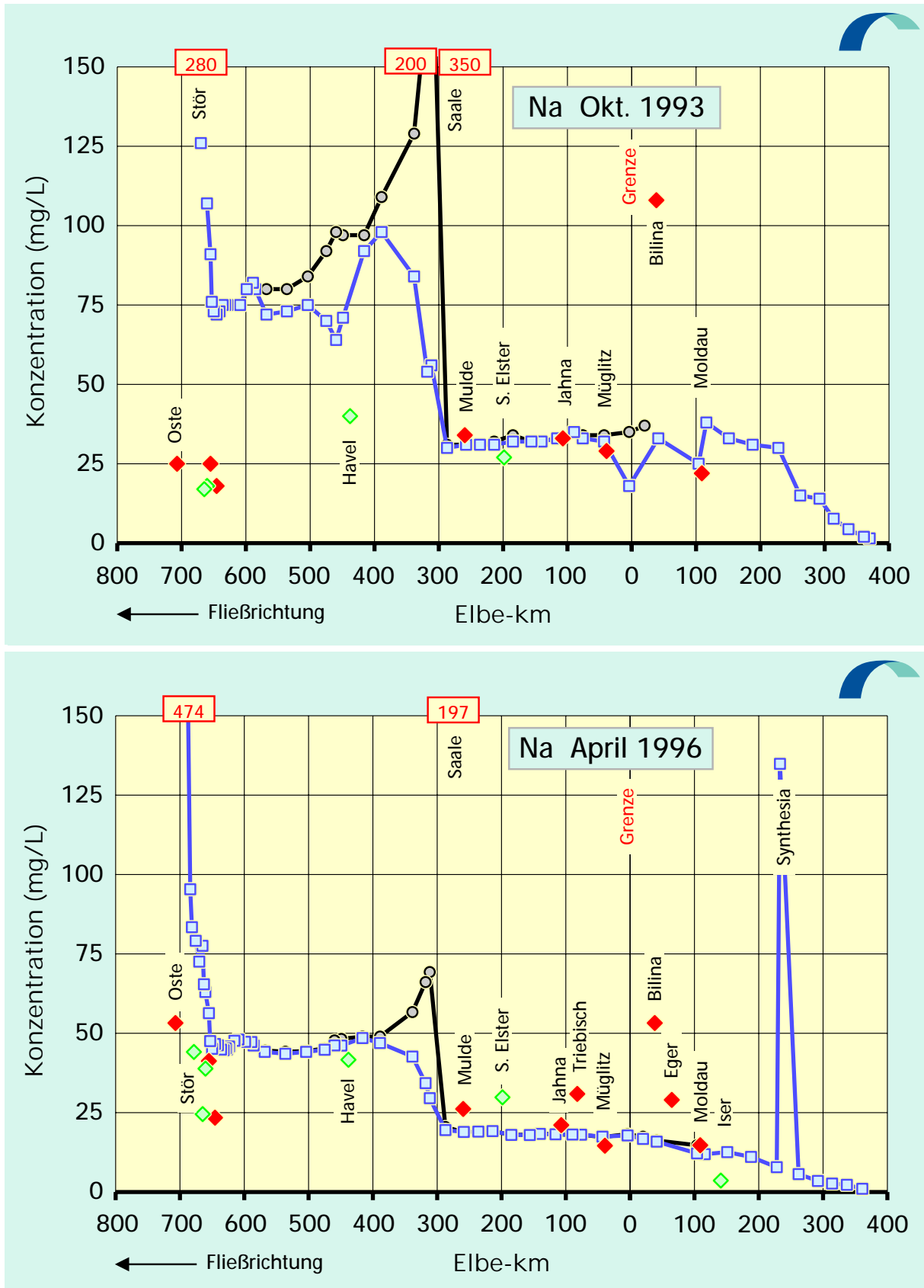


Abb. 4.9: Natrium-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

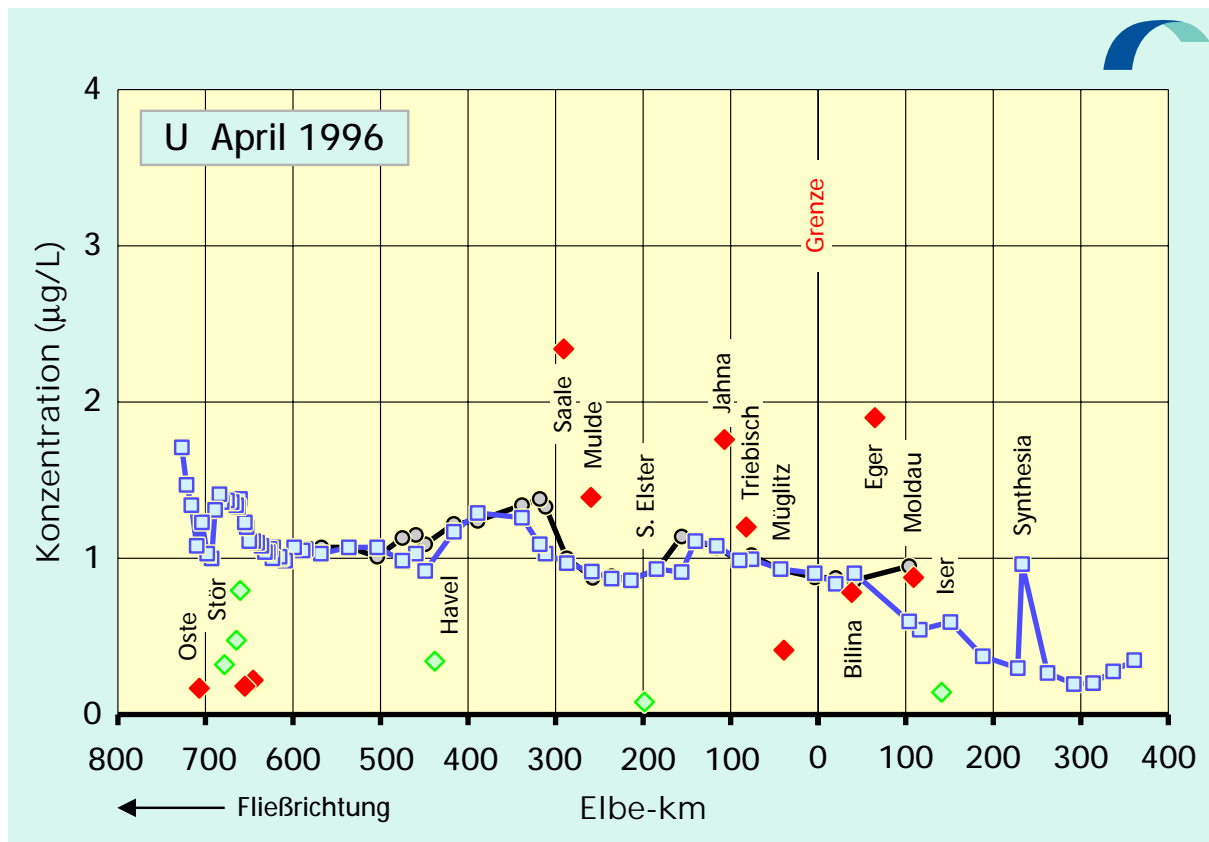
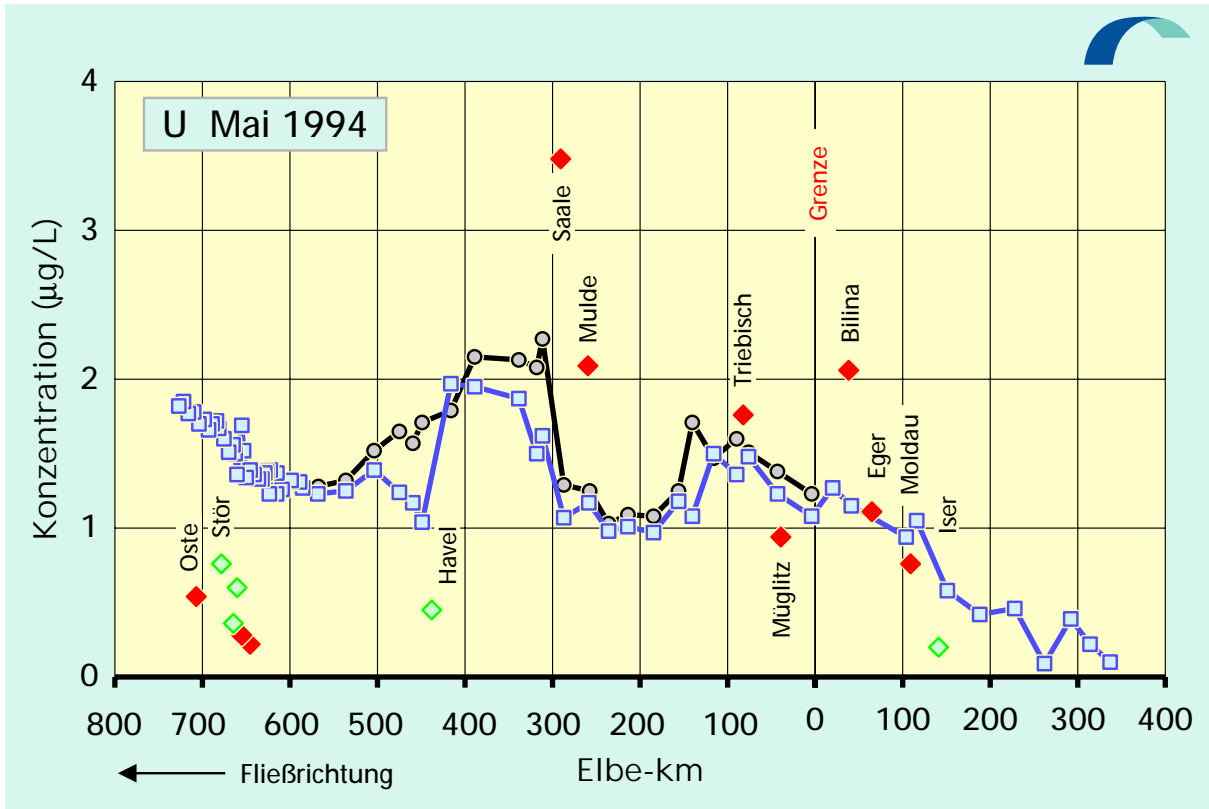


Abb. 4.10: Uran-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Mai 1994 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

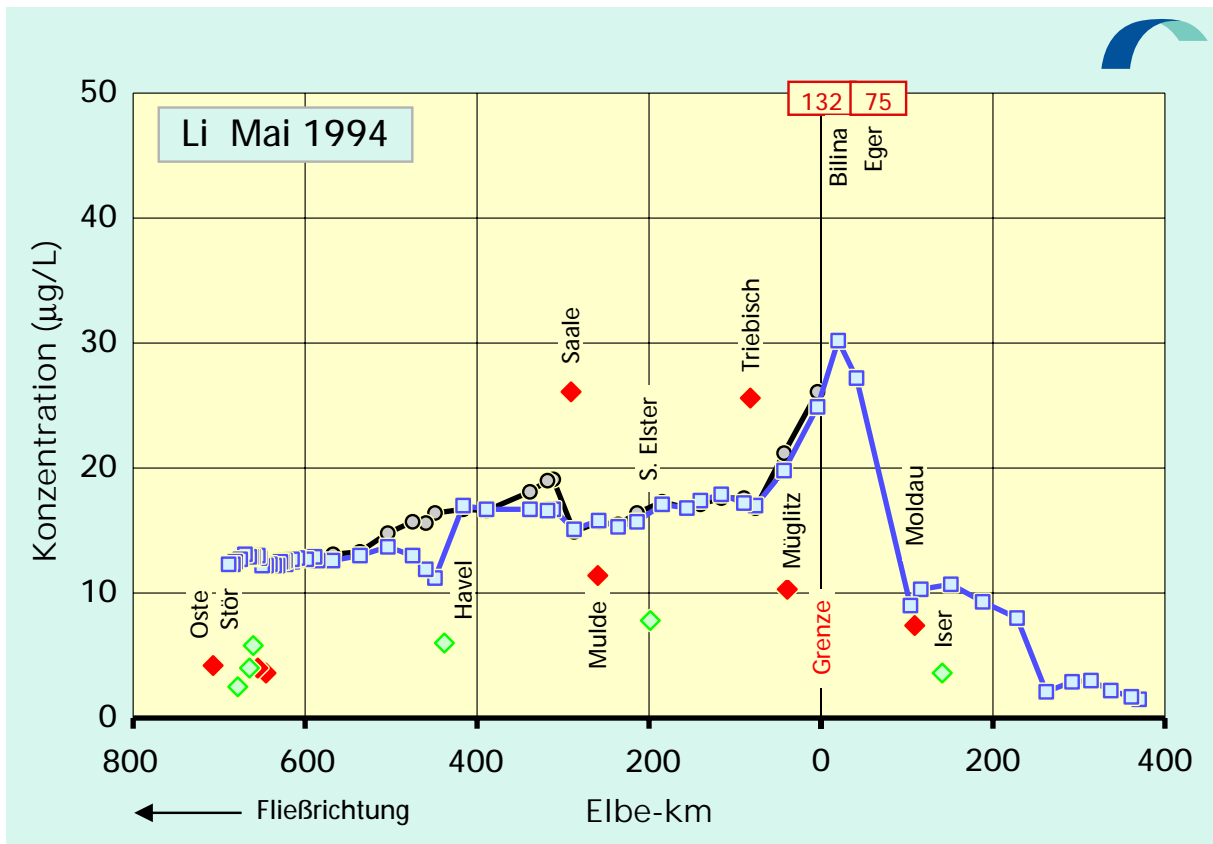
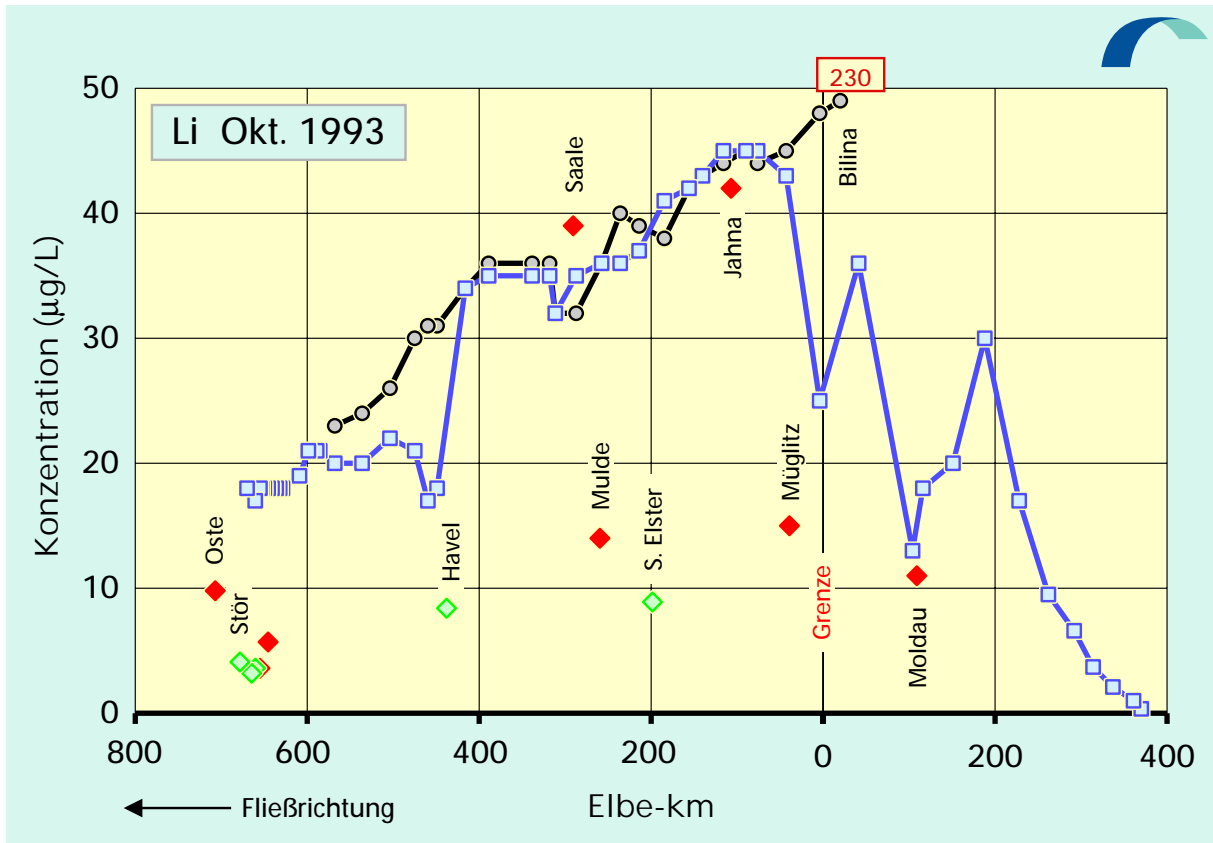


Abb. 4.11: Lithium-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / Mai 1994

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

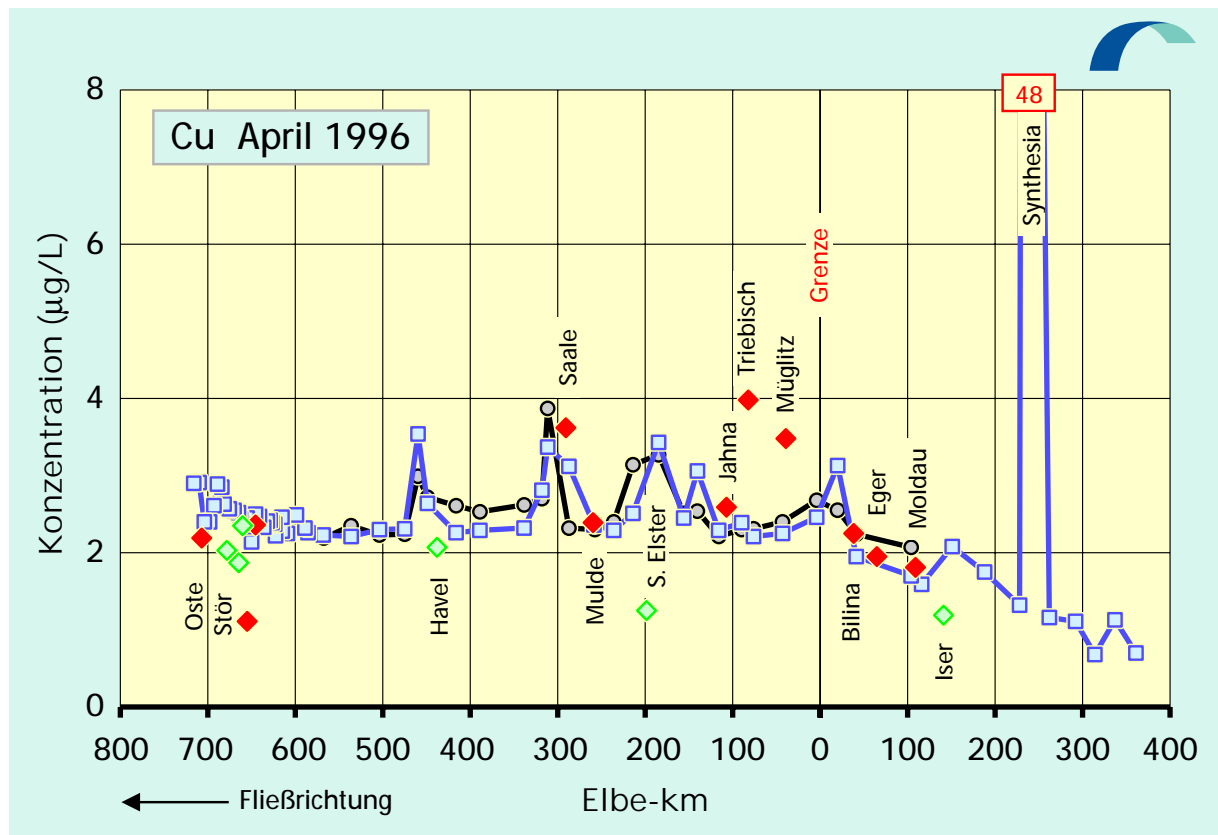
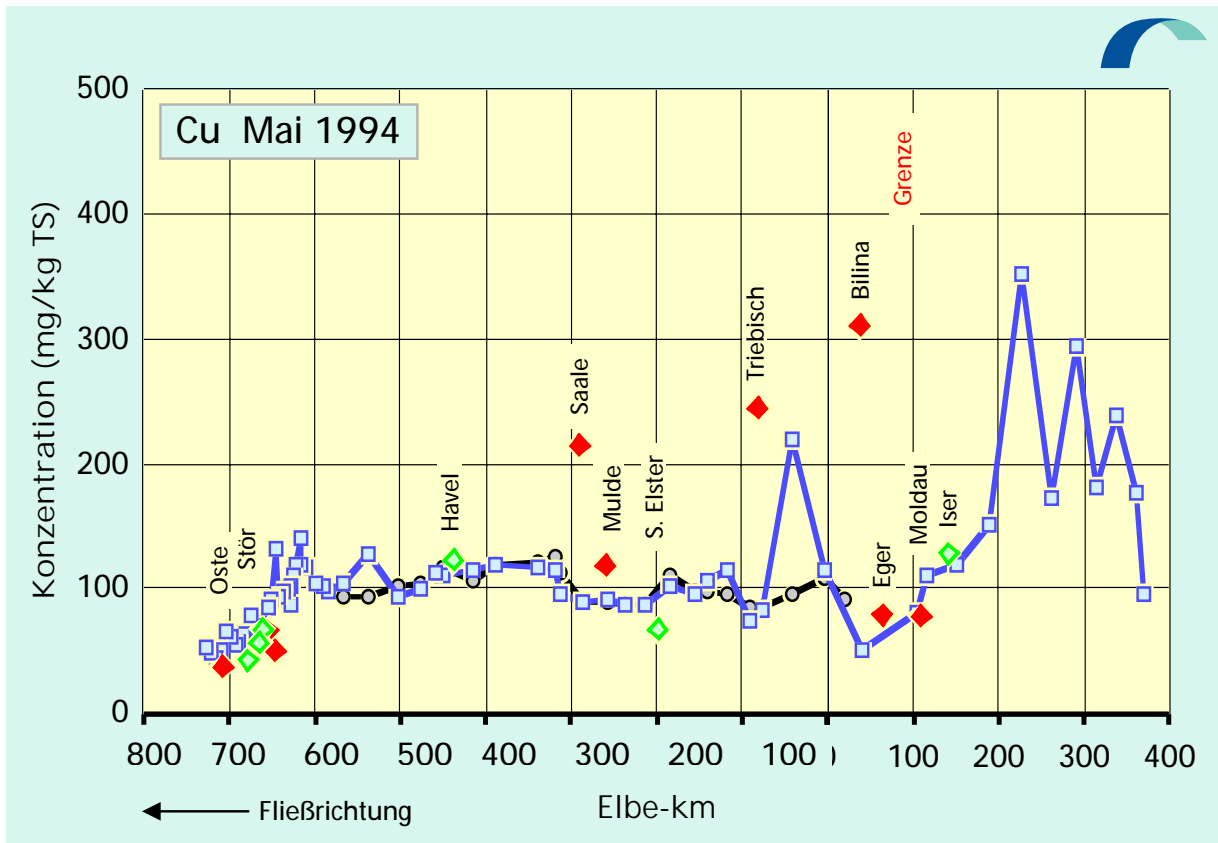


Abb. 4.12: Kupfer-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Mai 1994 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

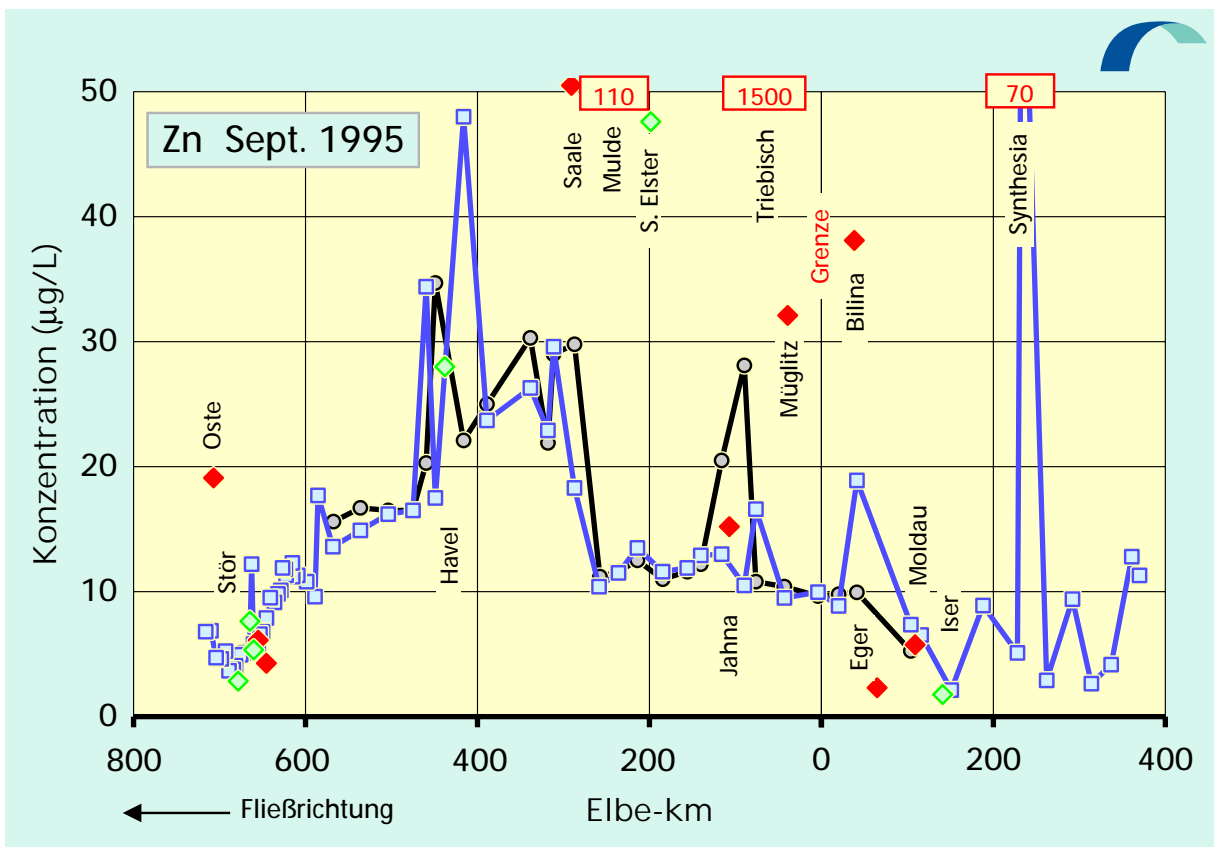
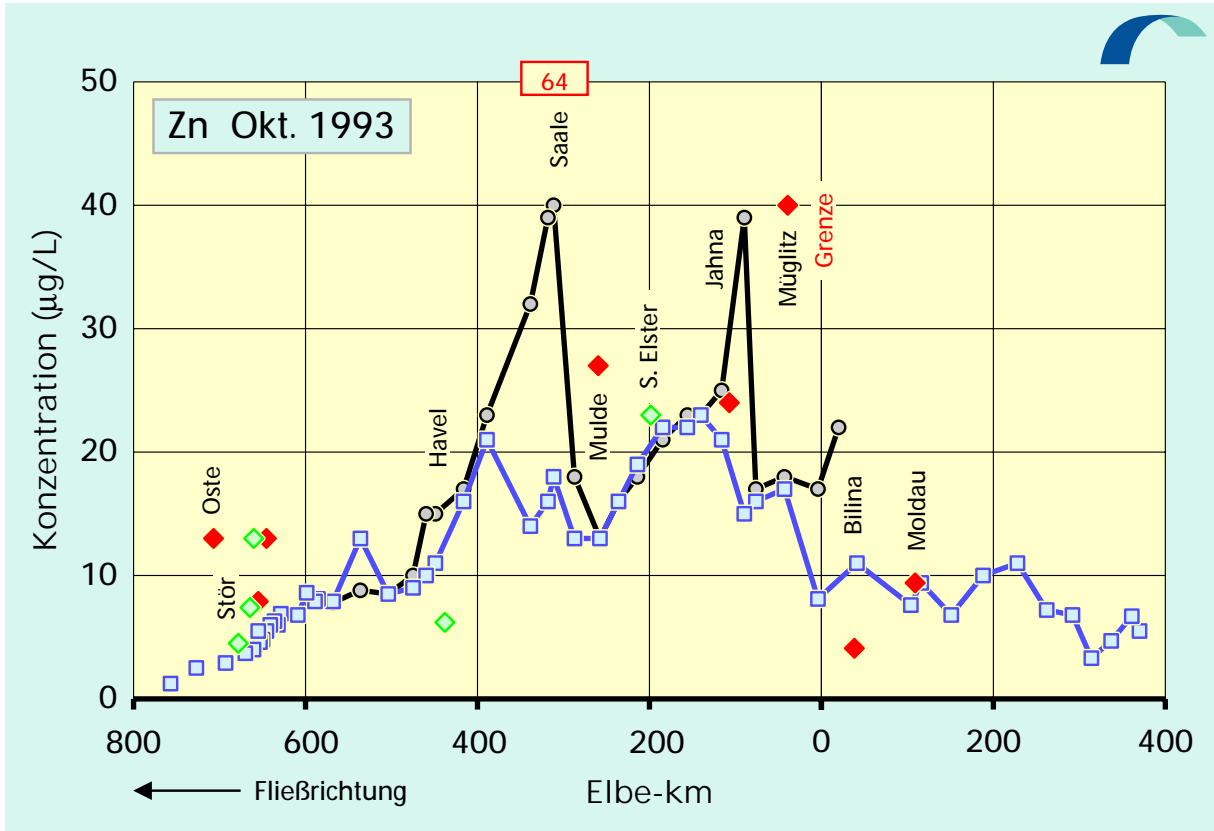


Abb. 4.13a: Zink-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle:
Oktober 1993 / September 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

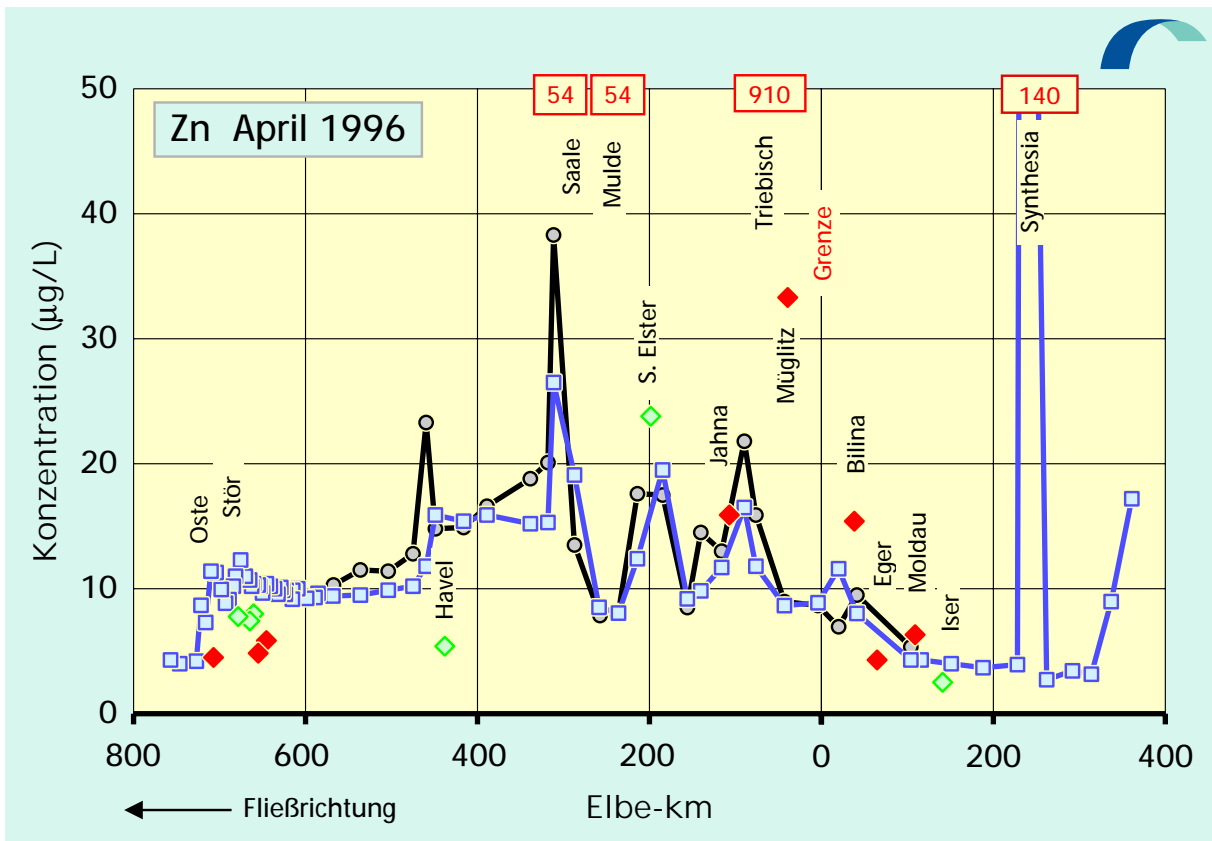
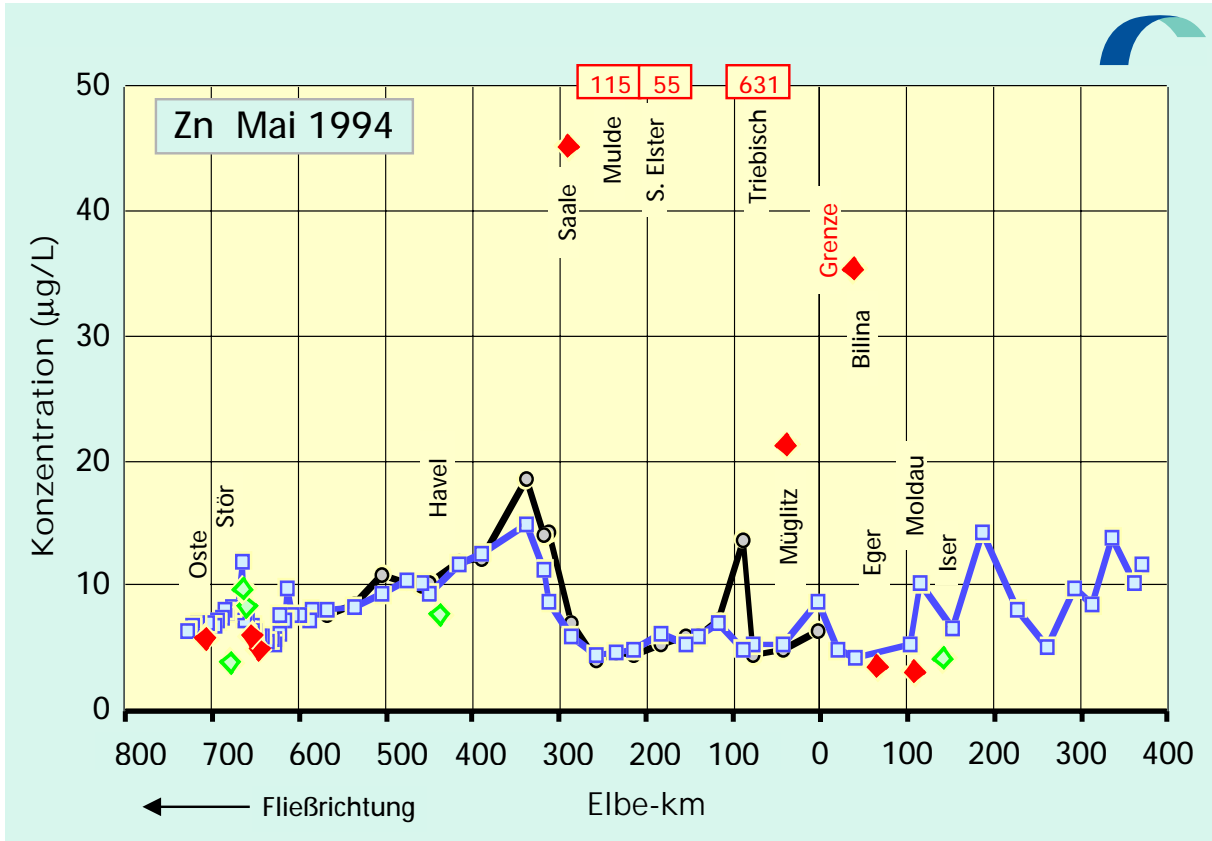


Abb. 4.13b: Zink-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle:
Mai 1994 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

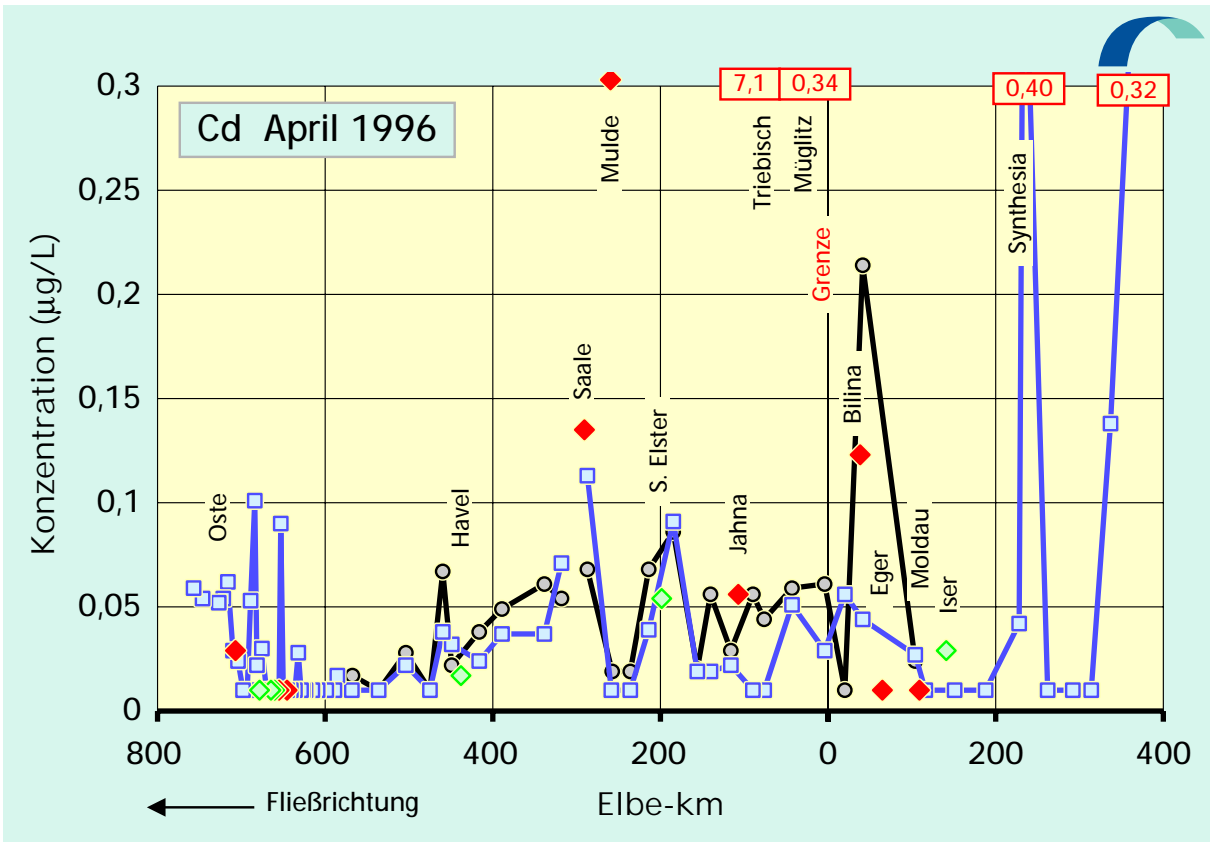
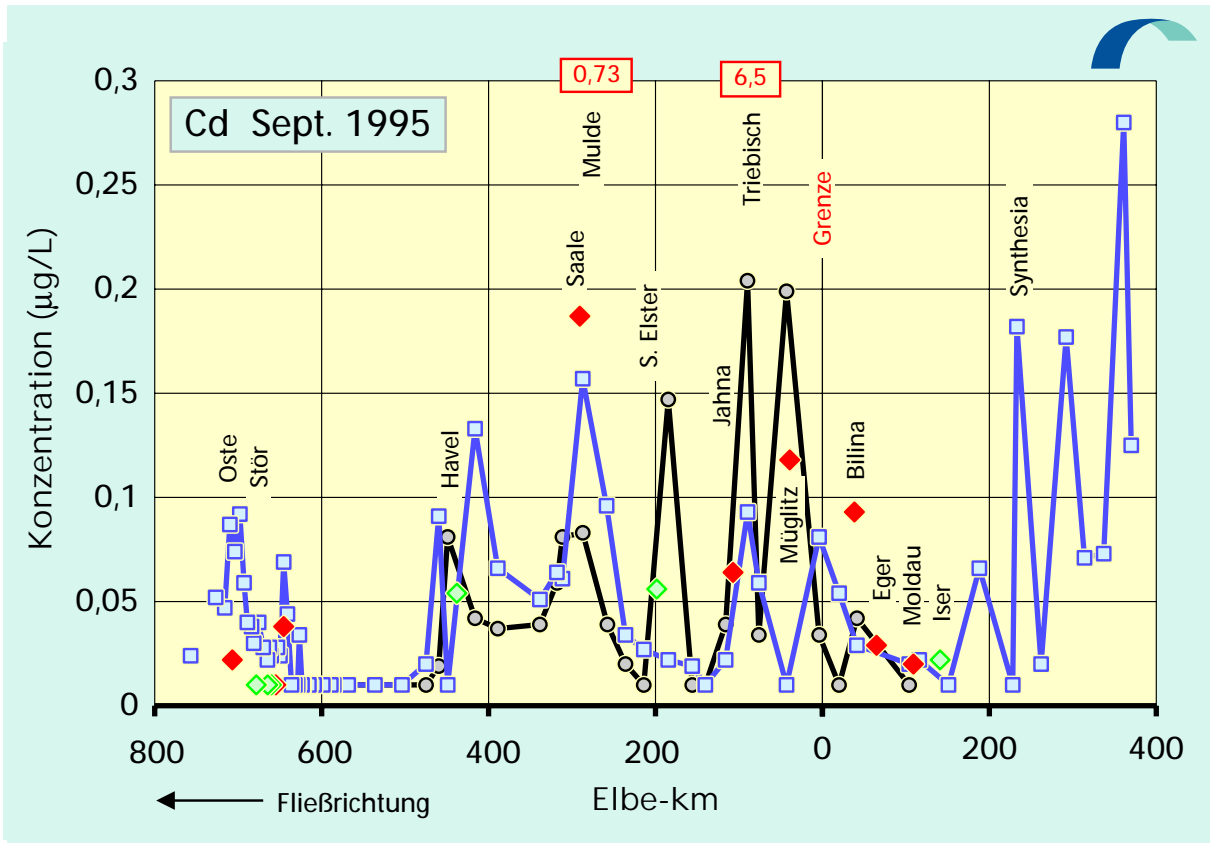


Abb. 4.14: Cadmium-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

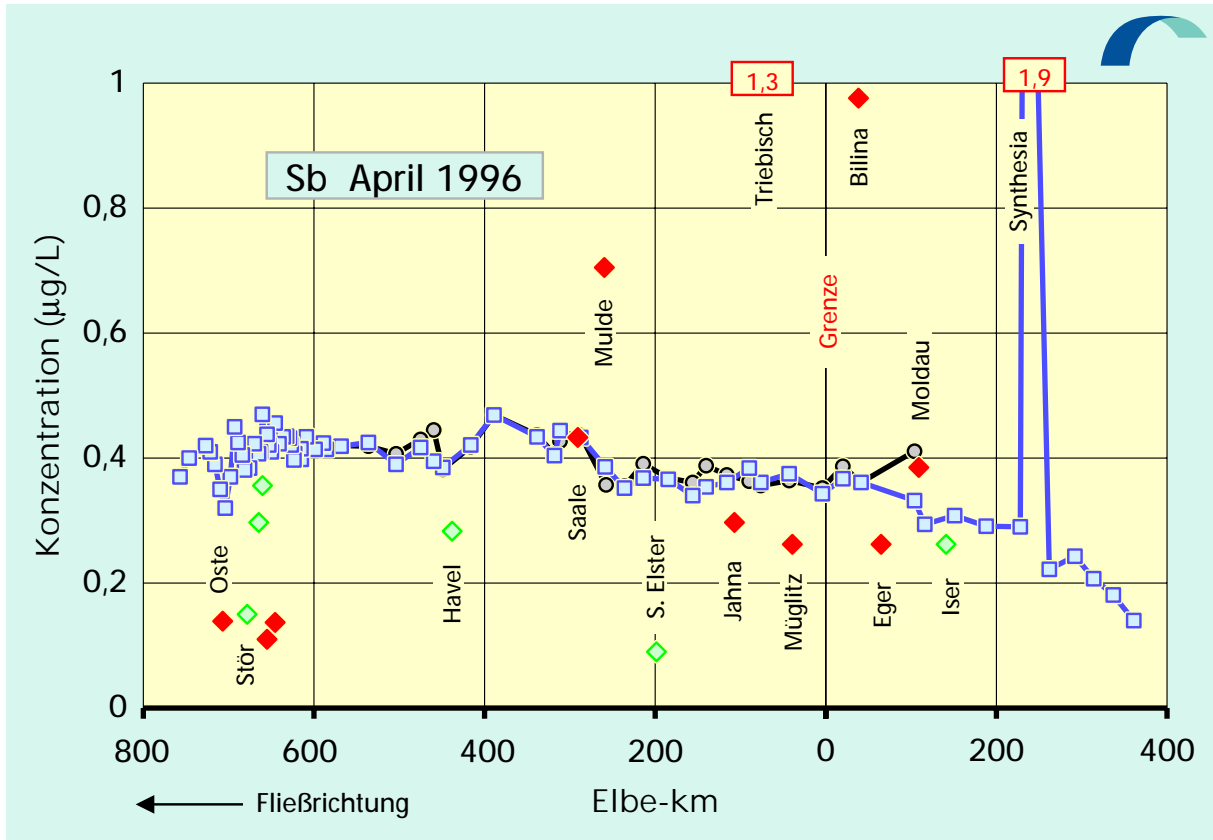
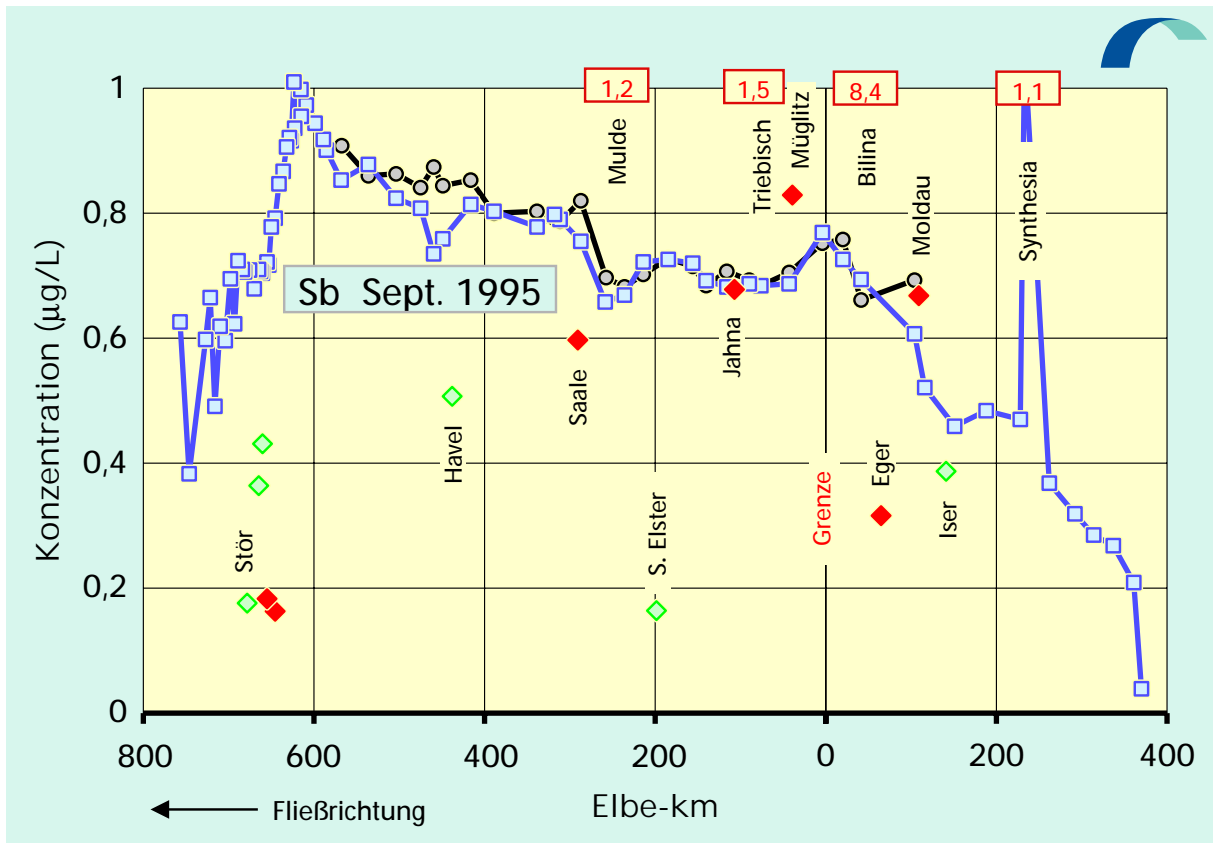


Abb. 4.15: Antimon-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

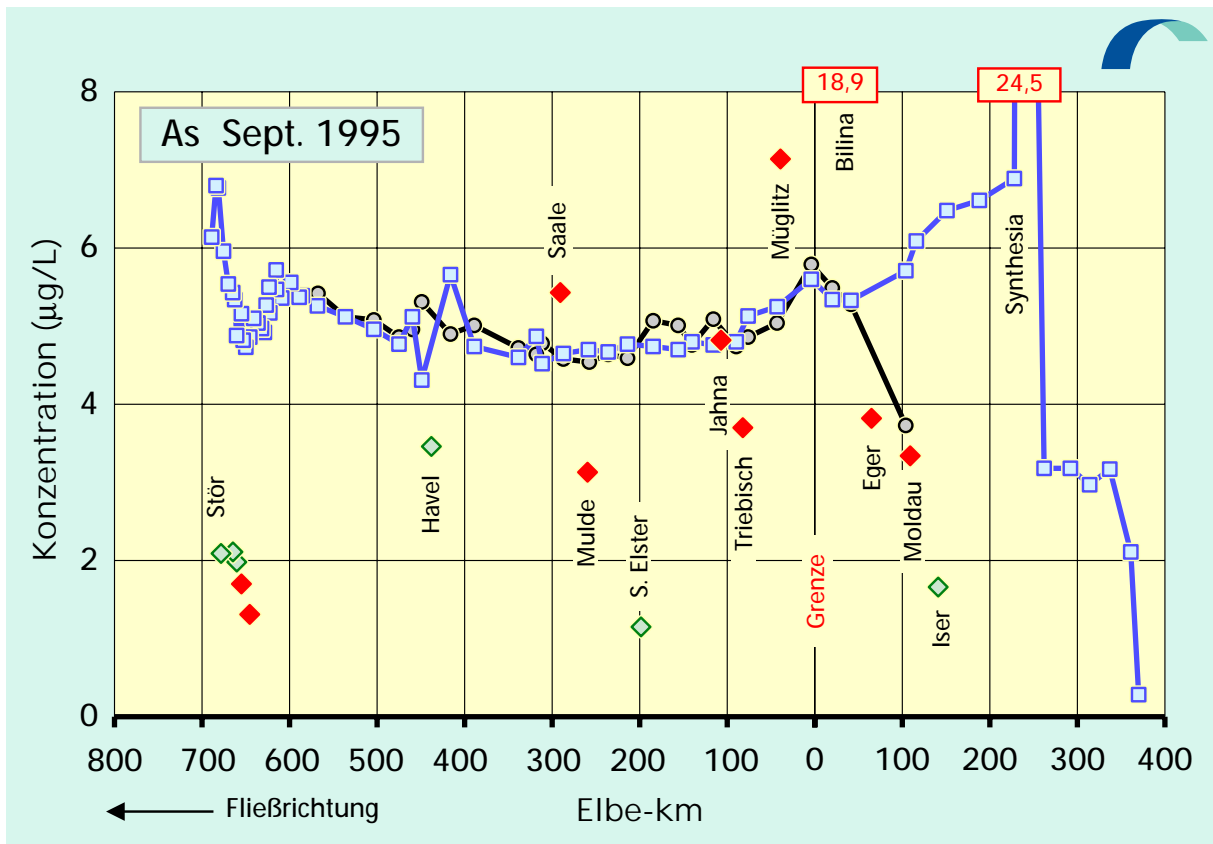
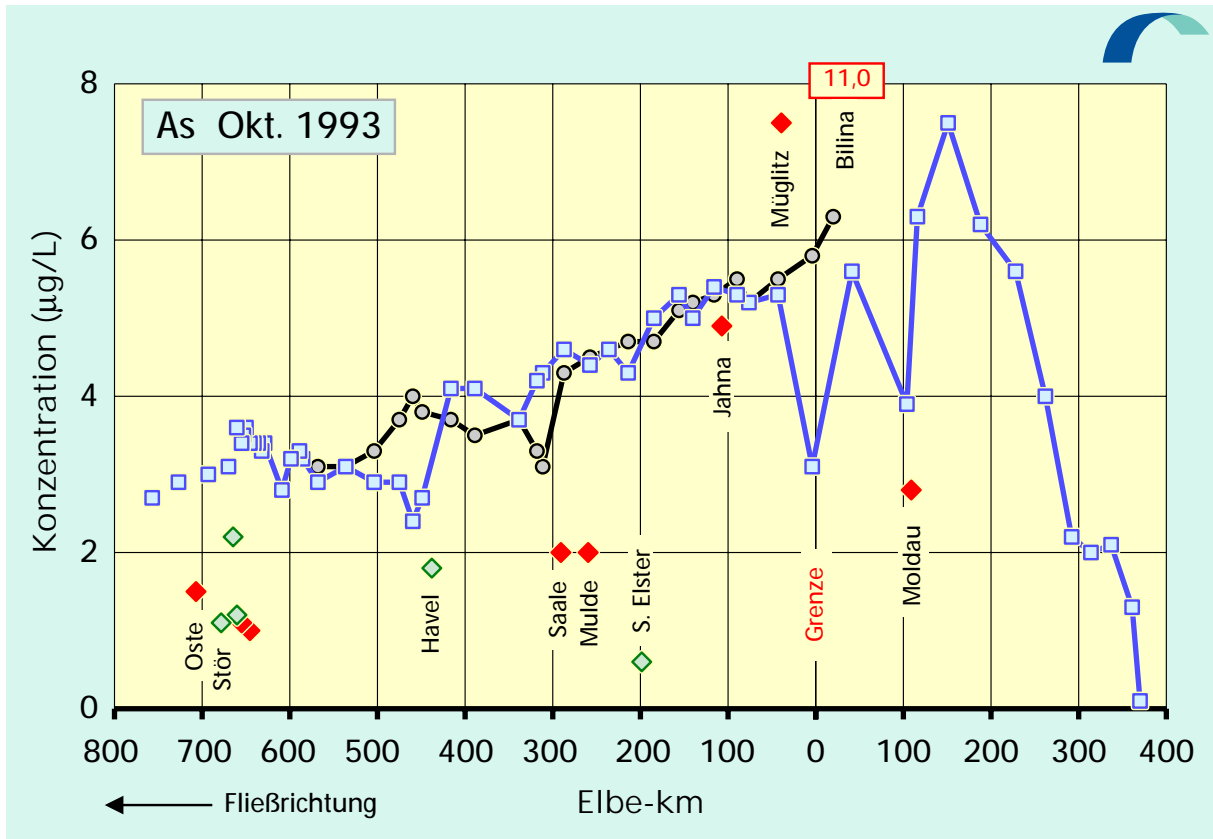


Abb. 4.16a: Arsen-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / September 1995
Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

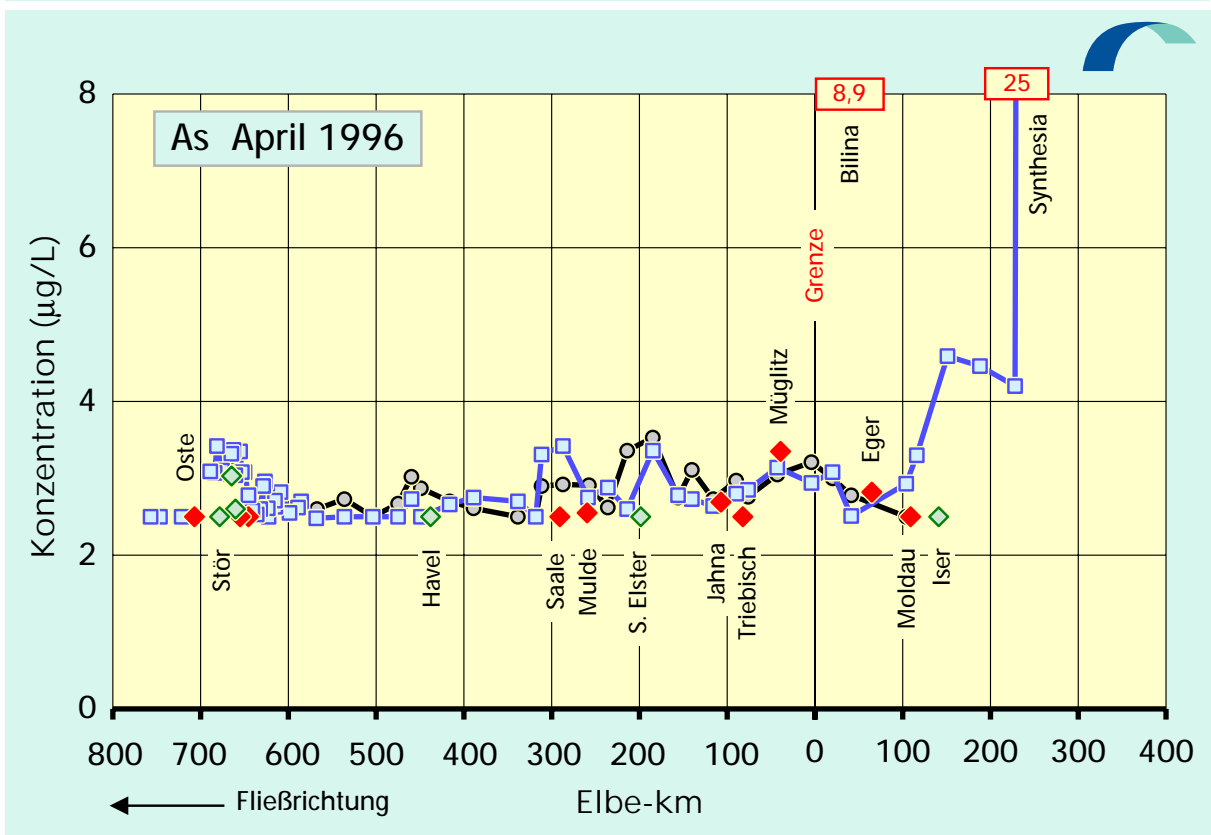
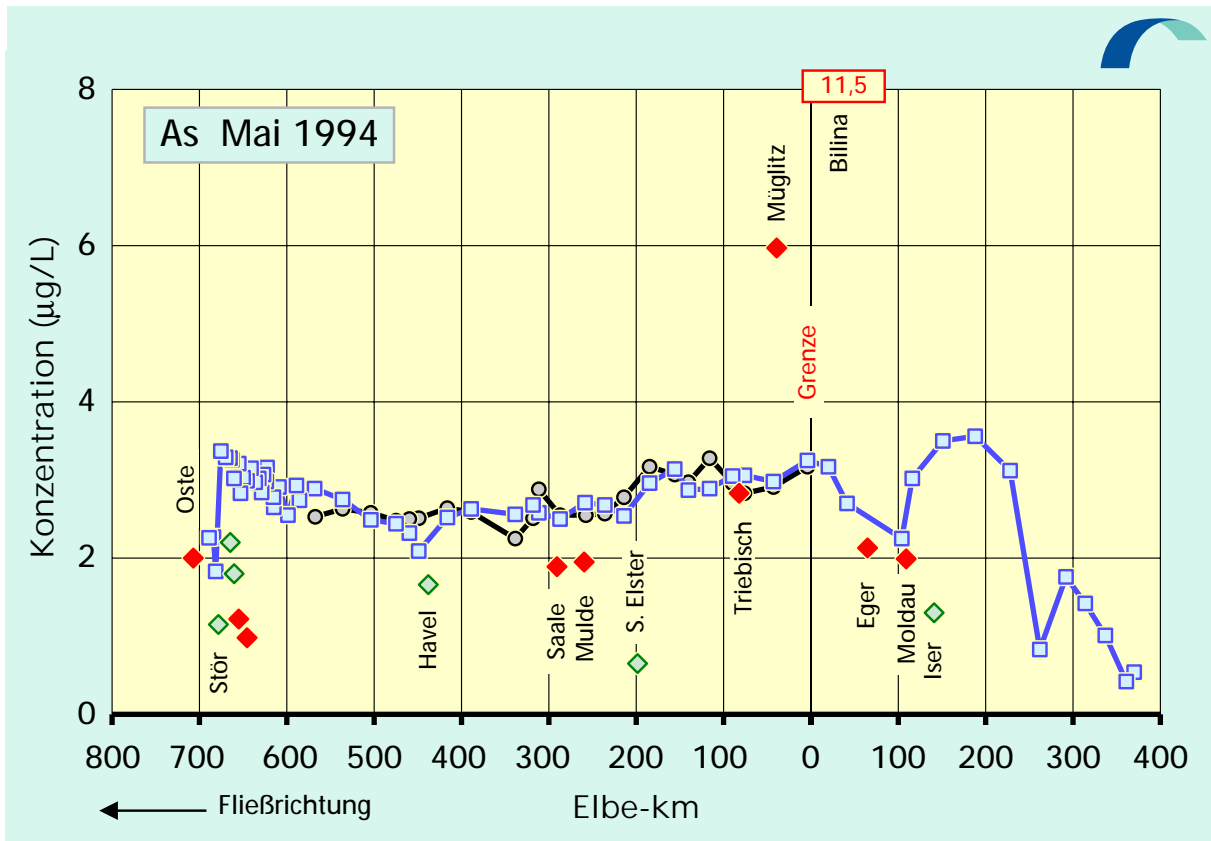


Abb. 4.16b: Arsen-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Mai 1994 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

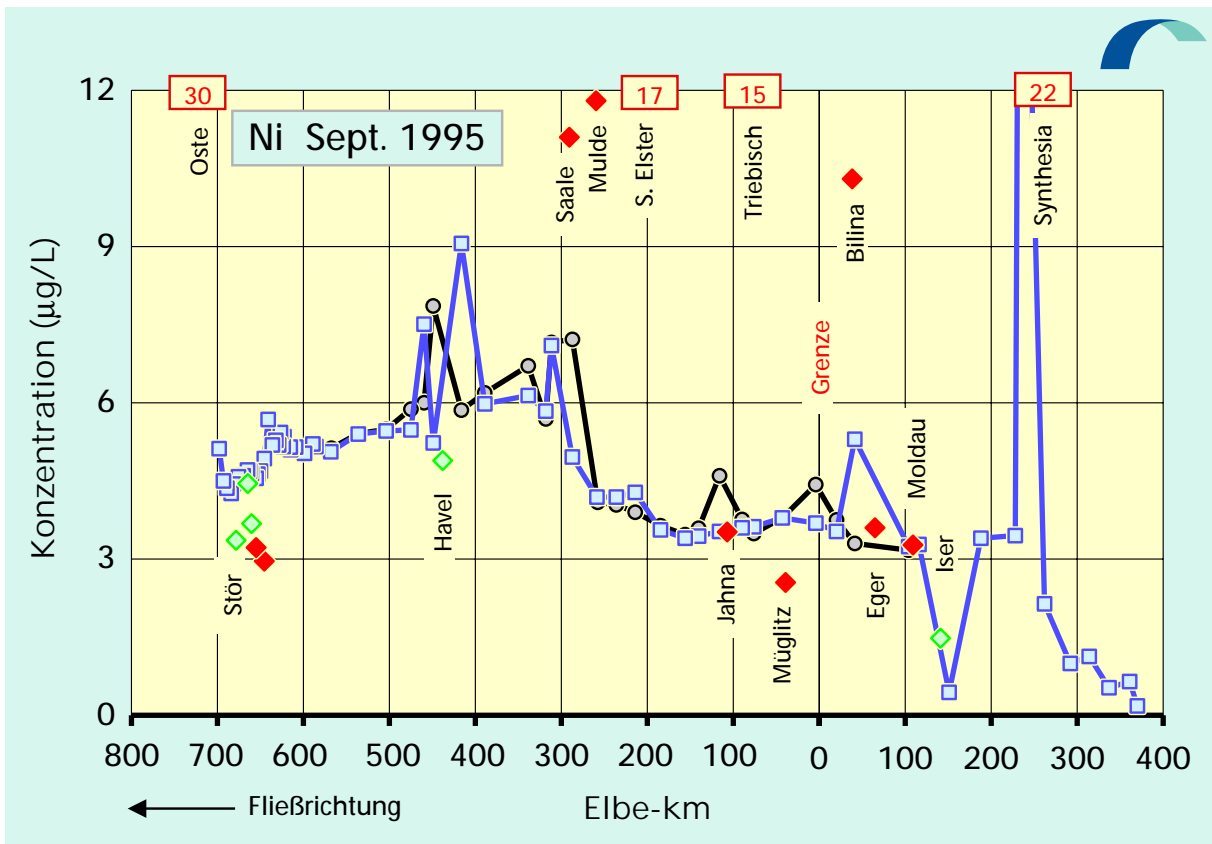
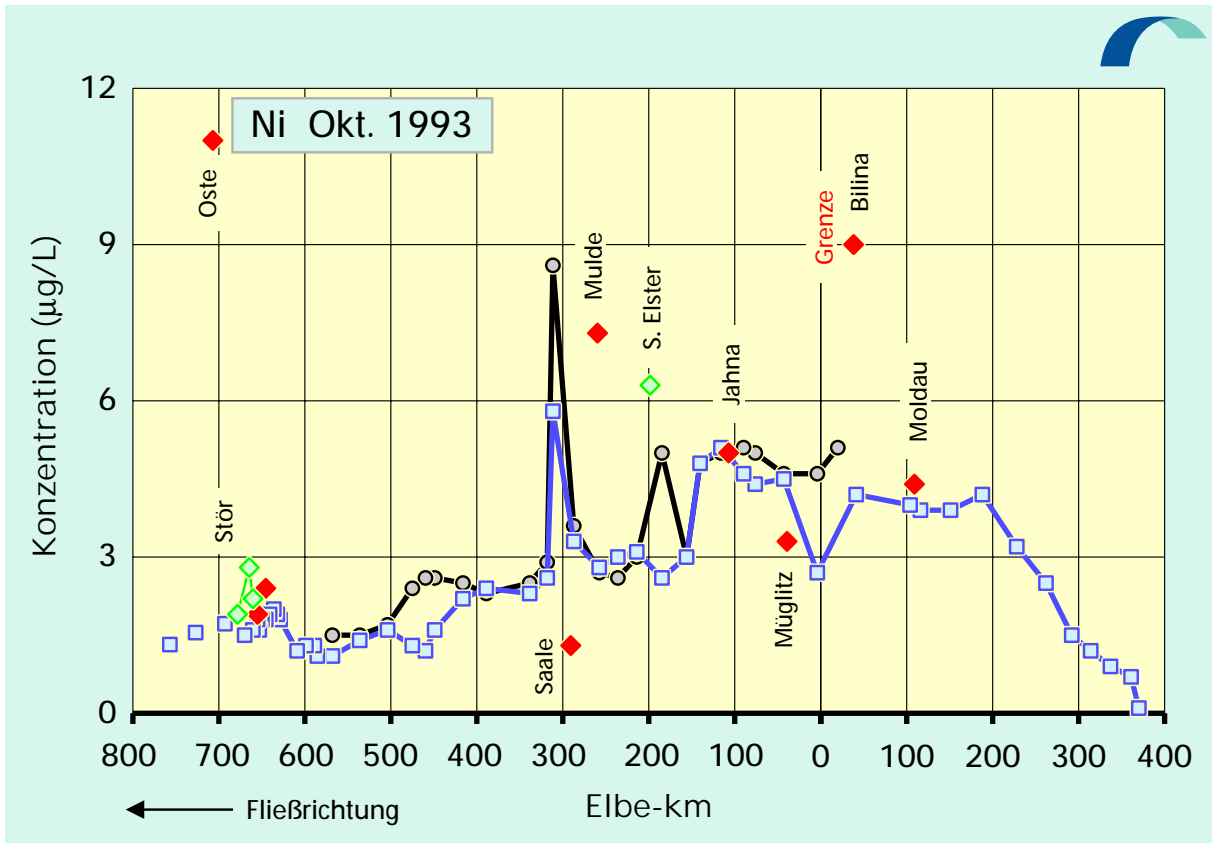


Abb. 4.17a: Nickel-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / September 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

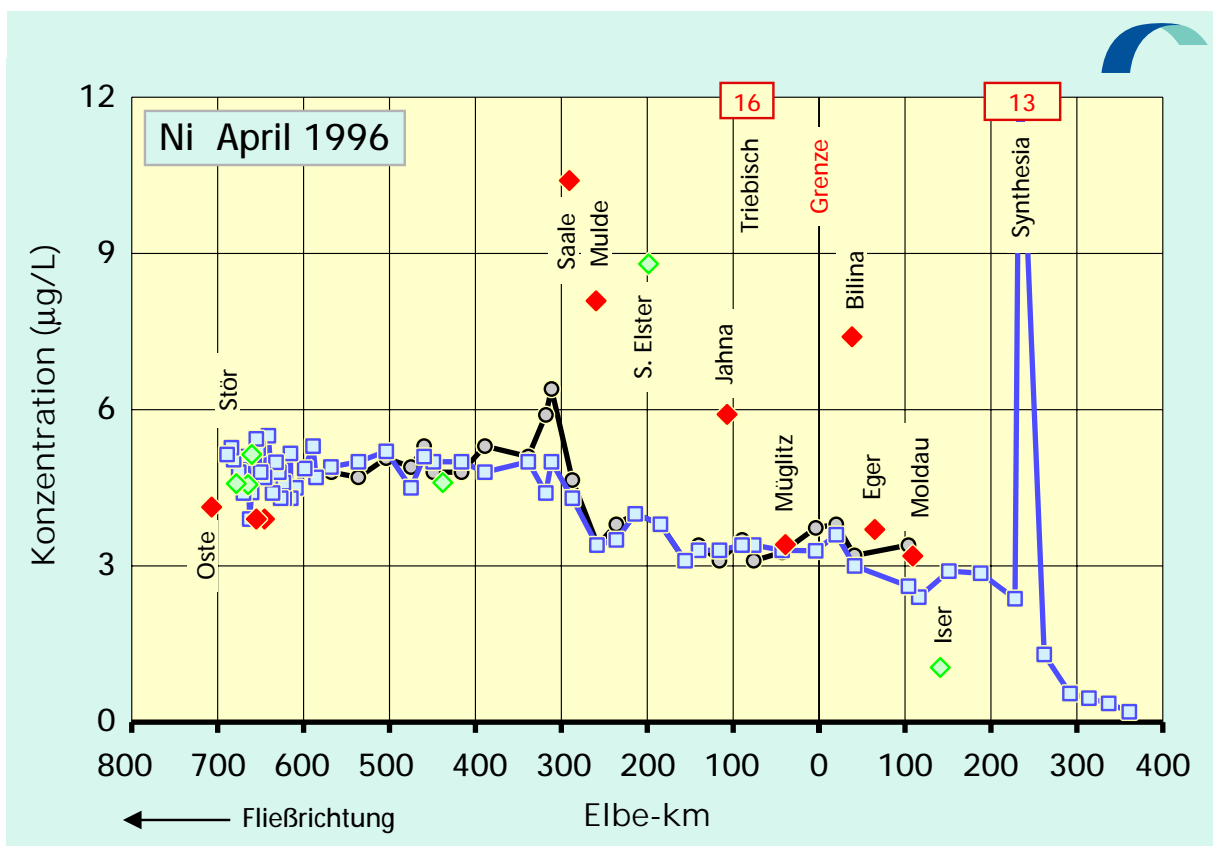
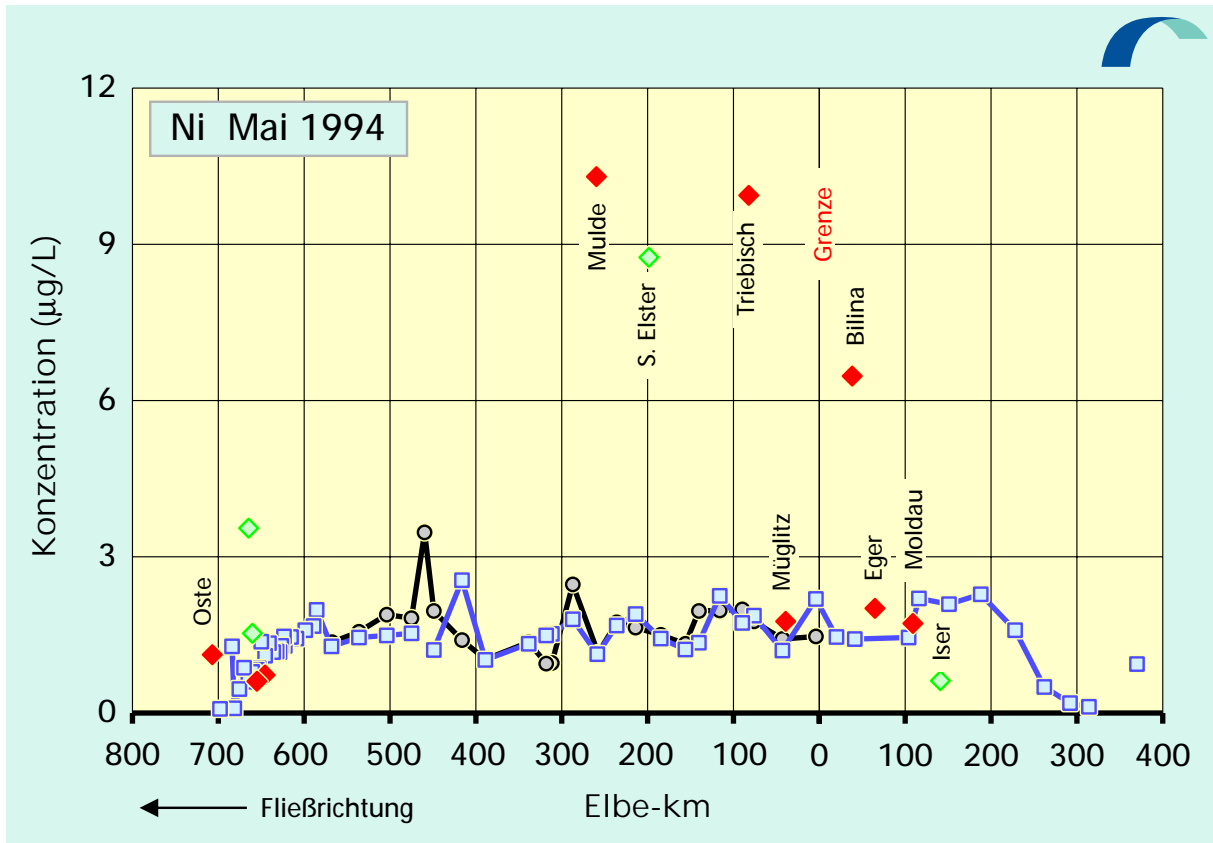


Abb. 4.17b: Nickel-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Mai 1994 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

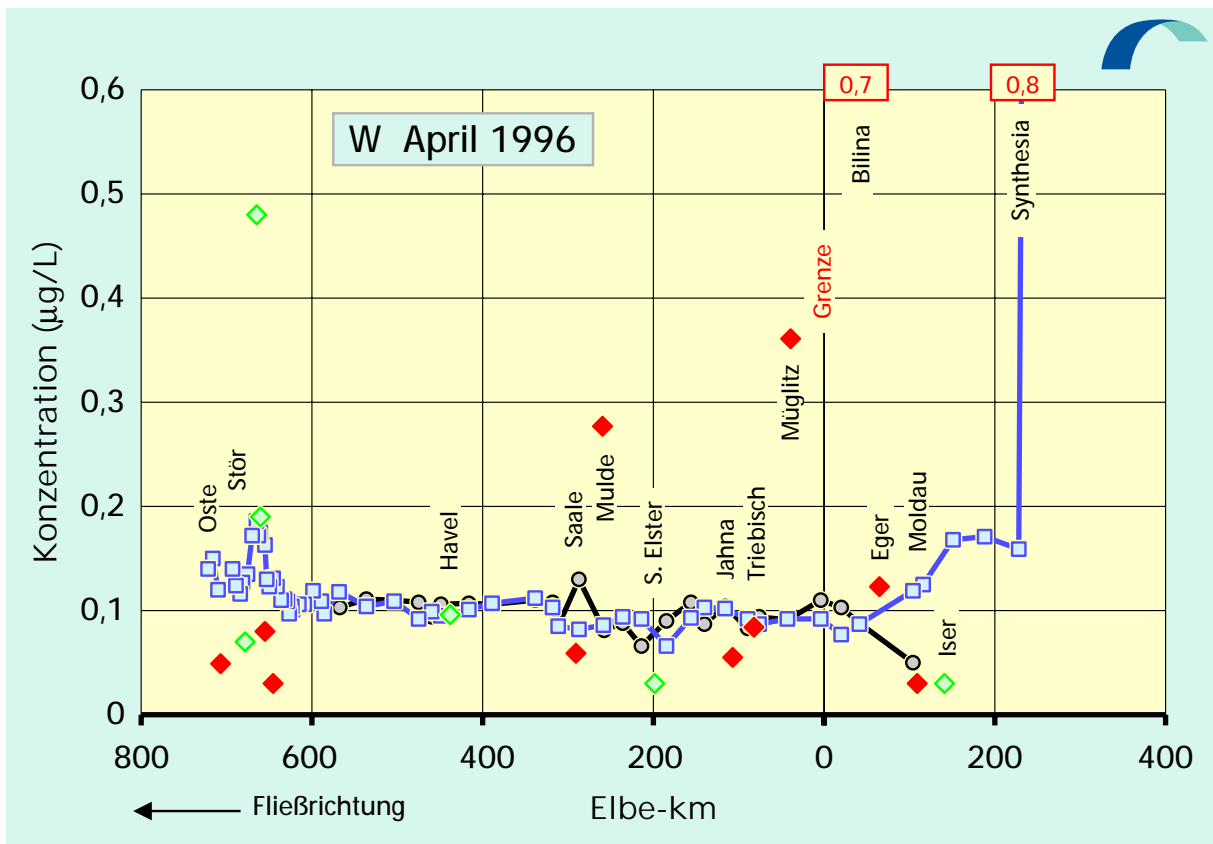
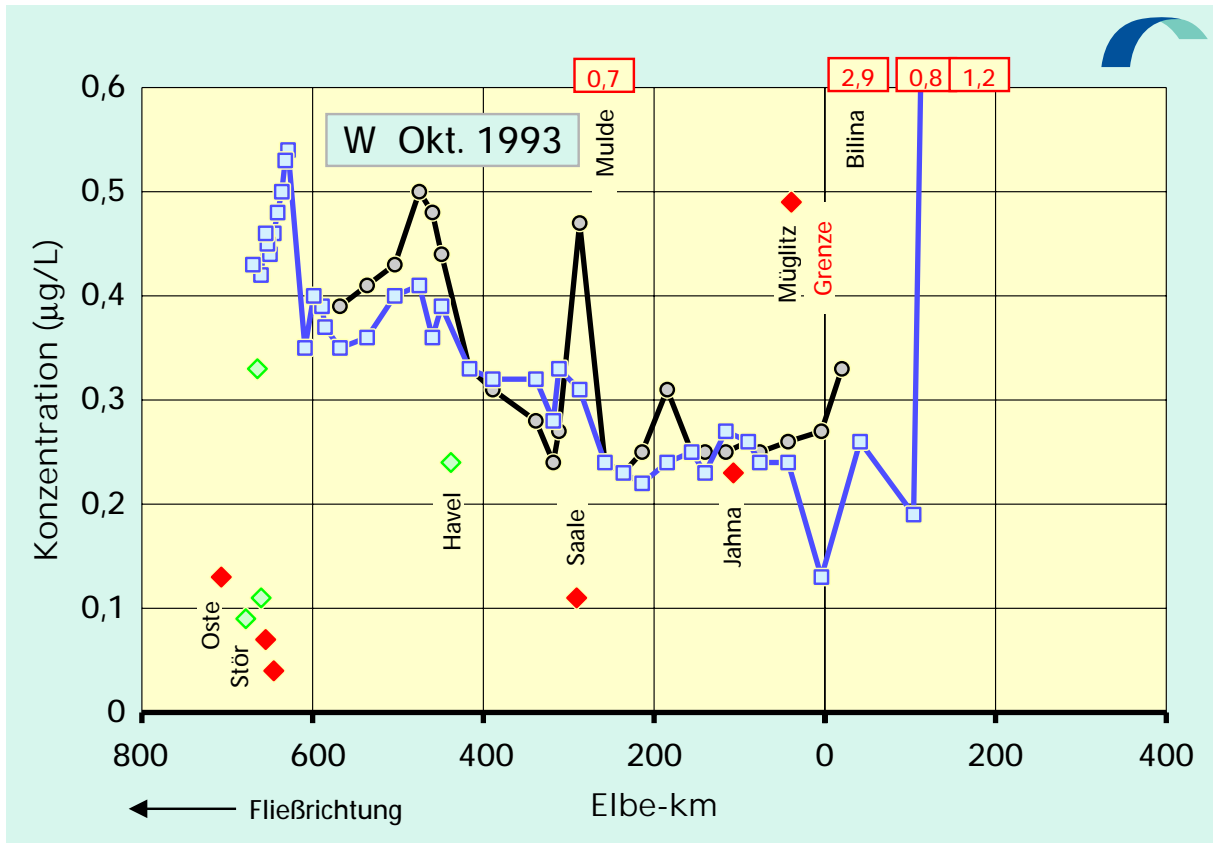


Abb. 4.18: Wolfram-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur

Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

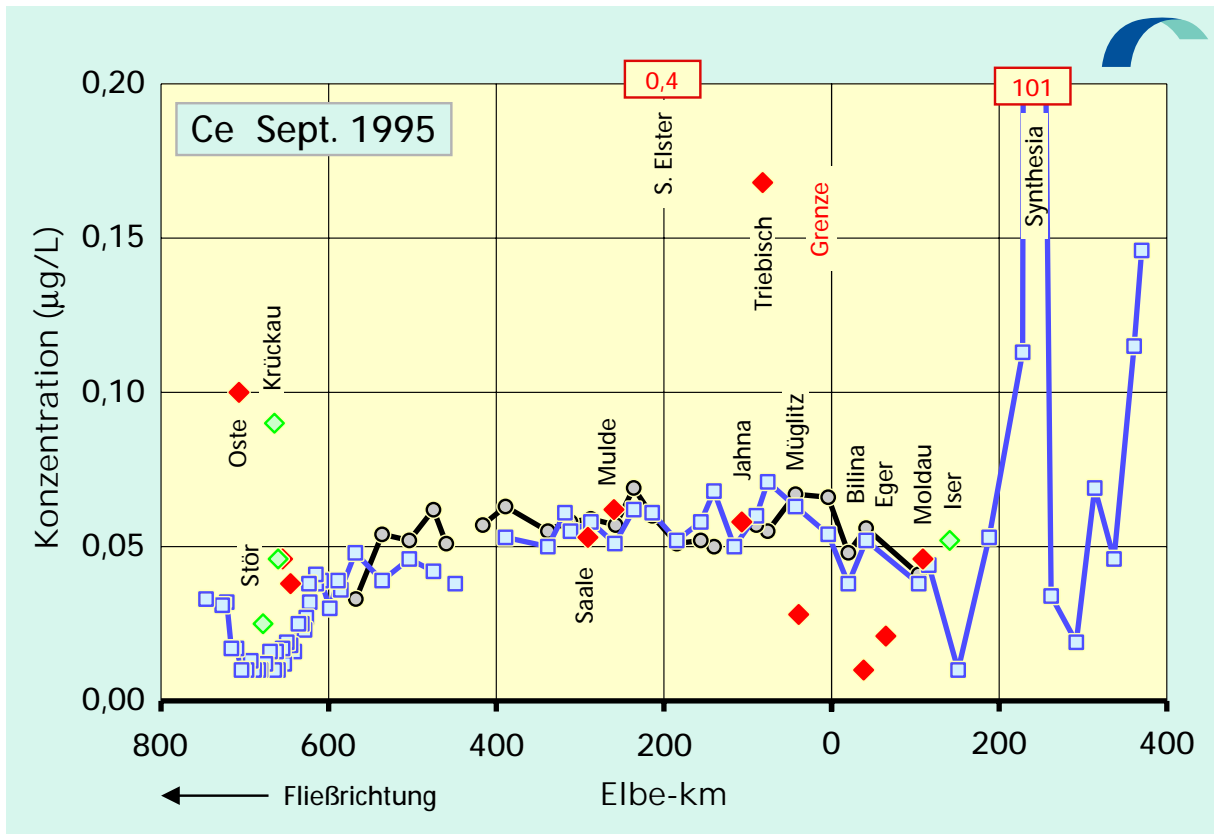


Abb. 4.19: Cer-Konzentrationen in Filtraten der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: September 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

4.2.2 Schwebstoffe

Die Längsprofile der Elementkonzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz der Elbe sind im Anhang für die vier Kampagnen alphabetisch zusammengestellt (**s. Anhang S.51 - 490, Abb. 11c - 71d**). Die vier Medianwerte und die zeitliche Entwicklung der Elementgehalte in den Elbeschwebstoffen sind ebenfalls im Anhang zu finden. Die Elemente Al, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Cd, Sn, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ta, Pb und Th werden in der Elbe meist zu über 50 % am Schwebstoff gebunden transportiert (siehe auch Kap. 4.3.1 Abb. 4.59).

Die Elemente lassen sich entsprechend dem Längsprofilverlauf ihrer Konzentrationen in zwei nahezu gleichgroße Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören die vor allem geogen beeinflussten Elemente Li, Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, V, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Lanthanoide, Hf, Ta und Th. Die zweite Gruppe enthält alle Elemente, die deutlich anthropogen geprägt sind: Be, P, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi und U. Einige der analysierten Elemente lassen sich nicht einheitlich für alle vier Kampagnen einer der beiden Gruppen zuordnen; es sind B, S, Ca, Fe, Ge, Br und Sr.

4.2.2.1 Geogen beeinflusste Elemente

Die geogen beeinflussten Elemente zeigen relativ ähnliche Profile, vor allem für den deutschen Teil der Elbe. Ein typischer Vertreter ist das Scandium, das besonders in den Tonmineralien zu finden ist. Die Scandiumkonzentrationen lassen sich daher zur Normierung der Elementgehalte und dadurch zur Reduzierung der natürlichen Variationen und zur Bewertung der anthropogenen Belastung verwenden (s. **Kap. 4.4**).

Da im Rahmen der Scandiumnormierung die Längsprofile für die Scandium- und Aluminiumkonzentrationen im **Kap. 4.4, Abb. 4.65a - 4.66b** dargestellt sind, wenn auch in etwas anderer Form, werden hier die sehr ähnlichen Profile vom **Rubidium** vorgestellt (**Abb. 4.20**). Das Aussehen der Verläufe wiederholt sich im wesentlichen für die verschiedenen Jahre der Probenahmen. In der Trübungszone steigen die Gehalte relativ stark an und nähern sich dem Wert 140 mg/kg, der auch im bekannten Tongesteinstandard von Turekian & Wedepohl zu finden ist. In der Nähe des tschechischen Verdek treten z. T. noch höhere Rubidiumwerte bis zu 170 mg/kg auf. Dies weist auf eine natürliche oder vielleicht auch – mit dem früheren Bergbau verknüpfte – anthropogene Tongesteinanreicherung in diesem Bereich hin. Nach etwa hundert Kilometern ist die Konzentration wieder "normal". Zwischen diesen beiden Maximalwerten variieren die Gehalte relativ stark von etwa 30 bis 110 mg/kg. Die Werte im Frühjahr fallen wahrscheinlich durch einen Verdünnungseffekt aufgrund höheren Algenwachstums niedriger aus als die Werte im Herbst. Die früheren Schwebstoffe aus den Jahren '93 und '94 sind vermutlich noch beträchtlich mit organischen Feststoffen aus ungeklärten Abwassereinleitungen belastet und besitzen deshalb geringere Tonanteile als die Schwebstoffe aus den Jahren 1995 und 1996. Die Nebenflüsse Havel und Schwarze Elster

heben sich durch sehr niedrige Rubidiumgehalte von etwa 20 mg/kg hervor, während die übrigen Nebenflüsse für die verschiedenen Kampagnen wechselnde Konzentrationen zeigen. Der verdünnende Einfluß der Havel auf die Konzentrationen der rechten Flußseite der Elbe ist bei allen Profilen bis etwa hundert Kilometer unterhalb der Haveleinmündung zu erkennen.

Sehr ähnliche Konzentrationslängsprofile wie das Rubidium besitzen auch die Elemente Li, Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, V, Ga, Nb, Cs, Ta und Th. Bei den beiden Elementen Natrium und Magnesium gilt jedoch der Vorbehalt, daß die steilen Konzentrationsanstiege der Schwebstoffproben von 1993 und 1994 im Mündungsbereich auf getrocknete Salze aus der Wasserphase zurückzuführen sind. Dafür spricht, daß die Gehalte der Schwebstoffe von 1995 und 1996, die nach der Filtration noch einmal mit etwas destilliertem Wasser gespült worden sind, den erwarteten Verlauf zeigen.

Diesen Konzentrationsverlauf besitzen im wesentlichen auch die Elemente Zirconium und **Hafnium**. Deutlichere Unterschiede sind aber besonders im Tidebereich für die Schwebstoffe aus den Frühjahren 1994 und 1996 zu sehen (**Abb. 4.21**).

Auch Yttrium und die Lanthanoide, die ja bekanntermaßen zusammen mit Scandium die Gruppe der Seltenerdmetalle bilden, zeigen größtenteils den gleichen Verlauf wie Scandium oder Rubidium. Nur in Tschechien, etwa oberhalb der Moldau zeigen sich größere Abweichung. Dies liegt vor allem daran, daß die VCHZ Synthesia bei Pardubice-Semtin (oberhalb von Valy) u. a. Phosphaterze von der Halbinsel Kola zu Düngemitteln verarbeitet und bei diesem Prozeß in hohem Maße auch Yttrium und die Lanthanoide (hauptsächlich gelöst) in die Elbe einleiten. Die **Abb. 4.22** demonstriert dies für das Element **Cer**. Bei den schweren Lanthanoiden Ytterbium und Lutetium findet man diese Einleitungen nicht, dafür treten wie auch bei diversen anderen geogen beeinflussten Elementen sehr hohe Konzentrationen an der Quelle selbst auf, allerdings verbunden mit sehr niedrigen Schwebstoffgehalten.

4.2.2.2 Anthropogen beeinflusste Elemente

Die anthropogen beeinflussten Elemente (Be, P, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi und U) zeichnen sich durch sehr individuelle Längsprofilverläufe aus. Ihnen gemeinsam ist aber ein meist sehr starker Konzentrationsabfall etwa unterhalb der Bunthauspitze. Dieser kommt dadurch zustande, daß die meist hoch belasteten Elbschwebstoffe mit relativ gering belasteten marinen Schwebstoffen aus der Nordsee verdünnt werden. Bei niedrigen Abflußraten (Oktober 1993) tritt zunächst ein besonders steiler Gradient im Bereich des Hamburger Hafens auf; dieser wird dann durch einen flacheren Abfall bis zur Elbmündung fortgesetzt. Bei höheren Abflußwerten (Mai 1994 und April 1996) dagegen ist der Gradient relativ gleichmäßig über das gesamte Ästuar verteilt.

Auffällig sind auch bei vielen anthropogen zuzuordnenden Elementen die sehr ungleichmäßigen Verläufe im tschechischem Teil der Elbe, besonders im Bereich oberhalb der Moldaein-

mündung. Dies liegt wohl an den vielen verschiedenen Einleitern bei noch geringer Wasserführung der Elbe und möglicherweise auch an den vielen Staustufen in diesem Abschnitt. Wie Autokorrelationsrechnungen ergeben haben, reicht die Probennahmedichte in diesem stark unterschiedlichen Gebiet nicht aus, um alle Ursachen für diese großen Variationen zu beschreiben (s. Kap. 3.3.2). Eine bekannte Quelle für stark belastete Schwebstoffe ist in jedem Fall die Fa. Synthestia, die viele Schwermetalle gelöst und/oder partikulär gebunden in die Elbe einleitet.

Aus alten Schichten von Sedimentkernen ausgewählter Elbauen wurden elbspezifische geogene Hintergrundwerte ermittelt. Die Bestimmung dieser Werte wird ausführlich im Teil 1 von Band 3 beschrieben. Im Kap. 6 dieses Bandes werden die Konzentrationen in den Elbe-Schwebstoffen mit den neu bestimmten geogenen Hintergrundwerten verglichen (s. **Tab. 6.3**). Vor allem der Vergleich geogen geprägter Elemente zeigt, daß diese in den Auensedimenten häufiger vorkommen als in den Schwebstoffen. Die Konzentrationen dieser Elemente liegen in weiten Elbabschnitten unter den geogenen Hintergrundwerten. Dies deutet auf eine andere Zusammensetzung und eine Verdünnung der Tonanteile in den Schwebstoffen hin. Aus diesem Grund ist eine direkte Bewertung der Belastung der Schwebstoffe mit anthropogen beeinflussten Elementen mit Hilfe der geogenen Hintergrundwerte problematisch. Es erscheint angebracht, die geogenen Hintergrundwerte an Hand der Mediane der Konzentrationen der geogen geprägten Elemente Sc, Rb oder Al in den Schwebstoffen zu normieren, indem die Verhältnisse der Mediane zu den geogenen Hintergrundwerten gebildet werden. Diese Normierungsfaktoren schwanken bei den Kampagnen und zwar 1993 zwischen 0,44 und 0,56, 1994 zwischen 0,34 und 0,44, 1995 zwischen 0,58 und 0,69 und 1996 zwischen 0,49 und 0,63. Der Mittelwert der drei Elemente und vier Kampagnen beträgt 0,53. In den Längsprofilgrafiken der anthropogen beeinflussten Elementgehalte in den Schwebstoffe wurden die so normierten geogenen Hintergrundwerte eingezeichnet.

Die anthropogen beeinflussten Elemente lassen sich u. a. nach dem Verlauf ihrer Konzentrationen für den Teilabschnitt der Elbe zwischen der Staustufe "Strekov" und dem Wehr "Geesthacht" einteilen. Einige Elemente zeigen für diesen (freifließenden) Elbabschnitt sinkende Gehalte in den Schwebstoffen, wie z. B. Cr, Sb, Ag, Hg, U, Au und weniger stark für As, Cu, Mo, Ba, Pb. Für andere Elemente wachsen die Konzentrationen an, z. B. für Zn, Cd, Sn, Se, S und geringer für P, Mn. Bei einer dritten Elementgruppe steigen die Gehalte zunächst an und fallen danach wieder ab, wie z. B. bei W und Co. Diese Einteilung der Elemente kann jedoch nicht für alle Probennahmejahre in gleicher Weise geschehen und ist hier deshalb nur für die Profile vom Oktober 1993 angedeutet.

Eine besonders dramatische zeitliche Entwicklung zeigen die vier Längsprofile für das Element **Quecksilber (Abb. 4.23a und b)**. Im Oktober 1993 steigen die Konzentrationen durch

Einleitungen der Spolchemie (Bilina/Elbe) an der deutsch-tschechischen Grenze von etwa 4 auf 22 mg/kg an und verbleiben für etwa 150 km bis Belgern auf diesem Niveau. Danach sinken die Werte stufenförmig ab, bis sie am Wehr Geesthacht etwa 6 mg/kg erreichen. Im Mai 1994 bewirken die immer noch relativ hohen Quecksilbereinleitungen über die Bilina keine starken Konzentrationserhöhungen in der Elbe. Erst nach dem Zufluß von Mulde und Saale erreichen die Gehalte ein Niveau von knapp 4 mg/kg. Im September 1995 gelangen extrem belastete Schwebstoffe über die Bilina in die Elbe. Die Konzentrationen steigen kleinräumig steil an und fallen dann wieder auf den ursprünglichen Wert von etwa 2 mg/kg zurück. Danach steigen die Gehalte, wieder durch Mulde und Saale beeinflusst, auf ca. 5 mg/kg beim Wehr Geesthacht an. Im April 1996 liegen ähnliche Verhältnisse vor wie im Mai 1994. Die Quecksilberwerte sind aber weiter abgesunken und erreichen nur einen Maximalwert von 3 mg/kg am Beginn der Tidezone. Im Fall von Quecksilber lagen alle Konzentrationen über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

Auch die Längsprofile des **Urans** zeigen eine große Variationsbreite (**Abb. 4.24a** und **b**). Nur im Oktober 1993 wurden bei Riesa die höchsten Werte gemessen. In den späteren Jahren verlagerte sich das Maximum in den Bereich unterhalb der Muldemündung. Im Frühjahr waren die Gehalte deutlich niedriger als im Herbst; am niedrigsten waren sie im Mai 1994. Beim gelösten Uran, das den Hauptanteil (ca. 90 %) der Uranfracht in der Elbe ausmacht, konnten dagegen nur geringe zeitliche Veränderungen beobachtet werden. Am Beispiel von Uran wird deutlich, daß für eine Bewertung in einzelnen Fällen regionale Hintergrundwerte herangezogen werden sollten.

Das Element **Silber** hat im untersuchten Zeitraum den Verlauf seines Längsprofils im wesentlichen beibehalten (**Abb. 4.25**). Die Konzentrationen fallen relativ langsam, aber gleichmäßig von der Moldau bis zur Tidezone. Im Oktober 1993 lagen die Werte noch mehr als 50 % über denen der nachfolgenden Jahre und der Abfall war etwas stärker. Die Silberbeladungen lagen alle über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

Auch beim Konzentrationsverlauf des Elements **Antimon** sind im Laufe der Untersuchungen keine großen Veränderungen aufgetreten (**Abb. 4.26**). Die Gehalte fallen kontinuierlich von der Moldaumündung in Flußrichtung ab. 1996 sind die Werte gegenüber 1993 gesunken, aber gegenüber den Werten von 1994 gestiegen. Auch die Beladungen von Antimon lagen fast ausnahmslos deutlich über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

Das Element **Chrom** zeigt für Oktober 1993, ähnlich wie das Antimon, ein in Flußrichtung abfallendes Konzentrationsprofil (**Abb. 4.27**). In den darauf folgenden Jahren stellte sich aber für den Elbabschnitt zwischen den Staustufen Strekov und Geesthacht ein etwa konstantes Niveau der Gehalte ein. Dabei deuten sich saisonale Unterschiede an. In den Frühjahren 1994 und 1996 lagen die Konzentrationen niedriger als im Herbst 1993 und 1995. Die Chromgehalte lagen ebenfalls fast alle über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

Auch für die Elemente Kupfer, **Arsen (Abb. 4.28)**, Molybdän, Barium und **Blei (Abb. 4.29)** lassen sich im Oktober 1993 noch geringe Konzentrationsabnahmen längs des Elbeverlaufs innerhalb Deutschlands beobachten. In den darauffolgenden Jahren kommt es bei niedrigerer Grundbelastung der Elbe an der Staatsgrenze zu leicht ansteigenden Konzentrationsverläufen, wobei der kleine Konzentrationsprung unterhalb der Einmündungen von Mulde und Saale besonders auffällt. Beim Arsen sind die Gehalte im Zeitraum von 1993 bis 1996 nur im tschechischen Elbabschnitt zurückgegangen; beim Blei sind fast im gesamten Elbeverlauf, ähnlich wie beim Chrom, in den Frühjahren 1994 und 1996 deutlich niedrigere Gehalte zu finden als im Herbst 1993 und 1995. Die Konzentrationen lagen fast ausnahmslos über den normierten geogenen Hintergrundwerten.

Die Konzentrationsprofile für **Zink (Abb. 4.30)** zeigen einen deutlich anderen Verlauf als die oben beschriebenen. Die Gehalte in den Schwebstoffen steigen für alle Probennahmejahre bis Hamburg stufenförmig an und fallen erst im Ästuar wieder stark ab. Die Konzentrations-sprünge werden durch die sehr hohen Einträge von Triebisch und Mulde bewirkt. Im untersuchten Zeitraum sind die Zinkgehalte der Schwebstoffe deutlich zurückgegangen. Sie lagen aber noch alle über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

Dem Zink sehr ähnliche Längsprofilverläufe besitzen auch die Elemente **Cadmium (Abb. 4.31)** und **Zinn (Abb. 4.32)**. Während beim Cadmium die Belastungen von 1993 auf 1996 nur geringfügig gesunken sind, haben sie beim Zinn sehr stark abgenommen. Dies ist vor allem auf die extreme Reduzierung der Zinneinleitungen über die Mulde zurückzuführen. Die Konzentrationen lagen fast ausnahmslos über den normierten geogenen Hintergrundwerten.

Einen andersartigen Längsprofilverlauf besitzen die Elemente **Cobalt (Abb. 4.33)** und **Wolfram (Abb. 4.34)** zumindest für die Schwebstoffkonzentrationen vom Oktober 1993. Im Herbst 1993 steigen die Gehalte ab etwa Klavary bis zum Saalezufluß deutlich an und fallen danach ebenso deutlich wieder ab. Dafür können nicht alleine die hohen Einleitungen über die Schwarze Elster beim Cobalt bzw. Mulde beim Wolfram verantwortlich gemacht werden. Beim Wolfram haben sich im untersuchten Zeitraum die Gehalte in der mittleren Elbe stark reduziert, besonders von Herbst '93 auf Frühjahr '94. Beim Cobalt dagegen sind die zeitlichen Veränderungen relativ gering. Die Konzentrationen lagen weitgehend über den normierten geogenen Hintergrundwerten.

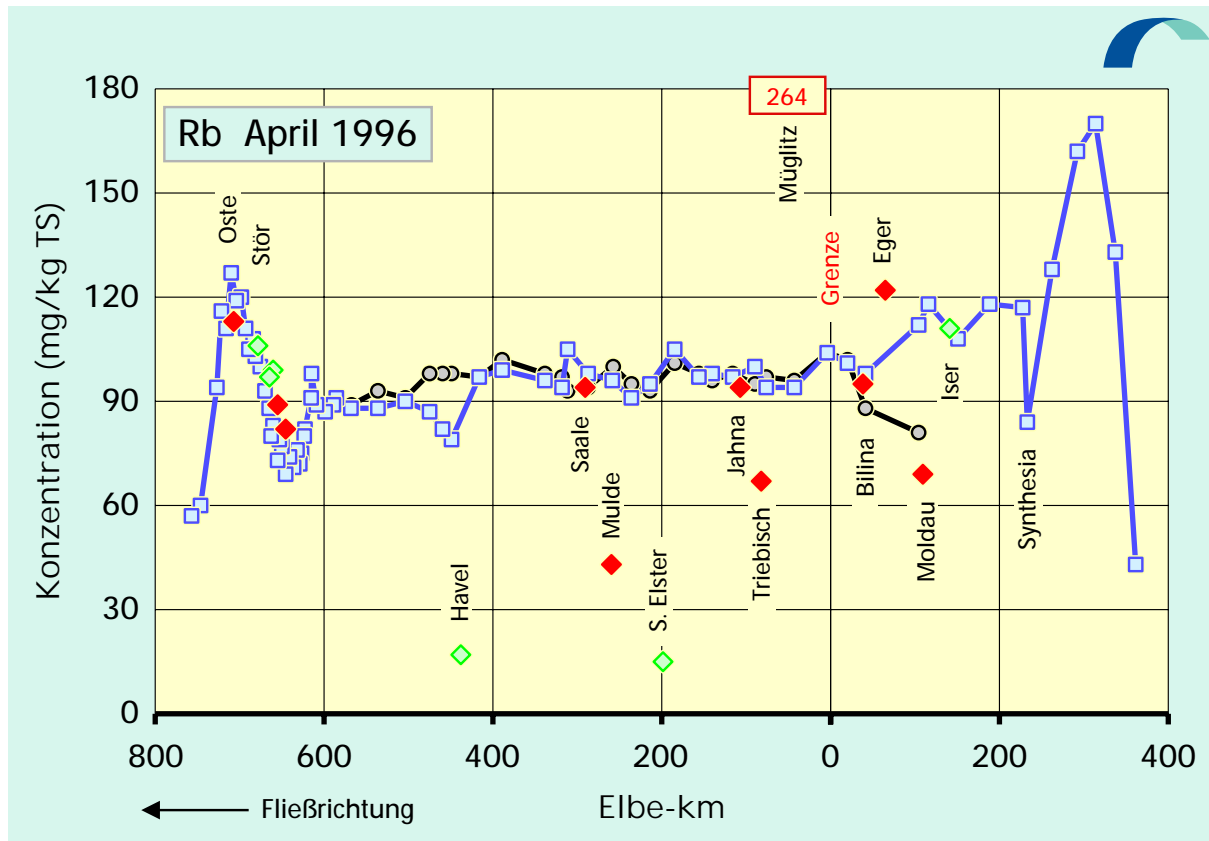
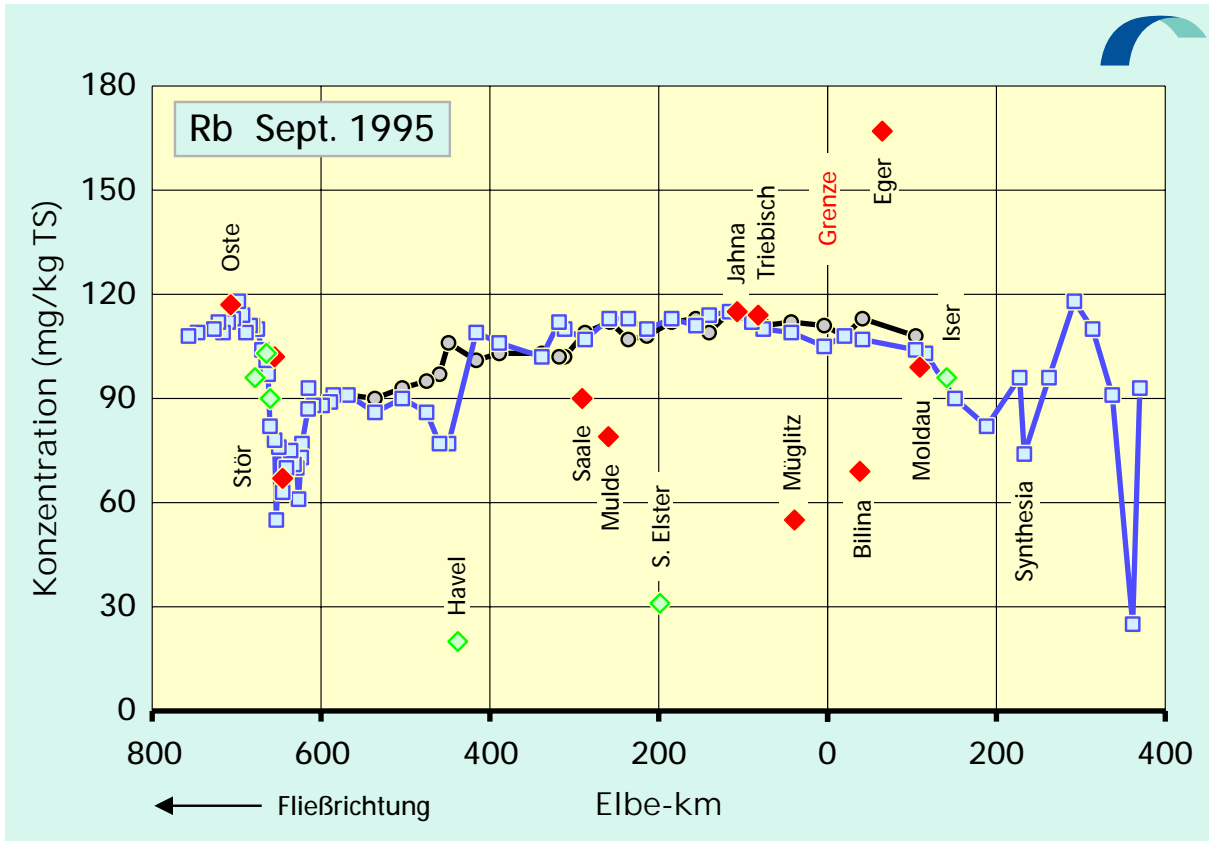


Abb. 4.20: Rubidium-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

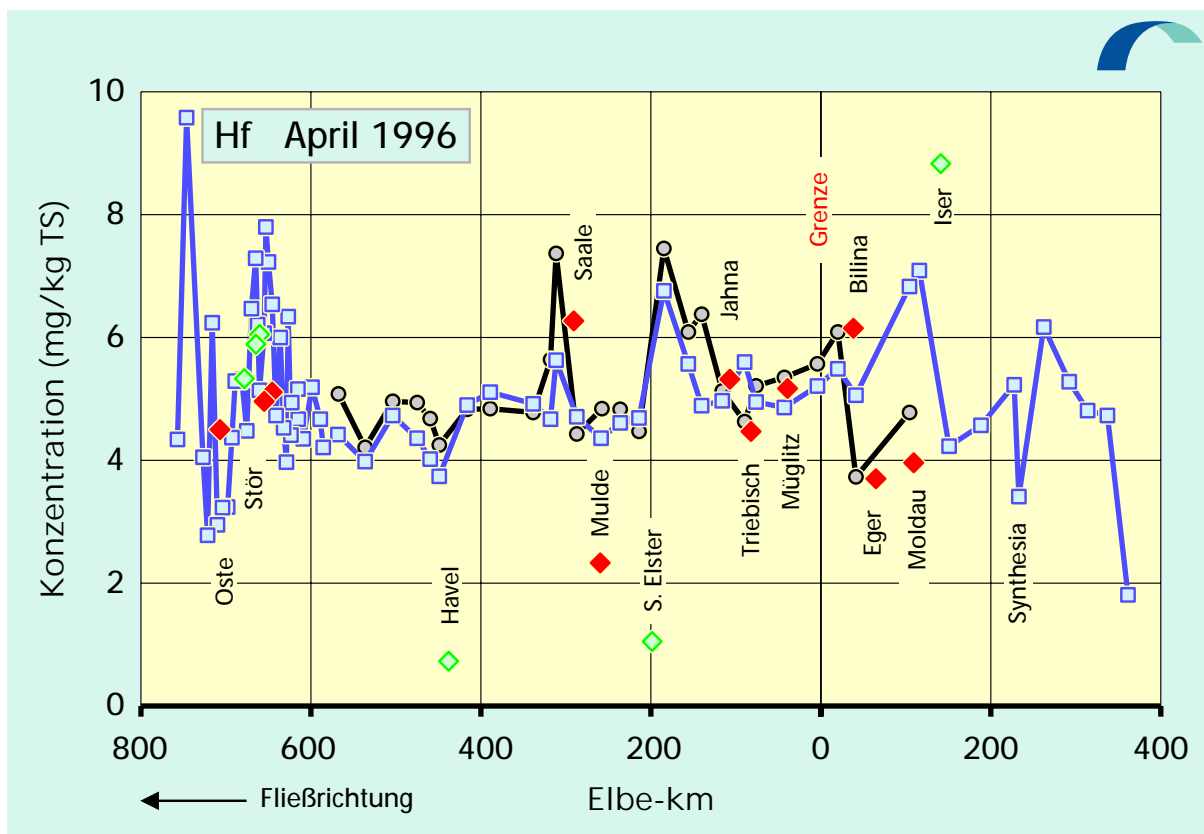
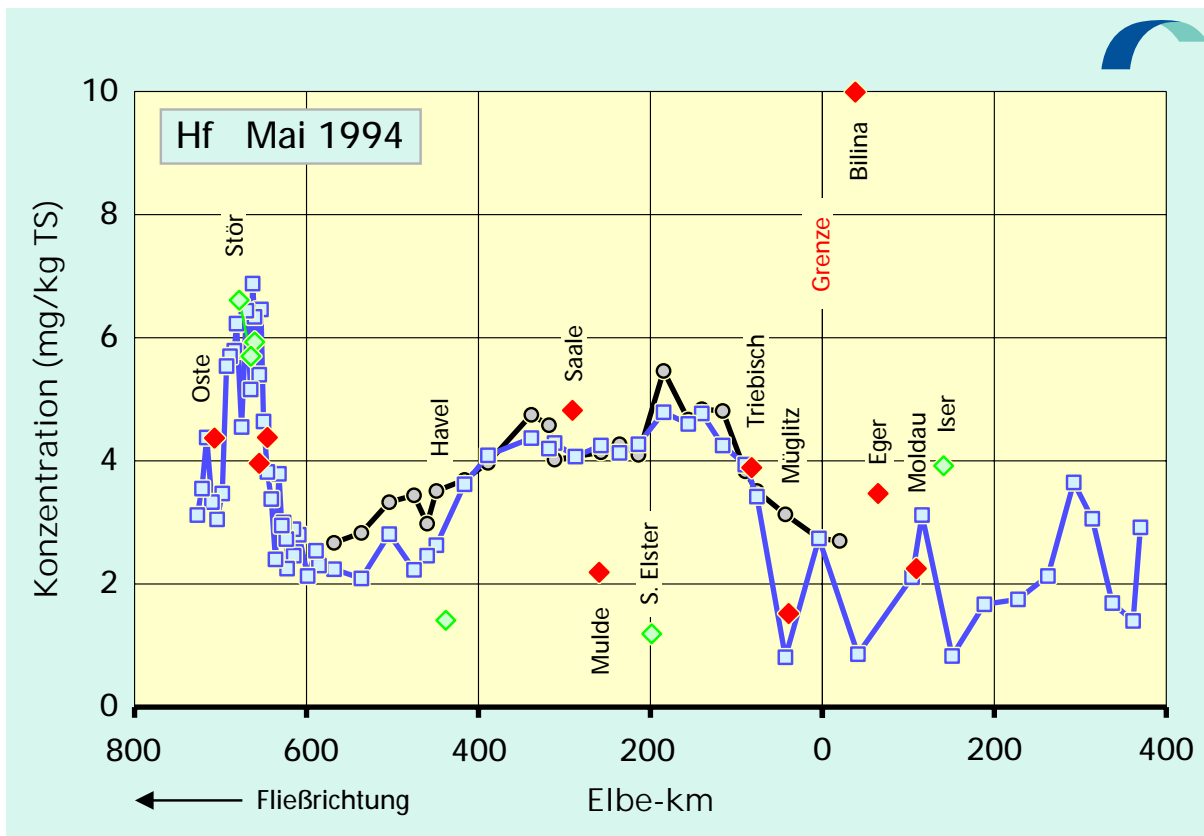


Abb. 4.21: Hafnium-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Mai 1994 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

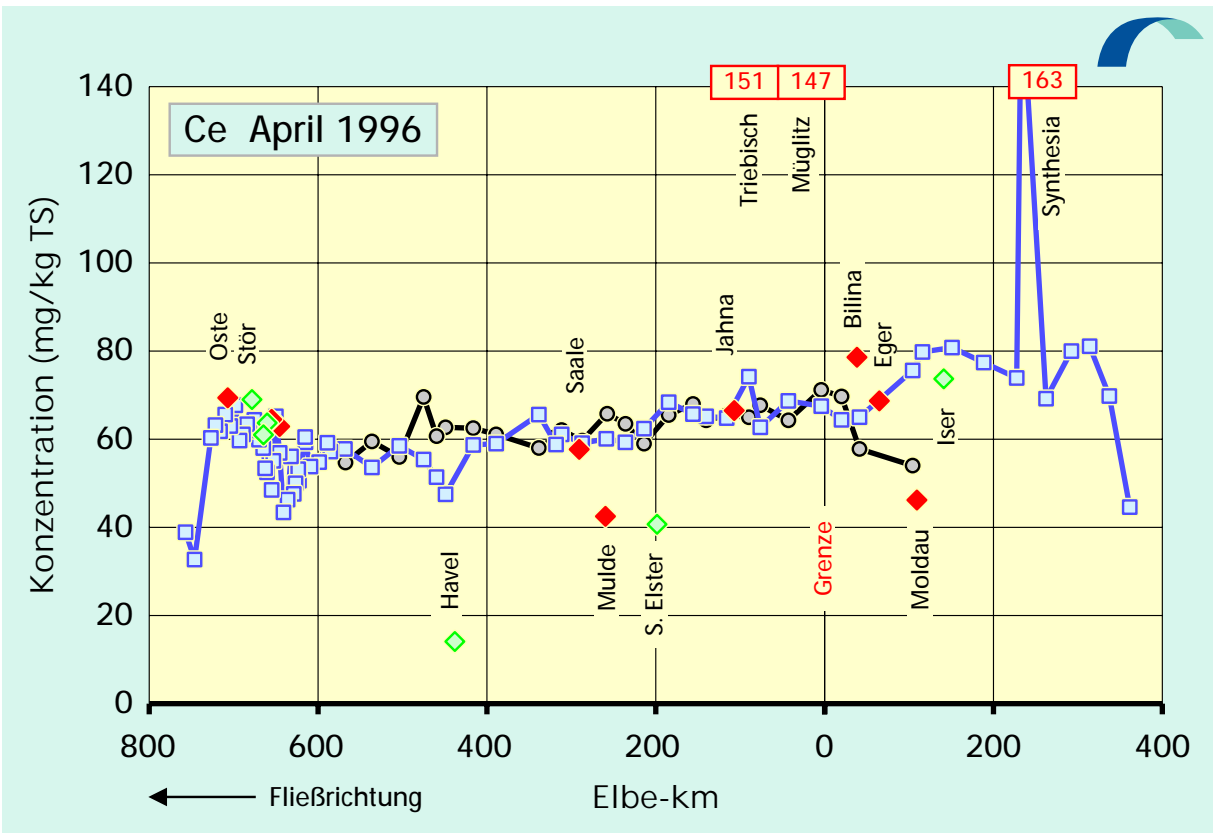
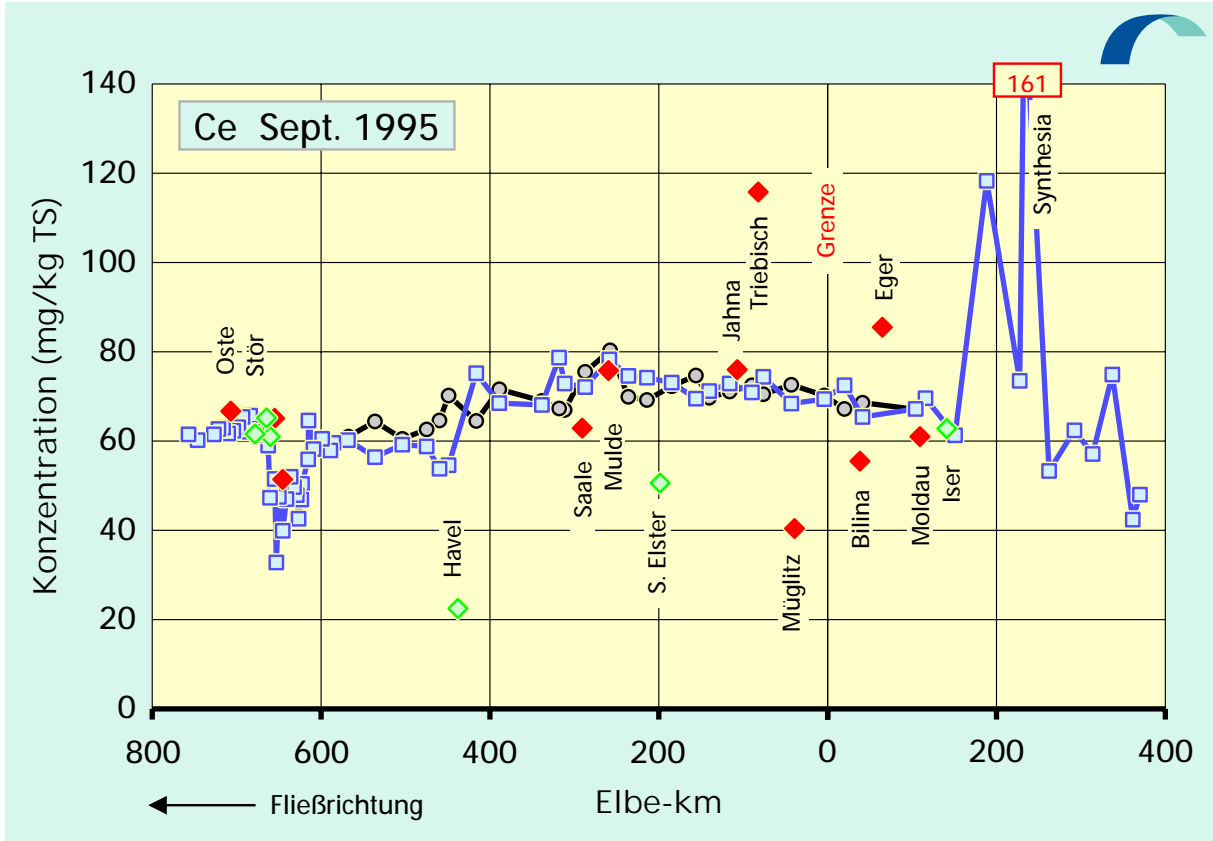


Abb. 4.22: Cer-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

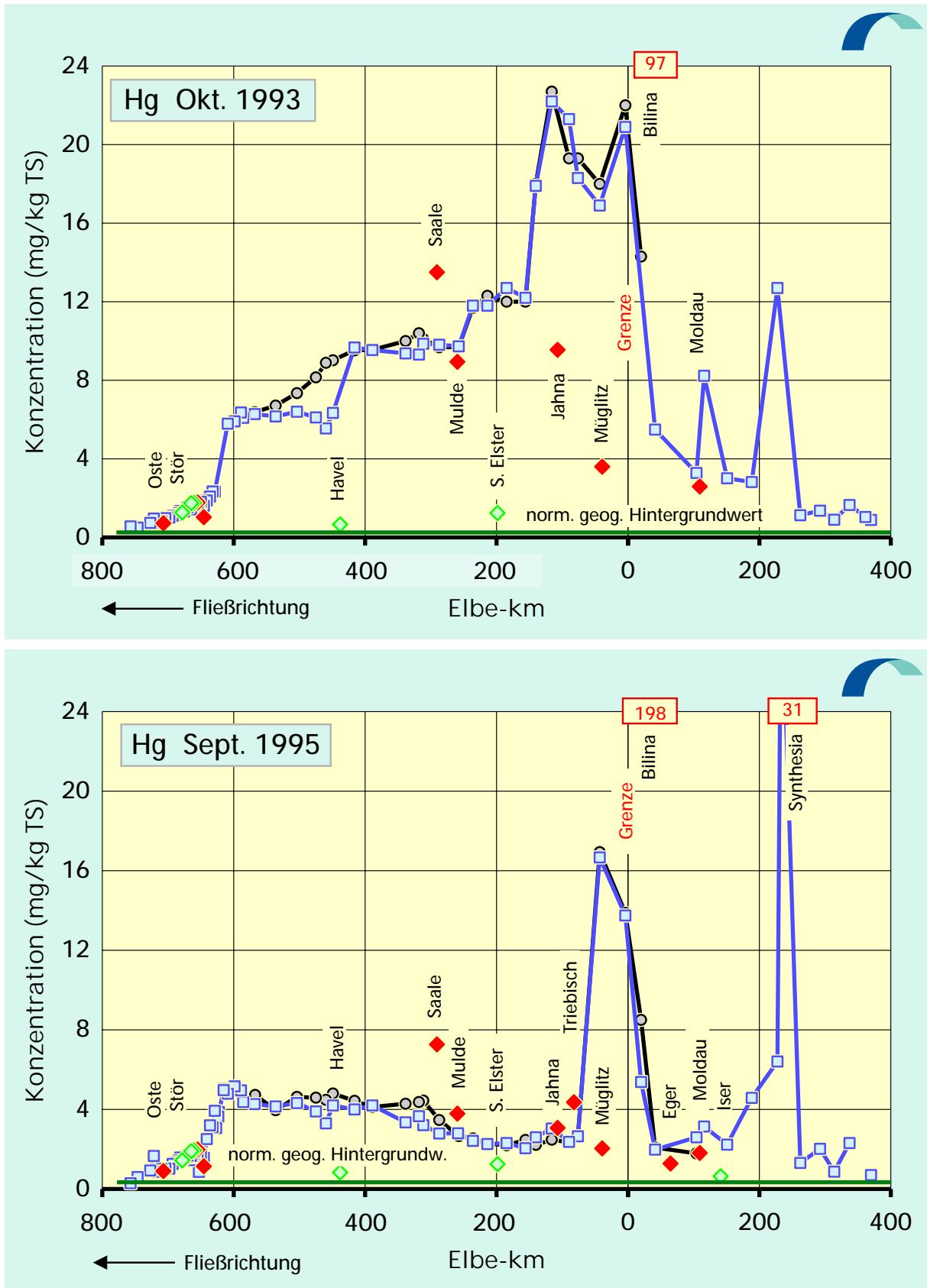


Abb.4.23a: Quecksilber-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / September 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

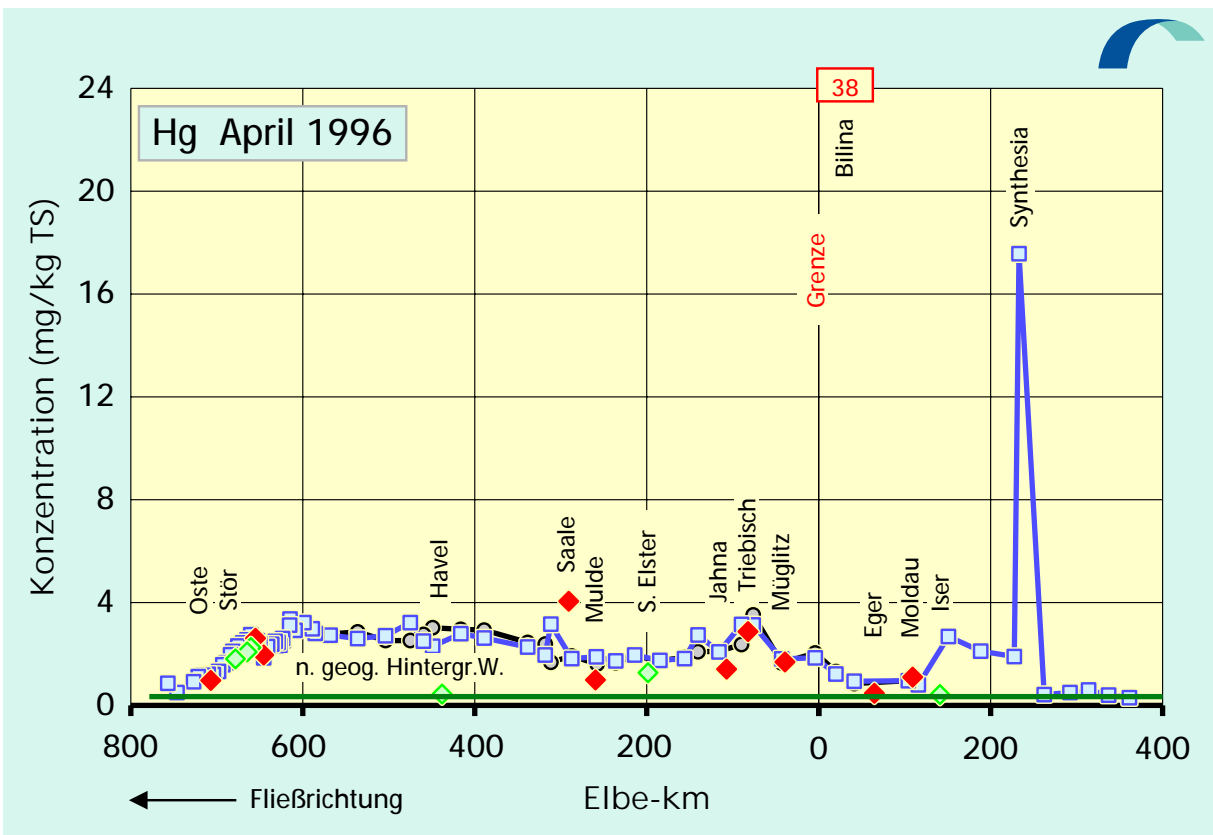
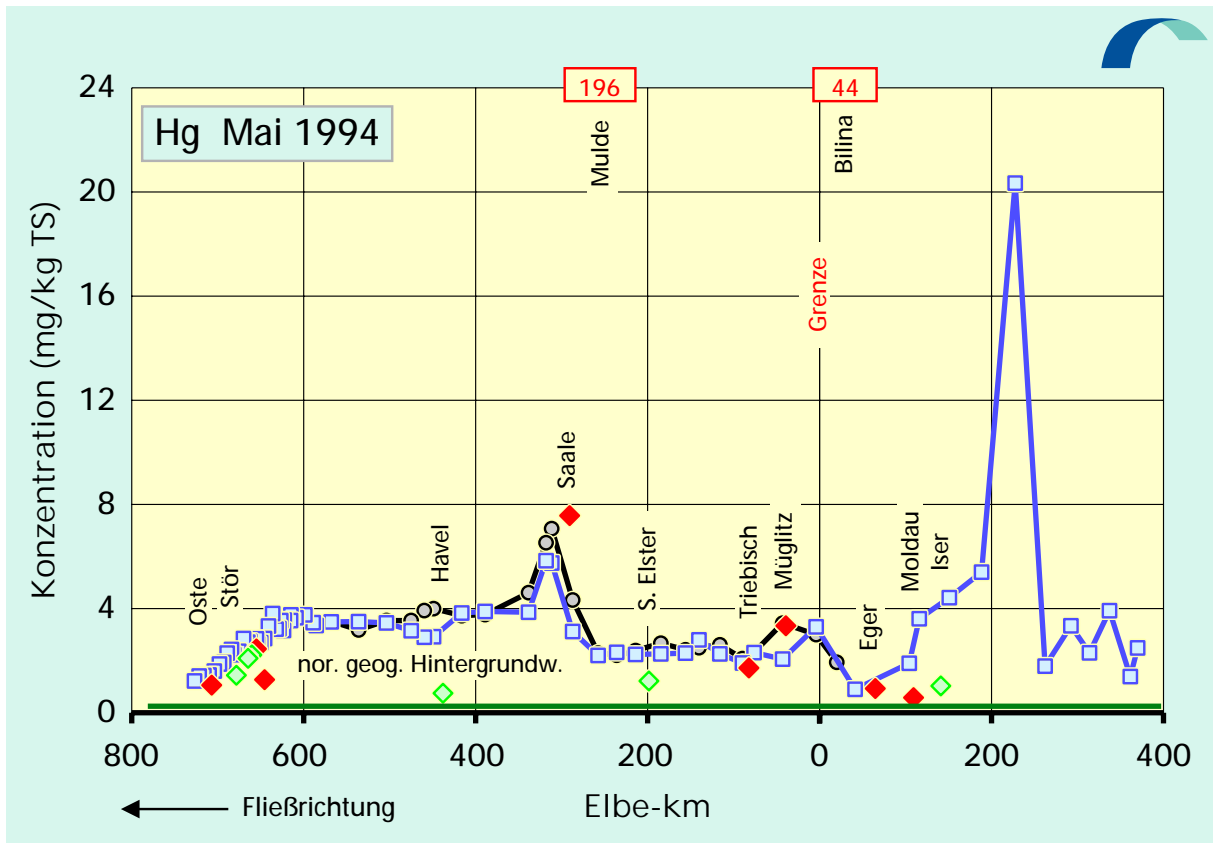


Abb.4.23b: Quecksilber-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Mai 1994 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

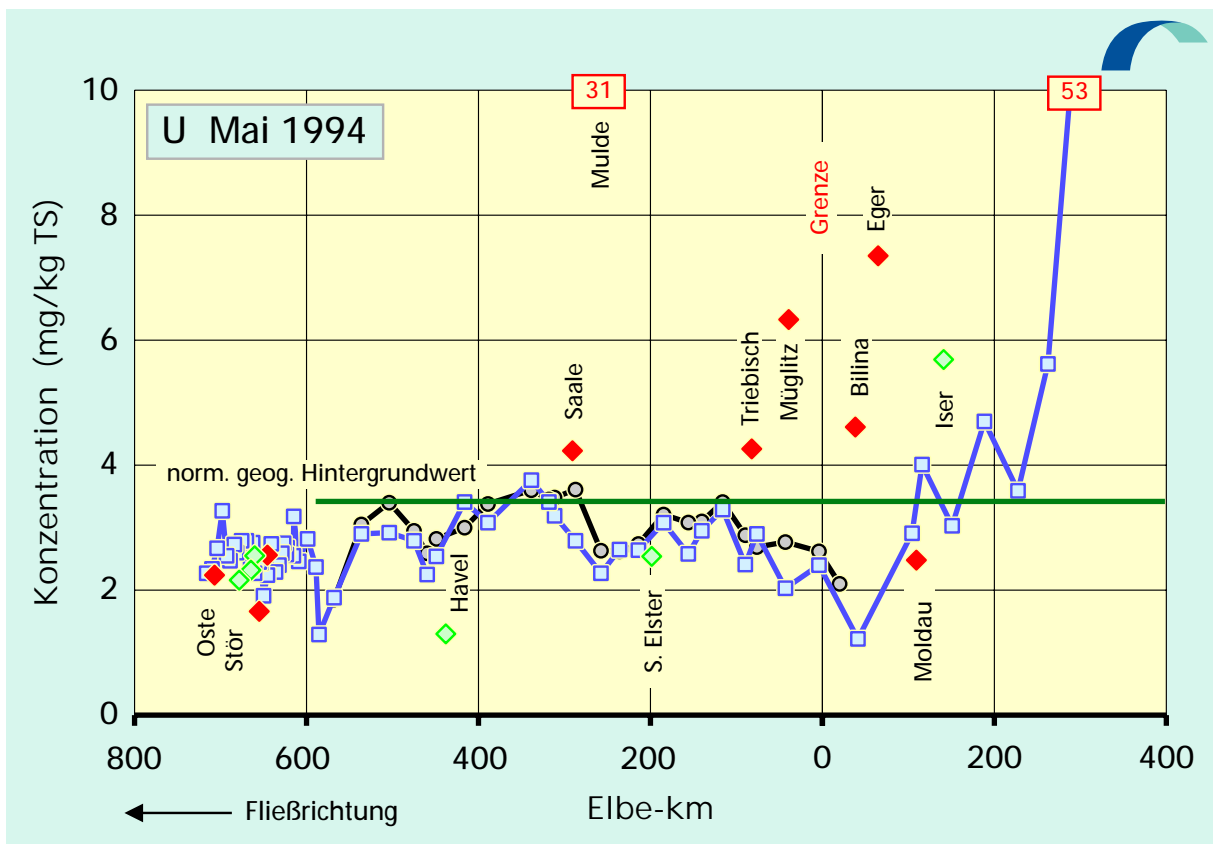
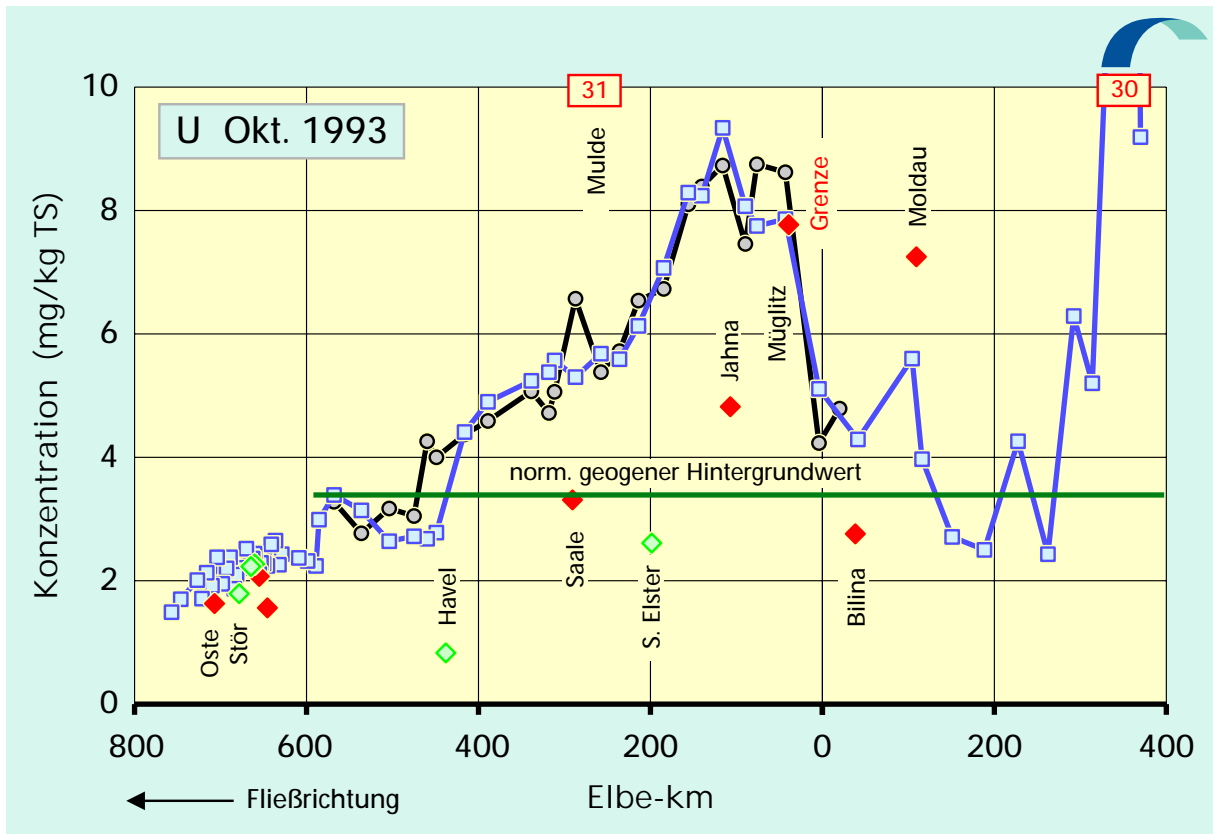


Abb. 4.24a: Uran-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / Mai 1994

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

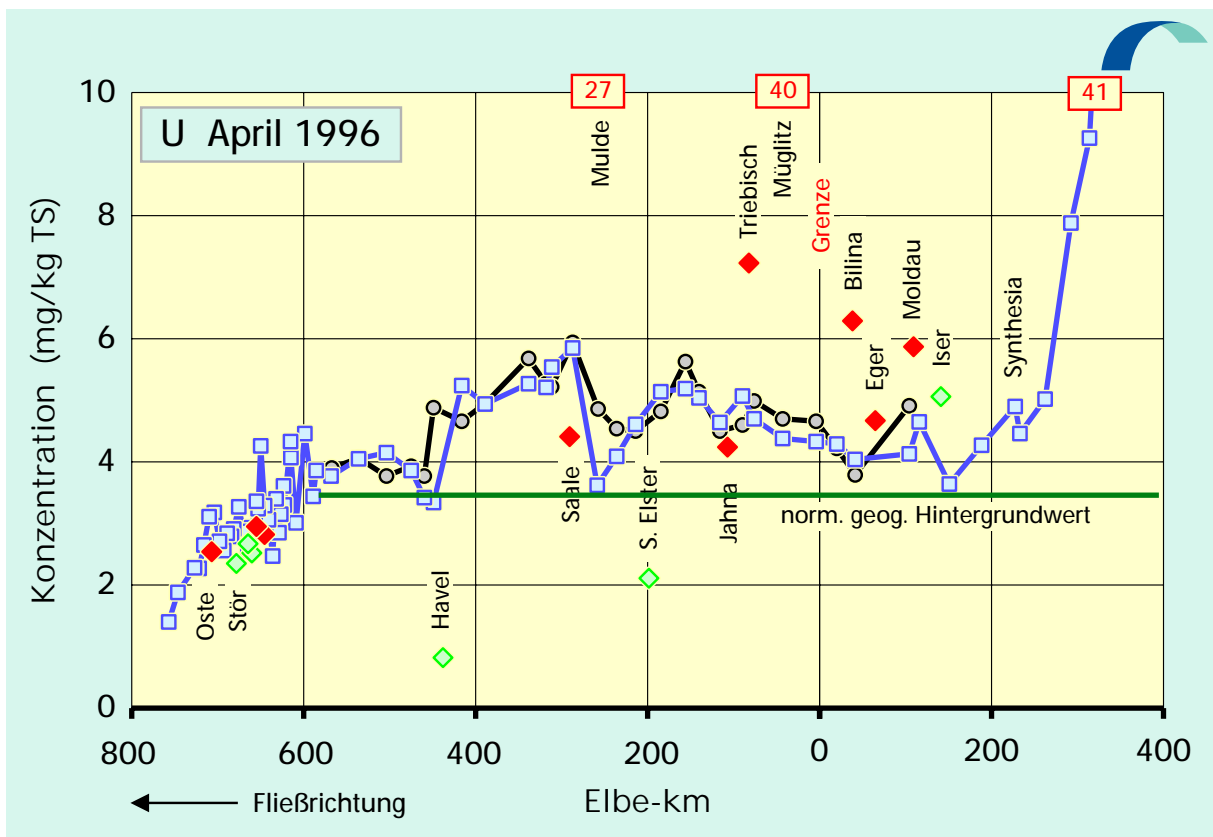
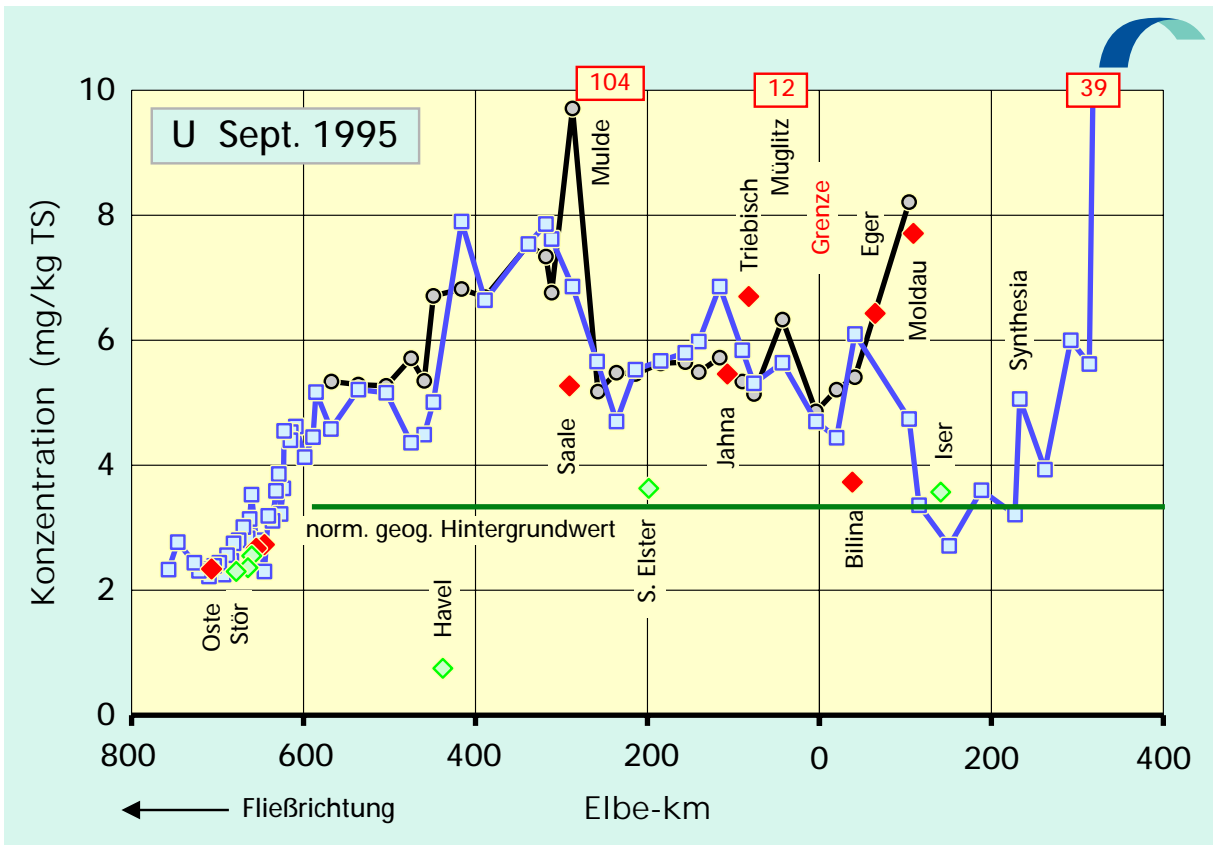


Abb. 4.24b: Uran-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: September 1995 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

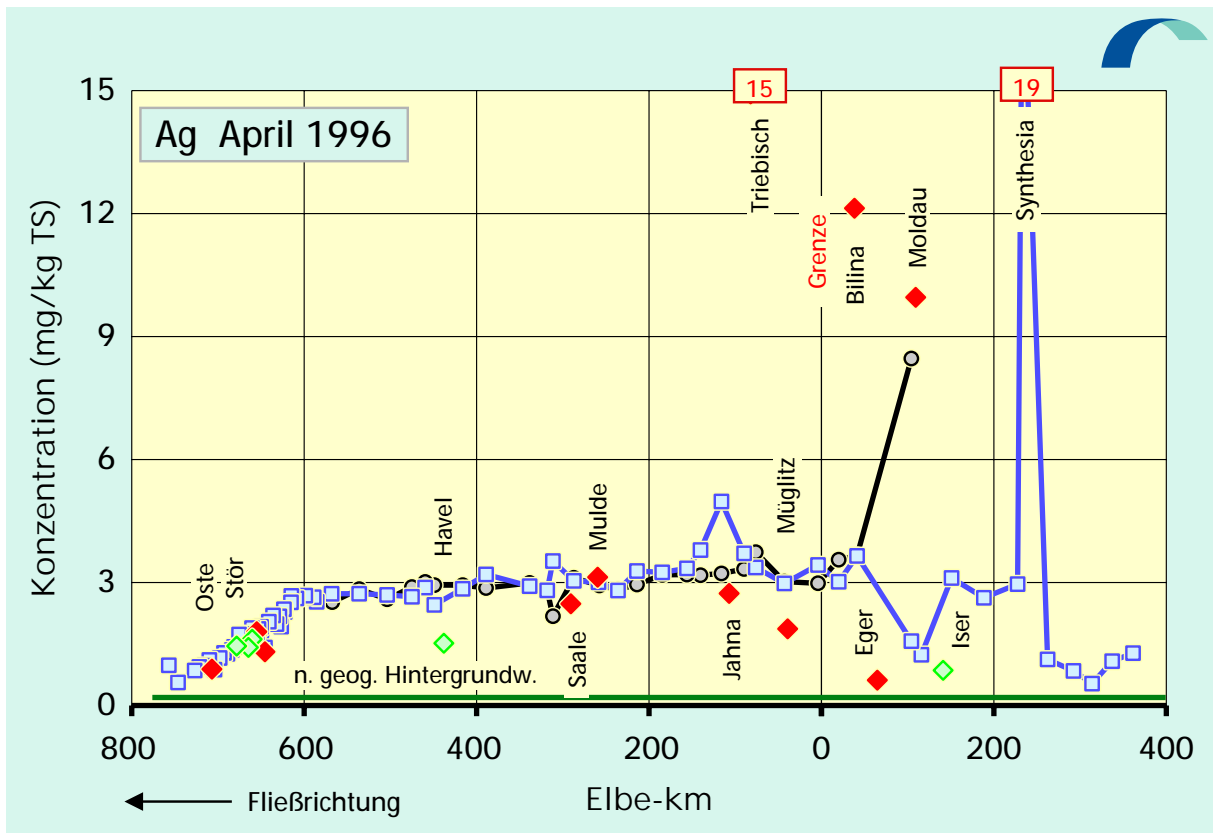
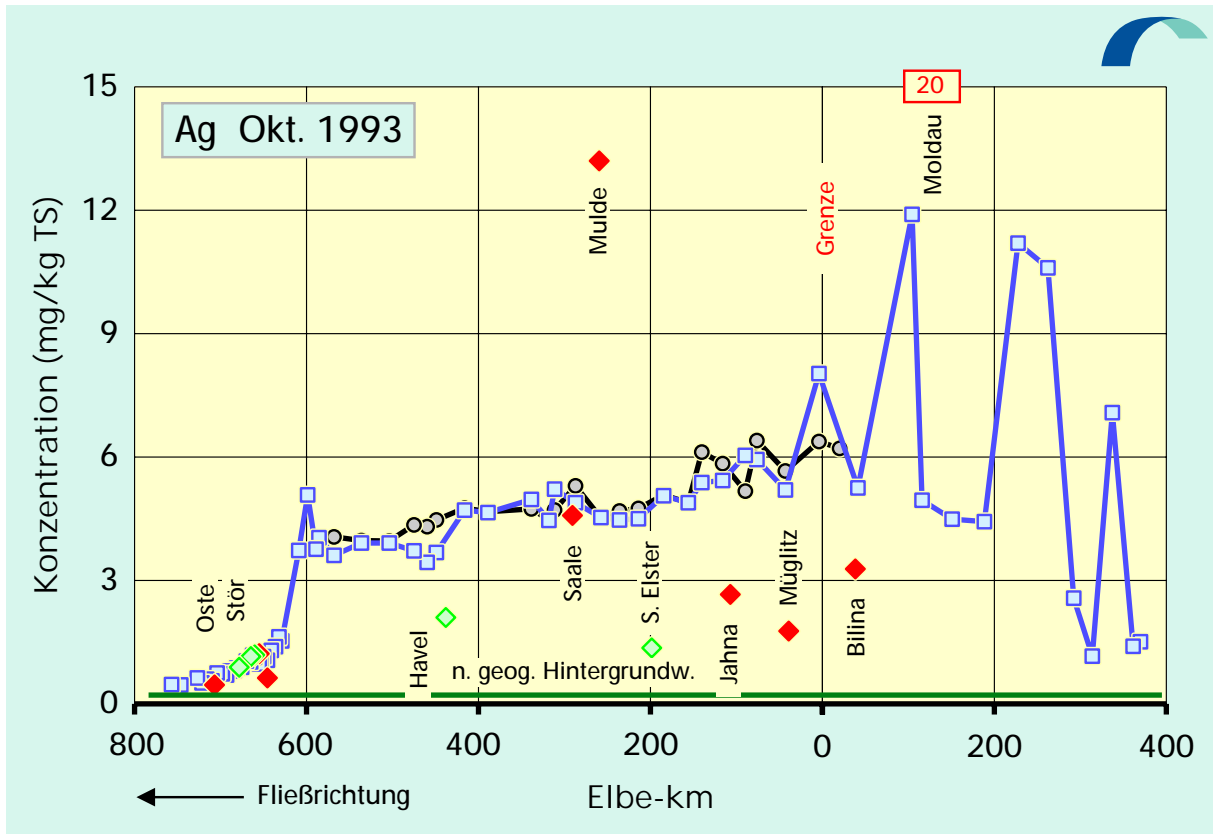


Abb. 4.25: Silber-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

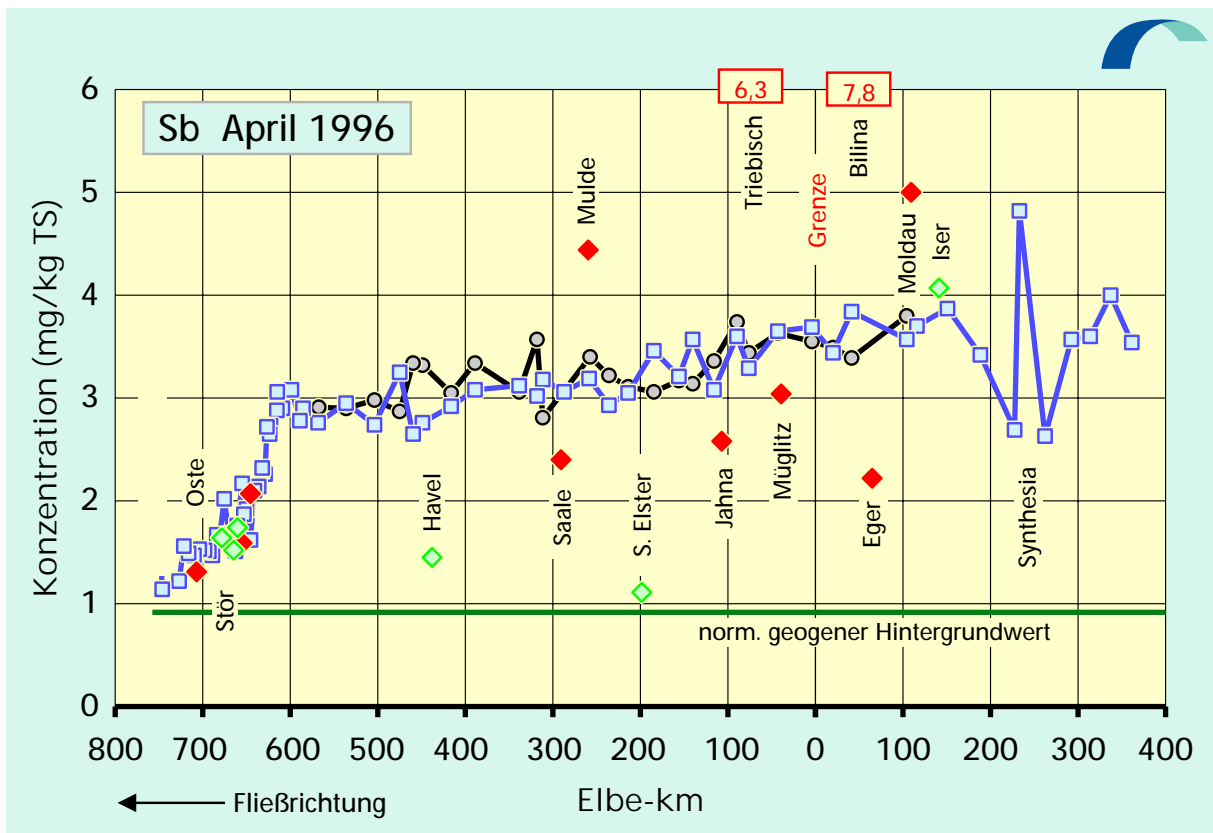
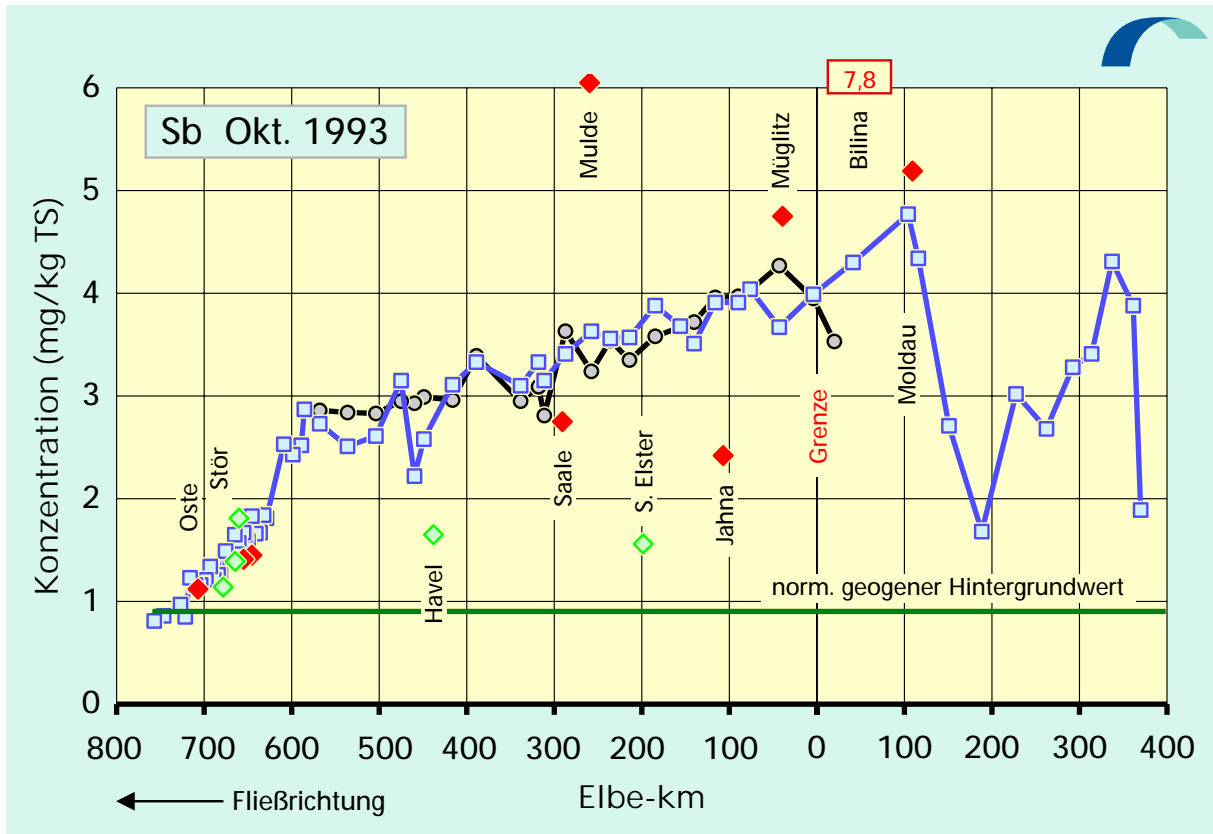


Abb. 4.26: Antimon-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

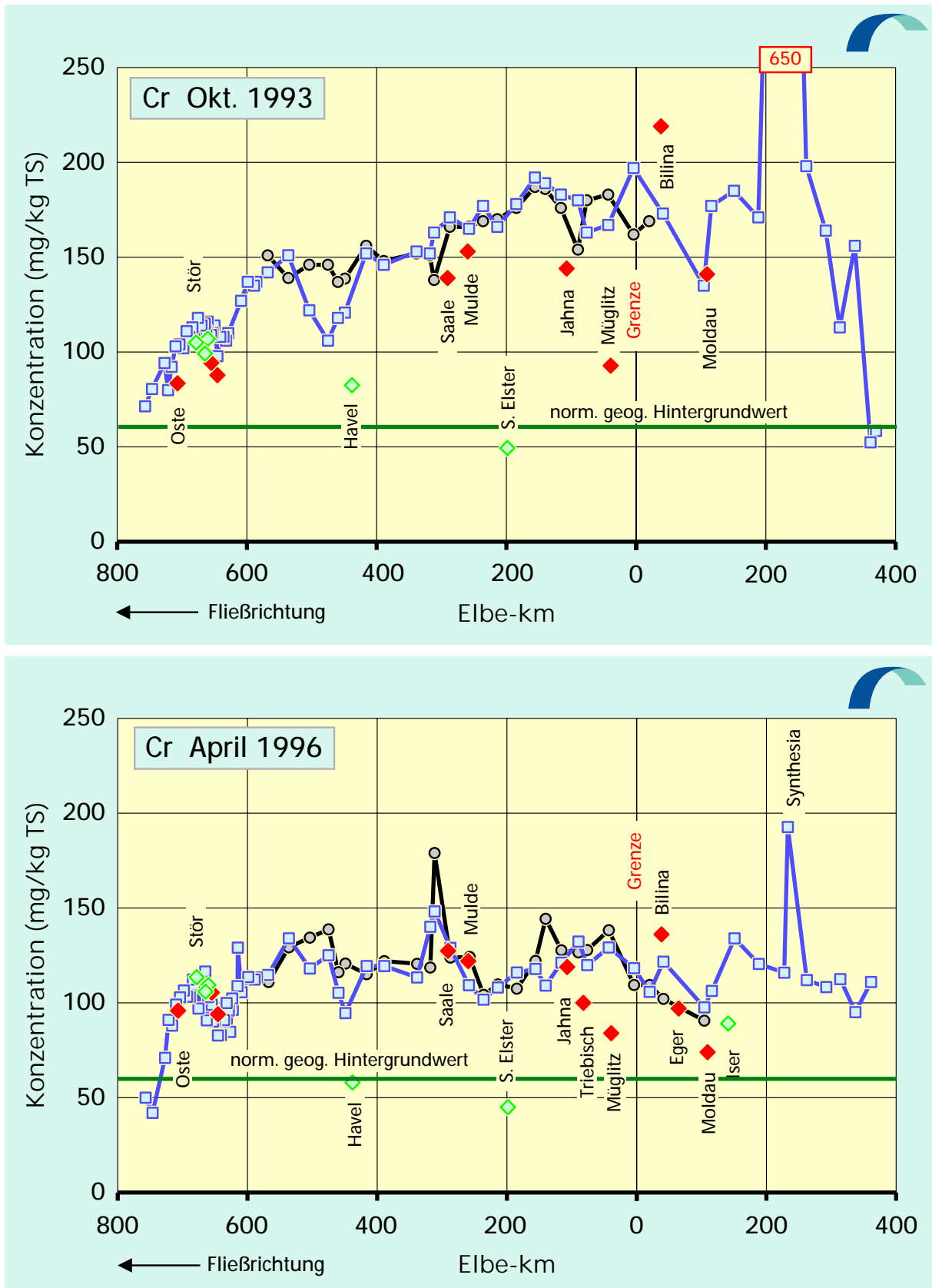


Abb. 4.27: Chrom-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

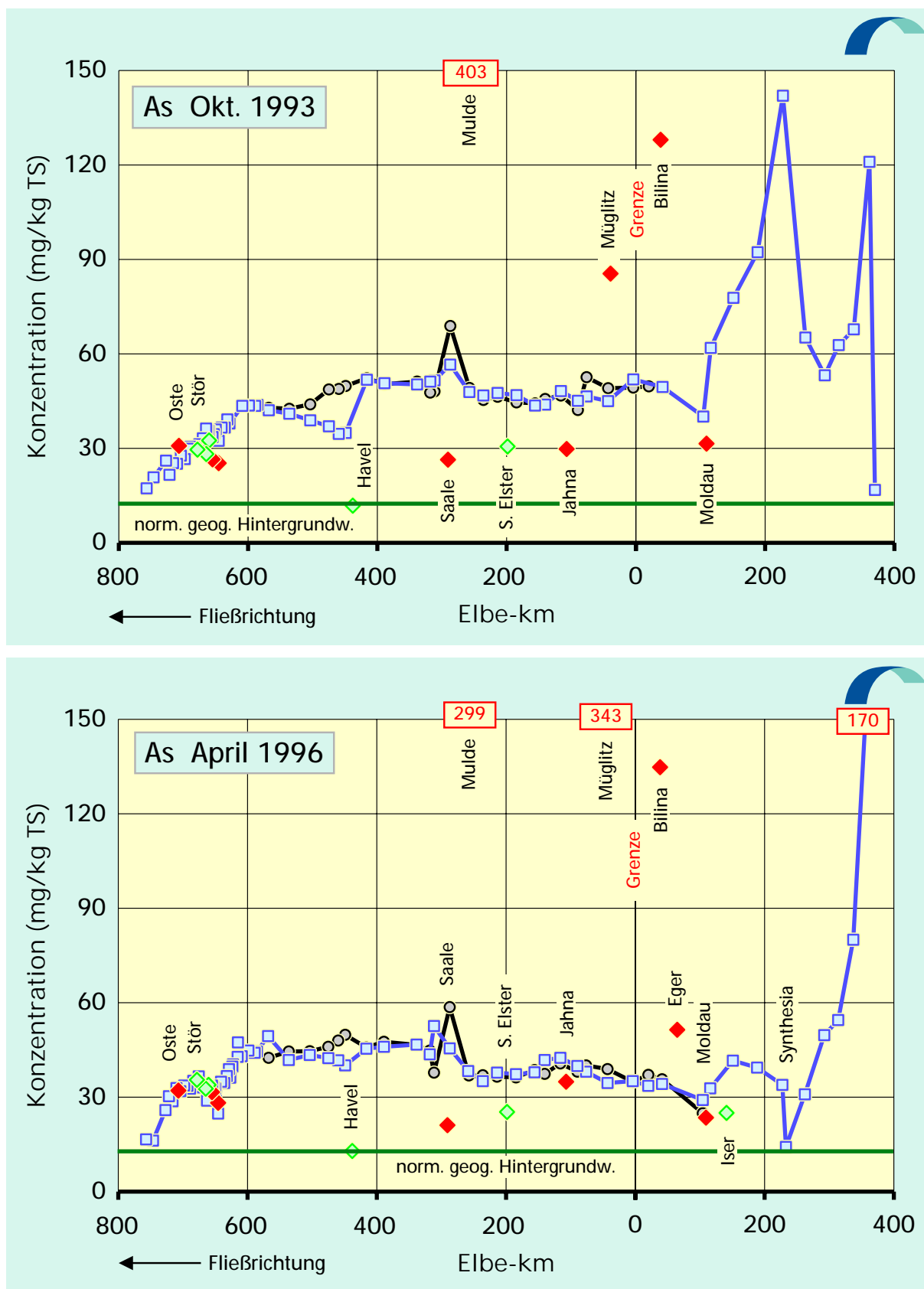


Abb. 4.28: Arsen-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

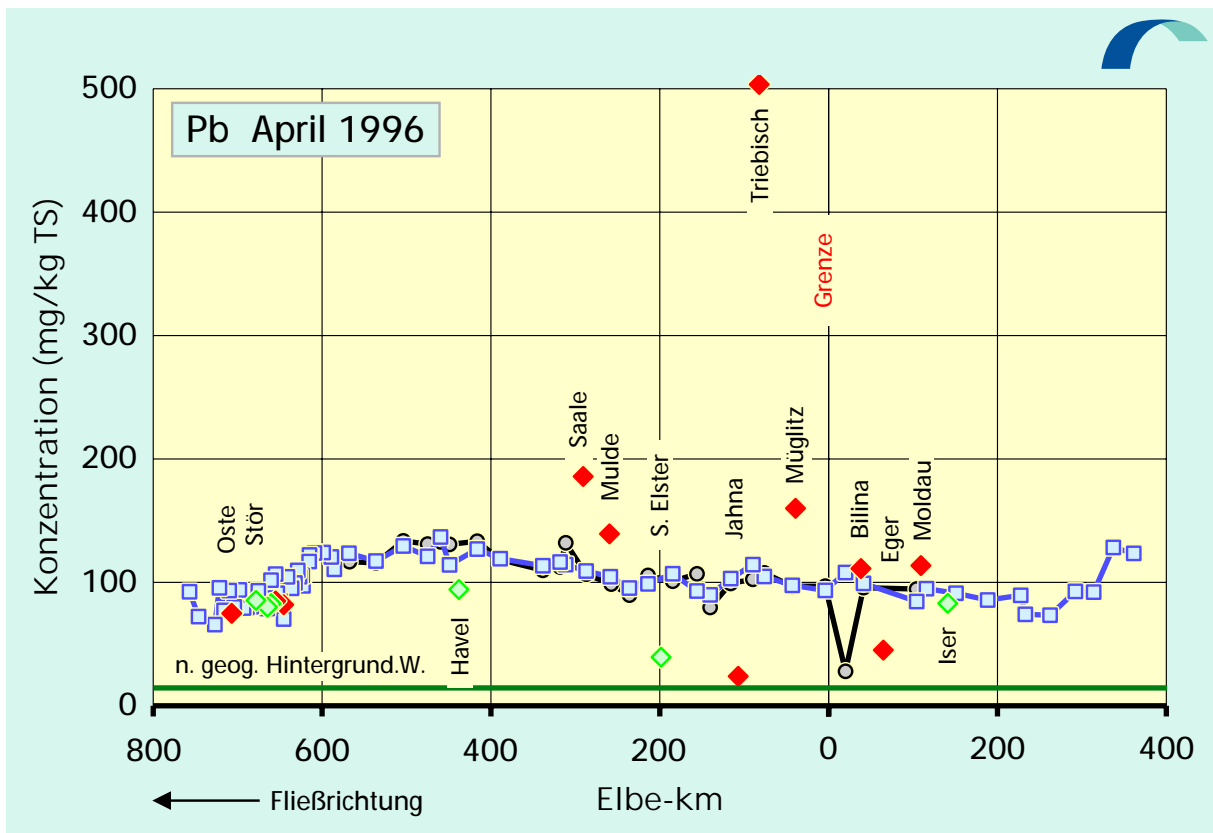
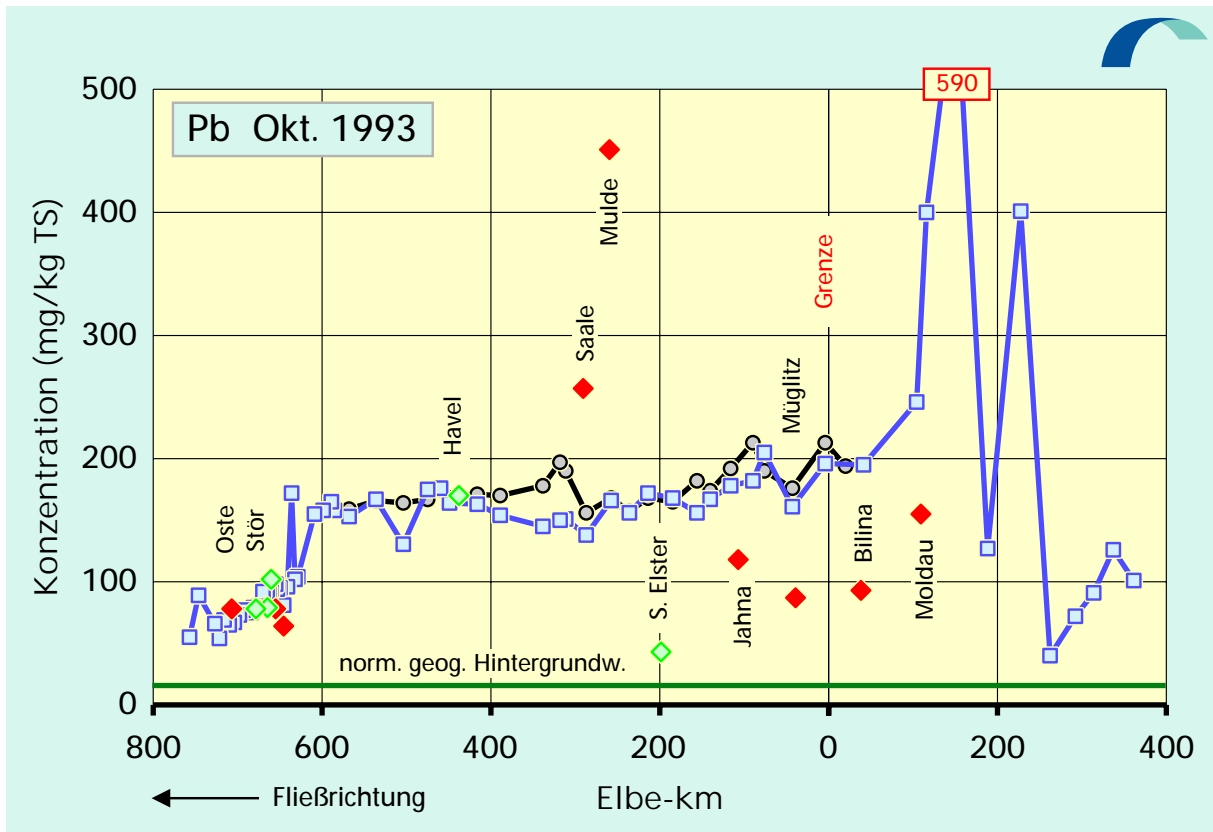


Abb. 4.29: Blei-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

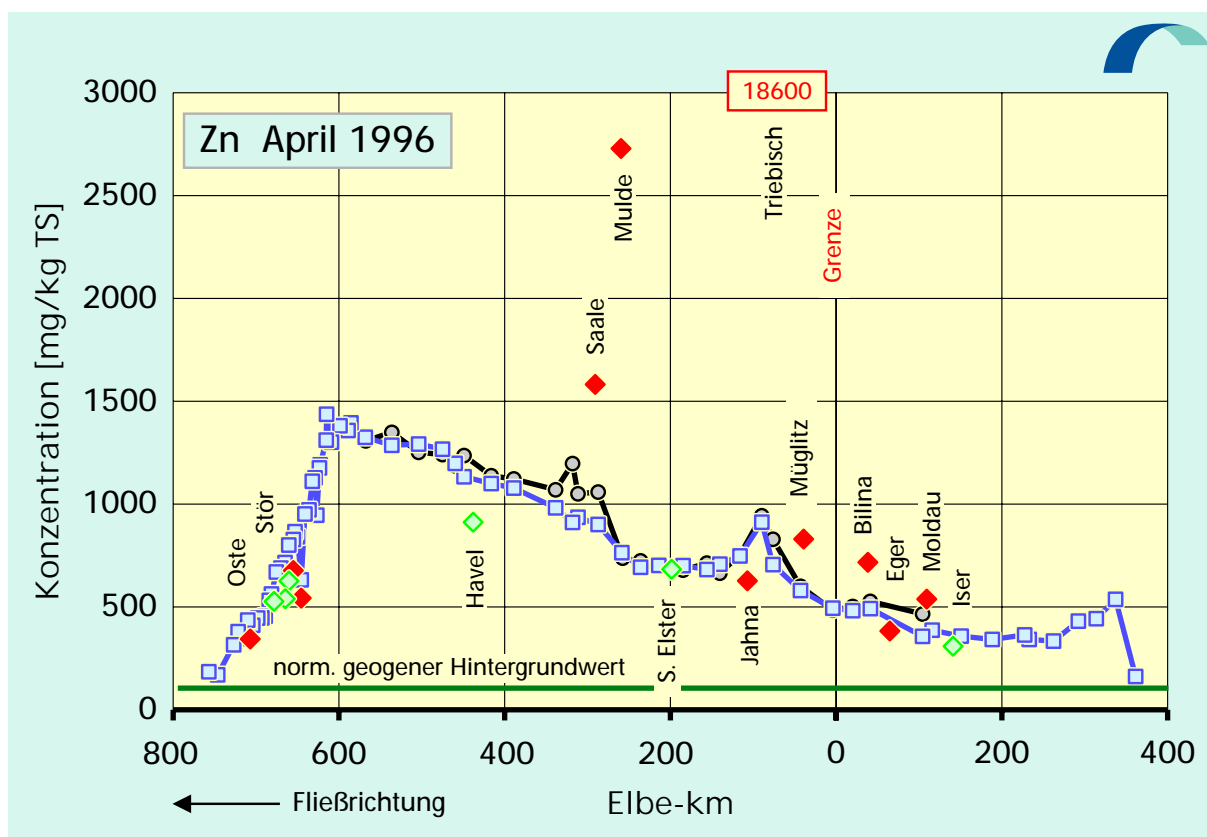
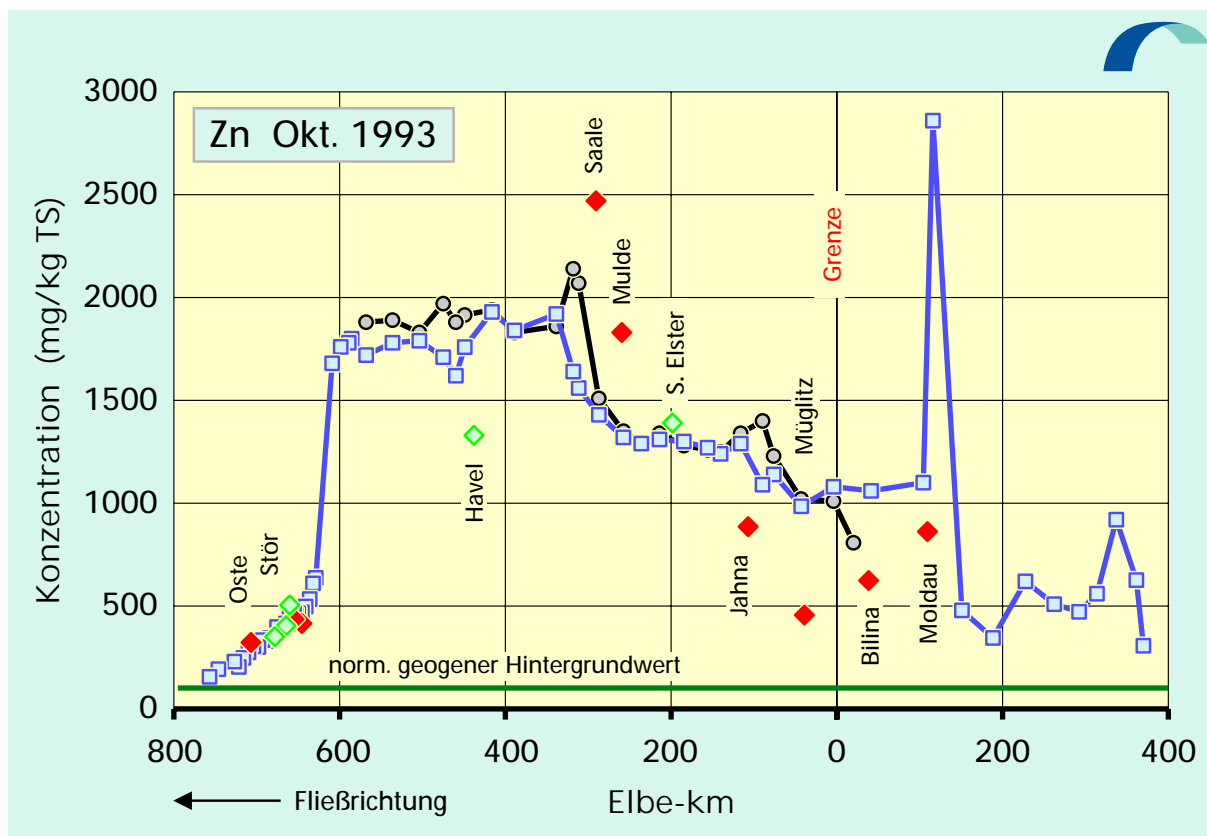


Abb. 4.30: Zink-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

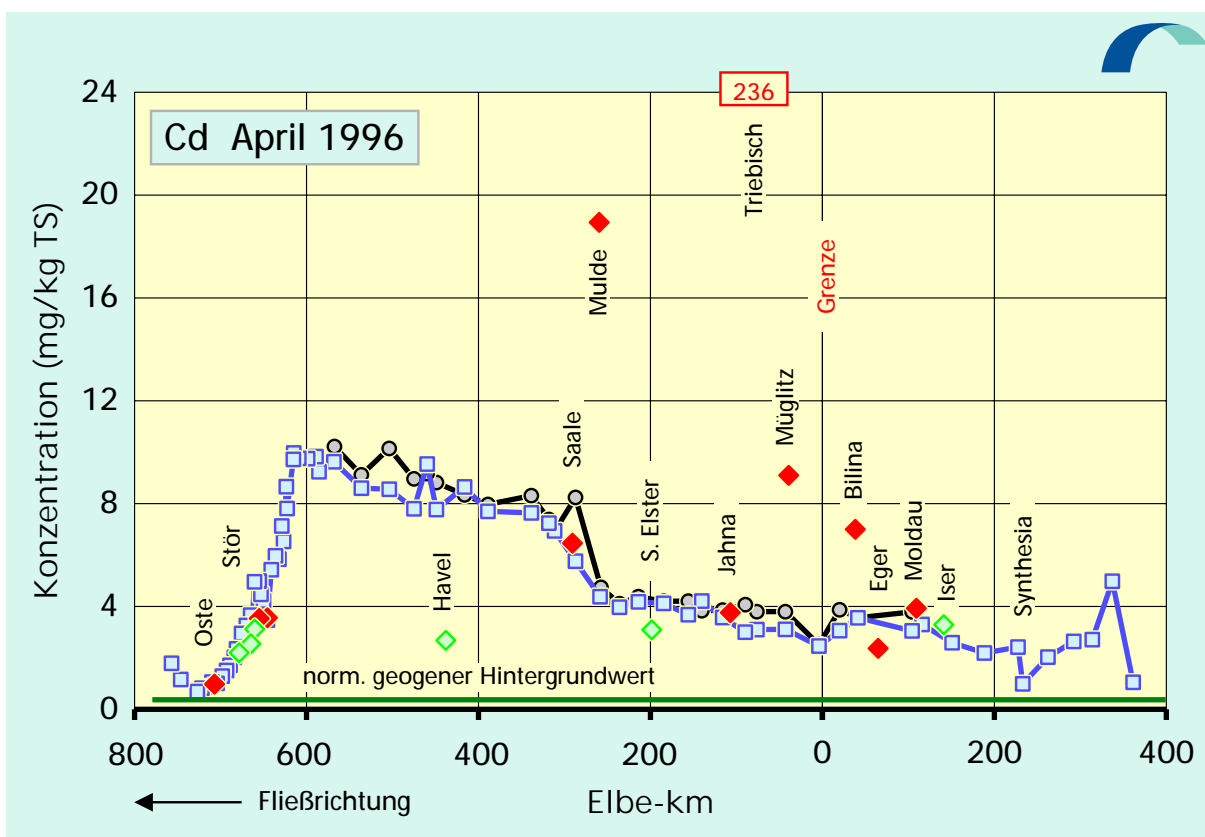
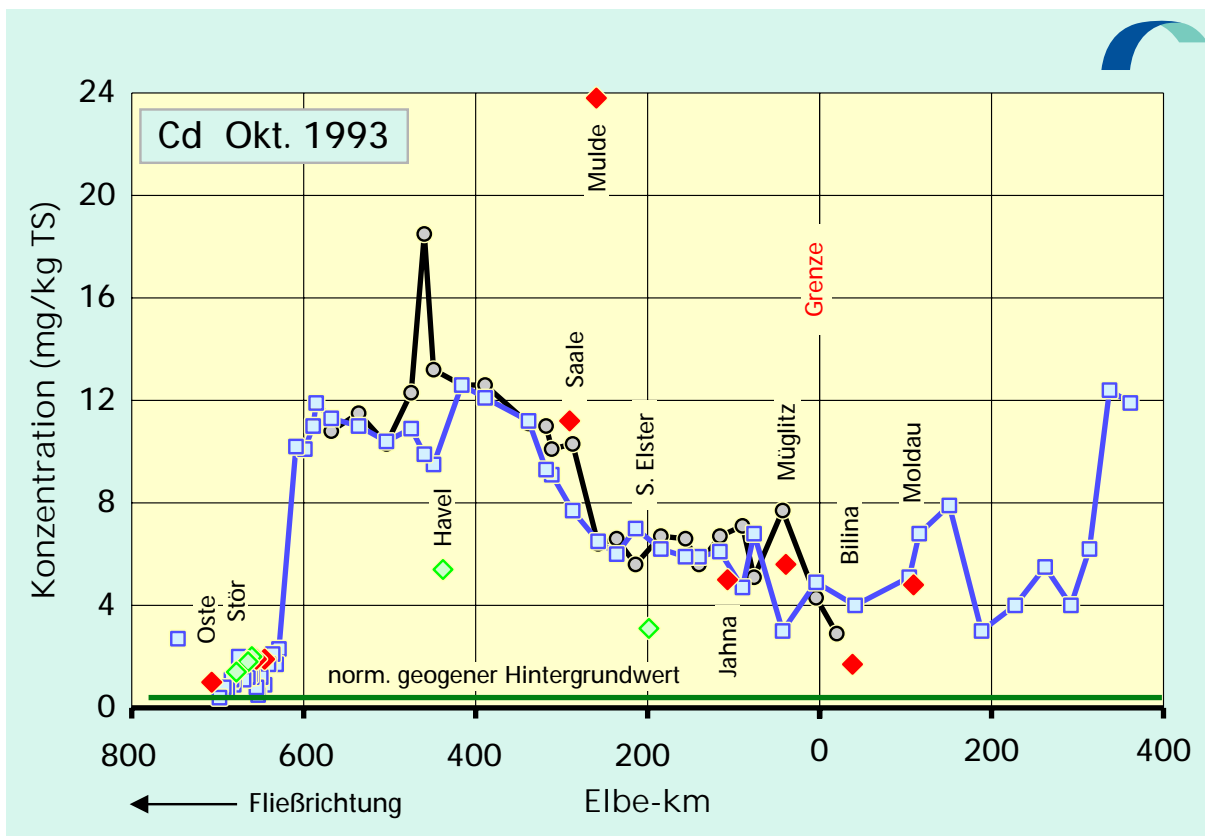


Abb. 4.31: Cadmium-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

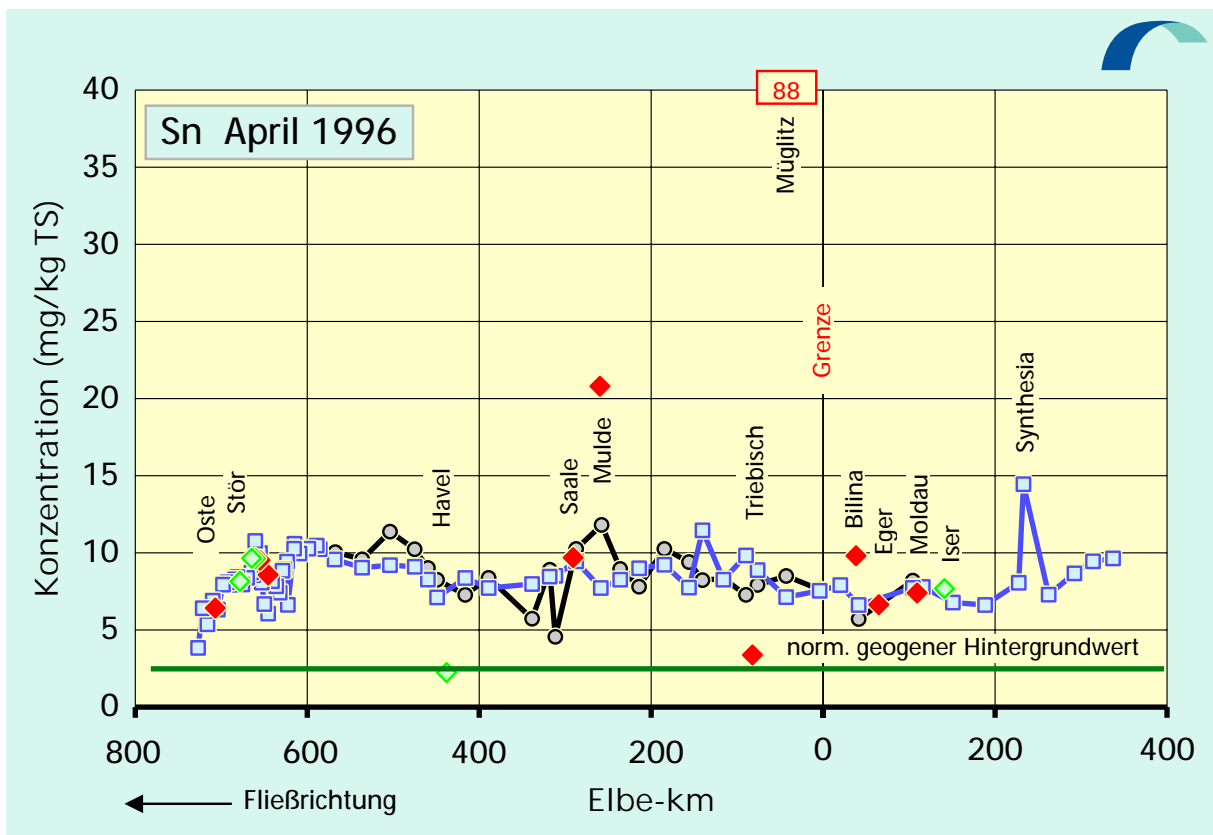
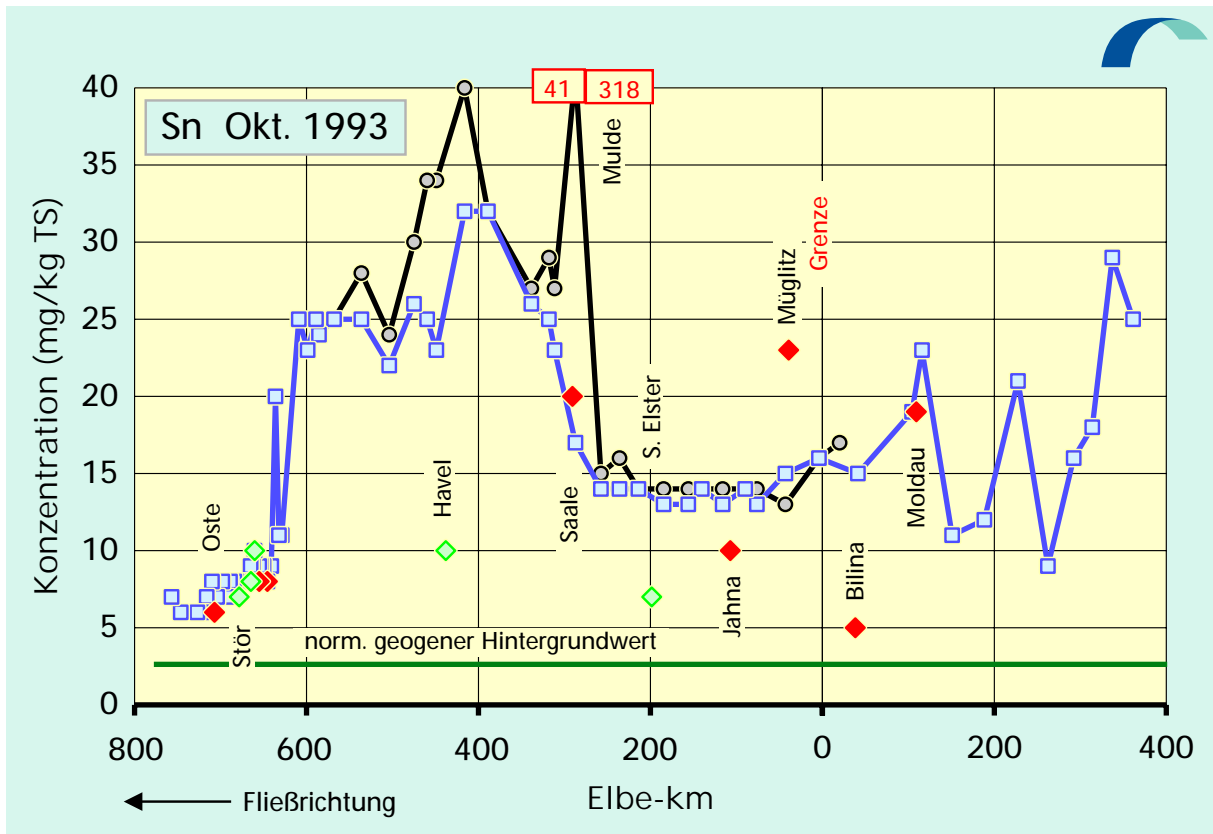


Abb. 4.32: Zinn-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / April 1996

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

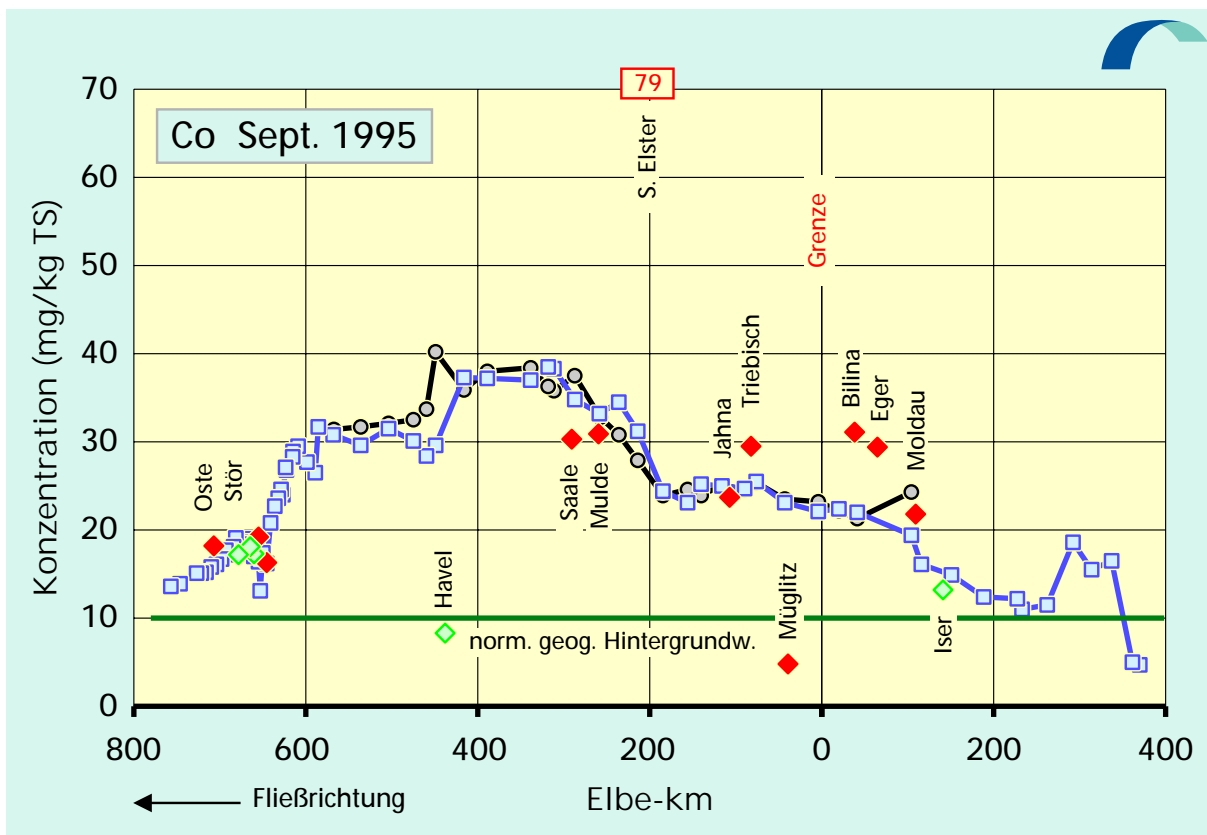
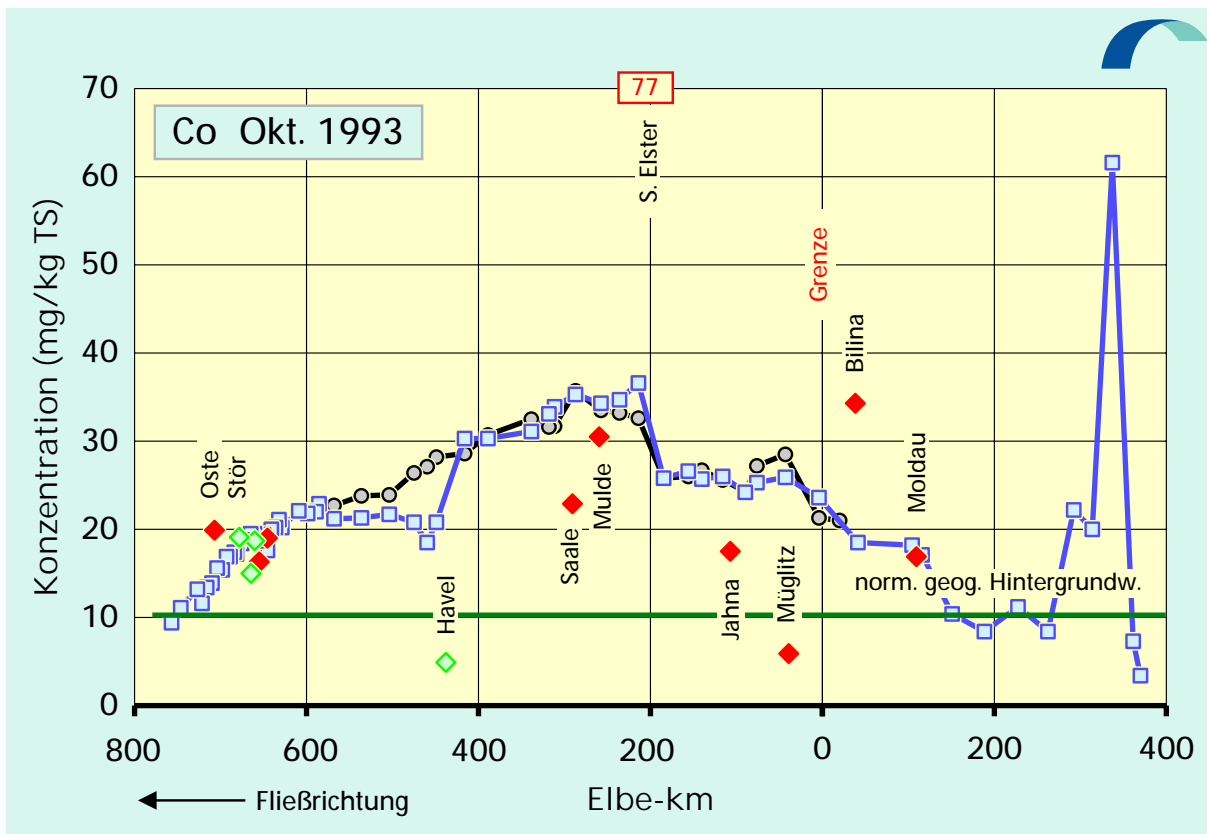


Abb. 4.33: Cobalt-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / September 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

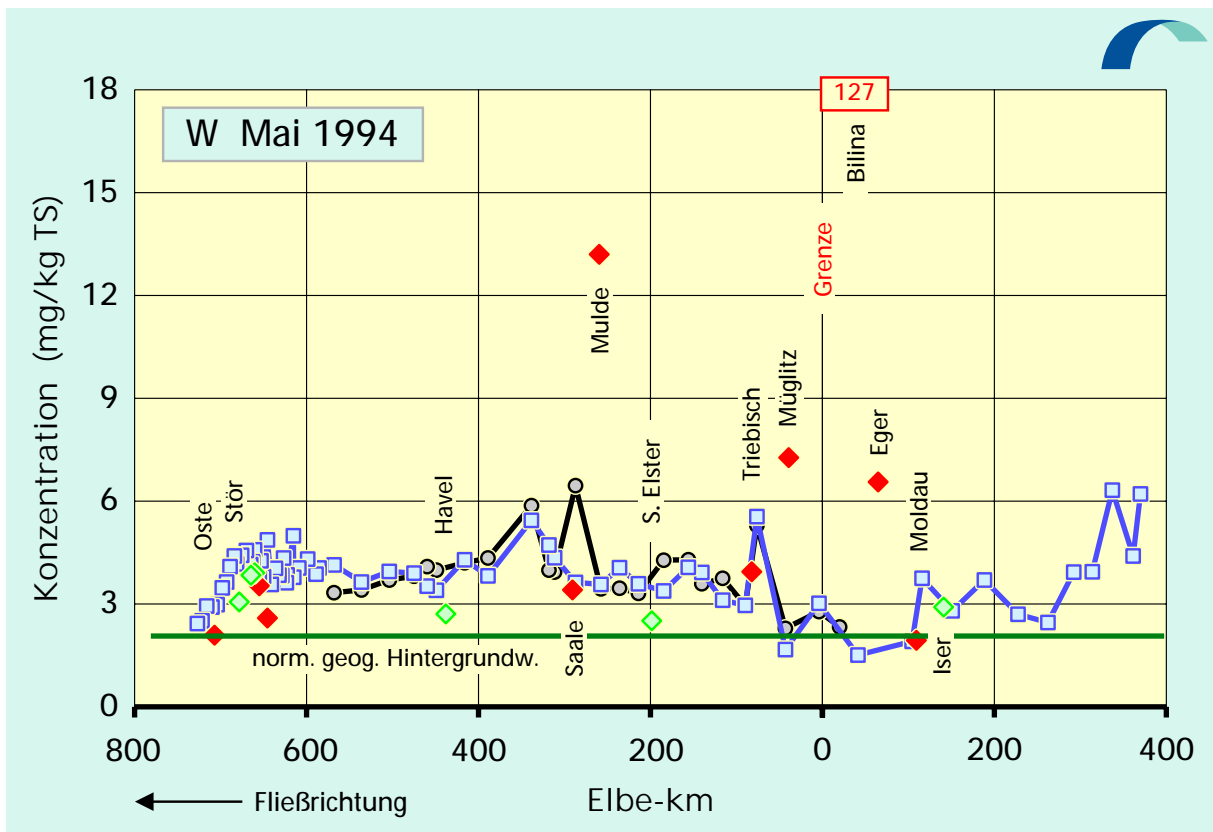
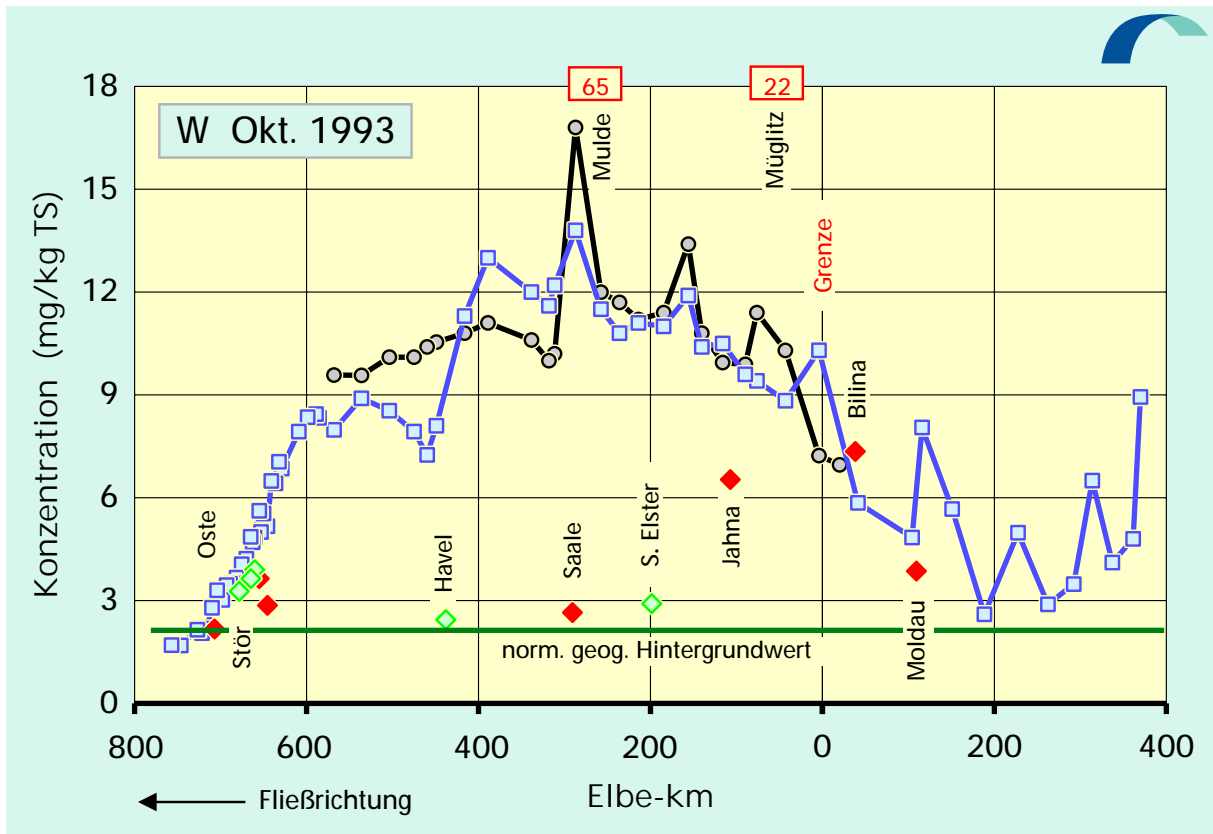


Abb. 4.34: Wolfram-Konzentrationen in der Schwebstoff-Trockensubstanz (TS) der Elbe von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1993 / Mai 1994

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

4.2.3 Sedimente

Die Elbelängsprofile der Konzentrationen der untersuchten Elemente in der < 20 µm-Fraktion der Oberflächensedimente von 1992 und 1995 sind im Anhang alphabetisch zusammengestellt (s. **Anhang S. 56 - 492, Abb. 11e - 71e**). Die zugehörigen Medianwerte und die zeitliche Entwicklung der Elementgehalte in den Elbsedimenten sind ebenfalls im Anhang zu finden.

Wie bei den Schwebstoffen lassen sich die Elemente auch für die Sedimente entsprechend dem Längsprofilverlauf ihrer Konzentrationen in zwei nahezu gleichgroße Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören die vor allem geogen beeinflussten Elemente Li, Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, V, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Lanthanoide, Hf und Th. Die zweite Gruppe enthält alle Elemente, die deutlich anthropogen geprägt sind: P, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi und U. Einige der analysierten Elemente lassen sich nicht einheitlich einer der beiden Gruppen zuordnen; es sind Be, B, S, Ca, Mn, Ge, Br, Ta und U. Bis auf wenige Ausnahmen ergibt sich für die fraktionierten Sedimente die gleiche Elementgruppeneinteilung wie für die Schwebstoffe.

Weiter zeigte sich wie bei den Schwebstoffen, daß die Belastungen der Elbsedimente leichter zu interpretieren sind, wenn die Elementkonzentrationen auf den geogen beeinflussten Scandiumgehalt bezogen werden. Die so normierten Elementgehalte sind zusammen mit denen der Schwebstoffe im **Anhang** in den **Abb. 11f - 71f** zu finden.

4.2.3.1 Geogen beeinflusste Elemente

Die geogen beeinflussten Elemente zeigen bei den Sedimenten sehr ähnliche Elbelängsprofile, vor allem für den deutschen Teil der Elbe. Die Gehalte schwanken meist nur wenig und nehmen in Fließrichtung etwas ab, 1995 stärker als 1992. Im Gegensatz zu den Schwebstoffen findet man bei den Sedimenten keine Konzentrationserhöhung im Bereich der Trübungszone. **Abb. 4.35** zeigt ein typisches Beispiel anhand des Elements **Rubidium**. Ähnliche Profile besitzen auch die Elemente Li, Al, Sc, Ti, V, Ga, Y, Zr, Nb, Cs, Hf, Th und die Lanthanoide. Die hohen Gehalte in den Sedimenten aus der Müglitz treten aber nur bei einem Teil der Elemente auf.

Die spezifischen Konzentrationen der Lanthanoide sind für 1992 und 1995 in etwa gleich, liegen aber in den fraktionierten Elbsedimenten um etwa 35 % über denen der Schwebstoffe. In der **Abb. 4.36** zeigt das Element **Lanthan** beispielhaft für die Lanthanoide die große Ähnlichkeit zur Rubidiumgruppe. Nur im Oktober 1992 heben sich die hohen Gehalte bei den Synthesia-Werken ab. Solche hohen Werte wurden außer für Ytterbium und Lutetium auch für die übrigen Lanthanoide bestimmt.

Einen etwas anderen Konzentrationsverlauf besitzen die meist salzbildenden Elemente B, Na, Mg (**Abb. 4.37**), S, K, Ca und Br. Die Gehalte wachsen im Ästuar durch Zumengung von

konzentrationsreicheren marinen Sedimenten deutlich an.

4.2.3.2 Anthropogen beeinflusste Elemente

Wie bei den Schwebstoffen so zeichnen sich auch bei den Sedimenten die anthropogen beeinflussten Elemente (P, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi und U) durch individuelle Längsprofilverläufe aus. Ihnen gemeinsam ist aber in der Regel ein mehr oder weniger starker, kontinuierlicher Konzentrationsanstieg in Fließrichtung und ein meist sehr steiler Abfall im Hamburger Gebiet. Im allgemeinen sind die Schwankungen der Gehalte bei den Sedimentproben von 1992 deutlich größer als bei den Proben von 1995. Meist ist auch eine erhebliche Reduzierung der Belastung um bis zu 100 % für die Sedimente von 1995 gegenüber denen von 1992 festzustellen.

Auch im Fall der Elbsedimente ist ein direkter Vergleich mit den geogenen Hintergrundwerten problematisch. Selbst die Oberflächensedimente der Elbe besitzen eine andere Zusammensetzung als die Sedimente der Elbauen. Normiert man die geogenen Hintergrundwerte ähnlich wie bei den Schwebstoffen an Hand der Mediane der Konzentrationen der geogen geprägten Elemente Sc, Rb und Al in den Sedimenten, so ergeben sich 1992 Normierungsfaktoren zwischen 0,63 und 0,78 und 1995 zwischen 0,68 und 0,82 (s. Tab. 6.5). Der Mittelwert zeigt eine geringere Abweichung als bei den Schwebstoffen und beträgt 0,73. In den Längsprofilgrafiken der Sedimente wurden die so normierten geogenen Hintergrundwerte eingezeichnet.

Das Element **Quecksilber** ist hierfür ein Beispiel (**Abb. 4.38**). Beim Längsprofil von 1992 fallen besonders die hohen Belastungen im Bereich von Muldemündung bis zum Geesthachter Wehr auf. Vermutlich stammt das Material vor allem aus den Nebenflüssen Saale und Mulde und hat sich hier vorübergehend abgelagert. Im Oktober 1995 sind diese Belastungen deutlich abgebaut worden. Der Medianwert sank von 9,4 auf 4,6 mg/kg. Im Fall des Quecksilbers lagen die Konzentrationen fast ausnahmslos über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

Sehr ähnlich ist der Sachverhalt auch für die Elemente Kupfer und **Silber** (**Abb. 4.39**). Beim Längsprofil des Silbers von 1992 heben sich zusätzlich noch die sehr hohen Werte im Bereich der Synthesia-Werke hervor. Die Silberkonzentrationen lagen alle über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

Bei vielen anderen Elementen, wie z. B. Zink und **Cadmium** (**Abb. 4.40**) sind deutliche Reduzierungen der Belastungen zu beobachten, wenn auch nicht immer in demselben Umfang wie beim Quecksilber. Die Cadmiumgehalte lagen alle über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

Cobalt, Antimon und **Uran** (**Abb. 4.41**) heben sich von den übrigen anthropogen geprägten Elementen dadurch ab, daß die Konzentrationen 1995 gegenüber denen von 1992 im Mittel

nicht abgenommen haben, sondern nur die Konzentrationsspitzen und -schwankungen weitgehend reduziert wurden. Die Urangehalte lagen überwiegend über dem normierten geogenen Hintergrundwert.

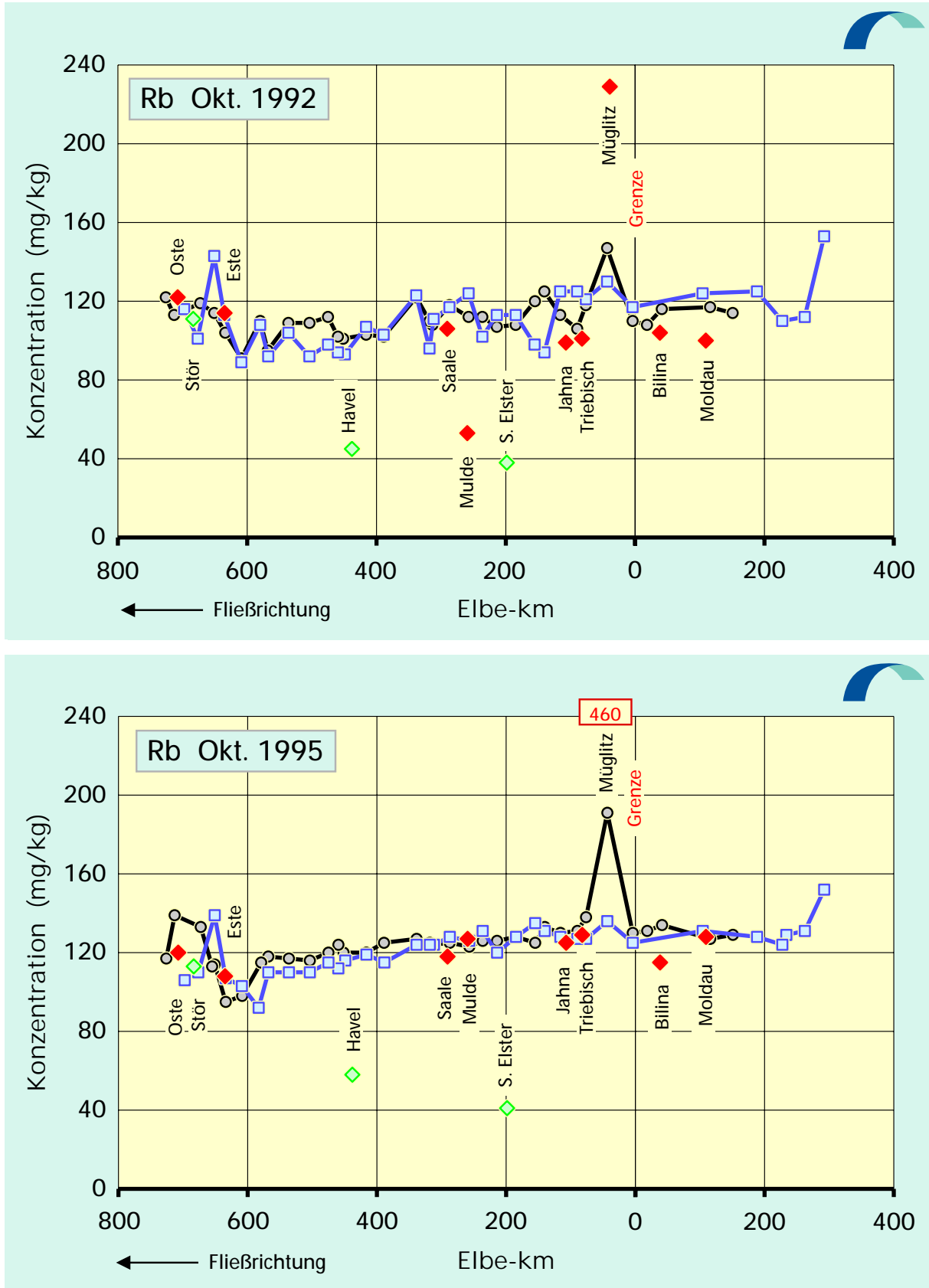


Abb. 4.35: Rubidium-Konzentrationen der Elbe-Sedimente (< 20 µm-Fraktion) von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1992 / Oktober 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

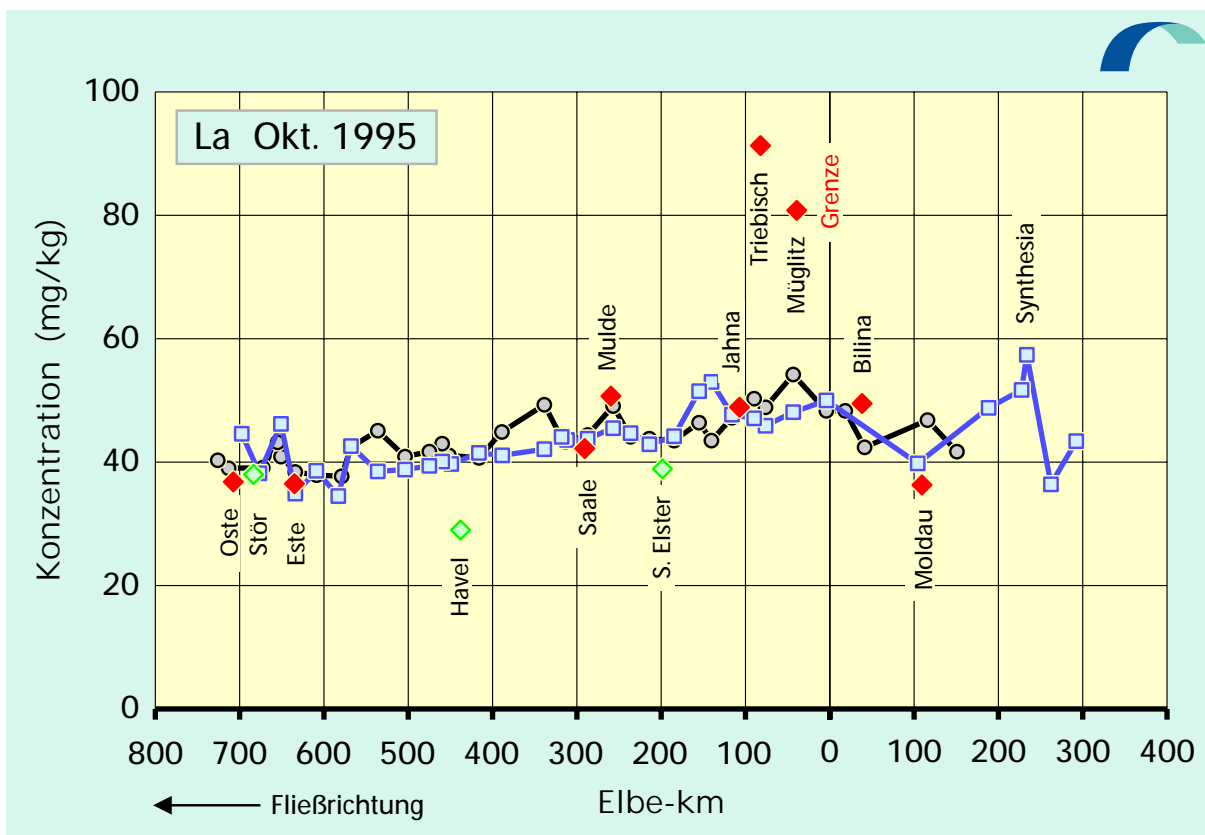
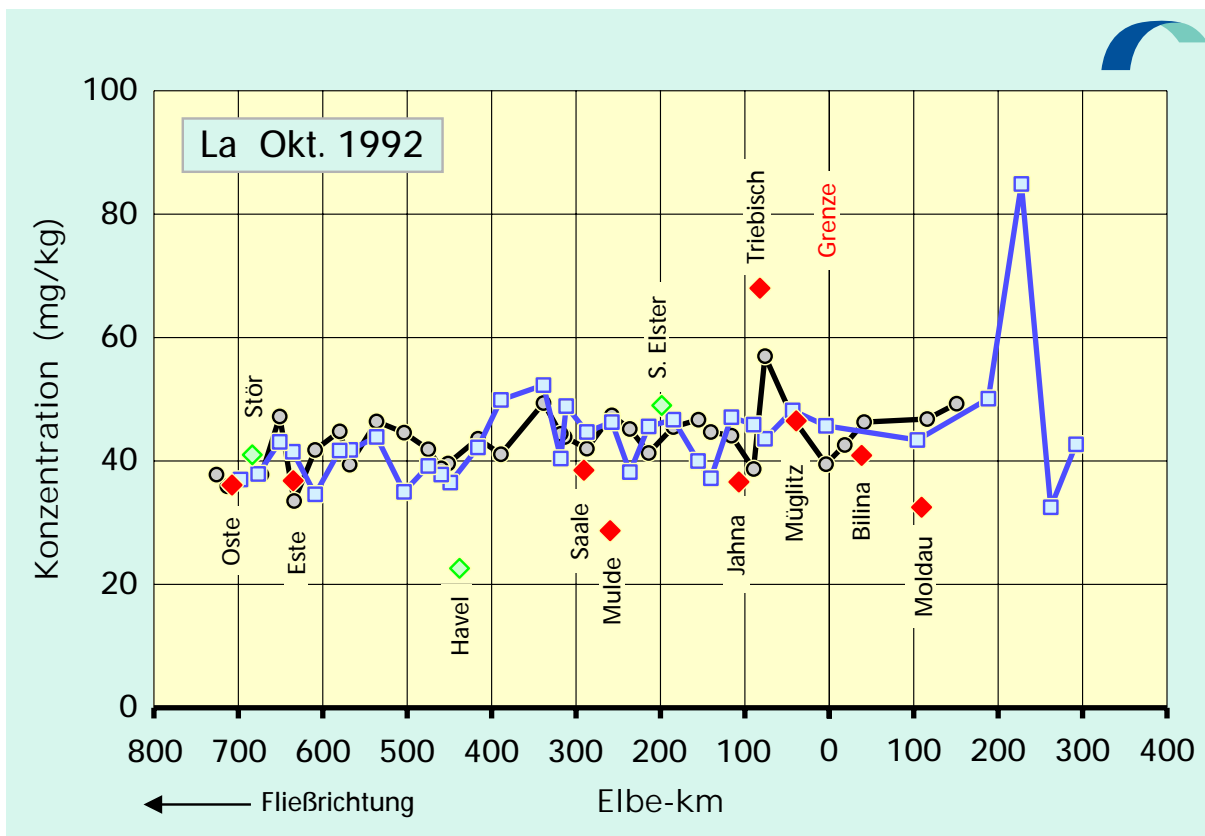


Abb. 4.36: Lanthan-Konzentrationen der Elbe-Sedimente (< 20 µm-Fraktion) von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1992 / Oktober 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

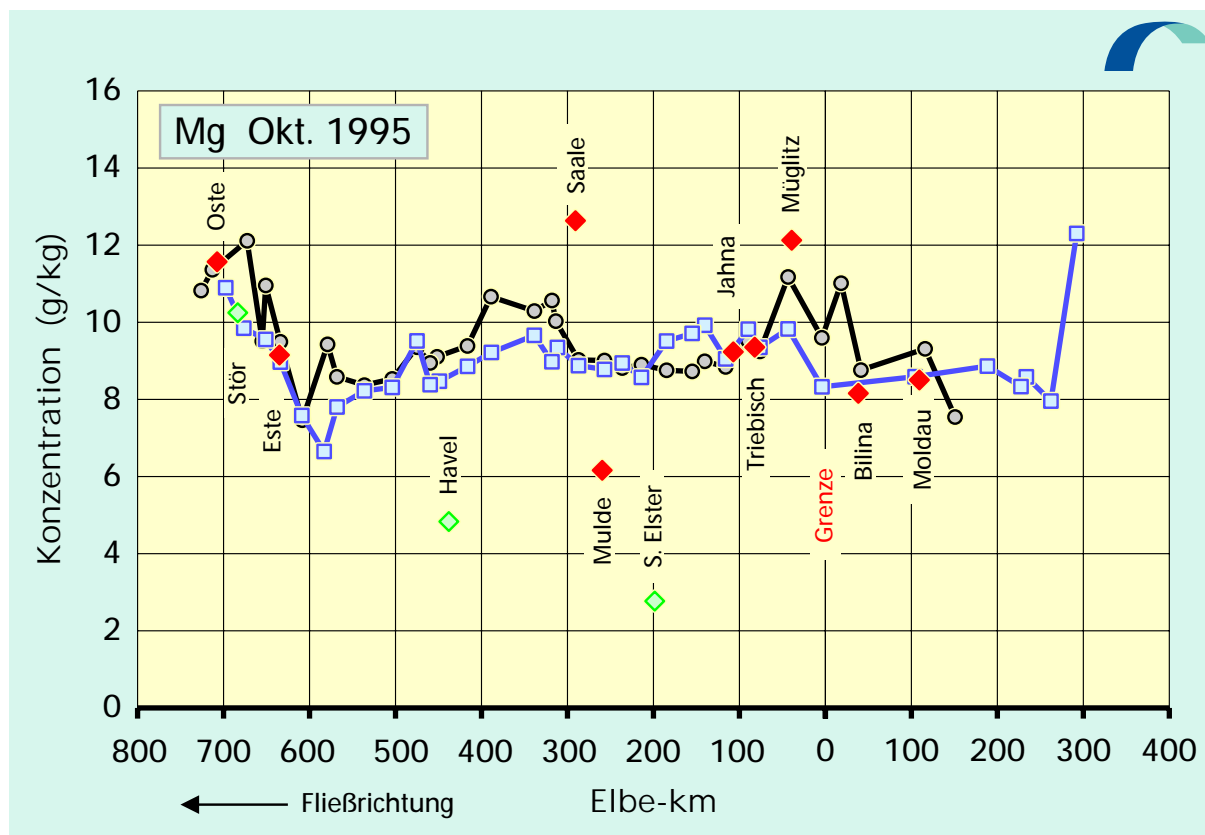
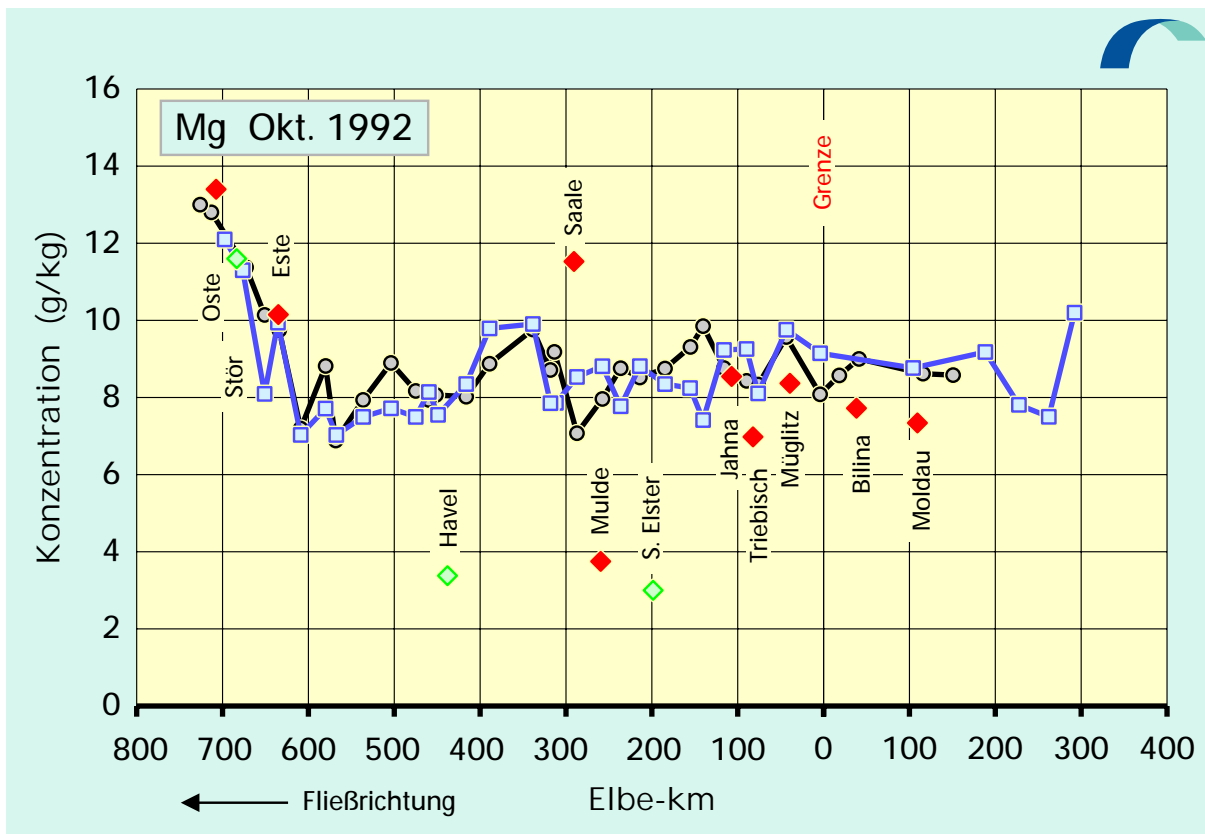


Abb. 4.37: Magnesium-Konzentrationen der Elbe-Sedimente (< 20 µm-Fraktion) von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1992 / Oktober 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

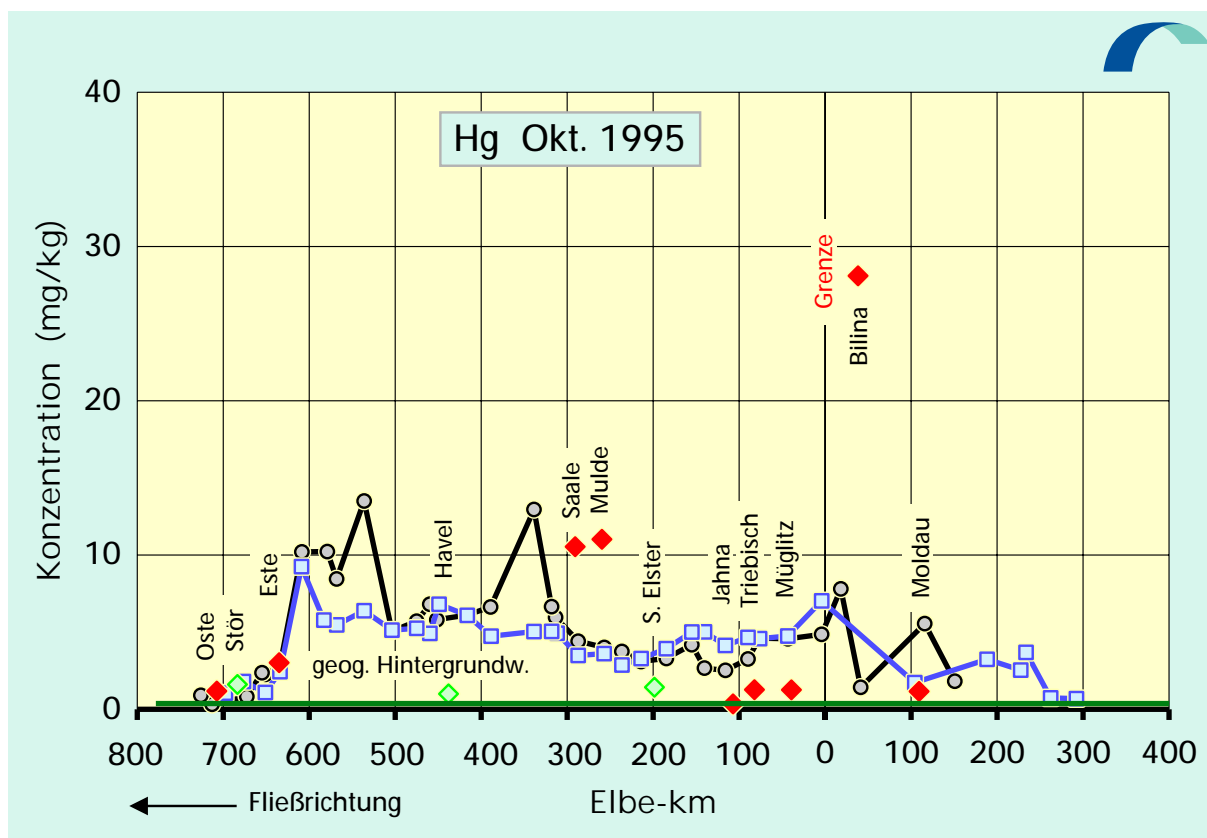
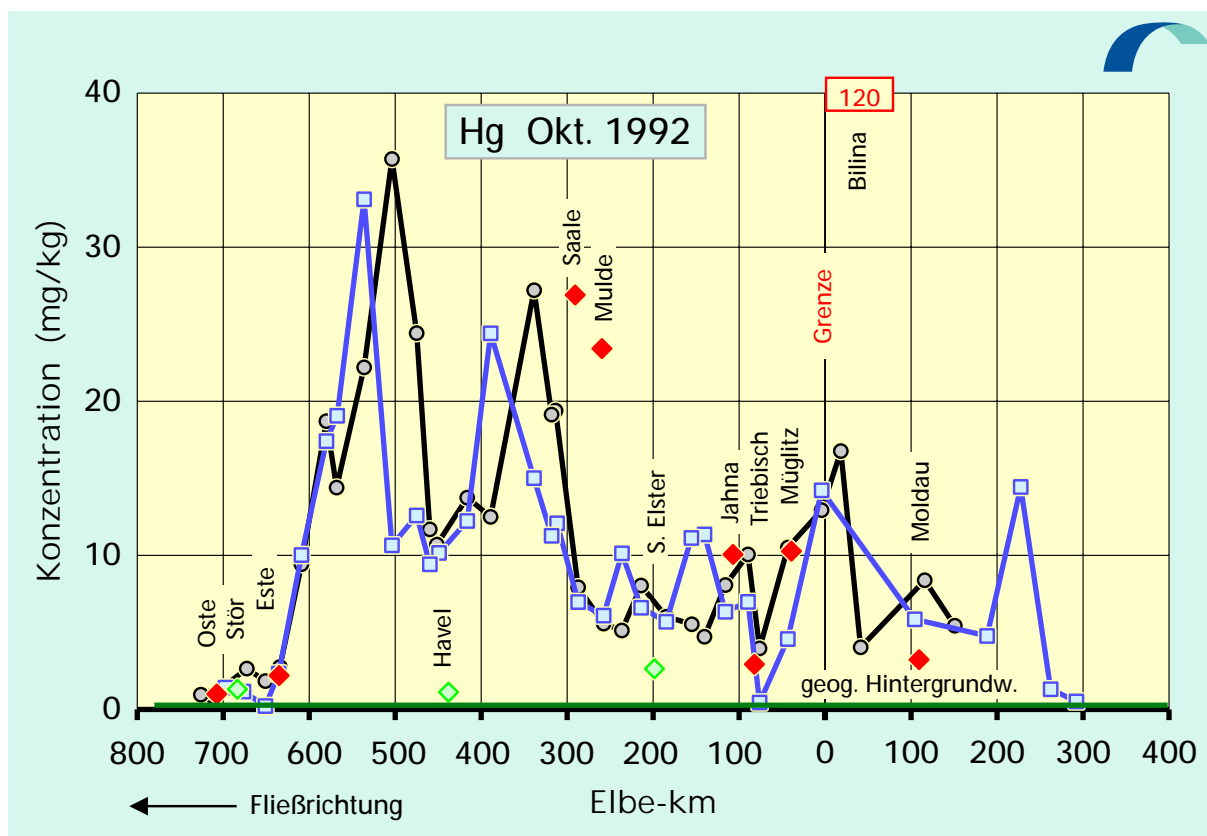


Abb. 4.38: Quecksilber-Konzentrationen der Elbe-Sedimente (< 20 µm-Fraktion) von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1992 / Oktober 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

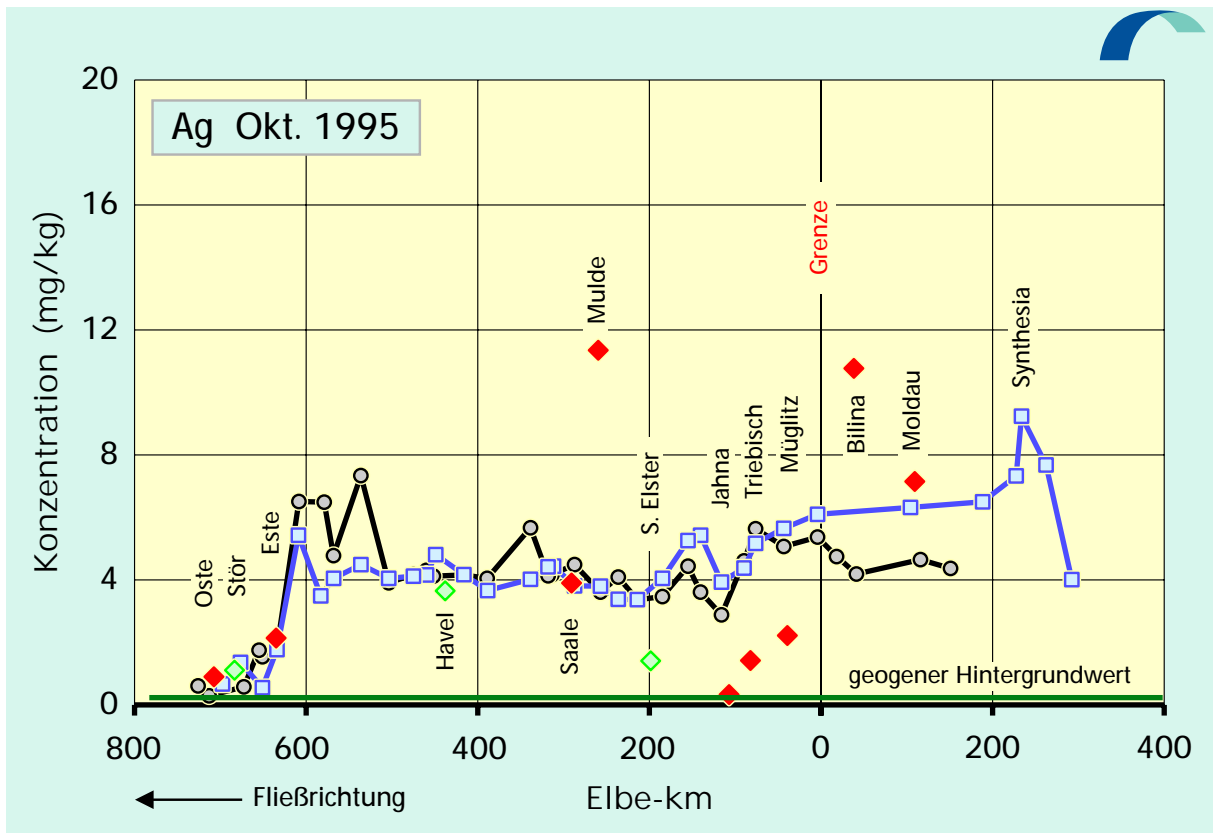
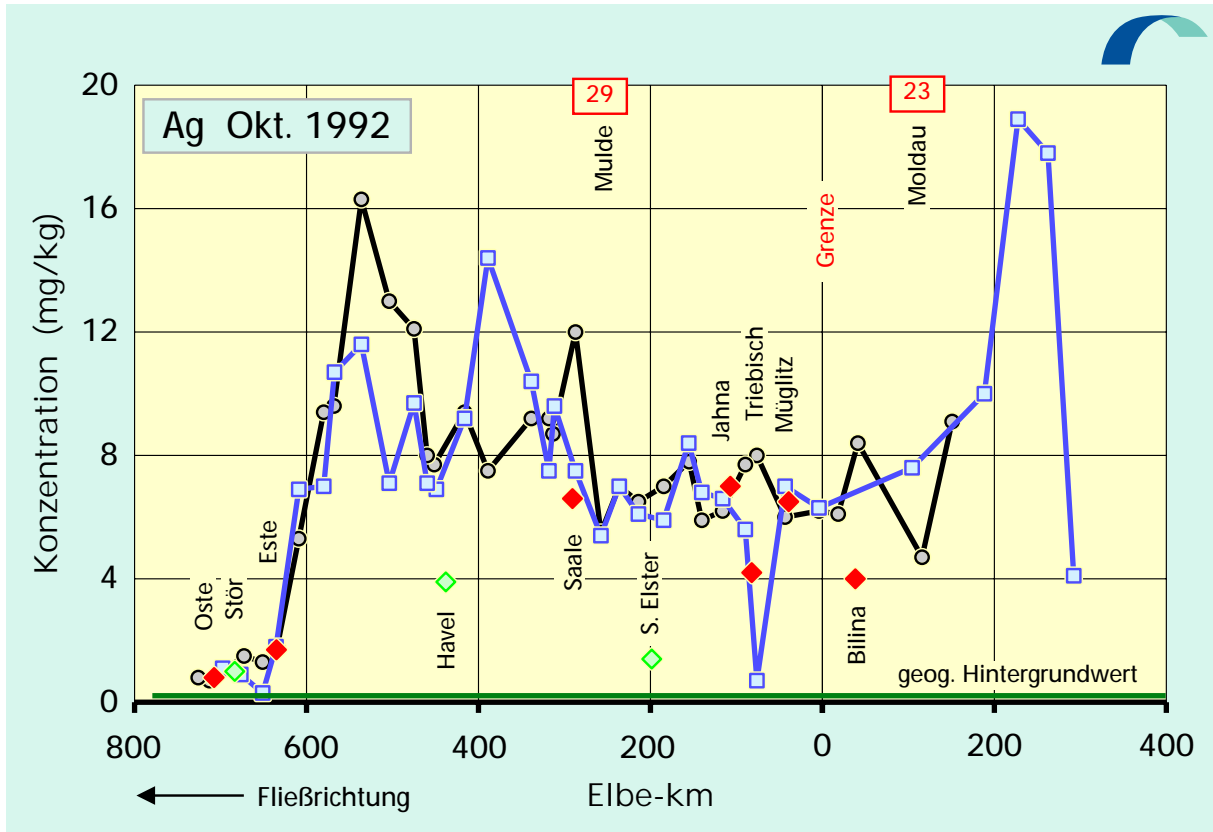


Abb. 4.39: Silber-Konzentrationen der Elbe-Sedimente (< 20 µm-Fraktion) von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1992 / Oktober 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◆ Nebenfluß rechts

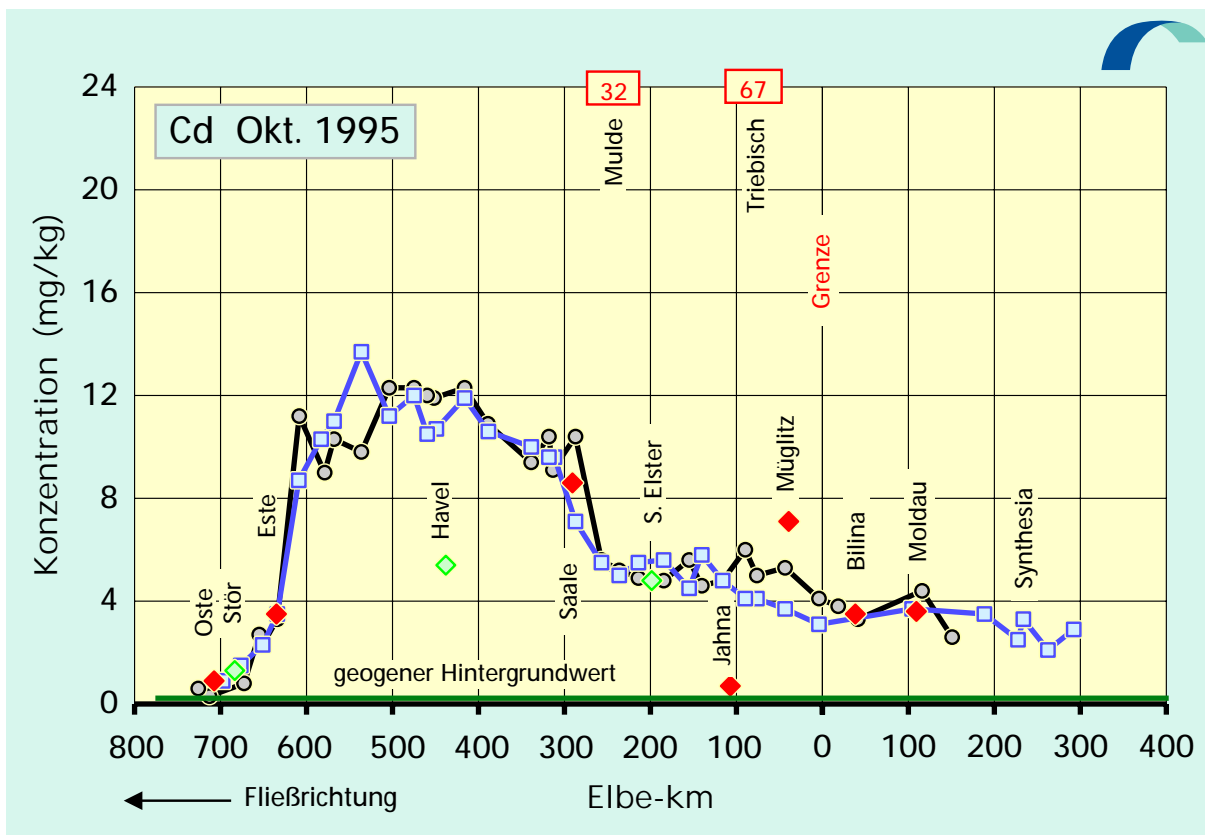
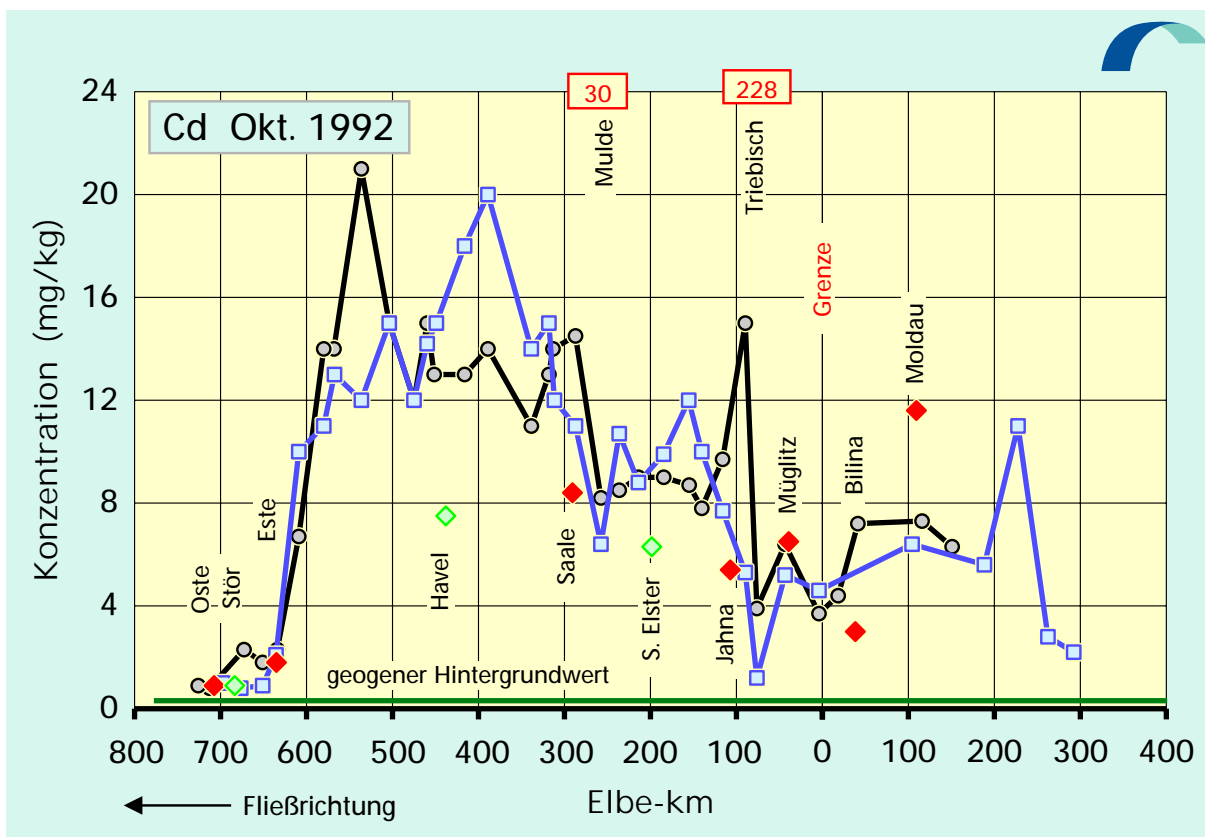


Abb. 4.40: Cadmium-Konzentrationen der Elbe-Sedimente (< 20 µm-Fraktion) von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1992 / Oktober 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

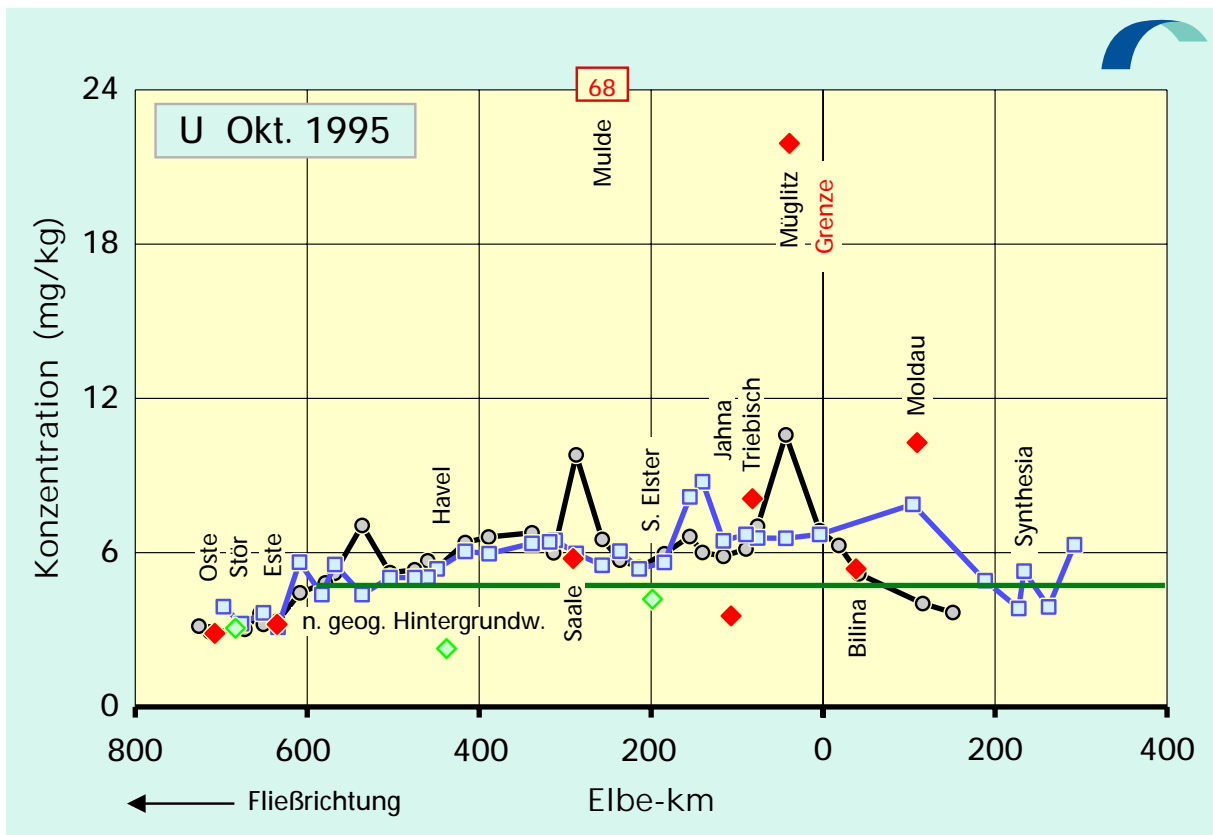
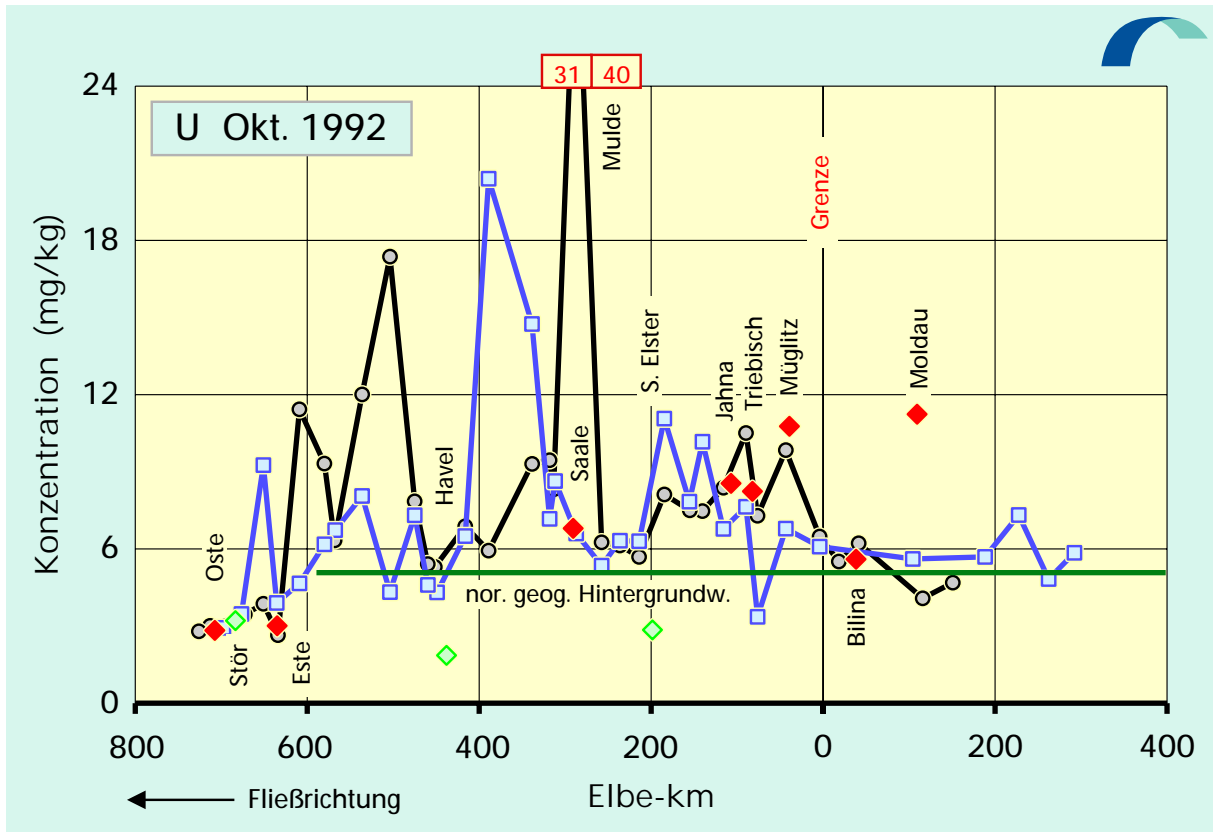


Abb. 4.41: Uran-Konzentrationen der Elbe-Sedimente (< 20 µm-Fraktion) von der Mündung bis zur Quelle: Oktober 1992 / Oktober 1995

Legende: □ rechtes Ufer und Flußmitte ○ linkes Ufer ◆ Nebenfluß links ◇ Nebenfluß rechts

4.3 Verteilung von im Wasser gelösten und partikulär gebundenen Elementanteilen

4.3.1 Auf das Wasservolumen bezogene Konzentrationen von im Wasser gelösten und partikulär gebundenen Elementen

Im Kapitel 4.2 und im Anhang sind die Längsprofile der Konzentrationen der untersuchten Elemente in der Elbe getrennt für Filtrate und Schwebstoffe ausführlich beschrieben. Die Elementkonzentrationen für die Filtrate sind auf den Liter Wasser bezogen und können bei bekanntem Wasserabfluß direkt in Frachten umgerechnet werden. Bei den Schwebstoffen dagegen sind die spezifischen, auf den trockenen Schwebstoff bezogenen Konzentrationen angegeben. Dies hat den Vorteil, daß Unterschiede und/oder Ähnlichkeiten zwischen den verschiedenen Elbschwebstoffen und den an ihnen gebundenen Elementen deutlicher zu erkennen sind als bei Bezug auf den Liter Elbewasser. Um aber den Anteil zu erfassen, mit dem ein Element im Wasserkörper am Schwebstoff gebundenen transportiert wird, müssen die spezifischen Feststoffbeladungen durch Multiplikation mit dem Schwebstoffgehalt in auf das Wasservolumen bezogene Elementkonzentrationen umgerechnet werden.

Diese Umrechnung ermöglicht dann zum einen eine direkte Gegenüberstellung der Elementkonzentrationen von Filtrat und partikulärer Phase und zum anderen durch Addition beider Anteile die Ermittlung der Gesamtkonzentrationen der Elemente im Wasserkörper. Es zeigt sich, daß die Aufteilung auf die gelöste und partikuläre Phase für die verschiedenen Elemente recht unterschiedlich ist. Aber schon für ein Element sind längs der Elbe zum Teil deutliche Variationen zu beobachten, besonders in der schwebstoffreichen Trübungszone. Daneben treten auch zeitliche Veränderungen auf. Die Aufteilung der Elemente auf die Filtrat- und Schwebstoffphase wird vor allem durch das chemische Verhalten der Elemente (abhängig von pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur und weiteren Parametern), aber auch vom Wasserabfluß, von Schwebstoffangebot und -beschaffenheit und anderen Faktoren beeinflußt.

4.3.1.1 Längsprofile der gelösten und partikulären Anteile

In den folgenden Abbildungen sind beispielhaft für die Elemente As, Cu, Zn und Pb (sortiert nach wachsender Bedeutung des partikulären Anteils) die Verhältnisse bei allen vier Probennahmekampagnen dargestellt. Es lassen sich neben den örtlichen auch zeitliche Veränderungen erkennen.

Das Element **Arsen (Abb. 4.42a und b)** findet man in der Elbe und ihren Nebenflüssen überwiegend gelöst. In der schwebstoffreichen Trübungszone und in den Nebenflüssen Mulde, Stör und Oste übersteigen aber die partikulären Anteile die gelösten. Im untersuchten Zeitraum haben sich die Konzentrationen des partikulär gebundenen Arsens im Wasser

nur wenig verändert, dagegen traten bei den Filtratkonzentrationen saisonbedingte Schwankungen auf, sodaß der partikuläre Anteil in den Frühjahrskampagnen vom Mai 1994 bzw. April 1996 höher war als in den Herbstkampagnen von 1993 bzw. 1995.

Kupfer (Abb. 4.43a und b) liegt in der Elbe außerhalb der Trübungszone meist zu gleichen Anteilen gelöst und partikulär gebunden vor. Über die Nebenflüsse gelangt Kupfer zu unterschiedlichen Anteilen, häufig aber mehr am Schwebstoff gebunden als gelöst in die Elbe.

Das Element **Zink (Abb. 4.44a und b)** ist in der Regel vorwiegend an die Schwebstoffe gebunden, zumindest unterhalb von etwa Riesa. Die Synthesia-Werke und mehrere Nebenflüsse, wie die Müglitz, die Triebisch, die Schwarze Elster und die Mulde leiten Zink aber vor allem gelöst in die Elbe ein. In der Trübungszone unterhalb Hamburgs steigt aufgrund des hohen Schwebstoffangebots der feststoffgebundene Anteil und damit auch der Gesamtgehalt für Zink stark an. Allerdings muß bei einer Frachtberechnung das in diesen Bereich besonders komplexe Transportverhalten der Schwebstoffe berücksichtigt werden, so daß möglicherweise der gelöste Anteil für den Gesamttransport trotzdem nicht zu vernachlässigen ist. Im Untersuchungszeitraum sind vor allem die partikulär gebundenen Zinkanteile zurückgegangen, wodurch die gelösten Zinkanteile an Bedeutung gewinnen.

Blei (Abb. 4.45a und b) kommt in der Elbe und ihren Nebenflüssen fast ausschließlich am Schwebstoff gebunden vor. Nur nahe der Einleitungen der Synthesia-Werke findet man hohe Konzentrationen im Filtrat. Für die Filtrate von 1993 konnten die niedrigen Bleigehalte nicht bei allen Proben bestimmt werden, so daß die Werte in der entsprechenden Abbildung fehlen.

Der Übersichtlichkeit halber sind die Längsprofilgrafiken für weitere Elemente nur noch für das Probennahmejahr 1995 dargestellt. Für die anderen Kampagnen ergaben sich recht ähnliche Befunde.

Diverse Elemente findet man in der Elbe zu über 90 % gelöst, z. B. **Antimon** und **Uran (Abb. 4.46)**, viele andere dagegen nur mit einem Anteil von unter 10 %, z. B. **Eisen** und **Cer (Abb. 4.48)**. Dazwischen liegt eine Reihe von Elementen, die sich in der Elbe gleichmäßiger auf beide Phasen aufteilen, z. B. **Vanadium** und **Cadmium (Abb. 4.47)**. Die zum Teil hohen Einleitungen der Synthesia-Werke geschehen aber in beinahe allen Fällen in gelöster Form (verbunden mit einem sehr niedrigen pH-Wert).

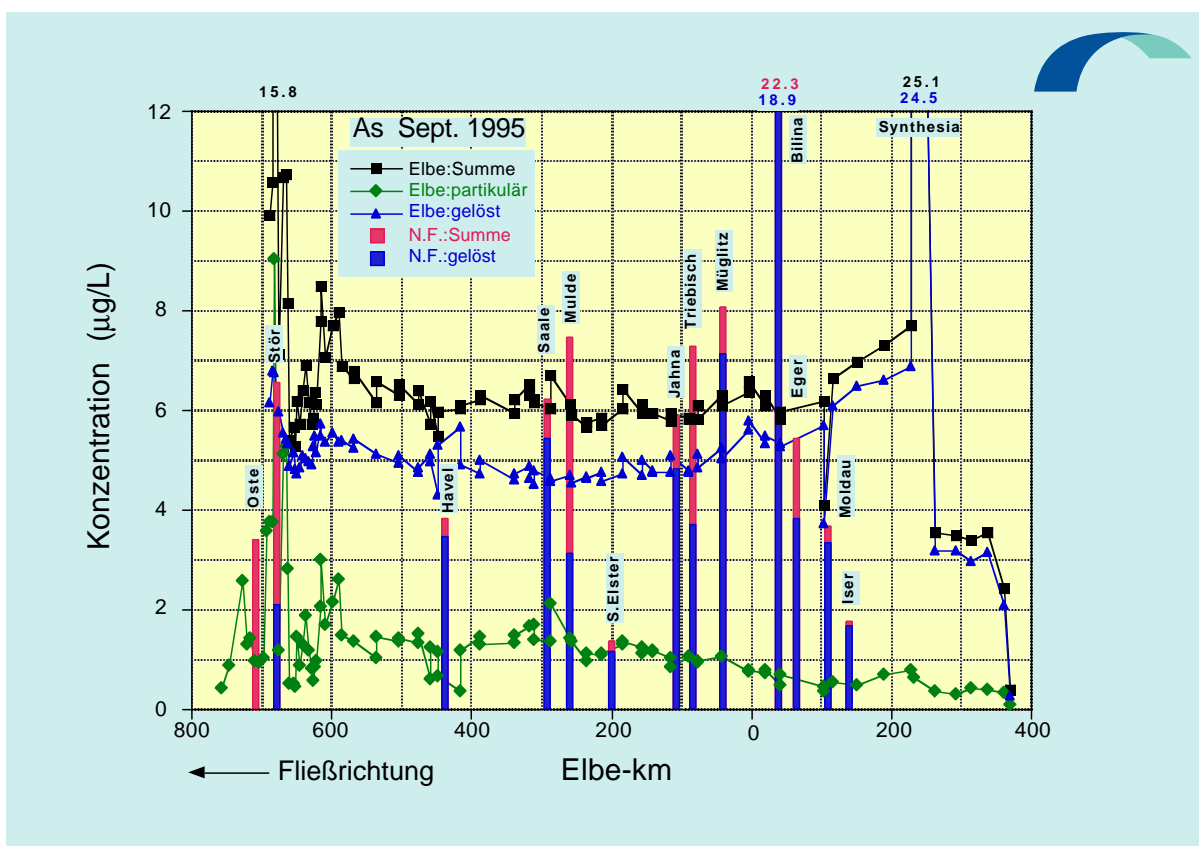
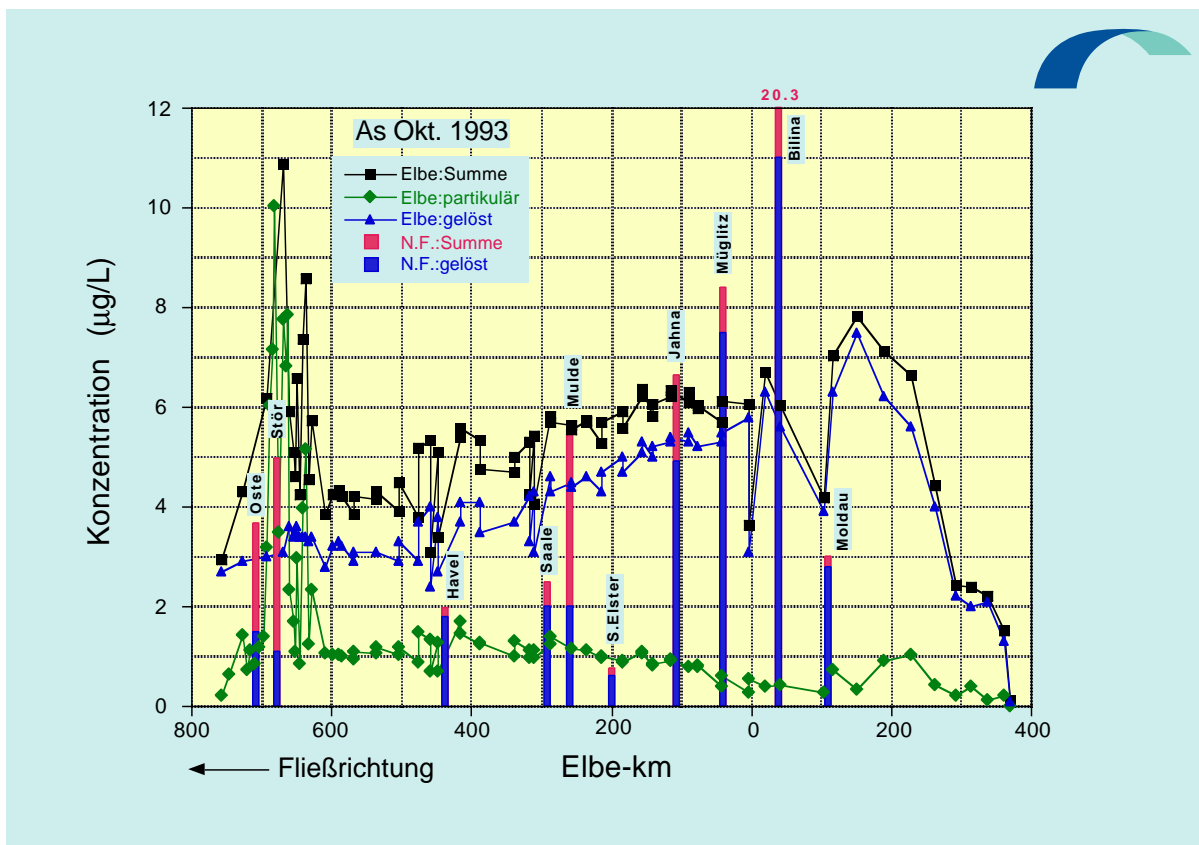


Abb. 4.42a: Gelöste und partikuläre Arsen-Anteile (1993, 1995)

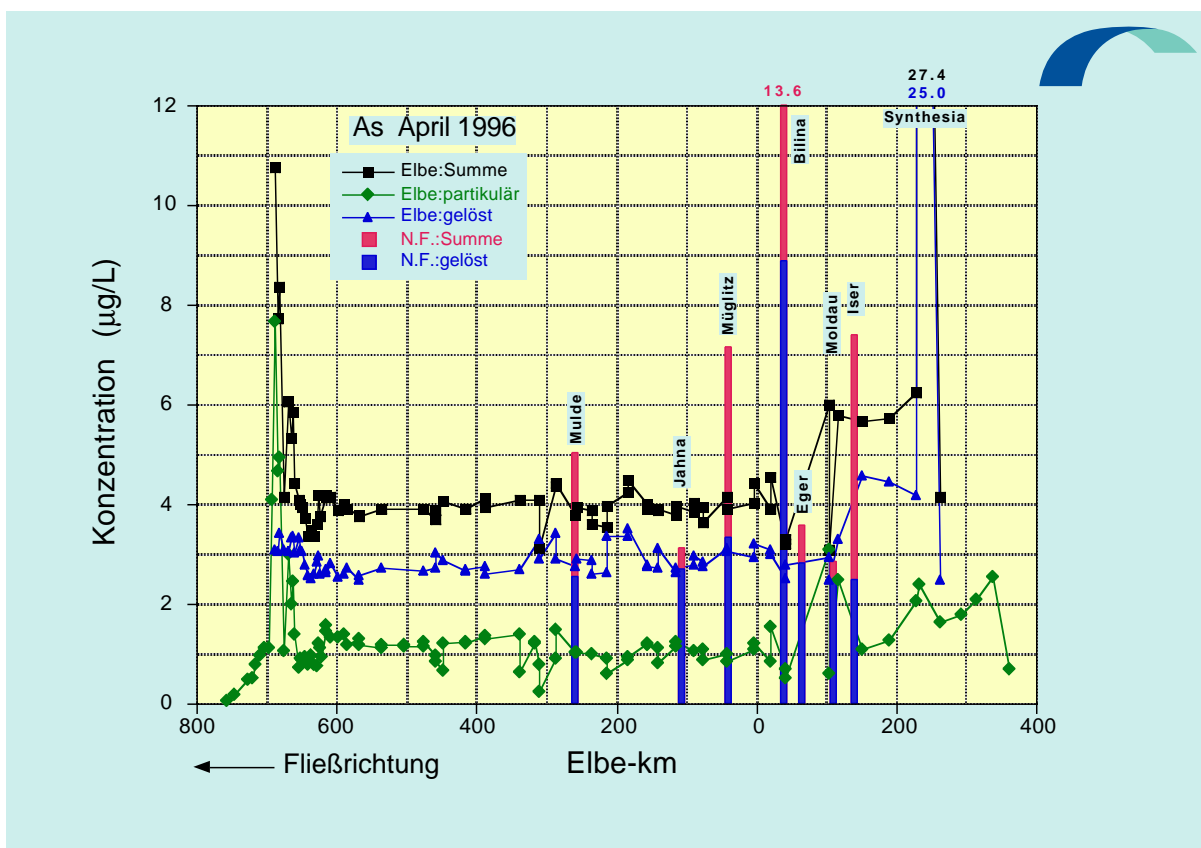
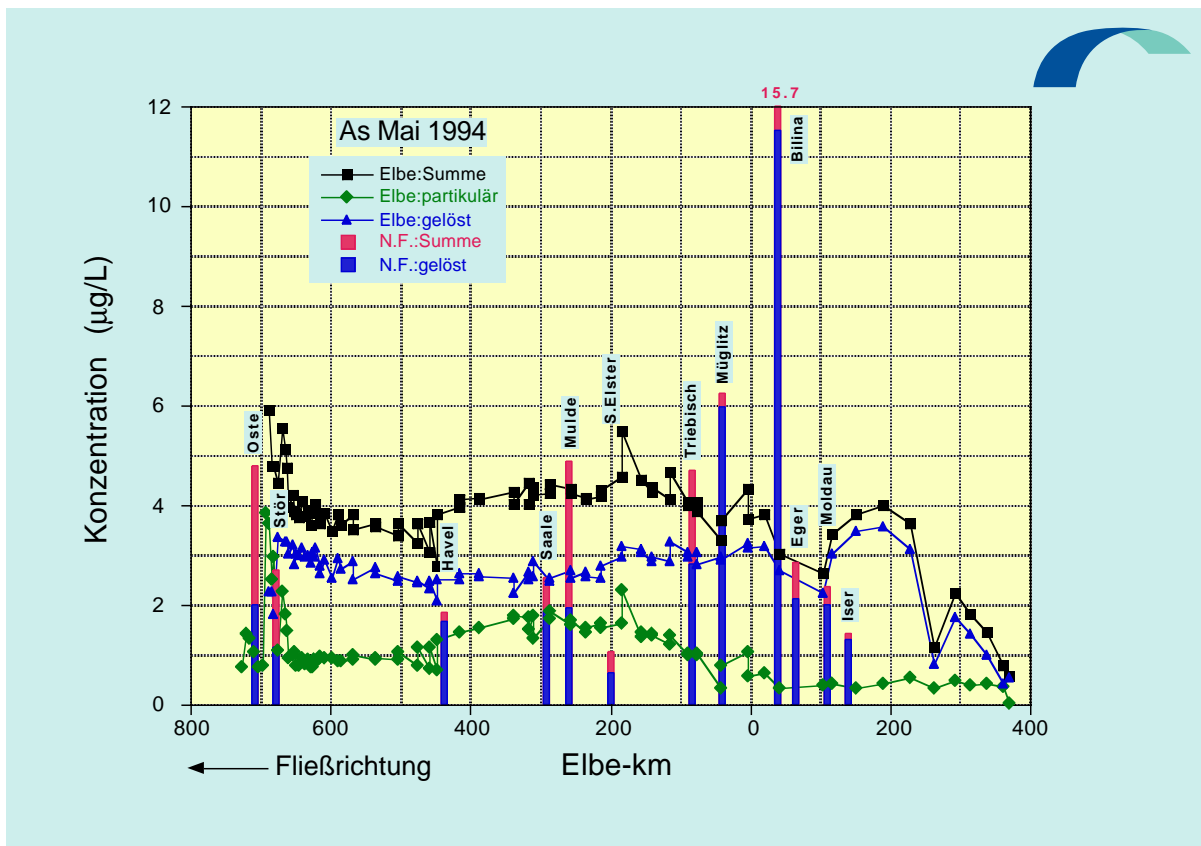


Abb. 4.42b: Gelöste und partikuläre Arsen-Anteile (1994, 1996)

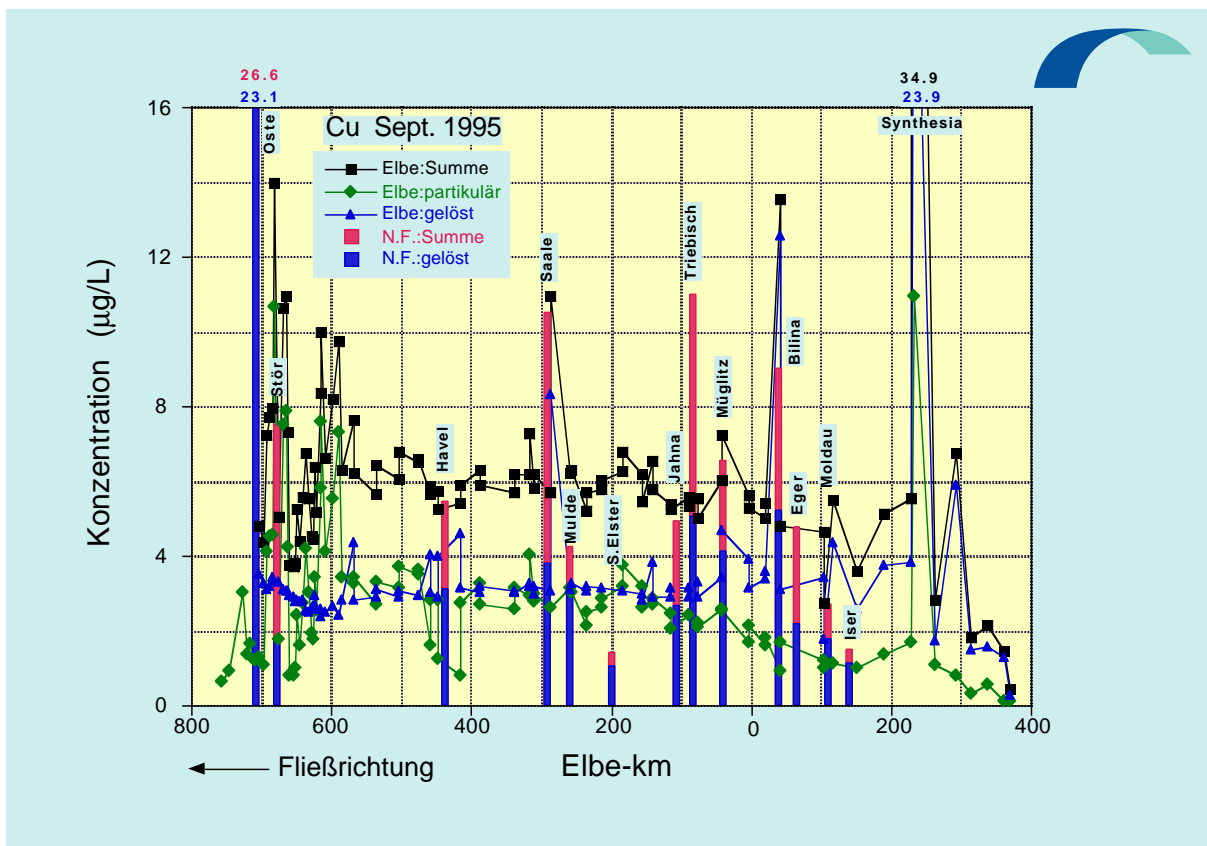
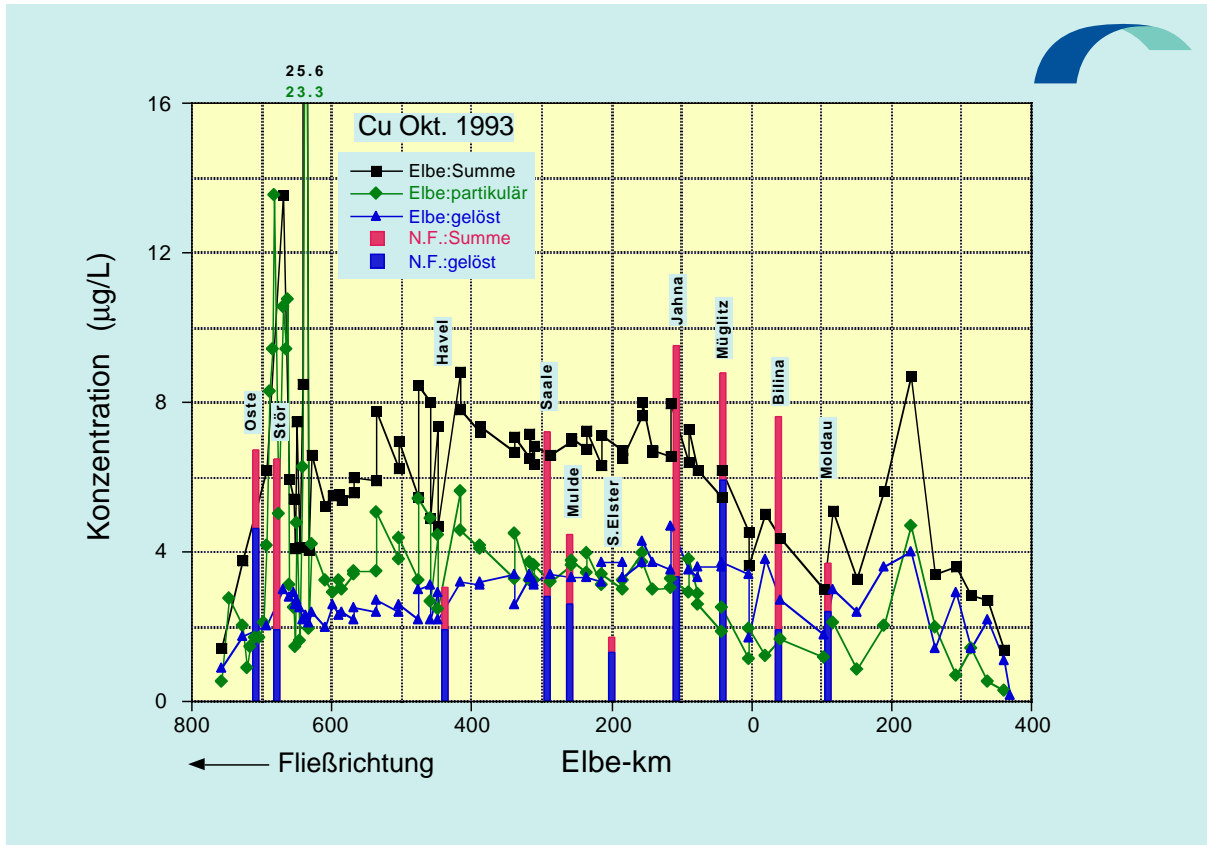


Abb. 4.43a: Gelöste und partikuläre Kupfer-Anteile (1993, 1995)

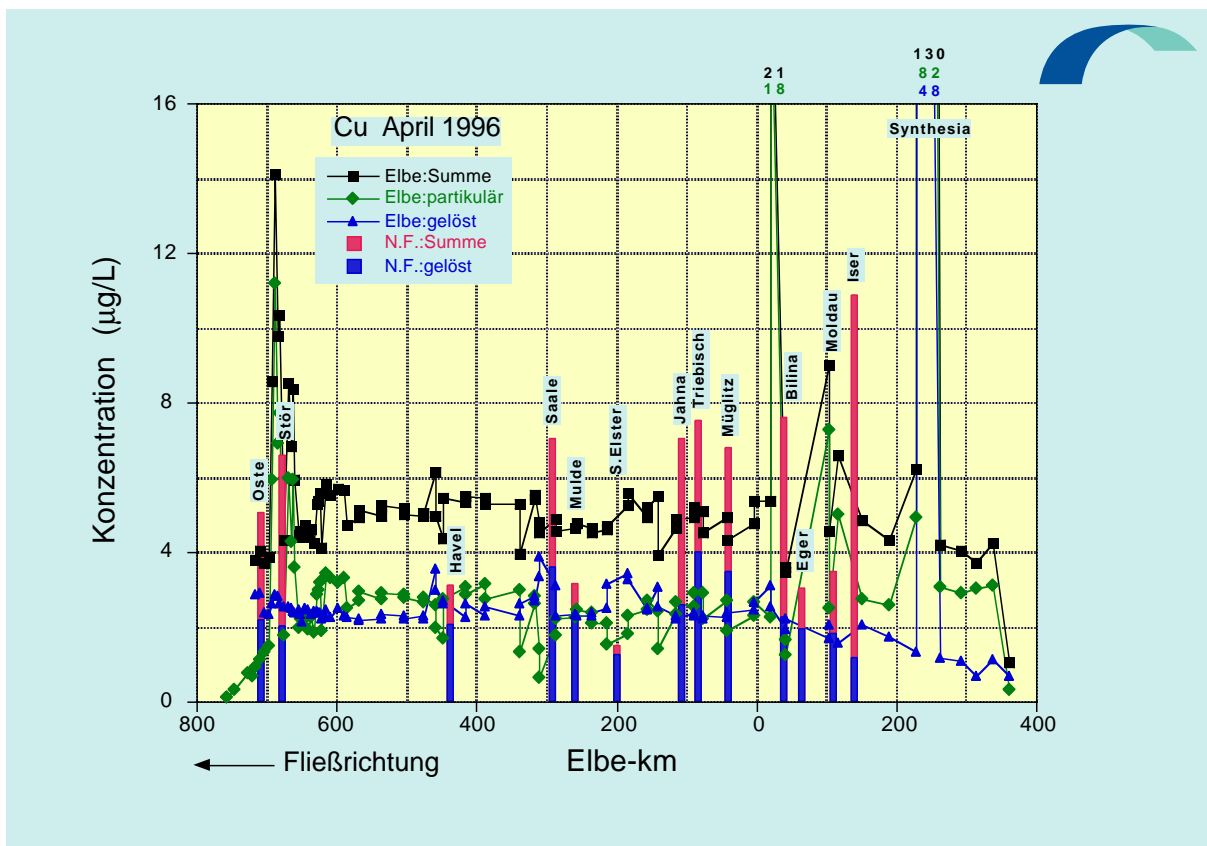
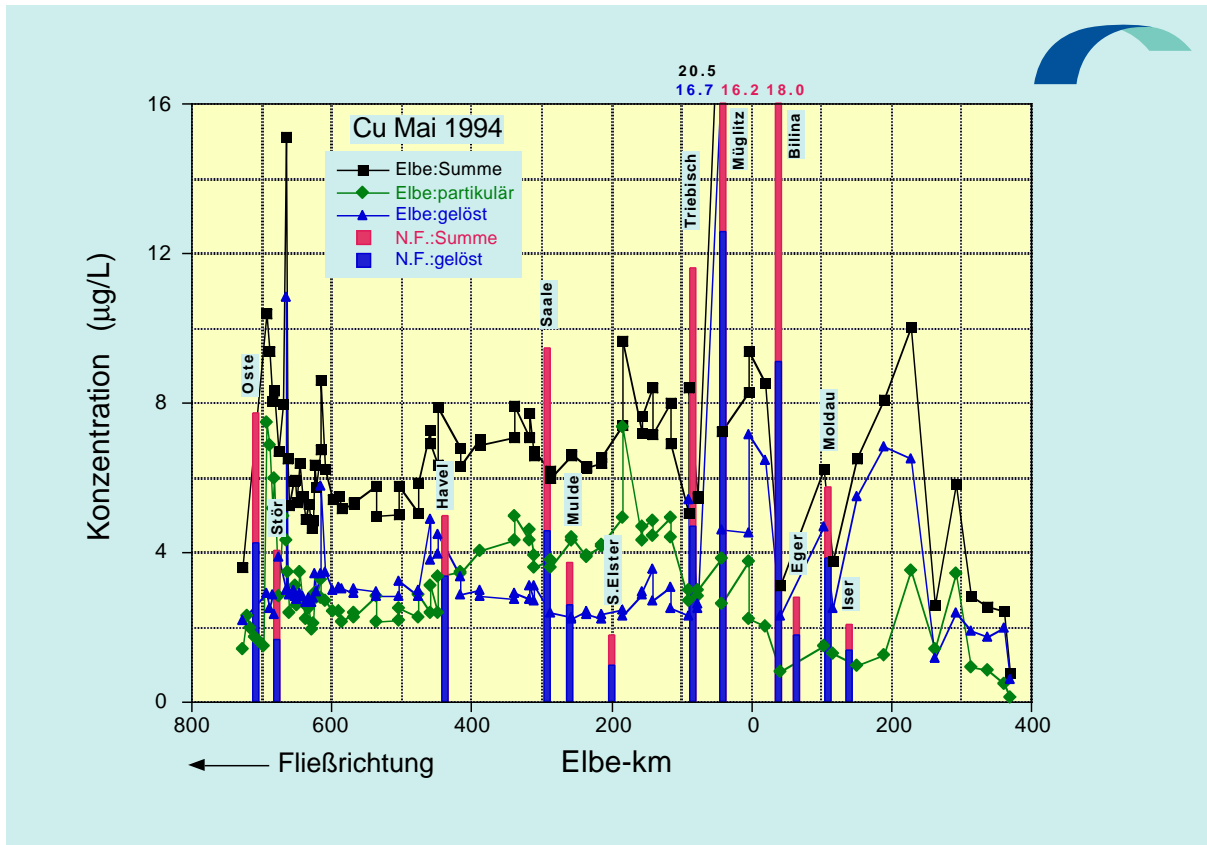


Abb. 4.43b: Gelöste und partikuläre Kupfer-Anteile (1994, 1996)

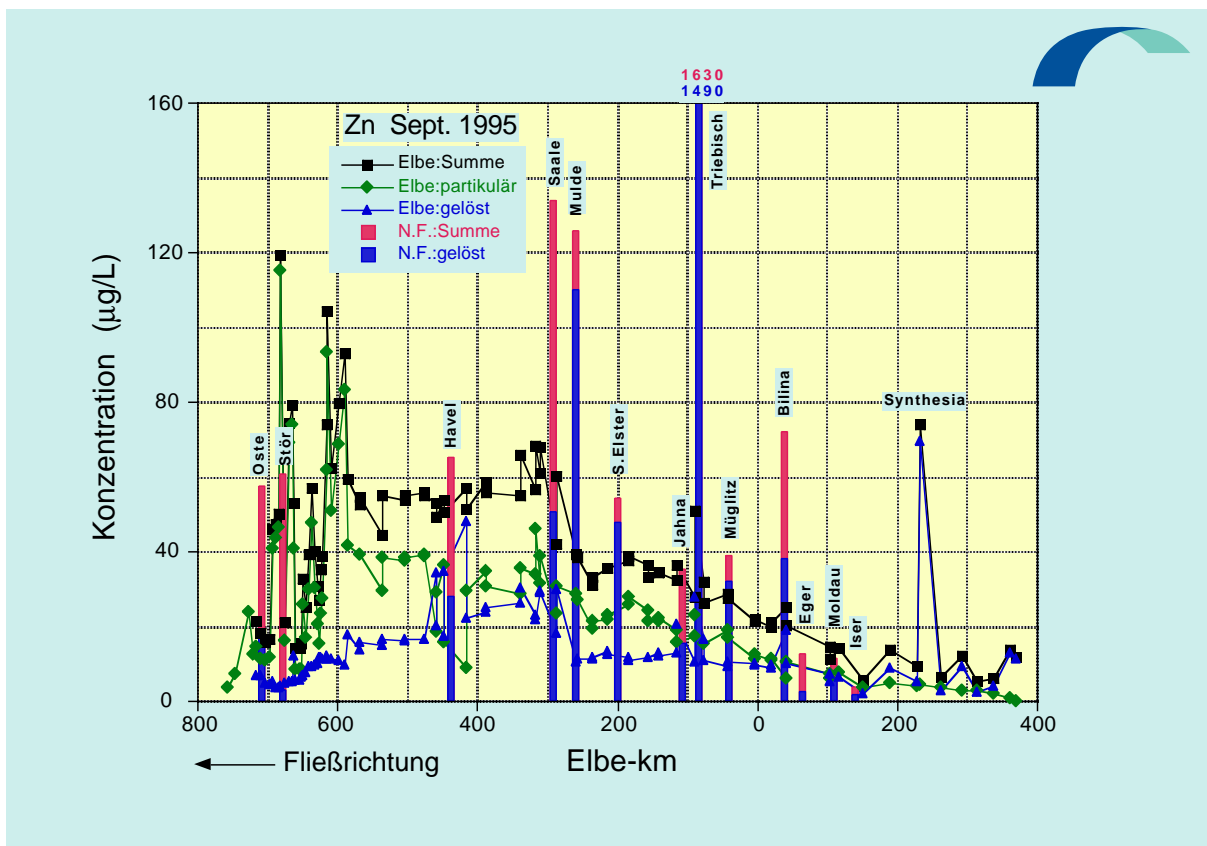
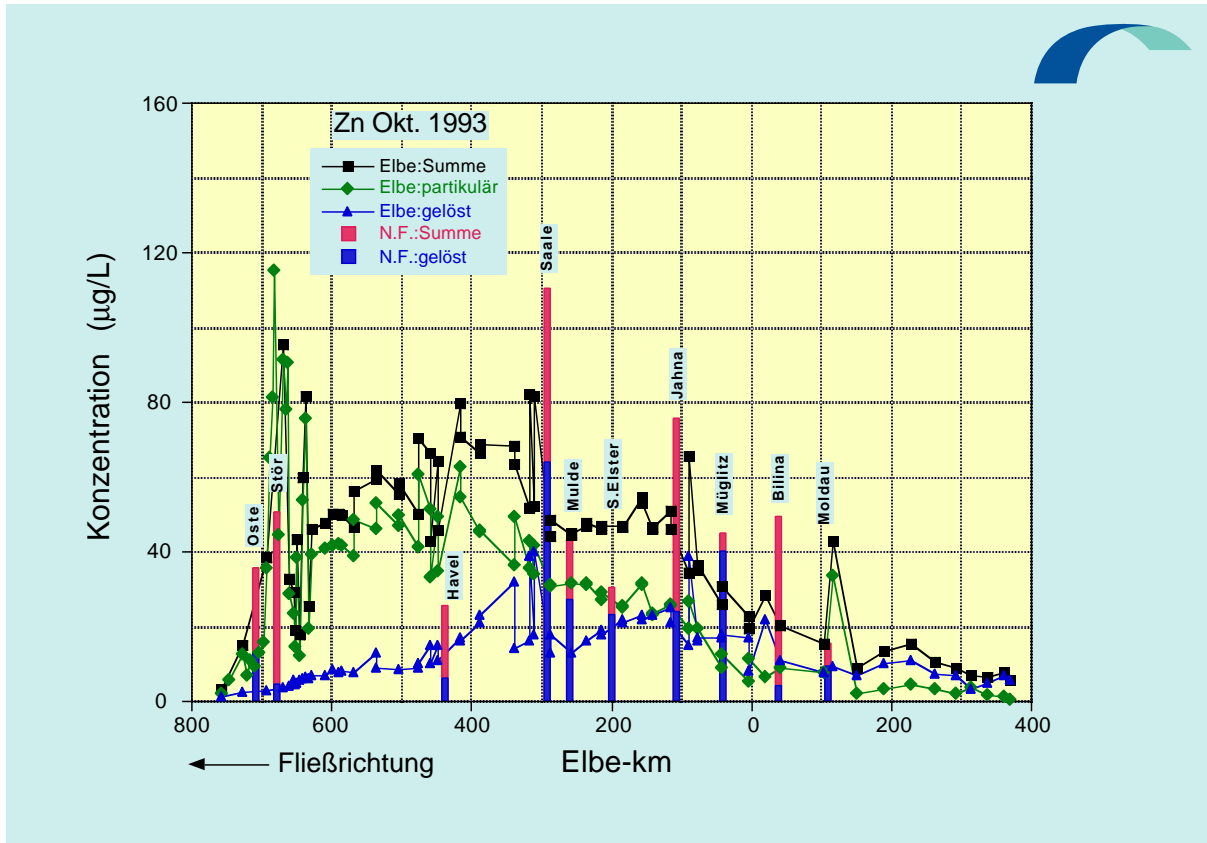


Abb. 4.44a: Gelöste und partikuläre Zink-Anteile (1993, 1995)

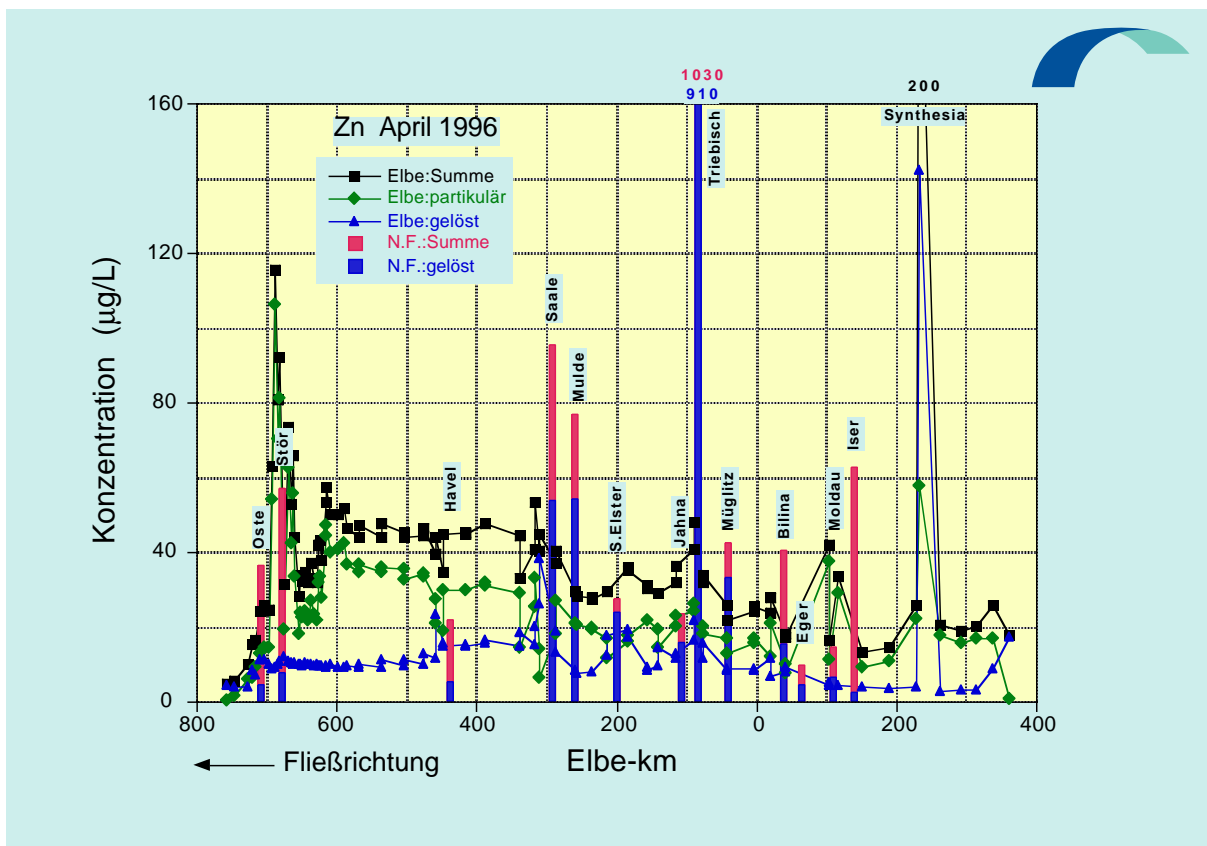
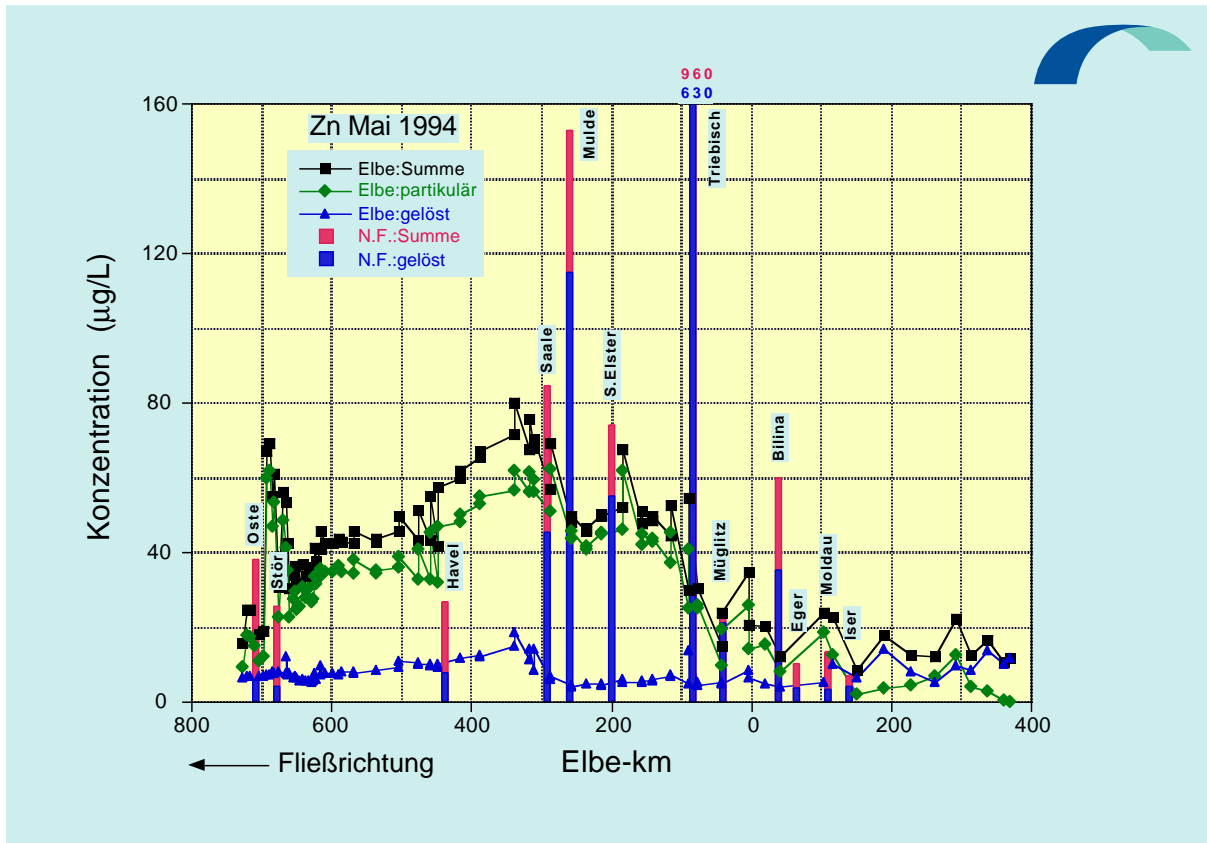


Abb. 4.44b: Gelöste und partikuläre Zink-Anteile (1994, 1996)

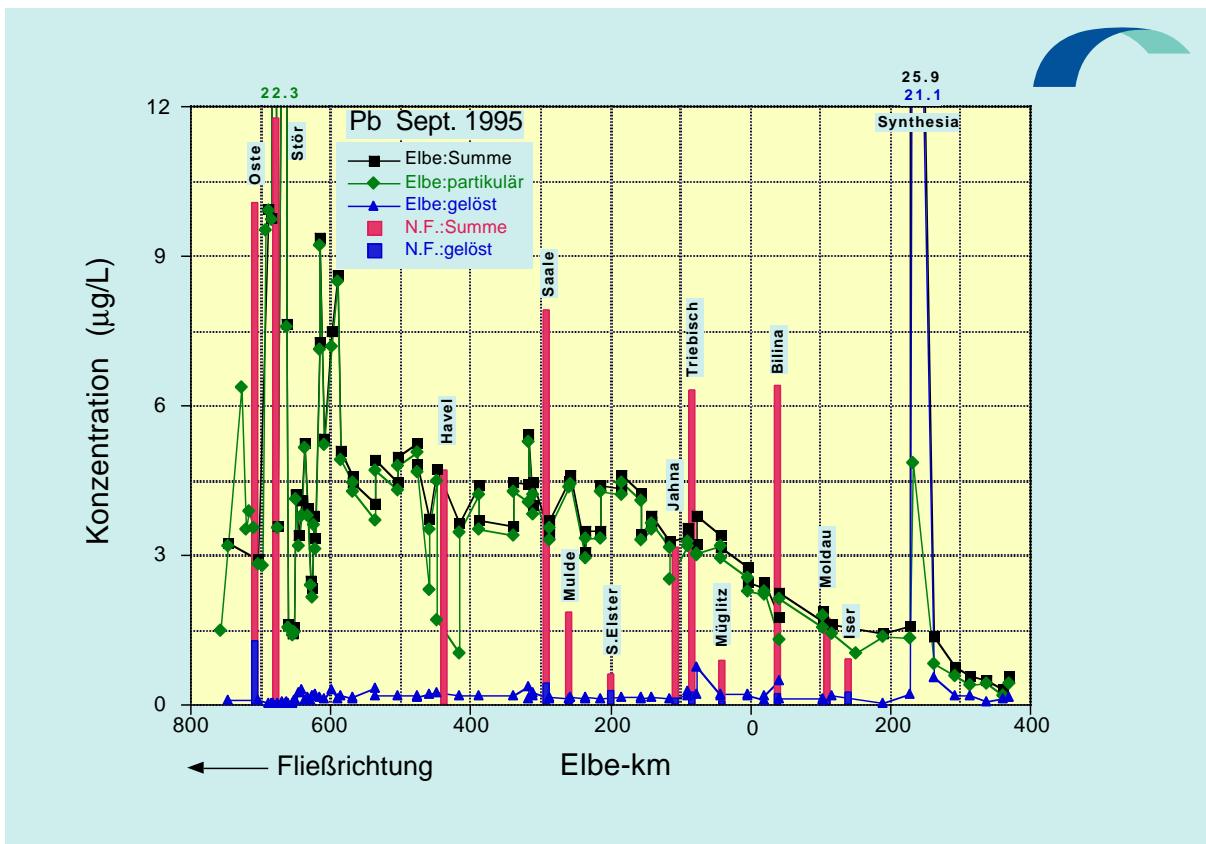
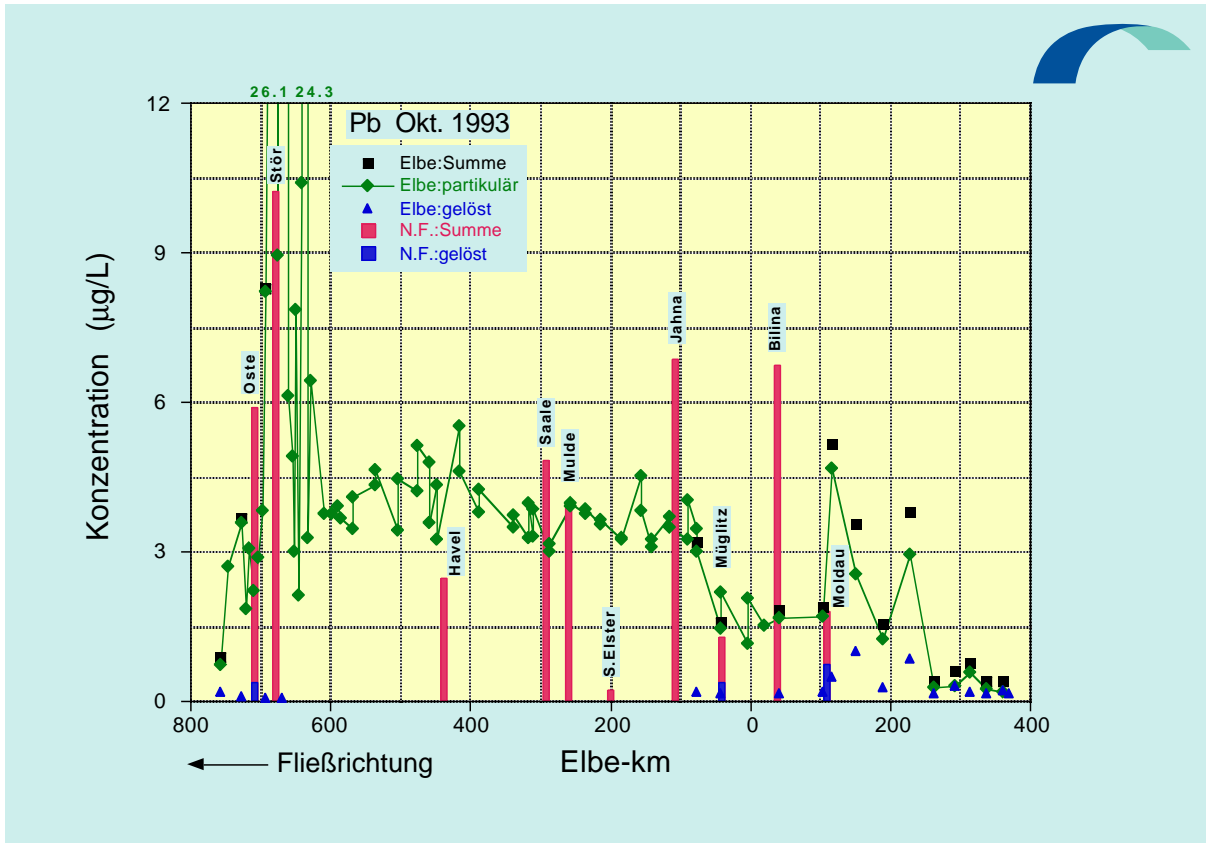


Abb. 4.45a: Gelöste und partikuläre Blei-Anteile (1993, 1995)

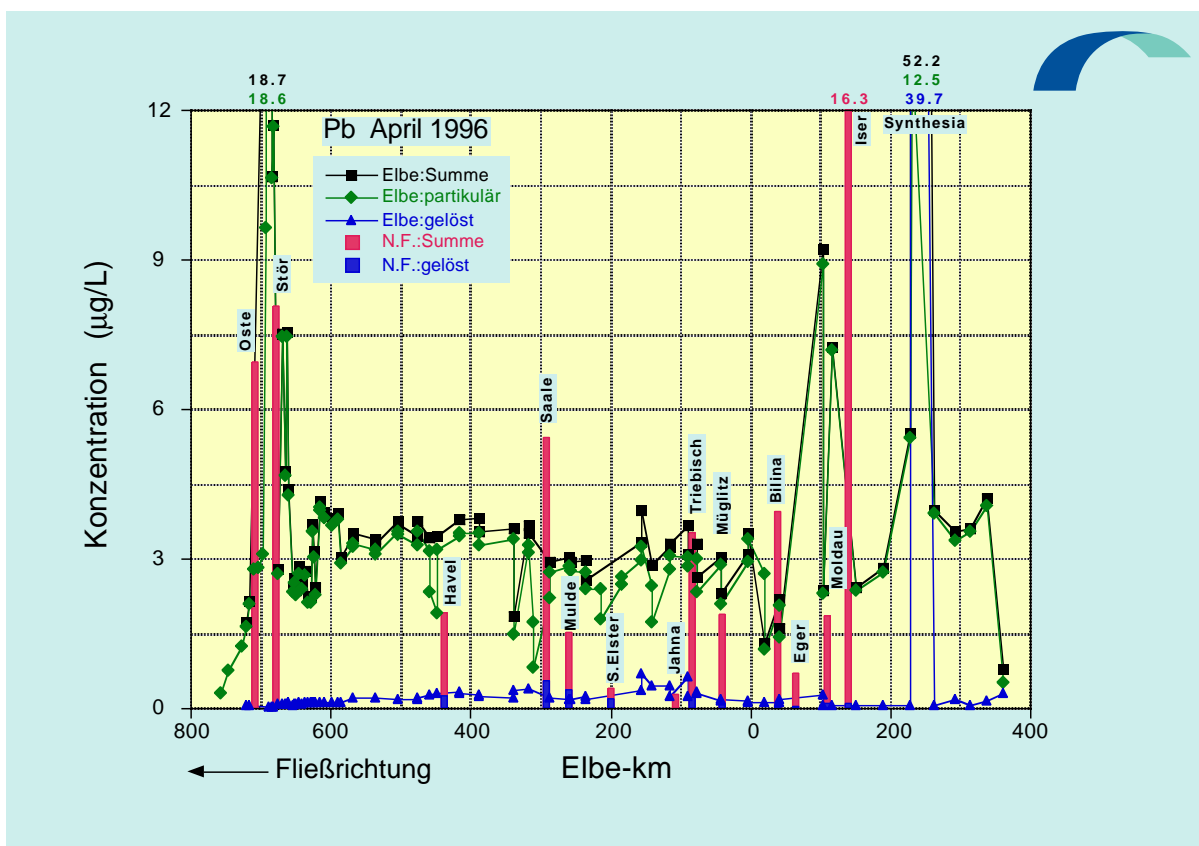
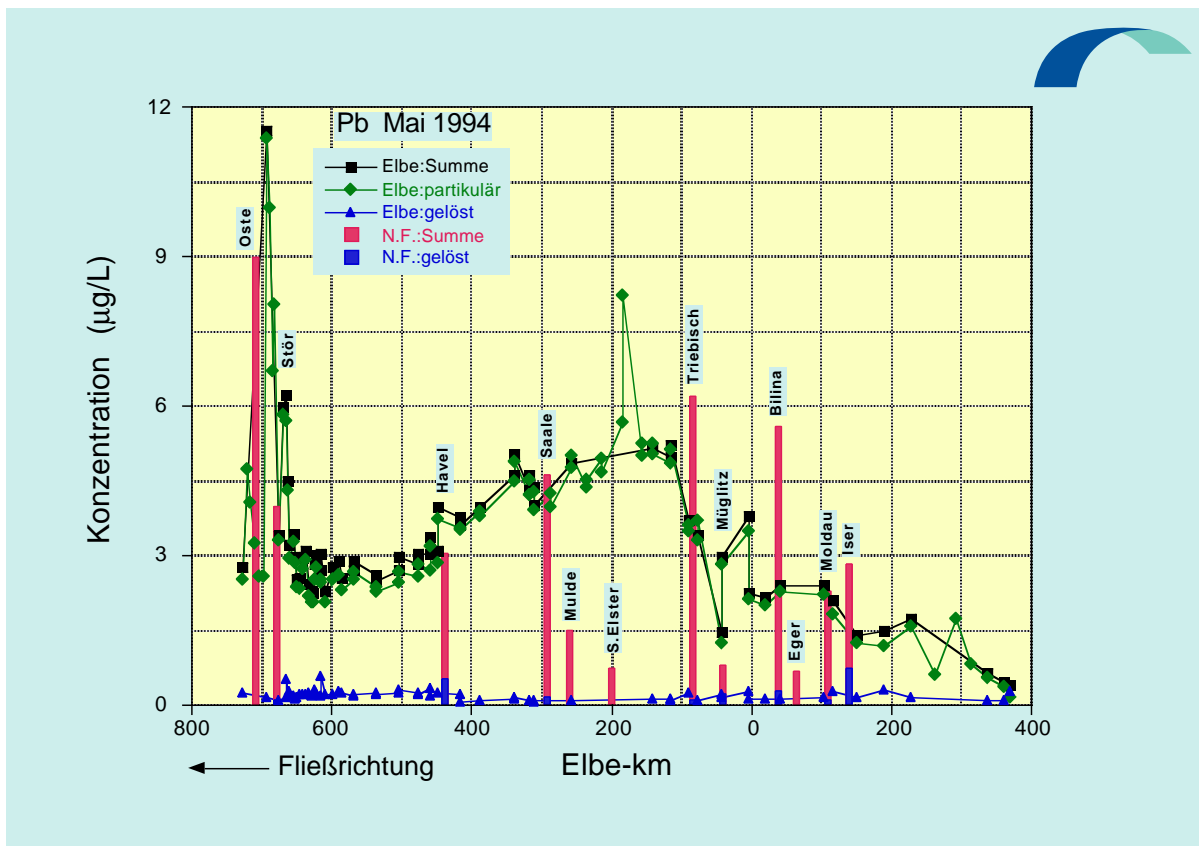


Abb. 4.45b: Gelöste und partikuläre Blei-Anteile (1994, 1996)

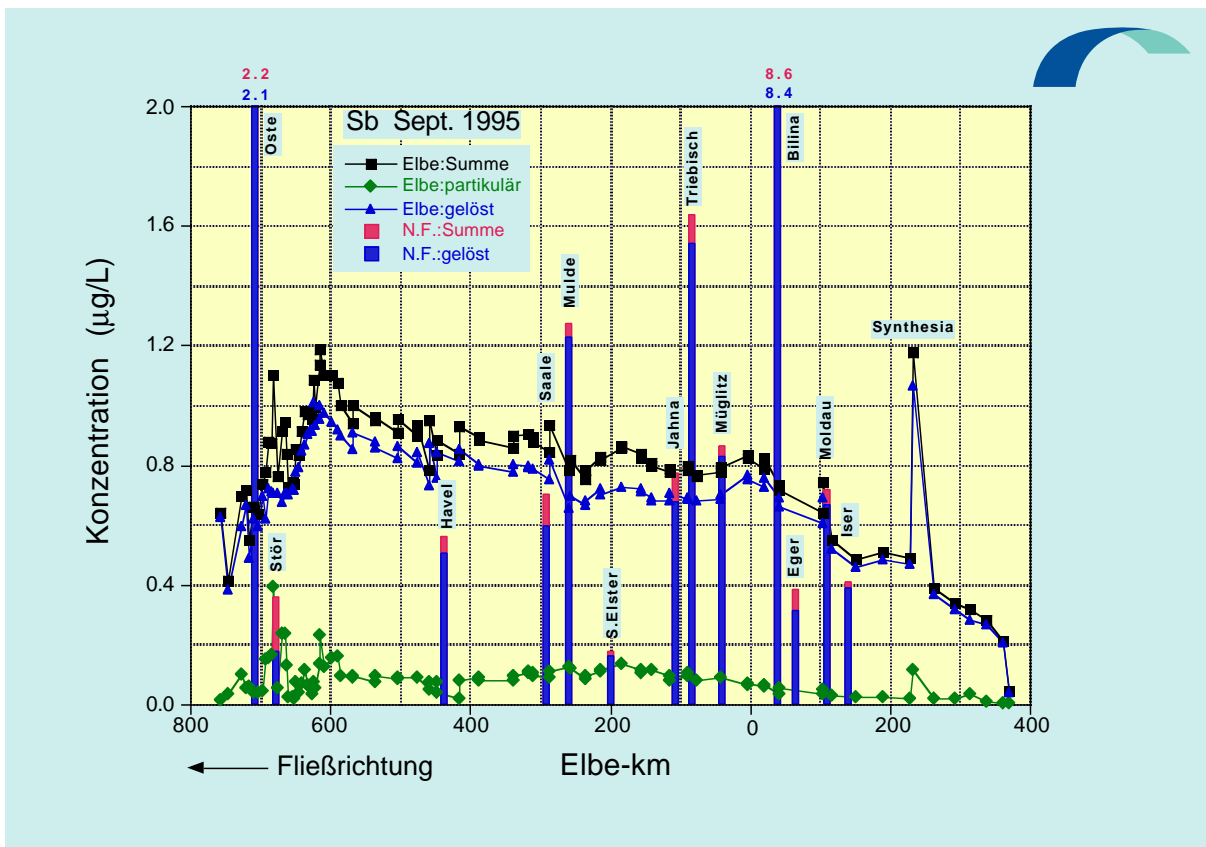
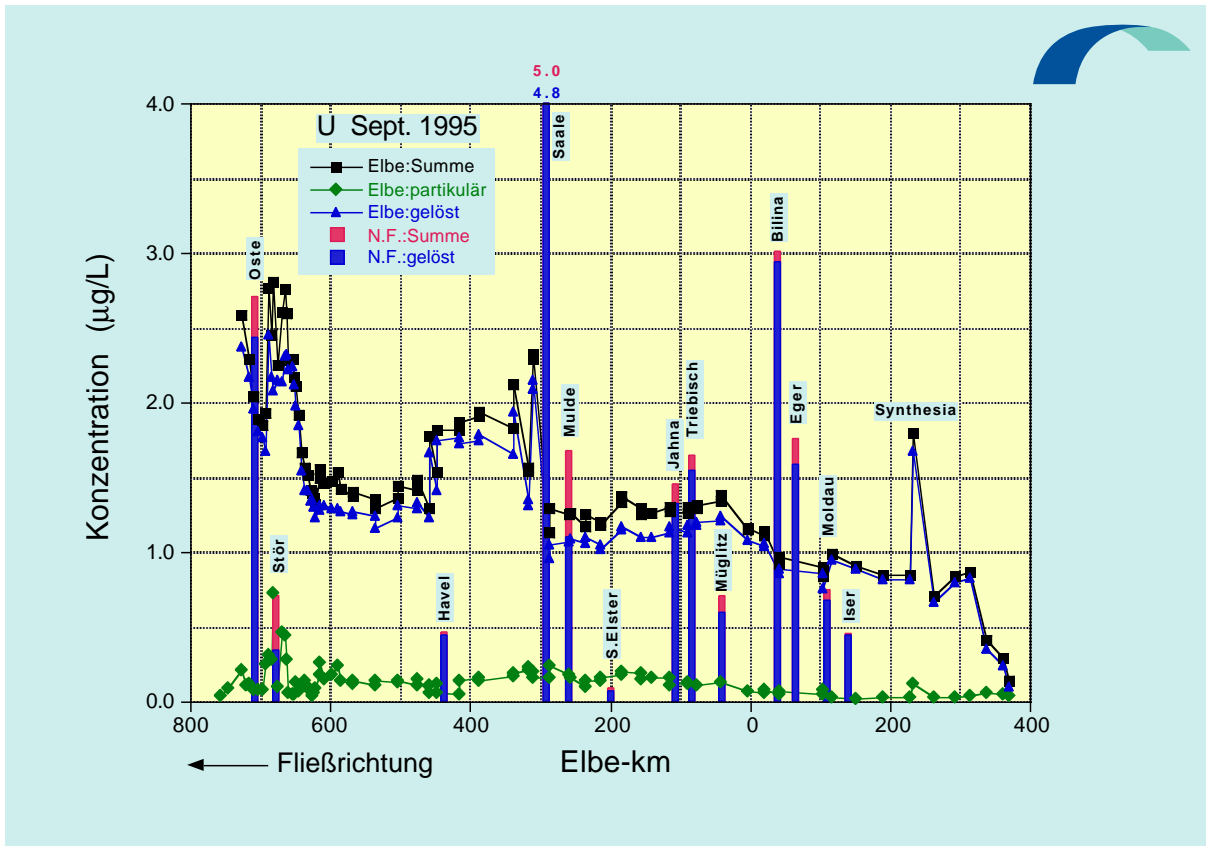


Abb. 4.46: Gelöste und partikuläre Anteile von Uran und Antimon (1995)

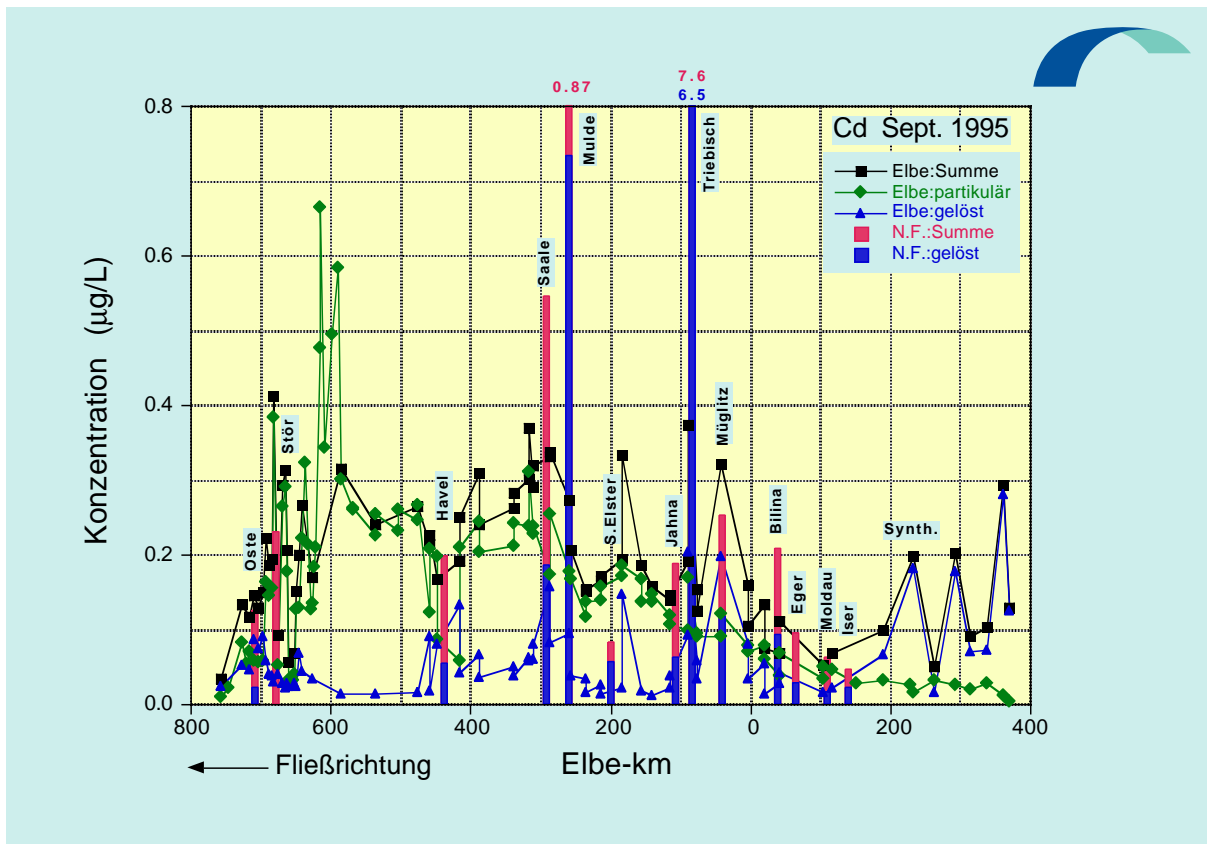
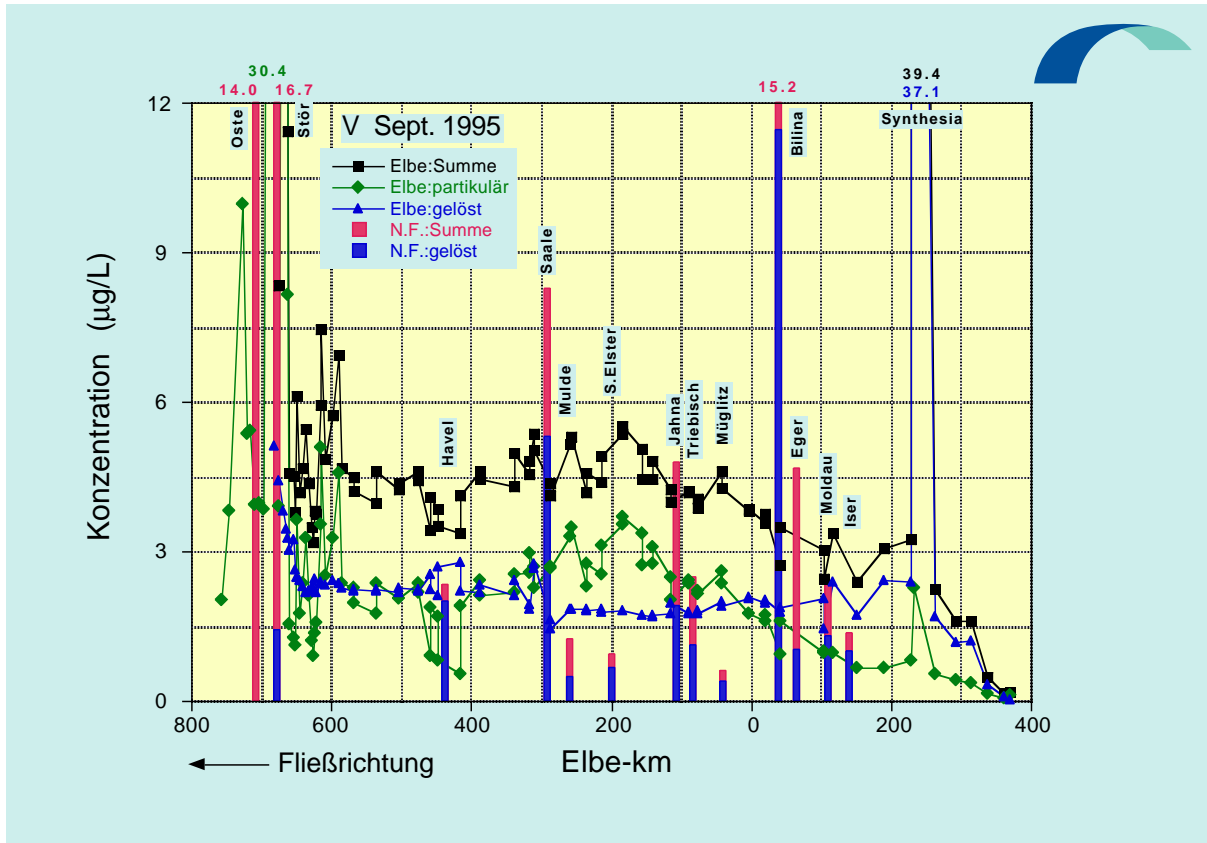


Abb. 4.47: Gelöste und partikuläre Anteile von Vanadium und Cadmium (1995)

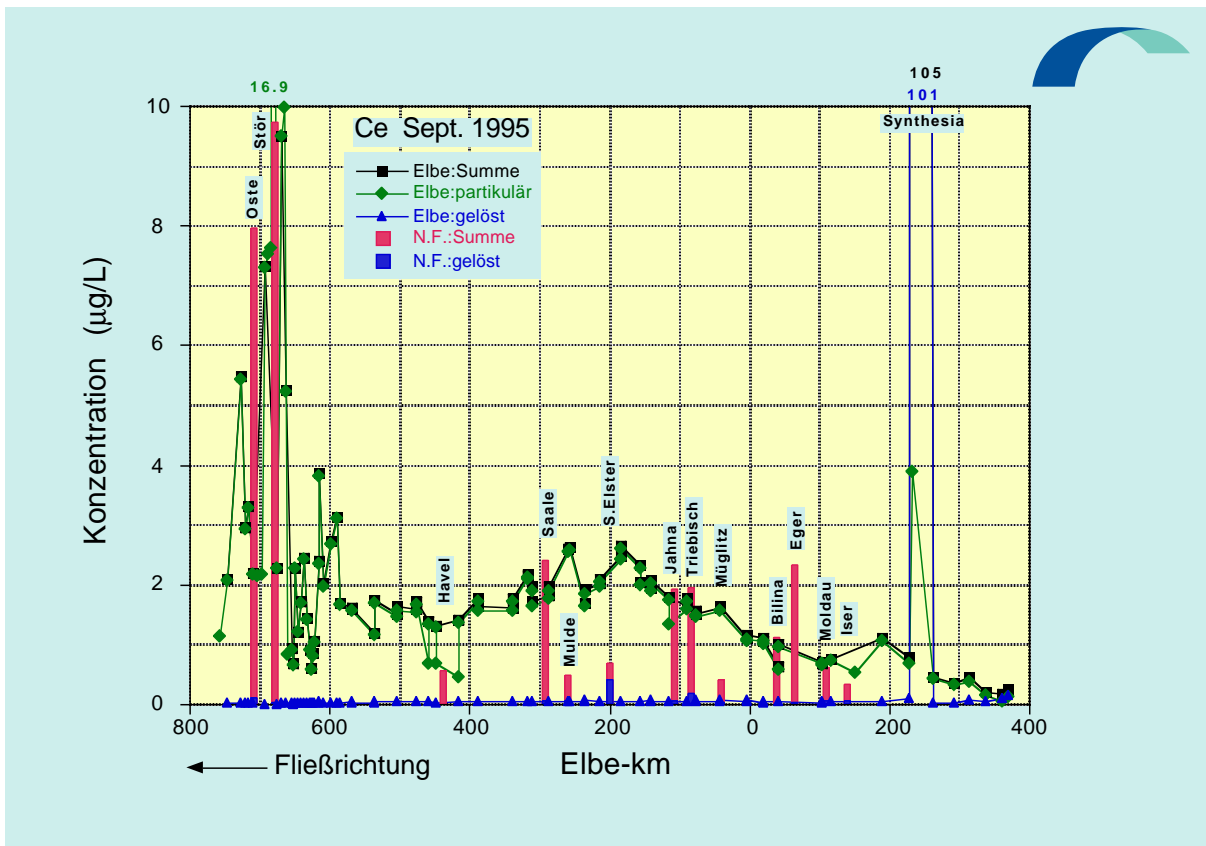
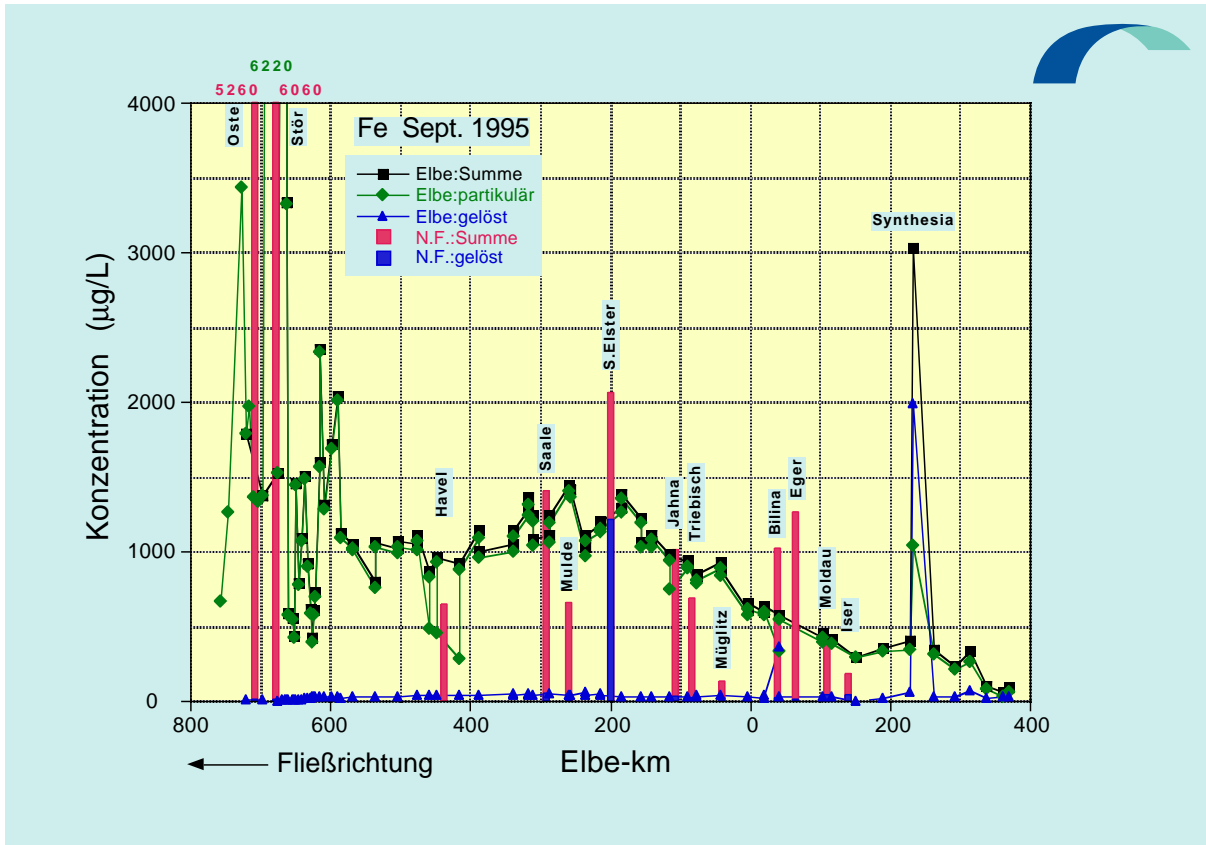


Abb. 4.48: Gelöste und partikuläre Anteile von Eisen und Cer (1995)

4.3.1.2 Längsprofile der prozentualen partikulären Anteile (1995)

Eine andere, übersichtliche Darstellungsweise der Befunde ist mit den **Abb. 4.49 - 4.58** für die Proben vom September 1995 gegeben. In diesen Abbildungen sind nicht die absoluten Konzentrationen der einzelnen Phasen im Längsprofil aufgetragen, sondern nur der prozentuale partikuläre Anteil der gesamten Elementkonzentration im Wasserkörper. Gleichzeitig sind diesen Abbildungen auch die entsprechenden gelösten prozentualen Anteile der Elementkonzentrationen zu entnehmen. Die Elemente sind nach steigender Bedeutung des partikulären Anteils sortiert (siehe auch **Abb. 4.59**).

Bei den Elementen mit im allgemeinen niedrigen bis mittleren partikulären Anteilen hebt sich naturgemäß die schwebstoffreiche Trübungszone im Elbeästuar durch relativ hohe Anteile hervor. Auf der anderen Seite ergeben sich bei den Elementen mit durchschnittlich hohen partikulären Anteilen auf den ersten 200 bis 300 Elbe-Kilometern meist deutlich geringere Werte. Die größte Variationsbreite von nahezu 0 bis 100 % zeigen die Elemente Zn, Co, Be, Cd, Cs und Mn, die im Mittel zu etwa 60 bis 80 % partikulär gebunden transportiert werden.

Interessant sind häufig auch die Befunde für die Nebenflüsse. So liegen z. B. für die Mulde die partikulär in die Elbe eingeleiteten Anteile der Elemente Sb, Ni, Ba, Rb, P, Cu, W, Zn, Co, Be, Cd, Cs, Mn, Ti und Ce meist sehr deutlich unter den Elbewerten, während die Anteile der Elemente U und As die der Elbe wesentlich übersteigen. Die Schwarze Elster leitet die Elemente bis auf W, Ti und Pb vor allem gelöst in die Elbe ein; die schwebstoffgebundenen Anteile liegen außer bei Uran meist weit unter denen der Elbe. Die Nebenflüsse Bilitina, Müglitz und Triebisch fallen nicht selten durch niedrige, die Eger dagegen durch hohe Anteile auf. Die Einleitungen der Nebenflüsse Saale und besonders Havel bewirken oft eine Änderung des partikulären Elementanteils im Elbwasser, so z. B. bei U, As, Co und Cs.

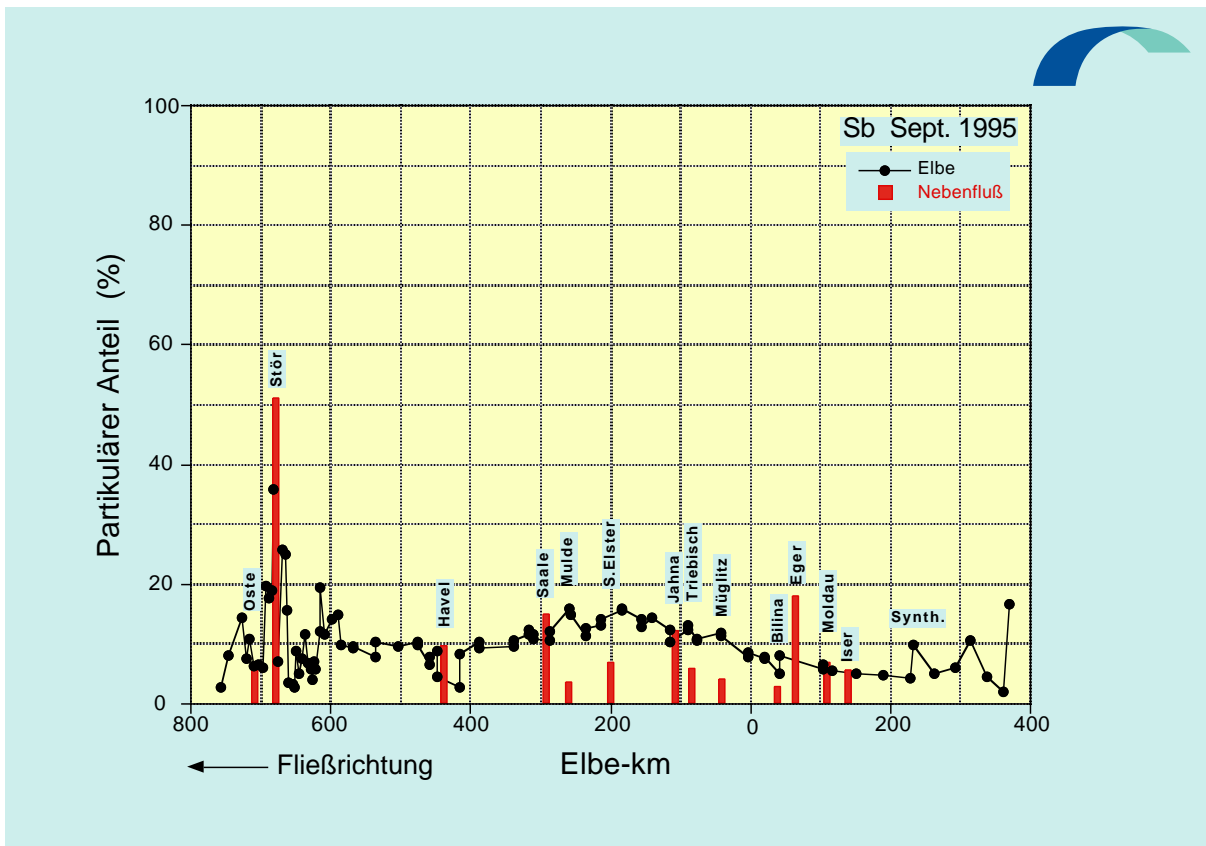
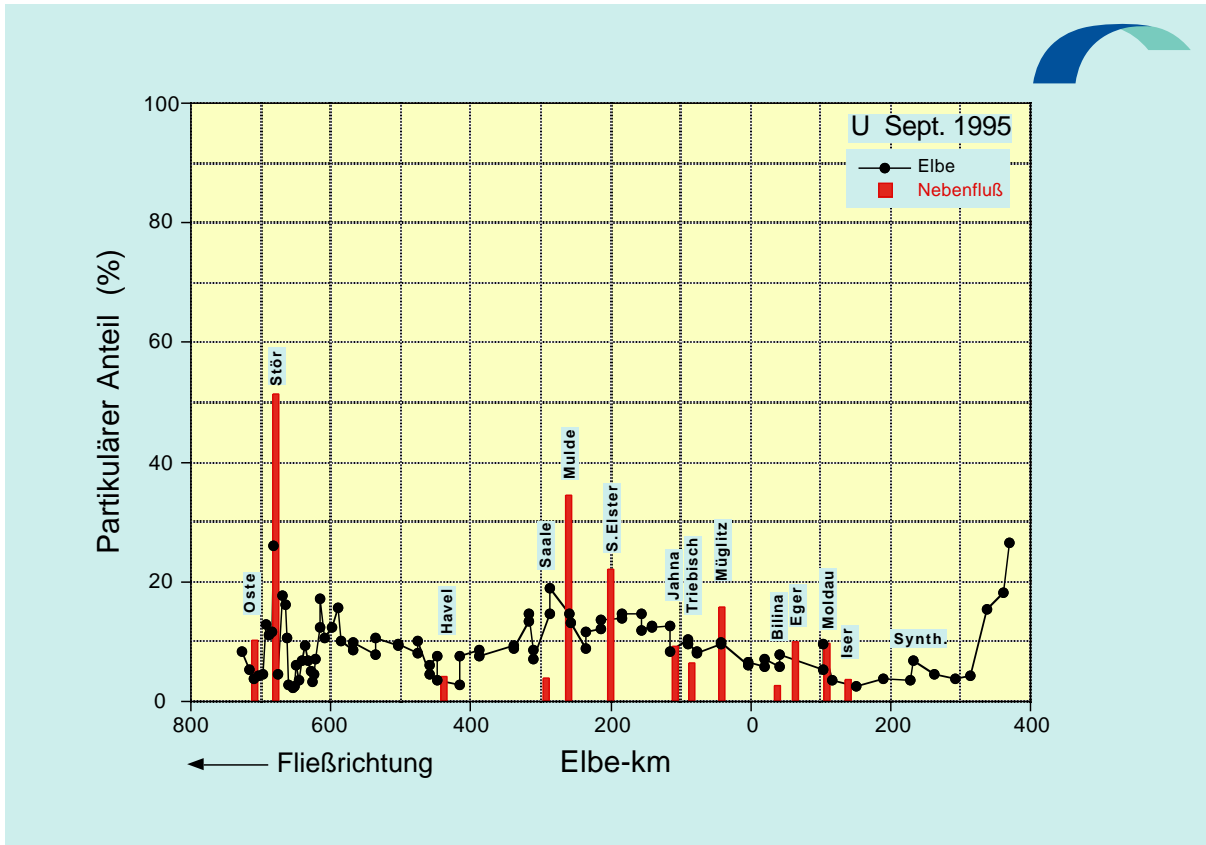


Abb. 4.49: Prozentuale partikuläre Anteile von Uran und Antimon (1995)

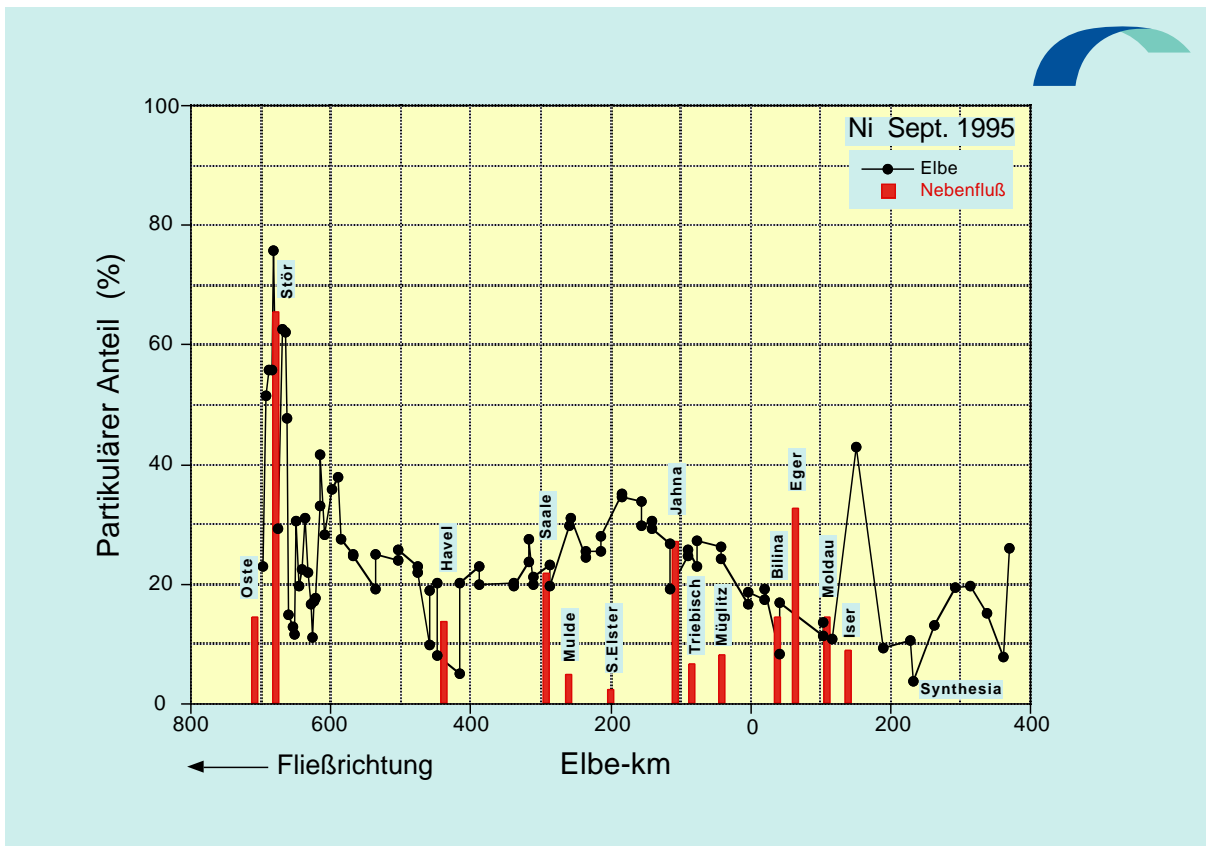
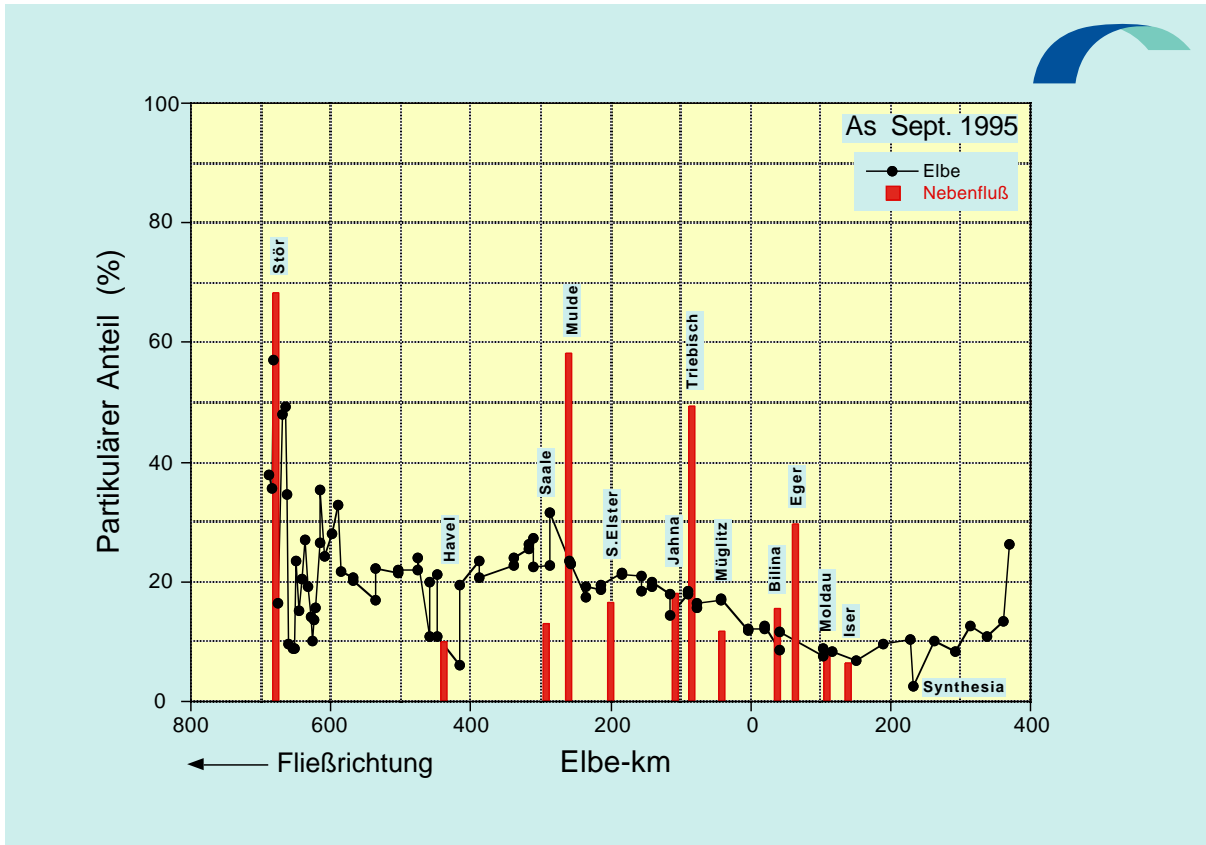


Abb. 4.50: Prozentuale partikuläre Anteile von Arsen und Nickel (1995)

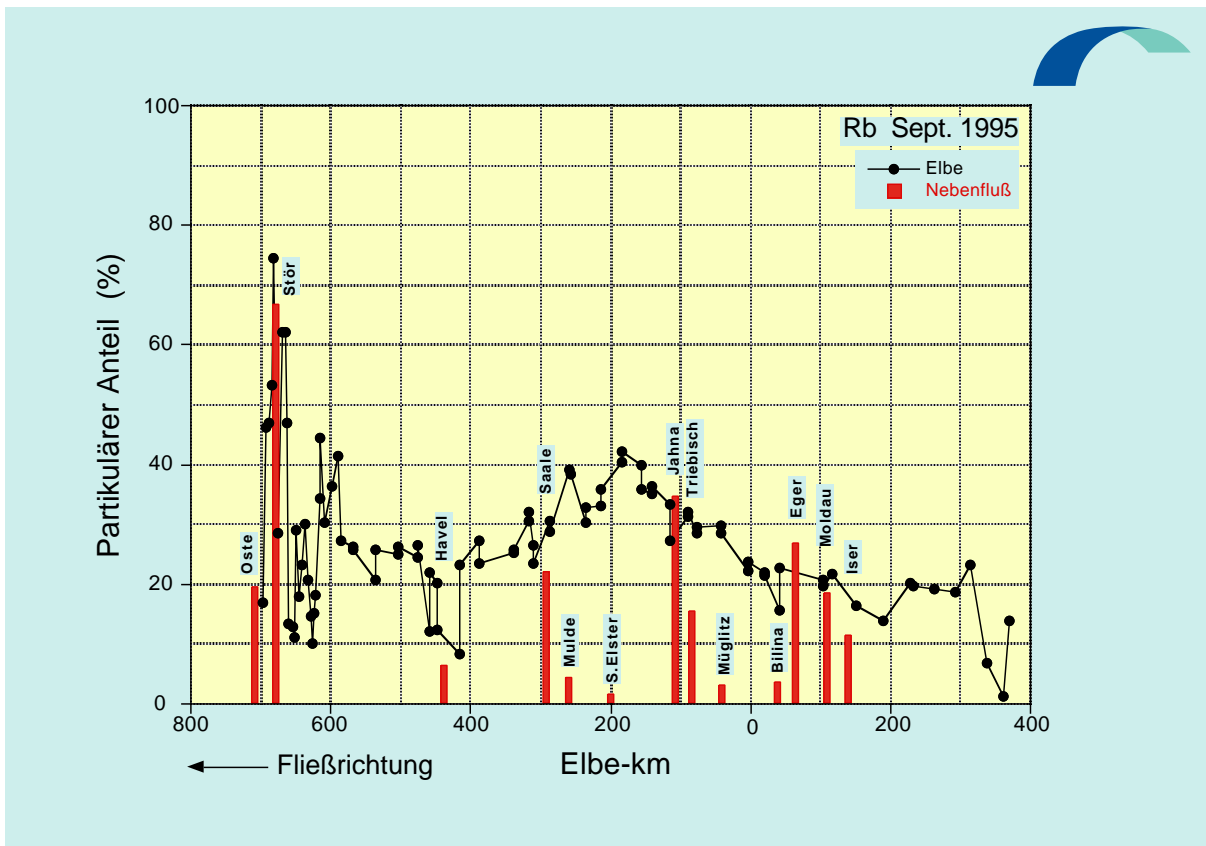
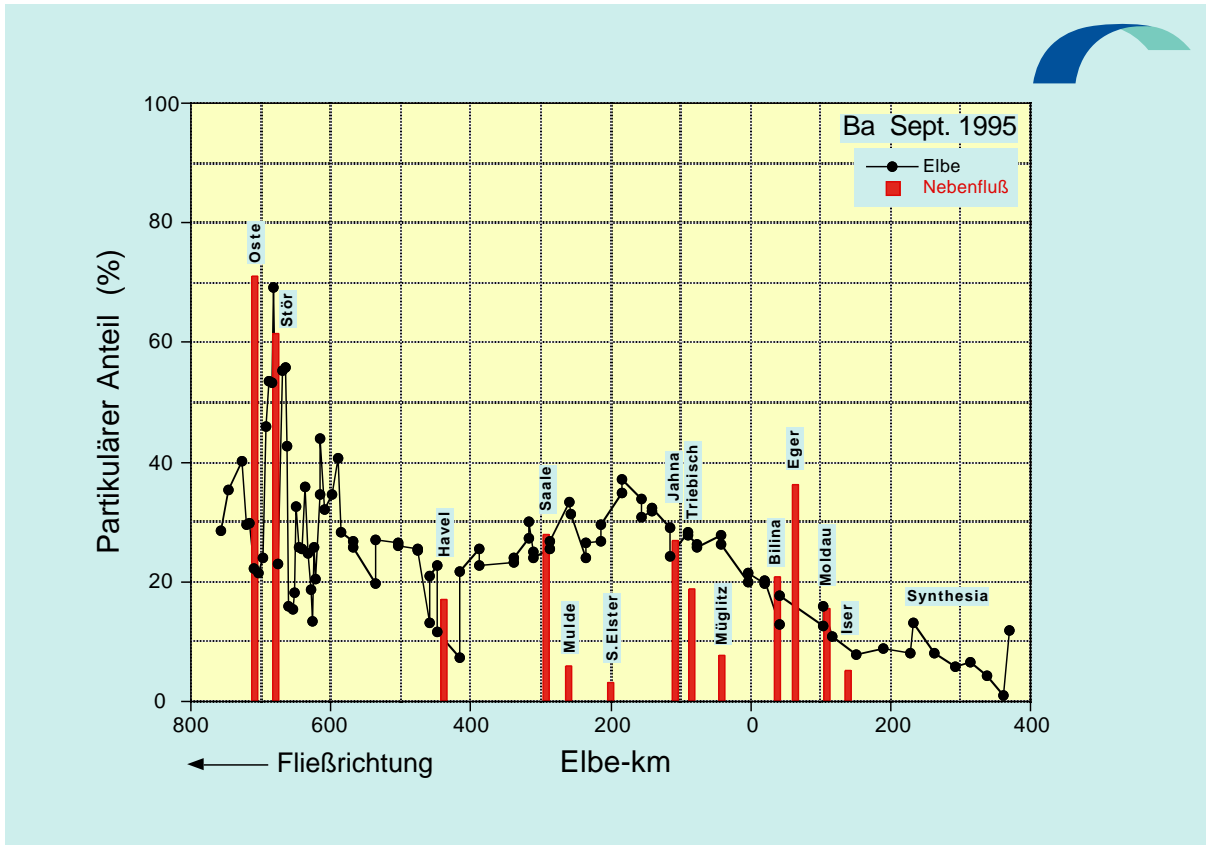


Abb. 4.51: Prozentuale partikuläre Anteile von Barium und Rubidium (1995)

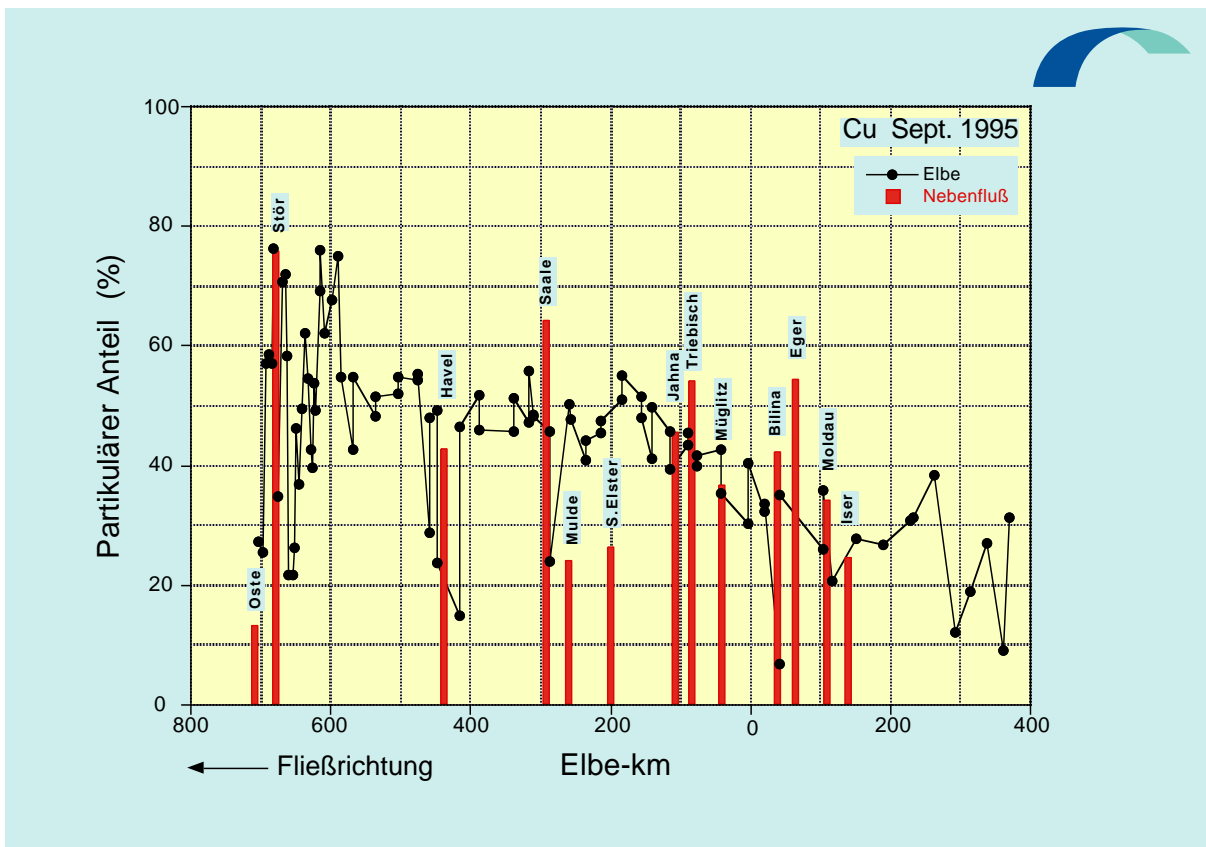
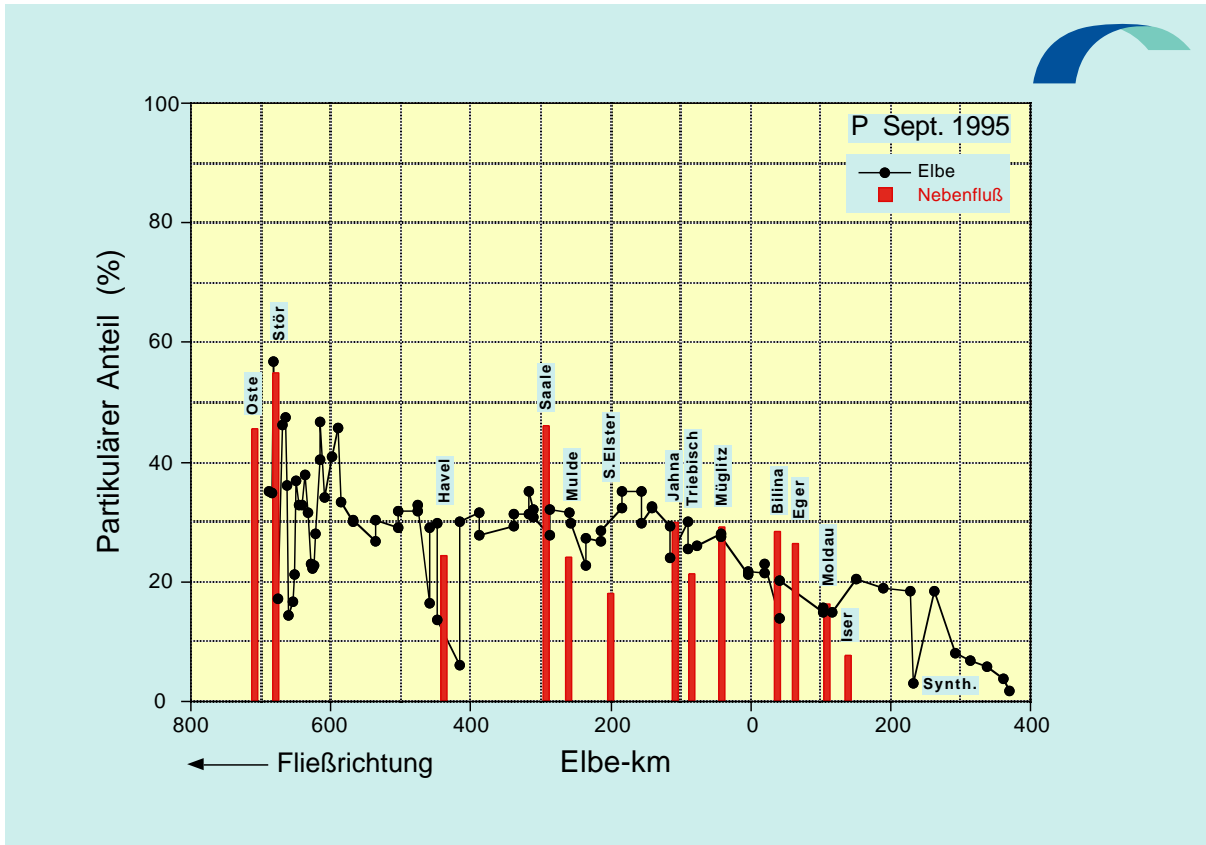


Abb. 4.52: Prozentuale partikuläre Anteile von Phosphor und Kupfer (1995)

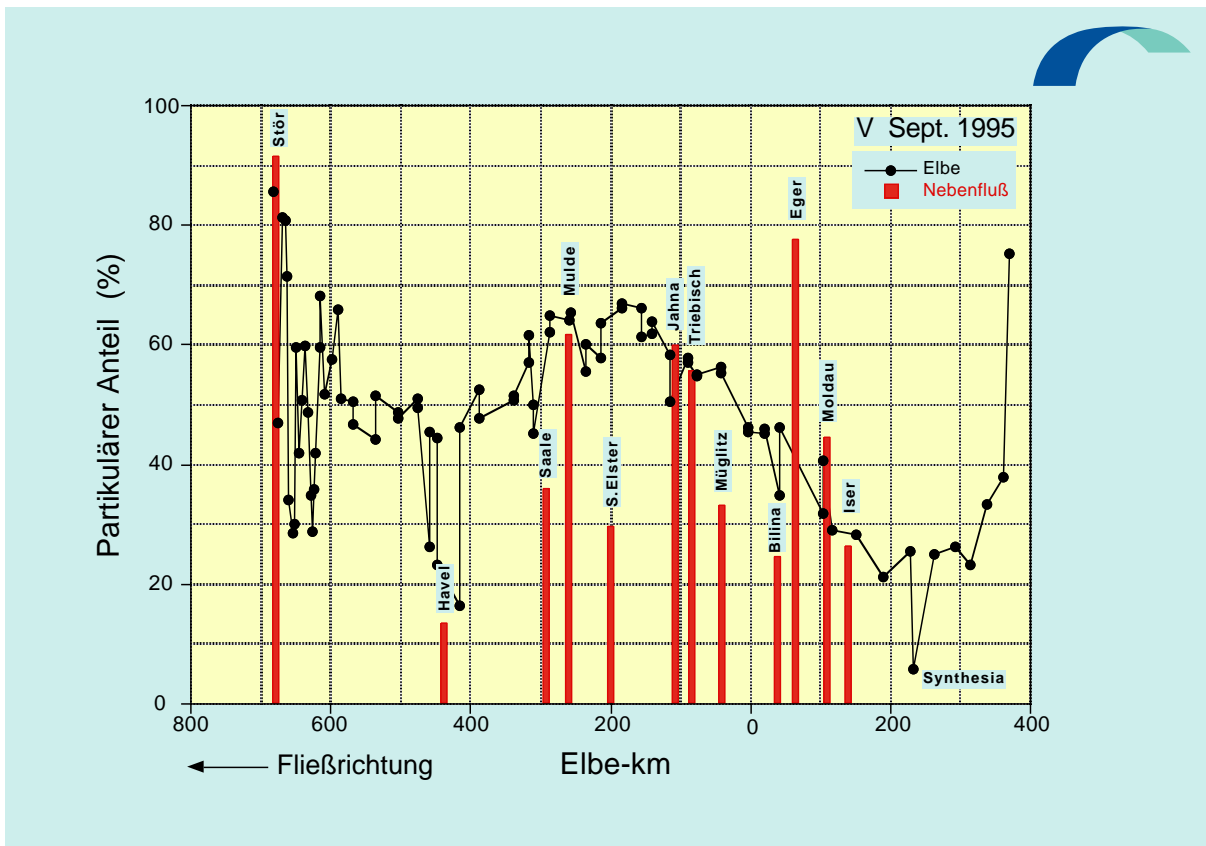
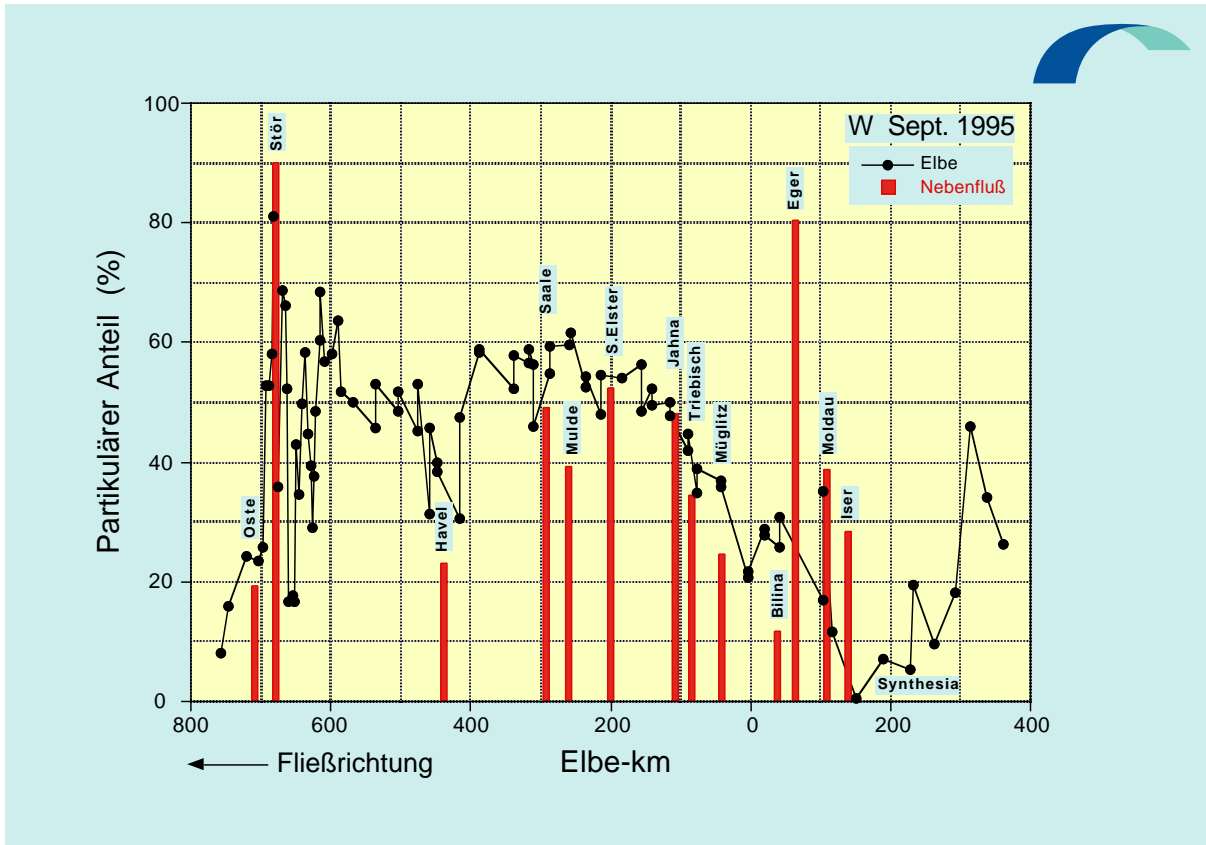


Abb. 4.53: Prozentuale partikuläre Anteile von Wolfram und Vanadium (1995)

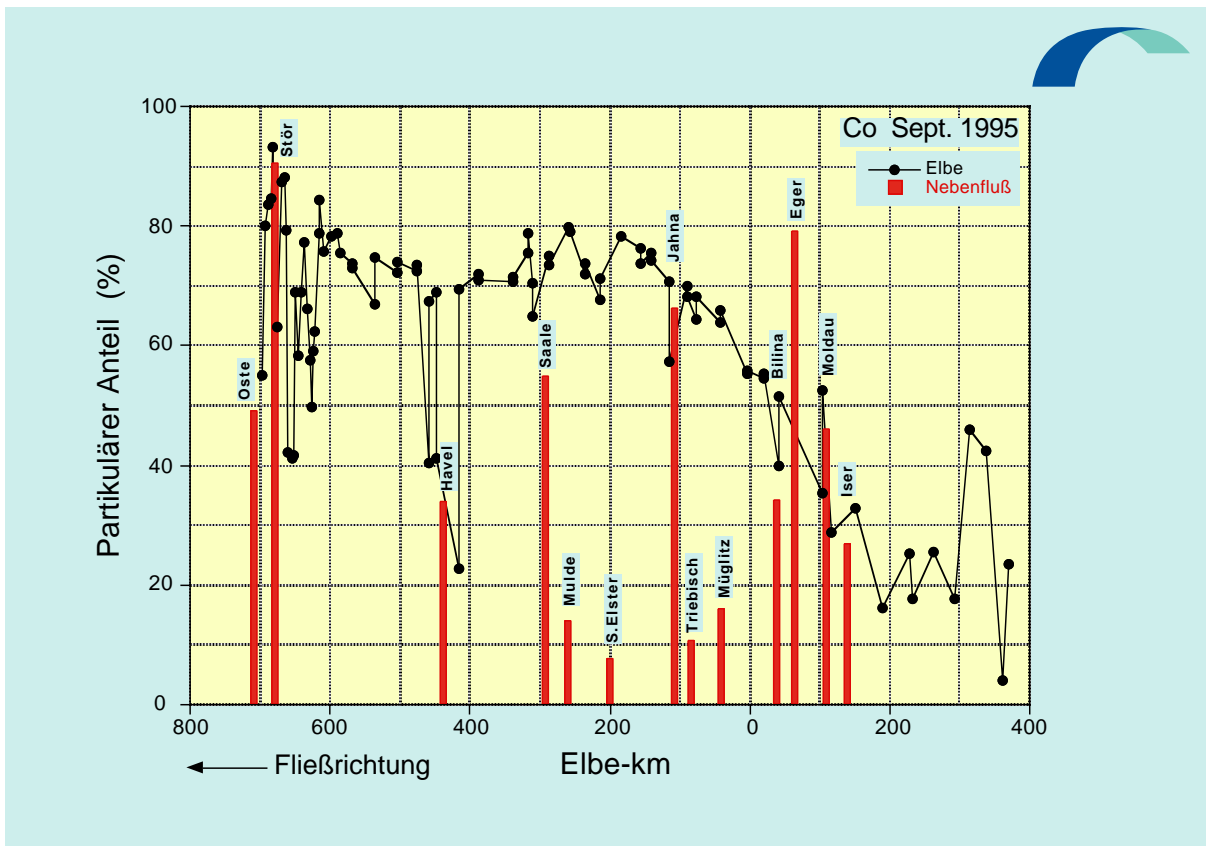
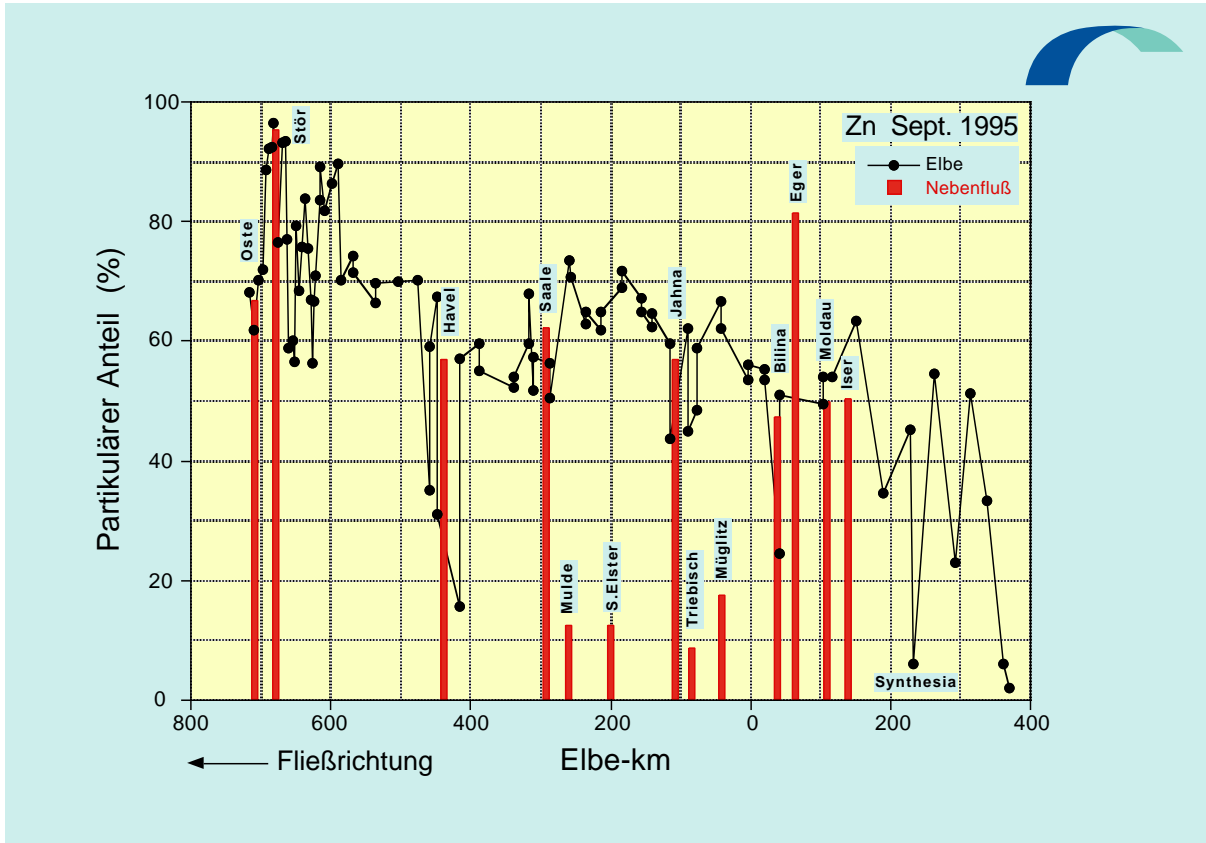


Abb. 4.54: Prozentuale partikuläre Anteile von Zink und Cobalt (1995)

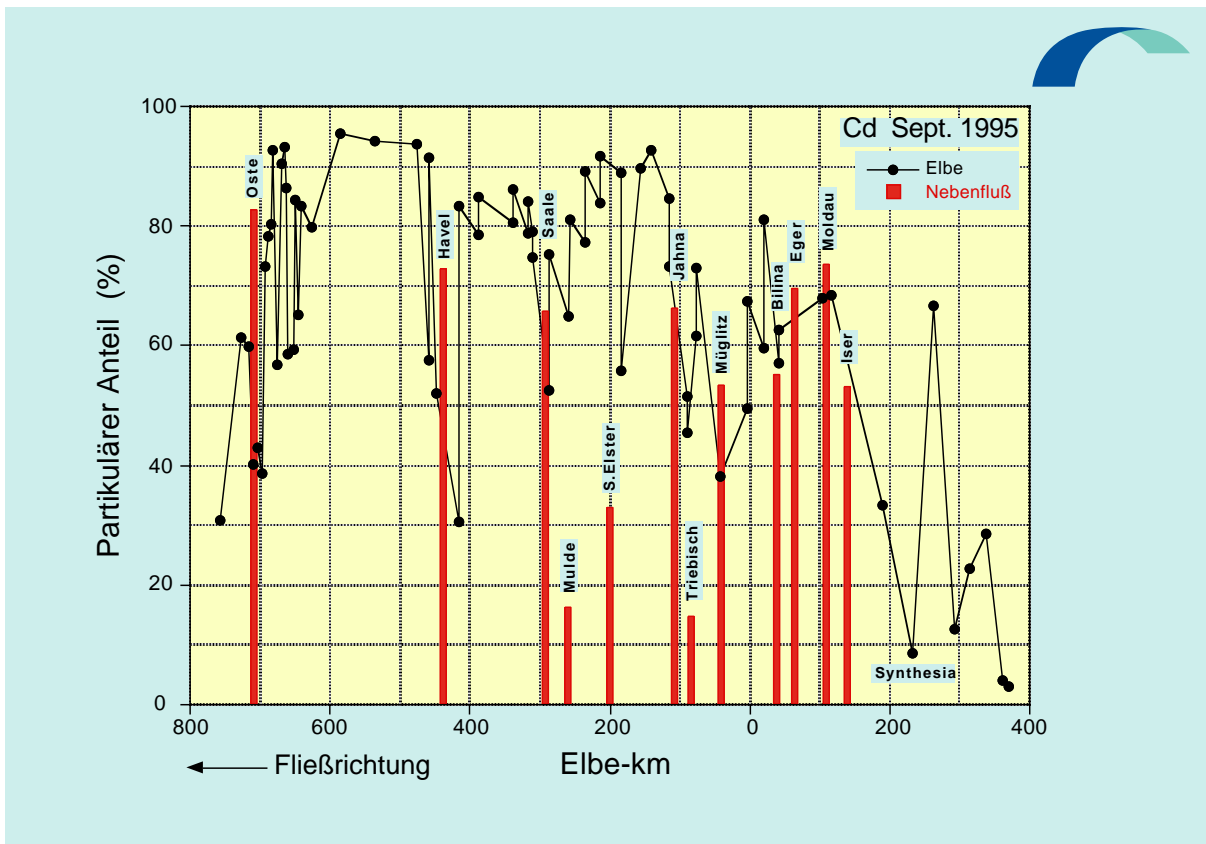
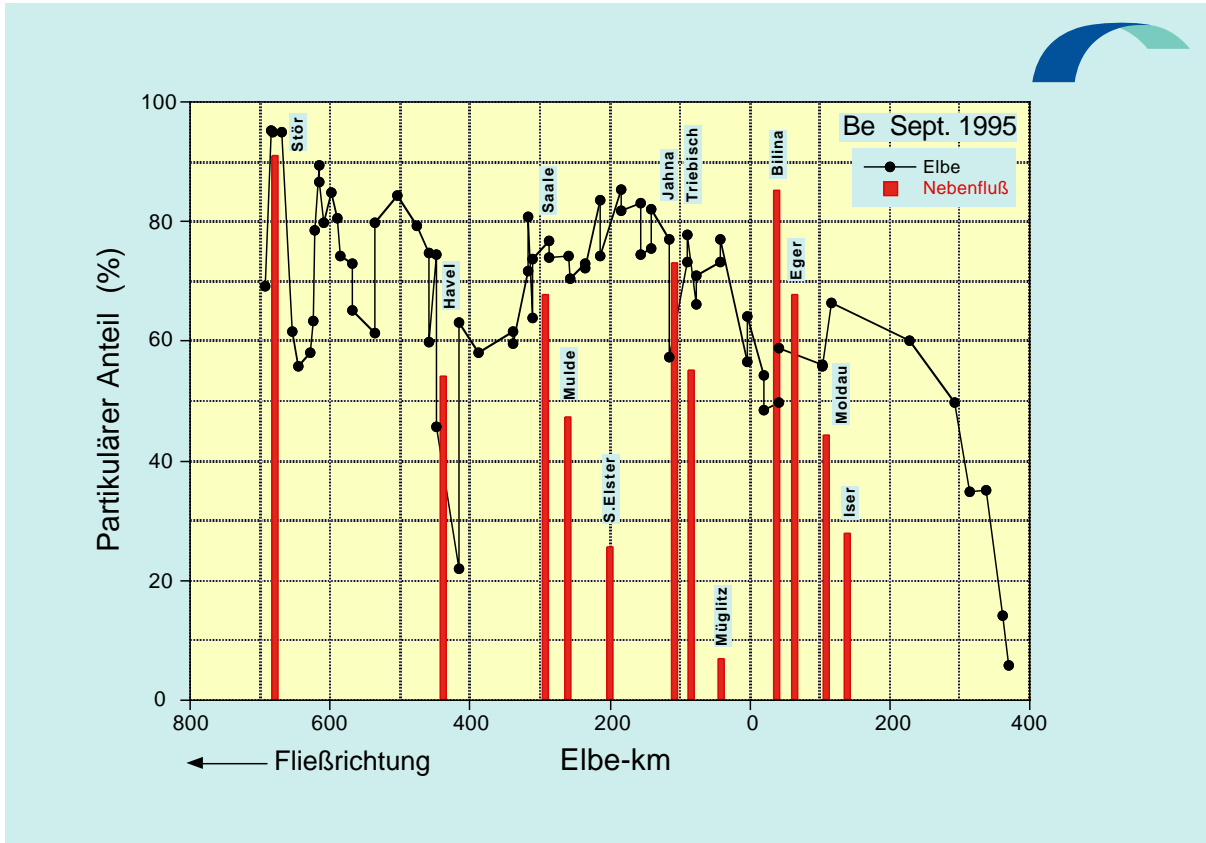


Abb. 4.55: Prozentuale partikuläre Anteile von Beryllium und Cadmium (1995)

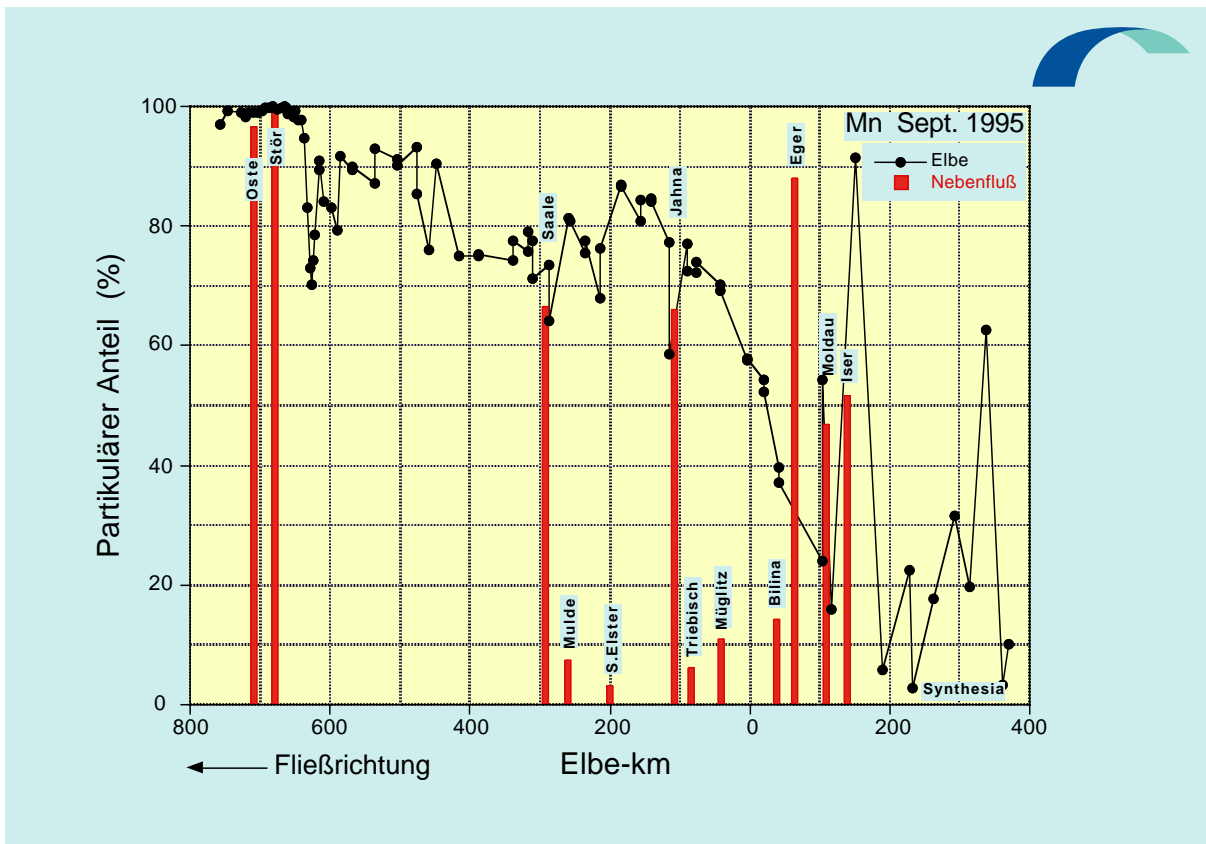
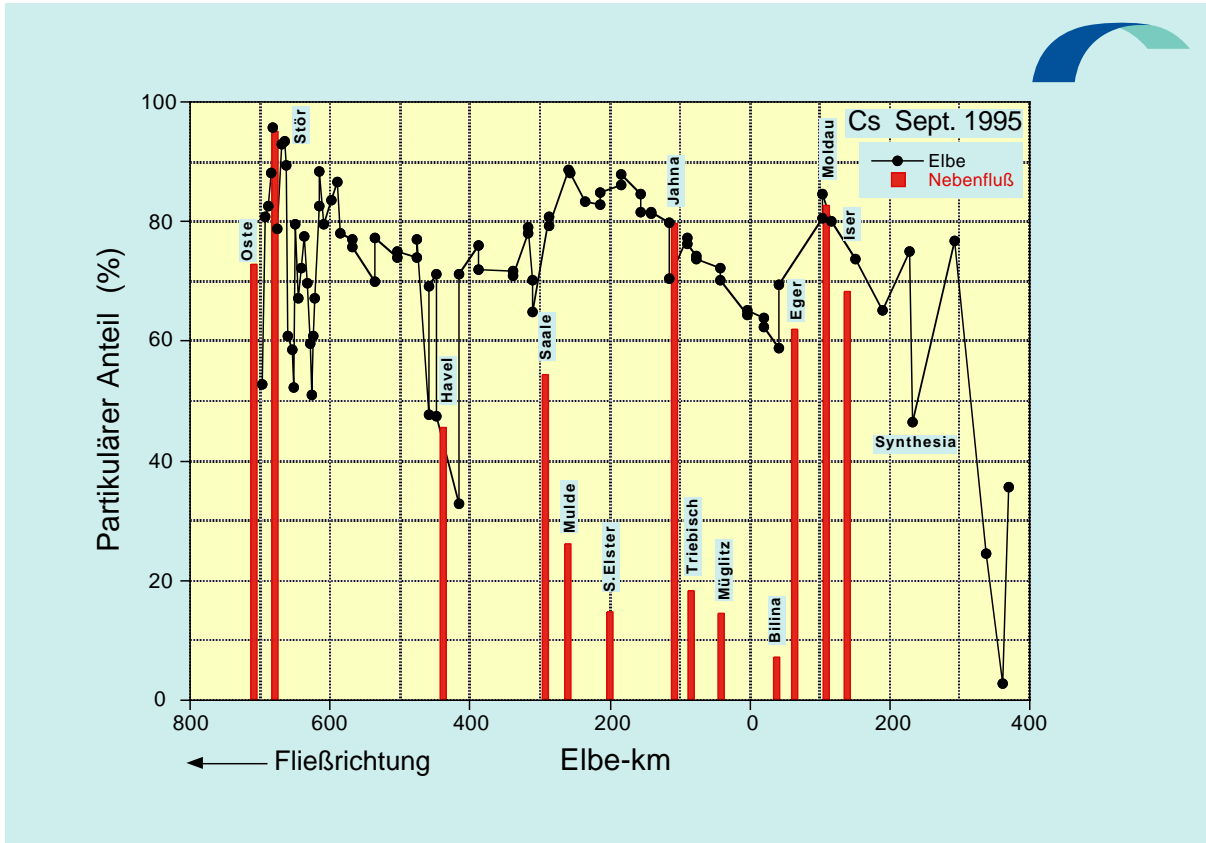


Abb. 4.56: Prozentuale partikuläre Anteile von Cäsium und Mangan (1995)

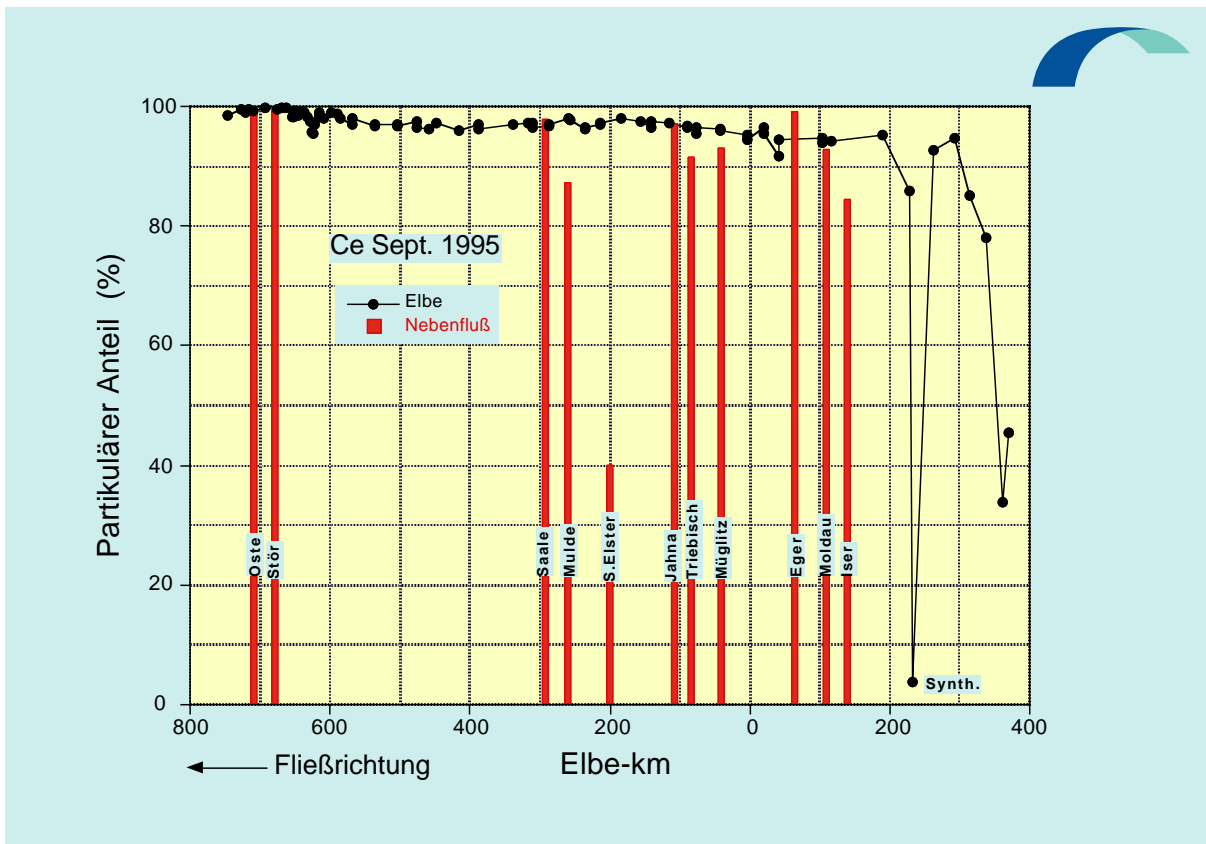
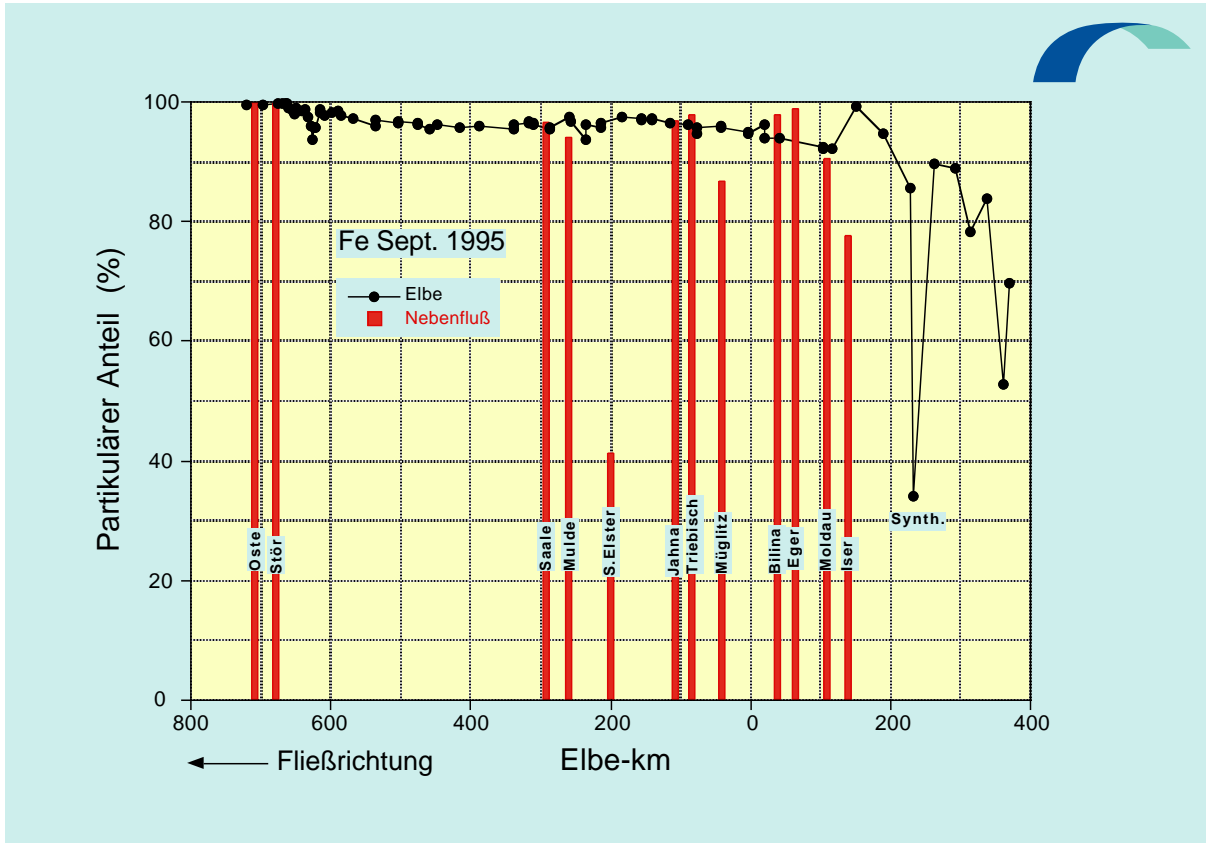


Abb. 4.58: Prozentuale partikuläre Anteile von Eisen und Cer (1995)

4.3.1.3 Medianwerte der prozentualen partikulären Anteile (1995)

Eine Übersicht, in welchem Maße die einzelnen Elemente partikulär gebunden in der Elbe anzutreffen sind, gibt die **Abb. 4.59** für die Hubschrauberkampagne vom September 1995. Die über das Längsprofil gemittelten prozentualen partikulären Anteile (Medianwerte) sind hier aufsteigend sortiert wiedergegeben. Für die übrigen Probennahmejahre erhält man ähnliche Ergebnisse. Es wurden nur die Elemente berücksichtigt, die in beiden Phasen bestimmt werden konnten. Zusätzlich kann für einige Elemente, bei denen die Konzentrationen in den Filtraten unterhalb der Bestimmungsgrenzen liegen, eine dominierende Rolle des partikulär gebundenen Anteils abgeschätzt werden. Zu diesen Elementen gehören: Ag, Dy, Er, Gd, Hf, Nb, Pr, Sc, Sm, Sn und Th. Das Element Brom dagegen liegt nach früheren Untersuchungen vor allem gelöst vor. Für die Elemente Au, Bi, Hg, Ho, Lu, Se, Ta, Tb, Tm und Yb kann keine definitive Eingruppierung vorgenommen werden.

Es sei angemerkt, daß insbesondere für das Element Quecksilber der Filtrationsvorgang die Aufteilung auf die beiden Phasen verändern kann (Das, van der Sloot (1976)).

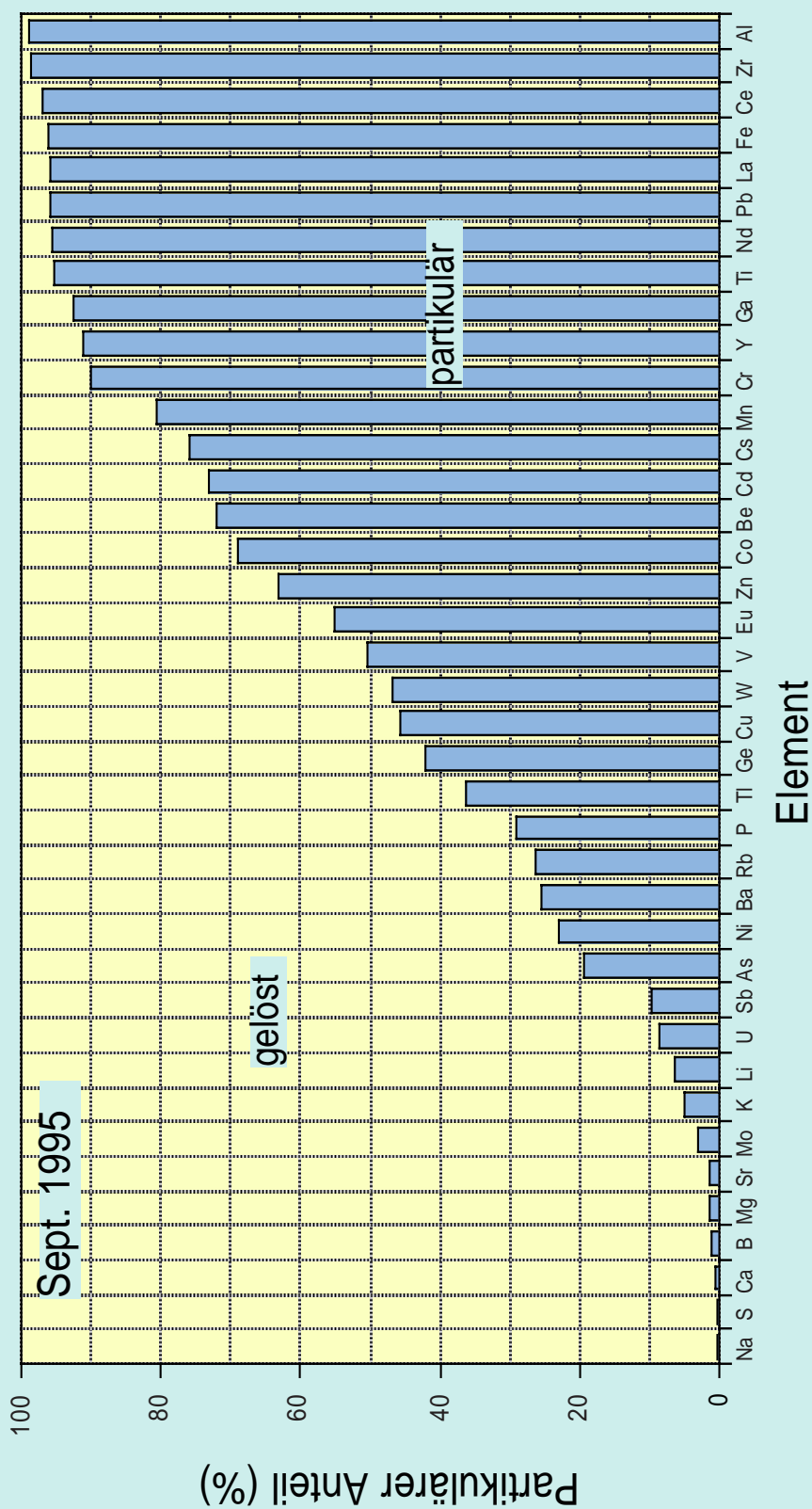


Abb. 4.59: Prozentuale partikuläre Anteile der Elemente: 1995

4.3.2 Mathematisch beschreibbare Zusammenhänge zwischen im Wasser gelösten und partikulär gebundenen Elementen

Die Aussagekraft der Meßergebnisse bei Untersuchungen in der Gesamtwasserphase (gelöst + partikulär gebunden) ist eingeschränkt, da wie in Kap. 4.3.1 gezeigt, viele Spurenstoffe unterschiedlich transportiert werden. Außerdem sind um Größenordnungen unterschiedliche ökotoxikologische Verhaltensweisen in den beiden Phasen nachweisbar. Eine bessere Interpretation der Meßergebnisse ist dann gegeben, wenn eine Phasentrennung z.B. über Filtration nach der Probenahme durchgeführt wird. Damit verbunden ist aber eine Verdopplung der Probenanzahl mit entsprechender Aufarbeitung, Messung und Auswertung verglichen mit Gesamtwasseruntersuchungen.

Zur Optimierung von Meßstrategien in der Wasserphase mit gelösten und partikulär gebundenen Spurenstoffen in Gewässern ergibt sich daraus die generelle Frage:

- *Ist es ausreichend, den Spurenstoff in einer der beiden Phasen (gelöst oder partikulär gebunden) nachzuweisen, um Rückschlüsse auf die andere Phase ziehen zu können, ohne daß dabei ein wesentlicher Informationsverlust gegenüber der separaten Messung beider Phasen entsteht?*

Die Ergebnisse von Kap. 4.3.1 zeigen, daß über den gesamten Verlauf der Elbe jede Probe in beiden Phasen gemessen werden müßte.

Auch durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) wurden Untersuchungen durchgeführt, um die Meßstrategie für die Wasserphase (gelöst und partikulär) zu optimieren (Braun (1997)). Eine Hypothese ging dabei davon aus, daß ein direkter korrelativer Zusammenhang zwischen den Elementkonzentrationen der gelösten und der partikulären Phase der Gesamtwasserproben besteht. Ließen sich durch Quotientenbildung konstante Verteilungskoeffizienten für die einzelnen Elemente errechnen, könnten nur noch in einer Phase Untersuchungen durchgeführt werden, ohne daß wesentliche Informationen bezüglich der anderen Phase verloren gingen.

Die Untersuchungen der BfG am Beispiel des Rheins haben jedoch gezeigt, daß es für Schwermetalle in natürlichen Gewässersystemen, wie die des Rheins und seiner Nebenflüsse keinen genügend konstanten Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten gibt und somit auf dieser Basis keine Meßstrategie aufgebaut werden kann.

4.3.2.1 Verteilungskoeffizienten in der Elbe

Zur Berechnung des Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten (K_d) für den Elbestrom wurde die im Rahmen der IKSU-Untersuchungen (Internationale Kommission zum Schutz

des Rheins) verwendete Formel genutzt (Gleichung 1):

$$K_d = \frac{\text{Elementgehalt im Schwebstoff}}{\text{im Wasser gelöste Elementkonzentration}} \quad [L/g] \quad (\text{Gl. 1})$$

Beispielhaft ist das Verhalten der nach der Gleichung 1 berechneten Verteilungskoeffizienten für die Elbe-Längsprofiluntersuchungen Oktober 1993, Mai 1994 und September 1995 in der **Abb. 4.60** für die Elemente Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink gezeigt.

Wie aus den Box & Whisker-Plots ersichtlich, sind außer für Arsen und Nickel große Schwankungen der Verteilungskoeffizienten für die Längsprofile nachweisbar. D. h. die Verteilungskoeffizienten zwischen gelösten und partikulär gebundenen Anteilen der Elemente für die Wasserphase der Elbe können, wie bereits für den Rhein beschrieben, nicht als konstant angenommen und somit nicht direkt für die Optimierung der Meßstrategie genutzt werden.

Die Bewertung der Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten mit den Box & Whisker-Plots ermöglicht nur die Beschreibung der generellen Variabilität des Koeffizienten. Dabei können keine Aussagen über die Art der Schwankung (zufällige Streuung oder systematische Änderung) des Verteilungskoeffizienten von der Quelle bis zur Mündung gemacht werden. In der **Abb. 4.61** sind deshalb beispielhaft die Längsprofilverläufe der Verteilungskoeffizienten für die geogen zu betrachtenden Elemente Calcium, Eisen und Rubidium sowie für beeinflusste Elemente wie Wolfram, Zink und Uran dargestellt.

Aus den Grafiken ist ersichtlich, daß über weite Bereiche des Elbstroms stetige Veränderungen der Verteilungskoeffizienten sowohl für die geogen zu beschreibenden als auch die beeinflussten Elemente existieren. Regionale Besonderheiten wie z. B. der Einfluß der Nordsee im Tidebereich (ca. ab Flußkilometer km 600) bilden Ursachen für die Verschiebungen des Verteilungskoeffizienten.

Bei einigen Elementen streuen die Verteilungskoeffizienten auch im Quellbereich der Elbe bis zur deutsch/tschechischen Grenze (Flußkilometer 0) stark. Kleine Nebenflüsse und/oder andere Einleitungen beeinflussen die Elbe im Oberlauf nachhaltig, so daß sich auch das Bindungsverhalten der Elemente sprunghaft ändert und damit auch der Verteilungskoeffizient.

Zwischen Schmilka und dem Tidebereich weisen die geogen zu beschreibenden Elemente einen annähernd konstanten Verteilungskoeffizienten auf. Beeinflusste Elemente wie Wolfram, Zink oder auch Uran hingegen ändern ihr Bindungsverhalten auch im Mittellauf der Elbe häufig.

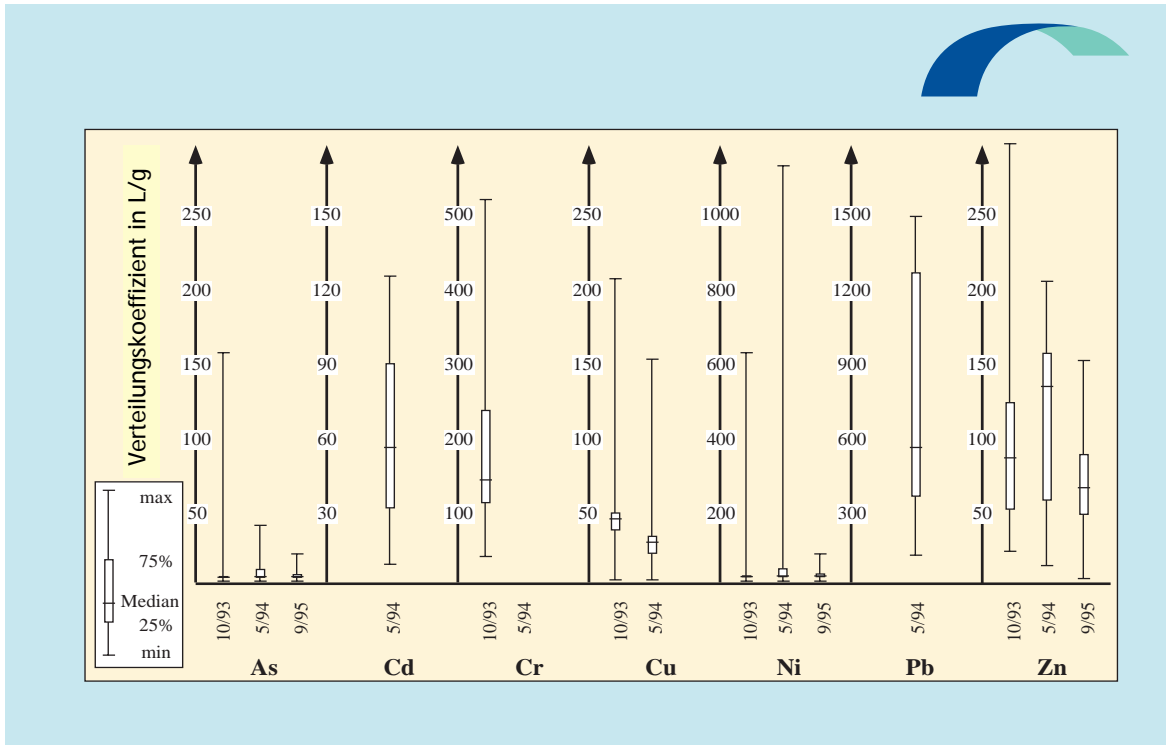


Abb. 4.60: Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten der Elbe Oktober 1993, Mai 1994 und September 1995

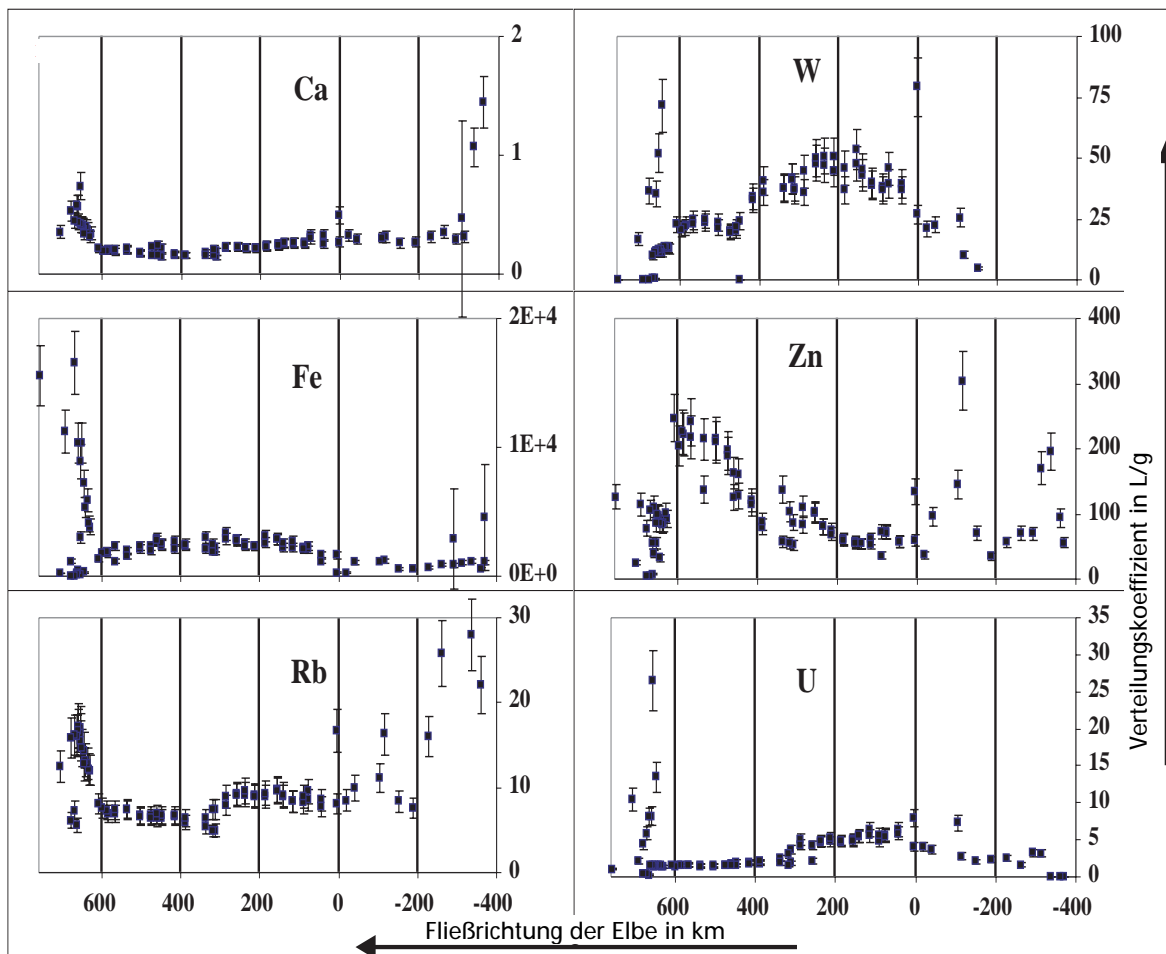


Abb. 4.61: Wasser-Schwebstoff-Verteilungskoeffizienten im Elbelängsprofil der Meßkampagne Oktober 1993

4.3.2.2 Multivariate lineare Regression – PLS-Modellierung

Aus der Erkenntnis, daß die Verteilungskoeffizienten nicht zur Beschreibung der Beziehung zwischen der gelösten und der partikulär gebundenen Phase herangezogen werden können, ergibt sich eine weitere Fragestellung:

- *Existieren mathematisch beschreibbare, komplexe Schwebstoff-Filtrat-Zusammenhänge, um Meßstrategien für die Wasserphase der Elbe zu optimieren?*

Eine Möglichkeit solche komplexen Zusammenhänge multivariat zu beschreiben, bietet die Partial Least Squares Modellierung (PLS-Modellierung). Es handelt sich hierbei um eine Variante der multivariaten linearen Regression.

Die Vorhersagegüte der Partial Least Squares Regression (PLSR oder nur PLS) ist vor allem bei der Modellierung stark verrauschter Daten wie sie häufig in der Umweltanalytik vorkommen deutlich besser als die der Ordinary Least Squares (OLS) Regression. Ihre Stärke liegt darin, latente Vektoren aus der Prediktormatrix X zu extrahieren und für die Regression zu verwenden, um so Rauschen und Kollinearitäten innerhalb der X Matrix möglichst zu eliminieren.

Eine detaillierte mathematische Beschreibung des Verfahrens ist u. a. bei Wold et al. (1987), Lorber et al. (1987) und Skuldsson (1995) zu finden.

Es wurde untersucht, ob mit Hilfe der PLS-Modellierung Aussagen über Elementkonzentrationen im Schwebstoff bei bekannten Konzentrationen im Filtrat gemacht werden können. Zur Prüfung, ob ein solches Modell für die Beschreibung der Filtrat-Schwebstoff-Zusammenhänge im Elbstrom geeignet ist, wurde ein Regressionsmodell mit den Filtratdaten und Summenparametern aus der Kampagne vom Herbst 1995 als Prediktormatrix X und den Schwebstoffdaten derselben Kampagne als Prediktanden Y erstellt. Die Validierung dieses Modells erfolgte nach der sogenannte Full-Cross-Validation Methode (Shao (1993)). Dabei werden nacheinander jeweils ein Reihenvektor aus X und Y - beide repräsentieren die gleiche Probennahmestelle - ausgeschnitten. Mit den verbleibenden Matrizen wird ein Regressionsmodell erstellt mit dem die vorher weggelassenen y -Werte vorhergesagt werden. Die vorhergesagten Werte lassen sich anschließend mit den gemessenen vergleichen. Ein Teil der so modellierten Schwebstoffwerte sind in **Abb. 4.62** zusammen mit den gemessenen Werten dargestellt. Die Fehlerbalken an den Meßwerten repräsentieren einen mittleren gesamtanalytischen Fehler von 15 %.

Generell ist eine gute Übereinstimmung zwischen den mit dem Modell vorhergesagten Werten und den gemessenen Schwebstoffkonzentrationen festzustellen. Gerade im Verlauf der mittleren Elbe von der deutsch/tschechischen Grenze bis in den Tidebereich liegen die mit dem PLS-Modell vorausgesagten Werte im Bereich des gesamtanalytischen Fehlers von

15%. Größere Abweichungen treten im Oberlauf der Elbe sowie z. T. im Tidebereich auf, wobei der generelle Trend durch das Modell richtig ermittelt wurde. Der Nachweis, daß mathematisch beschreibbare, komplexe Schwebstoff-Filtratzusammenhänge für Gesamtwasserproben der Elbe im Längsprofil existieren, konnte somit erbracht werden.

Weitere Auswertungen werden zeigen müssen, ob das Modell auch künftig eine Vorhersage der Elementkonzentrationen der partikulär gebundenen Phase in dieser Güte realisieren kann, um weitere Aussagen bezüglich der Optimierung der Meßstrategie zu ermöglichen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß erste Auswertungen der Elbelängsprofilbeprobungen und daraus berechnete Verteilungskoeffizienten gezeigt haben, daß kein direkter korrelativer Zusammenhang, zwischen den Elementkonzentrationen in der gelösten und der partikulär gebundenen Phase besteht, der zur Optimierung einer Meßstrategie genutzt werden könnte.

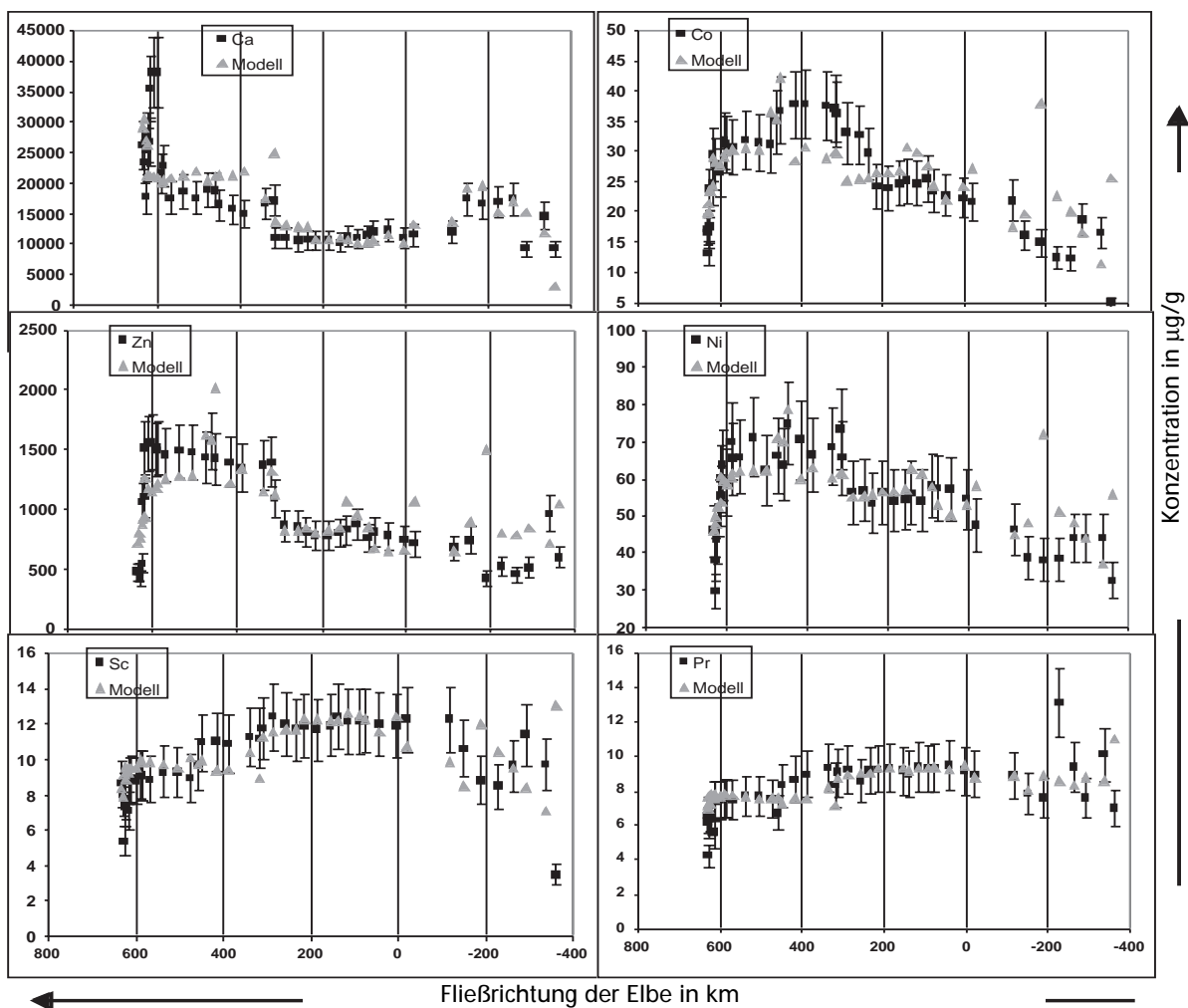


Abb. 4.62: Vergleich der gemessenen Elementkonzentrationen im Schwebstofflängsprofil der Elbe mit den modellierten Ergebnissen für die Meßkampagne September 1995

Detailliertere Auswertungen haben dagegen gezeigt, daß sich die Filtrat-Schwebstoff-Koeffizienten der untersuchten Elemente im wesentlichen systematisch ändern.

Einen ersten Ansatz diesen komplexen Zusammenhang zwischen der Filtrat- und der Schwebstoff-Phase zu beschreiben, stellt die PLS -Modellierung dar.

Auswertungen weiterer Meßkampagnen werden Aufschluß geben, ob mit Hilfe der PLS-Modellierung eine Optimierung der Meßstrategie möglich ist, in dem aus den Gesamtwasserproben bei den Längsprofiluntersuchungen nur die daraus gewonnen Filtrate untersucht werden und daraus die Schwebstoffbeladungen abgeleitet werden können.

4.4 Normierte Konzentrationsprofile für Schwebstoffe und Sedimente im Vergleich

Die Normierung der ermittelten Elementkonzentrationen auf ein konservatives (geogenes, nicht dynamisches) Referenzelement, wie z. B. Scandium oder Aluminium, soll die Vergleichbarkeit von Schwebstoffen untereinander und auch die der Sedimente der < 20µm-Fraktion erhöhen.

Sie beruht auf der Hypothese, daß für viele Elemente die natürlichen Konzentrationen mit derjenigen des Scandiums korrelieren, es sei denn, die Gehalte sind anthropogenen Ursprungs. Natürliche Konzentrationsschwankungen können durch unterschiedliche Korngrößenzusammensetzung der Schwebstoffe bzw. Sedimente und durch variierenden Anteil an organischem Material bedingt sein. Bei den Proben einer Längsprofilkampagne findet man diese Schwankungen allein schon durch unterschiedliche Strömungsverhältnisse in den einzelnen Flußabschnitten. Bei den Schwebstoffproben verschiedener Längsprofilkampagnen sind diese zusätzlich durch das Auftreten jahreszeitlich unterschiedlicher Wasserabflüsse und Algenblüten bedingt. Zwischen Schwebstoffen und Sedimenten schließlich ergeben sich ohne Normierung auf das Referenzelement unterschiedliche Konzentrationsprofile unter anderem dadurch, daß bei den Schwebstoffen die Gesamtproben, bei den Sedimenten aber nur die < 20 µm - Fraktionen analysiert wurden.

4.4.1 Normierung auf ein Referenzelement

Bei der Normierung auf das Referenzmetall Scandium wird der Quotient aus der Konzentration des betrachteten Elements (c_{EI}) und der Scandiumkonzentration (c_{SC}) gebildet und anschließend mit der Scandiumkonzentration (c_{SC}^0) des Tongesteinstandards (Turekian & Wedepohl) von 13 mg/kg multipliziert: $c_{EI}^{norm} = c_{EI} / c_{SC} * c_{SC}^0$; $c_{SC}^0 = 13$ mg/kg. Als Referenzelement sind aber auch andere, mit Sc hoch korrelierende, geogene Elemente einsetzbar. Wie die Streudiagramme in der **Abb. 4.63** und **4.64** zeigen, eignen sich auch Li, Al, Rb, Cs, V, Ti, Th (und Ga) und weniger gut z. B. Fe. Die Wahl des Referenzelements sollte sich auch an der zur Verfügung stehenden Analysenmethode orientieren. Das Element Scandium ist besonders gut mit der Instrumentellen Neutronen-Aktivierungsanalyse (INAA) zu bestimmen; bei Einsatz der ICP-Verfahren ist dagegen Aluminium geeigneter.

4.4.1.1 Referenzelement Scandium

Zum besseren Verständnis der Ergebnisse der Scandium-Normierung werden in der **Abb. 4.65a** die im Schwebstoff ermittelten spezifischen Scandiumgehalte der vier Hubschrauberkampagnen der Elbe einschließlich der in Mündungsnähe beprobten Nebenflüsse vergleichend dargestellt (s. Sc-Diagramme / Anhang, Abb. 53c u. d). In diesen Abbildungen sind die Konzentrationen der Mündungen der Nebenflüsse anders als in den Elbelängspro-

filgrafiken mit denen im Elbestrom durch eine Linie verbunden; dabei sind diesmal die linken und rechten Ufer nicht getrennt dargestellt. Man findet für alle Profile ein ähnliches Aussehen: Die Nebenflüsse Havel, Mulde, Schwarze Elster und Müglitz heben sich meist durch sehr niedrige Scandium-Gehalte von etwa 2 mg/kg hervor, während die Gehalte der übrigen Nebenflüsse nicht auffallen. Im Tidebereich - genauer in der Trübungszone - steigen die Scandium-Gehalte relativ steil an und nähern sich dem Wert 13 mg/kg, der auch im bekannten Tongesteinstandard von Turekian & Wedepohl zu finden ist. In der Nähe von Verdek treten noch höhere Scandium-Werte bis zu 16 mg/kg auf. Dies weist auf eine natürliche oder vielleicht auch - mit dem Bergbau verknüpfte - anthropogene Scandium-Anomalie in diesem Bereich hin. Aber schon nach wenigen Kilometern ist dieser Wert wieder 'normal'. Zwischen diesen Maximalwerten variieren die Scandium-Konzentrationen relativ stark von etwa 4 bis 12 mg/kg. Die Werte im Frühjahr fallen vermutlich durch die Verdünnung mit Algen niedriger aus als die Werte im Herbst. Die Schwebstoffe aus den Jahren 1993 und 1994 waren vermutlich noch beträchtlich mit organischen Feststoffen aus ungeklärten Abwassereinleitungen belastet und besaßen deshalb geringere Scandium-Anteile als die Schwebstoffe aus den Jahren 1995 und 1996.

Man findet also in den Schwebstoffen zeitlich und örtlich relativ stark variierende Gehalte, die hohe Anforderungen an die Eignung des Scandium als Referenzelement stellen.

Für die Sedimente, beweist sich Scandium als klassisches Referenzmetall - jedenfalls, wenn man die < 20- μ m-Fraktion betrachtet. In der **Abb. 4.65b** sind die gemessenen Scandium-Gehalte der im Oktober 1992 bzw. 1995 gesammelten, fraktionierten Sedimentproben gegenübergestellt. Man erkennt, daß diese - außer bei den erwähnten Nebenflüssen - relativ wenig um den Tongestein-Wert von etwa 13 mg/kg schwanken.

4.4.2 Gegenüberstellung von unnormierten und Sc-normierten Längsprofilen

Die Wirkung der Normierung demonstrieren zunächst die beiden **Abbildungen 4.66a** und **4.66b** anhand der unnormierten und Sc-normierten Aluminiumgehalte von Sedimenten und Schwebstoffen. Da Aluminium hoch mit Scandium korreliert, sehen die unnormierten Verläufe der verschiedenen Längsprofile ähnlich aus wie die des Scandiums. Nach der Normierung kommen die Verläufe der spezifischen Konzentrationen fast zur Deckung und schwanken bis auf den Quellbereich und den Nebenfluß Müglitz nur noch statistisch um einen konstanten Wert und zwar für Schwebstoffe und Sedimente. Ähnlich verhalten sich auch die beiden Elemente Lithium und Rubidium, die besonders hoch mit dem Scandium korrelieren.

Für viele geogene Elemente, wie z. B. Vanadium und Cäsium ergibt die Normierung ebenfalls einen annähernd konstanten Wert für die Proben aus der Elbe. Nur die normierten Gehalte der Proben aus den verschiedenen Nebenflüssen zeigen recht unterschiedliche Abweichungen (**Abb. 4.67** und **4.68**).

Durch die bewirkte Glättung der natürlichen Konzentrationsschwankungen lassen sich nach der Normierung auch anthropogen verursachte Konzentrationserhöhungen besonders leicht aufdecken. So lassen beispielsweise die **Abb. 4.69** und **4.70** erkennen, daß die Elemente Europium und Tantal im Gebiet um Pardubice (von der Synthesia) in die Elbe eingeleitet werden. Dies gilt auch für weitere weitgehend als geogen eingruppierte Elemente, wie z. B. Yttrium, Niob, Thorium und die gesamte Elementgruppe der Lanthanoiden; begleitet von bekanntermaßen anthropogen eingestufteten Elementen, wie Phosphor, Chrom, Kupfer, Quecksilber u. a..

Für die Elemente mit großem anthropogenen Anteil gibt es keine Korrelationen mehr zu den geogenen Elementen, wie z. B. dem Scandium. Man darf deshalb keine konstanten Werte für die auf Scandium normierten Gehalte erwarten. Aber die Sc-Normierung bewirkt eine Reduzierung der natürlichen Streuungen, die durch Korngrößen- oder Verdünnungseffekte verursacht werden.

Die **Abb. 4.71a** und **4.71b** zeigen die unnormierten und normierten Konzentrationsverläufe für das anthropogene Element Zn (ähnlich Cd). Es sind die Verläufe für die beiden Sedimentbeprobungen vom Oktober '92 und '95 und für die vier Schwebstoffkampagnen Oktober '93, Mai '94, September '95 und April '96 dargestellt. Läßt man die Nebenflüsse außer Betracht, erkennt man, daß die spezifischen Zn-Gehalte ab etwa der deutsch-tschechischen Grenze bis hin zum Geesthachter Wehr (Elbe-km 585) stetig ansteigen und danach zur Nordsee hin stark abfallen. Für den nicht Tide-beeinflußten Bereich oberhalb Geesthachts zeigen die Verläufe der unnormierten Konzentrationen eine deutliche Abnahme von den Sedimenten aus dem Jahr 1992 zu den Sedimenten von 1995 und den Schwebstoffen von 1993, dann eine zum Teil etwas verwaschene Abnahme über die Schwebstoffprofile von '94 und '95 hin zu '96. Durch die Sc-Normierung (**Abb. 4.71b**) bleibt der Verlauf der Längsprofile im wesentlichen erhalten. Aber die Konzentrationen der Schwebstoffe von '93 und '94 werden entsprechend ihrer relativ niedrigen Scandiumgehalte deutlich angehoben. Dadurch trennt nun bei den Schwebstoffen ein Faktor zwei die jetzt nahe bei einander liegenden Kurven für Oktober '93 und Mai '94 von den ebenfalls enger zusammengerückten Kurven für September '95 und April '96. Die normierten Sedimentgehalte der Proben vom Oktober '92 fügen sich etwas unterhalb der Werte für die Schwebstoffe vom Oktober '93 bzw. Mai '94 ein und die normierten Werte der Sedimente vom Oktober '95 gesellen sich zu den Werten für die Schwebstoffe '95 und '96. Dies scheint plausibel. Die immer noch hohe Zink-Belastung der Sedimente und Schwebstoffe oberhalb des Geesthachter Wehrs läßt sich beurteilen, wenn der Zn-Wert des Tongesteinstandards von 95 mg/kg zum Vergleich herangezogen wird.

Ein weiteres stark anthropogen beeinflusstes Element ist Quecksilber. Die normierten Konzentrationen (**Abb. 4.72b**) zeigen eine deutliche Abnahme in zeitlicher Reihenfolge von den Sedimenten aus dem Herbst 1992 hin zu den Schwebstoffen aus dem Frühjahr 1996.

Der Hg-Gehalt des Tonmineralstandards liegt aber immer noch weit darunter bei 0.4 mg/kg. Für die unnormierten Quecksilbergehalte der Schwebstoffe (**Abb. 4.72a**) ist eine eindeutige chronologische Abnahme nicht gegeben. Die Gehalte der Schwebstoffe vom September 1995 liegen nämlich fast im gesamten Elbeverlauf über denen aus Mai 1994.

Auch für andere anthropogen beeinflusste Elemente, wie z. B. Chrom, Kupfer, Arsen, Blei und Uran lassen sich anhand der unnormierten Längsprofile nur schwer klare Trends aussagen. Dies verdeutlicht beispielhaft die **Abb. 4.73a**, die die unnormierten Blei-Konzentrationen der Schwebstoffe darstellt (zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Elbeproben wiedergegeben ohne die Proben aus den Nebenflüssen). Im Bereich von Elbe-km 400 bis 600 etwa zeigen die Schwebstoffe von 1995 die höchsten und die von 1994 die niedrigsten Bleikonzentrationen. Die entsprechende **Abb. 4.73b** mit den normierten Konzentrationen dagegen vermittelt eine plausible, zeitliche Abnahme der Bleigehalte von 1993 über 1994 und 1995 hin zu 1996. Der Gehalt des Tongesteinstandards liegt bei 20 mg/kg.

4.4.3 Resumé

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Normierung mit Scandium oder einem ähnlichen Referenzelement (z. B. Aluminium oder Rubidium) die Vergleichbarkeit der Analysendaten erleichtert. Zeitliche und örtliche Variabilitäten sind nach der Normierung klarer zu beurteilen. Methodisch bedingte Unterschiede zwischen Sediment- und Schwebstoffbelastungen werden durch die Normierung weitgehend beseitigt. Deshalb sind im Anhang für alle analysierten Elemente auch die Scandium-normierten Längsprofile (Anhang Abb. 11f - 71f) mit aufgenommen. **Auch bei anderen Untersuchungen sollte Scandium oder ein anderes Referenzelement neben den Schwermetallen mit gemessen** und die Normierung damit untersucht werden.

Während die normierten Längsprofile einer Kampagne die anthropogenen Belastungen genauer und richtig wiedergeben, ist der Vergleich der verschiedenen Jahre noch nicht abgesichert, da der Scandium-Gehalt ebenso wie die Gehalte der anderen möglichen Referenzelemente im Laufe der Zeit angestiegen sind. Das bedeutet, daß sich die Qualität, d. h. die Zusammensetzung des Schwebstoffs geändert hat. Als Ursache wird die Inbetriebnahme der vielen Klärwerke angenommen, die zur Reduzierung der organischen Einleitungen geführt hat. Die normierten Längsprofile geogener Elemente werden dadurch im Gesamtzeitraum nicht beeinflusst.

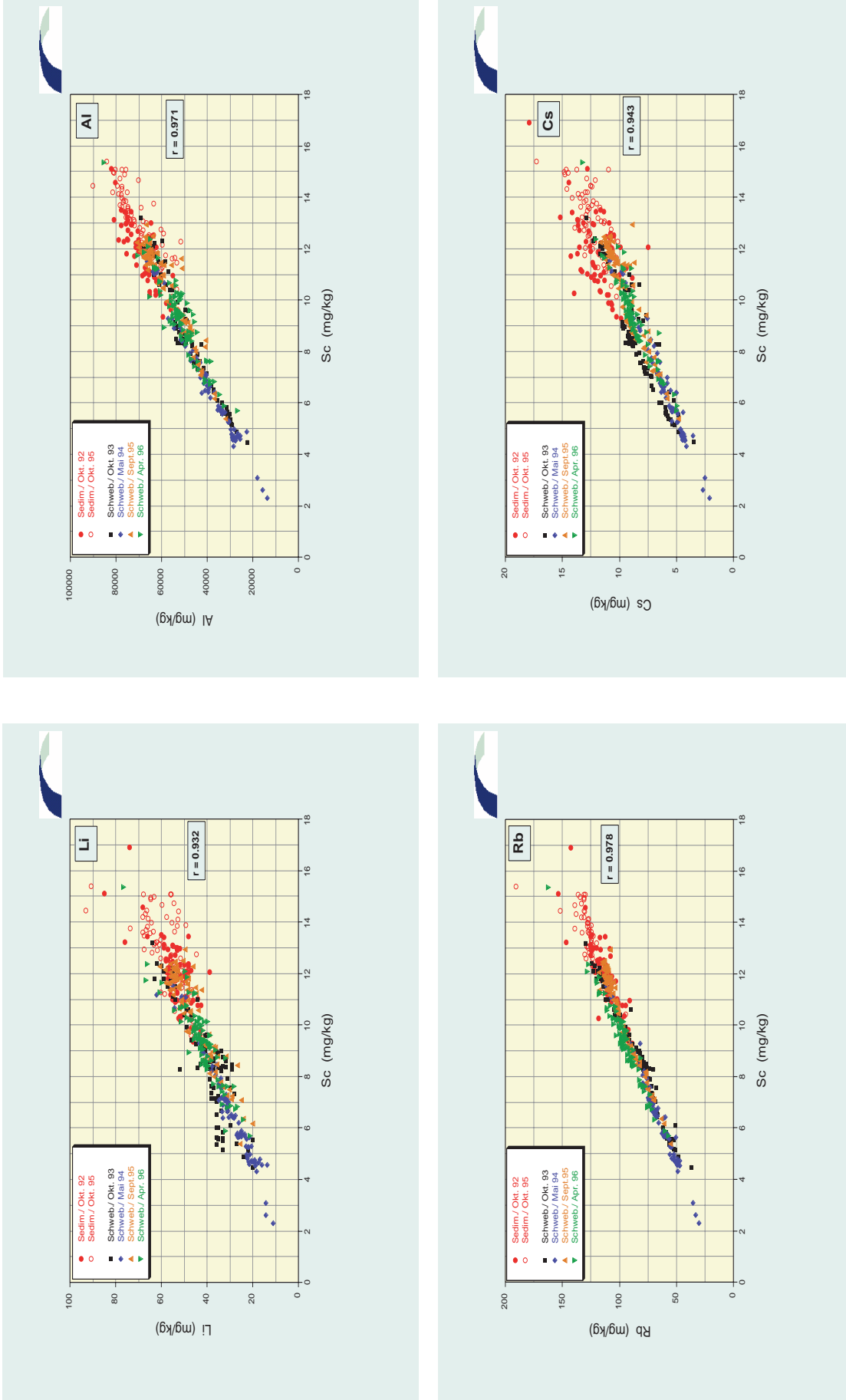


Abb. 4.63: Streudiagramme von Li, Al, Rb und Cs zu Scandium

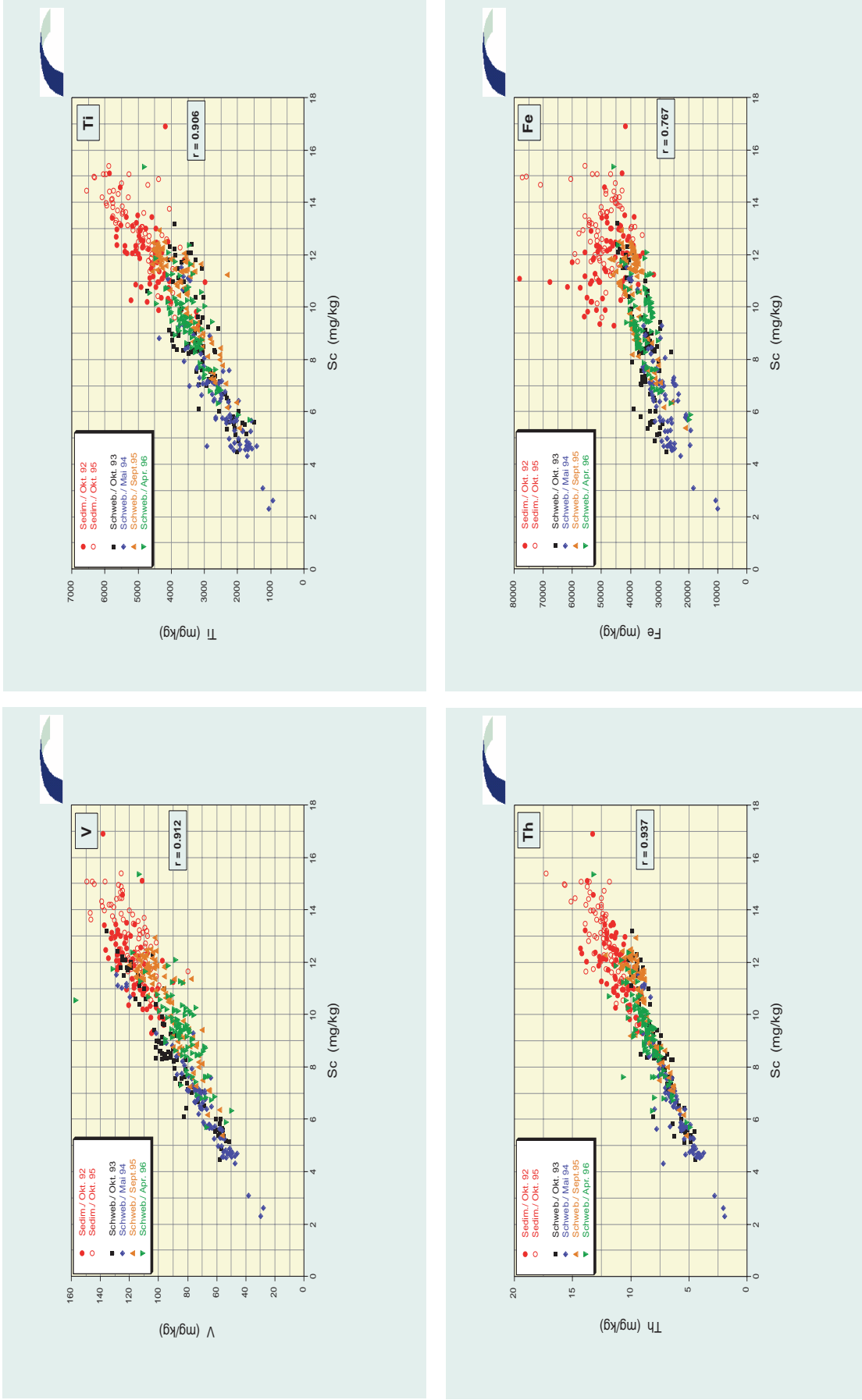


Abb. 4.64: Streudiagramme von V, Ti, Th und Fe zu Scandium

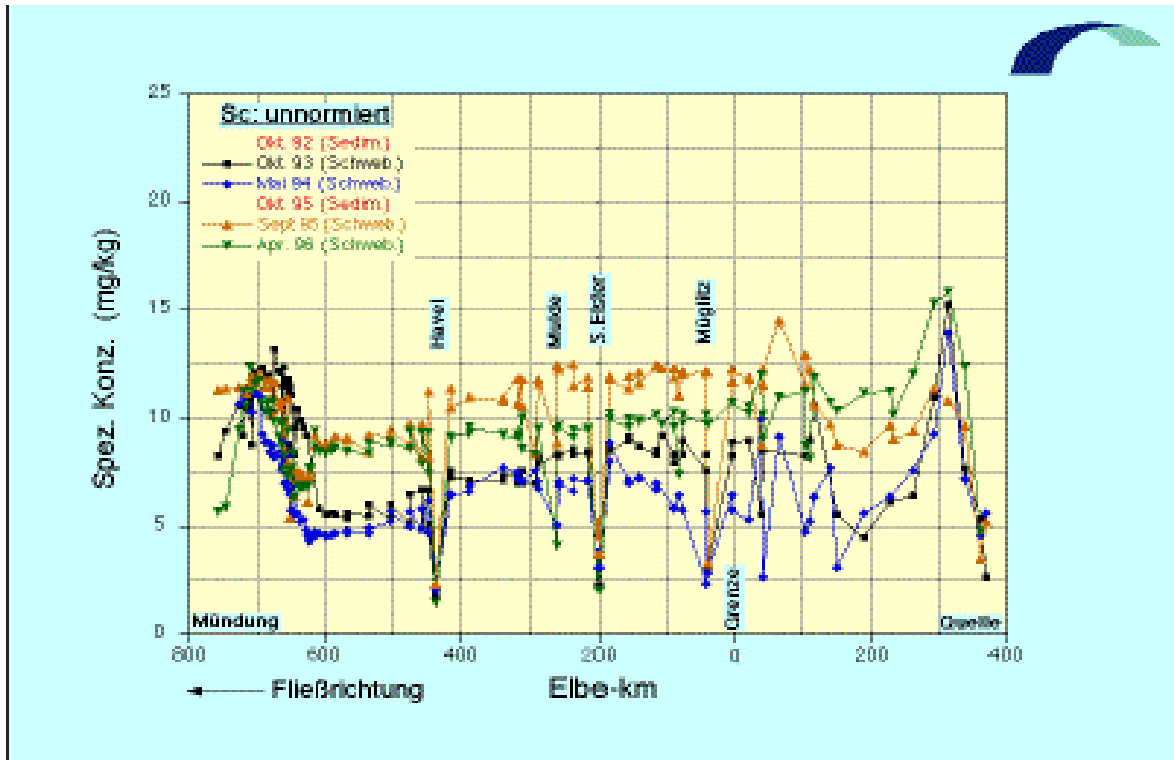


Abb. 4.65a: Sc-Konzentrationen in den Schwebstoffen der Elbe

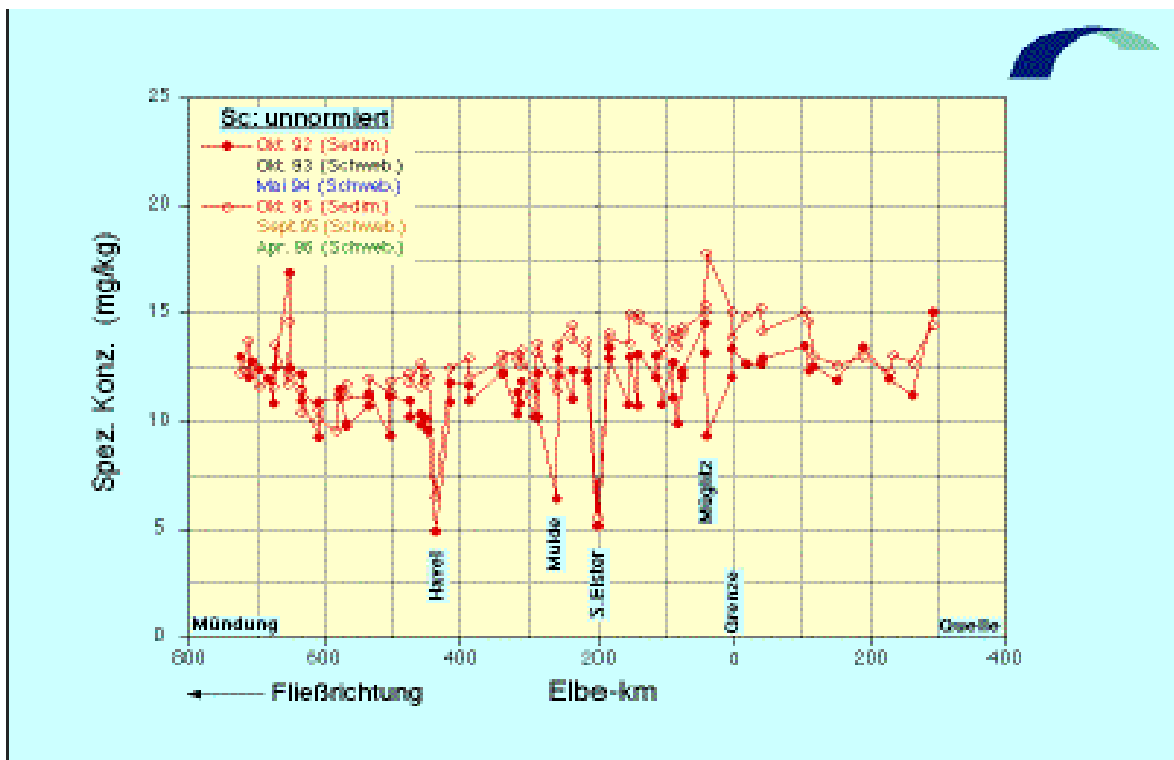


Abb. 4.65b: Sc-Konzentrationen in den Sedimenten der Elbe

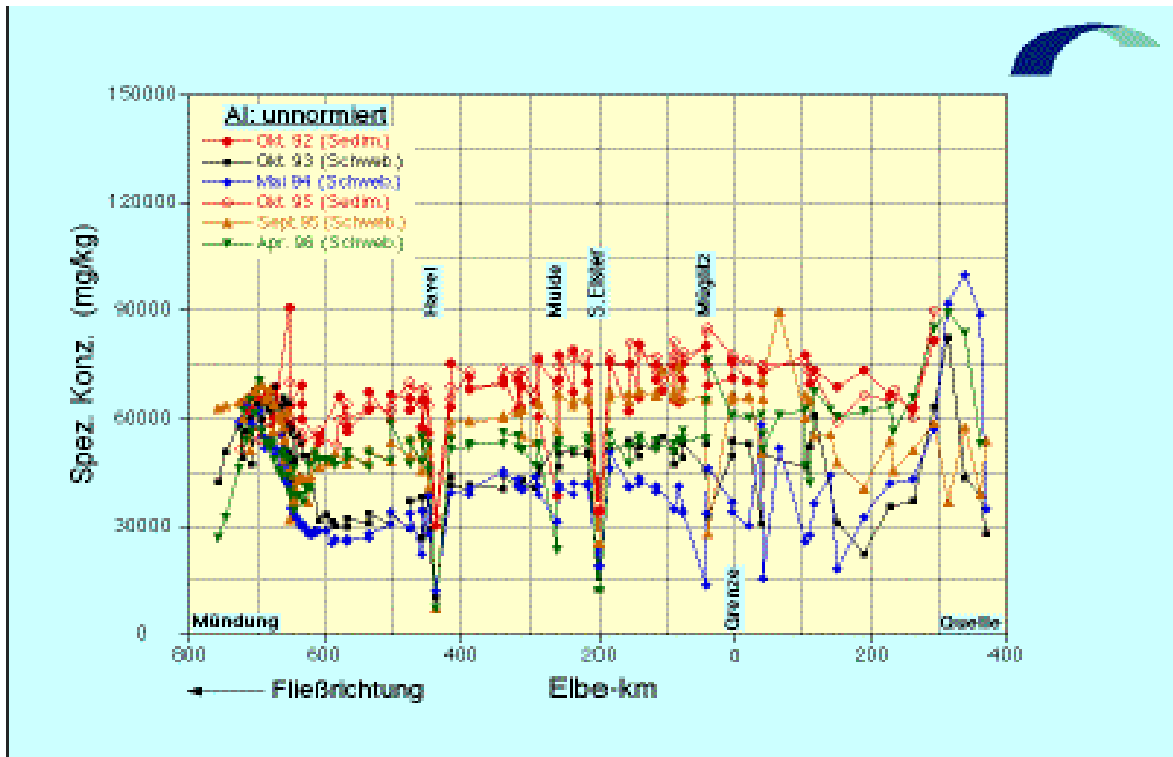


Abb. 4.66a: Al-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten der Elbe

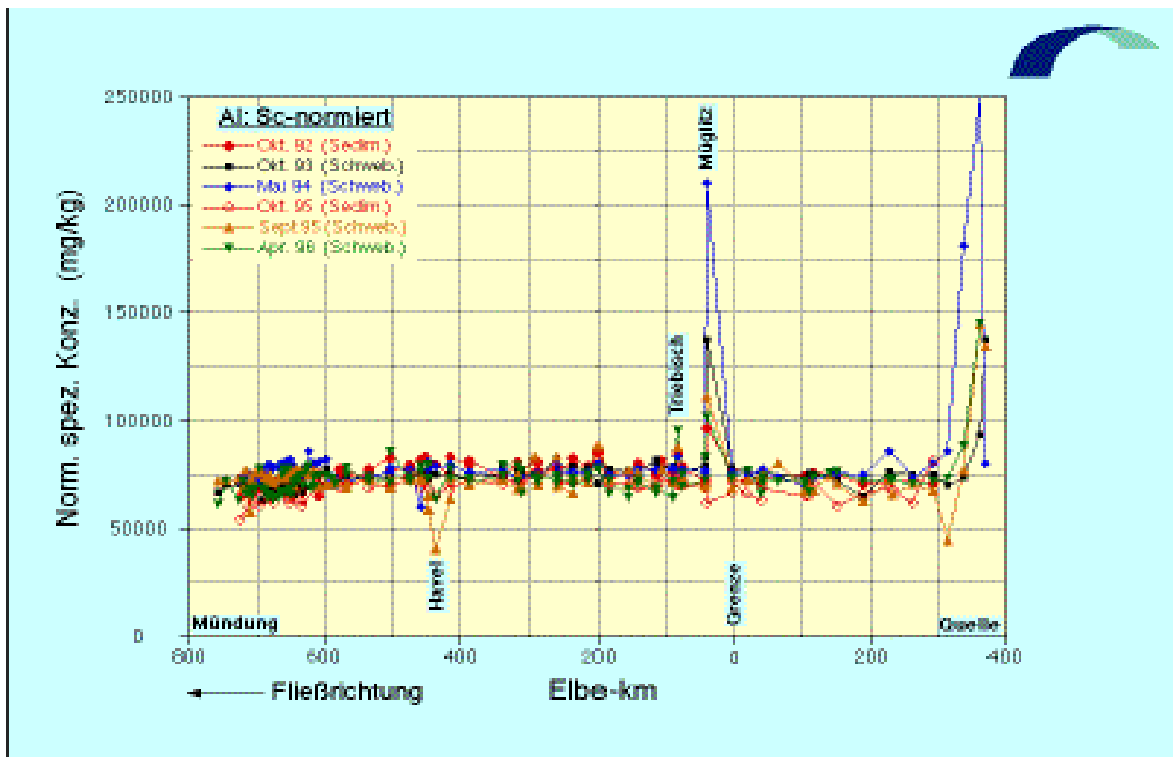


Abb. 4.66b: Sc-normierte Al-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten

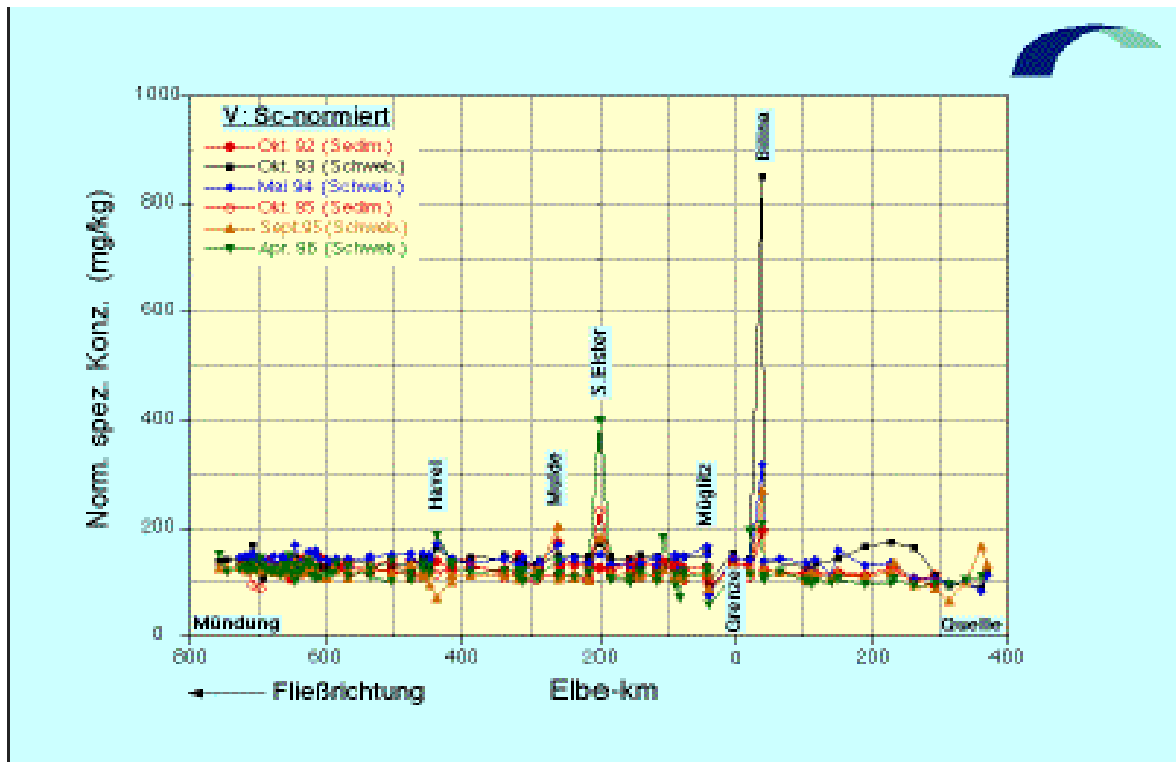


Abb. 4.67: Sc-normierte V-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten

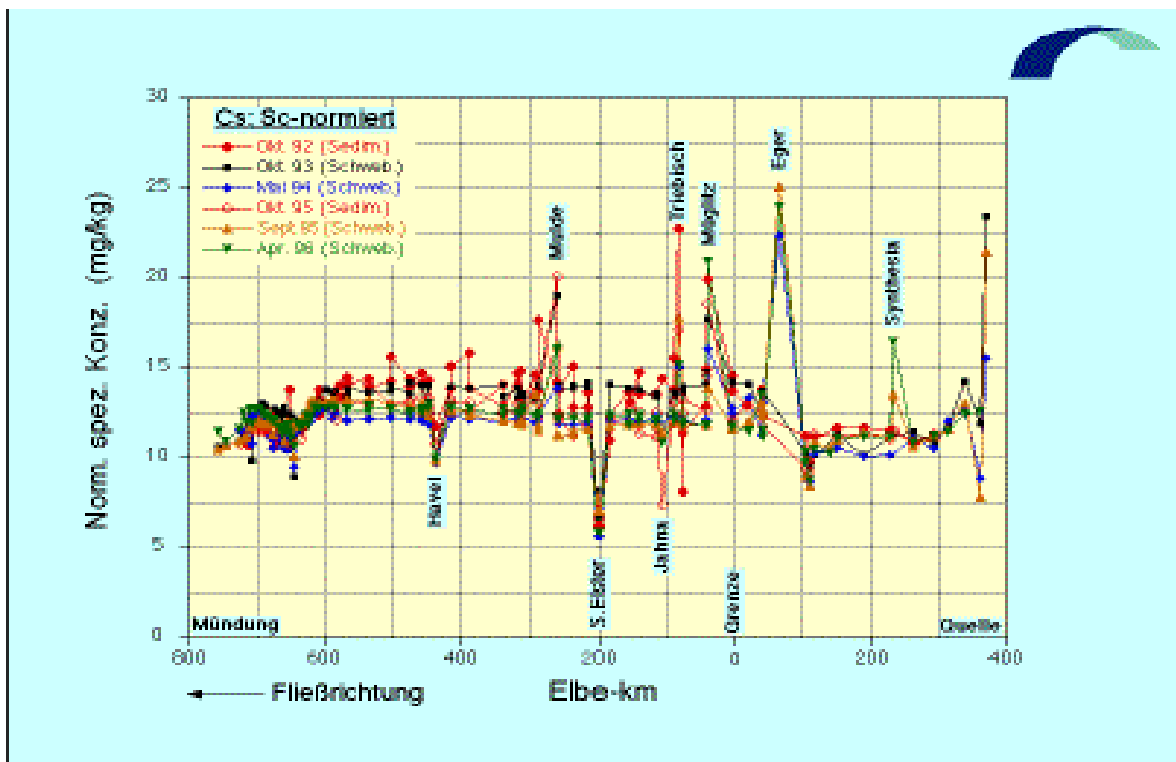


Abb. 4.68: Sc-normierte Cs-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten

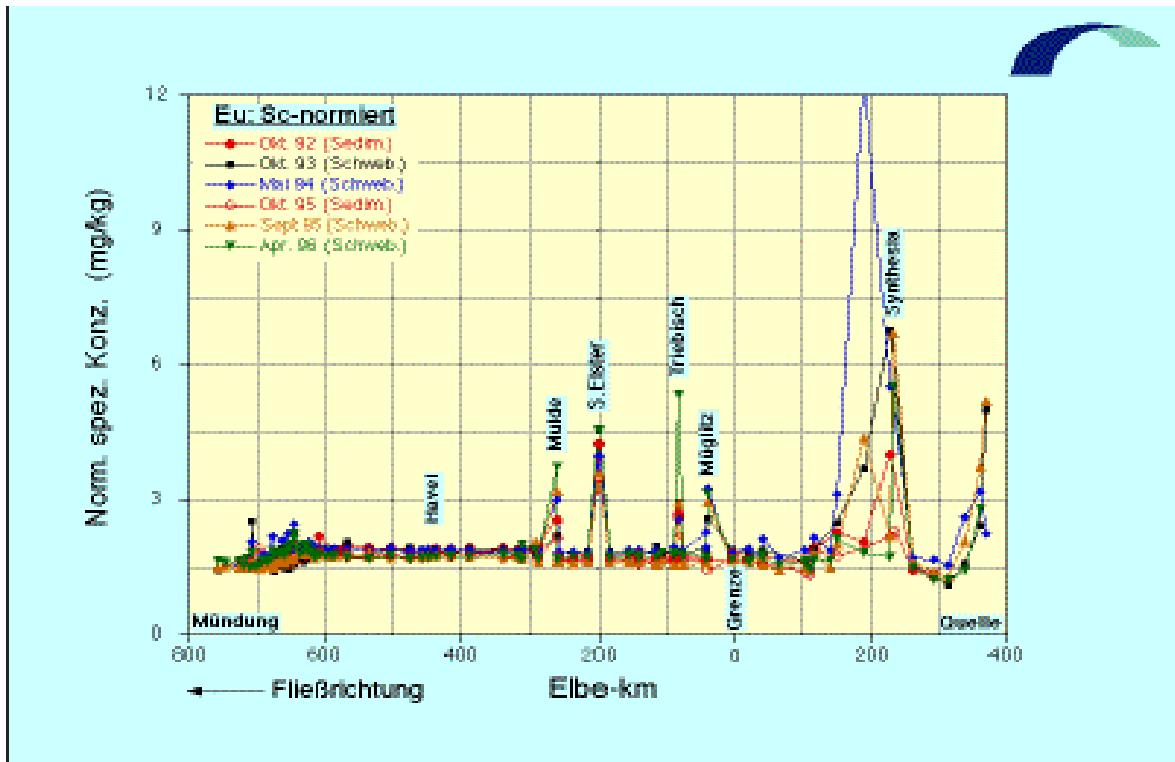


Abb. 4.69: Sc-normierte Eu-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten

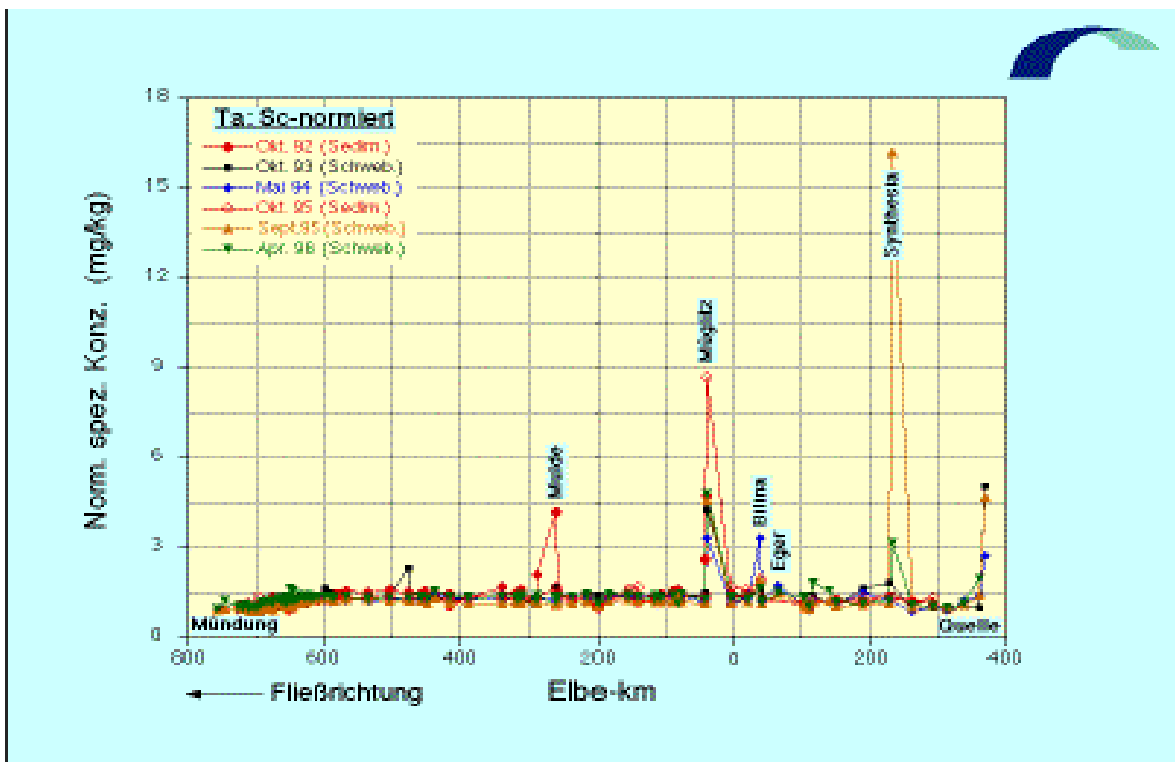


Abb. 4.70: Sc-normierte Ta-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten

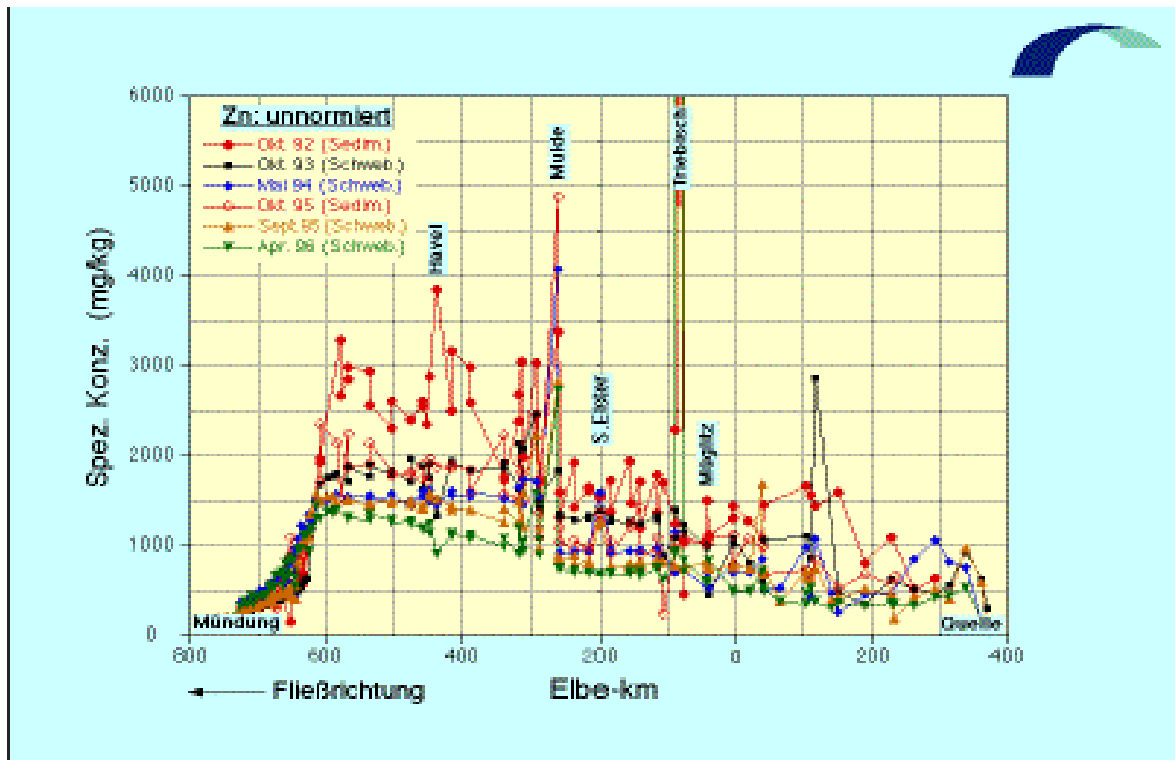


Abb. 4.71a: Zn-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten der Elbe

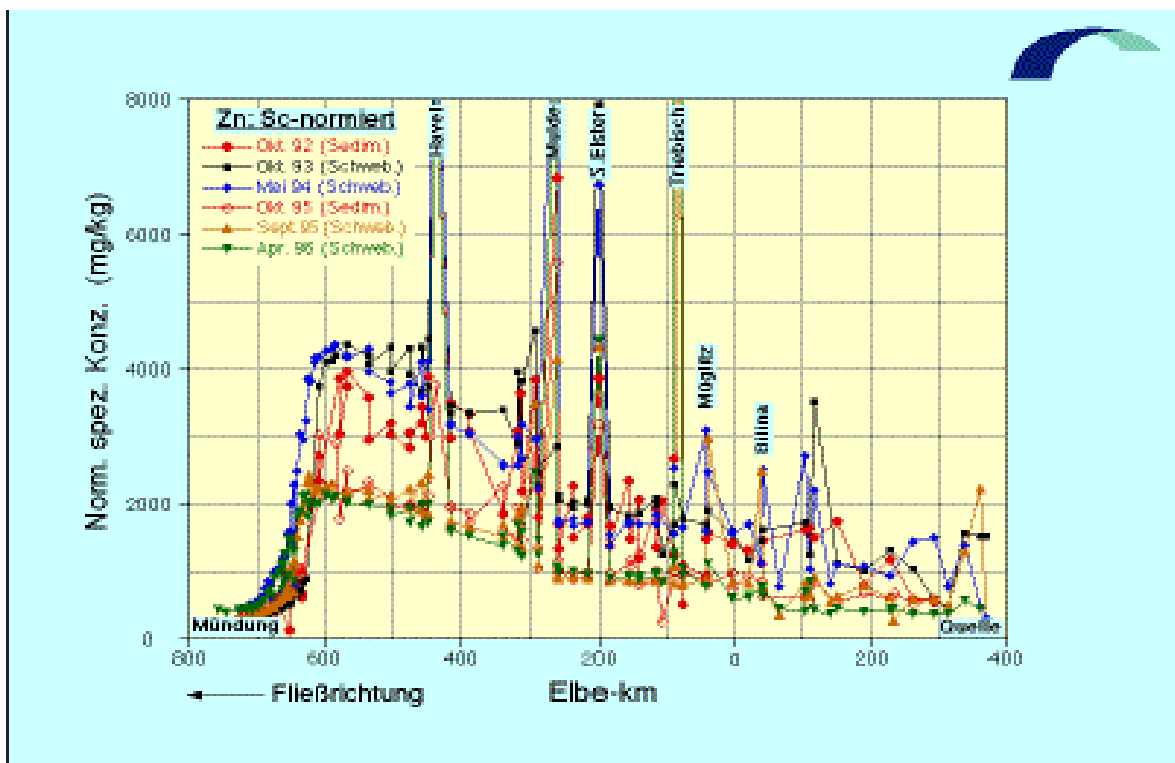


Abb. 4.71b: Sc-normierte Zn-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten

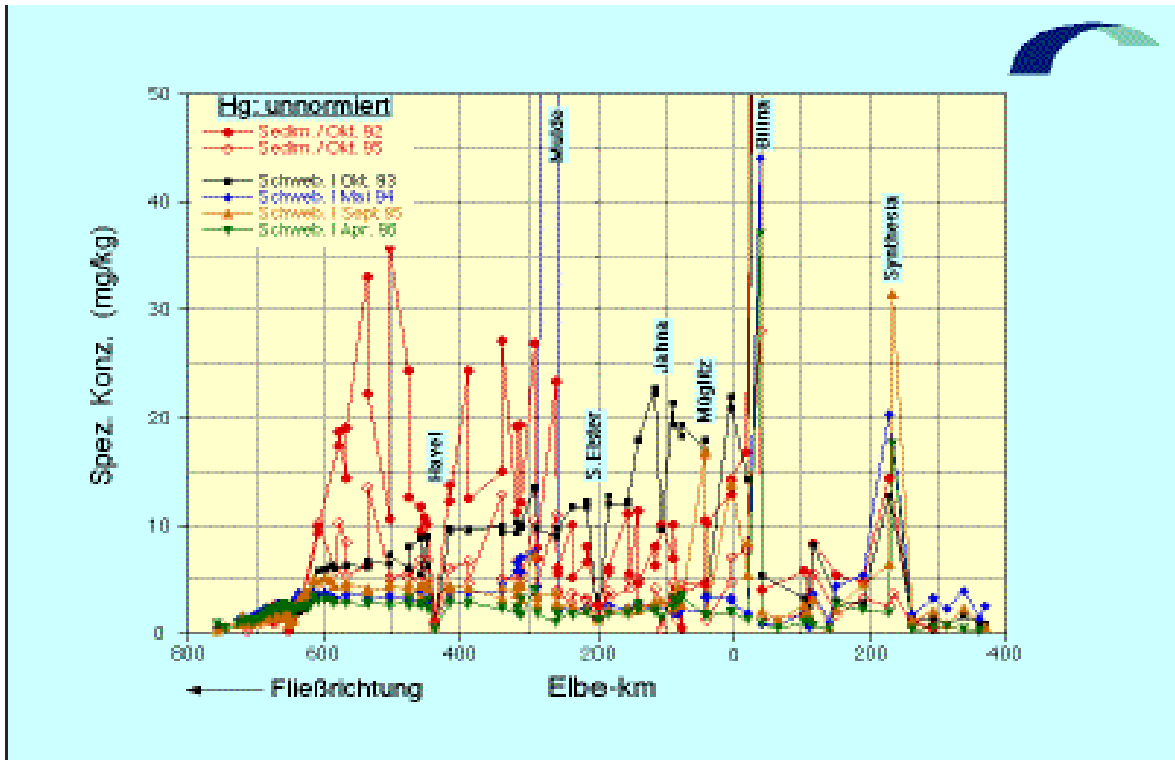


Abb. 4.72a: Hg-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten der Elbe

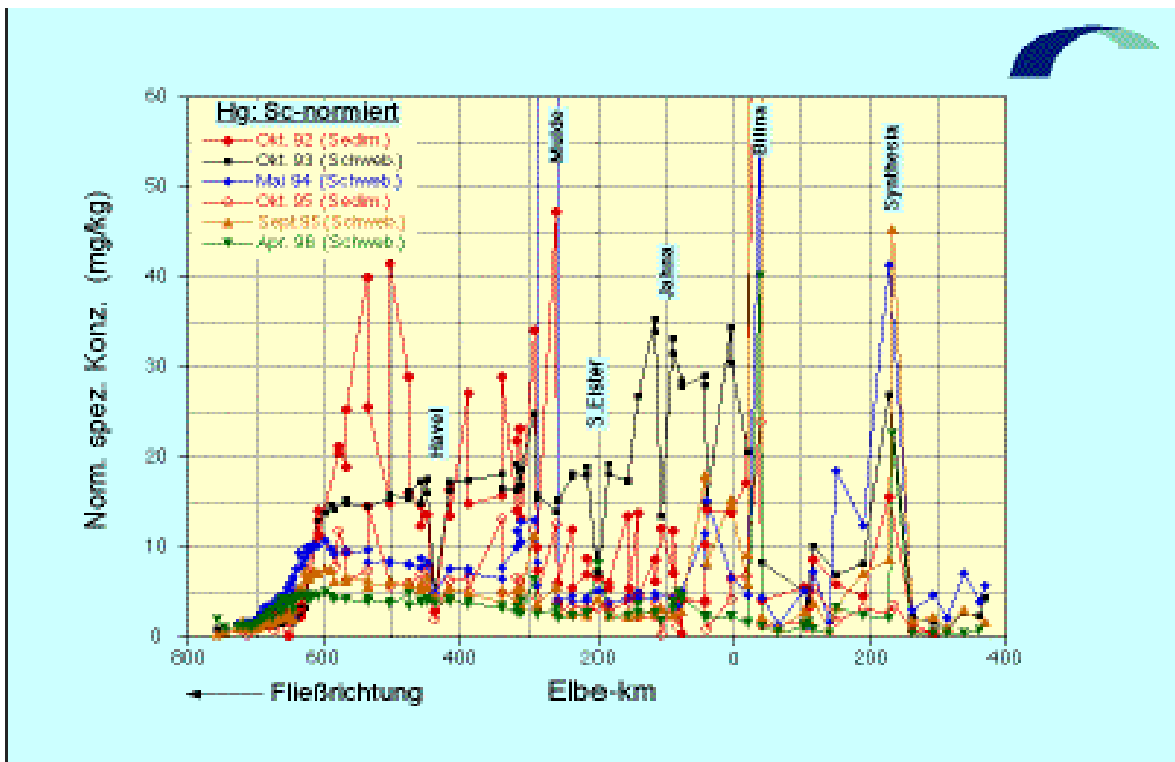


Abb. 4.72b: Sc-normierte Hg-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten

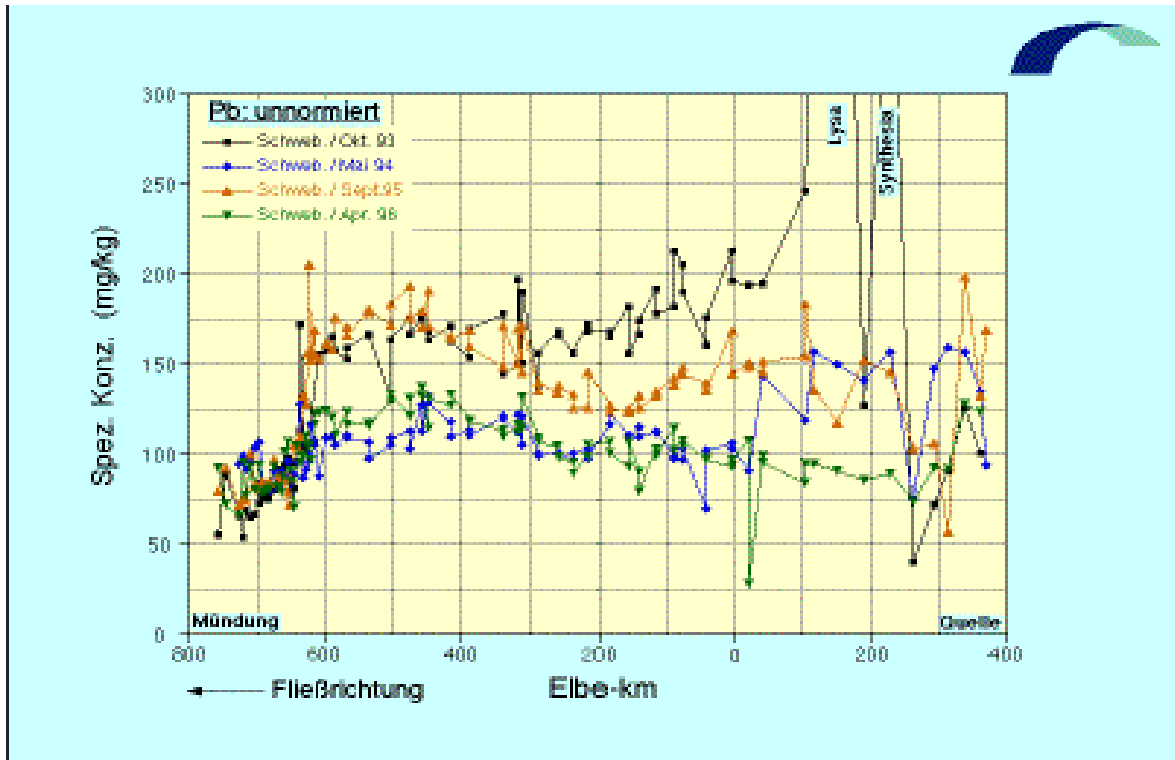


Abb. 4.73a: Pb-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten der Elbe

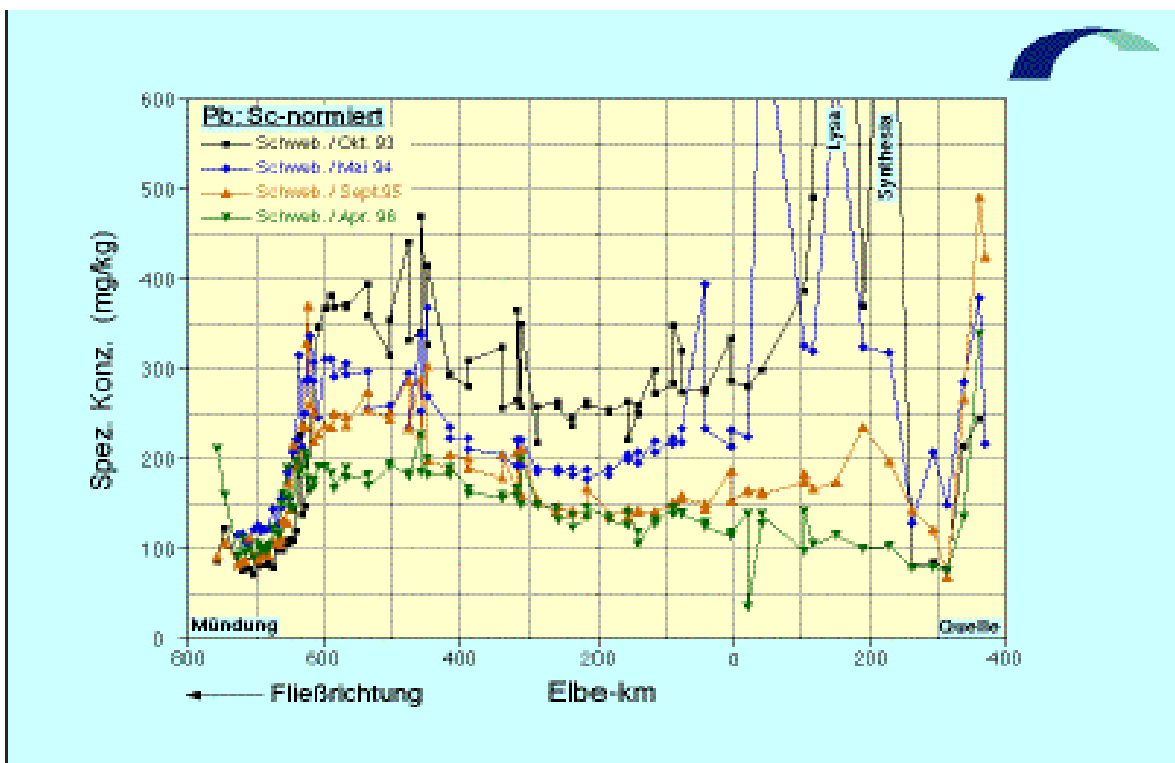


Abb. 4.73b: Sc-normierte Pb-Konzentrationen in den Schwebstoffen und Sedimenten

4.5 Organometallspezies des Sn, Hg und Pb in Oberflächensedimenten im Längsprofil der Elbe

Eine Analytik von Gesamtmetallgehalten wird zunehmend erweitert durch eine speziesbezogene, also auf Bindungsformen von Schadstoffen in der Umwelt ausgerichtete, Analytik. So haben Bindungsformen einen Einfluß auf das Verhalten von Elementen in der Umwelt und bestimmen die Toxizität und das Transport- und Akkumulationsverhalten. Unter Umweltbedingungen sind stabile Organometallverbindungen der Elemente Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismut, Selen und Quecksilber bekannt (Sigel, Sigel (1993), Thayer (1984), Craig (1986)). Diese werden in der Umwelt aus anorganischen Vorstufen durch chemische oder biologische Prozesse gebildet (Thayer (1984), Thayer (1989), Wood (1975), Craig, Glocking (1988)). Darüberhinaus werden große Mengen an Organometallverbindungen industriell erzeugt und können so in die Umwelt gelangen, insbesondere Verbindungen der Elemente Blei, Zinn und Quecksilber (Craig (1986), Chau (1975), Maguire et al. (1986)).

Organometallverbindungen zeichnen sich durch ein unterschiedliches toxikologisches Verhalten gegenüber den entsprechenden anorganischen Verbindungen aus. In den meisten Fällen sind sie um Größenordnungen toxischer. So sind Blei, Quecksilber und ihre meisten anorganischen Verbindungen als hochgradig giftig für den Menschen eingestuft worden, wobei Methylquecksilber und Organobleiverbindungen noch um den Faktor 10 bis 100 toxischer sind. Die Organometallverbindungen des Zinns machen hier keine Ausnahme. Allerdings gilt Zinn, als Element oder in seinen anorganischen Verbindungen, als mindertoxisch, so wird z.B. von Zinntellern gegessen und aus Zinnbechern getrunken. Tributylzinn dagegen gilt als die giftigste Substanz, die je von Menschen bewußt in die Umwelt gebracht worden ist (Maguire (1987)). Es wird u.a. bei Schiffsanstrichen in sogenannten Antifouling-Farben zur Verhinderung von Bewuchs eingesetzt. Es wurden subletale Effekte bei Austern bereits bei Tributylzinnkonzentrationen von wenigen ng/L nachgewiesen (Lawler, Aldrich (1987)). Eine Übersicht über die Toxizität von Tributylzinn ist in **Tab. 4.1** (Maguire (1987)) wiedergegeben.

Organometallverbindungen müssen daher, aufgrund ihrer im Gegensatz zu den anorganischen Elementverbindungen um Größenordnungen höheren Toxizität, zu den prioritären Schadstoffen für Gewässer gezählt werden. So wurden Organozinnverbindungen im Rahmen der IKSE, IKSR (Internationale Kommission zum Schutz der Elbe bzw. des Rheins) und der 3. INK (Internationale Nordseeschutzkonferenz) bereits in Monitorprogramme für Gewässeruntersuchungen aufgenommen. Die IKSR hat die Organozinnverbindungen schon seit einiger Zeit in die Liste der "Prioritären Schadstoffe" aufgenommen. Die IKSE ist diesem Beispiel nun gefolgt. Seit 1990 sind die Gehalte an Organozinnverbindungen Bewertungskriterien für die Güte natürlicher Gewässer. Eine Bund/Länder-Arbeitsgruppe berech-

Tab. 4.1: Toxizitäten von Tributylzinn nach (Maguire (1987))

| Konzentration | | |
|---------------|------------------|---------------------------------------|
| in µg/L | Parameter | Organismus |
| 0,004 | Wachstumsstörung | Auster (<i>C. Gigas</i>) |
| 0,2 | Wachstumsstop | Meeresalgen |
| 0,08 | Wachstumsstörung | Muscheln (<i>M. Edulis</i>) |
| 0,4 | Wachstumsstop | Meeresalgen |
| 0,7 | 96 h-LC50 | Shrimps (<i>A. Sculpa. alt</i>) |
| 0,8 | 96 h-LC100 | Wurm (<i>A. Cristada</i>) |
| 1,0 | 2 d-LC100 | Meeresalgen |
| 4,0 | 12 h-LC50 | Lachs (<i>O. Tshawytscha</i>) |
| 6,4 | 12 d-LC50 | Flußkrebis (<i>R. Harrisii</i>) |
| 8,0 | 24 h-LC50 | Hummerlarven (<i>H. Americanis</i>) |
| 11,0 | 6 h-LC50 | Lachs (<i>O. Tshawytscha</i>) |
| 11,8 | 12 h-LC50 | Regenbogenforelle |

nete als anzustrebende Qualitätsziele für Gewässer Werte von 0,1 ng Sn je Liter für Tributylzinn und 1 ng Sn je Liter für Triphenylzinn (Becker, Bringe (1992)).

Organozinnverbindungen finden in einer Vielzahl toxischer sowie mindertoxischer Produkte Anwendung. Den größten Teil der produzierten Organozinnelemente nehmen die dialkylierten bzw. diarylierten Zinnspezies ein. Sie werden im Prozentbereich bei der Produktion von PVC zugesetzt, um dessen Licht- und Hitzestabilität zu verbessern, und als Katalysatoren bei der Silikon- und Polyurethanproduktion eingesetzt, aber auch als Precursor bei der Glasveredelung durch SnO₂-Film-Bildung. Wegen ihrer hohen selektiven bioziden Wirkungen werden Triorganozinnverbindungen (in erster Linie Tributylzinn) vor allem in der Schifffahrt, Fischereiwirtschaft und Landwirtschaft eingesetzt. Sie wirken in Antifouling-Mitteln an Schiffsrümpfen und Docks, in Kühlmitteln, Holzschutzmitteln, Fungiziden, Insektiziden und als Impregnierungsmitel für Textilien.

Eingesetzt für Anstriche von Schiffen und Docks sollen sie das Fouling-Problem lösen, dh. den organischen Bewuchs an den Oberflächen verhindern. Häfen, Dockbereiche und Schifffahrtswege sind daher meist mit Tributylzinn und den Abbauprodukten Di- und Monobutylzinn kontaminiert.

Ebenfalls von Bedeutung sind Organoquecksilberverbindungen. Phenylquecksilber und Methoxyethylquecksilber fanden z.B. in der Vergangenheit bevorzugt Verwendung als Pestizid und Fungizid und als Getreidesaatbeizen. Hochtoxisches Methylquecksilber wird in der Umwelt durch chemische und mikrobielle Methylierung aus anorganischem Quecksilber gebildet. Diese Quecksilberspezies, vor allem das Methylquecksilber, zeichnen sich durch eine hohe Ökotoxizität aus.

Organobleiverbindungen können vor allem in Tanklagerstätten und Tankstellenbereichen ein Problem darstellen. Es ist hier mit Ethylblei-, Methylblei- und Methylethylbleispezies zu

rechnen, welche als Antiklopfmittel dem Benzin beigegeben wurden bzw. noch werden.

Die bekannten spurenanalytischen Verfahren sind üblicherweise nicht in der Lage, verbindungsspezifisch zu analysieren. Um dennoch eine Analytik der Bindungsformen von Metallen betreiben zu können, müssen die unterschiedlichen Spezies voneinander abgetrennt und einzeln untersucht bzw. identifiziert werden. Es ist also unbedingt notwendig neben einer exakten Schwermetallanalytik, welche die einzelnen Bindungsformen der Metalle nur als Summenparameter bestimmen kann, eine ebenso hochentwickelte Speziesanalytik einzusetzen.

4.5.1 Konzentrationsprofile der Organometallspezies

4.5.1.1 Zinnorganyle

Entlang des gesamten Elbelängsprofils werden an fast allen Probennahmepunkten Mono-, Di-, und Tributylzinnpezies gefunden. Dies resultiert aus dem Schiffsbetrieb auf der Elbe aufgrund der mit Antifoulingfarben gestrichenen Schiffsrümpfe. Diese Antifoulingfarben emittieren hochtoxisches Tributylzinn in die Wasserphase. Di- und Monobutylzinnpezies werden aufgrund von Abbaureaktionen gefunden. Durch Bindung an die Schwebstoffe gelangen die Spezies in das Sediment.

Hochtoxisches Tetrabutylzinn wird neben Tributylzinn in höheren Konzentrationen in Elbesedimenten gefunden. Diese Spezies wird ausschließlich industriell erzeugt und dient nur als Vorläufer für die Synthese der anderen Butylzinnverbindungen. Da es nicht über Farben o.ä. in Gewässer abgegeben wird, muß davon ausgegangen werden, daß Tetrabutylzinn aufgrund von industriellen Einleitungen in die Elbe gelangt. Tetrabutylzinn wird in den Elbesedimenten erst unterhalb der Muldemündung nachgewiesen. In der Mulde selbst sind hohe Gehalte an Tetrabutylzinn gefunden worden. Auch die drei anderen Butylzinnpezies sind deutlich erhöht. Elbeaufwärts bei Roßlau wird kein Tetrabutylzinn in den Sedimenten nachgewiesen. Als Quelle für die Tetrabutylemission kann ein Chemiewerk in Bitterfeld angenommen werden. In der ehemaligen DDR wurden dort Organozinnverbindungen erzeugt. Die Gehalte der Butylzinnpezies in den Elbesedimenten sind in den **Abb. 4.74 - 4.77** wiedergegeben.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Organozinnverbindungen nicht homogen in den Sedimenten verteilt sind. Es lassen sich Unterschiede zwischen linken und rechten Ufer ausmachen. Dies ist besonders unterhalb der Muldemündung zu erkennen. Die Konzentration an Organozinnpezies in den Sedimenten steigt kurz vor dem Wehr bei Geesthacht an, um dann im Tidebereich bis nach Cuxhaven abzunehmen. Aber selbst im Ästuarbereich bei Cuxhaven lassen sich noch erhöhte Organozinnkonzentrationen nachweisen, obwohl es dort zu einer starken Verdünnung durch eingetragene Nordseesedimente kommt.

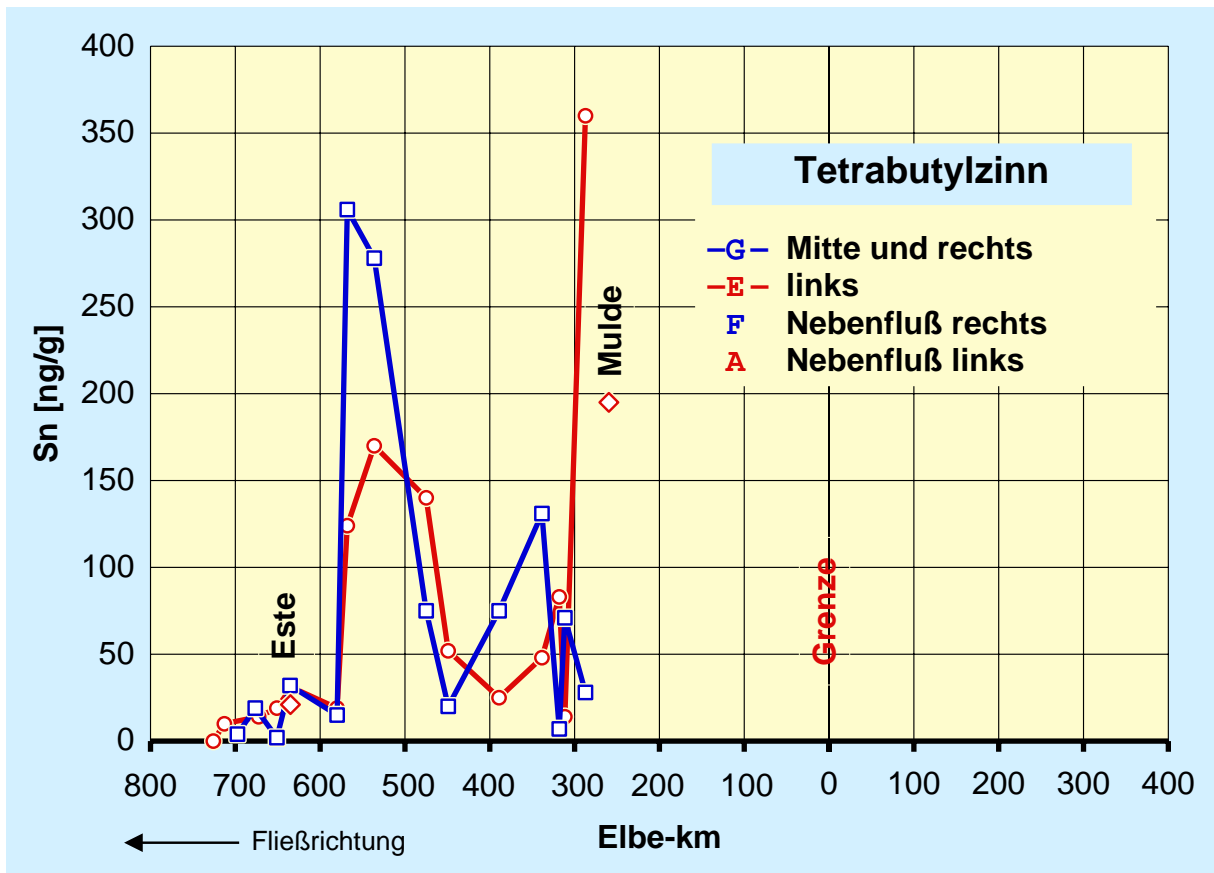


Abb. 4.74: Tetrabutylzinngehalte in den Sedimenten der Elbe: Längsprofil 1992

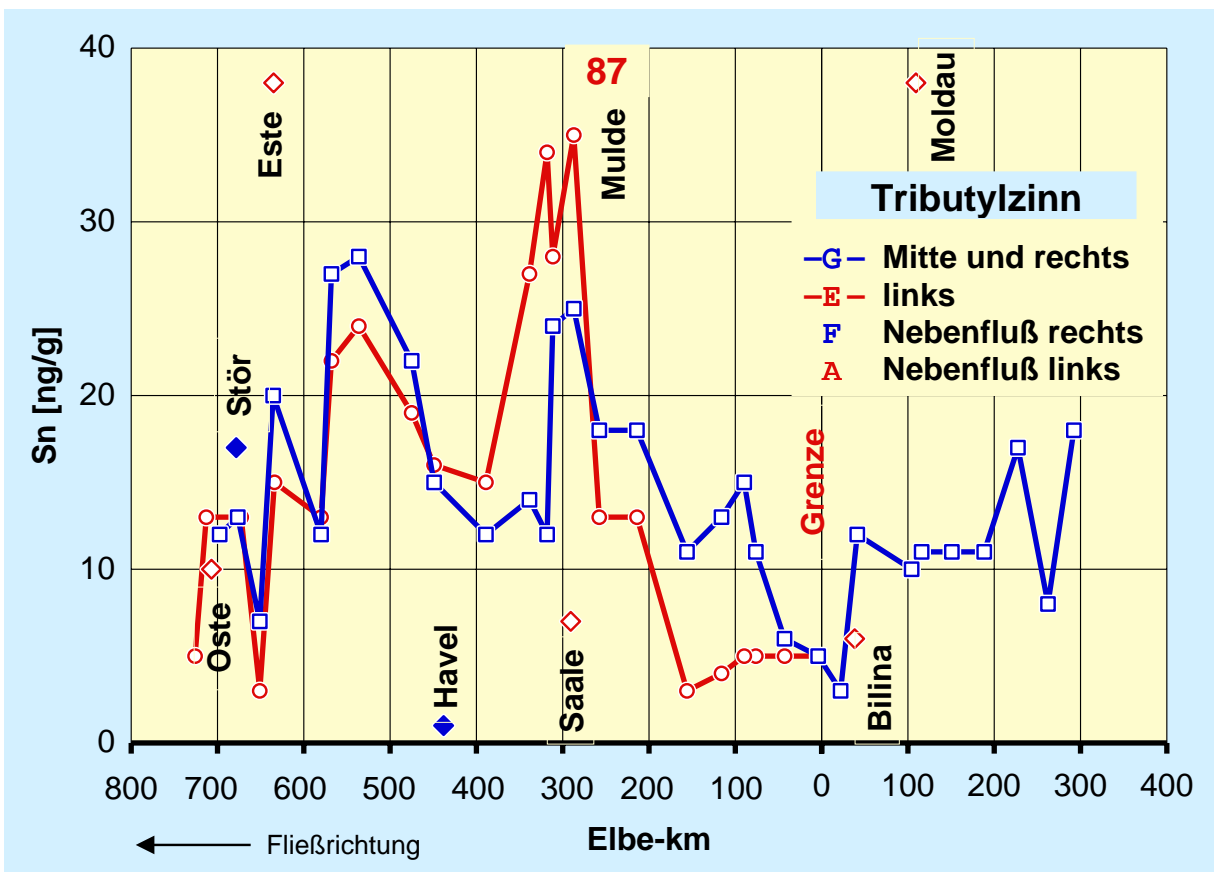


Abb. 4.75: Tributylzinngehalte in Oberflächensedimenten der Elbe: Längsprofil 1992

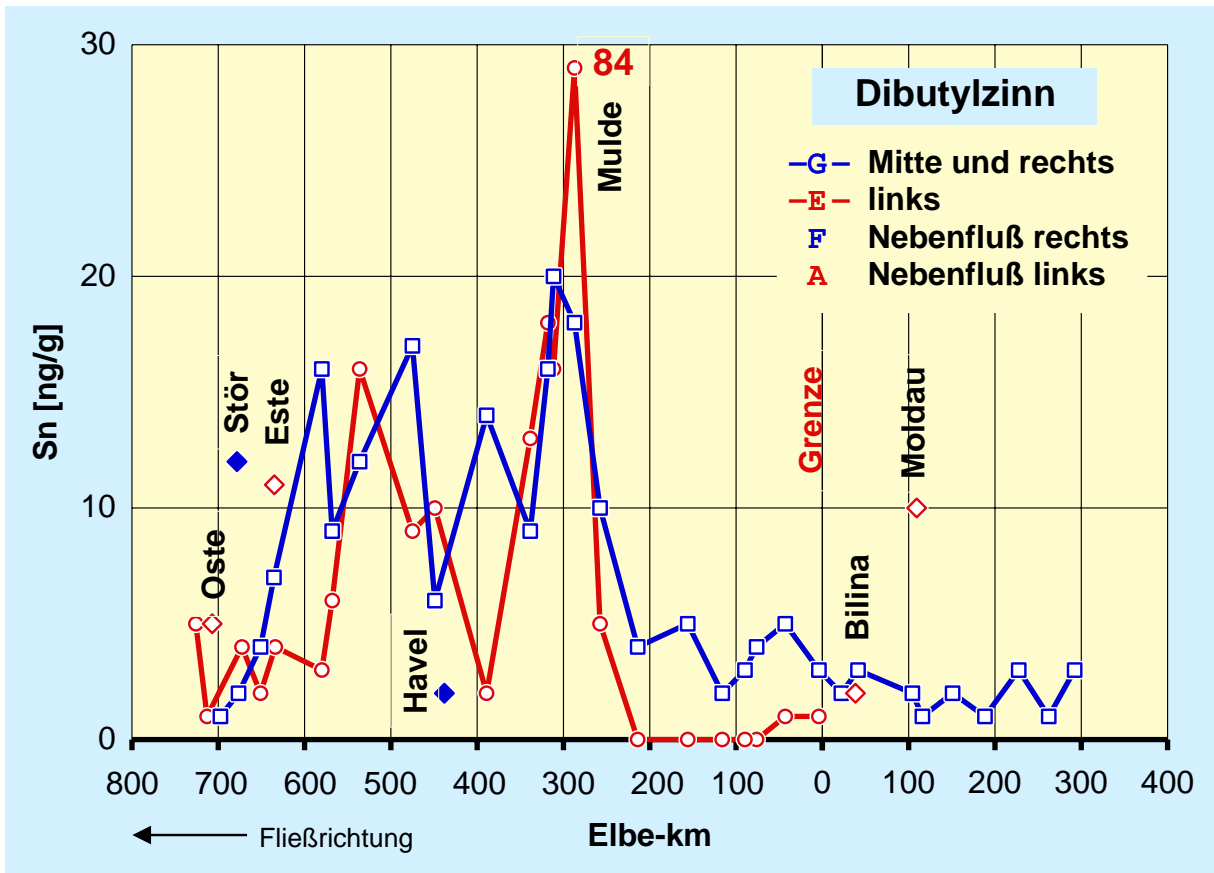


Abb. 4.76: Dibutylzinngehalte in Oberflächensedimenten der Elbe: Längsprofil 1992

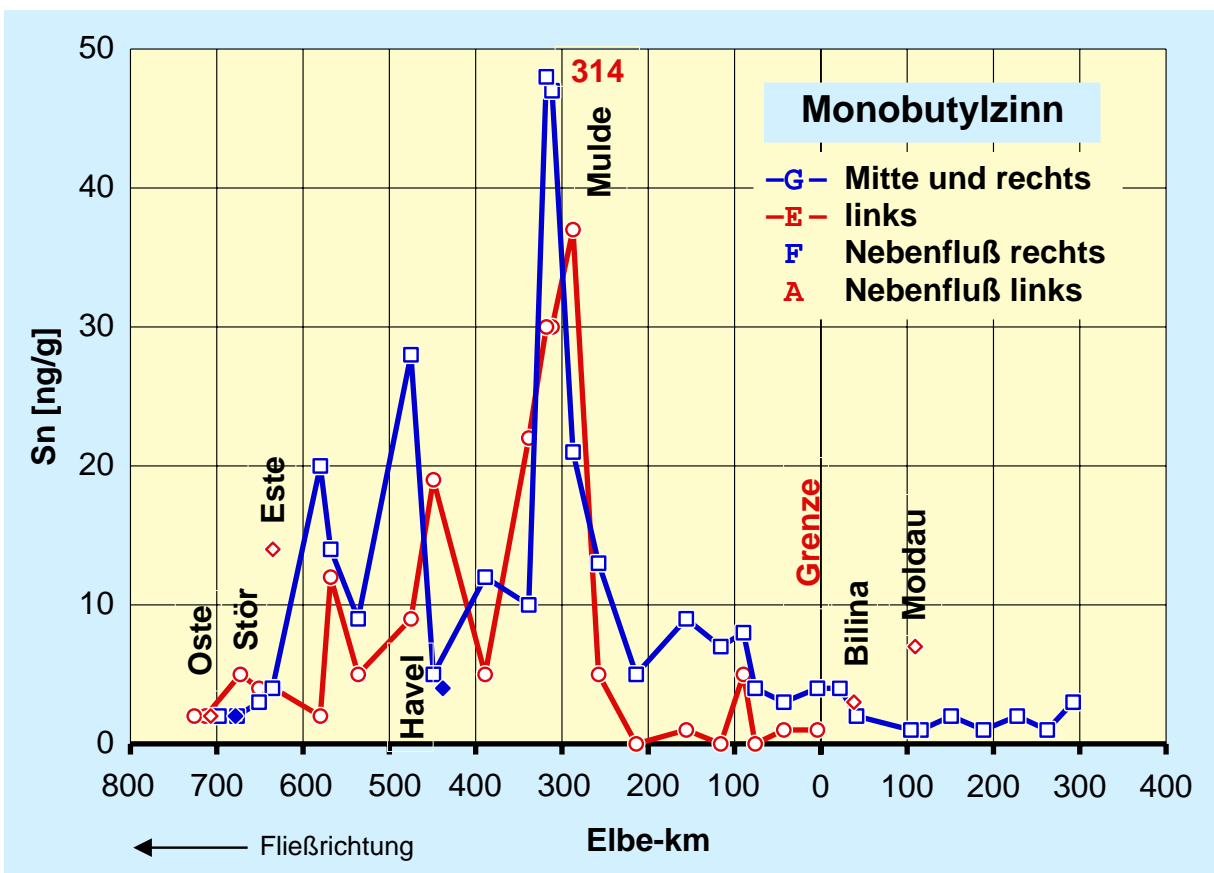


Abb. 4.77: Monobutylzinngehalte in Oberflächensedimenten der Elbe: Längsprofil 1992

4.5.1.2 Quecksilberorganyle

In **Abb. 4.78** werden die Methylquecksilbergehalte ausgewählter Elbesedimente auf deutschem und tschechischem Gebiet gegenübergestellt.

Die Belastung der tschechischen Elbe wird mit der des Industrieraums Magdeburg und an der Mulde verglichen. An allen Stellen konnte Methylquecksilber detektiert werden. Die höchste Konzentration von 129 µg/kg Trockensubstanz (TS) wurde bei Obristivi gefunden. Entlang der Elbe ließ sich kein Trend ausmachen, die Methylquecksilbergehalte liegen auf ähnlichem Niveau. Sie schwanken zwischen 5 und 50 µg/kg TS. Die Elbe gilt als der am höchsten mit Quecksilber belastete Fluß Europas (Wilken (1991), Reincke (1992)). Diese Quecksilberkontamination kann als Grund für das Auftreten von Methylquecksilber in den Sedimenten der Elbe angenommen werden, denn biologische und chemische Mechanismen führen zur Methylierung von anorganischem Quecksilber in Elbesedimenten (Hintelmann, Wilken (1995)) .

4.5.1.3 Bleiorganyle

In **Abb. 4.79** werden die Gehalte von einer Organobleispezies in ausgewählten Elbesedimenten auf deutschem und tschechischem Gebiet gegenübergestellt. Die Belastung der Elbe in Tschechien wird mit der des Industrieraums Magdeburg und an der Mulde verglichen. Mit dem eingesetzten Analysenverfahren ließ sich nur eine Methylethylbleispezies in den Sedimenten der Elbe nachweisen. Die genaue Identifizierung der Spezies steht noch aus. Die Quantifizierung wurde daher mit Hilfe von Trimethylblei durchgeführt. Diese Bleispezies ist nicht peralkyliert, da sie sich nicht mit Hexan aus dem Sediment extrahieren läßt. Sie kann nur di- oder trialkyliert sein, da Monoalkylbleiverbindungen in der Umwelt nicht stabil sind. Es muß sich also um Methylethylblei oder um Methyldiethylblei handeln. Diese Spezies kann also ein Hinweis auf eine Methylierung von Ethylbleispezies in Sedimenten der Elbe in Tschechien geben. Der Gehalt an Ethylbleispezies in den Elbesedimenten kann mit der eingesetzten Methode nicht bestimmt werden, da aufgrund der Ethylierung mit Natriumtetraethylborat alle Ethylbleispezies und auch anorganisches Blei zu Tetraethylblei derivatisiert werden. Verfahren mit anderen Derivatisierungsreagenzien sollen zur Lösung dieses Problems erarbeitet werden.

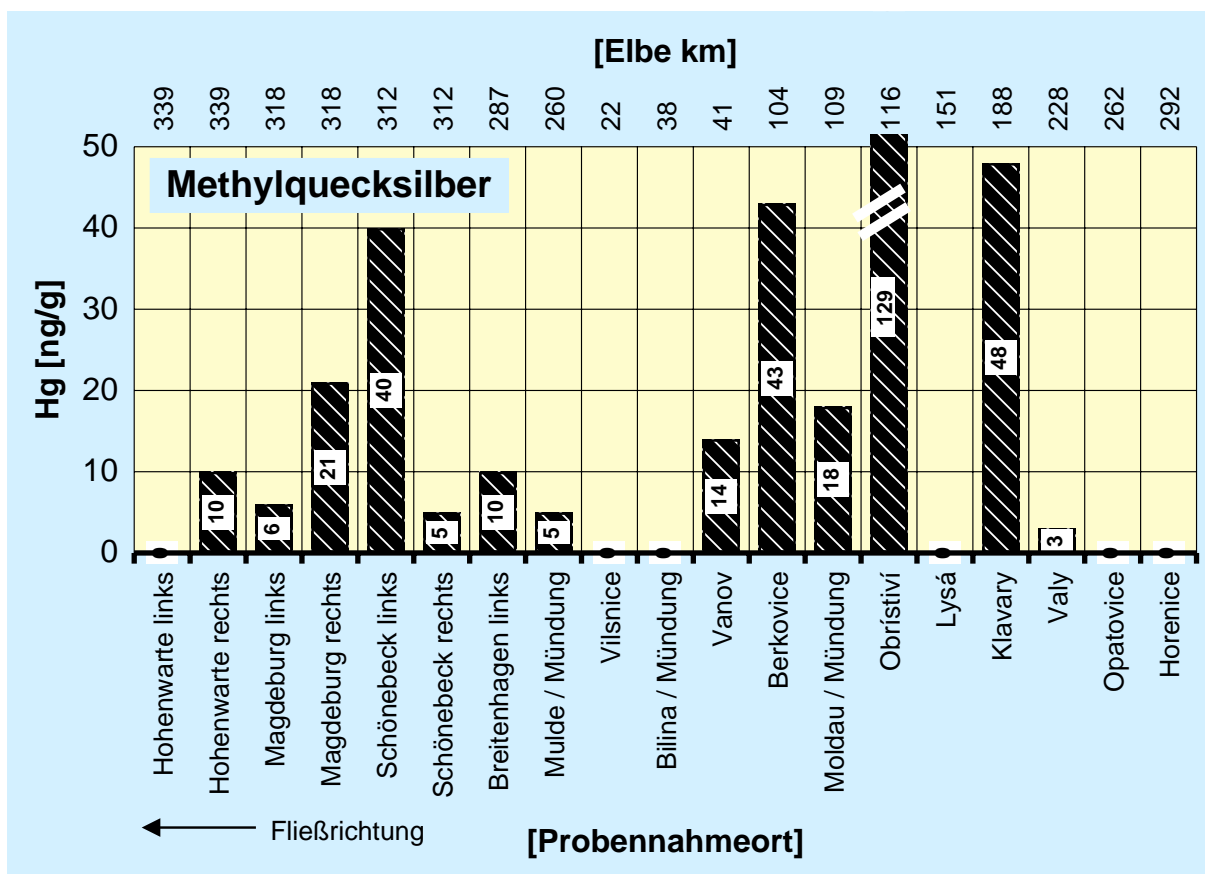


Abb. 4.78: Methylquecksilbergehalte in Oberflächensedimenten der Elbe

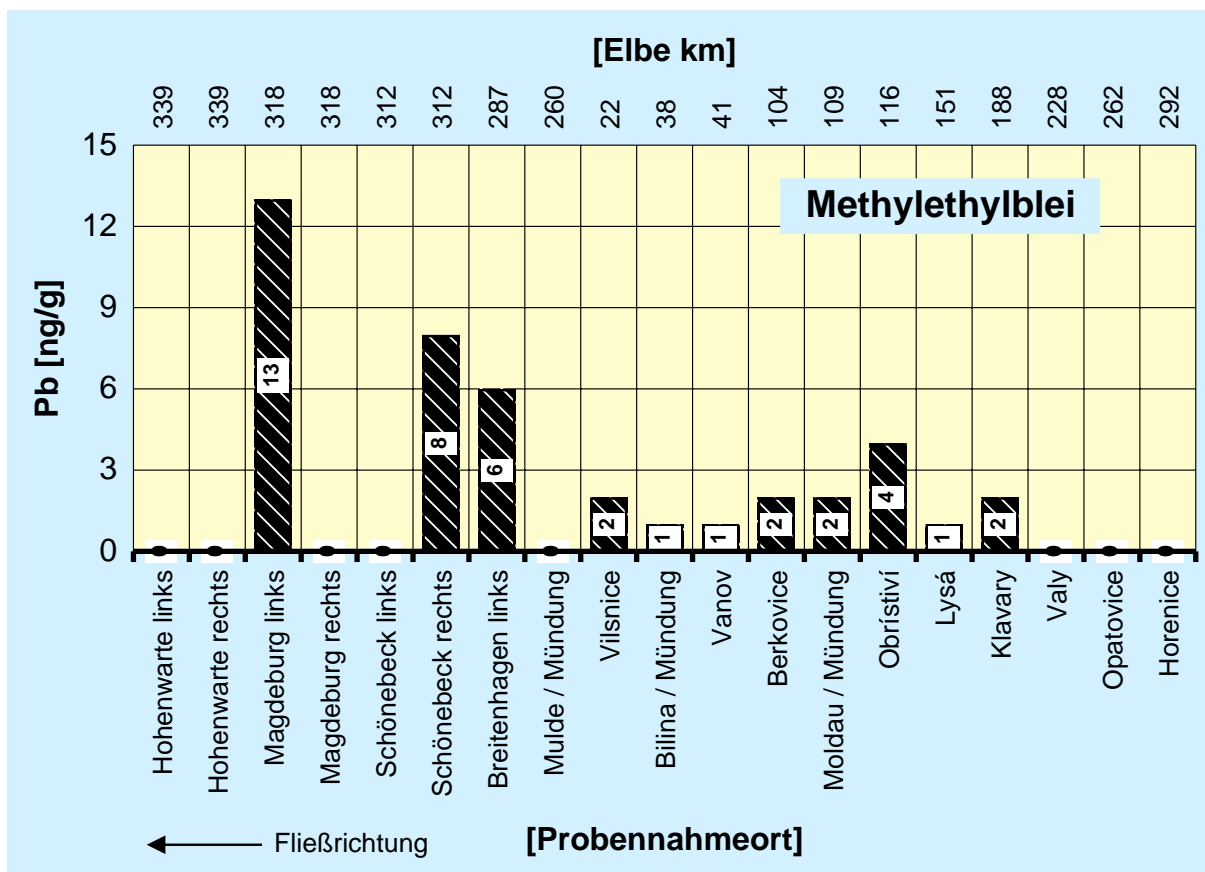


Abb. 4.79: Gehalte von Methylethylblei in Oberflächensedimenten der Elbe

5 Elementmusterverteilungen bei Filtraten, Schwebstoffen und Sedimenten im Elblängsschnitt

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen von Elementen und Elementspezies im Längsschnitt der Elbe von der Quelle bis zur Mündung ermöglichen einen zusammenhängenden Überblick über den Belastungszustand der verschiedenen Kompartimente des gesamten Elbestromes. Für eine allgemeine Beschreibung von Qualitätsänderungen in der Elbe ist es dabei notwendig, die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen einer Reihe von Elementen zu berücksichtigen. Multivariate Verfahren wie die Faktorenanalyse (Hauptkomponentenanalyse), die Clusteranalyse und die Mehrdimensionale Varianz- und Diskriminanzanalyse bieten sich als Möglichkeiten, allgemeine Verteilungsmuster von Elementen zu ermitteln. Zusätzlich ist es mit diesen Methoden möglich, Aussagen über allgemeine Qualitätsunterschiede der einzelnen Probennahmestellen zu machen.

Eine Voraussetzung für den Einsatz der erwähnten statistischen Verfahren ist die Vollständigkeit der Datenreihen. Bei der Datenvorbehandlung wurden deshalb einzelne fehlende Meßergebnisse, soweit sachlich vertretbar, durch Interpolationswerte ersetzt. Bei größeren Datenlücken wurde entweder die Probennahmestelle oder der Parameter von den statistischen Analysen ausgeschlossen. Einige Ausreißer wurden beseitigt.

5. 1 Elementmusterverteilungen bei den Filtraten

5.1.1 Ähnlichkeiten der Elemente

Um einen Überblick zu gewinnen, welche im Filtrat bestimmten Elemente längs der Elbe ähnliche Konzentrationsverläufe aufweisen, wurden die Elementgehalte einer Clusteranalyse unterzogen. Dazu wurden die ermittelten Gehalte zunächst autoskaliert (Mittelwert gleich Null; Standardabweichung gleich Eins) und dann hierarchische Clusteranalysen nach der Ward-Methode mit dem quadratischen Euklidischen Abstand als Distanzmaß durchgeführt (SPSS Inc. (1994)). Wegen meist größerer Datenlücken für den Quell- und den Mündungsbereich wurde bei den Elementgruppierungen nur der Elbebereich von Klavary bis etwa Glückstadt berücksichtigt. Die erhaltenen Ergebnisse, getrennt für die vier einzelnen Meßkampagnen, sind in den Dendrogrammen der **Abbildungen 5.1 - 5.4** dargestellt. Elemente einer Gruppe mit ähnlichem Verhalten sind in einer Farbe gekennzeichnet.

Es zeigt sich, daß für die Filtrate eine feinere Gruppeneinteilung der Elemente nicht vertretbar ist. So führen geringe Erweiterungen oder Beschränkungen des betrachteten Elbeabschnitts zum Teil schon zu deutlich anderen Elementgruppierungen. Bei geringer Differenzierung, jedoch, bildet sich für alle Probennahmejahre eine relativ stabile Gruppe von Elementen heraus, die sich durch sehr ähnliche Konzentrationslängsprofilverläufe ihrer Objekte auszeichnet. Zu dieser Gruppe gehören die elektrische Leitfähigkeit (Lf) als Summenpa-

rameter und die Elemente Na, Mg, K, Ca, Sr, B, S, U, meist auch Rb und Ba. Diese Elemente werden in großem Umfang über die Saale in die Elbe eingeleitet, so daß deren Konzentrationen unterhalb der Saale (besonders auf der linken Elbseite) meist sprunghaft ansteigen (s. Kap. 4.2.1). Die starke Prägung durch die Saale verdeckt für diese Elemente weitere kleinere Unterschiede in den Konzentrationsverläufen.

Die übrigen Elemente werden dagegen nicht oder nur in geringem Maße von der Saale geprägt. Sie zeigen sehr individuelle Längsprofile und lassen sich deshalb nur schlecht gruppieren.

Eine zusammenfassende Übersicht gibt die **Abb. 5.5**. Für die im Filtrat bestimmten Elemente ist die Lage im Periodensystem und ihre Zugehörigkeit zu einer der beiden unterschiedenen Klassen durch verschiedenfarbige Unterlegung dargestellt.

Auch die Faktorenanalyse bietet die Möglichkeit, Ähnlichkeiten zwischen den analysierten Elementen zu erkennen. Es wurde die Variante der Hauptkomponentenanalyse (principal components analysis (PCA)) eingesetzt. Für alle Probennahmekampagnen ergibt sich bei den Filtraten als erster, wichtigster Faktor die Hauptkomponente, die mit den Elementen hochbeladen ist, die bei der Clusteranalyse in die Gruppe 1 (das sind die vor allem durch den Saaleeintrag geprägten Elemente) eingeordnet werden. Die weiteren, weniger wichtigen Hauptkomponenten zeigen - ähnlich wie bei den Befunden der Clusteranalyse - ein uneinheitliches Bild. Die Ergebnisse werden deshalb hier nicht im einzelnen wiedergegeben.

5.1.2 Ähnlichkeiten der Probennahmestellen

Zur Untersuchung, welche Proben für die untersuchten Elemente im Filtrat ähnliche Konzentrationsverhältnisse aufweisen, wurden Clusteranalysen von den Probennahmestellen durchgeführt. Zur Klassifizierung wurden alle bei der jeweiligen Kampagne vollständig ermittelten Elemente herangezogen. Die Nebenflüsse und der recht inhomogene Bereich von der Quelle bis etwa Klavary (50 km unterhalb der Synthesia-Werke) wurden bei den Clusteranalysen von vornherein ausgeklammert. In der Regel liegen die mit der Clusteranalyse als ähnlich klassifizierten Probennahmestellen in den gleichen Elbabschnitten. Nur die Klassenzugehörigkeit der Proben oberhalb der Moldaueinmündung streut sehr stark. Durch die Zusammenfassung der Probennahmestellen mit ähnlichen Elementmustern kommt es zur Unterteilung der Elbe in mindestens drei bis vier deutlich verschiedene Elbabschnitte, die für die einzelnen Meßkampagnen jedoch leicht variieren.

Bei allen vier Meßkampagnen werden die gelösten Anteile in der Elbe durch die nahe beieinanderliegenden Zuflüsse von Mulde und Saale am stärksten beeinflußt und dadurch in

zwei recht unterschiedliche Abschnitte gespalten. Meist liegt die Bereichsgrenze bei der Saale-, seltener bei der Muldeeinmündung, das ist von der Auswahl der für die Clusterung ausgewählten Elemente und dem insgesamt betrachteten Probennahmebereich abhängig.

Im Oktober 1993 veränderten die Moldau und die Havel das Elbemuster durch Verdünnung so signifikant, daß nach den Einmündungen der beiden Nebenflüsse jeweils ein neuer Elbabschnitt begann.

Im Mai 1994 sind keine Veränderungen des Elbemusters durch die Nebenflüsse Moldau und Havel zu beobachten. Der Bereich unterhalb des Saalezuflusses kann jedoch bei Neu Darchau mit geringerer Trennschärfe noch einmal unterteilt werden.

Im September 1995 ist der Salzeintrag durch die Saale nicht mehr so dominierend, so daß bei der Clusteranalyse die Trennungsgrenze abhängig vom genauen Auswertebereich entweder bei der Saale- oder aber bei der Muldemündung gefunden wird. Zusätzlich wird bei dieser Kampagne unterhalb Hamburgs ab etwa Tonne 117 ein maritim geprägter Elbabschnitt stark abgetrennt. Nicht ganz so deutlich teilen, wie auch 1993 beobachtet, die Zuflüsse von Moldau und Havel die Elbe in weitere Abschnitte auf.

Auch im April 1996 können wieder je nach der genauen Element- und Probenauswahl für die Clusteranalyse entweder die Saale oder die Mulde die Grenze für zwei deutlich verschiedene Elbabschnitte bilden. Die Moldau und die Havel zeigen wie auch im Frühjahr 1994 keine Trenneigenschaften. In Tschechien wird beim Egerzufluß ein neuer Elbabschnitt eingeleitet. Der Bereich unterhalb des Saalemündung kann bei Schnackenburg mit geringerer Trennschärfe noch einmal unterteilt werden.

Obgleich die kleinen Nebenflüsse wie die Bilina, die Müglitz, die Triebisch und die Schwarze Elster meist prägnante Elementmuster besitzen, können sie wegen ihrer relativ geringen Abflüsse das Elementmuster der Elbe nicht signifikant beeinflussen.

Als Konsequenz der beschriebenen Beobachtungen und um die vorhandenen Zufälligkeiten der verschiedenen Kampagnen auszugleichen, wurde eine Unterteilung der Elbe in sechs Abschnitte fest vorgegeben und mit Hilfe der Diskriminanzanalyse überprüft, ob diese Abschnitte hinsichtlich der gemessenen Elementgehalte im Filtrat deutlich zu unterscheiden sind. Es wurden die folgende Elbabschnitte gewählt (s. **Abb. 5.8**):

- von Klavary bis zur Moldaumündung,
- von der Moldau- bis zur Muldemündung,
- von der Mulde- bis zur Saalemündung,
- von der Saale- bis zur Havelmündung,
- von der Havelmündung bis Stade und
- von Stade bis Bielenberg.

Dabei wurde berücksichtigt, daß Saale und Havel die Elbe anfangs nur auf der Seite ihrer Einmündungen beeinflussen.

Für die Diskriminanzanalyse ist nur ein Teil der analysierten Elemente notwendig. Von den von der ARGE ELBE routinemäßig bestimmten Elementen wurden diejenigen ausgesucht, die überwiegend gelöst vorliegen, und um einige zusätzliche interessante Elemente erweitert: Na, Mg, K, Ca, Ni, Cu, Zn, As und Co, Sb, W, U. Es zeigte sich, daß die vorgegebene Einteilung der Elbe für jede Kampagne schon mit einem Teil der zugelassenen Elemente vollständig reklassifiziert werden kann. Welches die nach Reduzierung korrelativer Zusammenhänge und Eliminierung mehr zufälliger Konzentrationsschwankungen am stärksten diskriminierenden Elemente sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.

Für diese festgelegten und reklassifizierten sechs Elbabschnitte wurden dann relativ charakteristische Elementmuster auf folgende Weise ermittelt. Zunächst wurden getrennt für die verschiedenen Kampagnen die einzelnen Mediane der Elementkonzentrationen für die Elbebereiche ermittelt. Anschließend wurden die Abschnittsmediane für jedes Element noch normiert, um die Veränderungen der verschiedenen Elemente längs der Elbe während des Untersuchungszeitraumes besser mit einander vergleichen zu können. Zur Normierung wurde der über die vier Kampagnen gemittelte Medianwert der gesamten Elbe benutzt. Die so erhaltenen Elementmuster sind in den **Abb. 5.6 - 5.7** wiedergegeben. Zur Übersichtlichkeit wurden in den Diagrammen nur die für die Diskriminanzanalyse ausgesuchten Elemente (s. o.) dargestellt.

Es ergeben sich für die einzelnen Elbabschnitte charakteristische Elementverteilungsmuster, die aber im untersuchten Zeitraum nicht stabil sind. Besonders durch das recht unterschiedliche Verhalten der Elemente Co, Ni, Zn, W und U variieren die Muster von einer Meßkampagne zur nächsten. Der kurze Abschnitt von der Mulde- bis zur Saalemündung ähnelt in den Jahren 1993 und 1994 dem davorliegenden Abschnitt von der Moldau- bis zur Muldemündung, in den Jahren 1995 und 1996 dagegen dem nachfolgenden Abschnitt von der Saale- bis zur Havelmündung.

In die Elbekarte (**Abb. 5.8**) sind die für die Kampagne vom September 1995 ermittelten Muster eingetragen.

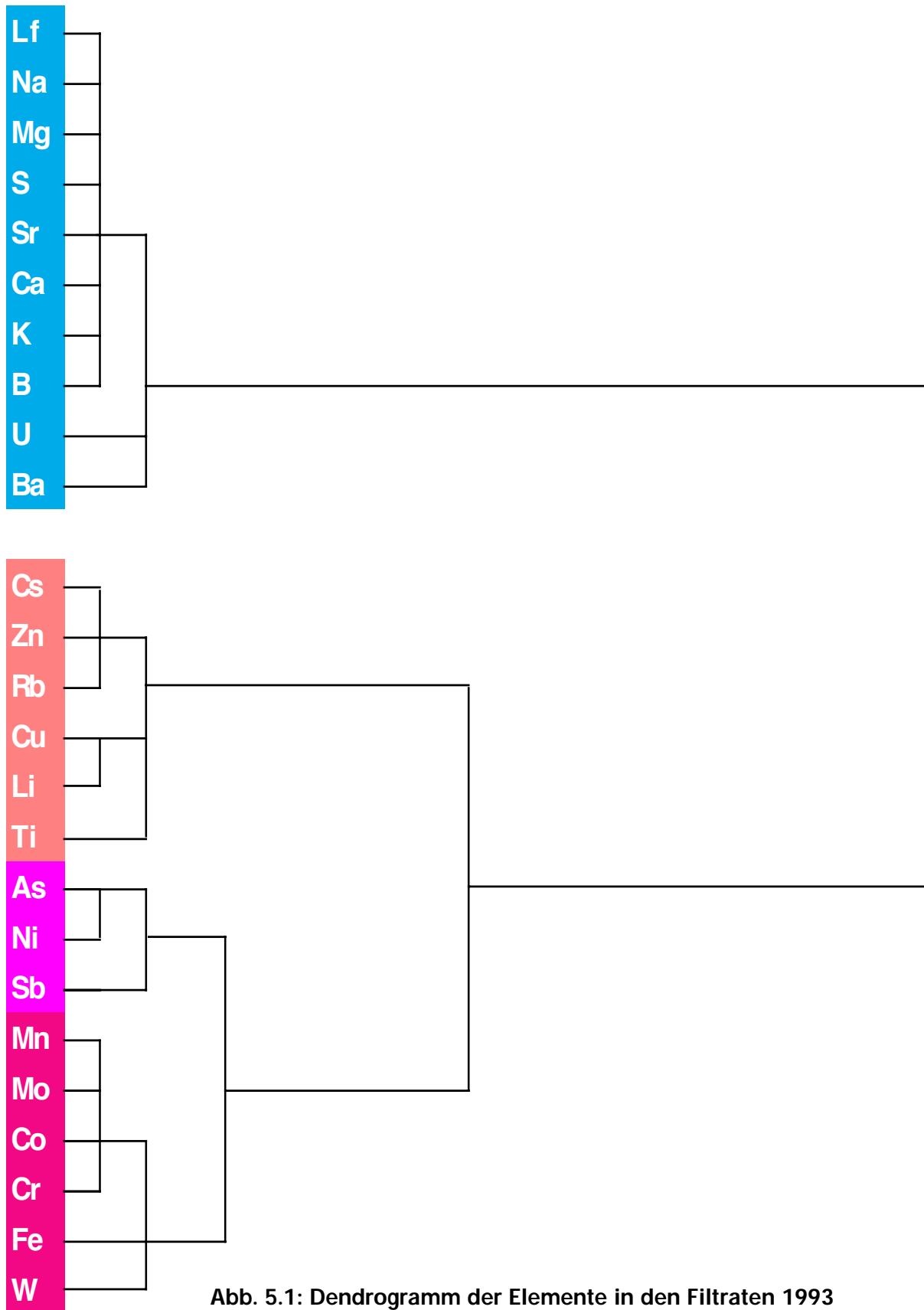


Abb. 5.1: Dendrogramm der Elemente in den Filtraten 1993

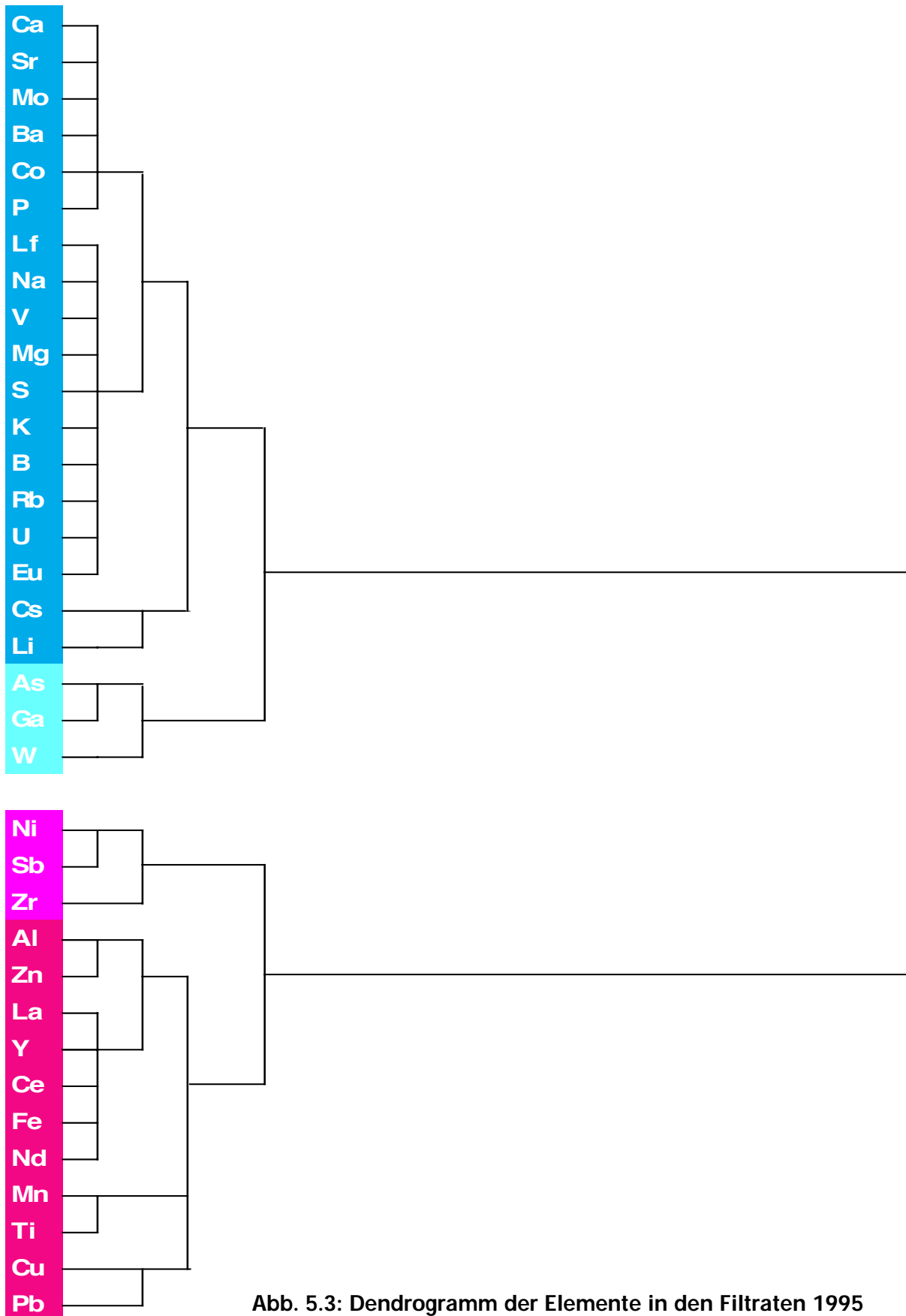


Abb. 5.3: Dendrogramm der Elemente in den Filtraten 1995

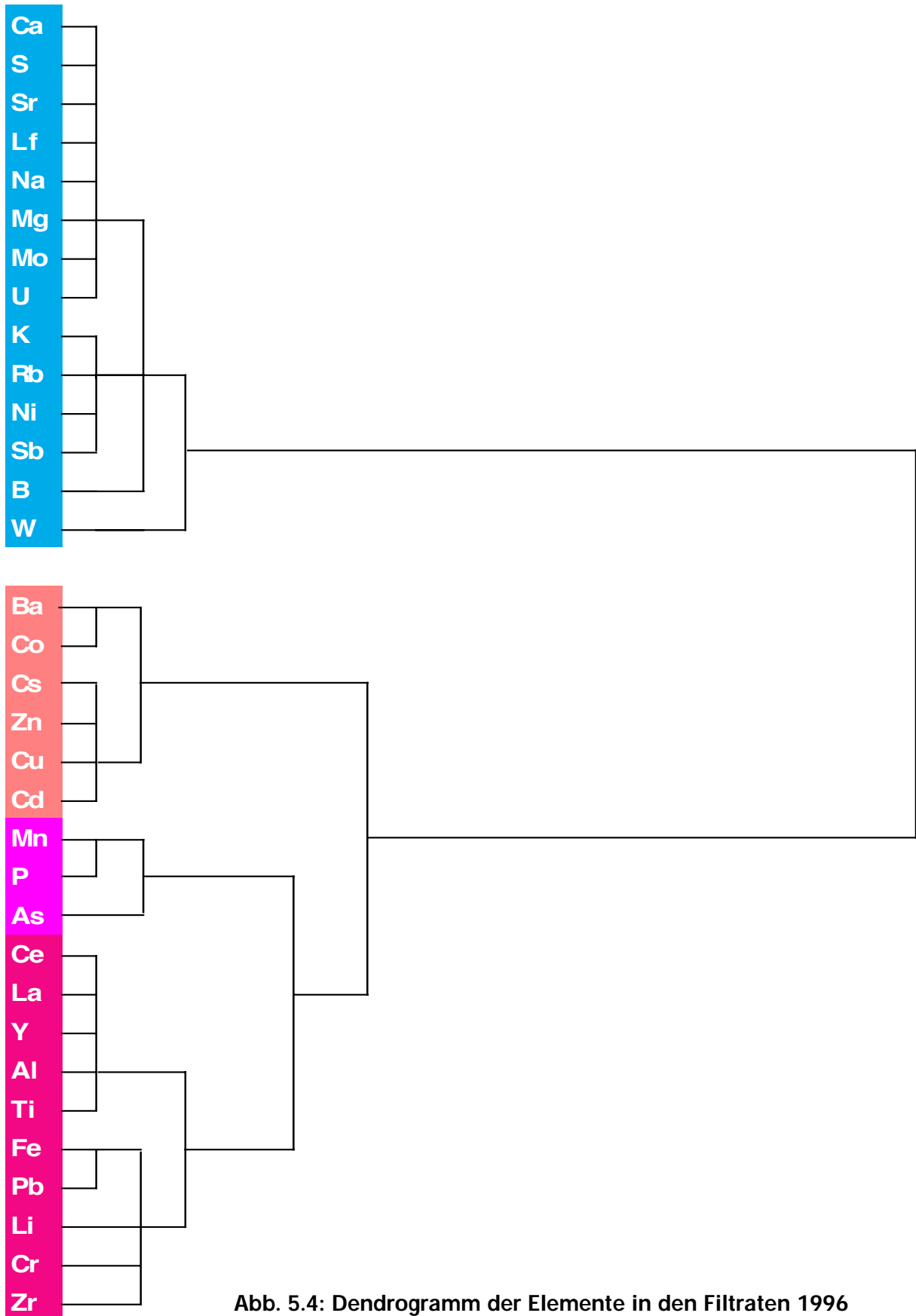


Abb. 5.4: Dendrogramm der Elemente in den Filtraten 1996

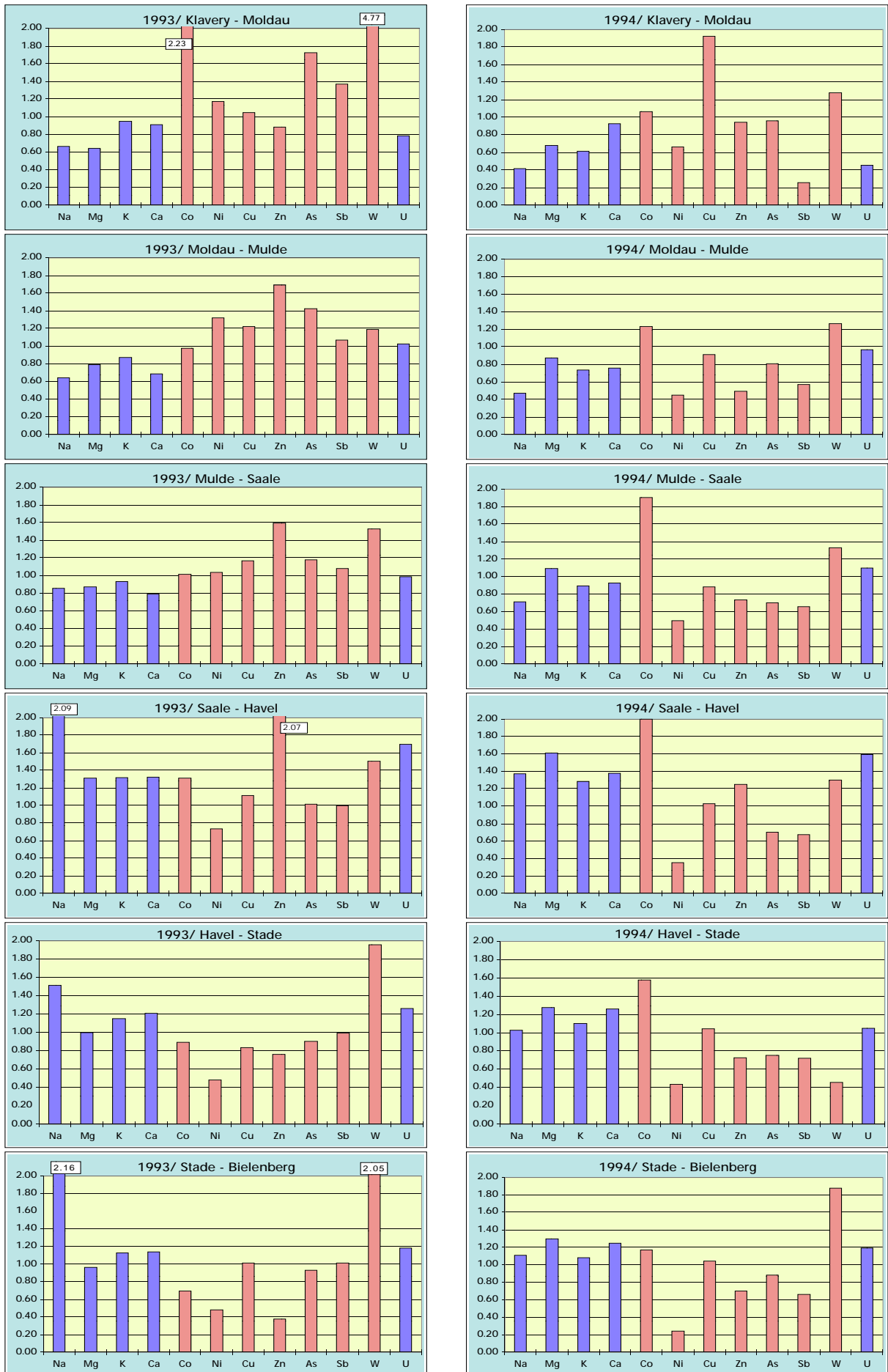


Abb. 5.6: Elementmuster der Filtrate 1993, 1994



Abb. 5.7: Elementmuster der Filtrate 1995, 1996

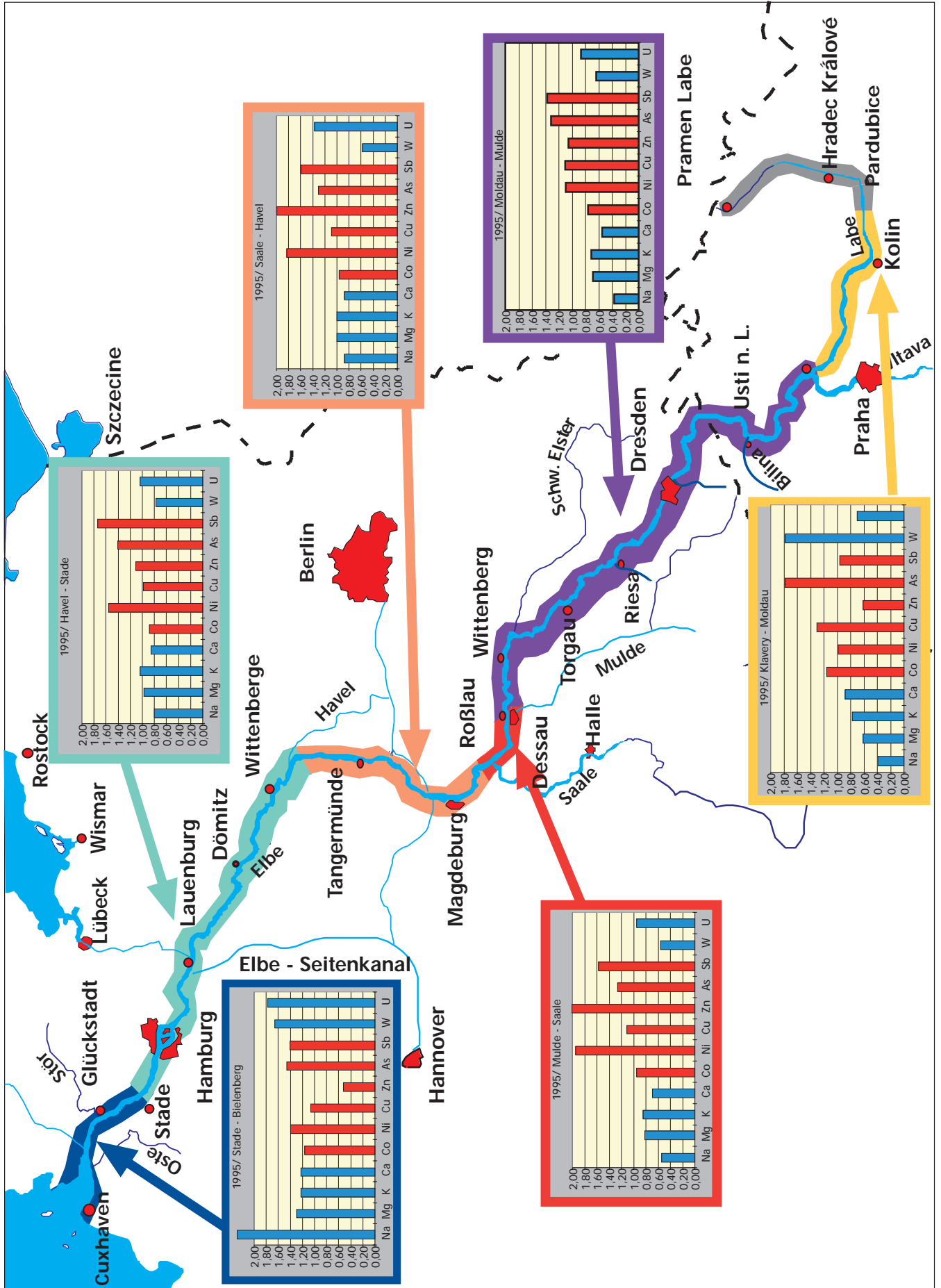


Abb. 5.8: Elbabschnitte mit unterschiedlichen Elementmustern in den Filtraten (1995)

5.2 Elementmusterverteilungen bei den Schwebstoffen

5.2.1 Ähnlichkeiten der Elemente

Ähnlich wie bei den Filtraten wurde auch bei den Schwebstoffen mit Hilfe von Clusteranalysen untersucht, welche der analysierten Elemente im Längsprofil der Elbe ein ähnliches Verhalten aufweisen. Es wurden nur die Elbeproben im Bereich von Verdek bis zur Mündung betrachtet (ohne die Probennahmestellen in den Nebenflüssen und bei den Synthestia-Werken). Die Ergebnisse für die einzelnen Meßkampagnen sind in den Dendrogrammen der **Abbildungen 5.9 - 5.12** dargestellt. Elemente einer Gruppe mit ähnlichem Verhalten sind in einer Farbe gekennzeichnet. Die gefundenen Gruppeneinteilungen sind zum Teil nicht sehr stabil und hängen zusätzlich vom genau gewählten Auswertebereich ab.

Generell lassen sich Elemente mit stark anthropogener Beeinflussung von Elementen mit meist geogenem Charakter unterscheiden. In die erste Klasse der in ihren spezifischen Konzentrationen erhöhten Elemente werden die Elemente Be, P, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi und U eingruppiert (s. **Abb. 5.13**). Der verbindende Charakter ist dabei der relativ starke Konzentrationsabfall im Bereich des Hamburger Hafens. Die Gruppe der "geogenen" Elemente enthält für die Jahre 1993 bis 1995 eine aus vielen Lanthanoiden und Yttrium gebildete Untergruppe. Diese Seltenerdmetalle treten zusammen mit Phosphor im Elbabschnitt bei Valy/Klavary in relativ hohen Konzentrationen auf und werden wohl vor allem durch die Synthestia-Werke in die Elbe eingeleitet. Die weiteren Untergruppen sind meist nicht sehr stabil. Dennoch gibt es bei einigen Elementen immer wieder große Ähnlichkeiten zwischen ihren Konzentrationsverläufen. So findet man z. B. für alle Kampagnen Zn und Cd oder Zr und Hf vergesellschaftet. Aber auch die im Ästuar durch Nordseeeintrag erhöhten Elemente B, Ca, Mg, Na, S und Sr gehören meist einer Gruppe an.

Zur Übersicht sind in der **Abb. 5.13** die Lage der untersuchten Elemente im Periodensystem und ihre Aufteilung auf die zwei stabilen Gruppen von Elementen wiedergegeben.

Auch mit den Daten der Schwebstoffanalytik sind wieder PCA-Rechnungen durchgeführt worden. Nach einer Faktorrotation werden im wesentlichen die gleichen Ähnlichkeiten zwischen den Elementen festgestellt, wie sie auch bei den Clusteranalysen gefunden werden. Eine Hauptkomponente korreliert hoch mit den meisten der als geogen klassifizierten Elemente. Eine weitere Hauptkomponente erklärt vor allem die gemeinsame Varianz der Lanthanoiden. Ein dritter und 1993 und 1994 auch der vierte Faktor sind eng mit vielen der anthropogen beeinflussten Elemente verknüpft. 1995 und 1996 ist der vierte Faktor mit den im Ästuar angereicherten Elementen hoch beladen.

5.2.2 Ähnlichkeiten der Probennahmestellen

Zur Prüfung, welche Proben bezüglich der untersuchten Elemente im Schwebstoff ähnliche Konzentrationsverhältnisse aufweisen, wurde eine Clusteranalyse für die Orte der Probenahmen durchgeführt. Ähnlich wie bei den Filtraten findet man auch bei den Schwebstoffen die mit der Clusteranalyse als ähnlich klassifizierten Probennahmestellen beieinanderliegend in den gleichen Elbabschnitten. Durch die Zusammenfassung der Probennahmestellen mit ähnlichen Elementmustern kommt es zur Unterteilung der Elbe in etwa fünf deutlich verschiedene Elbabschnitte, die ähnlich wie bei den Filtraten für die einzelnen Meßkampagnen leicht variieren. Nur im tschechischen Teil der Elbe oberhalb etwa der Moldaumündung gibt es keine homogenen Bereiche. Dies liegt wohl daran, daß aufgrund der geringen Wasserführung im Oberlauf der Elbe lokale äußere Einflüsse wie z. B. Mündungen von Nebenflüssen und punktuelle Einleitungen signifikante Auswirkungen auf die Elementkonzentrationen haben, möglicherweise haben auch die vielen Staustufen einen Einfluß.

Es zeigt sich, daß die gefundenen Einteilungen in Elbabschnitte von der Auswahl der Probennahmestellen und Elemente abhängig sind: Bei Verkleinerung des Auswertebereiches treten Havel und Mulde häufig stärker als Abschnittsgrenzen hervor. Bei Auswahl der Elemente nur aus der "geogenen Gruppe" zeichnet sich der Einfluß der Havel deutlicher ab, bei Auswahl aus der "anthropogenen Gruppe" dagegen der Einfluß der Mulde.

Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf den Elbebereich von etwa Verdek bis Cuxhaven und bei Einbeziehung aller Elemente, die ohne allzu große Datenlücken bestimmt wurden.

Für die Kampagne von Oktober 1993 findet man so die Moldau, die Mulde, die Havel und den Hamburger Hafen als Abschnittsbegrenzungen. Die Moldau erhöht vor allem die Silber-, Gold- und Urangehalte der Elbschwebstoffe, erniedrigt aber die Gehalte der Elbe für eine ganze Reihe von Elementen (z. B. Zn, Cd, Hg, Seltenerdmetalle u.a.). Die Mulde belastet die Elbe besonders mit As, Mo, Cd, Sn, W und U. Die Havel verdünnt in der Regel die Elbschwebstoffe, außer bei den Elementen P, S, Ca und Br. Im Hamburger Hafen zeigen alle Elemente, die in die anthropogene Gruppe einsortiert wurden, eine starke Abnahme in Flußrichtung.

Für die Probennahmekampagne vom Mai 1994 ergibt die Clusteranalyse Abschnittsgrenzen bei Klavary, bei etwa Riesa, bei der Havel- und unterhalb der Lüheemündung. Betrachtet man nur den Bereich unterhalb der Moldaumündung und nur die von der ARGE ELBE untersuchten Elemente As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb und Zn verschwindet die Abschnittsgrenze bei Riesa und bildet sich dafür beim Zufluß der Mulde.

Für die Proben vom September 1995 findet man die gleichen Abschnitte wie für diejenigen vom Oktober 1993, nämlich bei den Mündungen von Moldau, Mulde und Havel und am Ausgang des Hamburger Hafens. Zusätzlich tritt noch eine Abspaltung der Brackwasserzone bei Grauerort auf. Wählt man nur die "geogenen" Elemente aus, verschiebt sich die Abschnittsgrenze von der Mulde- zur Saalemündung, die sich besonders durch einen hohen Calciumeintrag hervorhebt.

Bei den Ergebnissen der Clusteranalyse für April 1996 wird ähnlich wie für Mai 1994 die Mulde als Abschnittsbildner vermißt. Bei Beschränkung auf die Gruppe der "anthropogenen" Elemente tritt aber auch hier die Mulde wieder hervor, zusätzlich aber auch die Müglitz, die durch besonders hohe Werte von As, Mo, W und Bi auffällt.

Bei der weiteren Auswertung wurde entsprechend wie bei den Filtratuntersuchungen vorgegangen. Als Konsequenz der unterschiedlichen Abschnitte bei den verschiedenen Kampagnen wurde, ausgehend von den Ergebnissen der Clusteranalysen, eine Unterteilung der Elbe in sieben Abschnitte fest vorgegeben und mit Hilfe der Diskriminanzanalyse überprüft, ob diese Abschnitte hinsichtlich der gemessenen Elementgehalte im Schwebstoff deutlich zu unterscheiden sind. Der bei den Filtraten als ein Abschnitt festgelegte Bereich von der Havel bis Stade wurde bei den Schwebstoffuntersuchungen wegen des besonderen Transportverhaltens von Schwebstoffen im Hamburger Hafen noch einmal unterteilt. Im einzelnen wurden die folgende Elbabschnitte gewählt (s. **Abb. 5.16**):

- von Verdek bis zur Moldaumündung,
- von der Moldau- bis zur Muldemündung,
- von der Mulde- bis zur Saalemündung,
- von der Saale- bis zur Havelmündung,
- von der Havelmündung bis Hamburg,
- von Hamburg bis Stade/Glückstadt und
- von Stade/Glückstadt bis Cuxhaven.

Dabei wurde ähnlich wie bei den Filtraten berücksichtigt, daß Saale und Havel die Elbe anfangs nur auf der Seite ihrer Einmündungen beeinflussen. Schon mit einem Teil aller untersuchten Elemente konnte diese Einteilung vollständig reklassifiziert werden. So wurden selbst die von der ARGE ELBE routinemäßig erfaßten Elemente Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg und Pb für die Kampagnen von 1994 bis 1996 nur etwa zur Hälfte benötigt. Auch bei den Schwebstoffen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden, welches nach Reduzierung korrelativer Zusammenhänge und Eliminierung mehr zufälliger Konzentrationsschwankungen die am stärksten diskriminierenden Elemente sind.

Nach dem gleichen Verfahren, wie es im Kap. 5.1.2 für die Filtrate beschrieben ist, wurden für die Elbabschnitte charakteristische Elementmuster der spezifischen Schwebstoffkonzentrationen ermittelt. Die so erhaltenen Elementmuster sind in den **Abb. 5.14 - 5.15** wie-

dergegeben. Zur Übersichtlichkeit wurden in den Diagrammen nur die oben erwähnten, von der ARGE ELBE routinemäßig überwachteten Elemente, erweitert um Al und Elbe-typische Elemente wie Ag, Sb und U dargestellt.

Es ergeben sich für die einzelnen Elbabschnitte charakteristische Elementverteilungsmuster. Der kurze Abschnitt von der Mulde- bis zur Saalemündung ähnelt im Jahr 1993 dem davorliegenden Abschnitt von der Moldau- bis zur Muldemündung, in den Jahren 1994 bis 1996 dagegen mehr dem nachfolgenden Abschnitt von der Saale bis zur Havel. Insgesamt betrachtet sind die Elementmuster über den untersuchten Zeitraum nicht stabil. Ursache sind wohl die andauernden Veränderungen an der Elbe, insbesondere die Inbetriebnahme von Klärwerken und die stoßweisen punktuellen Einleitungen. Für den Bereich unterhalb der Moldaueinmündung scheint sich in den letzten beiden Probennahmejahren jedoch eine Stabilisierung anzudeuten. Eine weitere für 1998 geplante Untersuchung wird möglicherweise diesen Trend bestätigen.

Die in die Elbekarte (**Abb. 5.16**) beispielhaft eingetragenen Muster sind die für die Kampagne vom September 1995 ermittelten.

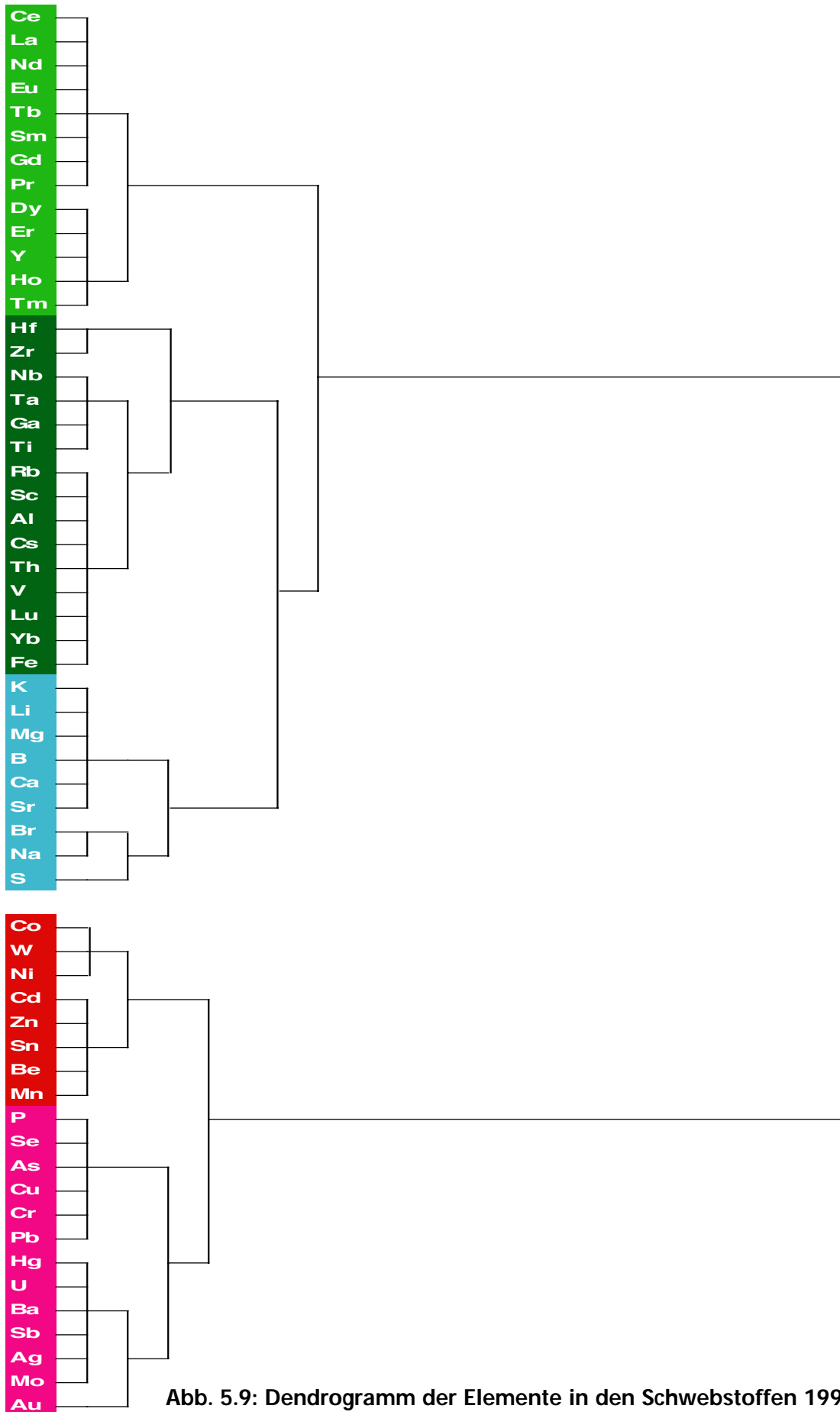


Abb. 5.9: Dendrogramm der Elemente in den Schwebstoffen 1993

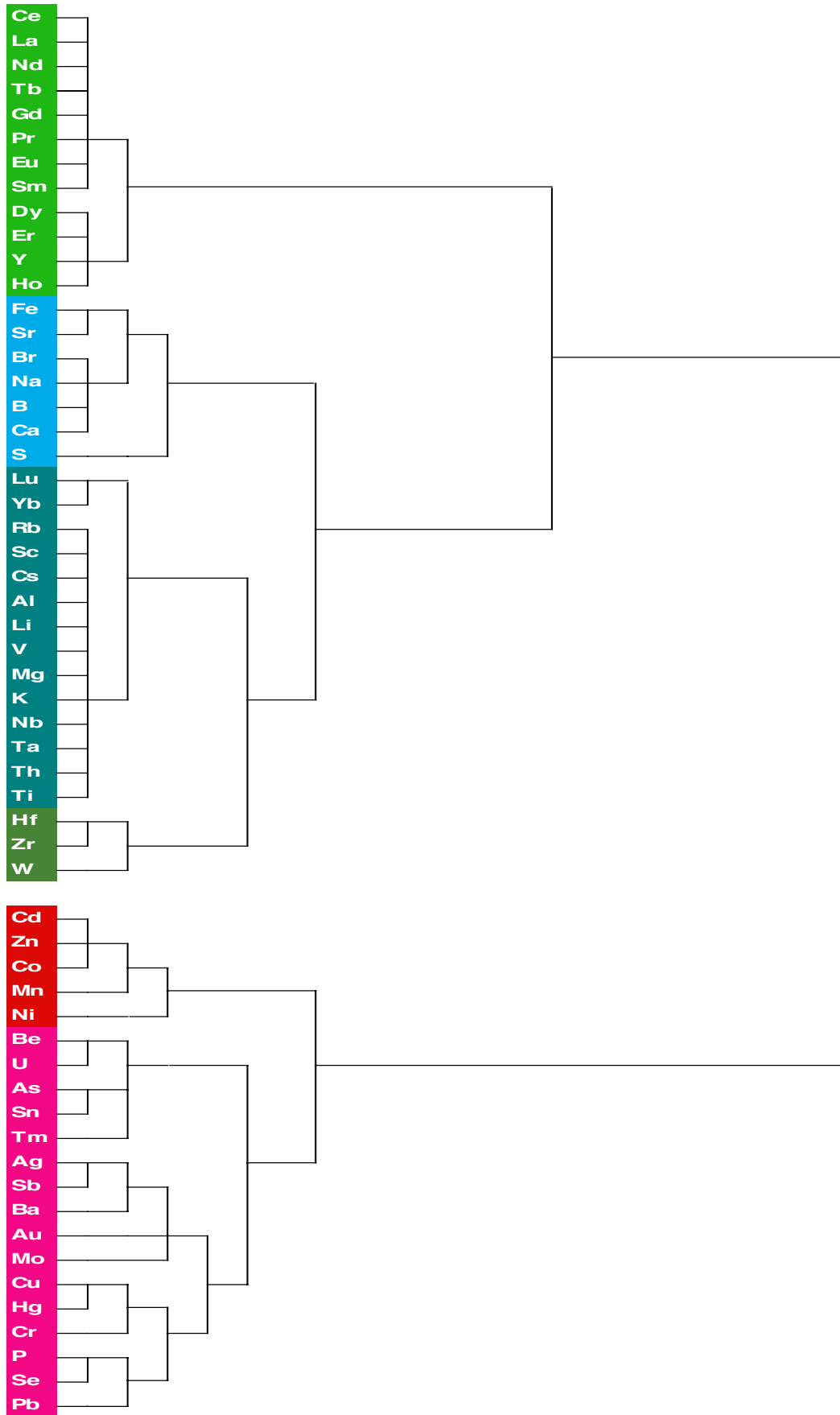


Abb. 5.10: Dendrogramm der Elemente in den Schwebstoffen 1994

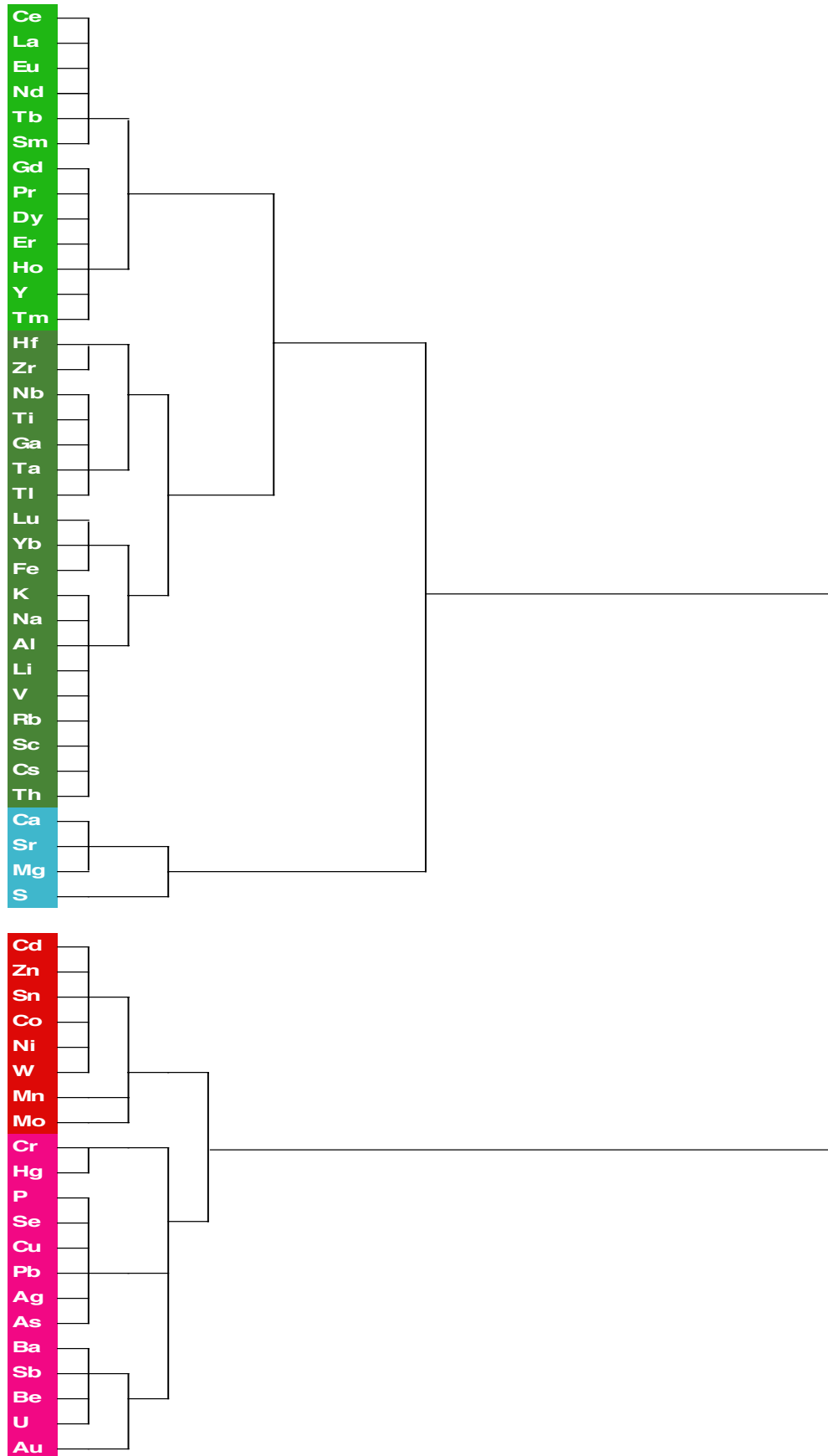


Abb. 5.11: Dendrogramm der Elemente in den Schwebstoffen 1995

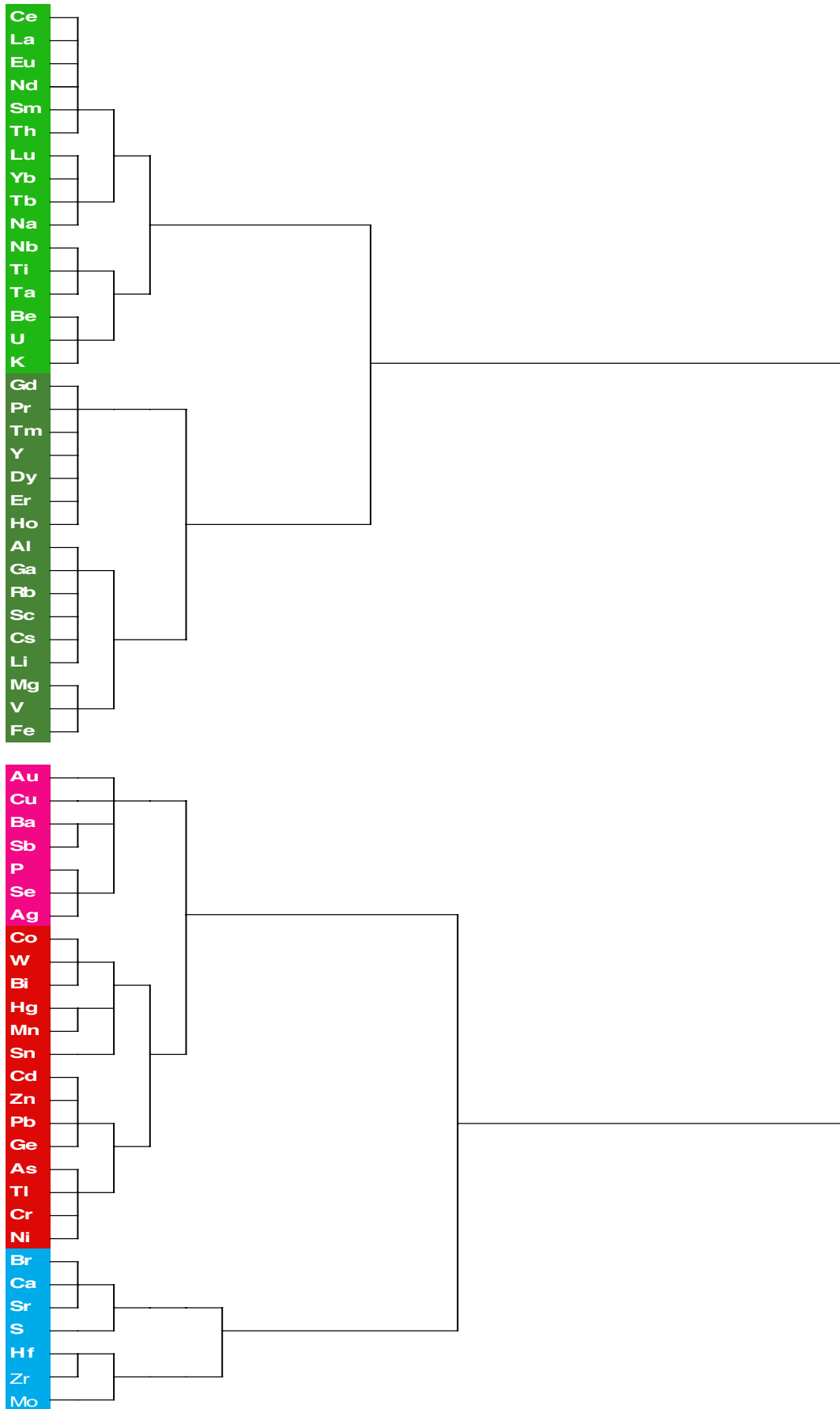


Abb. 5.12: Dendrogramm der Elemente in den Schwebstoffen 1996

In Schwelbstoffen bestimmte Elemente

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|------|-----|----|-----|------|-------|----|-----|------|-----|----|------|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ia | IIa | IIIa | IVa | Va | VIa | VIIa | VIIIa | Ib | IIb | IIIb | IVb | Vb | VIIb | VIIIb | | | | | | | | | |
| H | Be | Mg | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | B | C | N | O | F | | | | | | | | |
| Li | B | Al | Si | P | S | Cl | Ar | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | B | C | N | O | F | | | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | | | | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | | | | | | | |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Ha | Sg | Ns | Hs | Mt | | | | | | | | | | | | | | | |

Lanthanoide und Actinoide

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No |

überwiegend geogen beeinflusste Elemente

Li, B, Na, Mg, Al, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Fe, Ga, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th

überwiegend anthropogen beeinflusste Elemente

Be, P, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, U

Abb. 5.13: Elementgruppen in Elbeschwebstoffen 1993 - 1996

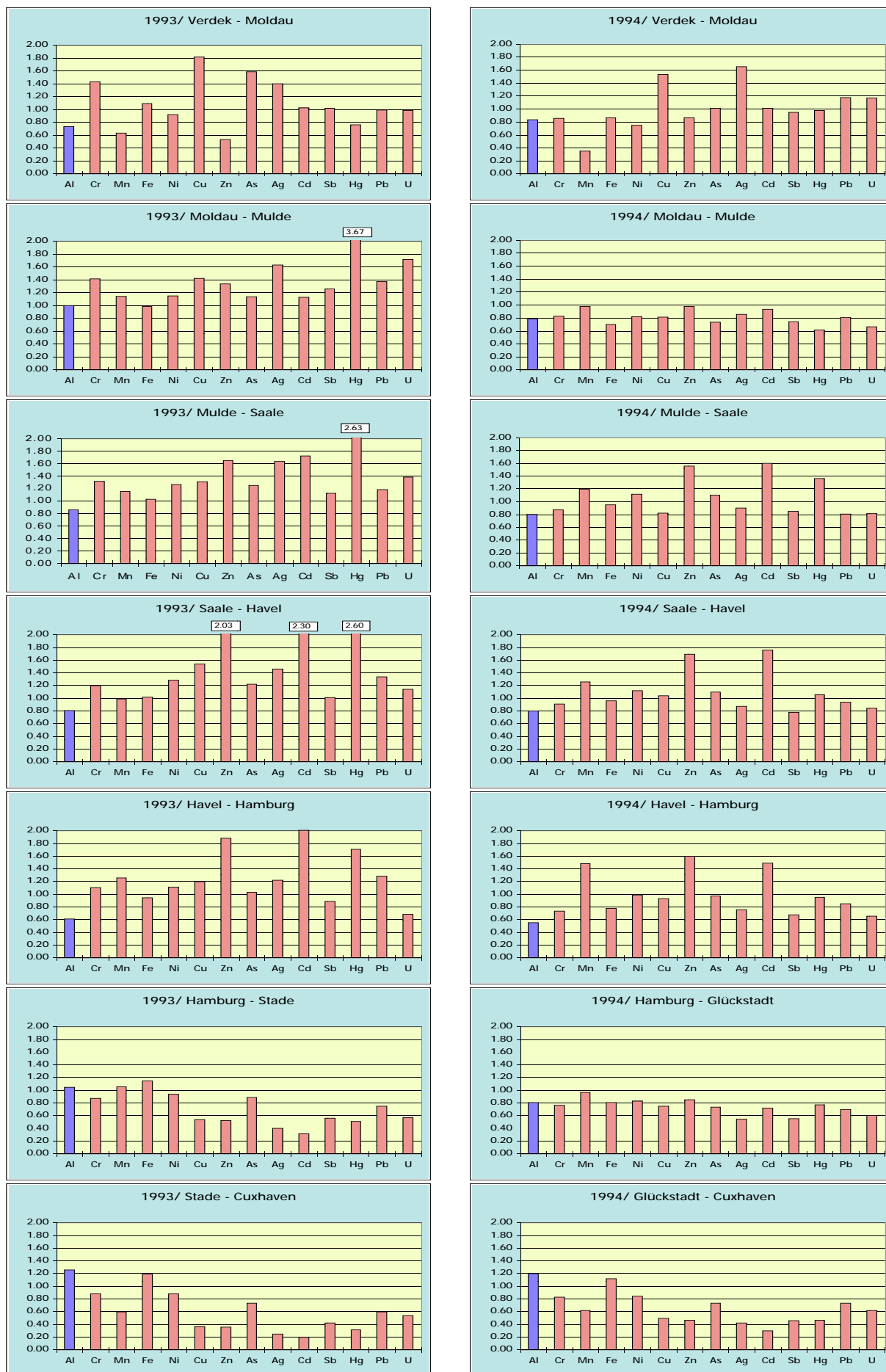


Abb. 5.14: Elementmuster der Schwebstoffe 1993, 1994



Abb. 5.15: Elementmuster der Schwebstoffe 1995, 1996

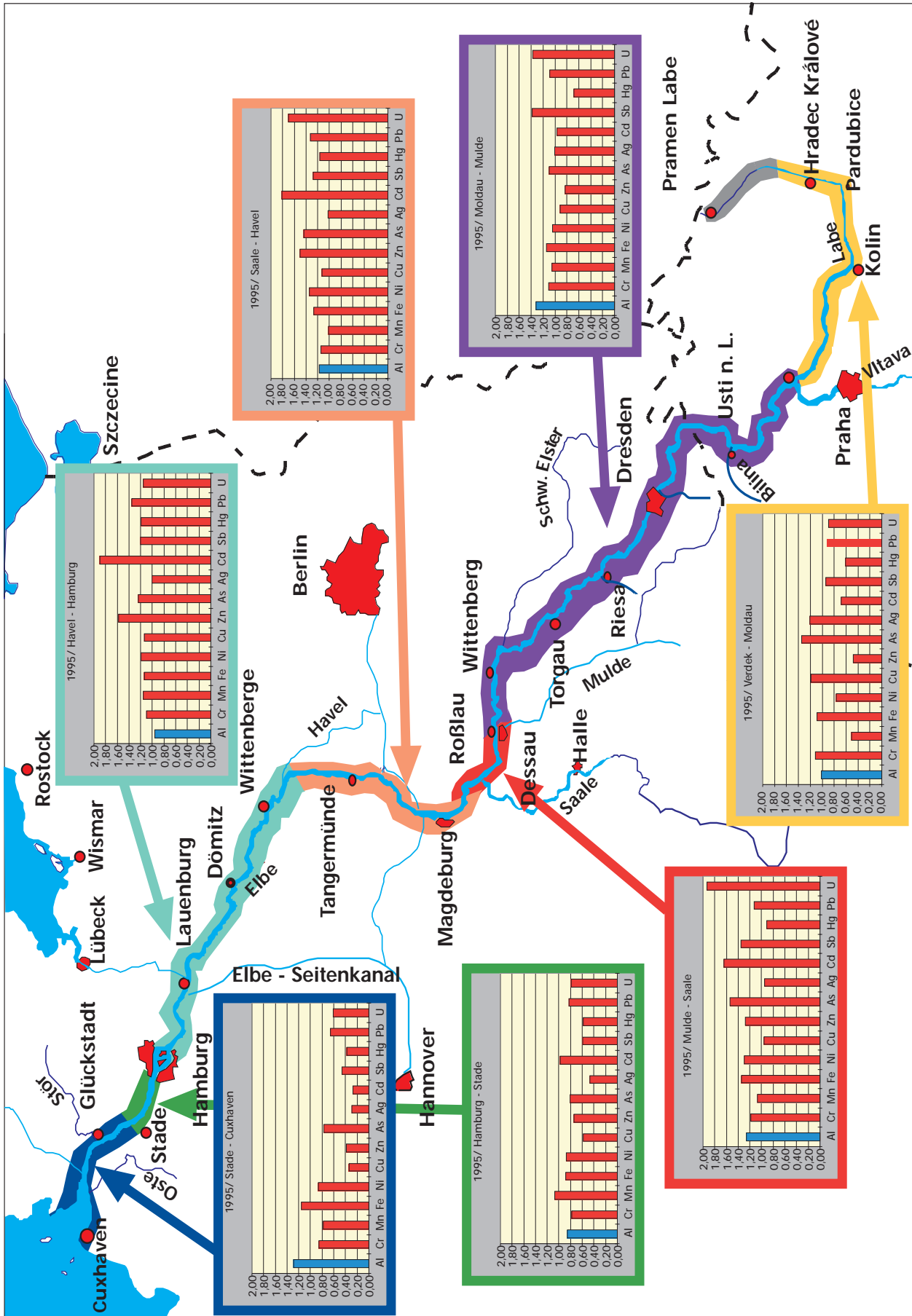


Abb. 5.16: Elbabschnitte mit unterschiedlichen Elementmustern in den Schwebstoffen

5.3 Elementmusterverteilungen bei den Oberflächensedimenten

5.3.1 Ähnlichkeiten der Elemente

Ähnlich wie bei den Filtraten und Schwebstoffen wurde auch bei den Oberflächensedimenten mit Hilfe von Clusteranalysen untersucht, welche der analysierten Elemente im Längsprofil der Elbe ein ähnliches Verhalten aufweisen. Die Probennahmestellen in den Nebenflüssen, bei den Synthesia-Werken, bei Pillnitz (links) und Stade (rechts) wurden wegen diverser Ausreißer bei den Elementkonzentrationen von der Clusteranalyse ausgeschlossen. Die Ergebnisse für die beiden Meßkampagnen sind in den Dendrogrammen der **Abb. 5.17** und **5.18** dargestellt. Elemente einer Gruppe mit ähnlichem Verhalten sind in einer Farbe gekennzeichnet. Die gefundenen Gruppeneinteilungen sind zum Teil nicht sehr stabil und hängen zusätzlich vom genau gewählten Auswertebereich ab.

Generell lassen sich wie bei den Schwebstoffen Elemente mit stark anthropogener Beeinflussung von Elementen mit meist geogenem Charakter unterscheiden. In die erste Klasse der in ihren spezifischen Konzentrationen erhöhten Elemente werden ebenso wie bei den Schwebstoffen die Elemente P, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, W, Hg, Tl, Pb, Bi und U eingruppiert (s. **Abb. 5.19**). Die bei den Schwebstoffen zusätzlich anthropogen eingestuften Elemente Be, Ge und Au gehören bei den Sedimenten zur Gruppe der überwiegend geogen beeinflussten Elemente. Diese "geogene" Gruppe ist inhomogener und enthält einige Untergruppen, bei denen u. a. die Ähnlichkeiten zwischen den Seltenerdmetallen und die Nordseebeeinflussung erkennbar werden (vergl. Schwebstoffe).

Zur Übersicht sind in der **Abb. 5.19** die Lage der untersuchten Elemente im Periodensystem und ihre Aufteilung auf die zwei stabilen Elementgruppen wiedergegeben.

Die Hauptkomponentenanalyse mit Rotation der Faktoren liefert auch bei den Sedimenten ähnliche Elementzusammengehörigkeiten wie die Clusteranalyse. Die in ihren Konzentrationen anthropogen bzw. geogen beeinflussten Elemente werden voneinander getrennt. Zusätzlich wird die Varianz der meisten Lanthanoiden gemeinsam durch einen eigenen Faktor erklärt. Weitere Details werden hier nicht beschrieben, weil sie zum Teil von den Ausgangsbedingungen abhängen.

5.3.2 Ähnlichkeiten der Probennahmestellen

Auch mit den Daten der Sedimentanalysen wurde eine Clusteranalyse für die Probennahmestellen durchgeführt, um zu prüfen, welche Proben bezüglich der untersuchten Elemente im Sediment ähnliche Konzentrationsverhältnisse aufweisen. Die Ergebnisse sind nicht so deutlich wie bei den Filtraten und Schwebstoffen.

Bei Verwendung aller Elemente liegen für die Sedimente vom Oktober 1992 die mit der Clusteranalyse als ähnlich eingruppierten Probennahmestellen nicht dicht beieinander, sondern streuen zum Teil über weite Bereiche der Elbe. Nur der Elbabschnitt unterhalb Hamburgs trennt sich deutlich ab. Betrachtet man jedoch die geogen und die anthropogen beeinflussten Elemente getrennt, so ergeben sich für die ähnlichen Probennahmeorte doch zusammenhängende Abschnitte. Bei Verwendung der "geogenen" Elemente zeigen sich die folgenden Bereiche mit ähnlichen Elementkonzentrationsverhältnissen: Horenice bis Saalezufluß, Saale- bis Haveleinmündung, Havelmündung bis Hamburger Hafen und schließlich Hamburg bis Cuxhaven. Benutzt man dagegen nur die anthropogen beeinflussten Elemente zur Klassifizierung, so ergeben sich etwa die Abschnitte: Horenice bis Vanov, Vanov bis Muldemündung, (Mulde- bis Saalemündung), Saalemündung bis Schnackenburg, Schnackenburg bis Hamburg und Hamburg bis Cuxhaven.

Für die Sedimente vom Oktober 1995 liegen die ähnlichen Probennahmeorte bei Verwendung aller Elemente nebeneinander. Nur eine Gruppe spaltet in zwei Abschnitte auf und wird durch einen dritten, unähnlichen Abschnitt getrennt: der Bereich von Opatovice bis Vanov ähnelt bezüglich der spezifischen Elementkonzentrationen dem Bereich von Pretsch bis zur Mulde. Die anschließenden Abschnitte reichen von der Mulde-/Saalemündung bis Neu Darchau, von Neu Darchau bis Hamburg und von Hamburg bis Cuxhaven. Betrachtet man nur die "geogenen" Elemente so ergeben sich im wesentlichen drei Abschnitte mit zum Teil geringer Überlappung: Horenice bis etwa Tangermünde, Tangermünde bis Hamburger Hafen und Hamburg bis Cuxhaven. Zieht man die "anthropogenen" Elemente für die Clusteranalyse heran, so ergeben sich ebenfalls drei Gruppen, von denen sich zwei über mehrere Abschnitte der Elbe erstrecken und die dritte wiederum den Tidebereich ausmacht.

Bei der weiteren Auswertung wurde entsprechend wie bei den Schwebstoffuntersuchungen vorgegangen. Um die vorhandenen Zufälligkeiten der verschiedenen Kampagnen auszugleichen, wurde, ausgehend von den Ergebnissen der Clusteranalysen, eine Unterteilung der Elbe in sieben Abschnitte fest vorgegeben und mit Hilfe der Diskriminanzanalyse überprüft, ob diese Abschnitte hinsichtlich der gemessenen Elementgehalte im Sediment deutlich zu unterscheiden sind. Im einzelnen wurden die folgende Elbabschnitte gewählt (s.

Abb. 5.21):

- von Horenice bis Vanov,
- von Vanov bis zur Muldemündung,
- von der Mulde- bis zur Saalemündung,
- von der Saale- bis zur Havelmündung,
- von der Havelmündung bis Hamburg,
- von Hamburg bis Stade und
- Stade bis Cuxhaven.

Für die Sedimente von 1995 konnte schon mit einer kleinen Auswahl aller untersuchten Elemente diese Einteilung vollständig reklassifiziert werden, z. B. mit den Elementen Cd, Al, Ag, Hg, Mn und U. Bei ausschließlicher Verwendung der von der ARGE ELBE routinemäßig erfaßten Elemente Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg und Pb kam es jedoch zu drei fehlerhaften Zuordnungen. Für die Sedimentproben von 1992 gelang überhaupt keine 100%ige Reklassifizierung der vorgegebenen Gruppeneinteilung, aber mit den Elementen Zn, Al, P, Ag, B, U, Ni und Cr konnte eine 98,5%ige Wiederfindung (eine Fehlzuordnung) erzielt werden. Auch bei den Sedimenten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig untersucht werden, welches nach Reduzierung korrelativer Zusammenhänge und Eliminierung mehr zufälliger Konzentrationsschwankungen die am stärksten diskriminierenden Elemente sind.

Nach dem gleichen Verfahren, wie es im Kap. 5.1.2 für die Filtrate beschrieben ist, wurden für die Elbabschnitte charakteristische Elementmuster der spezifischen Sedimentkonzentrationen ermittelt. Die so erhaltenen Elementmuster sind in der **Abb. 5.20** wiedergegeben. Zur Übersichtlichkeit wurden in den Diagrammen - wie bei den Schwebstoffen - nur die oben erwähnten, von der ARGE ELBE routinemäßig überwachteten Elemente, erweitert um Al, Ag, Sb und U dargestellt.

Es ergeben sich für die einzelnen Elbabschnitte charakteristische Elementverteilungsmuster. Auch der kurze Abschnitt von der Mulde- bis zur Saalemündung besitzt ein eigenes Muster. Die Elementmuster verändern sich stark vom Oktober 1992 zum Oktober 1995. Dies ist auf eine deutliche, aber uneinheitliche Belastungsreduzierung der Elbesedimente zurückzuführen.

Die in die Elbekarte (**Abb. 5.20**) eingetragenen Muster sind die für die Kampagne vom Oktober 1995 ermittelten.

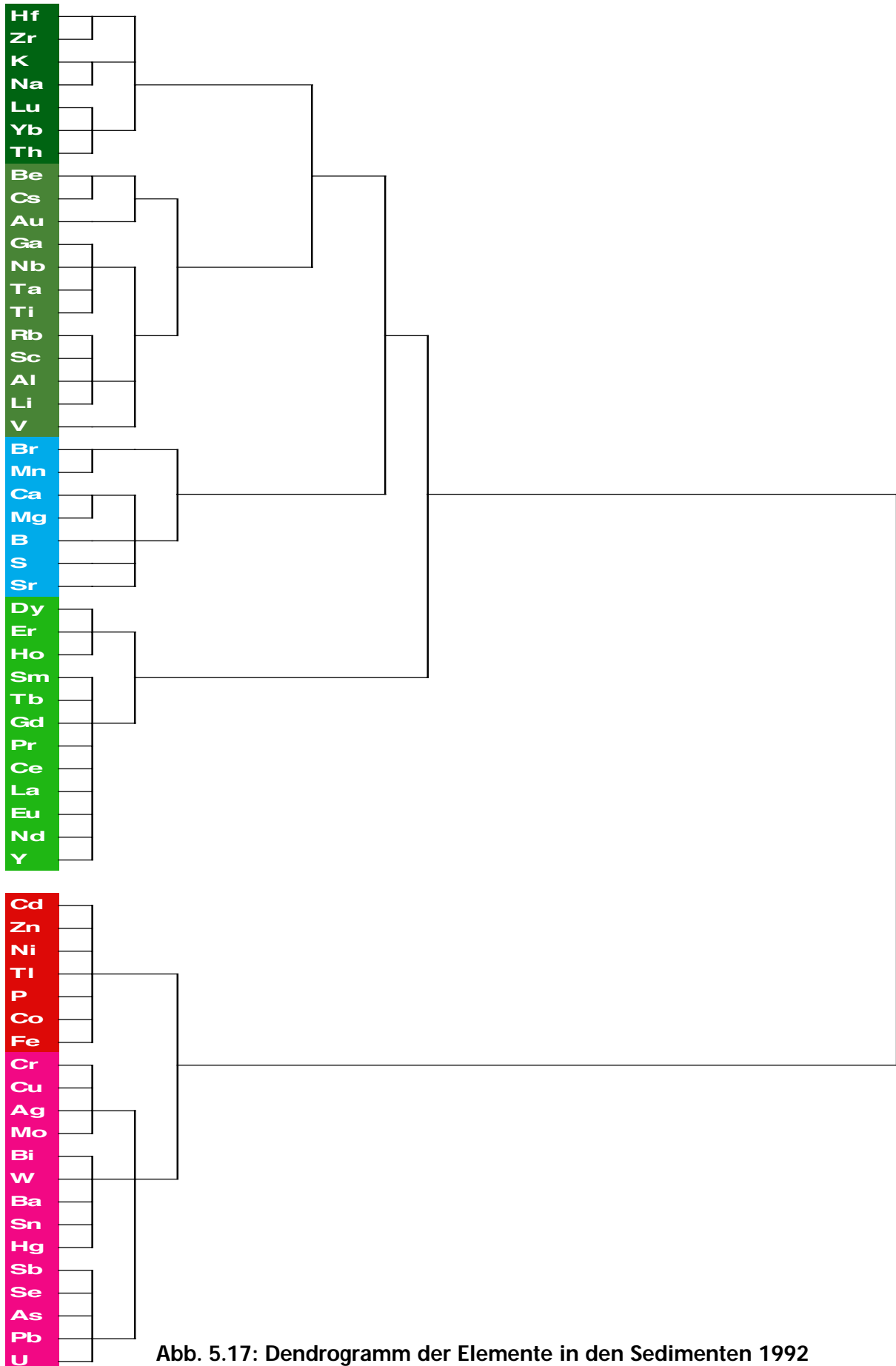


Abb. 5.17: Dendrogramm der Elemente in den Sedimenten 1992

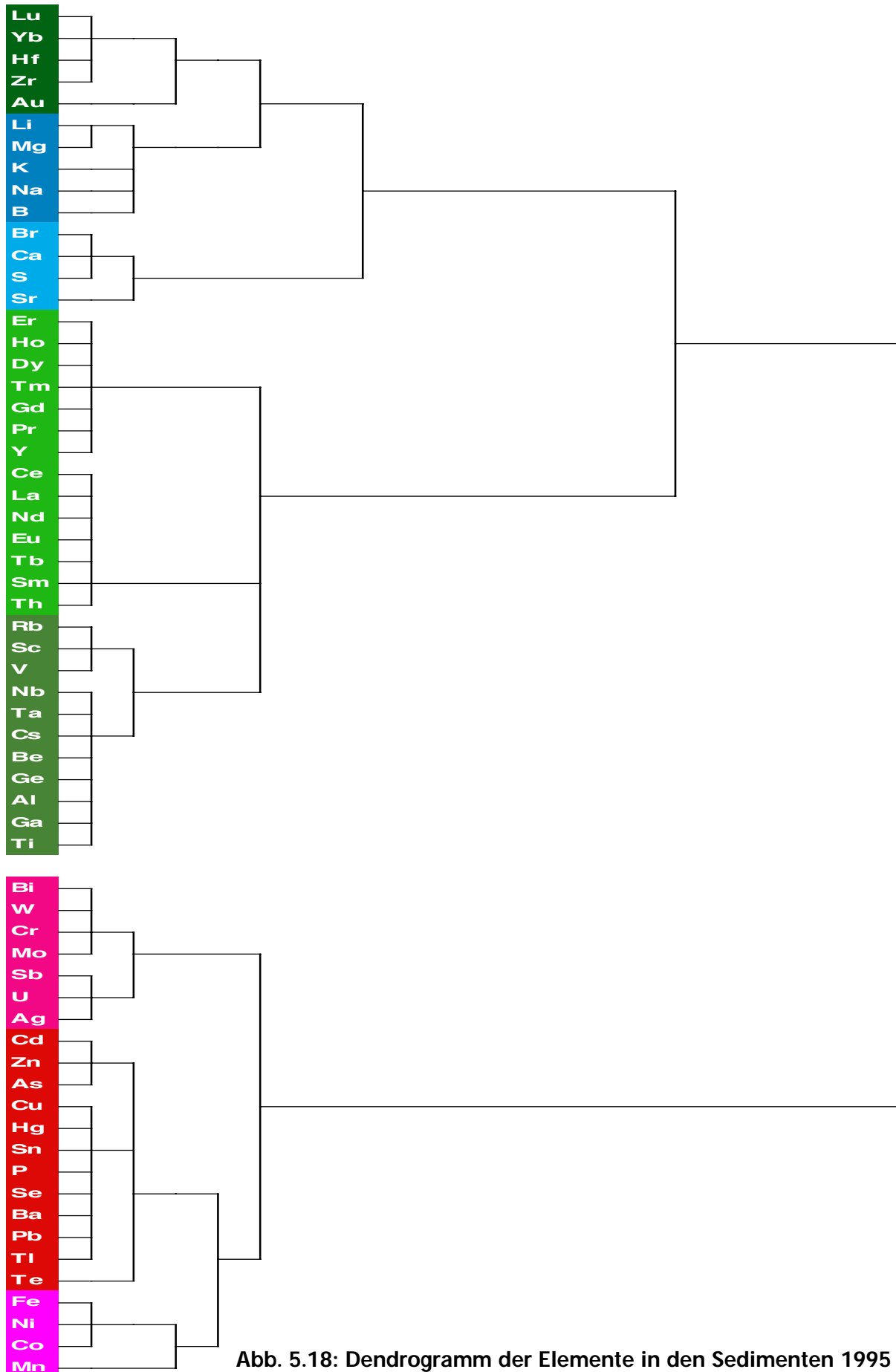


Abb. 5.18: Dendrogramm der Elemente in den Sedimenten 1995

In Sedimenten bestimmte Elemente

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-----|------|-----|----|-----|------|-------|----|-----|------|-----|----|-----|------|----|----|----|----|----|----|---|----|----|----|----|
| 1a | Ia | IIa | IIIa | IVa | Va | VIa | VIIa | VIIIa | Ib | IIb | IIIb | IVb | Vb | VIb | VIIb | | | | | | | | | | | |
| H | Li | Be | Na | Mg | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | I | Pb | Bi | Po | At |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Lanthanoide und Actinoide

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No |

überwiegend geogen beeinflusste Elemente
 Li, Be, B, Na, Mg, Al, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Ga, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, (Mn)

überwiegend anthropogen beeinflusste Elemente
 P, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, W, Hg, Tl, Pb, Bi, U (Mn)

Abb. 5.19: Elementgruppen in Elbsedimenten 1992 und 1995

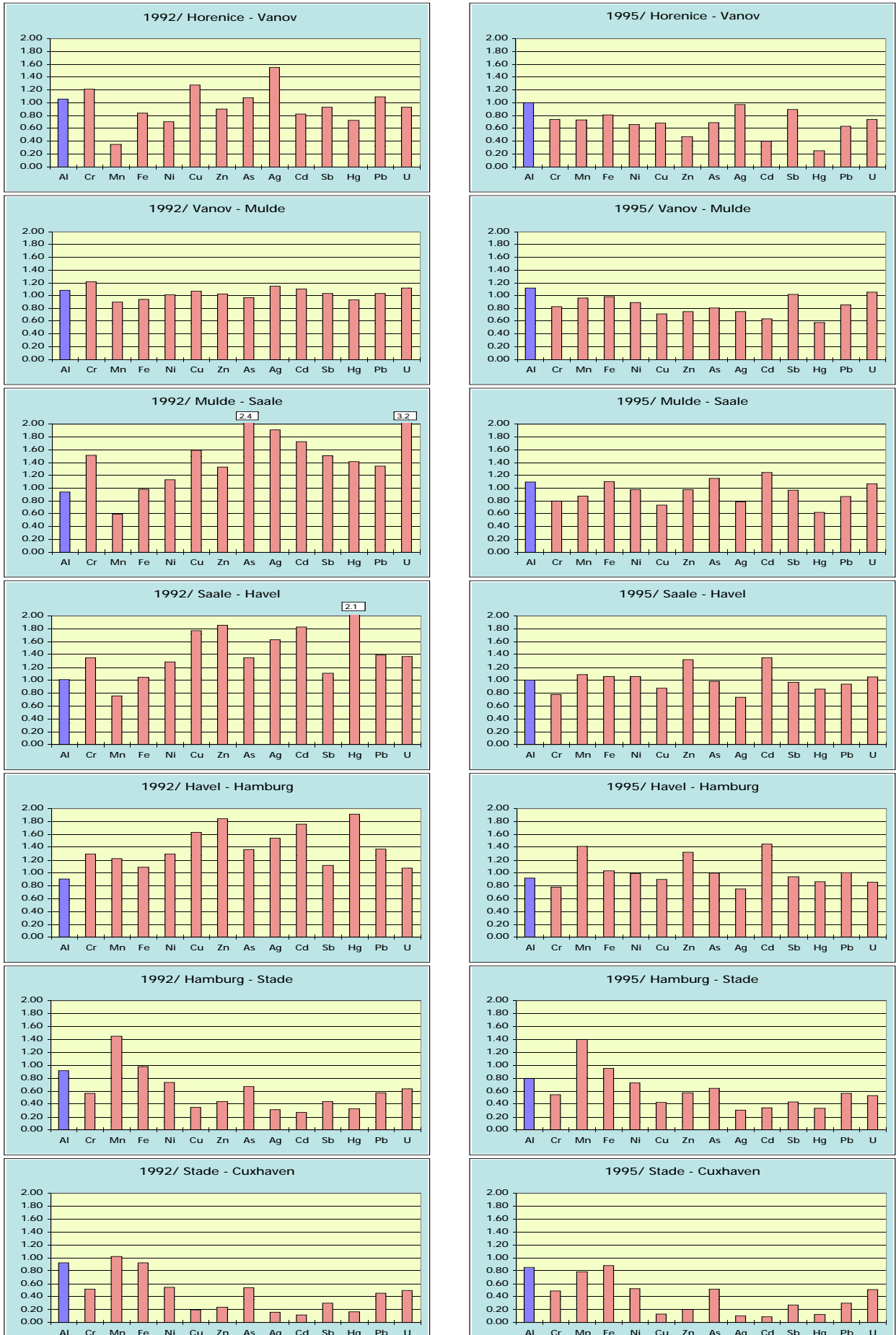


Abb. 5.20: Elementmuster der Sedimente 1992, 1995

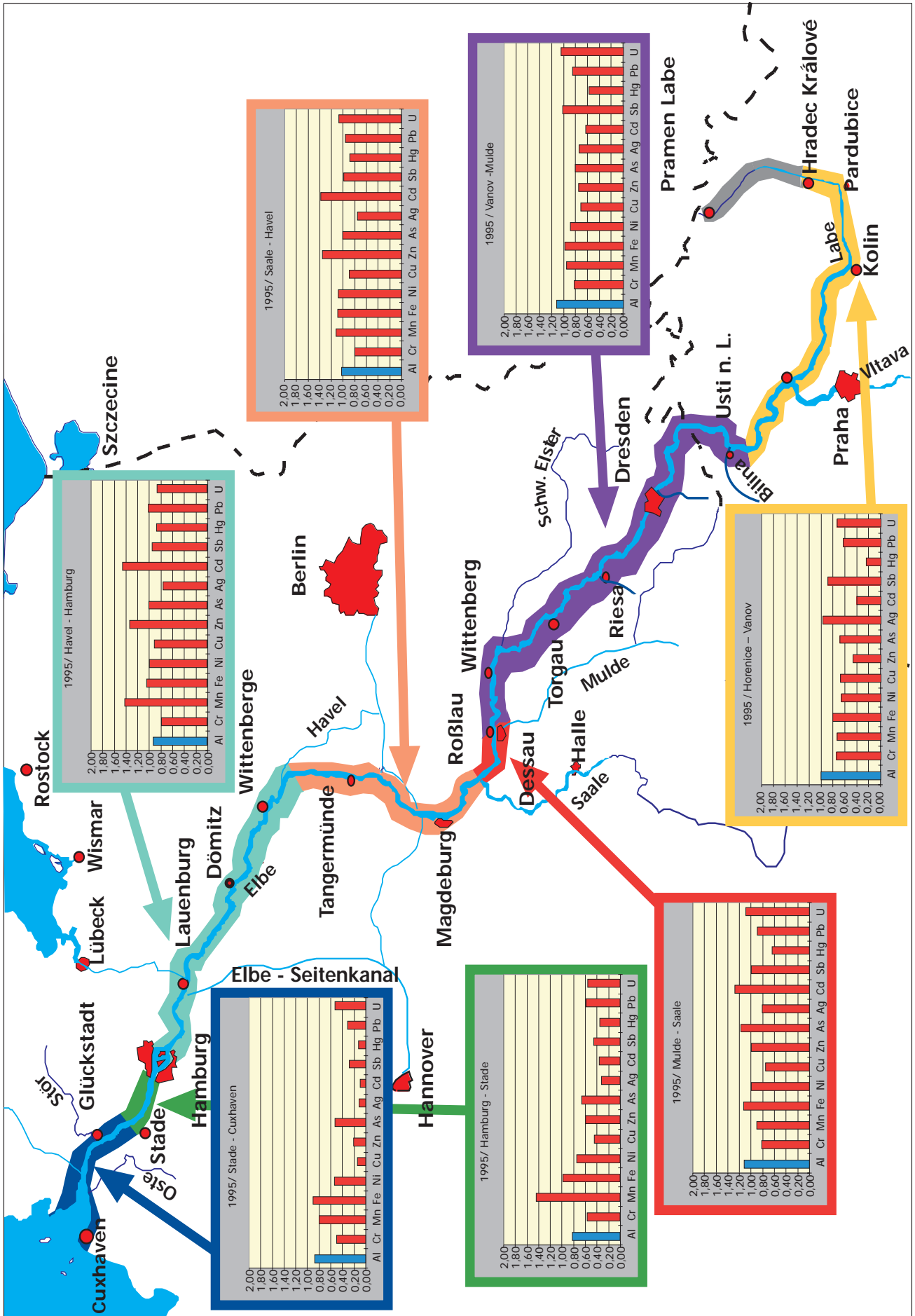


Abb. 5.21: Elbabschnitte mit unterschiedlichen Elementmustern in den Sedimenten

6 Bewertung der Ergebnisse

Auf eine Bewertung der Belastung der Elbe mit Schwermetallen und anderen Elementen auf der Basis von Gewässergüteklassen wurde im Rahmen dieser Arbeit aus folgenden Gründen bewußt verzichtet:

1. Es ist noch nicht endgültig geklärt, ob für einen neuen Bewertungsmaßstab die elbspezifischen geogenen Hintergrundwerte von den zuständigen Überwachungsbehörden akzeptiert werden und ob die Hintergrundwerte direkt oder normiert – wie beispielhaft in Kap. 4.2.2.2 gezeigt – angewendet werden sollen.
2. Die Ergebnisse dieses Projektes zeigen, daß sich die Belastung der Elbe im Untersuchungszeitraum noch in einem starken Wandel befand, so daß für jede Untersuchungskampagne und jedes Kompartiment eigene Gewässergütekarten gezeichnet werden müßten.

Anstelle dessen wurde ein ausführliches Nachschlagewerk erstellt (Band 2/3), in dem zu jedem untersuchten Parameter eine kurze zusammenfassende Beschreibung mit Medianwerten, Trendaussagen und den elbespezifischen Hintergrundwerten gegeben wird und die zugehörigen Längsprofile für alle Untersuchungszeiträume grafisch dargestellt sind. Damit ist eine schnelle Beurteilung für jeden einzelnen Parameter möglich.

Eine abschließende Bewertung der Belastung der Elbe mit Schwermetallen und anderen Elementen auf der Basis von Gewässergüteklassen wird in Bezug auf die Aktualität mit den neu zu bestimmenden Werten der geplanten Kampagne im Herbst 1998 im Rahmen des nachfolgenden "Syntheseprojektes" erfolgen.

An dieser Stelle werden die Ergebnisse aus den Längsprofiluntersuchungen für die gelöste Phase, die Schwebstoffe und die Sedimente an Hand von Standardwerten, Durchschnittskonzentrationen anderer Flüsse und den neu ermittelten elbespezifischen geogenen Hintergrundwerten (siehe Band 3/3) beurteilt.

Zum Vergleich der Elementkonzentrationen in den Elbwasserfiltraten werden die Trinkwassergrenzwerte und typischen Gehalte in anderen Flüssen herangezogen. Die Elementgehalte der Schwebstoffe und Sedimente der Elbe werden mit den neu bestimmten geogenen Hintergrundwerten der Elbauen und mit dem Internationalen Tongesteinstandard von Turekian und Wedepohl (1961) verglichen.

Tab. 6.1 sind zusätzlich noch die Verhältnisse der Mediane zu den Trinkwassergrenzwerten aufgeführt. Aus diesen Verhältnissen ist direkt abzulesen, daß die Mediane von Kalium und Schwefel im Elbwasser 50 bis 70 % der Trinkwassergrenzwerte erreichen. Die für Arsen und Mangan im Elbwasser betragen im September 1995 50 bzw. 58 % der Trinkwassergrenzwerte. Die Gehalte aller anderen vergleichbaren Elemente liegen unter 35 % der Trinkwassergrenzwerte. Ab September 1995 liegen die gelösten Gehalte von Cr, Cd, Pb, Zn und Cu in der Elbe sogar unter 1 % der Trinkwassergrenzwerte (s. **Tab. 6.1**).

In der Abbildung (**Abb. 6.1**) sind die Mediane der Elementkonzentrationen der Elbwasserfiltrate der vier Kampagnen als Bruchteile der Trinkwassergrenzwerte dargestellt. Neben einem Überblick der mittleren Belastung der Elbe lassen die nach Jahren in unterschiedlichen Farben dargestellten Balken auch die zeitlichen Variationen im Untersuchungszeitraum deutlicher erkennen.

Die Gehalte einiger Elemente in den Elbwasserfiltraten wie die von B, Cr, Cd und W haben abgenommen. Die Mediane von Cr und Cd sanken sogar um 100 % und mehr, wenn man 1996 mit 1994 vergleicht. Einige wenige Konzentrationen wie die von Mn, Fe und Ni sind angestiegen. Die Konzentrationen der meisten Elemente haben sich aber nicht wesentlich verändert.

Die strengsten Zielvorgaben des Umweltbundesamts für Binnengewässer für sechs Schwermetalle (Schudoma (1994)) sind in **Tab. 6.1** ebenfalls angegeben. Diese Zielvorgaben werden in der Elbe für Chrom, Kupfer und Blei nicht überschritten. Bei Nickel und Cadmium liegt jeweils ein Medianwert geringfügig über diesen Zielvorgaben für aquatische Lebensgemeinschaften aber unter denen für die Trinkwasserversorgung.

6.1.2 Vergleich mit typischen Elementgehalten anderer Fließgewässer

Einen anderen interessanten Vergleich für eine Bewertung der Elementkonzentrationen in der gelösten Phase bilden typische Elementgehalten in anderen unbelasteten Fließgewässern (Bowen (1979) und Förstner, Wittmann (1979)). Sie sind in **Tab. 6.2** den Medianwerten der Elbe gegenübergestellt. Auch die entsprechenden Verhältniszahlen sind wieder aufgeführt. Die mittleren Konzentrationen fast aller Elemente in Süßwasser liegen deutlich unter den Trinkwasserrichtwerten. So sind die mittleren Gehalte von Kupfer und Zink um einen Faktor 1000 bzw. 300 niedriger. Die entsprechenden Mediane in der Elbe liegen im Bereich anderer Flüsse. Einige Elemente fallen jedoch besonders auf: Die Konzentrationen von S und P liegen um etwa einen Faktor 10 über den typischen Süßwassergehalten; die von Li, B und W waren 1993 noch zehnfach erhöht. 1995 wurden auch relativ hohe Konzentrationen von Ni und As gefunden. Die rötlich markierten Elemente Li, B, Na, S, As, Rb sind in der Elbe in mindestens fünffach höheren Gehalten zu finden als in andern Flüssen.

Die hier vorgelegten Ergebnisse belegen, daß die Wasserqualität der Elbe für eine Reihe von Elementen im Vergleich zu anderen Fließgewässern nach wie vor noch verbesserungswürdig ist.

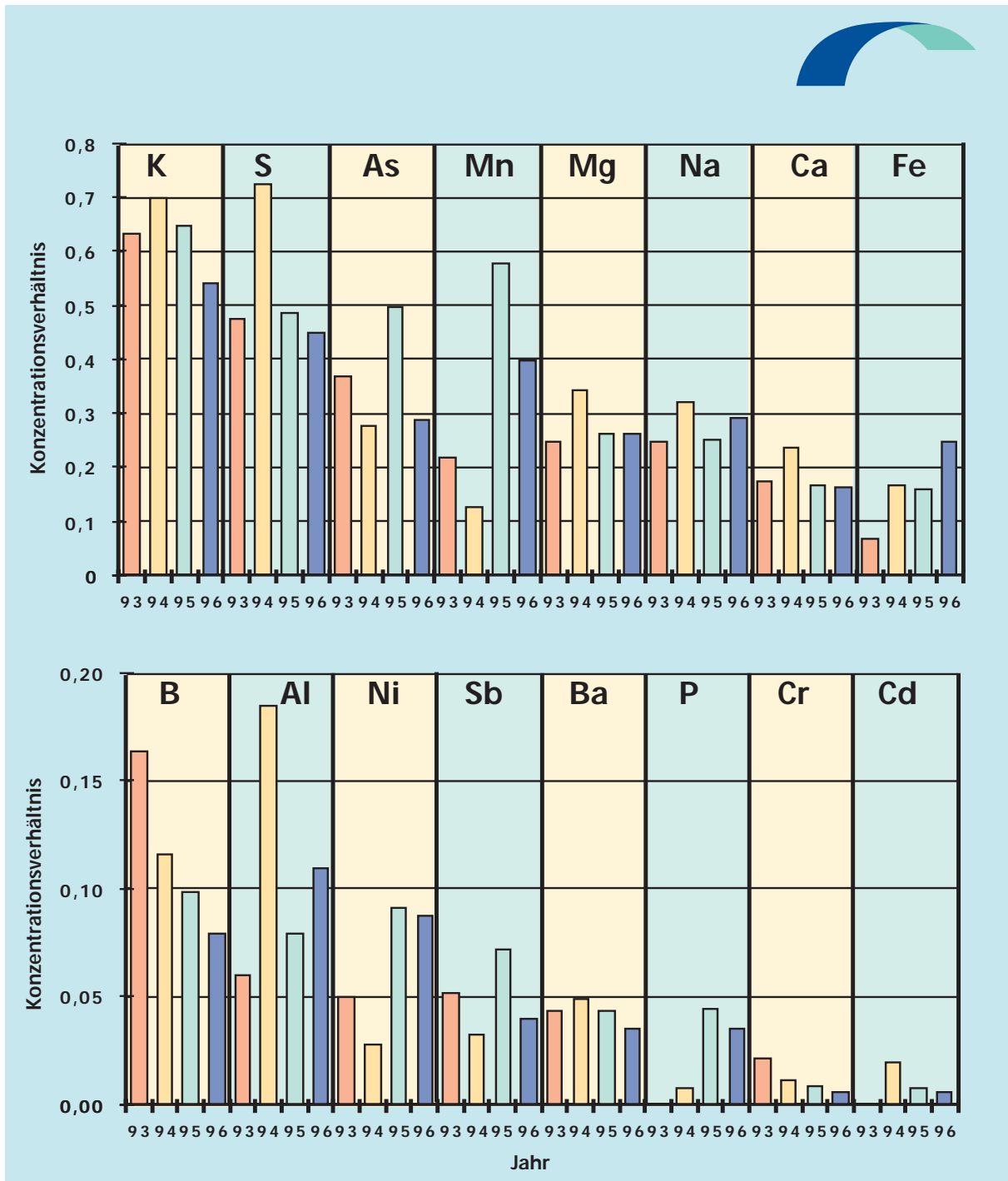


Abb. 6.1: Verhältnisse der Medianwerte der Elementkonzentrationen in Elbwasserfiltraten zu den Trinkwasser-Grenzwerten

Tab. 6.2: Vergleich der Medianwerte der Elementgehalte in Elbwasser und Fließgewässern

| | Trink- | Fließgewässer | | Elbe | Elbe | Elbe | Elbe | Elbe | Median | Elbe | Median |
|----|---------|---------------|----------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | wasser | Median | | Median | Median | Median | Median | 1993/ | 1994/ | 1995/ | 1996/ |
| | Grenzw. | Bowen | Förstner | 10/ '93 | 5/ '94 | 9/ '95 | 4/ '96 | Median | Median | Median | Median |
| | µg/L | µg/L | µg/L | µg/L | µg/L | µg/L | µg/L | Bowen | Bowen | Bowen | Bowen |
| Li | | 2 | 1 | 31 | 13 | 16 | 14 | 16 | 6,5 | 8,0 | 7,0 |
| Be | | 0,3 | 0,01 | < 0,2 | < 0,2 | 0,03 | < 0,2 | | | 0,10 | |
| B | 1000 | 15 | 10 | 164 | 116 | 99 | 80 | 11 | 7,7 | 6,6 | 5,3 |
| Na | 150000 | 6000 | | 37500 | 48500 | 37800 | 44200 | 6,3 | 8,1 | 6,3 | 7,4 |
| Mg | 50000 | 4000 | | 12500 | 17300 | 13200 | 13200 | 3,1 | 4,3 | 3,3 | 3,3 |
| Al | 200 | 300 | 30 | 12 | 37 | 16 | 22 | 0,04 | 0,12 | 0,05 | 0,07 |
| P | 6700 | 20 | | | 52 | 301 | 237 | | 2,6 | 15 | 12 |
| S | 80000 | 3700 | | 38000 | 58000 | 39000 | 36000 | 10 | 16 | 11 | 9,7 |
| K | 12000 | 2200 | | 7600 | 8400 | 7800 | 6500 | 3,5 | 3,8 | 3,5 | 3,0 |
| Ca | 400000 | 15000 | | 70000 | 95100 | 68000 | 66400 | 4,7 | 6,3 | 4,5 | 4,4 |
| Ti | | 5 | 1 | 2,7 | 1,2 | 4,1 | 1,2 | 0,54 | 0,24 | 0,82 | 0,24 |
| V | | 0,5 | 0,9 | < 2,0 | 1,7 | 2,2 | < 1,7 | | 3,4 | 4,4 | |
| Cr | 50 | 1 | 0,5 | 1,05 | 0,6 | < 0,6 | 0,3 | 1,1 | 0,60 | | 0,30 |
| Mn | 50 | 8 | 5 | 11 | 6,3 | 29 | 20 | 1,4 | 0,79 | 3,6 | 2,5 |
| Fe | 200 | 500 | 30 | 14 | 34 | 32 | 50 | 0,03 | 0,07 | 0,06 | 0,10 |
| Co | | 0,2 | 0,05 | 0,35 | 0,51 | 0,32 | 0,23 | 1,8 | 2,6 | 1,6 | 1,2 |
| Ni | 50 | 0,5 | 0,3 | 2,5 | 1,4 | 4,6 | 4,4 | 5,0 | 2,8 | 9,2 | 8,8 |
| Cu | 3000 | 3 | 1,8 | 3,0 | 2,9 | 3,1 | 2,4 | 1,0 | 0,97 | 1,0 | 0,80 |
| Zn | 5000 | 15 | 10 | 11 | 7,3 | 11 | 10 | 0,73 | 0,49 | 0,73 | 0,67 |
| Ga | | 0,09 | | < 0,05 | < 0,05 | 0,03 | < 0,05 | | | 0,33 | |
| As | 10 | 0,5 | 2 | 3,7 | 2,8 | 5,0 | 2,9 | 7,4 | 5,6 | 10 | 5,8 |
| Se | 10 | 0,2 | 0,1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | | | | |
| Rb | | 1 | | 8,6 | 6,3 | 6,8 | 5,3 | 8,6 | 6,3 | 6,8 | 5,3 |
| Sr | | 70 | 50 | 380 | 520 | 340 | 350 | 5,4 | 7,4 | 4,9 | 5,0 |
| Zr | | 0,8 | | < 0,07 | < 0,07 | 0,05 | 0,05 | | | 0,06 | 0,06 |
| Mo | | 0,5 | 1 | 2,2 | 1,3 | 1,5 | 1,0 | 4,4 | 2,6 | 3,0 | 2,0 |
| Ag | 10 | 0,3 | 0,3 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | | | | |
| Cd | 5 | 0,1 | 0,07 | | 0,1 | 0,04 | 0,03 | | 1,0 | 0,40 | 0,30 |
| Sn | | 0,009 | 0,03 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | | | | |
| Sb | 10 | 0,2 | 0,1 | 0,52 | 0,33 | 0,72 | 0,40 | 2,6 | 1,7 | 3,6 | 2,0 |
| Cs | | 0,02 | | 0,14 | 0,13 | 0,08 | 0,06 | 7,0 | 6,5 | 4,0 | 3,0 |
| Ba | 1000 | 10 | 10 | 44 | 49 | 44 | 36 | 4,4 | 4,9 | 4,4 | 3,6 |
| La | | 0,1 | | < 0,05 | < 0,05 | 0,03 | 0,04 | | | 0,30 | 0,40 |
| Ce | | 0,2 | | < 0,10 | < 0,10 | 0,05 | 0,06 | | | 0,25 | 0,30 |
| Nd | | 0,15 | | < 0,01 | < 0,01 | 0,03 | 0,05 | | | 0,20 | 0,33 |
| Sm | | 0,06 | | < 0,08 | < 0,08 | < 0,08 | < 0,08 | | | | |
| Eu | | 0,006 | | < 0,04 | < 0,04 | 0,027 | < 0,04 | | | 4,5 | |
| Tb | | 0,003 | | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | | | | |
| Yb | | 0,01 | | < 0,06 | < 0,06 | < 0,06 | < 0,06 | | | | |
| Lu | | 0,003 | | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | | | | |
| Hf | | 0,01 | | < 0,04 | < 0,04 | < 0,04 | < 0,04 | | | | |
| Ta | | 0,002 | | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | | | | |
| W | | 0,03 | | 0,33 | 0,26 | 0,16 | 0,11 | 11 | 8,7 | 5,3 | 3,7 |
| Au | | 0,002 | 0,01 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | | | | |
| Pb | 40 | 3 | 0,2 | < 0,20 | 0,19 | 0,16 | 0,15 | | 0,06 | 0,05 | 0,05 |
| Bi | | 0,02 | | < 0,06 | < 0,06 | < 0,06 | < 0,06 | | | | |
| Th | | 0,03 | | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | | | | |
| U | | 0,4 | 0,5 | 1,4 | 1,4 | 1,3 | 1,0 | 3,5 | 3,5 | 3,3 | 2,5 |

6.2 Vergleich der Elementkonzentrationen der Schwebstoffe mit neuen und alten geogenen Referenzwerten

6.2.1 Vergleich mit den Elbe-relevanten geogenen Hintergrundwerten

Die Medianwerte der Elementkonzentrationen in der Trockensubstanz der Elbe-Schwebstoffe werden in **Tab. 6.3** den neu bestimmten elbspezifischen geogenen Hintergrundwerten gegenübergestellt. Zusätzlich sind zum Vergleich wieder die Verhältniszahlen dieser Werte aufgeführt. Die Verhältnisse der Elemente, deren Mediane in den Elbe-Schwebstoffen über den geogenen Hintergrundwerten liegen, sind in **Abb. 6.2** dargestellt. So überschreiten die Medianwerte von Cd und Au die geogenen Hintergrundwerte um mehr als einen Faktor 10; auch die von Hg, Ag, Br, P und S lagen noch im Oktober 1993 mehr als zehnfach höher. Die mittleren Konzentrationen von Zn, Mn, Pb, Cu, Sn und Ca lagen 2 bis 8 mal darüber. Die Mediane der Elemente Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, V, Fe, Ga, Ge, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Th und U liegen insgesamt unter den geogenen Hintergrundwerten (s. **Tab. 6.3**).

Dies liegt, wie schon im Kap. 4.2 erläutert, an einer Verdünnung der Sedimentanteile in den Schwebstoffen. Für eine vergleichende Bewertung der Belastung der Elbe-Schwebstoffe sollten die geogenen Hintergrundwerte an Hand der Konzentrationen von geogen geprägten Elementen wie Al, Sc oder Rb normiert werden. Aus den vier Kampagnen und drei Elementen ergibt sich im Mittel ein Normierungsfaktor von 0,53. Derart normierte geogene Hintergrundwerte wurden in den Längsprofilgrafiken der anthropogen beeinflussten Elemente in Kap. 4 mit eingezeichnet.

Die strengsten Zielvorgaben für Binnengewässer für sieben Schwermetalle des Umweltbundesamts (UBA, Schudoma (1994)) sind in **Tab. 6.3** ebenfalls angegeben. Die für Chrom und Nickel sind den geogenen Hintergrundwerten ähnlich, die für Kupfer, Zink, Cadmium, Quecksilber und Blei sind höher als die bestimmten elbspezifischen Hintergrundwerte. Die Medianwerte der Schwebstoffe für Kupfer, Zink, Cadmium und Quecksilber lagen auch über diesen Zielvorgaben. Die Medianwerte der Bleigehalte entsprachen 1994 und 1996 den Zielvorgaben.

6.2.2 Vergleich mit dem Internationalen Tongesteinstandard

In **Tab. 6.4** werden die Medianwerte der Elbe-Schwebstoffe den Elementgehalten des Internationalen Tongesteinstandards von Turekian und Wedepohl (1961) gegenübergestellt. Zusätzlich sind wieder die Verhältnisse dieser Werte angegeben. Diese Verhältniszahlen der Mediane in Relation zum Internationalen Tongesteinstandard sind in **Abb. 6.3** grafisch dargestellt. Auch bei diesem Vergleich fallen die erhöhten Konzentrationen von Ag, Cd, Zn, Bi, Hg, Br, Au, P und Pb auf. Diese Mediane liegen um mehr als einen Faktor 5 über den Standardwerten. Daneben sind noch die Mediane von Mn, As und W deutlich erhöht; aber auch die von S, Cu und Sb liegen über denen des Tongesteinstandards.

In **Tab. 6.4** sind zusätzlich die Veränderungen der Mediane von Herbst 1995 zu Herbst 1993 und die von Frühjahr 1996 zu Frühjahr 1994 als Verhältniszahlen angegeben. Die **Abb. 6.2** und **Abb. 6.3** veranschaulichen diese zeitlichen Trends der Medianwerte. Vor allem die Konzentrationen der Elemente, die eine hohe Belastung in den Schwebstoffen aufweisen, sind deutlich gesunken. So sind von 1993 bis 1996 die Hg-Belastungen in den Elbe-Schwebstoffen um einen Faktor 3 zurückgegangen; die Mediane von Phosphor und Schwefel haben von 1993 bis 1995 und von 1994 bis 1996 jeweils um über 25 % abgenommen. Auch die Werte von Zn, Cd und Sn sind um mehr als 20 % gesunken. Die Mediane von Li, Na, Al, Sc, Ti, Ga, Rb, Y, Zr, Sb, Cs, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta, Bi, Th und U sind in diesem Zeitraum angestiegen (s. **Tab. 6.4**). Dies kann durch die erzielten Verbesserungen nach Inbetriebnahme vieler neuer Klärwerke und die damit verbundenen reduzierten Einleitungen organischer Stoffe erklärt werden.

Tab.6.3: Vergleich der elbspezif. geogenen Hintergrundwerte mit den Medianwerten der Elementkonzentrationen der Elbe-Schwebstoffe; (Zielvorgaben des UBA)

| | geog. HW | Zielvorgaben | | Medianwerte | | | | Medianw./ geog. HW | | | |
|----|----------|--------------|-------|-------------|--------|--------|--------|--------------------|------------|------------|------------|
| | | | | 10/ '93 | 5/ '94 | 9/ '95 | 4/ '96 | 10/ '93 | 5/ '94 | 9/ '95 | 4/ '96 |
| Li | 79 | | µg/g | 37 | 29 | 49 | 42 | 0,47 | 0,37 | 0,62 | 0,53 |
| Be | 3,9 | | µg/g | 3,0 | 2,4 | 2,8 | 2,6 | 0,77 | 0,62 | 0,72 | 0,67 |
| B | 58 | | µg/g | 61 | 35 | | | 1,1 | 0,60 | | |
| Na | 5,47 | | mg/g | 3,1 | 2,9 | 3,6 | 3,7 | 0,56 | 0,53 | 0,66 | 0,68 |
| Mg | 10,1 | | mg/g | 6,7 | 5,7 | 7,7 | 7 | 0,66 | 0,56 | 0,76 | 0,69 |
| Al | 89 | | mg/g | 50 | 39 | 60 | 52 | 0,56 | 0,44 | 0,67 | 0,59 |
| P | 0,65 | | mg/g | 7,2 | 6,0 | 4,8 | 3,7 | 11 | 9,3 | 7,4 | 5,7 |
| S | 0,65 | | mg/g | 7,8 | 5,2 | 4,7 | 3,8 | 12 | 8,0 | 7,2 | 5,8 |
| K | 20,7 | | mg/g | 13 | 13 | 16 | 15 | 0,64 | 0,64 | 0,79 | 0,73 |
| Ca | 7,59 | | mg/g | 17 | 15,3 | 16,9 | 13,4 | 2,2 | 2,0 | 2,2 | 1,8 |
| Sc | 19 | | µg/g | 8,3 | 6,4 | 11,1 | 9,4 | 0,44 | 0,34 | 0,58 | 0,49 |
| Ti | 5,91 | | mg/g | 3,1 | 2,5 | 3,5 | 3,5 | 0,53 | 0,43 | 0,60 | 0,59 |
| V | 131 | | µg/g | 92 | 68 | 96 | 84 | 0,70 | 0,52 | 0,73 | 0,64 |
| Cr | 117 | 100 | µg/g | 146 | 100 | 132 | 112 | 1,2 | 0,85 | 1,1 | 0,96 |
| Mn | 0,85 | | mg/g | 4,2 | 4,4 | 4,1 | 3,0 | 4,9 | 5,1 | 4,8 | 3,5 |
| Fe | 47,6 | | mg/g | 35 | 28 | 39 | 35 | 0,74 | 0,59 | 0,82 | 0,74 |
| Co | 19 | | µg/g | 22 | 18 | 24 | 20 | 1,2 | 0,95 | 1,3 | 1,1 |
| Ni | 53 | 50 | µg/g | 59 | 49 | 54 | 47 | 1,1 | 0,92 | 1,02 | 0,89 |
| Cu | 32 | 60 | µg/g | 147 | 98 | 108 | 88 | 4,6 | 3,1 | 3,4 | 2,8 |
| Zn | 0,15 | 0,20 | mg/g | 1,2 | 0,95 | 0,80 | 0,74 | 8,3 | 6,3 | 5,3 | 4,9 |
| Ga | 25 | | µg/g | 13 | 10 | 16 | 15 | 0,52 | 0,40 | 0,64 | 0,60 |
| Ge | 2,3 | | µg/g | | | 1,8 | 1,8 | | | 0,78 | 0,78 |
| As | 24 | | µg/g | 44 | 34 | 47 | 38 | 1,8 | 1,4 | 2,0 | 1,6 |
| Br | 3,6 | | µg/g | 45 | 27 | 35 | 24 | 13 | 7,5 | 9,7 | 6,7 |
| Rb | 153 | | µg/g | 78 | 66 | 105 | 96 | 0,51 | 0,43 | 0,69 | 0,63 |
| Sr | 132 | | µg/g | 175 | 160 | 175 | 155 | 1,3 | 1,2 | 1,3 | 1,2 |
| Y | 38 | | µg/g | 18 | 16 | 24 | 19 | 0,47 | 0,42 | 0,63 | 0,50 |
| Zr | 296 | | µg/g | 150 | 145 | 180 | 195 | 0,51 | 0,49 | 0,61 | 0,66 |
| Nb | 21 | | µg/g | 12 | 10 | 13 | 13 | 0,57 | 0,48 | 0,62 | 0,62 |
| Mo | 0,9 | | µg/g | 2,3 | 1,4 | 1,7 | 1,4 | 2,6 | 1,6 | 1,9 | 1,6 |
| Ag | 0,3 | | µg/g | 4,4 | 2,5 | 3,1 | 2,7 | 15 | 8,3 | 10 | 9,0 |
| Cd | 0,4 | 1,5 | µg/g | 6,5 | 5,5 | 5,2 | 4,2 | 16 | 14 | 13 | 11 |
| Sn | 4,9 | | µg/g | 14 | 11 | 11 | 8,3 | 2,9 | 2,2 | 2,2 | 1,7 |
| Sb | 1,7 | | µg/g | 3,0 | 2,1 | 3,6 | 3,1 | 1,8 | 1,2 | 2,1 | 1,8 |
| Cs | 15 | | µg/g | 8,7 | 6,0 | 9,8 | 8,9 | 0,58 | 0,40 | 0,65 | 0,59 |
| Ba | 598 | | µg/g | 535 | 400 | 584 | 519 | 0,89 | 0,67 | 0,98 | 0,87 |
| La | 49 | | µg/g | 30 | 24 | 33 | 31 | 0,61 | 0,49 | 0,67 | 0,63 |
| Ce | 95 | | µg/g | 58 | 47 | 65 | 61 | 0,61 | 0,49 | 0,68 | 0,64 |
| Pr | 13 | | µg/g | 6,7 | 5,4 | 8,6 | 6,8 | 0,52 | 0,42 | 0,66 | 0,52 |
| Nd | 47 | | µg/g | 25 | 20 | 28 | 27 | 0,53 | 0,43 | 0,60 | 0,57 |
| Sm | 9,5 | | µg/g | 4,8 | 4,0 | 5,5 | 5,2 | 0,51 | 0,42 | 0,58 | 0,55 |
| Eu | 2,2 | | µg/g | 1,2 | 1,0 | 1,4 | 1,3 | 0,55 | 0,45 | 0,64 | 0,59 |
| Gd | 9,9 | | µg/g | 4,9 | 4,2 | 6,1 | 4,8 | 0,49 | 0,42 | 0,62 | 0,48 |
| Tb | 1,3 | | µg/g | 0,62 | 0,53 | 0,74 | 0,71 | 0,48 | 0,41 | 0,57 | 0,55 |
| Dy | 8,8 | | µg/g | 3,8 | 3,3 | 5,1 | 3,9 | 0,43 | 0,38 | 0,58 | 0,44 |
| Ho | 1,4 | | µg/g | 0,7 | 0,73 | 0,87 | 0,68 | 0,50 | 0,52 | 0,62 | 0,49 |
| Er | 4,9 | | µg/g | 1,9 | 1,8 | 2,6 | 1,9 | 0,39 | 0,37 | 0,53 | 0,39 |
| Tm | 0,6 | | µg/g | 0,3 | 0,29 | 0,35 | 0,27 | 0,50 | 0,48 | 0,58 | 0,45 |
| Yb | 4,6 | | µg/g | 2,1 | 1,9 | 2,6 | 2,5 | 0,46 | 0,41 | 0,57 | 0,54 |
| Lu | 0,6 | | µg/g | 0,27 | 0,26 | 0,36 | 0,33 | 0,45 | 0,43 | 0,60 | 0,55 |
| Hf | 8,0 | | µg/g | 3,7 | 3,6 | 4,6 | 4,9 | 0,46 | 0,45 | 0,58 | 0,61 |
| Ta | 1,5 | | µg/g | 0,83 | 0,65 | 0,91 | 0,94 | 0,55 | 0,43 | 0,61 | 0,63 |
| W | 3,6 | | µg/g | 8,3 | 3,9 | 5,1 | 4,6 | 2,3 | 1,1 | 1,4 | 1,3 |
| Au | 3 | | µg/kg | 47 | 37 | 36 | 38 | 16 | 12 | 12 | 13 |
| Hg | < 0,3 | 0,8 | µg/g | 6,4 | 2,9 | 2,7 | 2,1 | 21 | 9,7 | 9,0 | 7,0 |
| Tl | 1,0 | | µg/g | | 0,58 | 0,61 | 0,54 | | 0,58 | 0,61 | 0,54 |
| Pb | 29 | 100 | µg/g | 158 | 105 | 140 | 102 | 5,4 | 3,6 | 4,8 | 3,5 |
| Bi | 0,7 | | µg/g | | 0,80 | 1,1 | 1,0 | | 1,1 | 1,6 | 1,4 |
| Th | 15 | | µg/g | 7,5 | 6,3 | 9,3 | 8,7 | 0,50 | 0,42 | 0,62 | 0,58 |
| U | 6,5 | | µg/g | 4,1 | 2,8 | 5,2 | 4,2 | 0,63 | 0,43 | 0,80 | 0,65 |

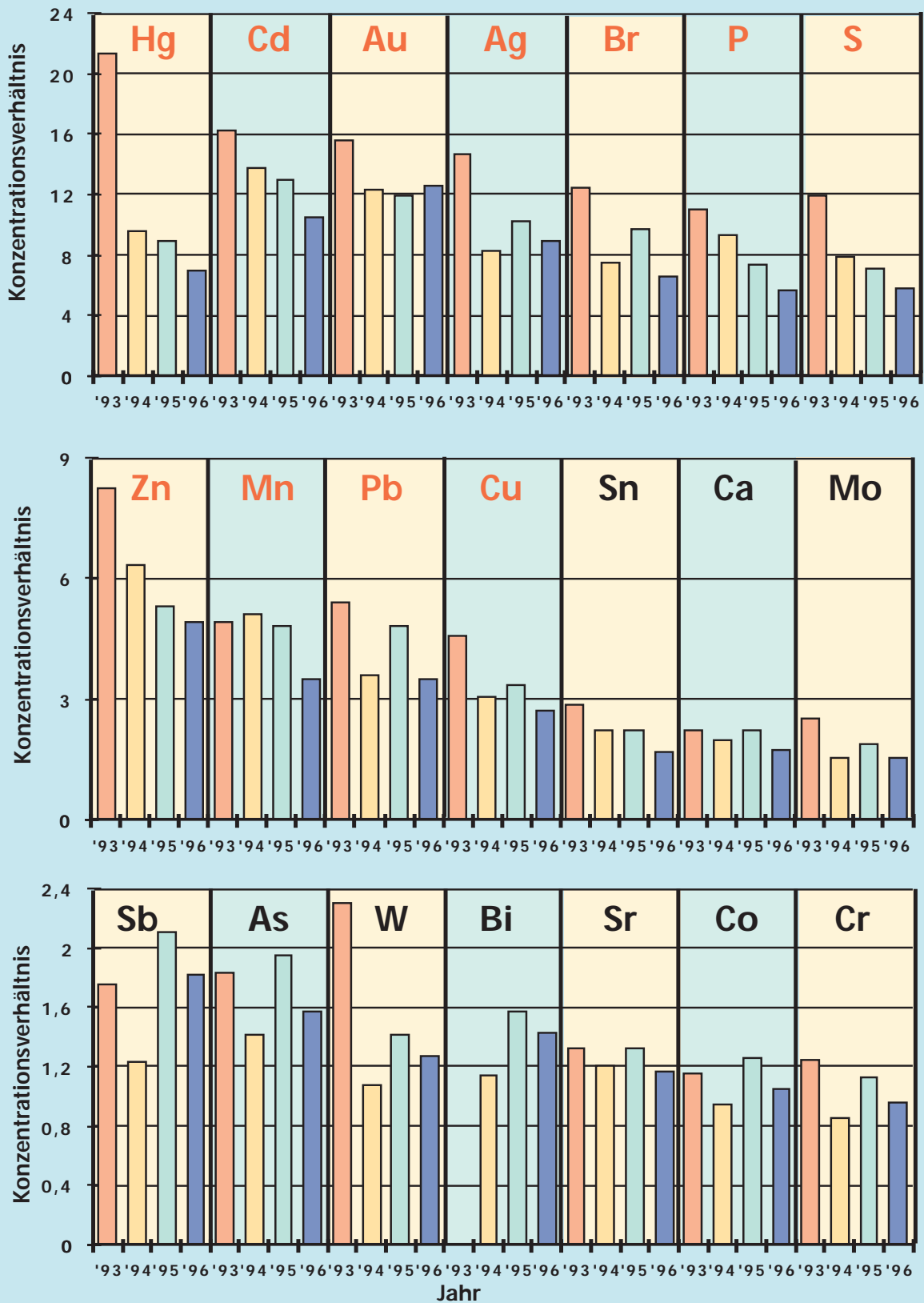


Abb. 6.2: Verhältnisse der Mediane der Elementkonzentrationen der Elbe-Schwebstoffe im Vergleich zu den elbspezifischen geogenen Hintergrundwerten

Tab.6.4: Vergleich der Elementgehalte der Elbe-Schwebstoffe mit denen des Tongesteinstandards

| | Ton- gestein | | Medianwerte | | | | Medianw./ Tongesteinst. | | | | V. Medianw. | |
|----|-----------------|-------|-------------|--------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|--------|-------------|-------|
| | | | 10/ '93 | 5/ '94 | 9/ '95 | 4/ '96 | 10/ '93 | 5/ '94 | 9/ '95 | 4/ '96 | 95/93 | 96/94 |
| Li | 66 | µg/g | 37 | 29 | 49 | 42 | 0,56 | 0,44 | 0,74 | 0,64 | 1,32 | 1,45 |
| Be | 3 | µg/g | 3 | 2,4 | 2,8 | 2,6 | 1,00 | 0,80 | 0,93 | 0,87 | 0,93 | 1,08 |
| B | 100 | µg/g | 61 | 35 | | | 0,61 | 0,35 | | | | |
| Na | 9,6 | mg/g | 3,1 | 2,9 | 3,6 | 3,7 | 0,32 | 0,30 | 0,38 | 0,39 | 1,19 | 1,29 |
| Mg | 15 | mg/g | 6,7 | 5,7 | 7,7 | 7 | 0,45 | 0,38 | 0,51 | 0,47 | 1,15 | 1,23 |
| Al | 80 | mg/g | 50 | 39 | 60 | 52 | 0,62 | 0,49 | 0,75 | 0,65 | 1,20 | 1,33 |
| P | 0,70 | mg/g | 7,2 | 6,0 | 4,8 | 3,7 | 10 | 8,6 | 6,8 | 5,3 | 0,66 | 0,61 |
| S | 2,40 | mg/g | 7,8 | 5,2 | 4,7 | 3,8 | 3,3 | 2,2 | 2,0 | 1,6 | 0,60 | 0,73 |
| K | 26,6 | mg/g | 13 | 13 | 16 | 15 | 0,50 | 0,50 | 0,61 | 0,57 | 1,23 | 1,15 |
| Ca | 22,1 | mg/g | 17 | 15 | 17 | 13 | 0,77 | 0,69 | 0,76 | 0,61 | 0,99 | 0,88 |
| Sc | 13 | µg/g | 8,3 | 6,4 | 11 | 9,4 | 0,64 | 0,49 | 0,85 | 0,72 | 1,34 | 1,47 |
| Ti | 4,6 | mg/g | 3,1 | 2,5 | 3,5 | 3,5 | 0,68 | 0,55 | 0,77 | 0,75 | 1,13 | 1,37 |
| V | 130 | µg/g | 92 | 68 | 96 | 84 | 0,71 | 0,52 | 0,74 | 0,65 | 1,04 | 1,24 |
| Cr | 90 | µg/g | 146 | 100 | 132 | 112 | 1,6 | 1,11 | 1,5 | 1,24 | 0,90 | 1,12 |
| Mn | 0,85 | mg/g | 4,2 | 4,4 | 4,1 | 3,0 | 4,9 | 5,1 | 4,8 | 3,5 | 0,98 | 0,68 |
| Fe | 47,2 | mg/g | 35 | 28 | 39 | 35 | 0,74 | 0,59 | 0,83 | 0,74 | 1,11 | 1,25 |
| Co | 19 | µg/g | 22 | 18 | 24 | 20 | 1,2 | 0,95 | 1,3 | 1,1 | 1,09 | 1,11 |
| Ni | 68 | µg/g | 59 | 49 | 54 | 47 | 0,9 | 0,72 | 0,79 | 0,69 | 0,92 | 0,96 |
| Cu | 45 | µg/g | 147 | 98 | 108 | 88 | 3,3 | 2,2 | 2,4 | 2,0 | 0,73 | 0,90 |
| Zn | 95 | µg/g | 1240 | 950 | 800 | 740 | 13 | 10 | 8,4 | 7,8 | 0,65 | 0,78 |
| Ga | 19 | µg/g | 13 | 10 | 16 | 15 | 0,68 | 0,53 | 0,84 | 0,79 | 1,23 | 1,50 |
| Ge | 1,6 | µg/g | | | 1,8 | 1,8 | | | 1,1 | 1,1 | | |
| As | 13 | µg/g | 44 | 34 | 47 | 38 | 3,4 | 2,6 | 3,6 | 2,9 | 1,07 | 1,12 |
| Br | 4 | µg/g | 45 | 27 | 35 | 24 | 11 | 6,8 | 8,8 | 6,0 | 0,78 | 0,89 |
| Rb | 140 | µg/g | 78 | 66 | 105 | 96 | 0,56 | 0,47 | 0,75 | 0,69 | 1,35 | 1,45 |
| Sr | 300 | µg/g | 175 | 160 | 175 | 155 | 0,58 | 0,53 | 0,58 | 0,52 | 1,00 | 0,97 |
| Y | 26 | µg/g | 18 | 16 | 24 | 19 | 0,69 | 0,62 | 0,92 | 0,73 | 1,33 | 1,19 |
| Zr | 160 | µg/g | 150 | 145 | 180 | 195 | 0,94 | 0,91 | 1,13 | 1,22 | 1,20 | 1,34 |
| Nb | 11 | µg/g | 12 | 10 | 13 | 13 | 1,09 | 0,91 | 1,18 | 1,18 | 1,08 | 1,30 |
| Mo | 2,6 | µg/g | 2,3 | 1,4 | 1,7 | 1,4 | 0,88 | 0,54 | 0,65 | 0,54 | 0,74 | 1,00 |
| Ag | 0,07 | µg/g | 4,4 | 2,5 | 3,1 | 2,7 | 63 | 36 | 44 | 39 | 0,70 | 1,08 |
| Cd | 0,3 | µg/g | 6,5 | 5,5 | 5,2 | 4,2 | 22 | 18 | 17 | 14 | 0,80 | 0,76 |
| Sn | 6 | µg/g | 14 | 11 | 11 | 8,3 | 2,3 | 1,8 | 1,8 | 1,4 | 0,79 | 0,75 |
| Sb | 1,5 | µg/g | 3,0 | 2,1 | 3,6 | 3,1 | 2,0 | 1,4 | 2,4 | 2,1 | 1,20 | 1,48 |
| Cs | 5 | µg/g | 8,7 | 6,0 | 9,8 | 8,9 | 1,7 | 1,2 | 2,0 | 1,8 | 1,13 | 1,48 |
| Ba | 580 | µg/g | 535 | 400 | 584 | 519 | 0,92 | 0,69 | 1,01 | 0,89 | 1,09 | 1,30 |
| La | 49 | µg/g | 30 | 24 | 33 | 31 | 0,61 | 0,49 | 0,67 | 0,63 | 1,10 | 1,29 |
| Ce | 96 | µg/g | 58 | 47 | 65 | 61 | 0,60 | 0,49 | 0,68 | 0,64 | 1,12 | 1,30 |
| Pr | 5,6 | µg/g | 6,7 | 5,4 | 8,6 | 6,8 | 1,2 | 0,96 | 1,5 | 1,2 | 1,28 | 1,26 |
| Nd | 24 | µg/g | 25 | 20 | 28 | 27 | 1,0 | 0,83 | 1,2 | 1,1 | 1,12 | 1,35 |
| Sm | 6,0 | µg/g | 4,8 | 4,0 | 5,5 | 5,2 | 0,80 | 0,67 | 0,92 | 0,87 | 1,15 | 1,30 |
| Eu | 1,0 | µg/g | 1,2 | 1,0 | 1,4 | 1,3 | 1,2 | 1,0 | 1,4 | 1,3 | 1,17 | 1,30 |
| Gd | 6,4 | µg/g | 4,9 | 4,2 | 6,1 | 4,8 | 0,77 | 0,66 | 0,95 | 0,75 | 1,24 | 1,14 |
| Tb | 1,0 | µg/g | 0,62 | 0,53 | 0,74 | 0,71 | 0,62 | 0,53 | 0,74 | 0,71 | 1,19 | 1,34 |
| Dy | 4,6 | µg/g | 3,8 | 3,3 | 5,1 | 3,9 | 0,83 | 0,72 | 1,11 | 0,85 | 1,34 | 1,18 |
| Ho | 1,2 | µg/g | 0,7 | 0,73 | 0,87 | 0,68 | 0,58 | 0,61 | 0,73 | 0,57 | 1,24 | 0,93 |
| Er | 2,5 | µg/g | 1,9 | 1,8 | 2,6 | 1,9 | 0,76 | 0,72 | 1,04 | 0,76 | 1,37 | 1,06 |
| Tm | 0,2 | µg/g | 0,3 | 0,29 | 0,35 | 0,27 | 1,5 | 1,5 | 1,8 | 1,4 | 1,17 | 0,93 |
| Yb | 2,5 | µg/g | 2,1 | 1,9 | 2,6 | 2,5 | 0,84 | 0,76 | 1,04 | 1,00 | 1,24 | 1,32 |
| Lu | 0,7 | µg/g | 0,27 | 0,26 | 0,36 | 0,33 | 0,39 | 0,37 | 0,51 | 0,47 | 1,33 | 1,27 |
| Hf | 2,8 | µg/g | 3,7 | 3,6 | 4,6 | 4,9 | 1,3 | 1,3 | 1,6 | 1,8 | 1,24 | 1,36 |
| Ta | 0,8 | µg/g | 0,83 | 0,65 | 0,91 | 0,94 | 1,0 | 0,81 | 1,1 | 1,2 | 1,10 | 1,45 |
| W | 1,8 | µg/g | 8,3 | 3,9 | 5,1 | 4,6 | 4,6 | 2,2 | 2,8 | 2,6 | 0,61 | 1,18 |
| Au | 5 | µg/kg | 47 | 37 | 36 | 38 | 9,4 | 7,4 | 7,2 | 7,6 | 0,77 | 1,03 |
| Hg | 0,4 | µg/g | 6,4 | 2,9 | 2,7 | 2,1 | 16 | 7,3 | 6,8 | 5,3 | 0,42 | 0,72 |
| Tl | 1,4 | µg/g | | 0,58 | 0,61 | 0,54 | | 0,41 | 0,44 | 0,39 | | 0,93 |
| Pb | 20 | µg/g | 158 | 105 | 140 | 102 | 7,9 | 5,3 | 7,0 | 5,1 | 0,89 | 0,97 |
| Bi | 0,1 | µg/g | | 0,8 | 1,1 | 1,0 | | 8,0 | 11 | 10 | | 1,25 |
| Th | 12 | µg/g | 7,5 | 6,3 | 9,3 | 8,7 | 0,63 | 0,53 | 0,78 | 0,73 | 1,24 | 1,38 |
| U | 3,7 | µg/g | 4,1 | 2,8 | 5,2 | 4,2 | 1,1 | 0,76 | 1,4 | 1,1 | 1,27 | 1,50 |

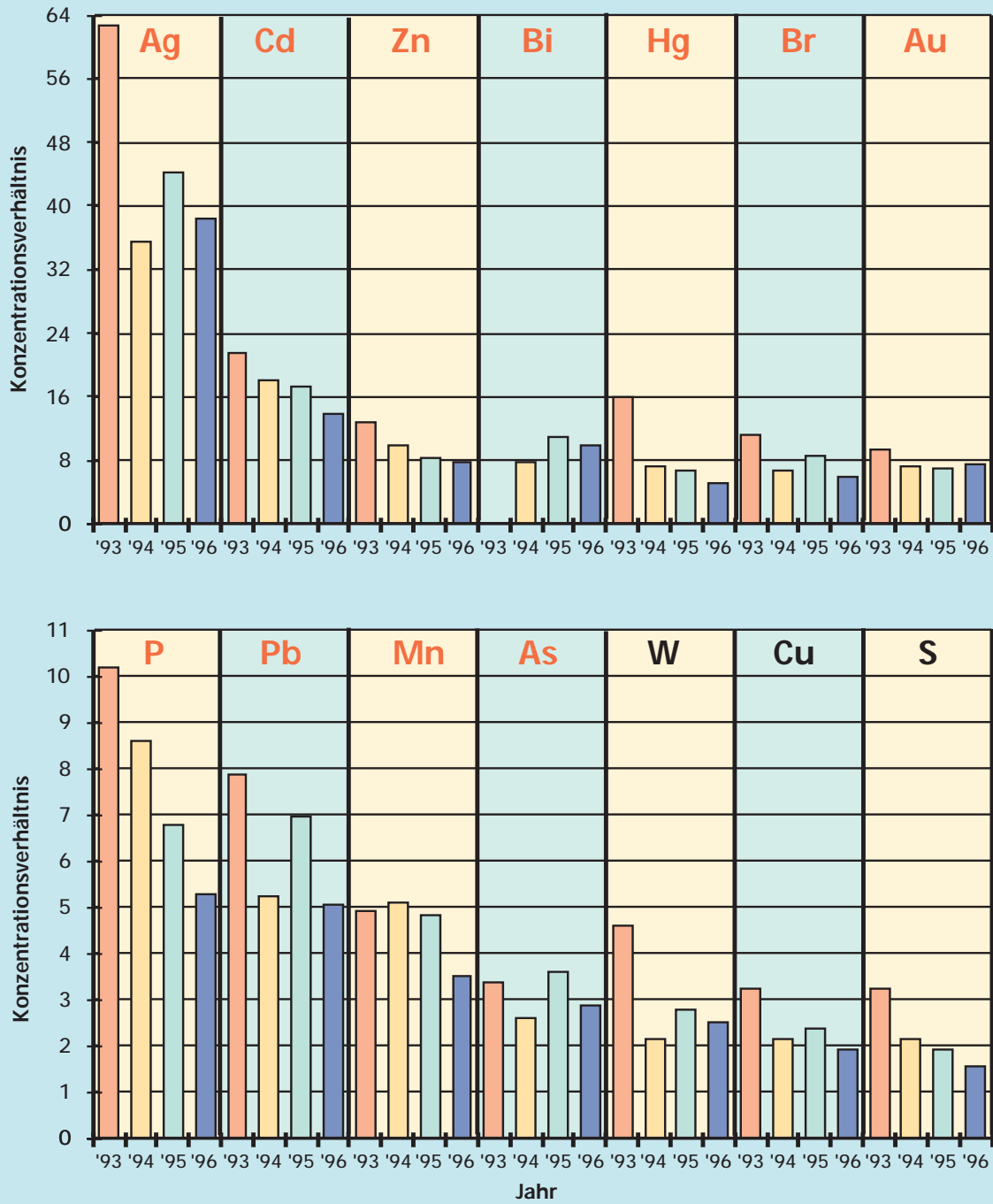


Abb. 6.3: Verhältnisse der Mediane der Elementkonzentrationen der Elbeschwebstoffe im Vergleich zum Internationalen Tongesteinstandard

6.3 Vergleich der Elementkonzentrationen der Sedimente mit neuen und alten geogenen Referenzwerten

6.3.1 Vergleich mit den Elbe-relevanten geogenen Hintergrundwerten

Bei der Bewertung der Sedimente wird auf gleiche Weise vorgegangen wie bei den Schwebstoffen: Die Elementgehalte der Elbe-Sedimente werden in **Tab. 6.5** zunächst wieder den elbspezifischen geogenen Hintergrundwerten gegenübergestellt und mit ihnen ins Verhältnis gesetzt und in **Abb. 6.4** grafisch veranschaulicht. Viele Medianwerte der Elbsedimente übersteigen die geogenen Hintergrundwerte. So lagen 1992 die Mediane von Hg, Ag, Cd und Au um mehr als einem Faktor 20 darüber, die von Zn, P, S, Pb, Cu und Br waren noch 5 bis 10 mal höher als die geogenen Hintergrundwerte. Die Werte von Sn, Bi, Mo, Sb, Mn, As, W und Ca lagen 2 bis 4 mal darüber. Die Gehalte der Elemente Li, B, Na, Mg, Al, K, Sc, Ti, V, Ga, Ge, Rb, Y, Zr, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th und U (s. **Tab. 6.5**) liegen insgesamt unter den elbspezifischen geogenen Hintergrundwerten. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die Tonanteile in den Auenlehmen höher sind als in den Flußsedimenten. Wie bei den Schwebstoffen bleibt zu diskutieren, ob auch hier für eine korrekte Bewertung der Belastung der Oberflächensedimente die geogenen Hintergrundwerte mit den Konzentrationen der geogen geprägten Elemente Al, Sc oder Rb normiert werden müssen. Diese Korrektur ist geringer als bei den Schwebstoffen und beträgt im Mittel der beiden Kampagnen und drei Elemente 0,73.

6.3.2 Vergleich mit dem Internationalen Tongesteinstandard

In **Tab. 6.6** werden die Mediane der Elementgehalte in den Elbsedimenten denen des Internationalen Tongesteinstandards von Turekian und Wedepohl (1961) gegenübergestellt und mit ihnen ins Verhältnis gesetzt. Diese Verhältniszahlen sind in **Abb. 6.5** dargestellt. Auch bei diesem Vergleich fallen die erhöhten Werte von Ag, Cd, Bi, Hg, Zn, Au, Pb und P auf. Daneben sind noch die Mediane von Cu, As, Br und W deutlich erhöht; aber auch die von S, Cr, Mn, Sn, Sb, Cs und Tm liegen über denen des Tongesteinstandards (s. **Tab. 6.6**).

Von 1992 bis 1995 sind vor allem die hohen Belastungen in den Elbsedimenten stark zurückgegangen, die von Hg und S um einen Faktor 2, die von Cr, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd und W um über 25 %. Auch die Mediane von P, Sn, Au und Pb haben deutlich abgenommen. Dagegen sind die Konzentrationen von Mn, Rb, Y und Gd in diesem Zeitraum angestiegen.

Diese Ergebnisse machen deutlich, daß die Belastung der Elbsedimente im Untersuchungszeitraum zurückgegangen ist. Die vergleichende Bewertung zeigt allerdings, daß für eine weitere Verbesserung der Belastungssituation der Elbe nach wie vor Handlungsbedarf besteht.

Tab. 6.5: Vergleich der Medianwerte der Elementkonzentrationen der Elbsedimente mit denen der elbspezif. geogenen Hintergrundwerte (geog. HW)

| | geog. | | Medianwerte | | Med./geo. HW | | | geog. | | Medianwerte | | Med./geo. HW | |
|----|-------|------|-------------|---------|--------------|------|----|-------|-------|-------------|---------|--------------|------|
| | HW | | 10/ '92 | 10/ '95 | 1992 | 1995 | | HW | | 10/ '92 | 10/ '95 | 1992 | 1995 |
| Li | 79 | µg/g | 53 | 56 | 0,67 | 0,71 | Ag | 0,3 | µg/g | 7,1 | 4,2 | 24 | 14 |
| Be | 3,9 | µg/g | 3,8 | 4,0 | 0,97 | 1,0 | Cd | 0,4 | µg/g | 9,4 | 5,4 | 24 | 14 |
| B | 58 | µg/g | 53 | 55 | 0,91 | 0,95 | Sn | 4,9 | µg/g | 21 | 17 | 4,3 | 3,5 |
| Na | 5,5 | mg/g | 3,5 | 3,9 | 0,63 | 0,72 | Sb | 1,7 | µg/g | 4,6 | 4,3 | 2,7 | 2,5 |
| Mg | 10,1 | mg/g | 8,6 | 9,1 | 0,85 | 0,90 | Cs | 15 | µg/g | 12 | 13 | 0,80 | 0,87 |
| Al | 89 | mg/g | 69 | 70 | 0,78 | 0,79 | Ba | 598 | µg/g | 794 | 704 | 1,3 | 1,2 |
| P | 0,65 | mg/g | 6,6 | 5,3 | 10 | 8,1 | La | 49 | µg/g | 43 | 43 | 0,88 | 0,88 |
| S | 0,65 | mg/g | 6,9 | 3,5 | 11 | 5,4 | Ce | 95 | µg/g | 82 | 85 | 0,86 | 0,89 |
| K | 21 | mg/g | 16 | 18 | 0,79 | 0,88 | Pr | 13 | µg/g | 9 | 10 | 0,69 | 0,77 |
| Ca | 7,6 | mg/g | 17 | 18 | 2,2 | 2,4 | Nd | 47 | µg/g | 36 | 37 | 0,77 | 0,79 |
| Sc | 19 | µg/g | 12 | 13 | 0,63 | 0,68 | Sm | 9,5 | µg/g | 6,7 | 6,8 | 0,71 | 0,72 |
| Ti | 5,9 | mg/g | 4,6 | 5,0 | 0,78 | 0,85 | Eu | 2,2 | µg/g | 1,6 | 1,7 | 0,73 | 0,77 |
| V | 131 | µg/g | 117 | 118 | 0,89 | 0,90 | Gd | 9,9 | µg/g | 6,2 | 7,7 | 0,63 | 0,78 |
| Cr | 117 | µg/g | 280 | 180 | 2,4 | 1,5 | Tb | 1,3 | µg/g | 0,9 | 0,98 | 0,69 | 0,75 |
| Mn | 0,85 | mg/g | 2,0 | 2,4 | 2,3 | 2,8 | Dy | 8,8 | µg/g | 5,3 | 5,8 | 0,60 | 0,66 |
| Fe | 48 | mg/g | 48 | 49 | 1,0 | 1,0 | Ho | 1,4 | µg/g | 1,1 | 1,2 | 0,79 | 0,86 |
| Co | 19 | µg/g | 27 | 29 | 1,4 | 1,5 | Er | 4,9 | µg/g | 3,1 | 3,2 | 0,63 | 0,65 |
| Ni | 53 | µg/g | 80 | 72 | 1,5 | 1,4 | Tm | 0,6 | µg/g | | 0,6 | | 1,0 |
| Cu | 32 | µg/g | 233 | 140 | 7,3 | 4,4 | Yb | 4,6 | µg/g | 3,1 | 3,4 | 0,67 | 0,74 |
| Zn | 0,15 | mg/g | 1,7 | 1,1 | 11 | 7,3 | Lu | 0,6 | µg/g | 0,41 | 0,46 | 0,68 | 0,77 |
| Ga | 25 | µg/g | 21 | 19 | 0,84 | 0,76 | Hf | 8,0 | µg/g | 6,3 | 7,1 | 0,79 | 0,89 |
| Ge | 2,3 | µg/g | | 2,1 | | 0,91 | Ta | 1,5 | µg/g | 1,2 | 1,3 | 0,80 | 0,87 |
| As | 24 | µg/g | 69 | 52 | 2,9 | 2,2 | W | 3,6 | µg/g | 10,1 | 7,3 | 2,8 | 2,0 |
| Br | 3,6 | µg/g | 20 | 19 | 5,6 | 5,3 | Au | 3 | µg/kg | 63 | 48 | 21 | 16 |
| Rb | 153 | µg/g | 104 | 125 | 0,68 | 0,82 | Hg | < 0,3 | µg/g | 9,4 | 4,6 | 31 | 15 |
| Sr | 132 | µg/g | 230 | 200 | 1,7 | 1,5 | Tl | 1,0 | µg/g | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| Y | 38 | µg/g | 26 | 32 | 0,68 | 0,84 | Pb | 29 | µg/g | 195 | 157 | 6,7 | 5,4 |
| Zr | 296 | µg/g | 240 | 280 | 0,81 | 0,95 | Bi | 0,7 | µg/g | 2,2 | 1,7 | 3,1 | 2,4 |
| Nb | 21 | µg/g | 22 | 20 | 1,0 | 0,95 | Th | 15 | µg/g | 11 | 12 | 0,75 | 0,82 |
| Mo | 0,9 | µg/g | 3,0 | 1,9 | 3,3 | 2,1 | U | 6,5 | µg/g | 6,5 | 5,7 | 1,0 | 0,88 |

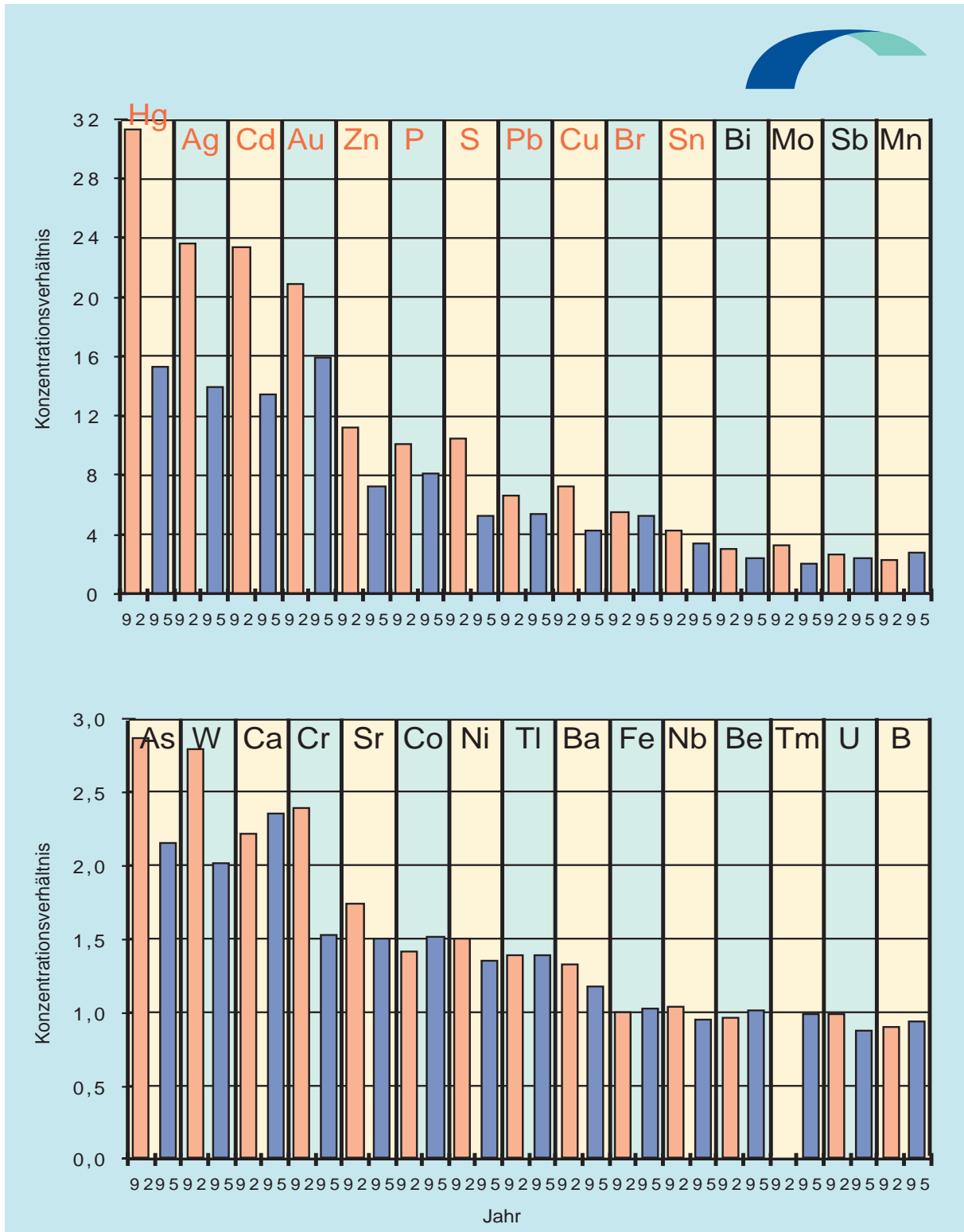


Abb. 6.4: Verhältnisse der Mediane der Elementkonzentrationen in den Elbsedimenten im Vergleich zu den elbspezifischen geogenen Hintergrundwerten

Tab.6.6: Vergleich der Mediane der Elementkonzentrationen der Elbsedimente mit denen des Internationalen Tongesteinstandards

| | Ton- gest. | | '92 | '95 | '92/ Tong. | '95/ Tong. | | Ton- gest. | | '92 | '95 | '92/ Tong. | '95/ Tong. |
|----|---------------|------|------|------|---------------|---------------|----|---------------|-------|------|------|---------------|---------------|
| Li | 66 | µg/g | 53 | 56 | 0,80 | 0,85 | Ag | 0,07 | µg/g | 7,1 | 4,2 | 101 | 60 |
| Be | 3 | µg/g | 3,8 | 4,0 | 1,3 | 1,3 | Cd | 0,3 | µg/g | 9,4 | 5,4 | 31 | 18 |
| B | 100 | µg/g | 53 | 55 | 0,53 | 0,55 | Sn | 6 | µg/g | 21 | 17 | 3,5 | 2,8 |
| Na | 9,6 | mg/g | 3,5 | 3,9 | 0,36 | 0,41 | Sb | 1,5 | µg/g | 4,6 | 4,3 | 3,1 | 2,9 |
| Mg | 15 | mg/g | 8,6 | 9,1 | 0,57 | 0,61 | Cs | 5 | µg/g | 12 | 13 | 2,4 | 2,6 |
| Al | 80 | mg/g | 69 | 70 | 0,86 | 0,88 | Ba | 580 | µg/g | 794 | 704 | 1,4 | 1,2 |
| P | 0,70 | mg/g | 6,6 | 5,3 | 9,4 | 7,5 | La | 49 | µg/g | 43 | 43 | 0,88 | 0,88 |
| S | 2,40 | mg/g | 6,9 | 3,5 | 2,9 | 1,5 | Ce | 96 | µg/g | 82 | 85 | 0,85 | 0,89 |
| K | 26,6 | mg/g | 16 | 18 | 0,62 | 0,69 | Pr | 5,6 | µg/g | 9 | 10 | 1,6 | 1,8 |
| Ca | 22,1 | mg/g | 17 | 18 | 0,76 | 0,81 | Nd | 24 | µg/g | 36 | 37 | 1,5 | 1,5 |
| Sc | 13 | µg/g | 12 | 13 | 0,92 | 1,00 | Sm | 6,0 | µg/g | 6,7 | 6,8 | 1,1 | 1,1 |
| Ti | 4,6 | mg/g | 4,6 | 5,0 | 1,0 | 1,1 | Eu | 1,0 | µg/g | 1,6 | 1,7 | 1,6 | 1,7 |
| V | 130 | µg/g | 117 | 118 | 0,90 | 0,91 | Gd | 6,4 | µg/g | 6,2 | 7,7 | 0,97 | 1,20 |
| Cr | 90 | µg/g | 280 | 180 | 3,1 | 2,0 | Tb | 1,0 | µg/g | 0,9 | 0,98 | 0,90 | 0,98 |
| Mn | 0,85 | mg/g | 2,0 | 2,4 | 2,3 | 2,8 | Dy | 4,6 | µg/g | 5,3 | 5,8 | 1,2 | 1,3 |
| Fe | 47,2 | mg/g | 48 | 49 | 1,0 | 1,0 | Ho | 1,2 | µg/g | 1,1 | 1,2 | 0,92 | 1,00 |
| Co | 19 | µg/g | 27 | 29 | 1,4 | 1,5 | Er | 2,5 | µg/g | 3,1 | 3,2 | 1,2 | 1,3 |
| Ni | 68 | µg/g | 80 | 72 | 1,2 | 1,1 | Tm | 0,2 | µg/g | | 0,6 | | 3,0 |
| Cu | 45 | µg/g | 233 | 140 | 5,2 | 3,1 | Yb | 2,5 | µg/g | 3,1 | 3,4 | 1,2 | 1,4 |
| Zn | 95 | µg/g | 1690 | 1090 | 18 | 11 | Lu | 0,7 | µg/g | 0,41 | 0,46 | 0,59 | 0,66 |
| Ga | 19 | µg/g | 21 | 19 | 1,1 | 1,0 | Hf | 2,8 | µg/g | 6,3 | 7,1 | 2,3 | 2,5 |
| Ge | 1,6 | µg/g | | 2,1 | | 1,3 | Ta | 0,8 | µg/g | 1,2 | 1,3 | 1,5 | 1,6 |
| As | 13 | µg/g | 69 | 52 | 5,3 | 4,0 | W | 1,8 | µg/g | 10 | 7,3 | 5,6 | 4,1 |
| Br | 4 | µg/g | 20 | 19 | 5,0 | 4,8 | Au | 5 | µg/kg | 63 | 48 | 13 | 9,6 |
| Rb | 140 | µg/g | 104 | 125 | 0,74 | 0,89 | Hg | 0,4 | µg/g | 9,4 | 4,6 | 24 | 12 |
| Sr | 300 | µg/g | 230 | 200 | 0,77 | 0,67 | Tl | 1,4 | µg/g | 1,4 | 1,4 | 1,0 | 1,0 |
| Y | 26 | µg/g | 26 | 32 | 1,0 | 1,2 | Pb | 20 | µg/g | 195 | 157 | 9,8 | 7,9 |
| Zr | 160 | µg/g | 240 | 280 | 1,5 | 1,8 | Bi | 0,1 | µg/g | 2,2 | 1,7 | 22 | 17 |
| Nb | 11 | µg/g | 22 | 20 | 2,0 | 1,8 | Th | 12 | µg/g | 11 | 12 | 0,94 | 1,0 |
| Mo | 2,6 | µg/g | 3,0 | 1,9 | 1,2 | 0,73 | U | 3,7 | µg/g | 6,5 | 5,7 | 1,8 | 1,5 |

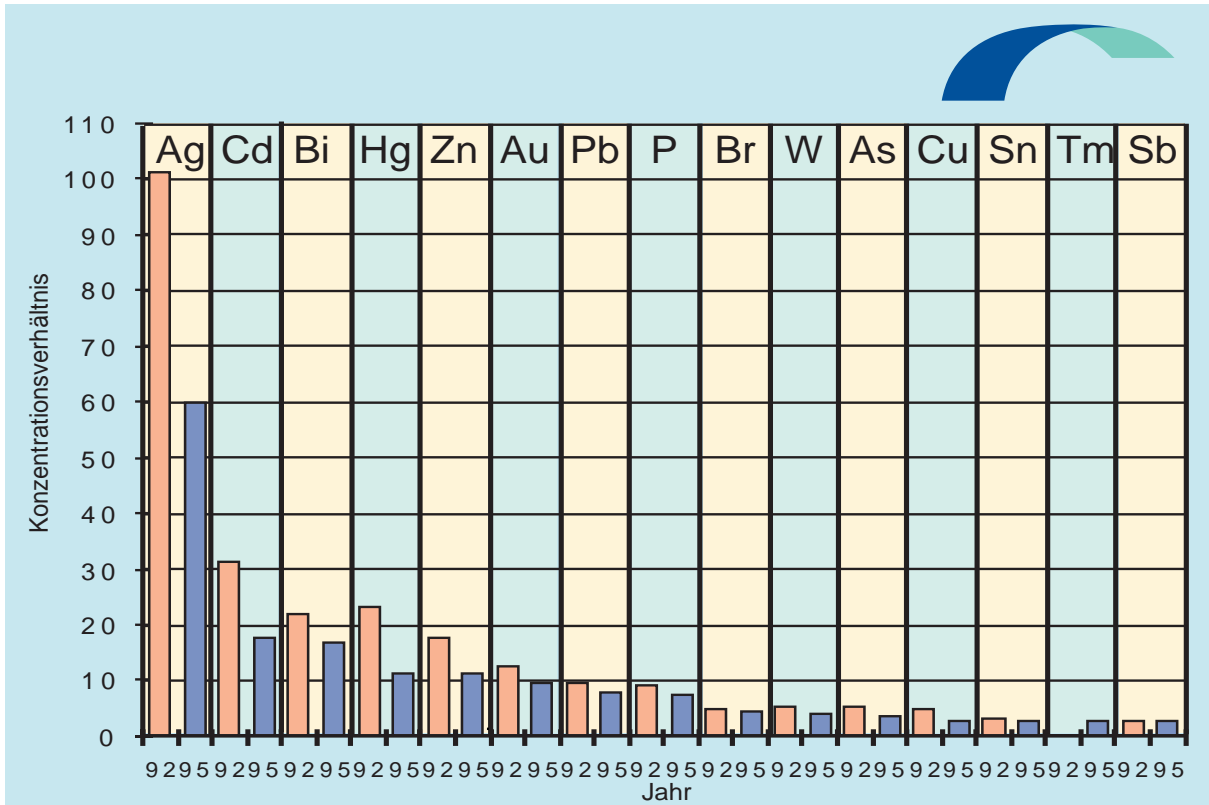


Abb. 6.5: Verhältnisse der Mediane der Elementkonzentrationen der Elbsedimente im Vergleich zum Internationalen Tongesteinstandard

7 Empfehlungen für die Umsetzung in der Praxis

Aus den Ergebnissen der hier vorgestellten Untersuchungen werden die folgenden Empfehlungen abgeleitet und zur Diskussion vorgeschlagen. Die erzielten Ergebnisse wurden z. T. bereits während des laufenden Projektes mit den zuständigen Behörden im Rahmen von Workshops und detaillierten Gesprächen diskutiert. Einige der Empfehlungen sind daher bereits aufgegriffen worden!

Zunächst ist festzustellen, daß **Punktuelle Einleiter gegenwärtig immer noch ein Problem** darstellen.

1. Besonders auffällig während der durchgeführten Untersuchungen waren Einleitungen aus
 - den Chemischen Fabriken "Synthesia" Semtin bei Pardubice
 - dem Chemischen Werk "Spol-Chemie" bei Usti nad Labem
 - Der chemischen Fabrik "Organotin" an der unteren Mulde (seit 1996 indirekter Einleiter)

Es wird empfohlen, die bereits begonnenen **Sanierungsmaßnahmen, insbesondere im Hinblick auf die Produktionslinien, weiter zu verfolgen und zu unterstützen.**

Die Untersuchung der Elementverteilungen in der gesamten Elbe von der Quelle bis zur Mündung mit Hilfe des Hubschraubers ermöglichte im Rahmen einer internationalen Zusammenarbeit erstmalig, die aktuelle Belastungssituation zu erfassen und zu bewerten. Bei der großen Anzahl der Probennahmestellen (ca. 110) erwies sich dabei der Einsatz des Hubschraubers als ökonomisch in Hinblick auf den Personaleinsatz und Zeitbedarf. Der bei diesen Kampagnen gewählte Probennahmeabstand war geeignet, um einen detaillierten Überblick der Belastungssituation und eine sichere Identifikation ihrer Quellen zu gewinnen. Nur in Tschechien ist aufgrund der geringen Wasserführung der Elbe, der häufigen Staustufen und vieler kleiner Einleiter eine engere Beprobung nötig, um alle Belastungsquellen zu erfassen. In der Tideelbe dagegen könnte für ein Elbelängsprofil die Zahl der Probennahmestellen reduziert werden. Die mit dem Hubschrauber durchgeführten örtlich hochaufgelösten Momentaufnahmen ergänzen ideal die zeitlich hochaufgelösten Untersuchungen der Dauermeßstationen.

2. **Als neues strategisches Konzept für eine zeitlich und örtlich hochaufgelöste Elbe-Überwachung wird vorgeschlagen: Ausgewählte Dauermeßstationen in Kombination mit jährlich ein bis zwei Längsprofiluntersuchungen mit dem Hubschrauber von der Quelle bis zur Mündung.**

- 3. Die Anzahl der Probennahmestellen im tschechischen Elbabschnitt sollte deutlich erhöht werden. Die Probennahmeabstände waren mit z.T. über 50 km zu groß. Es werden 8 bis 10 weitere Probennahmestellen vorgeschlagen.**

In den Elbwasserfiltraten sind neben bekannten Salzbildnern vor allem die Elemente Uran Antimon, Arsen und Nickel gelöst zu finden. Diese Elemente liegen auch in höheren Konzentrationen als in anderen Fließgewässern (Bowen (1979)) vor. In den Schwebstoffen und Sedimenten der Elbe fallen neben Silber- und Cadmium- vor allem erhöhte Quecksilber-, Zink- und Gold-Konzentrationen auf. Diese Elemente können als Elbe-typisch bezeichnet werden. Zu den in der Elbe auffälligen Elementen wären zusätzlich noch Zinn und Wolfram zu nennen.

- 4. Mindestens Antimon, Silber und Uran sollten als Elbe-relevante Elemente zur weiteren Beobachtung in die Liste der zu untersuchenden Stoffe aufgenommen werden.**

Die Schwermetalle spielen in der Elbe sowohl in der Schwebstoff- als auch in der gelösten Phase eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Dabei werden die verschiedenen Elemente in unterschiedlichen Verhältnissen entlang der Elbe transportiert. Die Auswertungen der Filtrat- und Schwebstoffuntersuchungen haben ergeben, daß auch für die Elbe keine einheitlichen Verteilungskoeffizienten bestimmt werden können. Mit Hilfe der PLS-Modellierung lassen sich die komplexen Zusammenhänge zwischen der Filtrat- und Schwebstoffphase aber beschreiben. Weitere Auswertungen und Modellierungen in einem Folgeprojekt werden zeigen, ob damit ohne wesentliche Informationsverluste eine Reduktion der zu messenden Elemente in den Filtraten oder Schwebstoffen möglich ist.

- 5. Zur Beurteilung der Belastungssituation von Schwermetallen in der Elbe sollte unbedingt sowohl in der gelösten als auch in der partikulären Phase gemessen werden.**

Für die Schwermetalle und andere Elemente in den drei untersuchten Kompartimenten, gelöste Phase, Schwebstoff und Sediment, lassen sich Elementmuster ableiten, die stabile Elbabschnitte beschreiben. Es ist zu überprüfen, ob die durch die hier untersuchten Stoffe abgeleiteten Elbabschnitte auch durch andere, z.B. organische Schadstoffe, bestätigt werden können.

- 6. Die Positionierung der Dauermeßstationen sollte dann bezüglich der ermittelten und dann gegebenenfalls bestätigten Elbabschnitte überprüft und diskutiert werden.**

Aus analytischen Gesichtspunkten werden schließlich folgende Empfehlungen zur Diskussion vorgeschlagen:

7. **Für die Untersuchungen von Schwebstoffen und Sedimenten wird ein routinemäßiger Totalaufschluß mit HNO_3 / HF und Wiederaufnahme in HCl dringend empfohlen.**
8. **Für eine vergleichende Bewertung von Schwermetallbelastungen in Schwebstoffen, schwebstoffbürtigen Sedimenten und Sedimenten wird die Normierung der spezifischen Beladungen auf ein geogenes Element (z.B. Scandium oder Aluminium) empfohlen, das ebenfalls begleitend routinemäßig erfaßt werden sollte.**

Die in Band 3/3 ausführlich dargestellten Ergebnisse seien an dieser Stelle noch einmal in Form einer Empfehlung zusammenfassend wiedergegeben:

9. **Es wird vorgeschlagen, das Klassifizierungssystem der ARGE ELBE dahingehend zu überarbeiten, daß die neu ermittelten elbspezifischen geogenen Hintergrundwerte als Basis für die Bewertung von Sedimenten und Schwebstoffen an der Elbe herangezogen werden. Mindestens aber sind die Flußabschnitte zu kennzeichnen, für die aufgrund der hohen Elbe-typischen Hintergrundwerte die Zielvorgaben nicht erreicht werden können.**

8 Zusammenfassung

Nach der Wiedervereinigung Deutschlands wurde erstmals eine zusammenhängende Schadstoffforschung initiiert und realisiert, die die gesamte Elbe, grenzüberschreitend von der Quelle im Riesengebirge bis zur Mündung bei Cuxhaven erfaßt. Dies geschah in enger Kooperation zwischen dem GKSS-Forschungszentrum und tschechischen Institutionen, wie dem Wasserforschungsinstitut VÚV in Prag und dem Wasserwirtschaftlichen Betrieb Povodí Labe in Hradec Králové sowie durch Unterstützung von deutschen Forschungsinstituten, wie dem Institut für Gewässerforschung des UFZ in Magdeburg und Überwachungsbehörden, wie der ARGE ELBE, insbesondere der Wassergütestelle Elbe in Hamburg.

Ziel des Projektes war es, Grundlagen für die Fortschreibung eines internationalen Meß- und Untersuchungsprogrammes für eine zukünftige, zielgerichtete und wirtschaftliche Flußüberwachung zu erarbeiten und anhand der Ergebnisse effektive Sanierungsmaßnahmen anzustoßen.

Längsprofiluntersuchungen zu Konzentrationen der Schwermetalle, des Arsens und einiger Schwermetallspezies in Sedimenten, Schwebstoffen und in der gelösten Phase entlang der gesamten Elbe sind die Basis der in diesem Band dargestellten Aus- und Bewertungen:

Jeweils im Herbst der Jahre 1992 und 1995 wurden rezente Sedimente aus den Uferbereichen entlang des Flusses entnommen. In den Jahren 1993 bis 1996 wurden vier komplette Längsprofilkampagnen zu unterschiedlichen Abflußsituationen und Jahreszeiten zur Entnahme von Schwebstoff- und Wasserproben durchgeführt, wobei ein Hubschrauber zur Probennahme eingesetzt wurde. Während die Sedimente das "Langzeitgedächtnis" bezüglich der Schwermetallbelastungen widerspiegeln, geben die Schwebstoff- und Filtratuntersuchungen Auskunft über den aktuellen Stand der Gewässerbelastung bezüglich gelöster und an Schwebstoffe (frisches Sediment) gebundener Schwermetalle. Zur Charakterisierung des Wasserkörpers für die entsprechenden Probennahmezeiträume wurden zudem Gewässergüte-Parameter wie Sauerstoff, pH-Wert, Leitfähigkeit und Nährstoffe aufgenommen.

Auf der Suche nach bisher nicht bekannten bzw. wenig beachteten "**Elbe-typischen Elementen**" wurde **erstmalig ein Elementscreening** von bis zu 60 Elementen realisiert.

Neben den Erkenntnissen aus systematischen Untersuchungen zu den eingesetzten analytischen Methoden, wie z.B. der **besonderen Eignung eines Hubschraubers zur ortsaufgelösten Probennahme** entlang der gesamten Elbe oder der **Notwendigkeit von Totalaufschlüssen von Sedimenten und Schwebstoffen**, sollen hier vor allem die Elbe-relevanten Ergebnisse und ihre Bewertung zusammengefaßt herausgestellt werden.

- Eine **neue Qualität der Elbeüberwachung** bieten die hier vorgestellten Längsprofil-

le der Stoffkonzentrationen, da sie erstmalig einen zusammenhängenden ortsaufgelösten Überblick über die momentane Gesamtsituation des betreffenden Stoffes in der Elbe geben. Sie ergänzen die Erkenntnisse aus Dauermeßstationen, die zeitlich hochaufgelöste Informationen liefern.

- Im Untersuchungszeitraum ist eine **Abnahme der Schwermetallbelastung** in allen drei untersuchten Kompartimenten, gelöste Phase, Schwebstoff und Sediment deutlich zu erkennen.

In den Elbwasserfiltraten haben die Gehalte der Elemente Bor und Wolfram um mehr als 30 %, die von Chrom und Cadmium sogar um 100 % und mehr abgenommen, wenn man Herbst 1994 und 1996 vergleicht.

In den Elbe-Schwebstoffen sind von 1993 bis 1996 die Quecksilber-Belastungen um einen Faktor 3 zurückgegangen. Die Mediane von Phosphor und Schwefel haben von 1993 bis 1995 und von 1994 bis 1996 jeweils um über 25 % abgenommen. Auch die Werte von Zink, Cadmium und Zinn sind um mehr als 20 % gesunken.

In den Elbsedimenten sind von 1992 bis 1995 die Belastungen von Quecksilber und Schwefel um einen Faktor 2 zurückgegangen. Die Mediane von Chrom, Kupfer, Zink, Arsen, Molybdän, Silber, Cadmium und Wolfram sind um über 25 % gesunken; auch die Gehalte von Phosphor, Zinn, Gold und Blei haben deutlich abgenommen. Es gibt jedoch **Ausnahmen**: In den Filtraten sind die Medianwerte der Konzentrationen von Mangan, Eisen und Nickel angestiegen. In den Schwebstoffen haben sich die Medianwerte einer Reihe von geogenen Elementen erhöht. Dies wird durch die **Veränderung der Schwebstoffzusammensetzung** erklärt, die besonders auch durch die Inbetriebnahme neuer Kläranlagen verursacht wurde. Aber auch die Konzentrationen von Arsen und Antimon sind in den Schwebstoffen zumindestens leicht von Herbst zu Herbst und von Frühjahr zu Frühjahr angestiegen. In den Elbsedimenten haben sich die Mangan-Gehalte erhöht.

- Für die vergleichende Bewertung der Ergebnisse wird die **Normierung mit Scandium oder** einem ähnlichen Referenzelement (z. B. **Aluminium** oder Rubidium) diskutiert und vorgestellt. Sie erleichtert die Vergleichbarkeit der Analysendaten und zeitliche und örtliche Variabilitäten sind nach der Normierung klarer zu beurteilen. Methodisch bedingte Unterschiede zwischen Sediment- und Schwebstoffbelastungen werden durch die Normierung weitgehend beseitigt.
- Schwermetalle spielen über die gesamte Elbe sowohl **in der Schwebstoff- als auch in der gelösten Phase** eine nicht zu vernachlässigende Rolle: Da verschiedene Elemente in unterschiedlichen Kompartimenten längs der Elbe transportiert werden und die Schwebstoffgehalte stark variieren, liefert die Analyse von Gesamtproben keine interpretierbaren Aussagen. Es gibt aber auch keine direkten korrela-

tiven Zusammenhänge (Verteilungskoeffizienten) zwischen beiden Phasen. Einen Ansatz, einen komplexeren **Zusammenhang zwischen Filtrat- und Schwebstoffphase** zu beschreiben, bietet die Partial-Least-Squares-Modellierung. Es handelt sich hierbei um eine Variante der multivariaten linearen Regression.

- Ein Elementscreening von über 60 Elementen erkennt neben den bekannten **Elbetypischen Elementen** weitere auffällige Elementkonzentrationsprofile, insbesondere von **Silber, Uran und Antimon**.
- Von den untersuchten Elementspezies, den metallorganischen Verbindungen des Quecksilbers, des Bleis und des Zinns, spielen nur die **metallorganischen Verbindungen des Zinns** eine Rolle. Indirekte industrielle Einleitungen über die Mulde in die Elbe sind signifikant.
- Für die drei untersuchten Kompartimente, gelöste Phase, Schwebstoff und Sediment, lassen sich Elementmuster ableiten, die **stabile Elbabschnitte** beschreiben. Dies sind: Klavary bis Moldaumündung; Moldau- bis Mulde- bzw. Saalemündung; Mulde- bzw. Saale- bis Havelmündung; Havelmündung bis Hamburg; Hamburg bis Stade bzw. Cuxhaven.

Die ermittelten **Elementmuster** sind jedoch **über den Untersuchungszeitraum nicht stabil**. Die laufenden Veränderungen an der Elbe, insbesondere die Inbetriebnahme von Klärwerken, die Remobilisierung von unterschiedlich stark belasteten Sedimenten und noch immer stattfindende stoßweise punktuelle Einleitungen sind die Ursachen. Dies ist besonders in der gelösten Phase zu erkennen. Bei den Schwebstoffen scheint sich in den letzten Jahren jedoch eine Stabilisierung anzudeuten. Neue Untersuchungen in 1998 lassen weitergehende Aussagen erwarten.

Derzeit können Elementmuster daher noch nicht als Indikation für Belastungsveränderungen in einzelnen Elbabschnitten herangezogen werden.

An dieser Stelle seien auch die Ergebnisse zu den Untersuchungen geogener Hintergrundwerte aus Band 3/3 nochmals angeführt:

- Es zeigte sich, daß zur Beurteilung rezenter Sedimente und Schwebstoffe **Elbecharakteristische Hintergrundwerte** herangezogen werden müssen. Die ermittelten Hintergrundwerte weichen teilweise stark vom Internationalen Tongesteinstandard ab, der bisher als Bewertungsgrundlage diente. Besonders die anthropogenen Elemente Zink, Arsen, Silber, Cadmium, Kupfer, Molybdän und Blei sowie Wolfram und Uran wurden auf der Basis des Tongesteinstandards falsch beurteilt.

Die Einordnung der neuen Hintergrundwerte in das Klassifizierungssystem der ARGE ELBE hat gezeigt, daß für einige Elemente wegen ihrer hohen natürlichen Hintergrundwerte die **Zielvorgaben der Gewässergüteklasse II nicht eingehalten** werden können. Dies gilt insbesondere für die Elemente **Chrom, Nickel und Arsen**.

- Die Untersuchungen zu den **zeitlichen Belastungsentwicklungen** anhand von Unterwassersedimentkernen zeigen, daß die drei untersuchten Regionen **im Verlauf der letzten 60 Jahren** unterschiedlich stark belastet wurden und die Belastungsmaxima in unterschiedlichen Jahrzehnten auftraten. Während in Deutschland die Maxima Anfang der 70er bis Mitte der 80er Jahre lagen, waren die Maxima in Tschechien eher Mitte der 80er bis Anfang der 90er Jahre auszumachen.

Charakteristische Zeitmarken, die in den Unterwassersedimentkernen zu erkennen waren, sind: Beginn der Chloralkalielektrolyse 1936, Beginn des Uranbergbaus der "SDAG Wismut" 1946, Beginn und Maximum der oberirdischen Kernwaffentests 1954 und 1963, Reaktorunfall "Tschernobyl" 1986, und die "Wende" 1989/90.

Aus den Ergebnissen der hier vorgestellten Untersuchungen wurden entsprechend formulierte Empfehlungen abgeleitet und zur Diskussion vorgeschlagen.

Literaturverzeichnis

- Ackermann F., Bergmann H., Schleichert U.: Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments - a question of grain-size, *Env. Techn. Let.* (1983) **4**: 317-328
- ARGE-ELBE, Wassergütedaten der Elbe von Schmilka bis zur See, Zahlentafel 1996, ISBN 0931-2153
- ARGE-ELBE, Trend-Entwicklung der Nährstoffe im Elbwasser von 1980 bis 1989, Wassergütestelle Elbe, 1991
- Becker C., Bringezu S.: Belastung von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen - Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote, *Z. Wasser Abwasser Forsch.* **25** (1992) 40
- BGBl. I: Trinkwasserverordnung, S. 2612 (1990); S. 227 (1991), S.278 (1993); S. 699 (1998)
- Bowen H. J. M., *Environmental Chemistry of the Elements*, Acad. Press (1979)
- Braun M.: Erfahrungen der IKSR mit Verteilungskoeffizienten für Schadstoffe im Rahmen der Meßprogramme für das Aktionsprogramm Rhein, IKSE-Workshop, 28.-30. 4. 1997, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht
- Chau Y.K.: Occurrence and Speciation of Organometallic Compounds in Freshwater Systems, *Sci. Total Environ.* **49** (1975) 305
- Craig P.J., in *Organometallic Compounds in the Environment*, ed. Craig P.J., Longman, Harlow U.K. (1986)
- Craig P.J., Glockling F.: *The Biological Alkylation of Heavy Elements*, The Royal Society of Chemistry, London (1988)
- Das H.A., van der Sloot H.A.: sampling problems and the determination of mercury in surface water, seawater, and air; National Bureau of Standards Special Publication 422, Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, and Analysis, Proc. of the 7th IMR Symposium, October 7 -11, (1974), Gaithersburg, Md., pp. 669 -699 (1976)
- Einax J.: *Chemometrics in Environmental Chemistry -Statistical methods-*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1995
- DIN: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (1983) DIN 38414 Teil 7

- Doerffel K.: Statistik in der analytischen Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1992
- Förstner U., Wittmann G.T.W.: Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer Verlag (1979)
- Hintelmann, H., Wilken, R.-D.: Levels of Total Mercury and Methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: Influence of seasonally and spatially varying environmental factors, *Sci. Total Environ.* **166** (1995) 1
- IKSE: Die Elbe und ihr Einzugsgebiet, Magdeburg 1995
- Jantzen E., Wilken R.-D.: Zinnorganische Verbindungen in Hafensedimenten - Analytik und Beurteilung, *Vom Wasser* **76** (1991) 1
- Jantzen E.: Analytische Untersuchungen zur Beurteilung der Bindungsformen (Speciation) des Zinns in Elbesedimenten, Ph Thesis, University of Hamburg. GKSS 1992/E/50
- Jantzen E., Prange A.: Organometallic species of the elements tin, mercury and lead in sediments of the longitudinal profile of the River Elbe, *Fresenius J. Anal. Chem.* (1995) **353**: 28-33
- Kotz L. G., Kaiser L., Tschöpel L., Tölg G.: Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß, *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1972) **260**: 207-215
- Krause P., Erbslöh B., Niedergesäß R., Pepelnik R., Prange A.: Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the river Elbe, *Fresenius J. Anal. Chem.* (1995) **353**: 3-11
- Kuballa J., Wilken R.-D., Jantzen E., Kwan K.K., Chau Y.K.: Speciation and Genotoxicity of Butyltin Compounds, *Analyst* **120** (1995) 667
- Lawler I.F., Aldrich J.C.: Sublethal Effects of Bis(tri-n-butyltin)oxide on *Crassostrea Gigas* Spat, *Mar. Pollut. Bull.* **18** (1987) 274
- Lorber A., Wangen L.E., Kowalsky B.R.: A theoretical foundation for the PLS-algorithm, *J. Chem.* **1** (1987) 19-31
- Maguire R.J., Tkacz R.J., Chau Y.K., Bengert G.A., Wong P.T.S.: Occurrence of Organotin Compounds in Water and Sediment in Canada, *Chemosphere* **15** (1986) 253

Maguire R. J.: Environmental Aspects of Tributyltin, *Appl. Organomet. Chem.* **1** (1987) 475

Niedergesäß R., Schnier C., Pepelnik R.: Analysis of fertilizer phosphates using reactor neutrons and 14 MeV neutrons, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (1993) **168**: 317-325

Nölte J.: Spektrometer mit LLD Detektoren, *Labor Praxis* (1993) 70-77

Pepelnik R., Prange A., Niedergesäß R.: Comparative study of multi-element determination using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Total reflection X-Ray Fluorescence spectrometry and Neutron Activation Analysis, *J. Anal. Atom. Spectrom.* (1994) **9**: 1071-1074

Pitard F.F.: Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling, Vol. I and II, CRC Press, Boca Raton 1989

Prange A.: Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* (1993) 41, 40-45

Prange A., Böddeker H., Kramer K.: Determination of trace elements in riverwater using total-reflection X-ray fluorescence, *Spectrochim. Acta* (1993) **48**: 207-215

Prange A., Niedergesäß R., Krause P., Trejtnar K., Schindler J., Reincke H.: Belastungspotential Elbestrom, in Guhr H., Prange A., Puncoschar P., Wilken R.-D., Büttner B.: Die Elbe im Spannungsfeld zwischen Ökologie und Ökonomie, B.G. Teubner Verlagsges., Leipzig (1994) 95-110

Prange A., Jantzen E.: Determination of Organometallic Species by Gas Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 105

Prange A., Tümping W.v., Niedergesäß R., Jantzen E.: Die gesamte Elbe auf einen Blick: Elementverteilungsmuster der Elbe von der Quelle bis zur Mündung, *Wasserwirtschaft - Wassertechnik*, **7** (1995) 22 -31

Reincke, H.: Die Entwicklung der Belastungssituation der Elbe, Wasser und Boden **10** (1992) 648

Reincke H.: Die Elbe – Entwicklung der Wasserbeschaffenheit, *Wasserwirtschaft - Wassertechnik*, **7** (1993) 24 -29

Reus U., Makert B., Hoffmeister C., Spott D., Guhr H.: Determination of trace metals in river water and suspended solids by TXRF spectrometry, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **347** (1993) 430-435

Sachs L.: *Angewandte Statistik*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1974

- Schröder F.: Water quality in the Elbe estuary: Significance of different processes for the oxygen deficit at Hamburg, *Environm. Model & Assessm.* 2 (1997) 73-82
- Schudoma D., Irmer U., Markard Ch., Stix E.: Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink, Umweltbundesamt Texte 52/94 (1994) ISBN 0722 186x
- Shao J.: Linear model selection by cross validation, *J. Am. Stat. Assoc.* 88 (1993) 486-494
- Sigel H., Sigel A. in: *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 29, Biological Properties of Metal Alkyl derivatives*, Marcel Dekker Inc., New York (1993)
- Simon M.: Die Elbe und ihr Einzugsgebiet, *Wasserwirtschaft -Wassertechnik*, 7 (1993) 15 - 23
- Simon M.: Die Elbe und ihr Einzugsgebiet, IKSE interner Bericht (1994)
- Simon M.: Die Elbe und ihr Einzugsgebiet, IKSE interner Bericht (1995)
- Skuldsson A.H.: A combined theory for PCA and PLS, *J. Chem.* 9 (1995) 91-123
- SPSS Professional Statistics 6.1, M. J. Norusis, (1994) SPSS Inc.
- Storm R.: Wahrscheinlichkeitsrechnung mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle, Fachbuchverlag Leipzig (1986) 209-215
- Thayer J.S.: *Organometallic Compounds and Living Organisms*, Academic Press Inc., Orlando (1984)
- Thayer J.S.: Methylation: Its Role in the Environment, Mobility of Heavy Elements, *Appl. Organomet. Chem.* 3 (1989)123
- Turekian K., Wedepohl K.H.: Distribution of the Elements in some major units of the earth's, *Geological Society of American Bulletin* (1961) 72, 175-192
- Wilken, R.-D.: Die Belastung der Elbe im Vergleich zu anderen deutschen Flüssen, *Wasserwirtschaft - Wassertechnik* 4 (1991) 134
- Wold S., Geladi P., Esbensen K., Öhman J.: Multi-Way Principal Components- and PLS-Analysis, *J. Chem.* 1(19987) 41-56
- Wood J.M.: *Biological Cycles for Elements in the Environment*, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 357

